

СТРУКТУРА ПЛАМЕНИ ГЕКСОГЕНА ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

Е. Н. Волков, А. А. Палецкий, О. П. Коробейничев

Институт химической кинетики и горения СО РАН, 630090 Новосибирск, korobein@ns.kinetics.nsc.ru

Методом зондовой молекулярно-пучковой масс-спектрометрии исследована химическая структура пламени гексогена при давлении 1 атм. В пламени обнаружены пары гексогена, измерен профиль их концентрации в узкой зоне, прилегающей к поверхности горения. Кроме паров гексогена идентифицированы еще 10 веществ (H_2 , H_2O , HCN , N_2 , CO , CH_2O , NO , N_2O , CO_2 и NO_2), измерены профили их концентраций. В пламени гексогена выделены две основные зоны химических реакций. В первой, узкой зоне шириной 0.15 мм, прилегающей к поверхности горения, происходят разложение паров гексогена и реагирование NO_2 , N_2O и CH_2O с образованием HCN и NO . Во второй, широкой зоне шириной 0.85 мм идет реакция окисления HCN оксидом азота с образованием конечных продуктов горения. Проведен анализ состава конечных продуктов горения с энергетической точки зрения. На основе измеренного состава продуктов вблизи поверхности горения определена брутто-реакция газификации гексогена при давлении 1 атм. Проведены анализ и сравнение величин тепловыделения в конденсированной фазе, рассчитанных с помощью брутто-реакции газификации и уравнения теплового баланса на поверхности горения (с использованием данных микротермопарных измерений).

Ключевые слова: структура пламени, гексоген, зондовая молекулярно-пучковая масс-спектрометрия.

ВВЕДЕНИЕ

Гексоген — это энергетический материал (ЭМ) из класса циклических нитраминол с брутто-формулой $C_3H_6N_6O_6$, способный к самоподдерживающемуся горению при атмосферном давлении. Гексоген имеет отрицательный кислородный баланс и высокую адиабатическую температуру пламени (≈ 3000 К). Отрицательный кислородный баланс приводит к наличию в конечной зоне пламени горючих продуктов — CO и H_2 . Термодинамический расчет показывает, что основными конечными продуктами горения гексогена являются N_2 , CO , H_2O , H_2 и CO_2 . Из-за высокой адиабатической температуры пламени в равновесных продуктах присутствует также большое количество радикалов (в основном H и OH).

Изучению характеристик горения гексогена посвящено большое количество экспериментальных и теоретических работ. Экспериментальные исследования химической структуры пламени проводились при различных давлениях ($p = 0.2 \div 2$ атм) в условиях самоподдерживающегося горения и под действием лазерного излучения [1–6]. Для изучения химиче-

ской структуры пламени гексогена использовалась зондовая масс-спектрометрия [1, 2, 4, 5], а также спектроскопические методы [3, 6], такие как планарная лазерно-индуцированная флуоресценция (ПЛИФ) и спектроскопия поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях.

Экспериментальное изучение химической структуры пламени гексогена при самоподдерживающемся горении представляет собой непростую задачу. Это связано с высокой конечной температурой пламени, а также с достаточно узкой зоной пламени: при $p = 1$ атм ширина зоны пламени гексогена составляет ≈ 1 мм [2, 3]. При исследовании структуры пламени гексогена при $p = 0.5$ атм [1, 2] было показано, что в высокотемпературной (светящейся) зоне пламени основными веществами являются NO и HCN , а основной реакцией — окисление HCN оксидом азота. Постулируемая в ряде теоретических работ (например, в [7]) узкая низкотемпературная зона распада паров гексогена, прилегающая к поверхности горения, не могла быть разрешена с помощью использованного зонда. Однако анализ полученных в [1] данных позволил сделать заключение о существовании такой зоны. Данные [1] были использованы для развития и обоснования детальных механизмов химических реакций в пламени гексогена [8–13].

Работа выполнена при частичной поддержке Минобрнауки России (грант № А03-2.10-621) и Исследовательского офиса Армии США (грант № DAAD19-02-1-0373).

Исследование структуры пламени гексогена при $p = 1$ атм методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии ранее проводилось в работах [2, 4]: были измерены профили интенсивностей массовых пиков 2, 18, 27, 28, 29, 30 и 44 в пламени. Однако из данных по масс-спектрам концентрации реагирующих компонентов не были определены. Пары гексогена также не зарегистрированы. При увеличении давления с 0.5 до 1 атм характер зависимостей интенсивностей одних и тех же массовых пиков от расстояния до поверхности горения не изменился, а ширина зоны пламени уменьшилась в два раза [2, 4].

При исследовании структуры пламени гексогена при горении под действием лазерного излучения [5] с помощью метода микрозондовой масс-спектрометрии при различных давлениях получены аналогичные результаты для высокотемпературной зоны пламени: основными обнаруженными компонентами были H_2 , H_2O , HCN , CH_2O , N_2 , CO , NO , N_2O , CO_2 , NO_2 [5]. Пары гексогена в этой работе не зарегистрированы.

В пламенах гексогена спектроскопическими методами были измерены профили концентраций OH , NO , NH , CN [3, 6, 14, 15]. Профиль концентрации NO_2 измерен только при горении под действием лазерного излучения [14, 15], в случае самоподдерживающегося горения пламя при атмосферном давлении было слишком узким для этого [3, 14]. CH_2O обнаружен как при самоподдерживающемся горении, так и при горении под действием лазерного излучения, однако в обоих случаях максимальное значение молярной доли CH_2O составляло менее 0.01 [3, 14, 15]. В работе [6] показано, что концентрации радикала OH в конечных продуктах пламени гексогена при самоподдерживающемся горении, измеренные при $p = 1$ и 2 атм, близки к равновесным значениям при этих условиях. Использование спектроскопических методов для изучения структуры пламени энергетических материалов позволило измерить профили концентраций ряда радикалов (играющих важную роль в распространении пламени), которые до этого не удавалось зарегистрировать с помощью зондовой масс-спектрометрии. Таким образом, информация, получаемая разными методами, дополняет друг друга, что позволяет составить более полное представление о процессах в пламени.

Результаты одного из первых подроб-

ных исследований тепловой структуры пламени гексогена приведены в [16]. В этой работе температурные профили в волне горения гексогена измерялись при различных давлениях ($p = 1 \div 90$ атм) в среде азота с помощью ленточных вольфрам-рениевых термопар толщиной $3 \div 5$ мкм. Однако температурные профили в этой работе представлены только до расстояния $l = 0.3$ мм от поверхности горения. Согласно данным [16] с ростом давления увеличивается конечная температура пламени, но даже при высоких давлениях адиабатическая температура пламени не достигается. Температурный профиль в пламени гексогена при атмосферном давлении измерялся также в работах [3, 6]. В [3] тепловая структура пламени вблизи поверхности горения (до 0.3 мм от поверхности горения) изучалась с помощью тонких (5 мкм) платина-платинородиевых термопар, а в высокотемпературной области — по спектрам радикала OH . Температурные профили вблизи поверхности горения, полученные в работах [3, 16], хорошо согласуются между собой (рис. 1). Стоит отметить, что оба профиля характеризуются изломом, связанным с уменьшением температурного градиента (излом в работе [16] получен на расстоянии $l \approx 0.1$ мм, в [3] — $l \approx 0.12$ мм). Исследования тепловой структуры пламени гексогена в широком диапазоне давлений ($p = 0.5 \div 300$ атм) представлены в работе [17]. В отличие от зарегистрированных в [16], эти температурные профили не ограничены расстоянием $l \approx 0.3$ мм. Сравнение данных [16, 17] по тепловой структуре пламени

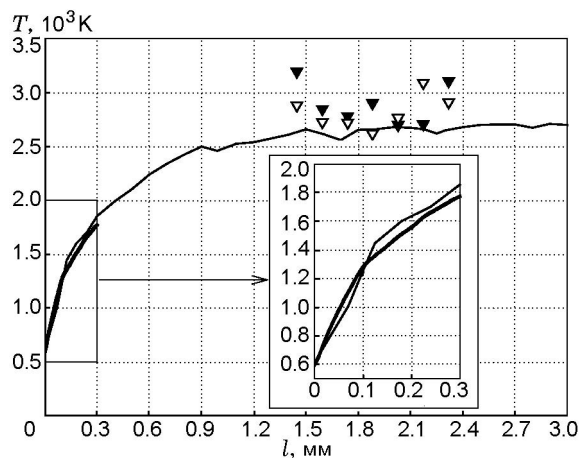


Рис. 1. Тепловая структура пламени гексогена: тонкая линия — данные [3], толстая линия — данные [16], значки — данные [6]

гексогена при $p = 1$ атм показывает, что температура поверхности составляет ≈ 593 К, однако градиент температуры вблизи поверхности горения увеличился на 25 % (с $8 \cdot 10^6$ [16] до 10^7 К/м [17]), а конечная температура пламени — на 400 К (с 1973 [16] до 2373 К [17]). Такое сильное изменение конечной температуры, скорее всего, связано с тем, что из-за пульсирующего характера горения гексогена в инертной среде при $p = 1$ атм в работе [16] не удалось надежно измерить конечную температуру при этом давлении. Конечная температура в пламени гексогена при атмосферном давлении измерялась также в работах [3, 6, 18]. Для этого использовались как микротермопарная методика [18], так и спектроскопические методы [3, 6]. В работах [16, 17] не упоминается о сложностях измерения конечной температуры пламени гексогена с помощью микротермопар. Однако высокая конечная температура пламени гексогена значительно затрудняет проведение термопарных исследований. Максимальная температура, которая была зафиксирована в работе [18] с помощью 15-микронной вольфрам-ренийевой термопары при горении гексогена в азоте, составляет ≈ 2273 К. Это значение, скорее всего, не является конечной температурой пламени, потому что время жизни таких термопар в пламени составляло всего $0.1 \div 0.5$ с (после этого термопара сгорала). Измерения температуры в пламени гексогена при атмосферном давлении (в воздухе) [3, 6] по спектрам радикала ОН позволили зафиксировать более высокую конечную температуру пламени (см. рис. 1). Согласно данным [3] на расстоянии $l \approx 1.0$ мм температура в пламени гексогена составляет ≈ 2500 К, затем она увеличивается до ≈ 2800 К на расстоянии ≈ 3.5 мм. Данные по конечной температуре пламени гексогена при $p = 1$ атм, полученные в работе [6] на расстоянии $l = 1.5 \div 2.5$ мм, характеризуются достаточно большим разбросом: большая часть точек лежит в диапазоне $2700 \div 3100$ К (среднее значение ≈ 2860 К).

Скорость горения гексогена при атмосферном давлении по данным разных авторов находится в диапазоне $0.23 \div 0.51$ мм/с: 0.23 [6], 0.30 [19], 0.35 [20], 0.45 [2], 0.5 [16] и 0.51 мм/с [15]. Такой разброс значений, по-видимому, обусловлен отличиями исследуемых образцов гексогена, связанными с наличием примесей, а также различиями плотностей и диаметров образцов.

Создание модели горения, базирующейся

на детальном механизме химических реакций в пламени, необходимо для улучшения понимания механизма и химии горения. Первый детальный механизм химических реакций в пламени гексогена, основанный на экспериментальных результатах, был предложен в работе [8]. Этот механизм позволил описать высокотемпературную зону пламени гексогена. Рассчитанные профили концентраций компонентов удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными при $p = 0.5$ атм [8]. Более полный механизм химических реакций, включающий начальные реакции разложения паров гексогена, предложен в работе [21]. Впоследствии этот механизм был дополнен и улучшен в работе [11]. Именно механизм [21, 11] был взят за основу при создании многих последующих моделей горения гексогена [6, 10, 13, 22].

Сравнение с экспериментальными данными показывает, что существующие модели горения гексогена позволяют удовлетворительно описывать структуру высокотемпературной зоны его пламени. Результаты расчетов во многих случаях описывают основные особенности экспериментальных данных, по крайней мере на качественном уровне. Хорошее совпадение получено для концентрационных профилей большинства основных продуктов горения. Для достижения лучшего количественного согласия между результатами моделирования и экспериментальными данными по структуре пламени, в том числе в описании узкой, приповерхностной зоны пламени, необходимо дальнейшее улучшение моделей, направленное на уточнение механизма газофазных химических реакций, а также на более точное описание процессов в конденсированной фазе и в узкой, прилегающей к поверхности горения, низкотемпературной зоне пламени. Для этого требуется большее количество экспериментальных данных, в том числе о химической структуре пламени гексогена, включая прилегающую к поверхности горения узкую зону пламени. Анализ данных по составу продуктов вблизи поверхности горения может также предоставить информацию о составе продуктов реакций, протекающих в конденсированной фазе. Реакции в узкой зоне пламени являются основными, определяющими наряду с реакциями в конденсированной фазе скорость горения гексогена.

Основной целью данной работы является экспериментальное исследование химической структуры пламени гексогена при $p =$

1 атм. Особое внимание уделено исследованию узкой зоны пламени, прилегающей к поверхности горения, характеризующейся высокими градиентами концентраций. На основе экспериментальных данных о составе продуктов вблизи поверхности горения определены брутто-реакция газификации гексогена и величина тепловыделения в реакционном слое конденсированной фазы. Будет проанализирован состав конечных продуктов горения гексогена с энергетической точки зрения.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Основные характеристики гексогена: молекулярная масса 222 г/моль, плотность (кристаллическая) 1.81 г/см³, энтальпия образования 71.1 кДж/моль [23], баланс по кислороду –21.6 %. В работе использовался перекристаллизованный порошок гексогена. Специального анализа на примеси не проводилось. Образцы диаметром 8 мм и высотой 7 ÷ 8 мм готовились путем прессования полидисперсного кристаллического порошка гексогена. Плотность образцов 1.7 г/см³ (94 % от кристаллической плотности гексогена). Образцы сжигались в камере сгорания в среде аргона при $p = 1$ атм. Поджиг осуществлялся нагретой электрическим током нихромовой проволокой, которая располагалась на расстоянии 0.5 ÷ 1 мм от поверхности образца и после воспламенения образца убиралась. Скорость горения измеряли по видеозаписи процесса горения. Точность определения скорости горения ± 5 %.

Изучение структуры пламени гексогена при $p = 1$ атм проводилось на масс-спектрометрическом комплексе с молекулярно-пучковой системой отбора пробы на базе времяпролетного масс-спектрометра МСХ-4. Для отбора продуктов горения из пламени гексогена использовался алюминиевый «звуковой» зонд с оксидированной внешней поверхностью. Угол раствора внутреннего конуса зонда составлял $\approx 40^\circ$. Толщина стенки зонда у его вершины ≈ 70 мкм, диаметр входного отверстия также ≈ 70 мкм.

Для количественной обработки экспериментальных данных необходимо знать масс-спектры и коэффициенты чувствительности индивидуальных веществ — компонентов пламени. Для этого проводились калибровочные эксперименты в проточном реакторе. Поток аргона, нагретый до температуры $\approx 373 \div 473$ К,

обдувал зонд. Газ нагревался для исключения процесса образования кластеров. Затем в поток аргона вводился калибруемый газ и измерялось изменение пиков масс-спектра во времени. Калибровочные эксперименты по H₂O проводились путем испарения в потоке аргона капли воды. По отношению изменений интенсивностей максимального пика калибруемого газа ΔI_i и материнского пика аргона $\Delta I_{Ar}(40)$ определялся коэффициент чувствительности калибруемого газа K_i по аргону: $K_i = \Delta I_i / \Delta I_{Ar}(40)$. Из полученных данных также извлекался масс-спектр калибруемого газа, нормированный на интенсивность максимального пика в его масс-спектре. Точность калибровочных коэффициентов для большинства газов ± 5 %, для H₂O, HCN и NO₂ ± 10 %.

Один из самых главных вопросов, касающихся структуры пламени циклических нитраминнов, связан с существованием паров нитраминнов и зоны их распада в газовой фазе вблизи поверхности горения. Предположение о существовании такой зоны было сделано уже в первых моделях горения циклических нитраминнов [7]. Тем не менее экспериментального подтверждения долго не удавалось получить. Отсутствие паров циклических нитраминнов (как гексогена, так и октогена) в масс-спектрах проб, отобранных с помощью микрозонда при горении циклических нитраминнов под действием лазерного излучения [5, 24], по-видимому, связано с разложением или осаждением паров на внутренних стенках микрозонда. Молекулярно-пучковый зондовый метод отбора продуктов из пламени не имеет таких недостатков. Массовый пик $m/z = 75$, характерный для паров циклических нитраминнов, был зарегистрирован еще в работе [2], однако в то время не удалось отличить пары нитрамина, существующие в газовой фазе, от жидкого нитрамина, засасываемого в зонд (при касании зондом поверхности горения) и превращающегося в процессе отбора в пары. В данной работе удалось решить эту проблему: синхронизация молекулярно-пучковых масс-спектрометрических зондовых измерений с видеосъемкой процесса горения позволила точно определить момент касания поверхности горения зондом при исследовании структуры пламени горения гексогена в самоподдерживающемся режиме.

Калибровочные эксперименты по парам гексогена при $p = 1$ атм проводились в про-

Т а б л и ц а 1
Масс-спектр паров гексогена
(интенсивности пиков нормированы
на интенсивность пика $m/z = 42$)

m/z	Масс-спектр	
	[27]	данные авторов
14	7	7 (± 1)
27	29.8	14 (± 5)
28	158	166 (± 11)
29	86	53 (± 12)
30	119	139 (± 9)
42	100	100
44	12.3	21 (± 9)
46	100	77 (± 22)
56	38.6	31 (± 2)
75	46.3	41 (± 4)
120	45.6	28 (± 11)
128	49	22 (± 6)
148	10.5	7 (± 3)
222	0.06	1.8 (± 1.3)

Примечание. В скобках указано стандартное отклонение, %.

точном реакторе по методике, использованной для октогена и описанной в работах [25, 26]. Калибровочный коэффициент по парам гексогена (RDX_v) был определен по изменению массового пика $m/z = 42$ по формуле $K_{RDX_v/Ar} = \Delta I_{RDX_v}(42)/\Delta I_{Ar}(40)$ и оказался равным 0.06. Точность калибровочного коэффициента для паров гексогена составляет $\pm 15\%$. Задача по определению этого коэффициента чувствительности трудна, но очень важна для корректного определения состава вблизи поверхности горения гексогена. Поэтому в будущем мы планируем провести дополнительные калибровочные эксперименты, чтобы уточнить это значение. В табл. 1 приведен масс-спектр, полученный осреднением данных четырех экспериментов, а также стандартное отклонение для каждого массового пика. В табл. 1 также приведен масс-спектр гексогена, полученный в работе [27] при испарении навески гексогена в ионном источнике при давлении $10^{-6} \div 10^{-7}$ Торр при нагреве образца до температуры 393 К. Энергия электронов, как и в наших экспериментах, равня-

лась 70 эВ. Как видно из табл. 1, масс-спектры паров гексогена, полученные в различных экспериментальных условиях, удовлетворительно согласуются между собой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Во всех экспериментах при зажигании образцов гексогена в среде аргона при $p = 1$ атм на поверхности образцов наблюдалось образование больших пузырей. В некоторых экспериментах эти пузыри полностью исчезали после зажигания образца, в других оставались на поверхности образца во время горения. Когда пузыри присутствовали на поверхности горения, горение образцов было нестабильным или даже прекращалось через несколько секунд после воспламенения (неполное горение образца). В остальных случаях ($\approx 40\%$ экспериментов) наблюдалось стационарное горение (без пузырей) со скоростью горения ≈ 0.27 мм/с. В случае стационарного горения образцов гексогена после эксперимента на держателе образца не оставалось никакого остатка. Далее обсуждаются результаты по структуре пламени гексогена, полученные в экспериментах, в которых пузыри на поверхности горения отсутствовали.

Значение конечной температуры пламени гексогена, измеренное в нашей работе с помощью вольфрам-рениевой термопары диаметром 50 мкм на расстоянии $l \approx 3$ мм от поверхности горения с учетом поправки на излучение термопары составляет ≈ 2800 К. Термопара простояла в пламени ≈ 0.9 с, а затем разрушилась. Полученное значение конечной температуры пламени гексогена при атмосферном давлении хорошо согласуется с температурой, измеренной в работе [3].

Химическая структура пламени гексогена при $p = 1$ атм

В пламени гексогена были идентифицированы и измерены профили концентраций следующих веществ: H_2 (2), H_2O (18, 17), HCN (27, 26, 14), CO (28, 12), N_2 (28, 14), CH_2O (29, 30), NO (30, 14), CO_2 (44, 28, 22), N_2O (44, 30, 28, 14), NO_2 (46, 30, 14), а также паров гексогена (75, 46, 42, 30, 29). В скобках указаны массовые пики, по которым проводилась интерпретация масс-спектров, полученных в процессе зондирования пламени гексогена. Помимо уже указанных пиков в пламени гексогена был зарегистрирован также слабоинтенсивный массовый

пик 43. Кроме того, не вся интенсивность массового пика 42 относится к парам гексогена — после учета вклада паров гексогена осталась небольшая интенсивность этого массового пика. Массовые пики 43 и 42 могут относиться к HNCO или HCNO. Однако соотношение между интенсивностями пиков 42 и 43 не соответствует калибровочному масс-спектру, полученному в данной работе для HNCO. Информация о масс-спектре HCNO отсутствует. Поэтому интенсивности этих массовых пиков не учитывались при расчете структуры пламени.

На рис. 2 представлена химическая структура пламени гексогена при $p = 1$ атм в молярных долях x_i . По поведению профилей молярных долей компоненты можно разбить на три группы: 1) компоненты, которые полностью расходуются вблизи поверхности горения

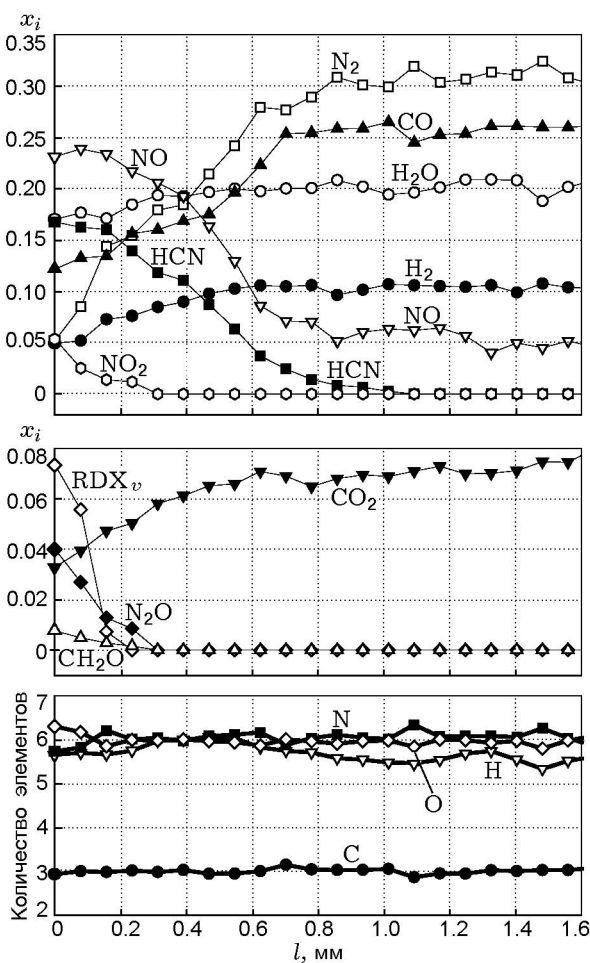


Рис. 2. Химическая структура пламени гексогена (в молярных долях) и распределение элементов в пламени при $p = 1$ атм

до расстояния $l \approx 0.3$ мм (RDX_v , NO_2 , N_2O , CH_2O), 2) компоненты с более широкой зоной расходования (HCN , NO), 3) конечные продукты, молярная доля которых монотонно увеличивается (N_2 , CO , H_2O , H_2 , CO_2).

Для проверки правильности нахождения концентраций компонентов был рассчитан баланс по элементам на различных расстояниях от поверхности горения. На рис. 2 представлены профили содержания элементов в пламени гексогена, рассчитанные без учета диффузионных потоков продуктов. Видно, что содержание элементов с хорошей точностью совпадает с исходным содержанием элементов в молекуле гексогена ($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$) по всей ширине зоны пламени.

Профили молярных долей компонентов не в полной мере отражают количественную сторону их расходования и образования в силу того, что их средняя молекулярная масса в пламени изменяется. Поэтому была рассчитана химическая структура пламени гексогена при $p = 1$ атм в массовых долях (w_i), которая представлена на рис. 3. Массовая доля паров гексоге-

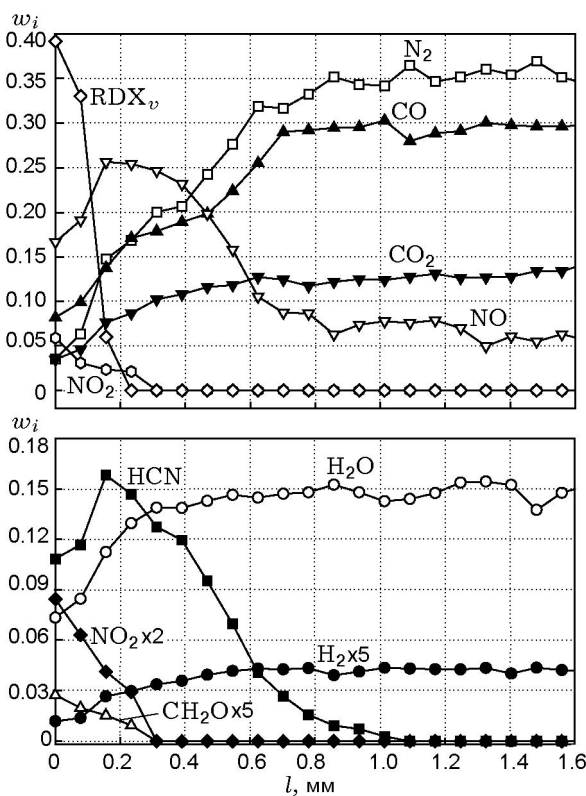


Рис. 3. Химическая структура пламени гексогена (в массовых долях) при $p = 1$ атм

Таблица 2

Молярный состав конечных продуктов в пламени гексогена при $p = 1$ атм

Источник	H ₂	H ₂ O	N ₂	CO	NO	CO ₂	H	OH	C:H:O:N
Эксперимент	0.104	0.202	0.312	0.256	0.053	0.072	—	—	2.97:5.55:5.93:6.13
Термодинамический расчет [28]	0.090	0.195	0.315	0.245	0.005	0.073	0.038	0.026	3:6:6:6
Модифицированный состав	0.098	0.189	0.292	0.240	0.049	0.068	0.038	0.026	2.91:6.04:6.06:6.01

Примечание. Концентрации радикалов H и OH в эксперименте не измерялись; в таблице не представлены вещества с молярной долей <0.01.

на на поверхности горения составляет $\approx 40\%$. В узкой, прилегающей к поверхности горения зоне пламени шириной ≈ 0.15 мм распадается уже $\approx 85\%$ паров гексогена. Массовые доли N₂O, CH₂O и NO₂ также уменьшаются в этой зоне (приблизительно в два раза). При этом образуются NO, HCN, N₂, CO, CO₂, H₂O и H₂. Полное расходование N₂O, CH₂O и NO₂ происходит только на расстоянии $l \approx 0.3$ мм. В конце узкой зоны пламени шириной ≈ 0.15 мм массовые доли HCN и NO достигают максимума, и начинается вторая зона — зона окисления HCN оксидом азота с образованием конечных продуктов. Полное расходование HCN происходит на расстоянии $l \approx 1$ мм. Полного расходования NO не происходит даже на расстоянии $l \approx 2$ мм. Массовые доли конечных продуктов горения (N₂, CO, H₂O, H₂, CO₂) монотонно возрастают до своих конечных значений, однако H₂O, H₂ и CO₂ раньше достигают конечных значений, чем N₂ и CO. За исключением концентрации NO состав конечных продуктов горения близок к термодинамически равновесному (табл. 2). Высокая концентрация NO в конечных продуктах сгорания свидетельствует о недостижении полноты сгорания. Расчет термодинамически равновесного состава проводился по программе «Астра» [28].

На рис. 4 приведены профили молярной концентрации NO в пламени гексогена при $p = 1$ атм. Профиль концентрации NO, измеренный в работе [6] методом оптической спектроскопии, характеризуется достаточно большим разбросом значений, однако качественно он согласуется с данными настоящей работы, полученными методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии. Более того, на расстоянии $l \approx 0.04 \div 0.3$ мм, там, где значение молярной доли NO максимально и минимален разброс данных, полученных методом оптической спектроскопии,

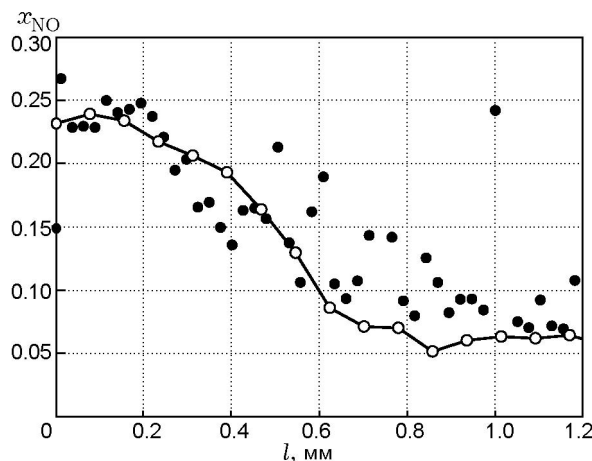


Рис. 4. Профили молярной концентрации NO в пламени гексогена при $p = 1$ атм:

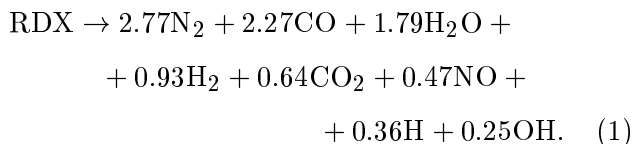
темные символы — данные [6], линия — данные авторов

скопии, эти два профиля согласуются с хорошей точностью.

Двухзонная структура пламени гексогена, определенная по концентрационным профилям, согласуется с данными по температурным профилям. Ширина первой зоны (≈ 0.15 мм) удовлетворительно совпадает с положением точки на температурном профиле ($0.1 \div 0.12$ мм, рис. 1), где происходит существенное уменьшение температурного градиента (примерно в два раза). Вторая зона заканчивается на расстоянии $l \approx 1$ мм — приблизительно на этом же расстоянии от поверхности горения на температурном профиле происходит значительное замедление роста температуры. Эти данные в совокупности могут быть использованы для проверки механизма горения.

Анализ состава конечных продуктов горения

В табл. 2 также показан элементный состав конечных продуктов горения. Видно, что он близок к исходному элементному составу гексогена. Максимальное отклонение от исходного содержания (7.5 %) наблюдается для Н. Нехватка элемента Н в измеренном составе конечных продуктов горения в основном обусловлена отсутствием в этом составе радикалов Н и ОН. Концентрации радикалов Н и ОН в наших экспериментах не измерялись, однако в термодинамически равновесном составе присутствует достаточно большое количество этих радикалов. Для того чтобы рассчитать температуру, которой соответствует измеренный состав конечных продуктов горения, необходимо к этому составу добавить радикалы Н и ОН. Согласно данным работ [3, 6] концентрация радикала ОН в конечных продуктах горения гексогена при самоподдерживающемся горении при $p = 1$ атм близка к равновесному значению. Поэтому в первом приближении модифицируем измеренный состав конечных продуктов таким образом, чтобы концентрация радикалов Н и ОН совпала с концентрацией радикалов в термодинамически равновесном составе. Для этого добавим соответствующее количество Н и ОН, а молярные доли остальных продуктов для сохранения нормировки на единицу умножим на 0.936. Модифицированный состав конечных продуктов горения также представлен в табл. 2. Несмотря на небольшое ухудшение баланса по углероду, материальный баланс в целом улучшается. На основе полученного модифицированного состава брутто-реакция превращения гексогена в конечные продукты ($\text{RDX} \rightarrow \sum \alpha_i A_i$) может быть записана следующим образом:



Рассчитаем тепло $Q(1)$, выделяющееся в реакции (1):

$$\begin{aligned} Q(1) = -\Delta H(1) = & \Delta_f H^0(\text{RDX}_s) - \\ & - \sum \alpha_i \Delta_f H^0(A_i) \approx 955 \text{ кДж}, \end{aligned}$$

где α_i — стехиометрический коэффициент для компонента i . Таким образом, тепло, выделившееся в результате данной экзотермической

реакции, составляет 955 кДж в расчете на 1 моль гексогена. Энтальпия образования твердого гексогена $\Delta_f H^0(\text{RDX}_s)$ была взята из работы [23] (71.1 кДж/моль), а энтальпии образования остальных веществ ($\Delta_f H^0(A_i)$) — из базы данных NIST [29].

Оценим температуру продуктов реакции (1), т. е. температуру горения T_f . Вода представляет собой жидкость при 298 К, поэтому помимо нагрева продуктов от 298 К до температуры T_f следует учесть тепло, требуемое для перевода H_2O в газовую фазу:

$$\begin{aligned} Q = \alpha(\text{H}_2\text{O})\Delta H_v(\text{H}_2\text{O}, 298 \text{ К}) + \\ + \int_{298 \text{ К}}^T c_{p,mix}(T) dT, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_v(\text{H}_2\text{O}, 298 \text{ К}) = \Delta_f H_g^0(\text{H}_2\text{O}) - \\ - \Delta_f H_l^0(\text{H}_2\text{O}) = 44 \text{ кДж/моль} \quad [29], \end{aligned}$$

$$c_{p,mix}(T) = \sum \alpha_i c_{p,g}(A_i, T)$$

(индекс v соответствует пару, g — газу, l — жидкости, mix — смеси продуктов). Зависимости теплоемкостей продуктов реакции (1) от температуры ($c_{p,g}(A_i, T)$) взяты из [30]. Полученная в результате суммирования температурная зависимость теплоемкости для смеси продуктов ($c_{p,mix}(T)$) аппроксимировалась полиномом 6-й степени. В результате расчетов получено, что модифицированный состав конечных продуктов горения соответствует $T_f \approx 2775$ К. Это значение хорошо согласуется с измеренным нами значением конечной температуры пламени ≈ 2800 К, что дополнительно подтверждает корректность измерения нами состава конечных продуктов горения гексогена при $p = 1$ атм.

Анализ состава продуктов вблизи поверхности горения

Для того чтобы определить брутто-реакцию газификации, необходимо рассчитать массовые потоки продуктов на поверхности горения. В одномерном случае с учетом термодиффузии плотность диффузионного потока i -го продукта (j_i) дается следующим соотношением [31]:

Таблица 3

Молярный состав продуктов вблизи поверхности горения гексогена при $p = 1$ атм

№ п/п	H ₂	H ₂ O	HCN	N ₂	CO	CH ₂ O	NO	CO ₂	N ₂ O	RDX _v	NO ₂	C : H : O : N
1	0.049	0.170	0.168	0.052	0.122	0.008	0.231	0.033	0.040	0.074	0.053	2.93 : 5.66 : 6.30 : 5.74
2	0.104	0.162	0.167	0.009	0.108	0.010	0.221	0.024	0.050	0.067	0.079	2.86 : 6.29 : 6.50 : 5.53
3	0.045	0.138	0.203	0.058	0.111	0.008	0.234	0.030	0.044	0.082	0.048	3.03 : 5.46 : 6.01 : 6.00
4	0.096	0.131	0.203	0.009	0.099	0.010	0.225	0.022	0.056	0.075	0.073	2.99 : 6.03 : 6.20 : 5.78

Примечания. 1 — экспериментально измеренный состав продуктов; 2 — состав продуктов газификации, полученный из экспериментально измеренного состава продуктов, $b_i = \nu_i / \sum \nu_i$, где ν_i — стехиометрические коэффициенты уравнения (2); 3 — модифицированный состав продуктов; 4 — состав продуктов газификации, полученный из модифицированного состава продуктов.

$$j_i = -D_{im}\rho \frac{w_i}{x_i} \frac{dx_i}{dz} - \frac{D_i^T}{T} \frac{dT}{dz},$$

где D_{im} — коэффициент диффузии i -го продукта по смеси продуктов, D_i^T — коэффициент термодиффузии i -го продукта, ρ — плотность продуктов, w_i — массовая доля i -го продукта, x_i — молярная доля. Тогда полный массовый поток i -го продукта в безразмерном виде (G_i) можно записать следующим образом:

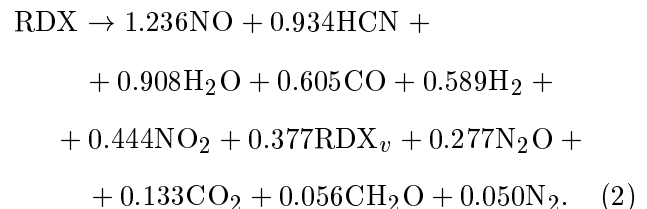
$$G_i = \frac{M_i}{M} \left(x_i - \frac{D_{im}}{v} \frac{dx_i}{dz} \right) - \frac{1}{\rho v} \frac{D_i^T}{T} \frac{dT}{dz},$$

где M_i — молекулярная масса i -го продукта, M — средняя молекулярная масса продуктов, v — скорость потока продуктов. Первый член в этом выражении соответствует движению газа как единого целого, второй — процессу диффузии, а третий — термодиффузии. Для вычисления скорости потока воспользуемся уравнением неразрывности: $\rho v = \text{const} = \rho_0 v_0$, где ρ_0 , v_0 — плотность и скорость горения образца гексогена. Таким образом получаем, что $v = (\rho_0 v_0 RT) / (pM)$, где R — универсальная газовая постоянная. Коэффициенты D_{im} и D_i^T рассчитывались с помощью программы, написанной на языке Фортран, использующей стандартные подпрограммы MCADIF и MCMCDT из пакета программ CHEMKIN [32].

Стехиометрические коэффициенты (ν_i) реакции газификации одного моля гексогена ($\text{RDX} \rightarrow \sum \nu_i B_i$) связаны с безразмерными массовыми потоками продуктов (G_i) на поверхности горения соотношением $\nu_i M_i = G_i M_{\text{RDX}} \times 1$ моль, где M_{RDX} — молекулярная масса гексогена, т. е. ν_i определяется как отношение потока i -го продукта на поверхности горения к потоку гексогена.

Температура поверхности горения (T_s) гексогена, измеренная с помощью тонких термомпар толщиной $3 \div 5$ мкм, при $p = 1$ атм составляет 593 и 605 К согласно работам [16] и [3] соответственно. Поэтому мы использовали в расчетах среднее значение, равное 600 К. Значение температурного градиента вблизи поверхности горения ($8 \cdot 10^6$ К/м) взято из работы [16]. В работе [17] значение температурного градиента отличается на 25 % от приведенного выше, однако эта разница лежит в пределах погрешности измерения таких больших градиентов температуры.

В табл. 3 приведен измеренный состав продуктов вблизи поверхности горения гексогена при $p = 1$ атм (строка 1), а также состав продуктов газификации, полученный из экспериментально измеренного состава продуктов (строка 2). В этой же таблице представлены соотношения между элементами для обоих составов. После учета диффузии и термодиффузии элементный баланс слегка ухудшается, однако максимальное отклонение содержания элемента от исходного, наблюдающееся для элемента O, составляет всего 8.3 %. Для смеси из 11 газообразных компонентов это значение является хорошим показателем. Этому составу соответствует следующая реакция газификации гексогена при $p = 1$ атм:



Использование более высокого градиента температуры вблизи поверхности горения

(10^7 К/м) [17] незначительно изменяет состав продуктов газификации: для большинства продуктов изменения не превышают 5 %. Наиболее существенные изменения связаны с H_2 и N_2 : их молярные доли изменяются на 14 и 10 % соответственно.

С использованием брутто-реакции газификации было рассчитано тепло, выделяющееся на поверхности горения гексогена при $p = 1$ атм:

$$Q = -\Delta H_{T=T_s} = H(\text{RDX})_{T=T_s} - \sum \nu_i H(B_i)_{T=T_s},$$

$$H(\text{RDX}_l)_{T=T_s} = \Delta_f H^0(\text{RDX}_s) + \int_{T_0}^{T_s} c_{p,\text{RDX}}(T) dT + q_m,$$

где q_m — теплота плавления. При расчетах использовали зависимость теплоемкости твердого гексогена от температуры, полученную в работе [6] на основе объединенных данных работ [33, 34]: $c_{p,\text{RDX}}(T) = 0.15064 + 2.970 \times 10^{-3}T$, Дж/(г·К). В литературе отсутствует зависимость теплоемкости жидкого гексогена от температуры. Поэтому для жидкого гексогена была взята та же зависимость теплоемкости от температуры, что и для твердого гексогена. В результате расчетов получено, что тепло, выделяющееся в реакции (2) при температуре 600 К, составляет 115.3 кДж/моль. Из табл. 4 видно, что фактически Q является суммой близких по значению положительных и отрицательных членов, т. е. абсолютное значение Q очень чувствительно даже к небольшим изменениям стехиометрических коэффициентов.

Тепло, выделяющееся на поверхности горения (или, иначе, тепловыделение в конденсированной фазе), может быть также рассчитано на основе уравнения теплового баланса на поверхности горения:

$$Q = \int_{T_0}^{T_s} c_p(T) dT - q - q_r + q_m, \quad (3)$$

$$q = \lambda_g(T) \left(\frac{dT}{dz} \right)_{z=0} / m, \quad (4)$$

где q — теплоподвод из газовой фазы к поверхности горения за счет теплопроводности, q_r — за счет излучения, λ_g — коэффициент теплопроводности газовой фазы.

Тепловыделение в конденсированной фазе гексогена при $p = 1$ атм, рассчитанное в работах [16, 17] с помощью представленных выше уравнений, составляет -84 кал/г (-78 кДж/моль) и -10 кал/г (-9 кДж/моль) соответственно. Эта разница значений Q обусловлена в основном изменением значений ряда параметров, которые не измерялись в этих работах (источники этих величин также не указаны), но тем не менее используются в расчетах. По сравнению с [16] в работе [17] изменился коэффициент теплопроводности газовой фазы: с $8.23 \cdot 10^{-4}$ на $5.10 \cdot 10^{-4}$ Дж/(см·с·К). Последнее значение близко к коэффициенту теплопроводности, рассчитанному в данной работе для измеренного состава продуктов вблизи поверхности горения ($\lambda_g(T = 600 \text{ К}) = 5.06 \cdot 10^{-4}$ Дж/(см·с·К)). Однако в работах [16, 17] не учитывалась зависимость теплоемкости конденсированной фазы от температуры, а взято ее постоянное значение: 1.25 Дж/(г·К) в [16] и 1.67 Дж/(г·К) в [17]. Кроме того, в работах [16, 17] использовалось значение теплоты плавления гексогена (26.9 кДж/моль), существенно отличающееся от приведенных в базе данных NIST [29] (37.66 кДж/моль [35] и 35.648 кДж/моль [36]).

Используя экспериментально измеренные в работе [16] параметры волны горения гексогена, а также рассчитанный в данной работе коэффициент теплопроводности газообразных продуктов вблизи поверхности горения, мы провели расчет тепловыделения в реакционном слое конденсированной фазы на основе уравнения теплового баланса (3). В этих расчетах также использовалась зависимость коэффициента теплоемкости твердого гексогена от температуры, полученная в работе [6]. Значение теплоты плавления гексогена (37.66 кДж/моль) взято из базы данных NIST [29]. Теплоподводом из газовой фазы к поверхности горения за счет излучения (согласно [17] 6 кал/г (5.6 кДж/моль)) мы пренебрегли. В результате получено, что тепловыделение в конденсированной фазе при $T_s = 600$ К составляет 32.5 кал/г (30.2 кДж/моль), при $T_s = 593$ К оно равно 29.2 кал/г (27.1 кДж/моль). Очень важным параметром является соотношение между теплом, выделяющимся в конденсированной

фазе, и теплом, подводимым к поверхности горения из газовой фазы. Это соотношение позволяет судить о том, какая фаза контролирует скорость горения. В данном случае теплопровод из газовой фазы к поверхности горения за счет теплопроводности и тепловыделения в реакционном слое конденсированной фазы равны 108.2 и 30.2 кДж/моль соответственно. Таким образом, хотя тепло, выделяющееся в реакционном слое конденсированной фазы, и составляет заметную величину, однако ведущую роль в формировании скорости горения гексогена при $p = 1$ атм играет тепло, подводимое из газовой фазы.

Сравнение значений тепловыделения в реакционном слое конденсированной фазы, рассчитанных с помощью брутто-реакции газификации (115.3 кДж/моль) и уравнения теплового баланса на поверхности горения (30.2 кДж/моль), показало достаточно большое различие между ними — примерно 85 кДж/моль. При этом расчет Q с помощью реакции газификации свидетельствует о гораздо более важной роли тепловыделения в конденсированной фазе в формировании скорости горения гексогена при атмосферном давлении. Это несоответствие, скорее всего, обусловлено тем, что ни один из применяемых методов определения величины Q не может гарантировать высокой точности. Метод определения тепловыделения в конденсированной фазе на основе уравнения теплового баланса не является прямым, поэтому абсолютное значение Q , рассчитанное этим методом, сильно зависит от точности определения всех параметров, входящих в уравнения (3) и (4). А абсолютное значение Q , рассчитанное по реакции газификации, как отмечалось выше, очень чувствительно даже к небольшим изменениям стехиометрических коэффициентов реакции.

Однако, варьируя, например, экспериментально измеренный состав продуктов вблизи поверхности горения гексогена (в пределах точности его измерения), можно получить лучшее согласие по величине тепловыделения с расчетом по уравнению теплового баланса на поверхности горения (3). Модифицированный таким образом состав представлен в табл. 3 (строка 3). При этом состав изменялся таким образом, чтобы одновременно улучшить выполнение элементного баланса. Максимальному изменению подверглись концентрации H_2O и HCN — они были изменены на $\approx 20\%$.

Концентрации остальных продуктов изменились на $\approx 10\%$ или не изменились совсем. Состав, полученный из модифицированного состава продуктов у поверхности горения после учета диффузии и термодиффузии, представлен в этой же таблице (строка 4). Он характеризуется лучшим выполнением элементного баланса, чем состав в строке 2: максимальное отклонение содержания элемента от исходного, наблюдающееся для элемента N, составляет всего 3.7%. Тепловыделение для реакции газификации, соответствующей этому составу, составляет 28.5 кДж/моль, что очень близко к тепловыделению, рассчитанному через тепловой баланс на поверхности горения.

Величина Q представляет собой суммарный тепловой эффект реакции в конденсированной фазе — она учитывает как разложение, так и испарение: $Q = \eta Q_d - (1 - \eta) Q_{ev}$, где η — доля вещества, разложившегося в конденсированной фазе, Q_d — тепловой эффект реакции разложения, Q_{ev} — теплота испарения. Зная реакцию газификации, можно легко рассчитать значение Q_d . Используя данные табл. 4, получаем, что $Q_d = 251.0$ кал/г (232.9 кДж/моль). Тогда в результате разложения в конденсированной фазе выделяется $\eta Q_d = 156.4$ кал/г (145.1 кДж/моль), в то

Таблица 4
К расчету тепла, выделяющегося в реакции (2)

Компонент	$H_{T=600\text{ К}}$, кДж/моль	ν_i , моль	$\nu_i H_{T=600\text{ К}}$, кДж
RDX _l	208.2	1	208.2
Продукты реакции			
H ₂	8.8	0.589	5.2
H ₂ O	-231.5	0.908	-210.1
HCN	147.2	0.934	137.4
CH ₂ O	-103.3	0.056	-5.8
CO	-101.8	0.605	-61.6
CO ₂	-380.6	0.133	-50.5
N ₂	8.9	0.050	0.4
NO	99.3	1.236	122.7
NO ₂	45.6	0.444	20.3
N ₂ O	95.3	0.277	26.4
RDX _v	287.0	0.377	108.2

время как на нагрев до температуры поверхности и плавление требуется $108.5 + 40.6 = 149.1$ кал/г (138.4 кДж/моль). Таким образом, в данном случае тепло, выделившееся в результате разложения в конденсированной фазе, полностью покрывает затраты на нагрев до температуры поверхности и на плавление. Аналогичные расчеты для модифицированного состава дают $Q_d = 108.5$ кал/г (100.7 кДж/моль) и $\eta Q_d = 64.9$ кал/г (60.2 кДж/моль). В этом случае тепло, выделившееся в результате разложения в конденсированной фазе покрывает немногим больше 40 % затрат на нагрев и плавление. А полное количество тепла, затрачиваемое на нагрев и плавление (149.1 кал/г), складывается из 64.9 кал/г, выделившихся в конденсированной фазе, и 84.2 кал/г, поступивших из газовой фазы (оставшаяся часть тепла, подводимого из газовой фазы, расходуется на испарение).

Таким образом, проведенный анализ показывает, что при горении гексогена при атмосферном давлении конденсированная и газовая фазы играют существенную роль в формировании скорости горения. Однако вопрос об относительной важности каждой из фаз пока остается открытым.

Используя данные табл. 3, можно рассчитать давление паров гексогена, образующихся при газификации гексогена в волне горения. До модификации состава продуктов горения на поверхности горения давление паров гексогена составляло $0.067 \cdot 760 \approx 51$ Торр, после модификации — $0.075 \cdot 760 = 57$ Торр. Эту же величину можно оценить другим способом. В работе [37] на основе анализа литературных данных было предложено следующее уравнение для давления паров над жидким гексогеном: $p = 10^{10.3 \pm 0.6} \exp[(-22500 \pm 500)/RT]$, где p выражено в Торр, T — в К, а R — в кал/(моль·К). На основе этого уравнения в работе [37] была рассчитана температура кипения гексогена при атмосферном давлении — 664 ± 33 К. Таким образом, температура поверхности горения гексогена при атмосферном давлении ($T_s = 600$ К) ниже температуры кипения жидкого гексогена. При $T = T_s = 600$ К давление паров гексогена составляет 125 Торр. Используя это значение и зная долю гексогена, переходящего с поверхности горения в газовую фазу в виде паров, можно оценить давление образующихся паров гексогена: $125 \cdot 0.377 \approx 47$ Торр (до модификации состава

продуктов вблизи поверхности горения) и $125 \cdot 0.402 \approx 50$ Торр (после модификации). Эти значения очень хорошо согласуются с полученными выше значениями давления паров гексогена, образующихся при газификации гексогена в волне горения. Однако это совпадение может быть случайным, так как погрешность измерения температуры поверхности горения гексогена микротермопарным методом составляет ± 30 К. С учетом этой погрешности давление паров гексогена может принимать значения от $46 \cdot 0.377 \approx 17$ Торр ($T = 570$ К) до $308 \cdot 0.377 \approx 116$ Торр ($T = 630$ К). Кроме того, учет погрешности определения параметров приведенного выше уравнения приводит к еще более значительному разбросу значений (от $21 \cdot 0.377 \approx 8$ до $760 \cdot 0.377 \approx 287$ Торр при $T = 600$ К).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом молекулярно-пучковой зондовой масс-спектрометрии определена химическая структура пламени гексогена при давлении 1 атм. Вблизи поверхности горения гексогена обнаружены его пары и зона их распада в газовой фазе. Массовая доля паров гексогена на поверхности горения составляет ≈ 40 %. В узкой, прилегающей к поверхности горения зоне пламени шириной ≈ 0.15 мм распадается уже ≈ 85 % паров гексогена. Массовые доли N_2O , CH_2O и NO_2 также уменьшаются в этой зоне. При этом образуются NO , HCN , N_2 , CO , CO_2 , H_2O и H_2 . В конце узкой зоны пламени шириной ≈ 0.15 мм массовые доли HCN и NO достигают максимума, и начинается вторая зона — зона окисления HCN оксидом азота с образованием конечных продуктов. Полное расхождение HCN происходит на расстоянии ≈ 1 мм. За исключением концентрации NO , состав конечных продуктов горения близок к термодинамически равновесному. Всего в пламени идентифицировано 11 компонентов: H_2 , H_2O , HCN , N_2 , CO , CH_2O , NO , N_2O , CO_2 , NO_2 и пары гексогена. Показано, что при горении гексогена при $p = 1$ атм термодинамическое равновесие в конечной зоне пламени не достигается. На основе измеренного состава продуктов вблизи поверхности горения рассчитана брутто-реакция газификации гексогена при давлении 1 атм. Тепловыделение в конденсированной фазе гексогена определялось двумя способами: 1) с помощью полученной реакции газификации, 2) по литературным данным изме-

рений профилей температур с помощью уравнения теплового баланса на поверхности горения. Показано, что, модифицируя измеренный состав продуктов горения в пределах погрешности его определения, можно получить согласие между двумя этими величинами. Проведенный анализ показывает, что при горении гексогена при атмосферном давлении и конденсированная, и газовая фазы играют существенную роль в формировании скорости горения. Однако вопрос об относительной важности каждой из фаз в формировании скорости горения пока остается открытым. Полученные данные могут быть использованы для дальнейшего улучшения и проверки моделей горения гексогена.

Авторы выражают благодарность А. Г. Терещенко за измерение конечной температуры пламени гексогена.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коробейничев О. П., Куйбида Л. В., Орлов В. Н., Терещенко А. Г., Куценогий К. П., Мавлиев Р. В., Ермолин Н. Е., Фомин В. М., Емельянов И. Д. Масс-спектрометрическое зондовое исследование структуры пламени и кинетики химических реакций в пламенах // Масс-спектрометрия и химическая кинетика / Под ред. В. Л. Тальрозе. М.: Наука, 1985. С. 73–93.
2. Куйбида Л. В. Исследование структуры пламени нитрамина методом зондовой масс-спектрометрии с молекулярным пучком: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Новосибирск, 1988.
3. Parr T. P., Hanson-Parr D. M. Solid propellant flame structure // *Decomposition, Combustion and Detonation of Energetic Materials* / T. B. Brill, T. P. Russell, W. C. Tao, R. B. Wardle (Eds). 1996. P. 207–219. (Proc. Mat. Res. Soc.; V. 418).
4. Korobeinichev O. P., Kuibida L. V., Paletsky A. A., Chernov A. A. Study of solid propellant flame structure by mass-spectrometric sampling // *Combust. Sci. Technol.* 1996. V. 113–114. P. 557–571.
5. Lee Y. J., Tang C.-J., Litzinger T. A. A Study of the chemical and physical processes governing CO₂ laser-induced pyrolysis and combustion of RDX // *Combust. Flame.* 1999. V. 117. P. 600–628.
6. Homan B. E., Miller M. S., Vanderhoff J. A. Absorption diagnostics and modeling investigations of RDX flame structure // *Combust. Flame.* 2000. V. 120. P. 301–317.
7. Ben-Reuven M., Caveny L. H. Nitramine flame chemistry and deflagration interpreted in terms of flame model // *AIAA Journal.* 1981. V. 19, N 10. P. 1276–1285.
8. Ермолин Н. Е., Коробейничев О. П., Куйбида Л. В., Фомин В. М. Исследование кинетики и механизма химических реакций в пламени гексогена // *Физика горения и взрыва.* 1986. Т. 22, № 5. С. 54–64.
9. Ермолин Н. Е., Коробейничев О. П., Куйбида Л. В., Фомин В. М. Анализ химических процессов в пламени гексогена // *Физика горения и взрыва.* 1988. Т. 24, № 4. С. 21–29.
10. Liao Y.-C., Yang V. Analysis of RDX monopropellant combustion with two-phase subsurface reactions // *J. Propulsion and Power.* 1995. V. 11, N 4. P. 729–739.
11. Yetter R. A., Dryer F. L., Allen M. T., Gatto J. L. Development of gas-phase reaction mechanisms for nitramine combustion // *Ibid.* P. 683–697.
12. Cor J. J., Branch M. C. Structure and chemical kinetics of flames supported by solid propellant combustion // *Ibid.* P. 704–716.
13. Prasad K., Yetter R. A., Smooke M. D. An eigenvalue method for computing the burning rates of RDX propellants // *Combust. Sci. Technol.* 1997. V. 124. P. 35–82.
14. Parr T., Hanson-Parr D. Optical diagnostics of solid-propellant flame structure // *Solid Propellant Chemistry, Combustion, and Motor Interior Ballistics* / V. Yang, T. B. Brill, W.-Z. Ren (Eds). Reston, VA: AIAA, 2000. P. 381–411. (Progress in Astronautics and Aeronautics; V. 185).
15. Hanson-Parr D., Parr T. RDX flame structure // *The 25th Symp. (Intern.) on Combustion.* Pittsburgh, PA: The Combustion Inst., 1994. P. 1635–1643.
16. Zenin A. HMX and RDX: combustion mechanism and influence on modern double-base propellant combustion // *J. Propulsion and Power.* 1995. V. 11, N 4. P. 752–758.
17. Zenin A., Finjakov S. Characteristics of octogen and hexogen combustion: a comparison // *Proc. of the 37th Intern. Annu. Conf. of ICT.* Fraunhofer Institut Chemische Technologie, Karlsruhe, 2006. P. 118.1–118.18.
18. Glotov O. G., Karasev V. V., Zarko V. V., Svit A. G. Burning of single crystals and pressed tablets of RDX // *Proc. of the 34th Intern. Annu. Conf. of ICT.* Fraunhofer Institut Chemische Technologie, Karlsruhe, 2003. P. 47.1–47.15.
19. Aleksandrov V. V., Tukhtaev R. K., Boldyrev V. V., Boldyreva A. V. Mechanism of catalytic additive effects on diethylnitramine dinitrate combustion rates // *Combust. Flame.* 1979. V. 35, N 1. P. 1–15.
20. Fogelzang A. E. «Flame», *Combustion of Explosives and Propellants Database, Version 2.43.* Moscow: Mendeleev Chemical Technology Univ., 1995.
21. Melius C. F. Thermochemical modeling: II. Application to ignition and combustion of energetic

- materials // Chemistry and Physics of Molecular Processes in Energetic Materials / S. Bulusu (Ed.). Boston: Kluwer, 1990. P. 51–78.
22. **Davidson J. E., Beckstead M. W.** Improvements to steady-state combustion modeling of cyclotrimethylenetrinitramine // J. Propulsion and Power. 1997. V. 13, N 3. P. 375–383.
 23. **Krien G., Licht H. H., Zierath J.** Thermochemische untersuchungen an nitraminen // Thermochimica Acta. 1973. V. 6, N 5. P. 465–472.
 24. **Tang C.-J., Lee Y. J., Kudva G., Litzinger T. A.** A Study of the gas-phase chemical structure during CO₂ laser assisted combustion of HMX // Combust. Flame. 1999. V. 117. P. 170–188.
 25. **Korobeinichev O. P., Paletsky A. A., Volkov E. N., Tereschenko A. G., Polyakov P. D.** Investigation of flame structure of HMX/GAP propellant at 0.5 MPa // Book of Proc. of 9-IWCP «Novel Energetic Materials and Application» // L. T. DeLuca, L. Galfetti, R. A. Pesce-Rodriguez (Eds). Bergamo, Italy: Grafiche GSS, 2004. Paper 43.
 26. **Paletsky A. A., Korobeinichev O. P., Tereshchenko A. G., Volkov E. N., Polyakov P. D.** Flame structure of HMX/GAP propellant at high pressure // Proc. Combust. Inst. 2005. V. 30, N 2. P. 2105–2112.
 27. **Volk F., Schubert H.** Mass spectrometric investigation of explosives // Explosivstoffe. 1968. N 1. P. 2–10.
 28. **Трусов Б.** Многоцелевой программный комплекс «АСТРА» моделирования химических и фазовых равновесий при высоких температурах. МГТУ им. Н. Э. Баумана. Версия 2/24. 1990.
 29. **NIST Chemistry WebBook** (<http://webbook.nist.gov/chemistry/>).
 30. **Термодинамические свойства индивидуальных веществ.** 3-е изд., перераб. и расширенное / Под ред. В. П. Глушко. М.: Наука, 1978.
 31. **Варнатц Ю., Маас У., Диббл Р.** Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ. М.: Физматлит, 2003.
 32. **Kee R. J., Rupley F. M., Miller J. A.** Chemkin-II: a fortran chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical kinetics. Sandia National Laboratories, 1989.
 33. **Shoemaker R. L., Stark J. A., Taylor R. E.** Thermophysical properties of propellants // High Temperatures — High Pressures. 1985. V. 17. P. 429–435.
 34. **Miller M. S.** Thermophysical properties of cyclotrimethylenetrinitramine // J. Thermophys. Heat Transfer. 1994. V. 8, N 4. P. 803–805.
 35. **Domalski E. S., Hearing E. D.** Heat capacities and entropies of organic compounds in the condensed phase. V. III // J. Phys. and Chem. Reference Data. 1996. V. 25, N 1. P. 1–525.
 36. **Hall P. G.** Thermal decomposition and phase transitions in solid nitramines // Trans. of Faraday Soc. 1971. V. 67, pt 2. P. 556–562.
 37. **Максимов Ю. Я.** Температура кипения и энтальпия испарения жидких гексогена и октогена // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66, вып. 2. С. 540–542.

Поступила в редакцию 8/XII 2006 г.