

## СТРУКТУРА ПЛАМЕНИ И ХИМИЯ ГОРЕНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

© 2008 г. О. П. Коробейничев, А. А. Палецкий, Е. Н. Волков

*Институт химической кинетики и горения Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск*

*E-mail: korobein@kinetics.nsc.ru*

Поступила в редакцию 29.08.2006

Представлен обзор экспериментальных исследований структуры пламени ряда энергетических материалов (ЭМ): перхлората аммония, динитрамида аммония, гексогена, октогена и некоторых модельных смесей на их основе. Описаны экспериментальные методы исследования структуры пламени ЭМ: зондовая масс-спектрометрия и микротермопарная методика. Проведены анализ и сравнение экспериментальных данных по структуре пламени и химии горения ЭМ с результатами моделирования, полученными с использованием современных механизмов химических реакций в пламенах ЭМ.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Основные положения теории горения конденсированных систем (КС) открыты и сформулированы в конце 40-х годов в работах Я.Б. Зельдовича, А.Ф. Беляева, П.Ф. Похила, К.К. Андреева, О.И. Лейпунского и других представителей советской школы химической физики, созданной Н.Н. Семеновым, и в дальнейшем развиты их учениками. Новосибирская школа горения конденсированных систем была основана А.А. Ковальским, который сформулировал основные направления исследований. Эти направления успешно развиваются его учениками. В настоящее время дальнейший прогресс в понимании механизма горения энергетических материалов (ЭМ) связан с изучением физико-химических процессов, протекающих в пламени, с использованием постоянно развивающихся современных методов исследования. Существует определенная диспропорция между уровнем работ по математической теории горения и уровнем наших знаний о конкретных химических превращениях в волне горения. Как замечено в [1] еще 30 лет назад: "... нельзя безгранично уточнять и развивать математическую теорию без одновременной конкретизации химических реакций и промежуточных веществ. До сих пор нет ясности в ряде вопросов, актуальность которых была понята почти тридцать лет назад. Неясно, например, как происходит переход от горения с образованием окиси азота (и неполным выделением энергии) при низком давлении к горению с полным выделением энергии при высоком давлении, как происходит реакция в конденсированной

фазе, какова химическая кинетика в слое газификации и в прилегающем слое газовой фазы".

В настоящее время мы понимаем, что горение ЭМ – это сложный многостадийный процесс, базирующийся на химических превращениях в конденсированной и газовой фазах. Современное развитие вычислительной техники и математических методов позволяет моделировать процесс горения ЭМ на молекулярном уровне. Однако для создания реалистичной модели горения ЭМ требуется знание целого комплекса параметров волны горения ЭМ, а также химии их горения при различных условиях. Недостаточная изученность химического механизма этих процессов, несомненно, связана с большими экспериментальными трудностями. Эти трудности обусловлены большими скоростями реакций в волне горения (времена реакций  $10^{-1}$ – $10^{-5}$  с), высокими температурами (до  $3000^{\circ}\text{C}$ ), узкими пространственными зонами (0.1–1 мм), высокими скоростями горения образцов и, как следствие, малыми временами, которыми располагает экспериментатор для изучения процессов (0.1–10 с). Трудности возрастают еще более значительно в связи с многокомпонентностью систем и их гетерогенностью.

Основным источником информации о механизме и кинетике реакций, протекающих при горении конденсированных систем, являются результаты исследования структуры пламени. Под структурой пламени понимается пространственное распределение температуры и концентраций реагирующих веществ в волне горения, в том числе продуктов газификации, промежуточных и ко-

нечных продуктов горения. Анализ данных по структуре пламени ЭМ позволяет получить информацию о составе продуктов реакций, протекающих в конденсированной фазе (продуктов газификации), которые являются продуктами термического разложения и (или) испарения ЭМ на поверхности горения. Обработка данных по структуре пламени ЭМ позволяет найти массовые потоки продуктов газификации на поверхности горения и установить, какая доля ЭМ газифицируется экзотермически с образованием конечных и богатых энергией промежуточных продуктов, а какая доля ЭМ испаряется (или сублимируется) эндотермически. Состав продуктов газификации ЭМ в волне горения является входным параметром (граничным условием) при построении модели горения ЭМ. С другой стороны, химическая структура пламени ЭМ дает также информацию о механизме и кинетике дальнейших химических превращений продуктов газификации, ответственных за тепловыделение в газовой фазе.

Хотя исследования, посвященные изучению процессов горения ЭМ, интенсивно проводятся уже более 60 лет, заметный прогресс в изучении химии их горения был достигнут только в течение последнего десятилетия. Основными методами, используемыми для изучения химической и тепловой структуры ЭМ, являются: 1) зондовая масс-спектрометрия (ЗМС) [2–7]; 2) спектроскопические методы [8–10], включающие планарную лазерно-индуцированную флуоресценцию (ПЛИФ), спонтанное комбинационное рассеяние (СКР) и когерентное антистоксово рассеяние света (КАРС); 3) микротермопарная методика [11]. Систематическое изучение структуры пламени ЭМ с помощью лазерно-спектроскопических методов проводилось в основном в работах [9, 10, 12–15]. Спектроскопические методы являются невозмущающими методами, однако в пламенах есть много веществ (очень часто играющих ключевую роль), которые не могут быть зарегистрированы спектроскопически. Например, спектры важных веществ могут быть недоступны из-за ограничений, связанных с недостаточной чувствительностью используемых приборов или недостаточным рабочим диапазоном длин волн. Одним из наиболее популярных и эффективных методов исследования пламени и процессов горения является масс-спектрометрический зондовый метод. Этот метод универсален и с его помощью можно: 1) идентифицировать компоненты, присутствующие в пламени; 2) определять их количественный состав; 3) измерять распределение концентраций компонентов в зонах горения (исследовать структуру пламени).

До недавнего времени было проведено относительно небольшое количество исследований структуры пламени ЭМ. Однако совершенствование экспериментальных методов в совокупности

с развитием моделей горения и возросшим интересом к химии горения ЭМ привело к значительному увеличению числа исследований структуры пламени. Результаты этих исследований использовались для улучшения нашего понимания химии горения ЭМ, создания механизмов химических реакций в пламенах ЭМ и дальнейшего развития моделей горения ЭМ.

Метод зондовой масс-спектрометрии для исследования структуры пламени ЭМ был впервые применен в работах Хеллера и Гордона [16], существенно модернизирован в работе [17], а затем на протяжении нескольких десятилетий он становился все более совершенным. Данная статья представляет собой обзор исследований химии горения ЭМ (перхлората аммония (ПХА), аммониевой соли динитрамида (АДНА), гексогена, октогена и некоторых модельных смесей на их основе) с помощью метода зондовой масс-спектрометрии, выполненных главным образом в Лаборатории кинетики процессов горения ИХКиГ СО РАН в течение последних тридцати лет.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУРЫ ПЛАМЕНИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

### 2.1. Микрозондовая и молекулярно-пучковая масс-спектрометрия

Зондовая масс-спектрометрия (ЗМС) является одной из наиболее эффективных и универсальных экспериментальных методик исследования структуры пламени ЭМ. Хеллер и Гордон [16] одними из первых провели исследования пламени двухосновных топлив при давлении 10–20 атм с использованием капиллярного пробоотборника, отбирающего пробу с определенного расстояния от поверхности горения в откачанный сосуд для последующего ее анализа. Дальнейшее развитие этого метода [17–19] позволило регистрировать *in situ* большое количество веществ в пламени, а также определять их концентрации и распределение этих концентраций в пространстве. В этом усовершенствованном методе образец ЭМ перемещается по направлению к зонду, представляющему собой конус с отверстием при вершине, со скоростью, превышающей скорость горения. При этом зонд непрерывно производит отбор газообразных продуктов из всех зон вплоть до поверхности горения. Отобранная проба, попадая в зонд, претерпевает свободное газодинамическое расширение, при котором происходит резкое понижение температуры и давления. Это приводит к замораживанию состава газовой смеси, позволяя тем самым регистрировать активные частицы: атомы и свободные радикалы. Скиммер, расположенный за зондом, вырезает центральную часть сверхзвуковой струи, в которой нет продук-

тов, образовавшихся в ходе возможных гетерогенных и каталитических реакций на горячих стенках зонда. Затем проба без столкновений со стенками установки попадает в ионный источник времяпролетного или квадрупольного масс-спектрометра. Получаемые масс-спектры непрерывно записываются одновременно с видеосъемкой зонда и поверхности горения. Для стабилизации поверхности горения в пространстве была разработана электронная система с использованием микротермопар [18].

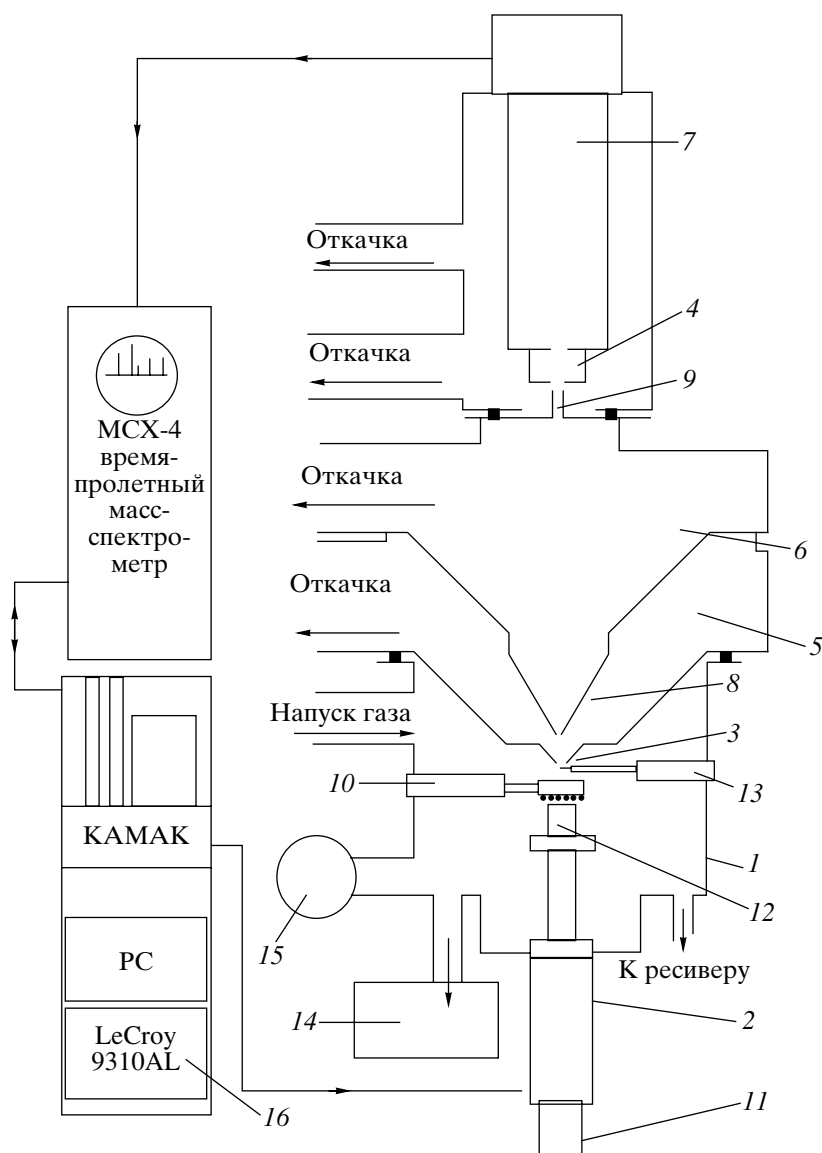
Для исследования структуры пламени было разработано два типа установок. В одном случае проба направляется в ионный источник в виде молекулярного потока с применением микрозонда (МЗ) с диаметром входного отверстия 10–20 мкм, а в другом – в виде молекулярного пучка (МП) с использованием звукового зонда с диаметром входного отверстия 20–200 микрон. Микрозонд имеет высокое пространственное разрешение и слабо возмущает пламя, что позволяет исследовать пламена с узкими зонами горения – около 0.1 мм и менее. В случае применения микрозонда на горячих внутренних стенках пробоотборника могут проходить реакции рекомбинации радикалов, а также реакции разложения нестабильных частиц, включая пары ЭМ, и их последующее реагирование или осаждение на холодных частях зонда. Таким образом, пары ЭМ, являющиеся очень важными продуктами газификации ЭМ, могут не регистрироваться на установке с микрозондом. Другой способ отбора пробы – молекулярно-пучковый [19] – позволяет детектировать радикалы и другие нестабильные вещества, но при этом оказывает более сильное возмущение на пламя и поэтому имеет меньшее пространственное разрешение. Мы первыми сообщили [17] о применении микрозондовой методики (МЗМ) для исследования структуры пламени модельного смесового топлива на основе ПХА и полиметилметакрилата (ПММА). Микрозондовая методика в дальнейшем применялась для исследования структуры пламени ЭМ с узкими зонами горения: ПХА и смесевых модельных составов на его основе.

Метод молекулярно-пучковой масс-спектрометрии (МПМС) описан в работах [2–6]. На рис. 1 представлена схема установки с молекулярно-пучковой системой отбора пробы, на которой была исследована структура пламени ПХА, гексогена, октогена, АДНА и некоторых модельных смесевых составов на их основе. В состав установки входят: молекулярно-пучковая система отбора пробы, времяпролетный масс-спектрометр (МСХ-4), камера сгорания, система сканирования, система сбора данных на базе КАМАК и компьютер. Зонд представляет собой конус высотой 15–25 мм с внешним углом 50° и внутренним – 40°. Диаметр входного отверстия зонда составляет 50–100 мкм (при 1 атм). Зонд и скиммер формируют молекуляр-

ный пучок, который направляется в ионный источник. Поджигающая спираль автоматически удаляется из зоны горения после воспламенения. Сканирование пламени ЭМ происходит с помощью системы управления и контроля шагового двигателя, которая позволяет перемещать горящий образец со скоростью до 20 мм/с с шагом 2.5 мкм. Для измерения температурных профилей используется термопара.

Исследование структуры пламени ЭМ при высоком давлении методом МПМС проводилось с использованием кварцевых зондов с внутренним углом раствора конуса 40° и различными диаметрами отверстия: 50 мкм при давлении 3 атм, 20 мкм при 6 атм, 15 мкм при 10 атм. Толщина стенок вблизи отверстия составляла 25–50 мкм. Для визуализации процесса горения использовалась видеокамера Panasonic NV-M3000EN. Аппаратура на базе модулей КАМАК позволяет измерять интенсивность пиков выделенных масс как функцию времени. Такой способ не позволяет предсказывать пики, которые могут быть обнаружены в масс-спектре. Для обнаружения новых пиков в масс-спектре продуктов сгорания использовался двухканальный цифровой запоминающий осциллограф LeCroy 9310AL с памятью 1 Мб на канал, который позволяет регистрировать одиночные масс-спектры с интервалом от 10<sup>-4</sup> с и более. Для остановки записи масс-спектров в память осциллографа в момент контакта зонда с поверхностью горения было разработано специальное электронное устройство, использующее сигнал от концевого выключателя шагового двигателя в качестве датчика остановки записи измерений. Видеозапись подхода образца к зонду проводилась одновременно с записью масс-спектров. Синхронизация двух измерений (видеозапись момента контакта и запись масс-спектров) обеспечивалась сигналом от концевого выключателя в момент касания образцом поверхности горения, который одновременно использовался для остановки записи осциллографа и зажигания светодиода в поле зрения видеокамеры.

В работе [20] была разработана и создана двухступенчатая зондовая система отбора продуктов горения из области высоких давлений (40 атм) и температур (~3000 К), позволяющая вводить пробу в анализатор, минуя основные скачки уплотнения внутри пробоотборника. Эта система была разработана с целью улучшения условий замораживания продуктов горения. Оценка влияния химических реакций и процессов диффузии на состав пробы в поле ее течения через двухступенчатую систему из области с давлением 40 атм в среду с пониженным давлением показала, что существенного изменения состава пробы при этом не происходит.



**Рис. 1.** Автоматизированный масс-спектрометрический комплекс с молекулярно-пучковым зондовым пробоотбором для исследования структуры пламени твердых топлив: 1 – камера сгорания, 2 – сканирующий механизм, 3 – зонд, 4 – ионный источник, 5 – камера зонд-скиммер, 6 – камера скиммер-коллиматор, 7 – труба дрейфа, 8 – скиммер, 9 – коллиматор, 10 – поджиг, 11 – шаговый двигатель, 12 – образец, 13 – термопара, 14 – стабилизатор давления, 15 – манометр или датчик давления, 16 – цифровой запоминающий осциллограф.

После получения масс-спектров отобранных из пламени проб проводится их расшифровка. Расшифровка, как правило, включает в себя два этапа: 1) установление качественного состава, т.е. идентификация молекул, и 2) установление количественного состава пробы. Предварительная идентификация проводится с помощью имеющихся в наличии масс-спектрометрических баз данных. Однако более точная идентификация и корректное определение количественного состава требуют знания масс-спектров индивидуальных веществ и калибровочных коэффициентов, полученных в экспериментах, проведенных на той же установке, на которой были получены

масс-спектры проб, отобранных из пламени. Для проведения калибровочных экспериментов используется проточный реактор [21]. Для большинства веществ получение калибровочных коэффициентов не представляет проблем. Однако для некоторых из них возникают сложности, связанные с тем, что при нормальных условиях эти вещества долго не живут или же они находятся в жидком или даже твердом состоянии. Наибольшую сложность представляет проведение калибровок по парам энергетических материалов, таких как АДНА, гексоген и октоген. При нагреве навесок этих ЭМ образуются не только пары, но и продукты их разложения, поэтому приходится

подбирать специальные условия, в которых доля последних минимальна. К сожалению, полностью от разложения избавиться не удастся, поэтому получаемые калибровочные данные по парам ЭМ характеризуются большей ошибкой, чем в случае других веществ. Это, естественно, отражается на точности определения состава продуктов вблизи поверхности горения. Однако необходимо отметить, что обнаружение паров ЭМ при горении и, тем более, количественное определение их концентраций является настолько сложной задачей, что другими методами этого пока не удавалось сделать.

Совместно с СКБ Научного приборостроения СО РАН создано три поколения установок с молекулярно-пучковым отбором пробы из пламен, которые используются для исследования пламен ЭМ при различных давлениях (от субатмосферных и вплоть до 10 атм). Эти установки демонстрировались на выставках “Сибирский прибор 80” и “Сибирский прибор 87”. Две установки были внедрены в СССР в отраслевом и академическом институтах.

### **2.2. Применение лазерного излучения и масс-спектрометрии для исследования процессов воспламенения и горения**

В работах [7, 22, 23] описано применение микронной масс-спектрометрии с использованием тройного квадрупольного масс-спектрометра (энергия ионизации электронов – 22 эВ) для исследования процесса горения ЭМ под действием лазерного излучения. Горение под действием лазерного излучения дает возможность проводить исследования горения ЭМ при более низких давлениях, чем в случае самоподдерживающегося их горения. Понижение давления приводит к увеличению ширины зон химических реакций в пламенах ЭМ и уменьшению ошибки в измерениях профилей концентраций в пламени зондовым методом. При этом обычно предполагается, что ширина зоны пламени больше, чем размер кончика зонда. Но в случае горения под действием лазера надо быть уверенным, что зонд не закрывает поверхность горения от действия лазера, тем самым уменьшая количество энергии, подводимой к поверхности, и сам при этом не нагревается лазерным излучением. Этот нагрев может увеличить скорость химических реакций в отобранной пробе.

Лазерное излучение широко используется для исследования процесса зажигания ЭМ. В недавней работе [24] дан обширный анализ процесса воспламенения гексогена под действием лазера, а также приводятся результаты моделирования этого процесса. В эксперименте в основном измеряются такие характеристики зажигания ЭМ под действием лазера, как время задержки воспламенения и температура поверхности в зависимости

от теплового потока. К сожалению, экспериментальные зависимости концентраций веществ от времени в работе отсутствуют. Имеющиеся в литературе данные [7, 22] были получены с помощью МЗМ и не содержат информации о парах ЭМ в узкой зоне (0.1 мм) вблизи поверхности горения. Информация о процессах вблизи поверхности горения необходима для понимания механизма воспламенения ЭМ и его последующего перехода в горение, а также для разработки модели зажигания и горения на молекулярном уровне. В работе [25] описаны эксперименты по изучению зажигания и горения ЭМ под действием  $\text{CO}_2$ -лазера с использованием МПМС. Кончик зонда располагался на расстоянии 100–150 мкм от поверхности образца. Это расстояние близко к величине “сдвига”  $Z_0$  (см. далее). Таким образом, зонд отбирал продукты, выделяющиеся непосредственно с поверхности ЭМ при зажигании и горении, в зависимости от времени. Лазерный поток падал на поверхность под небольшим углом к поверхности образца, исключая возможное экранирование зондом поверхности ЭМ от лазерного пучка. Расположение зонда относительно образца контролировалось с помощью видеокамеры. Кончик зонда был нагрет до температуры, близкой к температуре поверхности при горении ЭМ, чтобы предотвратить забивание отверстия зонда в результате конденсации продуктов диссоциативной сублимации ПХА ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ ).

### **2.3. Масс-спектрометрический метод для исследования кинетики и механизма термического разложения ЭМ и их паров**

Зондовая масс-спектрометрия также успешно применяется для исследования кинетики и механизма термического разложения ЭМ и их паров. Термическое разложение ЭМ является одной из наиболее важных стадий горения, а следовательно, знание кинетики и механизма реакций термического разложения ЭМ при различных условиях (особенно при температуре, близкой к температуре поверхности горения) необходимо для разработки моделей горения ЭМ. Изучению кинетики и механизма термического разложения КС посвящено большое количество работ, цитируемых в [26–28]. Применение масс-спектрометрии расширяет возможности получения детальной информации о кинетике и механизме термического разложения КС, в отличие от исследований разложения КС, чаще всего используемыми методами термического анализа. Дополнительная информация может быть получена методами, разработанными Бриллом [29], такими как быстрая сканирующая инфракрасная фурье-спектроскопия, фурье-спектроскопия в комбинации с быстрым нагревом, а также с помощью дифференциально-масс-спектрометрического термического ана-

лиза, разработанного в нашей лаборатории [30, 31]. Эти методы дают информацию о продуктах разложения ЭМ, включая их пары (например, октогена, гексогена и др.), а также позволяют измерить скорости их выделения. Обзор исследований кинетики и механизма термического разложения КС, выполненных до 1987 г. с помощью масс-спектрометрии, представлен в [2, 32]. Результаты других исследований, тесно связанных с получением данных о кинетике и механизме термического разложения КС в условиях, приближенных к условиям в волне горения, представлены в работах [33–35]. В работе [21] описана установка для молекулярно-пучковых масс-спектрометрических исследований кинетики термического разложения ЭМ при неизотермических условиях, близких к тем, которые наблюдаются в волне горения ЭМ. Тонкий образец ЭМ помещался на металлическую ленту, которая нагревалась электрическим током со скоростью 100–1000 К/с и была расположена внутри проточного реактора вблизи входного отверстия зонда. Температура ленты измерялась приваренной к ней тонкой термопарой. Измеряемые в эксперименте интенсивности массовых пиков пропорциональны скорости образования связанных с ними веществ в результате реакции разложения ЭМ. Эта методика также была использована для получения калибровочных коэффициентов паров ЭМ.

#### 2.4. Зондовые возмущения пламени

В связи с важностью вопроса об оценке ошибок зондовых измерений в пламенах КС в [36–39] проведен комплекс исследований по обоснованию зондового метода для случая узких зон горения, когда отношение ширины зоны горения в пламени ( $L_z$ ) к внешнему диаметру кончика пробоотборника ( $d$ ) близко к единице. Именно этот случай имеет место при зондовом масс-спектрометрическом исследовании структуры типичного пламени твердого топлива – пламени ПХА, имеющего ширину зоны горения  $\sim 0.1$  мм. Вносимые зондом искажения можно подразделить на внешние и внутренние (снаружи и внутри него). К внешним искажениям относятся гидродинамические и тепловые. Зонд играет роль стока вещества и тепла, что приводит к искривлению вблизи него линий равных температур и концентраций [40, 41]. С целью оценки погрешностей зондовых измерений в работах [36, 37, 42] экспериментально определено возмущенное зондом поле скоростей в набегающем на него одномерном потоке газа методом визуализации частиц субмикронного размера с помощью импульсного лазера с малой длительностью импульса. Расстояние, с которого начинаются отклонения течения газа от одномерного из-за отсоса в

заборный зонд, зависит от величины коэффициента отбора пробы, определяемого по формуле

$$\alpha_0 = Q'/\pi r_0^2 V_\infty,$$

где  $Q'$  – объемная скорость стока,  $r_0$  – радиус отверстия зонда,  $V_\infty$  – скорость набегающего потока.

Теплообмен между пламенем и зондом определяет величину тепловых возмущений, вносимых зондом в пламя. Суммируя и анализируя результаты работ [43, 44], посвященных тепловым возмущениям пламен зондом, можно выделить следующие факторы, от которых зависит теплообмен между пламенем и зондом: 1) теплопроводность материала зонда; 2) форма и размеры зонда: диаметр отверстия  $d_0$ , толщина стенки, внешний и внутренний углы раствора конуса, длина конуса; 3) интенсивность отвода тепла от основания конуса, от которой зависит температура основания конуса; 4) параметры набегающего потока, которые определяют интенсивность процессов теплообмена между пламенем и зондом; 5) величина градиента температуры в пламени; 6) соотношение между шириной пламени и размерами зонда. К указанным параметрам необходимо добавить излучение зонда и пламени. В упомянутых выше работах перечисленные параметры были различными, и их совместное влияние систематически не исследовалось. В работе [39] представлены результаты экспериментальных и теоретических исследований влияния указанных выше факторов на теплообмен между пламенем и зондом. На основе этих исследований определены коэффициенты теплообмена между пламенем и зондом.

Были экспериментально определены ошибки зондовых измерений в реальном пламени. В связи с тем, что при изучении пламени ПХА с  $L_z \sim 0.1$  мм возникают большие экспериментальные трудности, опыты по обоснованию применимости зондового метода для получения количественных данных по химической структуре пламени ПХА выполнены на модельном пламени метановоздушной смеси с добавкой аргона, имеющем более широкую зону горения ( $\sim 0.5$  мм). Структура модельного пламени исследовалась следующими методами: 1) с помощью П-образных платино-платинородиевых термопар (диаметр проволочек – 0.02 мм) измерялось распределение температуры  $T$  в пламени. В ряде случаев регистрировалось также распределение температуры кончика зонда в пламени с помощью термопары, спай которой был приварен к торцу зонда в пламени горелки; 2) с помощью микрозондовой масс-спектрометрической методики измерялось распределение концентрации метана в пламени; 3) измерение распределения концентраций метана в пламени проводилось также с помощью спектрометра с внутривибрационным СКР [38, 45].

Эксперименты с модельным пламенем показали, что ошибка в определении концентрации веществ у поверхности горелки зондовым методом составляет менее 10%. Профили концентраций веществ, полученные с помощью зондовых измерений, совпадают с точностью не хуже 15% с неискаженными профилями, если произвести сдвиг возмущенного профиля к поверхности горелки на некоторую величину, называемую “сдвигом”  $Z_0$ . Следует отметить, что на расстояниях, меньших  $Z_0$ , регистрируемые зондом концентрации метана практически не изменялись. Это означает, что зонд начинает измерять концентрацию метана у поверхности горелки, уже находясь на расстоянии  $Z_0$  от поверхности.

Другими многочисленными экспериментами и расчетами также было показано, что зонд возмущает пламя, сдвигая линии равных концентраций вниз по потоку относительно невозмущенного пламени. Поэтому учет возмущений пламени зондом заключается в учете этого “сдвига”  $Z_0$ . Многие работы (см., например, [37, 38, 41, 46, 47]) были направлены на получение простых теоретических и полуэмпирических соотношений, в которые входили бы параметры зонда и пламени, и которые позволяли бы оценить  $Z_0$ . Однако до сих пор никому не удалось решить теоретически задачу о возмущении реальным зондом пламени с учетом газодинамики течения, кинетики химических реакций и теплообмена зонда с пламенем и при этом определить  $Z_0$  с приемлемой точностью. В последнее время наметился прогресс в этом направлении. В работах [48, 49] на основе газодинамической структуры течения, полученной ранее в рамках полной системы нестационарных уравнений Навье–Стокса, моделируется распределение концентраций некоторых компонентов ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{O}_2$ ) в пламени  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ , стабилизированном при 1 атм на плоской горелке.

Моделирование проводится в рамках уравнения диффузии для бинарной смеси газов ( $\text{CH}_4\text{--Ar}$ ,  $\text{CO}_2\text{--Ar}$  и т.д.), которое решается в линейной постановке, т. е. без учета влияния диффузии на распределение параметров течения. Для приближенного учета влияния химических реакций в уравнение диффузии добавляется источниковый член, обеспечивающий заданное распределение концентрации рассматриваемого компонента в плоском невозмущенном пламени. Установлено, что расчетные значения концентраций в центре отверстия зонда характеризуются наличием сдвига вниз по потоку относительно значений в невозмущенном пламени, что согласуется с результатами измерений, хотя измеренные значения сдвига заметно превышают расчетные.

При изучении кинетики и механизма химических реакций в водородно-кислородных и углеводородно-кислородных пламенах, стабилизиро-

ванных на горелках, в течение многих лет используется подход, позволяющий учесть тепловые возмущения пламени зондом при зондовом масс-спектрометрическом изучении структуры пламени. Он заключается в том, что при моделировании структуры пламени используется профиль температуры в пламени, измеренный микротермопарой, спай которой располагается вблизи зонда. Критерием правильности выбранного механизма химических реакций в пламени при моделировании считается согласие результатов эксперимента по изучению структуры пламени с результатами моделирования. Этот подход с успехом применялся для исследования пламен АДНА [50].

Толщина стенок зонда играет очень важную роль. Необходимо разработать технологию производства тонкостенных зондов, которые бы не разрушались, по меньшей мере, при перепаде давления в одну атмосферу. В работе [51] использовался кварцевый конус с толщиной стенки в 1 мм, и было обнаружено значительное тепловое возмущение пламени таким конусом. В работе [52] использовался кварцевый “звуковой” зонд с толщиной стенки при вершине в 0.1 мм и диаметром отверстия в 0.2 мм. Значительных возмущений разреженного пламени “звуковым” зондом с тонкими стенками не наблюдалось. Температурные профили в “возмущенном” и невозмущенном пламенах совпали друг с другом.

Имеются косвенные данные о том, что с ростом скорости потока (скорости распространения пламени) возмущения пламени зондом уменьшаются. Поэтому можно ожидать, что для пламен ЭМ, имеющих скорости потоков, как правило, выше таковых для газовых пламен, эти возмущения будут значительно меньше, чем для газовых пламен.

Серьезной проблемой при изучении химической структуры пламени ЭМ является узость зон, прилегающих к поверхности горения и определяющих тепловой поток в к-фазу. Характерная ширина приповерхностных зон пламени ЭМ составляет максимально  $\sim 100$  мкм и уменьшается с ростом давления. Пространственное разрешение существующих методов, используемых при исследовании химической структуры пламени (как спектроскопических, так и зондовых), в лучшем случае сопоставимо с характерной шириной приповерхностных зон пламени. Поэтому в настоящее время точность определения концентраций продуктов и особенно их градиентов вблизи поверхности горения оставляет желать лучшего.

## 2.5. Микротермопарная методика

Обычно пламена ЭМ характеризуются высокой температурой и большими температурными градиентами. Профиль температуры является

важной характеристикой пламени. Применение микротермопарного метода для измерения температуры в газовых пламенах рассмотрено в работе [53]. Большое количество работ по развитию, обоснованию и систематическому применению метода измерения профилей температуры в волне горения ЭМ с помощью микротермопар было проведено Зениным [54]. Этот метод применяется на протяжении многих десятков лет для исследования тепловой структуры в волне горения твердых топлив [55–62].

Метод позволяет получить некоторые важные характеристики волны горения ЭМ, такие как распределение температуры в волне горения, температура поверхности горения, количество выделившегося в конденсированной фазе тепла (тепловыделение), скорость тепловыделения в газовой фазе, тепловой поток из газовой фазы в конденсированную. Микротермопарный метод позволяет проводить измерения тепловой структуры пламен ЭМ в области высоких давлений при использовании тонких термопар. Однако при этом ширина зоны горения должна быть намного больше характерных размеров термопары и неровностей на поверхности горения.

Для измерения температуры в волне горения ЭМ чаще всего используются вольфрам-рениевые (WRe(5%)–WRe(20%)) и платино-родиевые (Pt–PtRh(10%)) термопары. В наших работах температурные профили в волне горения измерялись двумя способами. Первый способ связан с использованием П-образных, ленточных термопар, запрессованных в образец и изготовленных путем прокатывания проволоки диаметром 15 и 50 мкм. Термопары имели толщину  $h \sim 6$  и 15 мкм и длину плеч  $l = 1.2$  и 3.0 мм соответственно. Отношение  $l/h$  в наших экспериментах составляло  $\sim 200$ . Расчеты, проведенные в работе [54], показывают, что при таком отношении  $l/h$  ошибка температурных измерений, связанная с потерями тепла, уходящего в концы термопары, не превышает 2%. Этот способ позволяет получить распределение температуры как в газовой, так и конденсированной фазах. Использовался также другой способ – метод “движущейся термопары”. В этом случае термопара диаметром 20, 30, 50 или 100 мкм устанавливается в газовой фазе на некотором расстоянии от поверхности образца, и сканирование тепловой структуры пламени происходит при перемещении образца навстречу термопаре со скоростью, превышающей скорость горения. Во всех случаях температура, измеренная термопарой, корректировалась с учетом тепловых потерь термопарой вследствие излучения. Для устранения эффекта завышения температуры в результате рекомбинации атомов и радикалов на поверхности термопары на нее наносят различные покрытия. В наших работах в тех случаях, когда это было необходимо, было использовано анти-

каталитическое покрытие Ceramobond 569 [63]. Также была разработана электронная система стабилизации поверхности горения ЭМ с помощью микротермопар, которая описана в работе [18].

При использовании микротермопарного метода необходимо учитывать следующие факторы, влияющие на точность измерения распределения температуры: инерционность термопары; прилипание термопары к расплавленному жидкому слою на поверхности горения; тепловые потери от спая термопары в концы, связанные с формой термопары; пространственное перемещение термопары под действием потока продуктов сгорания; потери тепла вследствие излучения; каталитические реакции на поверхности термопары. В связи с этим предъявляются строгие требования к характеристикам термопары (толщине, форме, соотношению длины плеча к ее толщине, покрытию термопары и т.д.). Соблюдение этих требований позволяет минимизировать влияние ряда факторов на точность показаний термопары. Однако полученный в эксперименте температурный профиль все равно требует корректировки для восстановления “истинного” распределения температуры.

При использовании П-образных термопар важно, чтобы при запрессовке в образец плечи термопары были параллельны поверхности горения. Необходимо также контролировать выход термопары из образца с помощью видеосъемки, синхронизированной с измерением ЭДС термопары, как это было сделано в работе [64] при измерении температуры поверхности горения. Особенно это важно для случаев, когда поверхность горения жидкая, так как спай термопары может прилипнуть к ней, некоторое время удерживаться на поверхности горения, а затем резко выбрасываться в газовую фазу [65]. Это может привести к некорректному измерению температурного профиля вблизи поверхности горения и ошибочным выводам, следующим из результатов его обработки.

Термопара также нарушает локально профиль скорости потока в пламени, так что возникает тенденция измерять температуру вниз по потоку от кажущегося положения термопары. Таким образом, линии равных концентраций вблизи термопары сдвинуты вверх по потоку относительно невозмущенной области. След смещения, обусловленный термопарой, оценен в 4–5 диаметров спая термопары вниз по потоку [66].

Степень обоснованности применения микротермопарного метода для измерения температурных профилей при высоких давлениях (более 10 атм) в последнее время стала предметом острой дискуссии [67], посвященной фундаментальному вопросу теории горения конденсированных систем о ве-



дущей зоне в волне горения (в к-фазе или газовой фазе), определяющей скорость горения ЭМ.

### 3. МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПЛАМЕН ЭМ

Примерно 15–20 лет назад (1986 г.) в США была разработана компьютерная программа CHEMKIN/PREMIX [68], которая установила стандартную форму для решения уравнений сохранения вещества и энергии в одномерном потоке многокомпонентного газа со множеством элементарных реакций в газовой фазе. В настоящее время этой программой пользуются во всем мире. Ее используют также для расчета скорости горения и структуры пламени КС. В России альтернативная программа для моделирования структуры пламен КС была разработана Ермолиным [69].

Для развития новых и проверки существующих моделей горения ЭМ, в основе которых лежит детальный химический механизм, необходима обширная база экспериментальных данных, включающая химическую структуру пламени. Обзор современных модельных представлений о горении ЭМ представлен в работе [70]. За последние 10 лет проведено большое количество модельных расчетов (базирующихся на детальном кинетическом механизме) процесса горения ряда монотоплив. Такими монотопливами, поддерживающими самостоятельное горение, являются гексоген, октоген, ПХА, АДНА. Эти ЭМ разлагаются и испаряются (газифицируются) с образованием полупродуктов, которые затем реагируют в газовой фазе с выделением тепла, образуя пламена, которые контролируют процессы горения топлив. За последние два десятилетия достигнут большой прогресс в разработке механизмов реакций и методологии получения кинетических данных.

Горение монотоплива может быть разделено на три области: конденсированная фаза, газожидкостная двухфазная область и газовая область. Монотоплива могут сублимироваться (или испаряться) и разлагаться. Двухфазная (расплавленная) область состоит из жидких и газообразных веществ, образованных в результате плавления и/или разложения твердой и жидкой фаз. Точное разделение двухфазной и газовой областей (т.е. “поверхность горения”) определено нечетко из-за химических реакций, пузырей и конденсированного материала, уносимого с поверхности. В газовой области монотоплива пламя является предварительно перемешанным. В газовой фазе пламени протекают элементарные реакции с участием молекул, атомов и свободных радикалов.

Предельно сложно исследовать гетерогенные топлива, которые содержат множество компонентов. В этом случае добавляются новые наборы реакций. Становится важным понимание гео-

метрических параметров топлива и их влияния на горение. Сравнительно недавно были предприняты попытки, связанные с разработкой и использованием различных численных моделей для описания эффектов расположения компонентов в смесевых топливах [71, 72]. Эти модели развиваются на различных уровнях сложности – от одномерных до многомерных, на базе глобальных или полуглобальных газофазных кинетических механизмов (вплоть до детальных механизмов реакций).

В настоящее время детальные кинетические механизмы для монотоплив и включающих их смесевых составов содержат до 500 элементарных реакций для 76 компонентов [70] и удовлетворительно описывают большинство пламен модельных топлив.

Построение моделей горения ЭМ на молекулярном уровне – основная задача фундаментальных исследований процесса их горения. Такие модели служат для познания механизма горения ЭМ, являющегося сложным многостадийным физико-химическим процессом. Однако по этим вопросам (механизмам, моделям горения) ни в мировой, ни в отечественной литературе нет устоявшихся точек зрения, о чем свидетельствует упомянутая выше дискуссия [67]. Идет накопление знаний, экспериментальных фактов, проводится их проверка путем сопоставления результатов эксперимента и моделирования. Знание механизма горения на молекулярном уровне позволяет путем расчетов предсказать, с какой скоростью будет гореть топливо в тех или иных условиях, каковы температура и состав продуктов горения. Для горения газов это в значительно большей степени решенная проблема, чем для горения ЭМ. Основная проблема для газовых пламен – неполное знание механизма и кинетики газофазных реакций. В случае ЭМ помимо этой проблемы добавляется практически полное отсутствие знания кинетики и механизма химических реакций в к-фазе в условиях их горения. Поэтому современные модели горения ЭМ еще далеки от того, чтобы предсказывать характеристики их горения – скорость горения и ее зависимость от давления даже для простых модельных составов.

Для построения модели горения ЭМ необходимо знание механизма и кинетики реакций не только в пламени, но также и в к-фазе. Однако кинетика химических реакций разложения ЭМ в условиях горения никем не изучена. Из-за отсутствия данных по кинетике разложения ЭМ в условиях, близких к условиям в волне их горения (высокие температуры, времена реакций менее 0.001 с и др.), в модель горения часто закладывают либо гипотетические данные о кинетике и механизме реакций – порядок реакции, константы скорости, либо данные, полученные в условиях, далеких от условий горения (низкие температуры, времена

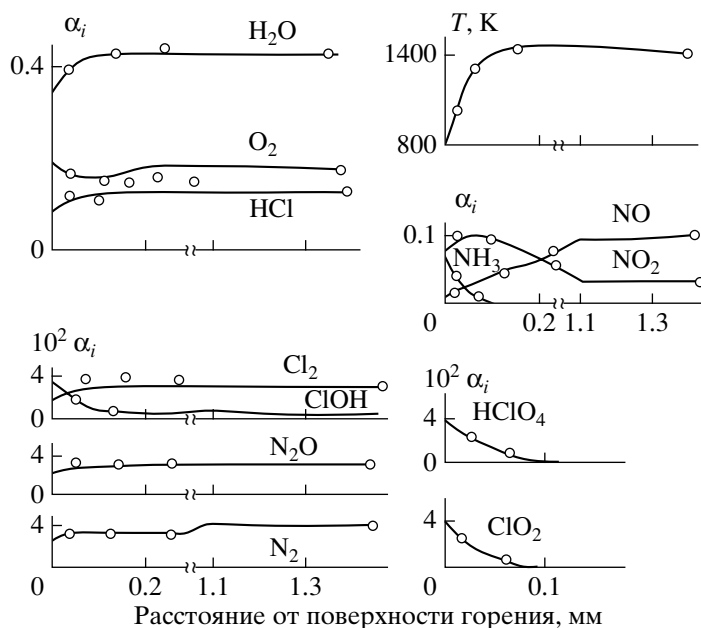


Рис. 2. Структура пламени ПХА (точки – эксперимент, линии – расчет),  $\alpha_i$  – мольная доля.

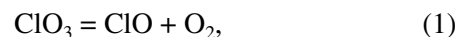
реакций, протекающих за минуты или часы, давление – 1 атм). В ряде работ используют данные по пиролизу ЭМ. Однако эти данные также ненадежны. Показано, что экстраполяция имеющихся данных к условиям горения приводит к большим ошибкам, недопустимым при предсказании скорости горения.

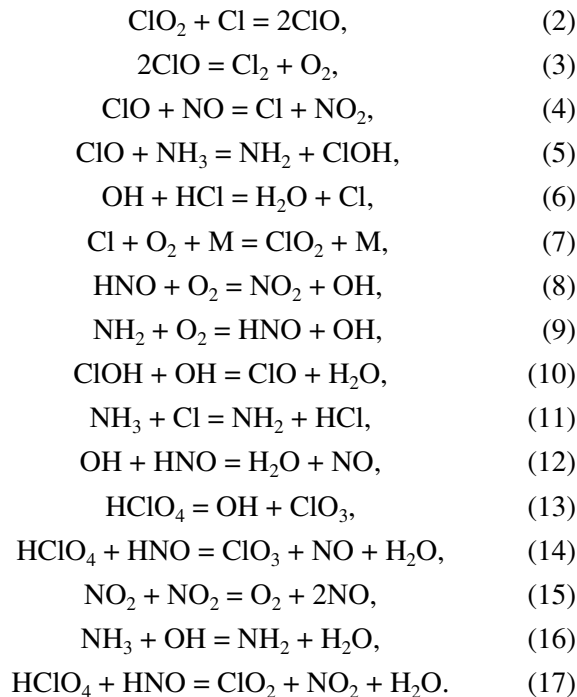
#### 4. МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ И СТРУКТУРА ПЛАМЕНИ ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ И МОДЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ НА ЕГО ОСНОВЕ

Исследования химии горения монотоплив, таких как ПХА, гексоген и АДНА, были выполнены наиболее подробно. Эти вещества имеют простую химическую структуру, поэтому являются хорошими модельными объектами для изучения механизма горения. Они также являются широко используемыми компонентами в смесевых твердых топливах, поэтому знание механизмов их горения очень важно для развития моделей горения этих топлив.

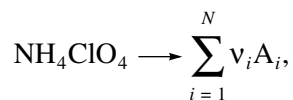
Исследования пламени ПХА, предварительно нагретого до 533 К, проводились при 0.6 и 1 атм с использованием МЗМ [73, 74] и МПМС [19]. В экспериментах с использованием зондовой МПМС в пламени ПХА при давлении 1 атм были обнаружены аммиак и хлорная кислота (массовые пики с  $m/e = 83$  и 100). Эти измерения являются экспериментальным подтверждением гипотезы о том, что хлорная кислота и аммиак – основные продукты газификации ПХА в волне горения и играют ключевую роль в механизме горения ПХА. Этот результат положен в основу совре-

менных моделей горения ПХА. Анализ масс-спектров показал, что двуокись хлора и осколочный ион хлорной кислоты дают вклад в массовый пик с  $m/e = 67$ . Оценка методом МПМС показала, что на расстоянии  $\sim 50$  мкм от поверхности горения вклад хлорной кислоты в интенсивность массового пика с  $m/e = 67$  составляет около 50%. Таким образом, было показано, что вблизи поверхности горения концентрации  $\text{HClO}_4$  и  $\text{ClO}_2$  приблизительно равны. Следовательно, в случае МЗМ, можно предположить, что половина интенсивности массового пика 67 является вкладом диоксида хлора в пламени, а другая половина получена вследствие гетерогенного каталитического разложения хлорной кислоты на стенках зонда. Концентрации веществ как в случае применения МЗМ, так и МПМС определялись с использованием измеренных калибровочных коэффициентов индивидуальных веществ и интенсивностей массовых пиков. Профили концентраций веществ и температуры в зависимости от расстояния от поверхности горения представлены на рис. 2. Анализ профилей концентраций, полученных в пламени ПХА, показал наличие двухзонной структуры: в узкой ( $\sim 0.1$  мм) зоне концентрации  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HClO}_4$  и  $\text{ClO}_2$  падают, а концентрация  $\text{NO}_2$  увеличивается; в следующей, широкой зоне ( $\sim 1.5$  мм) концентрация  $\text{NO}_2$  падает, а концентрации  $\text{NO}$  и  $\text{O}_2$  увеличиваются. На рис. 2 также представлены результаты моделирования структуры этого пламени (линии) [75, 76], выполненные с использованием механизма, включающего 80 реакций. Сокращенный механизм представлен ниже:





Удовлетворительное согласие между результатами расчета и эксперимента указывает на правильность предполагаемого механизма. Из профилей концентраций в [77] рассчитаны стехиометрические коэффициенты  $v_i$  одноступенчатой брутто-реакции разложения ПХА на газообразные компоненты  $A_i$ :



где  $v_i = M_0(m y_i + I_i)/m$  – отношение потока компонента на поверхности горения к потоку ПХА,  $M_0$  – молекулярная масса ПХА,  $m$  – массовая скорость его горения,  $y_i$  и  $I_i$  – концентрация и диффузионный поток  $i$ -й компоненты. Результаты расчета показывают, что в условиях описанного эксперимента 20–30% ПХА разлагается в к-фазе до конечных продуктов ( $\text{HCl}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$  и др.), а 70–80% – до полупродуктов ( $\text{ClO}_2$ ,  $\text{ClOH}$ ) и продуктов диссоциативной сублимации ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ ), дальнейшие реакции между которыми протекают в пламени. Таким образом, впервые прямыми экспериментами подтверждена гипотеза о ключевой роли реакций  $\text{HClO}_4$ , положенная в основу современных представлений о механизме горения ПХА. Полученные результаты были использованы для моделирования горения ПХА [78–82]. В более поздней работе автором работы [78] механизм реакций в пламени ПХА был откорректирован путем изменения констант скорости некоторых ключевых реакций. Однако эти изменения не нашли в дальнейшем подтверждения. Это, например, касается ключевой реакции  $\text{NH}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{HNO} + \text{OH}$ , для энергии активации которой было принято зна-

чение  $E = 0$ , тогда как, согласно данным [83], энергия активации этой реакции равна 33.7 ккал/моль, что также оценено и используется в известном механизме Коннова [84]. Это также касается предложенного в [78] пути в ключевой реакции  $\text{NH}_2 + \text{NO}_2 = 2\text{HNO}$ , отвергнутого Pincic et al. [85], которые на основании расчетов Lin [86] предложили другой путь:  $\text{NH}_2 + \text{NO}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{NO} + \text{NO}$ . Недавно Лин с соавт. [87] методом *ab initio* рассчитал константы скорости реакции мономолекулярного разложения хлорной кислоты на  $\text{OH} + \text{ClO}_3$ , ее реакции с  $\text{ClO}_x$ , реакции  $\text{OH}$  с  $\text{ClO}$ , а также ряда других реакций радикалов с молекулами в системе  $\text{HClO}_4\text{--NH}_3$ . Это позволит в будущем уточнить кинетическую модель химических реакций в пламени ПХА.

Исследование структуры пламени смесевых топлив на основе ПХА (с размером частиц менее 50 мкм) и ПБК (полибутадиеновый каучук) было выполнено при субатмосферных давлениях с помощью МЗМ и моделирования [88–91]. В зоне пламени было обнаружено восемнадцать веществ:  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{C}_4\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{HClO}_4$ . Массовые пики 83 и 100 не были зарегистрированы, однако концентрация  $\text{HClO}_4$  была определена таким же образом, как и в пламени чистого ПХА. На рис. 3 показаны экспериментально полученные профили концентраций веществ и температуры в пламени модельной смеси ПХА/ПБК (84/16) при 0.08 атм. Кинетическая модель содержала 58 реакций для 35 веществ. Было получено удовлетворительное согласие между экспериментальными и расчетными данными. Реакции окисления аммиака и продуктов разложения ПБК продуктами разложения хлорной кислоты ( $\text{ClO}_2$ ,  $\text{ClOH}$ ,  $\text{ClO}$  и т.д.) являются основными реакциями в пламени смесевых топлив на основе ПХА и ПБК. На рис. 4 представлена схема химических превращений в пламени модельного топлива ПХА/ПБК.

Анализ данных структуры пламени модельного смесевых топлив на основе ПХА и ПБК (особенно богатых смесей) при низком давлении показывает, что окисление продуктов разложения углеводородного связующего происходит в пламени намного быстрее, чем окисление аммиака. Полученные данные были использованы для развития модели горения гомогенизированных смесевых топлив на основе ПХА [92]. Исследования структуры пламени слоевых систем типа “сэндвич”, состоящих из чередующихся слоев ПХА и отвержденной смеси мелкодисперсного ПХА с полибутадиеновой связкой (“базовый” слой), были выполнены в работах [93–95]. Были измерены профили концентраций 17 веществ и температуры в трех поперечных сечениях, соответствующих середине слоя ПХА, середине “базового” слоя и границе раздела слоев. Гипотезы, предполагающие существование трех типов пламен на

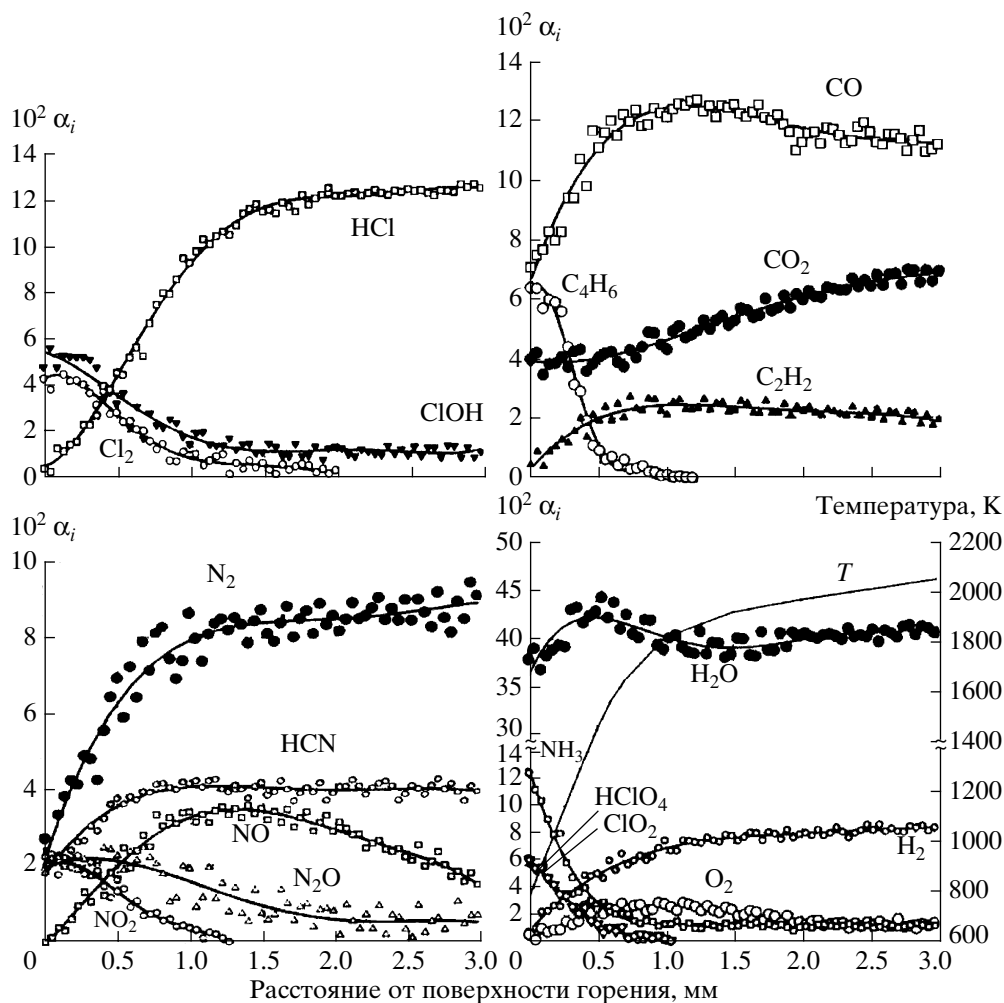


Рис. 3. Структура пламени ПХА/ПБК (84/16) при 0.08 атм.

границе частицы ПХА и связки в смесевом топливе, были проверены и подтверждены экспериментально. Было получено, что поток горючих веществ на поверхности горения ПХА направлен к поверхности горения. Это означает, что на поверхности горения ПХА может иметь место его реакция с этими горючими веществами. Было выполнено также моделирование структуры пламени описанной выше слоевой системы [95].

Зажигание псевдотоплив ПХА/ПБК и ПХА/ПММА и переход в горение под действием излучения  $\text{CO}_2$ -лазера было исследовано при давлении 0.1 МПа в аргоне методом МПМС [25]. Начальное расстояние между отверстием зонда и поверхностью топлива было примерно равно 0.1–0.15 мм. При зажигании и горении были обнаружены хлорная кислота и аммиак, являющиеся ключевыми веществами при газификации топлива. Кроме того, были измерены зависимости интенсивностей массовых пиков продуктов газификации от времени при зажигании и при горении. В некоторых экспериментах были получены данные по составу продуктов га-

зификации при зажигании с одновременным изменением температуры вблизи поверхности горения.

## 5. СТРУКТУРА ПЛАМЕНИ ГЕКСОГЕНА И ОКТОГЕНА

Гексоген и октоген – это энергетические материалы из класса циклических нитраминов. Общую формулу для гексогена и октогена можно представить в виде  $(\text{H}_2\text{CNNO}_2)_n$ , где  $n = 3$  для гексогена и 4 для октогена. Молекулы гексогена и октогена очень похожи, поэтому эти ЭМ имеют очень близкие характеристики горения. Гексоген и октоген представляют собой монотоплива с небольшим отрицательным кислородным балансом, что приводит к высокой адиабатической температуре пламени (~3000 К). Отрицательный кислородный баланс означает, что имеющегося кислорода в молекулах гексогена и октогена не хватает на то, чтобы окислить весь углерод и водород до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  соответственно. Это приводит к наличию в конечной зоне пламени высоких концентраций продуктов неполного окисления ( $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ ). Термо-

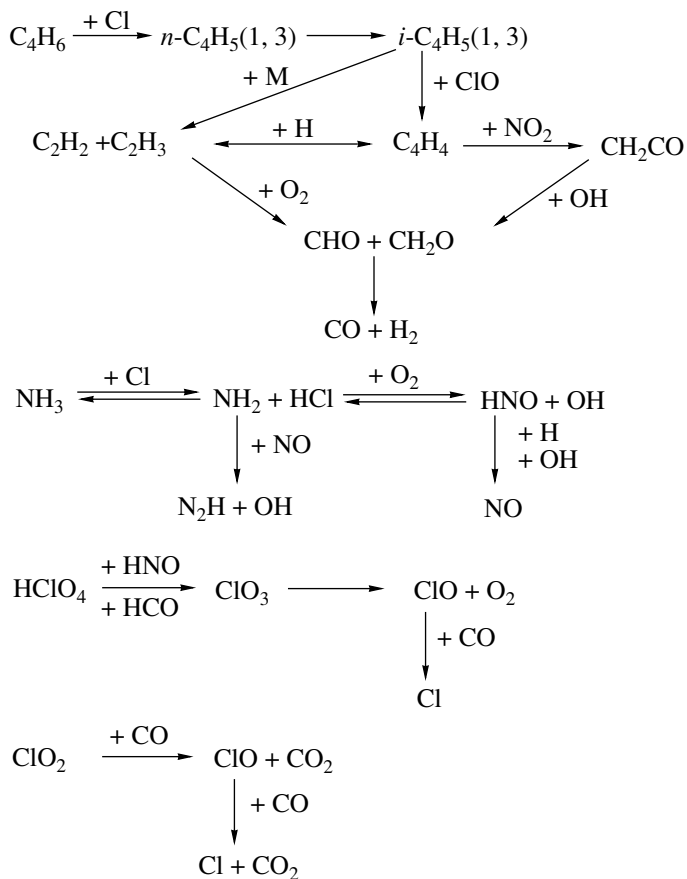


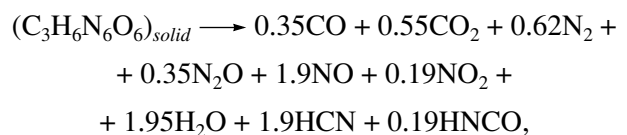
Рис. 4. Схема химических превращений, происходящих в пламени ПХА/ПБК.

динамический расчет показывает, что основными конечными продуктами горения гексогена и октогена являются  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}_2$ . Из-за высокой адиабатической температуры пламени в равновесных продуктах присутствует также большое количество радикалов (в основном  $\text{H}$  и  $\text{OH}$ ).

Изучению характеристик горения гексогена и октогена посвящено очень большое количество экспериментальных и теоретических исследований. Ранее обзор экспериментальных и теоретических данных по горению циклических нитраминнов был проделан в работе [96]. Экспериментальные исследования химической структуры пламени проводились при различных давлениях (от 0.2 до 2 атм) в условиях самоподдерживающегося горения и под действием лазерного излучения [4, 14, 23, 36, 97–101]. Для изучения химической структуры пламени гексогена и октогена использовалась зондовая масс-спектрометрия, а также такие оптические методы, как ПЛИФ и спектроскопия поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях.

Экспериментальное изучение структуры пламени гексогена и октогена при самоподдерживающемся горении представляет собой непростую

задачу. Это связано с высокой конечной температурой пламени, а также с достаточно узкими зонами пламени: при давлении в 1 атм ширина зоны пламени циклических нитраминнов составляет всего ~1–1.5 мм. В работе [97] было проведено исследование структуры пламени октогена при давлении в 1 атм методом молекулярно-пучковой зондовой масс-спектрометрии. Результаты данной работы показали, что в пламени октогена явно выделяются две реакционные зоны. Первая, приповерхностная (темная) зона пламени в основном связана с реакцией между  $\text{CH}_2\text{O}$  и  $\text{NO}_2$  с образованием  $\text{NO}$  и  $\text{HCN}$ . Во второй (светящейся) зоне пламени протекает реакция окисления цианистого водорода окисью азота с образованием  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$ . Экспериментальные данные по структуре пламени октогена, полученные в работе [97], были использованы для проверки модели горения октогена [102]. При исследовании структуры пламени гексогена при давлении в 0.5 атм [36] также было показано, что в высокотемпературной (светящейся) зоне пламени ключевыми веществами являются  $\text{NO}$  и  $\text{HCN}$ , а основная реакция – реакция  $\text{HCN} + \text{NO}$ . Данные о профилях концентраций компонентов в пламени гексогена были использованы для определения брутто-уравнения суммарной реакции, в которую включены последовательно реакция газификации гексогена в волне горения и реакция между продуктами газификации в узкой зоне холодного пламени, прилегающей к поверхности горения. Предполагаемая узкая зона не могла быть разрешена с помощью использованного зонда. По экспериментальным данным было получено уравнение суммарной реакции газификации гексогена и реакции в узкой зоне, прилегающей к поверхности горения:



которому соответствует тепловой эффект  $Q \approx 400$  кал/г. В результате сопоставления этой величины с тепловым эффектом реакции в к-фазе:  $Q_c = C_p (T_s - T_0) < 140$  кал/г, найденным в предположении отсутствия узкой зоны и с использованием данных по температуре поверхности ( $T_s$ ), получено доказательство существования узкой зоны. Полученные в работе [36] данные были использованы для развития и обоснования детального механизма реакций при горении [103–108]. В последующих экспериментальных исследованиях структуры пламени гексогена и октогена при горении под действием лазерного излучения [23, 98], проведенных при различных давлениях, были получены аналогичные результаты для высокотемпературной зоны пламени. Что касается первой (низкотемпературной) зоны пламени, то при исследовании горения октогена под действием ла-

зерного излучения при давлении в 1 атм [98] также было получено, что вблизи поверхности горения ключевую роль играет реакция окисления формальдегида двуокисью азота. В случае горения гексогена под действием лазерного излучения при давлении 1 атм [23] в этой зоне также происходит расходование  $\text{NO}_2$  и  $\text{CH}_2\text{O}$ , но концентрация  $\text{CH}_2\text{O}$  вблизи поверхности горения значительно ниже, чем в случае октогена [98].

При самоподдерживающемся горении слоевых систем на основе октогена [4, 93, 94] также была обнаружена двухзонная структура пламени, аналогичная наблюдаемой при горении чистого октогена.

До недавнего времени одним из самых главных вопросов, касающихся структуры пламени циклических нитрамин, оставался вопрос, связанный с существованием паров нитрамин и, соответственно, зоны их распада в газовой фазе, вблизи поверхности горения. Предположение о существовании такой зоны было сделано уже в одной из первых моделей горения циклических нитрамин [109]. Тем не менее экспериментального подтверждения этого предположения долго не удавалось получить. Отсутствие паров циклических нитрамин при горении под действием лазерного излучения по результатам зондовых измерений [23, 98], 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 с  $m/e = 75$ , характерный для паров циклических нитрамин, был зарегистрирован еще в работе [97], однако в то время не удалось отличить пары нитрамина, существующие в газовой фазе, от жидкого нитрамина, засасывающегося в зонд (при касании зондом поверхности горения) и превращающегося в процессе отбора в пары. В работах [99, 100] удалось решить эту проблему: синхронизация молекулярно-пучковых масс-спектрометрических зондовых измерений с видеосъемкой зонда и поверхности горения позволили определить масс-спектр в момент касания поверхности горения зондом при зондировании пламени гексогена при его самоподдерживающемся горении при давлении в 1 атм. С использованием результатов калибровочных экспериментов по парам гексогена был получен концентрационный профиль для паров гексогена ( $\text{RDX}_v$ ) в пламени, который представлен на рис. 5. На этом же рисунке представлены профили концентраций еще 10 продуктов:  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ . Продукты горения отбирались из пламени с помощью алюминиевого “звукового” зонда с оксидированной поверхностью. Толщина стенок зонда, так же как и диаметр входного отверстия, составляла  $\sim 70$  мкм. Структура пламени гексогена, представленная на рис. 5, была опреде-

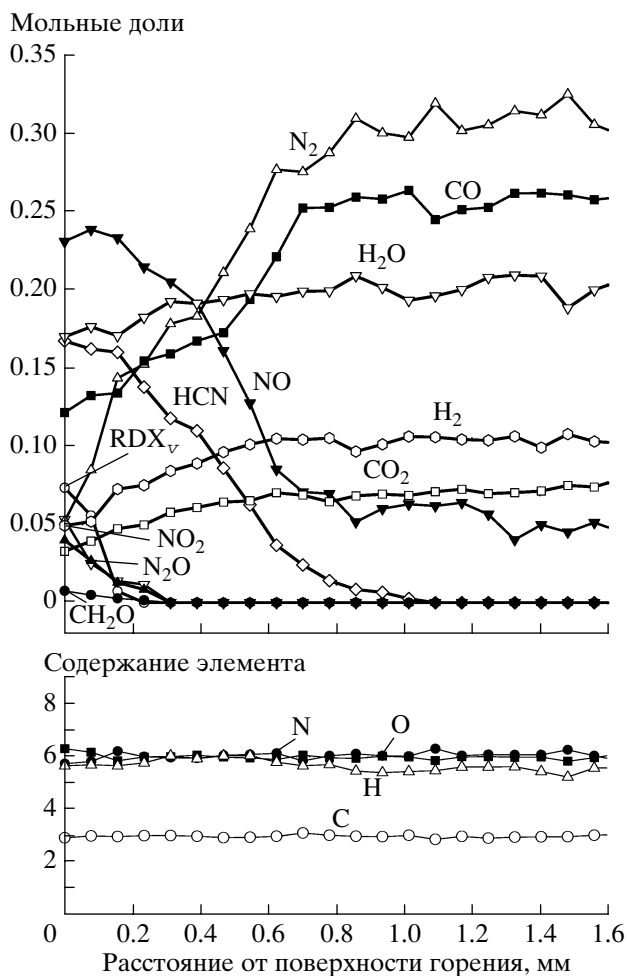


Рис. 5. Структура пламени гексогена при давлении в 1 атм.

лена без учета профилей слабоинтенсивных массовых пиков с  $m/e = 42$  и  $43$ , которые могут быть приписаны молекулам  $\text{HNCO}$  или  $\text{HCNO}$ . Ширина зоны расходования паров гексогена составляет  $\sim 0.15$  мм. Зона реагирования  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$  и  $\text{NO}_2$  несколько шире зоны расходования паров гексогена и составляет  $\sim 0.3$  мм. Следующей зоной является зона окисления  $\text{HCN}$  окисью азота с образованием конечных продуктов. Ширина зоны полного расходования  $\text{HCN}$  составляет  $\sim 1$  мм. Полное расходование  $\text{NO}$  не происходит даже на расстоянии  $\sim 2$  мм. За исключением концентрации  $\text{NO}$ , состав конечных продуктов горения ( $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ) близок к термодинамически равновесному. Высокая концентрация  $\text{NO}$  в конечных продуктах сгорания свидетельствует о неполноте сгорания. На рис. 5 также представлены профили содержания элементов в пламени гексогена. Видно, что содержание элементов, рассчитанное без учета диффузионных потоков продуктов, с очень хорошей точностью совпадает с исходным содер-

жанием элементов в молекуле гексогена ( $C_3H_6N_6O_6$ ) по всей ширине зоны пламени.

Основные продукты, найденные при горении гексогена [23] под действием лазерного излучения, следующие:  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $HCN$ ,  $CH_2O$ ,  $N_2$ ,  $CO$ ,  $NO$ ,  $N_2O$ ,  $CO_2$ ,  $NO_2$ . Видно, что это те же самые продукты (за исключением паров гексогена, не обнаруженных в силу ограничений микрозондовой методики), которые были найдены при самоподдерживающемся горении гексогена [99, 100]. Ранее уже упоминалось, что при самоподдерживающемся горении и горении под действием лазерного излучения в пламени нитраминол одни и те же реакции играют ключевую роль как вблизи поверхности горения, так и в высокотемпературной зоне пламени. Таким образом, химические механизмы горения в пламени нитраминол при самоподдерживающемся горении и горении под действием лазерного излучения очень близки. Однако горение циклических нитраминол под действием лазерного излучения характеризуется рядом особенностей, отличающих его от самоподдерживающегося горения. Вследствие наличия дополнительного потока тепла, направленного к поверхности горения, происходит значительное увеличение скорости горения [23, 98]. Если скорость самоподдерживающегося горения октогена при давлении в 1 атм составляет 0.45 мм/с [97], то при наличии лазерного излучения с плотностью 100 и 300 Вт/см<sup>2</sup> она увеличивается до 0.9 и 1.2 мм/с соответственно [98]. В случае гексогена это увеличение скорости горения еще более сильное [23]. Прямое следствие более высокой скорости горения – более широкие зоны пламени при горении под действием лазерного излучения. В случае октогена [98] зона расходования  $NO_2$  и  $CH_2O$  более чем в 4 раза шире, чем при самоподдерживающемся горении [97]. Кроме того, при горении циклических нитраминол под действием лазерного излучения две реакционные зоны, как правило, разделены достаточно протяженной индукционной зоной, в которой концентрации продуктов горения изменяются слабо [23, 98]. В случае горения октогена под действием лазерного излучения с плотностью 300 Вт/см<sup>2</sup> при давлении в 1 атм ширина индукционной зоны составила ~1.5 мм [98]. Визуально добавление потока лазерного излучения, направленного на поверхность горения, проявляется в возникновении темной зоны, отделяющей светящуюся зону пламени от поверхности горения [14].

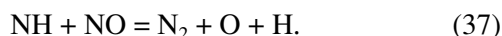
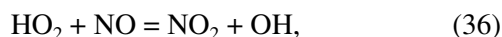
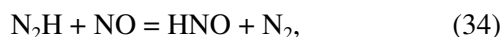
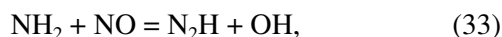
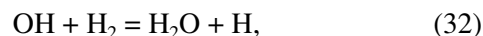
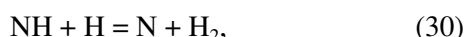
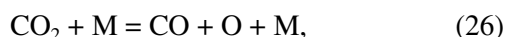
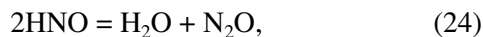
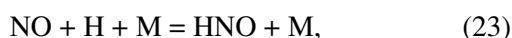
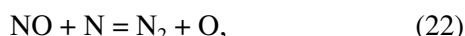
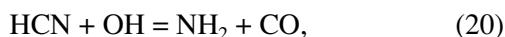
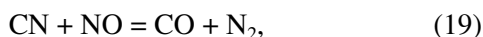
В атмосферных пламенах гексогена спектроскопическими методами были измерены профили концентраций  $OH$ ,  $NO$ ,  $NH$ ,  $CN$  [10, 14, 110, 111] (как при самоподдерживающемся горении, так и при горении под действием лазерного излучения) и профиль концентрации  $NO_2$  [10, 14, 111] (при горении под действием лазерного излучения). В работе [110] было показано, что концентрации радикала  $OH$  в конечных продуктах пламени гексо-

гена при самоподдерживающемся горении, измеренные при давлениях в 1 и 2 атм, близки к равновесным концентрациям при этих условиях. Использование спектроскопических методов для изучения структуры пламени энергетических материалов позволяет измерить профили концентраций ряда радикалов (играющих важную роль в пламени), которые не удается зарегистрировать с помощью зондовой масс-спектрометрии. Таким образом, информация, получаемая с помощью разных методов, позволяет составить более полное представление о процессах, протекающих в пламени. Стоит отметить, что профиль концентрации  $NO$  в пламени гексогена при давлении в 1 атм измерялся как с помощью метода молекулярно-пучковой зондовой масс-спектрометрии [99, 100], так и с помощью оптической спектроскопии [110]. Сравнение показало, что эти два профиля хорошо согласуются между собой.

Высокая конечная температура и узкая зона пламени, характеризующие самоподдерживающееся горение циклических нитраминол, значительно затрудняют проведение термпарных исследований. Тем не менее в работе [59] удалось с помощью ленточных  $WRe(5\%)$ – $WRe(20\%)$  термопар толщиной 3–5 мкм получить температурные профили в волне горения гексогена и октогена при различных давлениях: от 1 до 70 атм в случае октогена и от 1 до 90 атм в случае гексогена. Автор работы [59] не упоминает о сложностях получения температурных профилей, однако в этой работе профили представлены только вблизи поверхности горения – до расстояния 0.3 мм от нее. Согласно данным работы [59], с ростом давления увеличивается конечная температура пламени, однако адиабатическая температура пламени не достигается даже при высоких давлениях. Температурный профиль в пламени гексогена при атмосферном давлении измерялся также авторами работ [14, 110]. В работе [14] тепловая структура пламени вблизи поверхности горения (до 0.3 мм от поверхности горения) изучалась с помощью тонких (5-микронных) термопар, а в высокотемпературной области – по спектрам радикала  $OH$ . Проведенное в [110] сравнение данных работ [14, 59], полученных вблизи поверхности горения, показывает, что они согласуются с хорошей точностью. Значение конечной температуры пламени, измеренное в [14], составляет ~2800 К. Это значение значительно выше полученного в работе [59] и составляющего всего 1973 К. В работе [110] по спектрам радикала  $OH$  были получены данные для конечной температуры пламени гексогена при давлении в 1 и 2 атм, и данные, полученные при 1 атм, оказались близки к данным работы [14].

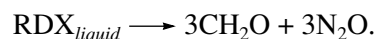
Создание детального механизма реакций, протекающих в пламени ЭМ, необходимо для улучшения нашего понимания механизма и химии горения ЭМ. Первая модель, рассматривающая де-

тальную кинетику химических реакций в пламени гексогена, была предложена в работе [103]. Она позволяла описывать только высокотемпературную зону пламени. Рассчитанные профили концентраций находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными при давлении в 0.5 атм [103]. Ниже представлены наиболее важные реакции в высокотемпературной зоне пламени гексогена, выбранные из полного механизма:

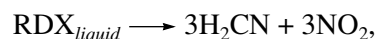


Более полный механизм химических реакций, включающий начальные реакции разложения паров гексогена, был предложен в работе [112]. Впоследствии механизм из работы [112] был дополнен и улучшен в работе [106]. Именно этот механизм газофазных реакций брался за основу при создании многих моделей горения гексогена [105, 113, 114]. В этих трех работах использовался один и тот же подход для описания волны горения гексогена. В волне горения было выделено три области: твердофазная, подповерхностная двухфазная (жидкость и газ) и газофазная. Для рассмотрения газовой фазы использовали слегка модифицированную программу PREMIX и уже упомянутый механизм химических реакций [106] (с небольшими изменениями). В твердой фазе химические реакции не рассматривались из-за низкой температуры и малых времен пребывания. Наибольшие различия связаны с подходом к описанию подповерхностной двухфазной области. Под-

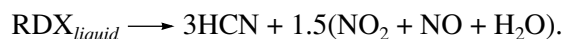
поверхностная двухфазная область начинается там, где плавится гексоген, что происходит при 478 К. Известно, что гексоген плавится с разложением, поэтому в моделях учитываются реакции разложения гексогена в жидкой фазе. Образующиеся при разложении газообразные продукты моделируются по-разному: в моделях из работ [105, 114] рассматриваются образование пузырьков и формирование двухфазной области, известной как пенный слой, а в модели из [113] считается, что эти газообразные продукты растворены в жидкости. Все три модели описывают разложение гексогена в конденсированной фазе, основываясь на работе [115]. Во всех моделях учитывались два возможных пути разложения гексогена в конденсированной фазе. В качестве первого пути разложения во всех моделях была выбрана реакция



В качестве второго пути в работах [113, 114] была выбрана реакция



а в работе [105] – реакция



Стоит упомянуть, что эти модели также имеют еще ряд других различий, рассмотрение которых, однако, выходит за рамки этого обзора. Несмотря на различия, эти модели [105, 113, 114] дают близкие результаты по скорости горения и структуре пламени гексогена.

Моделирование химических процессов в конденсированной фазе – самое слабое место этих моделей. Это связано с отсутствием достаточного количества надежных экспериментальных данных по кинетике и механизму реакций в конденсированной фазе в условиях, близких к условиям горения. Поэтому для описания химических процессов в конденсированной фазе используются брутто-уравнения реакции, основанные на результатах исследования термического разложения гексогена главным образом в условиях, далеких от условий горения. Причем чаще всего один или несколько кинетических параметров варьируются, чтобы добиться совпадения с экспериментальными данными по скорости горения. В работах [110, 116] была предложена альтернативная модель горения гексогена. В этой модели вместо того, чтобы рассматривать уравнения химических реакций в конденсированной фазе, предполагается состав продуктов этих реакций на поверхности горения. Проанализировав существующие на тот момент модели горения [105, 112–114], авторы работы [116] обнаружили, что согласно этим моделям большая часть гексогена испаряется, а не разлагается. Поэтому в своей модели они предположили, что в конденсированной фазе нет никаких хи-



Таблица 1. Концентрации продуктов (в мольных долях) горения топлив нитрамин/ГАП при давлении в 0.5 и 1 МПа вблизи поверхности горения (усредненные данные)

P, МПа	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	HCN	N <sub>2</sub>	CO	NO	CH <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O	HMX <sub>v</sub>	RDX <sub>v</sub>
	Октоген/ГАП											
0.5	0.04	0.14	0.13	0.12	0.02	0.12	0.06	0.03	0.11	0.04	0.18	–
1	0.12	0.16	0.12	0.09	0.12	0.08	0.04	0.02	0.05	0.04	0.17	–
	Гексоген/ГАП											
1	0.12	0.11	0.10	0.01	0.11	0.04	0.02	0	0.09	0.06	–	0.33

мических реакций и весь гексоген испаряется, переходя в газовую фазу в виде паров. В этой модели также используется так называемый закон пиролиза, связывающий массовую скорость горения с температурой поверхности. Для гексогена этот закон пиролиза был получен на основании экспериментальных данных работы [59]. Механизм газофазных химических реакций, термодинамические и транспортные данные были взяты из [105]. В результате было получено, что скорость горения и структура пламени гексогена, рассчитанные с помощью моделей из работ [116] и [105], совпадают с очень хорошей точностью.

Гексоген и октоген имеют очень близкие характеристики горения. Этот факт позволил на основе моделей горения для гексогена сравнительно легко создать модели горения для октогена [117, 118].

Сравнение с экспериментальными данными показывает, что в целом существующие на данный момент модели горения циклических нитрамин (гексогена и октогена) позволяют удовлетворительно описывать структуру пламени. Результаты расчетов во многих случаях позволяют по крайней мере качественно описывать основные особенности экспериментальных данных. Хорошее совпадение получено для концентрационных профилей большинства основных продуктов горения. Для достижения лучшего согласия необходимо дальнейшее улучшение моделей, заключающееся в более точном описании процессов, происходящих в конденсированной фазе, а также в уточнении констант скорости химических реакций в конденсированной и газовой фазах. А для этого необходимо большее количество экспериментальных данных как о структуре газофазного пламени (особенно вблизи поверхности горения), так и о процессах, протекающих в конденсированной фазе.

## 6. СТРУКТУРА ПЛАМЕНИ МОДЕЛЬНЫХ СМЕСЕВЫХ СОСТАВОВ НИТРАМИН/ГЛИЦИДИЛАЗИДПОЛИМЕР

Исследования химической структуры пламени топлива октоген/ГАП методом МПМС проводи-

лись при давлениях в 0.5 и 1 МПа [119–123], а топлива гексоген/ГАП – при давлении в 1 МПа [124]. Как и в случае чистых нитрамин, в пламени топлив были идентифицированы 11 веществ: H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, HCN, CO, N<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>O, NO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub>, и пары нитрамин (RDX<sub>v</sub>, HMX<sub>v</sub>). В табл. 1 представлены усредненные данные по составу продуктов вблизи поверхности горения топлив нитрамин/ГАП, полученные при разных давлениях.

В случае топлива октоген/ГАП наиболее значительные изменения состава продуктов вблизи поверхности горения при увеличении давления с 0.5 до 1 МПа связаны с увеличением концентраций H<sub>2</sub> и CO, а также с уменьшением концентрации NO<sub>2</sub>. Мольная доля паров октогена при этом практически не изменилась. Структура пламени топлива октоген/ГАП при давлении в 0.5 МПа представлена на рис. 6. При повышении давления до 1 МПа качественный состав и поведение профилей концентраций веществ в пламени топлива октоген/ГАП не изменяются. Однако при повышении давления происходит уменьшение ширины зоны расходования NO и HCN и зоны достижения максимальной температуры. В целом профили концентраций продуктов в пламени топлив гексоген/ГАП и октоген/ГАП при давлении в 1 МПа схожи, имеются только некоторые, в основном количественные различия. В частности, полное расходование CH<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>O, NO и HCN в пламени топлива гексоген/ГАП происходит на большем расстоянии (~0.6 мм) от поверхности горения, чем в случае топлива октоген/ГАП (~0.4 мм). В случае топлива гексоген/ГАП концентрации NO<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>O выше как вблизи поверхности горения, так и по всей зоне пламени, а концентрация CH<sub>2</sub>O – ниже.

В результате анализа данных, полученных при давлениях в 0.5 и 1 МПа, в пламени топлив нитрамин/ГАП было выделено две основные зоны химических реакций. Первая, низкотемпературная (темная) зона связана в основном с разложением паров нитрамина и реакцией окисления формальдегида двуокисью азота. Большая часть NO<sub>2</sub> и паров нитрамина расходуются вблизи поверхности горения – до расстояния ~0.1 мм от нее. При этом образуются NO, HCN и N<sub>2</sub>O. Во второй, высокотемпературной зоне основной реакцией является

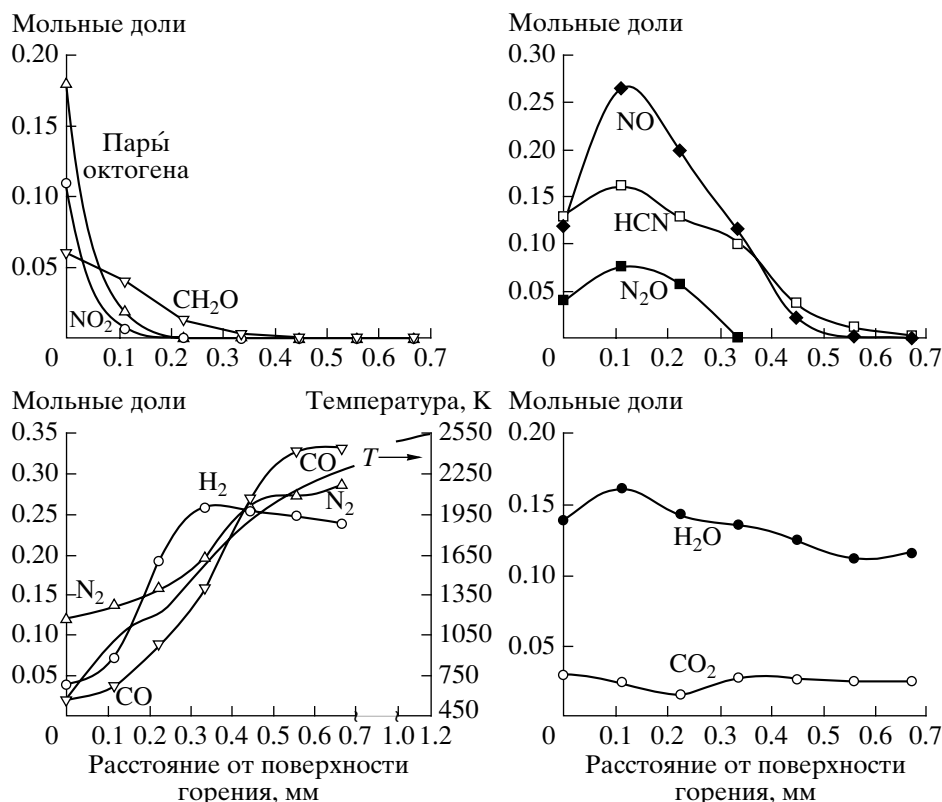


Рис. 6. Структура пламени топлива октоген/ГАП при 0.5 МПа.

реакция окисления цианистого водорода окисью азота, которая приводит к образованию конечных продуктов –  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2$ .

В работах [36, 97] было установлено, что эта реакция является главной в высокотемпературной зоне пламени гексогена и октогена. Таким образом, в пламени топлив нитрамин/ГАП ведущую роль играют те же реакции, что и в пламени чистых нитраминов. В пламени нитраминов при атмосферном давлении ширины зон расходования  $\text{CH}_2\text{O}$  и  $\text{NO}_2$  совпадают,  $\text{HCN}$  расходуеться полностью, а  $\text{NO}$  присутствует в конечных продуктах сгорания. Влияние ГАП на структуру пламени топлив заключается в том, что зона расходования  $\text{CH}_2\text{O}$  становится шире, чем зона расходования  $\text{NO}_2$ , а зона расходования  $\text{HCN}$  – шире, чем зона расходования  $\text{NO}$ . Это связано с тем, что при разложении ГАП образуются дополнительные количества  $\text{CH}_2\text{O}$  и  $\text{HCN}$  [35], и количества  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$ , образующихся из нитраминов, не хватает, чтобы окислить их полностью. Состав конечных продуктов сгорания топлив нитрамин/ГАП при давлении в 5 и 10 атм приближается к термодинамически равновесному.

Исследование микрозондовым методом структуры пламени смесевых составов нитрамин/азидополимер (80/20) под действием излучения  $\text{CO}_2$ -лазера при давлении в 0.1 МПа проводилось в ра-

боте [7]. Сравнение данных по структуре пламени этих топлив при их самоподдерживающемся горении [120–122] и при горении под действием излучения  $\text{CO}_2$ -лазера показало, что они различаются качественно и количественно. Основное качественное различие, по данным работы [7], заключается в отсутствие паров нитрамина вблизи поверхности горения. Это, по-видимому, связано с их разложением или конденсацией в используемом в [7] пробоотборнике (микрозонде). Поэтому результаты исследований структуры пламени модельных топлив при их горении под действием лазерного излучения не могут быть использованы для предсказания поведения этих топлив при самоподдерживающемся горении.

Модели горения составов нитрамин/ГАП [125, 126] не могут предсказывать характеристики их горения. Авторы этих моделей указывают, что для дальнейшей проверки их достоверности необходимо большее количество экспериментальных данных по скорости горения, профилям температуры и концентраций веществ в пламени этих составов при различных условиях. Кроме того, отсутствуют данные по кинетике термического разложения нитраминов и ГАП в условиях, близких к условиям горения, являющиеся входными параметрами в этих моделях. Еще одним фактором, ограничивающим точность моделей, является не-

хватка надежных термодинамических и теплофизических данных для компонентов модельного топлива.

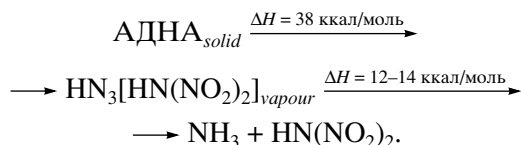
## 7. ХИМИЯ ГОРЕНИЯ АДНА И МОДЕЛЬНЫХ СМЕСЕВЫХ СОСТАВОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

Динитрамид аммония – это энергетический материал, который может быть использован как окислитель в твердых ракетных топливах [127, 128]. Он представляет собой альтернативу перхлорату аммония, являясь экологически чистым окислителем. Динитрамид аммония – более простое по составу монотопливо, чем ПХА и гексоген, о чем свидетельствует как количество элементов, их образующих, так и вероятные промежуточные и конечные продукты горения. За последние несколько лет было опубликовано несколько работ, посвященных изучению механизмов горения АДНА [21, 29, 61, 62, 129–136].

Чтобы понять механизм первичной стадии разложения АДНА и изучить механизм и кинетику вторичных реакций продуктов его разложения, использовался двухтемпературный проточный реактор, сопряженный с установками, в которых реализованы методы МПМС [21, 137] или МЗМ [138]. В первом реакторе при температуре 350–410 К происходил нагрев АДНА при низком давлении (6–10 Торр). Продукты разложения затем поступали и реагировали во втором реакторе при температуре 430–1170 К. Авторы работы [138] предположили, что продукты разложения АДНА в первом реакторе представляют собой продукты его диссоциативной сублимации: динитразовую кислоту (ДК) и аммиак. Масс-спектр ДК в работе [138] получен не был, а ее количество было предположительно оценено как равное мольной доле аммиака. Следует отметить, что количество аммиака было рассчитано без учета того факта, что массовый пик с  $m/e = 17$ , кроме материнского пика  $\text{NH}_3$ , является осколочным в масс-спектрах паров АДНА ( $\text{ADNA}_v$ ) и ДК [137]. Кроме того, в работе [138] не анализируется соотношение интенсивностей массовых пиков с  $m/e = 46$  и 30, полученное в первичных масс-спектрах продуктов разложения АДНА. Эти пики играют важную роль при идентификации образующихся продуктов, так как являются осколочными в масс-спектрах паров АДНА и ДК [137]. Таким образом, профиль концентрации аммиака, определенный в работе [138], может быть ошибочным. Всего в продуктах термического разложения ДК +  $\text{NH}_3$  [138] во втором реакторе при температуре 370–920 К с помощью масс-спектрометрии были определены профили концентрации четырех веществ ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ), два из которых ( $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ) были хорошо описаны в результате моделирования с использованием программы CHEMKIN и модели, включающей 152 реак-

ции. Используя квантовохимические методы для расчета констант скорости ряда ключевых стадий, они также разработали кинетическую модель разложения динитразовой кислоты при низких давлениях. При расчете кинетики разложения продуктов диссоциативной сублимации АДНА в проточном реакторе авторы работы [138], как это обычно делается, пренебрегли диффузией компонентов и вязкостью среды. В работе [139] при расчете кинетики разложения продуктов диссоциативной сублимации для тех же условий эксперимента вязкость среды и диффузия компонентов учитывались, но механизм реакций отличался от предложенного в работах [137, 138]. В работе [139] при сравнении экспериментальных результатов из [138] с результатами моделирования профиля концентрации аммиака показано, что с использованием предложенного механизма реакций из двух рассмотренных каналов испарения выделяется диссоциативный характер сублимации АДНА.

Авторы работ [21, 137], основываясь на детальном анализе масс-спектра продуктов разложения АДНА в первом реакторе, полученного методом МПМС, а также масс-спектров ДК и аммиака, пришли к выводу, что в первом реакторе происходит испарение АДНА. Разложение АДНА при 350–410 К при давлении 6–10 Торр показало, что на холодных стенках трубки на выходе из проточного реактора осаждается более 90% АДНА. Определена температурная зависимость давления паров АДНА ( $\text{ADNA}_v$ ):  $\lg P = 18.32 - 8.09 \cdot 10^3/T$  ( $P$  – в Торр,  $T$  – в К). Значение теплоты сублимации (испарения), соответствующее этой зависимости,  $\Delta H_{\text{subl}} = 37 \pm 3$  ккал/моль, близко к рассчитанному в работе [140] значению, равному 38 ккал/моль. В результате теоретического исследования был предложен следующий механизм термического разложения АДНА:



Кинетика и механизм вторичных реакций разложения паров АДНА в проточном реакторе при давлении 6 Торр были изучены с помощью метода МПМС и моделирования, базирующегося на кинетическом механизме [138]. Было получено дополнительное экспериментальное доказательство испарения АДНА и дальнейшей диссоциации этой молекулы в газовой фазе: концентрация  $\text{NH}_3$  увеличивалась в диапазоне температур 430–530 К. Авторы работы [138] не отметили этот факт, так как они не приняли во внимание вклады осколочных ионов  $\text{ADNA}_v$  в интенсивности массовых пиков с  $m/e = 17$  и 16. Кроме того, если бы первой стадией процесса было разложение АДНА с об-

разованием ДК + NH<sub>3</sub>, то температурная зависимость паров ДК + NH<sub>3</sub> соответствовала бы значению  $\Delta H_{subl} = 25\text{--}26$  ккал/моль, а не  $\Delta H_{subl} = 37 \pm \pm 3$  ккал/моль. По экспериментальным данным было определено значение константы скорости реакции диссоциации паров АДНА ( $\text{АДНА}_v + \text{M} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HN}(\text{NO}_2)_2 + \text{M}$ ),  $k = 3 \cdot 10^{12} \exp(-12000/RT)$ , см<sup>3</sup> моль<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>. Эти выводы находятся в хорошем согласии с данными работы [140]. Таким образом, механизм испарения АДНА по всей вероятности отличается от механизма испарения других аммониевых солей. Пары наблюдали также при разложении другой аммонийной соли – NH<sub>4</sub>Cl [141, 142]. В случае перхлората аммония и нитрата аммония происходит диссоциативная сублимация, приводящая к образованию аммиака и соответствующей кислоты. Полученные спектры паров АДНА позволили нам идентифицировать их в “холодной” зоне пламени при давлениях в 1 и 3 атм и измерить концентрацию паров. Следует только отметить, что мольная доля паров АДНА вблизи поверхности горения очень низка и составляет 0.03 при давлении в 3 атм.

С помощью тонких термпар в широком диапазоне давлений были измерены температурные распределения в волне горения АДНА, которые продемонстрировали наличие нескольких зон горения. Авторами работы [61] определен состав продуктов горения АДНА при давлении в 0.26–0.78 атм. Но чистота АДНА в этом исследовании [61] была очень плохой. Механизмы горения АДНА, предложенные в работах [21, 61, 62, 130], различаются. В работах [61, 62] предполагается, что реакции разложения АДНА в конденсированной фазе приводят к образованию нитрата аммония. Диссоциация нитрата аммония, приводящая к образованию NH<sub>3</sub> и HNO<sub>3</sub>, определяет температуру поверхности АДНА и, следовательно, скорость горения. Другой механизм обсуждается в работах [21, 133]. Он основывается на результатах изучения химической структуры пламени АДНА при давлениях в 1–6 атм с помощью метода МПМС и микротермопарной методики [21]. Установлено, что в пламени можно выделить три зоны. При давлениях в 1–3 атм светящаяся зона пламени не наблюдалась. Скорость горения при давлениях в 1–6 атм контролируется реакциями в конденсированной фазе. При давлении в 3 атм обнаружена “холодная” зона пламени, прилегающая к поверхности горения. Ширина этой зоны составляет ~1–1.5 мм. В “холодной” зоне пламени были обнаружены следующие вещества: HNO<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, NO, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O и пары АДНА (концентрация которых вблизи поверхности горения была очень низкой). На основе анализа данных по структуре пламени определен состав продуктов газификации в волне горения АДНА при 3 атм.

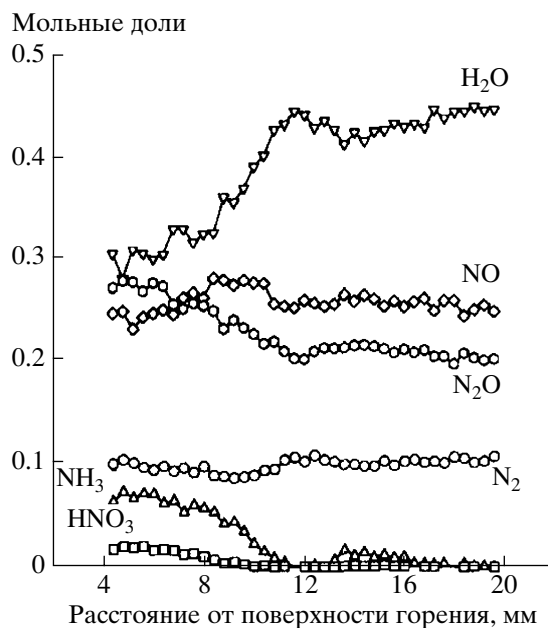
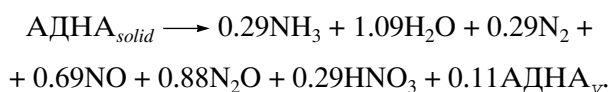


Рис. 7. Профили концентраций (в мольных долях) веществ в пламени АДНА при давлении в 6 атм (экспериментальные данные).

Брутто-уравнение реакции газификации АДНА имеет вид



Разложение паров АДНА и динитразовой кислоты в приповерхностной зоне приводит к росту температуры на ~150 К. Следует, однако, отметить, что поток тепла в к-фазу из приповерхностной зоны мал (2.7 кал/г при 1 атм, 9.8 кал/г при 7 атм) по сравнению с тепловыделением в к-фазе (152 кал/г при 1 атм, 153 кал/г при 7 атм) и не превышает 6% [130]. И поэтому реакции в этой зоне не оказывают влияния на скорость горения АДНА. Обнаружено, что при 6 атм вторая, высокотемпературная зона находится на расстоянии 6–8 мм от поверхности горения (рис. 7). Основная реакция в этой зоне – это окисление аммиака азотной кислотой, при этом температура возрастает на 500 К. Конечная температура пламени составляет 1400 К, а конечными продуктами являются H<sub>2</sub>O, NO, N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>. Изучение структуры пламени АДНА при давлении в 40 атм [131] показало, что в пламени можно выделить три зоны химических превращений. Первая, низкотемпературная зона шириной ~0.1 мм связана с ростом температуры от 640 до ~970 К. Эта зона аналогична зоне шириной ~1 мм, полученной при горении АДНА при давлениях в 3–5 атм. Вторая зона шириной 1 мм связана с ростом температуры от 970 до ~1370 К. Она аналогична зоне шириной ~11 мм, обнаруженной при горении АДНА при давлениях в 5–6 атм. Третья

Таблица 2. Состав продуктов (в мольных долях) в пламени АДНА

$P$ , атм	$L$ , мм	$\text{NH}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{N}_2$	$\text{NO}$	$\text{N}_2\text{O}$	$\text{ADNA}_v$	$\text{HNO}_3$	$\text{O}_2$
3	0.2	0.08	0.30	0.08	0.19	0.24	0.03	0.08	0
6	4.4	0.07	0.30	0.10	0.23	0.28	0	0.02	0
40	1.5	0	0.42	0.18	0.21	0.14	0	0	0.05

зона на расстоянии от  $\sim 1$  до 6 мм от поверхности горения связана с расходом  $\text{N}_2\text{O}$ . Температура в ней растет с 1370 до 1770 К. Ширина этой зоны зависит от скорости горения АДНА. Составы продуктов горения АДНА при давлениях в 3 и 6 атм на различных расстояниях  $L$  от поверхности горения приведены в табл. 2.

Температуры, составы продуктов горения, измененные на расстояниях  $L = 0.2, 4.4$  и  $1.5$  мм при давлениях в 3, 6 и 40 атм, и массовые потоки продуктов использовались в качестве граничных условий при моделировании структуры пламени АДНА с помощью программы CHEMKIN [68], базирующейся на разработанном механизме (98 реакций и 22 вещества). Часть этих реакций и их константы скорости были рассчитаны и предложены Парком и др. [138]. Результаты расчетов профилей температуры и концентраций веществ [131, 133, 134] находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными. Расчет также показал существование при высоких давлениях четвертой зоны, в которой окись азота разлагается до азота и кислорода. Эта реакция приводит к росту температуры до значения  $\sim 2100$  К, близкого к термодинамически равновесной температуре. В табл. 3 представлены наиболее важные реакции, найденные в результате анализа чувствительности температуры во всех зонах пламени к константам скорости ре-

акций. Схема химических реакций горения АДНА представлена на рис. 8.

В работе [135] проведено моделирование структуры пламени АДНА с использованием предложенного автором механизма. Для его проверки автор использовал в основном экспериментальные данные из [21]. Принципиальное различие работ [135, 133] заключается в различной интерпретации данных работы [21] по структуре приповерхностной зоны пламени. Автор [135] считает, что продуктами газификации АДНА являются ДК и аммиак, а не пары АДНА. Однако, как было показано выше, реакции в приповерхностной зоне не определяют скорость горения АДНА.

Структура пламени смесевых модельных топлив на основе АДНА и нескольких связующих, таких как поликапролактон (ПКЛ), ПБК и ГАП, была изучена методом МПМС [132, 143–145]. Горение стехиометрических составов на основе АДНА и ПКЛ было детально изучено в работах [60, 143, 145]. Горение топлив ПКЛ/АДНА (10.92/89.08) и ПБК/АДНА (3/97) при давлении в 1 атм носит факельный характер и сопровождается образованием отдельных очагов горения на поверхности. Видео запись показала наличие на поверхности горения нескольких ярко светящихся факелов пламени диаметром  $\sim 0.5$ – $1$  мм с временем жизни, равным 0.2 с, исчезающих в одном месте и появляющихся в другом. Обнаруженные с помощью видеозаписи пространственная неоднородность и нестандартный характер процесса горения топлива согласуются с масс-спектрометрическими и температурными измерениями.

Видеозапись процесса горения АДНА/ПКЛ показала, что вблизи поверхности горения существует темная зона. Ширина темной зоны изменяется от  $\sim 1$  мм (вблизи основания факела) до 3–4 мм (в области между факелами). Термопарные измерения показали существование трех зон в пламени: 1) узкая, темная зона, прилегающая к поверхности горения (ширина зоны  $\sim 0.2$ – $0.3$  мм), где температура растет с  $\sim 600$  до  $\sim 1150$  К; 2) темная зона (ширина зоны составляет от  $\sim 0.5$  до 3 мм), где температура слегка увеличивается – от 1150 до 1450 К; 3) светящаяся зона (факел), где температура увеличивается до 2600 К на расстоянии 4–8 мм от поверхности горения. Составы продуктов горения в светящейся и темной зонах пламени топлива АДНА/ПКЛ (ПКЛ с молекулярным ве-

Таблица 3. Наиболее важные реакции, найденные в пламени АДНА

Номер зоны	Реакция
1	73. $\text{NH}_3 + \text{OH} = \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 111. $\text{HN}_3\text{O}_4 = \text{HNNO}_2 + \text{NO}_2$ 114. $\text{HNNO}_2 + \text{NO}_2 = \text{HNO} + \text{NO} + \text{NO}_2$ 134. $\text{HNNO}_2 + \text{NO} = \text{HNNO} + \text{NO}_2$ 135. $\text{HNNO}_2 + \text{NO} = \text{HONO} + \text{N}_2\text{O}$ 172. $\text{ADNA}_v + \text{M} = \text{NH}_3 + \text{HN}_3\text{O}_4 + \text{M}$
2	36. $\text{NO} + \text{OH}(+\text{M}) = \text{HONO}(+\text{M})$ 65. $\text{NH}_2 + \text{NO} = \text{NNH} + \text{OH}$ 66. $\text{NH}_2 + \text{NO} = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 73. $\text{NH}_3 + \text{OH} = \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 94. $\text{HONO} + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2$
3	101. $\text{N}_2\text{O} + \text{NO} = \text{NO}_2 + \text{N}_2$
4	105. $\text{NO} + \text{NO} = \text{N}_2 + \text{O}_2$

сом, равным 1250) представлены в табл. 4. Температура продуктов горения в светящейся зоне, которая равна 2600 К, слегка ниже, чем расчетная термодинамически равновесная температура (2695 К), т.е. 100%-ная полнота горения не достигается. Наличие NO в конечных продуктах горения подтверждает это заключение. Содержание элементов в продуктах горения в светящейся зоне удовлетворительно согласуется ( $\pm 5\%$ ) с исходным содержанием элементов в топливе. Рассчитанная нехватка углерода в определенных продуктах горения в темной зоне составляет  $\sim 50\%$  от начального количества. Этот факт указывает на то, что идентификация углеродсодержащих продуктов в темной зоне была неполной. Кроме того, в масс-спектре продуктов вблизи поверхности горения топлива были обнаружены следующие неидентифицированные массовые пики:  $m/e = 55, 57, 60, 67, 69, 70, 71, 73, 79, 81, 95, 108, 115$ . Было предположено, что массы с 55 до 115 ответственны за продукты разложения ПКЛ.

Видеозапись горения топлива ПБК/АДНА (3/97) при 6 атм показала наличие темной зоны шириной  $\sim 0.3$  мм вблизи поверхности горения, что согласуется с данными, полученными при изучении структуры пламени слоевых систем на основе АДНА [144]. Ширина темной зоны увеличивается вплоть до 1.5 мм при уменьшении давления до 1 атм. Термопарные исследования выявили флуктуации температуры величиной  $\sim 400$  К на расстоянии 1.5–4 мм от поверхности горения при давлении в 1 атм. Вместе с флуктуациями температуры изменяются интенсивности массовых пиков с  $m/e = 17$  ( $\text{NH}_3$ ), 28 ( $\text{CO}, \text{N}_2$ ), 30 ( $\text{NO}$ ), 46 ( $\text{HNO}_3, \text{NO}_2$ ), 44 ( $\text{CO}_2, \text{N}_2\text{O}$ ). Значения относительных интенсивностей массовых пиков продуктов горения вблизи поверхности горения топлива АДНА/ПБК (97/3) и чистого АДНА при 1 атм близки. Анализируя данные по интенсивностям массовых пиков в масс-спектре продуктов вблизи поверхности горения АДНА и АДНА/ПБК при 1 атм, можно предположить, что в темной зоне пламени топлива присутствуют в основном продукты горения чистого АДНА, и что светящиеся факела образуются в пламени, когда продукты разложения АДНА смешиваются с продуктами разложения

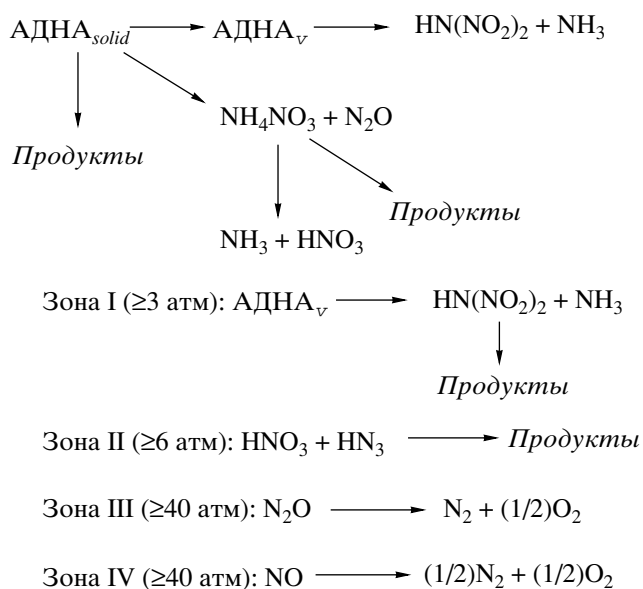


Рис. 8. Схема химических реакций в пламени АДНА.

ПБК. Агломерация мелких частиц АДНА и (или) связующего в крупные частицы на поверхности горения может быть одним из объяснений наличия на поверхности горения светящихся факелов пламени со средним размером  $\sim 0.5$ –1 мм. Состав продуктов горения смесового топлива АДНА/ПБК (97/3) при 1 атм приближается к составу продуктов горения чистого АДНА при 6 атм по содержанию азотсодержащих продуктов. Таким образом, взаимодействие АДНА и ПБК в пламени приводит к увеличению конечной температуры пламени и полноты сгорания АДНА.

Использование в работе [20] двухступенчатой системы пробоотбора позволило определить соотношение между концентрациями CO и  $\text{CO}_2$  в продуктах горения топлива АДНА/ПКЛ при давлении в 4 МПа и, как следствие, более точное значение концентрации CO. Средние значения концентраций CO и  $\text{CO}_2$  составили  $\alpha_{\text{CO}} = 3.1 \pm 0.6$  и  $\alpha_{\text{CO}_2} = 10.9 \pm 0.6$ . Концентрация CO, полученная с применением двухступенчатого пробоотборного устройства (3.1%), значительно выше измеренной при од-

Таблица 4. Концентрации продуктов (в мольных долях) и температура в пламени топлива АДНА/ПКЛ при 1 атм

	T, К	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O	NO	NH <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
Светящаяся зона (эксперимент)	$\sim 2600$	0.39	0.32	0	0.10	0	0	0.03	0.02	0.12	0.02
Термодинамический расчет	2695	0.40	0.34	0	0.01	0	0	0.03	0.05	0.09	0.03
Темная зона (эксперимент)	$\sim 1120$	0.32	0.11	0.20	0.20	0.04	0.01	0.01	0.02	0.08	0.01

неступенчатом зондовом пробоотборе (~1%) и хорошо согласуется с ее термодинамически равновесным значением при температуре 2870 К, измеренной микротермопарным методом. Близкие значения температуры вдали от поверхности горения в факеле этих топлив при давлении в 4 МПа были получены методом КАРС в работе [146].

## 8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальная информация о химической и тепловой структуре пламени является основным критерием для проверки существующих теоретических представлений о кинетике и механизме химических реакций, протекающих в волне горения, и, соответственно, критерием корректности и применимости моделей горения ЭМ, построенных на данных представлениях. На примере изучения структуры пламени ПХА, гексогена, октогена, АДНА и нескольких модельных смесевых составов было показано, что метод зондовой масс-спектрометрии является эффективным методом, позволяющим получать важную информацию о химической структуре пламени и о химическом механизме горения ЭМ. Хотя применение этого метода в некоторой степени ограничено диапазоном давлений, шириной зон пламени и некоторыми другими параметрами, результаты, полученные с его помощью, успешно использовались российскими и западными учеными для понимания механизма химических реакций при горении ряда ЭМ, а также для создания моделей их горения. Дальнейшее совершенствование этого метода и его использование совместно с другими методами (спектроскопическими и термопарными), а также расширение круга объектов исследования позволит углубить и расширить наши знания о механизме горения ЭМ.

Работы, включенные в обзор, были поддержаны Российским фондом фундаментальных исследований в рамках гранта № 00-03-32429, Министерством образования России в рамках гранта № А03-2.10-621, офисом исследований Армии США в рамках гранта № DAAD19-02-1-0373, Европейским офисом аэрокосмических исследований и разработок в рамках гранта № NF61708-97-W0195, Управлением центра ракетных двигателей и устройств авиационных и ракетных исследований и научно-технических разработок Военно-воздушного и ракетного командования армии США в рамках грантов № DAAN01-95-C-R141 и № DAAN01-98-C-R151.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зельдович Я.Б., Лейпунский О.И., Либрович В.Б. Теория нестационарного горения пороха. М.: Наука, 1975.

2. Коробейничев О.П. // Физика горения и взрыва. 1987. Т. 23. № 5. С. 64.
3. Korobeinichev O.P. // Pure and Appl. Chem. 1993. V. 65. P. 269.
4. Korobeinichev O.P., Kuibida L.V., Paletsky A.A., Chernov A.A. // Combust., Science and Technology. 1996. V. 113–114. P. 557.
5. Korobeinichev O.P. // Solid Propellant Chem., Combust. and Motor Interior Ballistics. V. 185. Reston (USA): AIAA, 2000. P. 335.
6. Korobeinichev O.P. // Overviews of Recent Research on Energetic Materials, Advanced Series in Physical Chemistry. V.16. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2005. Ch. 3.
7. Litzinger T.A., Lee Y.J., Tang C.-J. // Solid Propellant Chem., Combust. and Motor Interior Ballistics. V. 185. Reston (USA): AIAA, 2000. P. 355.
8. Edwards T. Solid Propellant Flame Spectroscopy, Air Force Astronautics Laboratory, AFAL-TR-88-076. Edwards AFB, CA, 1988.
9. Vanderhoff J.A., Teague M.W., Kotlar A.J. Absorption Spectroscopy Through the Dark Zone of Solid Propellant Flame. Ballistic Research Lab. Rept. BRL-TR-3334, 1992.
10. Parr T.P., Hanson-Parr D.M. // Solid Propellant Chemistry, Combustion and Motor Interior Ballistics. V. 185. Reston (USA): AIAA, 2000. P. 381.
11. Зенин А.А. // Физика горения и взрыва. 1966. Т. 2. № 3. С. 67.
12. Parr T.P., Hanson-Parr D.M. // Non-Intrusive Combustion Diagnostics: Begell House Publishing, Inc., New York, 1994. P. 517.
13. Parr T.P., Hanson-Parr D.M. // Proc. 26th Sympos. (Intern.) on Combust. Pittsburgh: The Combust. Institute, 1996. P. 1981.
14. Parr T.P., Hanson-Parr D.M. // Decomposition, Combustion and Detonation of Energetic Materials, Proc. Mat. Res. Soc. V. 418. Pittsburg, Pennsylvania, 1996. P. 207.
15. Modiano S.H., Vanderhoff J.A. // Proc. 26th Sympos. (Intern.) on Combust. Pittsburgh: The Combust. Institute, 1996. P. 2017.
16. Heller C.A., Gordon A.S. // J. Phys. Chem. 1955. V. 59. P. 773.
17. Коробейничев О.П., Терещенко А.Г. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 231. С. 1159.
18. Коробейничев О.П., Сквородин И.Н., Емельянов Е.Л. и др. Устройство для исследования процесса горения твердых топлив: А.с. 756279. СССР // Б.И. 1980. № 30.
19. Korobeinichev O.P., Kuibida L.V. // Flames, Lasers and Reactive Systems. V. 88. N.Y., USA: AIAA, 1983. P. 197.
20. Терещенко А.Г., Коробейничев О.П., Сквородко П.А. и др. // Физика горения и взрыва. 2002. Т. 38. № 1. С. 92.
21. Korobeinichev O.P., Kuibida L.V., Paletsky A.A. et al. // J. Propulsion and Power. 1998. V. 14. P. 991.
22. Fetherolf B.L., Litzinger T.A. // Proc. 29th JANNAF Combust. Meeting. CPIA Publ. 593. V. 2. 1992. P. 329.

23. Lee Y.J., Tang C.-J., Litzinger T.A. // *Combust. and Flame*. 1999. V. 117. P. 600.
24. Liau Y.-C., Kim E.S., Yang V. // *Combust. and Flame*. 2001. V. 126. P. 1680.
25. Tereshchenko A.G., Korobeinichev O.P., Paletsky A.A. et al. // *Rocket Propulsion: Present and Future*. Bergamo (Italy): Grafiche GSS, 2003. Paper 24.
26. Манелис Г.Б., Назин Г.М., Рубцов Ю.И., Струнин В.А. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов. М.: Наука, 1996.
27. Штейнберг А.С. Быстрые реакции в энергоемких системах. М.: Физматлит, 2006.
28. Brill T. B. // *Overviews of Recent Research on Energetic Materials, Advanced Series in Physical Chemistry*. V. 16. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2005. Ch. 1.
29. Brill T.B. // *Prog. Energy Combust. Sci.* 1992. V. 18. P. 91
30. Korobeinichev O.P., Shmelev A.S., Voronov V.G., Anisiforov G.I. // *Proc. 4th. Intern. Conf. on Thermal Analysis*. V. 1. London: Heyden, 1975. P. 77.
31. Коробейничев О.П., Анисифоров Г.И. // *Изв. СО АН СССР. Сер. хим.* 1974. № 4. С. 38.
32. Коробейничев О.П. // *Успехи химии*. 1969. Т. 12. С. 2113.
33. Орлов В.Н. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Новосибирск: ИХКиГ СО АН СССР, 1983.
34. Шмаков А.Г. Дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск: ИХКиГ СО РАН, 2001.
35. Korobeinichev O.P., Kuibida L.V., Volkov E.N., Shmakov A.G. // *Combust. and Flame*. 2002. V. 129. P. 136.
36. Коробейничев О.П., Куйбида Л.В., Орлов В.Н. и др. Масс-спектрометрия и химическая кинетика / Под ред. Тальрозе В.Л. М.: Наука, 1985. С. 73.
37. Коробейничев О.П., Терещенко А.Г., Емельянов И.Д. и др. Препринт ИХКиГ № 14. Новосибирск: ИХКиГ СО АН СССР, 1985.
38. Коробейничев О.П., Терещенко А.Г., Емельянов И.Д. и др. // *Физика горения и взрыва*. 1985. Т. 21. № 5. С. 22.
39. Емельянов И.Д., Коробейничев О.П., Терещенко А.Г. и др. // *Физика горения и взрыва*. 1986. Т. 22. № 2. С. 45.
40. Rosen P. Potential Flow of Fluid into a Sampling Probe. Applied Physics Laboratory, Johns Hopkins University, Rept. CF-2248, 1954.
41. Дубинин В.В., Колесников Б.Я., Ксандопуло Г.И. // *Физика горения и взрыва*. 1977. Т. 13. № 6. С. 920.
42. Куценогий К.П., Коробейничев О.П., Мавлиев Р.А. и др. // *Докл. АН СССР*. 1985. Т. 282. № 6. С. 1425.
43. Hayhurst A.N., Kittelson D.B. // *Combust. and Flame*. 1977. V. 28. P. 137.
44. Biordi J.C., Lazzara C.P., Papp J.F. // *Combust. and Flame*. 1974. V. 23. P. 73.
45. Рудницкий А.Л., Федоров С.Ю. // *Матер. Всесоюзн. конф. "Использование современных физических методов в неразрушающих исследованиях и контроле"*. Хабаровск, 1981. С. 18.
46. Smith O. *Flame structure and processes*. N.Y.: Oxford University Press, 1995.
47. Knuth E.L. // *Combust. and Flame*. 1995. V. 103. P. 171.
48. Tereshchenko A.G., Skovorodko P.A., Korobeinichev O.P. // *Proc. 5th Intern. Seminar on Flame Structure*. Novosibirsk, Russia, CD version, Session 1, OP-06, 2005.
49. Сковородко П.А., Терещенко А.Г., Коробейничев О.П. и др. // *Хим. физика*. 2006. Т. 25. № 10. С. 23.
50. Korobeinichev O.P., Bolshova T.A., Paletsky A.A. // *Combust. and Flame*. 2001. V. 126. P. 1516.
51. Hartlieb A.T., Atakan B., Kohse-Hoinghaus K. // *Combust. and Flame*. 2000. V. 121. P. 610.
52. Коробейничев О.П., Шварцберг В.М., Ильин С.Б. и др. // *Физика горения и взрыва*. 1999. Т. 35. С. 29.
53. Fristrom R.M. *Flame Structure and Processes*. N.Y.: Oxford University Press, 1995.
54. Зенин А.А. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1976.
55. Zenin A.A. // *Nonsteady Burning and Combustion Stability of Solid Propellants*. V. 143. Wasington, DC, USA: AIAA, 1992. P. 197.
56. Kubota N., Sonobe T. // *Proc. 23th Sympos. (Intern.) on Combust.* Pittsburgh: The Combust. Inst., 1990. P. 1331.
57. Kubota N., Sakamoto S. // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 1989. V. 14. № 1. P. 6.
58. Lengelle G., Duterque J., Trubert Trubert J.F. // *Solid Propellant Chem., Combust. and Motor Interior Ballistics*. V. 185. Reston (USA): AIAA, 2000. P. 287.
59. Zenin A.A. // *J. Propulsion and Power*. 1995. V. 11. P. 752.
60. Korobeinichev O.P., Paletsky A.A., Tereshchenko A.G., Volkov E.N. // *J. Propulsion and Power*. 2003. V. 19. P. 203.
61. Strunin V.A., D'yakov A.P., Manelis G.B. // *Combust. and Flame*. 1999. V. 117. P. 429.
62. Fogelzang A.E., Sinditski V.P., Egorshv V.Y. et al. // *Proc. 28th Intern. Ann. Conf. ICT. Karlsruhe (Germany): ICT*, 1997. Paper 99.
63. Burton K.A., Ladoucer H.D., Fleming J.W. // *Combust. Science and Technology*. 1992. V. 81. P. 141.
64. Ishihara A., Sakai Y., Konishi K., Andoh E. // *Proc. 28th Sympos. (Intern.) on Combust.* Pittsburgh: The Combust. Institute, 2000. P. 855.
65. Ishihara A., Sakai Y., Katsuyuki Konishi, Eiichi Andoh // *Proc. 30th Sympos. (Intern.) on Combust.* Pittsburgh: The Combust. Institute, 2005. P. 2123.
66. Фристром Р.М., Вестенберг А.А. *Структура пламени*. М.: Металлургия, 1969.
67. Бекстед М.В. // *Физика горения и взрыва*. 2007. Т. 43. № 2. С. 134.
68. Kee R.J., Grcar J.F., Smooke M.D., Miller J.A. Fortran Program for Modeling Steady Laminar One-dimensional Premixed Flames. Sandia Rept. SAND85-8240. Livermore, CA, 1989.
69. Ермолин Н.Е. // Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Новосибирск: ИТПМ СО АН СССР, 1984.



70. Бекстед М.В. // Физика горения и взрыва. 2006. Т. 42. № 6. С. 4.
71. Massa L., Jackson T.L., Buckmaster J., Campbell M. // Proc. 29th Sympos. (Intern.) on Combust. Pittsburg: The Combust. Institute, 2002. P. 2975.
72. Wang X., Jackson T.L., Buckmaster J. // Proc. 31th Sympos. (Intern.) on Combust. Pittsburg: The Combust. Institute, 2007. P. 2055.
73. Ермолин Н.Е., Коробейничев О.П., Терещенко А.Г., Фомин В.М. // Физика горения и взрыва. 1982. Т. 18. № 1. С. 46.
74. Терещенко А.Г. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Новосибирск: ИХКиГ СО АН СССР, 1991.
75. Ермолин Н.Е., Коробейничев О.П., Терещенко А.Г., Фомин В.М. // Физика горения и взрыва. 1982. Т. 18. № 2. С. 61.
76. Ермолин Н.Е., Коробейничев О.П., Терещенко А.Г., Фомин В.М. // Хим. физика. 1984. Т. 3. С. 2872.
77. Ермолин Н.Е., Коробейничев О.П., Терещенко А.Г., Фомин В.М. // Хим. физика. 1982. Т. 1. № 12. С. 1711.
78. Ермолин Н.Е. // Физика горения и взрыва. 1995. Т. 31. № 5. С. 58.
79. Tanaka M., Beckstead M.W. AIAA Paper № 96-2888, 1996.
80. Beckstead M.W., Davidson J.E., Jing Q. // Challenges in Propellants and Combustion/100 Years after Nobel. N.Y., Wallingford (UK): Begell House Inc., 1997. P. 1116.
81. Narahari H.K., Mukunda H.S., Jain V.K. // Proc. 20th Sympos. (Intern.) on Combust. Pittsburgh: The Combust. Institute, 1984. P. 2073.
82. Ilincic N., Tanoff M.A., Smooke M.D. et al. // Proc. 34th JANNAF Combustion Meeting. CPIA Publ. 662. V. 2. 1997. P. 23.
83. Baker L.A., Su S.J. // Chem. Phys. 1998. V. 228. P. 9.
84. Konnov A.A. Detailed reaction mechanism for small hydrocarbons combustion. Release 0.5 <http://homepages.vub.ac.be/~akonnov/>, 2000.
85. Tanoff M.A., Ilincic N., Smooke M.D. et al. // Proc. 27th Sympos. (Intern.) on Combust. Pittsburgh: The Combust. Institute, 1998. P. 2397.
86. Mebel A.M., Hsu C.C., Lin M.C. Morocuma K. // J. Chem. Phys. 1995. V.103. P. 5640.
87. Zhu R.S., Lin M.C. // Phys. Chem. Comm. 2001. V. 25. P. 1.
88. Коробейничев О.П., Ермолин Н.Е., Чернов А.А., Емельянов И.Д. // Физика горения и взрыва. 1992. Т. 28. № 4. С. 53.
89. Коробейничев О.П., Ермолин Н.Е., Чернов А.А. и др. // Физика горения и взрыва. 1990. Т. 26. № 3. С. 46.
90. Korobeinichev O.P., Kuibida L.V., Paletsky A.A. et al. // Prepr. Pap. Amer. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. 1991. V. 36. P. 1582.
91. Чернов А.А. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Новосибирск: ИХКиГ СО РАН, 2000.
92. Jeppson M.B., Beckstead M.W., Jing Q. // AIAA Paper № 98-0447, 1998.
93. Korobeinichev O.P., Tereschenko A.G., Shvartsberg V.M. et al. // Flame structure. Novosibirsk: Nauka, 1991. P. 262.
94. Коробейничев О.П., Терещенко А.Г., Шварцберг В.М. и др. // Физика горения и взрыва. 1990. Т. 26. № 2. С. 53.
95. Chernov A.A., Shvartsberg V.M., Ermolin N.E. et al. // Prepr. Pap. Amer. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. 1994. V. 39. P. 188.
96. Ермолин Н.Е., Зарко В.Е. // Физика горения и взрыва. 1998. Т. 34. № 5. С. 3.
97. Коробейничев О.П., Куйбида Л.В., Мадурбаев В.Ж. // Физика горения и взрыва. 1984. Т. 20. № 3. С. 43.
98. Tang C.-J., Lee Y.J., Kudva G., Litzinger T.A. // Combust. and Flame. 1999. V. 117. P. 170.
99. Polyakov P.D., Korobeinichev O.P., Paletsky A.A. et al. // The Proc. European Combust. Meeting 2005. CD version. Paper 79.
100. Polyakov P.D., Paletsky A.A., Volkov E.N. et al. // Proc. 5th Intern. Seminar on Flame Structure. Novosibirsk, Russia, CD version, Session 2, PP-08, 2005.
101. Куйбида Л.В. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Новосибирск: ИХКиГ СО АН СССР, 1988.
102. Bizot A., Beckstead M.W. // Flame structure. Novosibirsk: Nauka, 1991. P. 230.
103. Ермолин Н.Е., Коробейничев О.П., Куйбида Л.В., Фомин В.М. // Физика горения и взрыва. 1986. Т. 22. № 5. С. 54.
104. Ермолин Н.Е., Коробейничев О.П., Куйбида Л.В., Фомин В.М. // Физика горения и взрыва. 1988. Т. 24. № 4. С. 21.
105. Liao Y.-C., Yang V. // J. Propulsion and Power. 1995. V. 11. P. 729.
106. Yetter R.A., Dryer F.L., Allen M.T., Gatto J.L. // J. Propulsion and Power. 1995. V. 11. P. 683.
107. Cor J.J., Branch M.C. // J. Propulsion and Power. 1995. V. 11. P. 704.
108. Prasad K., Yetter R.A., Smooke M.D. AIAA Paper № 96-0880, 1996.
109. Ben-Reuven M., Caveny L.H. // AIAA J. 1981. V. 19. P. 1276.
110. Homan B.E., Miller M.S., Vanderhoff J.A. // Combust. and Flame. 2000. V. 120. P. 301.
111. Hanson-Parr D., Parr T. // Proc. 25th Sympos. (Intern.) on Combust. Pittsburgh: The Combust. Inst., 1994. P. 1635.
112. Melius C.F. Chemistry and Physics of Molecular Processes in Energetic Materials. Boston: Kluwer, 1990. P. 51.
113. Prasad K., Yetter R.A., Smooke M.D. // Combust., Science and Technology. 1997. V. 124. P. 35.
114. Davidson J.E., Beckstead M.W. // J. Propulsion and Power. 1997. V. 13. P. 375.
115. Thynell S., Gongwer P.E., Brill T.B. // Proc. 31st JANNAF Combust. Meeting, V. 2. Chemical Propulsion Information Agency, 1994. P. 221.
116. Miller M.S., Anderson W.R. // Solid Propellant Chem., Combust. and Motor Interior Ballistics. V. 185. Reston (USA): AIAA, 2000. P. 501.

117. Prasad K., Yetter R.A., Smooke M.D. // *Combust. and Flame*. 1998. V. 115. P. 406.
118. Davidson J.E., Beckstead M.W. // *Proc. 26th Sympos. (Intern.) on Combust.* Pittsburgh: The Combust. Institute, 1996. P. 1989.
119. Korobeinichev O.P., Paletsky A.A., Volkov E.N. et al. // *Novel Energetic Materials and Application*. Bergamo (Italy): Grafiche GSS, 2004. Paper 43.
120. Paletsky A.A., Korobeinichev O.P., Tereshchenko A.G. et al. // *Proc. 30th Sympos. (Intern.) on Combust.* Pittsburgh: The Combust. Institute, 2005. P. 2105.
121. Волков Е.Н., Палецкий А.А., Терещенко А.Г., Коробейничев О.П. // *Физика горения и взрыва*. 2006. Т. 42. № 6. С. 48.
122. Paletsky A.A., Volkov E.N., Korobeinichev O.P. et al. // *Proc. 31st Sympos. (Intern.) on Combust.* Pittsburgh: The Combust. Institute, 2007. P. 2079.
123. Волков Е. Н. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Новосибирск: ИХКИГ СО РАН, 2004.
124. Volkov E.N., Paletsky A.A., Tereshchenko A.G. et al. // *Proc. 5th Intern. Seminar on Flame Structure*. Novosibirsk, Russia, CD version, Session 2, OP-09, 2005.
125. Liau Y.-C., Yang V., Thynell S.T. // *Solid Propellant Chem., Combust. and Motor Interior Ballistics*. V. 185. Reston (USA): AIAA, 2000. P. 477.
126. Kim E.S., Yang V., Liau Y.-C. // *Combust. and Flame*. 2002. V. 131. P. 227.
127. Pak Z. AIAA Paper № 93-1755. 1993.
128. Янг Р., Сакре П., Янг В. // *Физика горения и взрыва*. 2005. Т. 41. С. 54.
129. Fetherolf B.L., Litzinger T.A. // *Combust. and Flame*. 1998. V. 114. P. 515.
130. Zenin A.A., Puchkov V.M., Finjakov S.V. AIAA Paper № 99-0595, 1999.
131. Korobeinichev O.P., Paletsky A.A., Tereshchenko A.G., Bolshova T.A. // *Combustion of Energetic Materials*. N.Y. Wallingford: Begell House Inc., 2001. P. 486.
132. Korobeinichev O.P., Paletsky A.A., Tereshchenko A.G. et al. // *Proc. 32nd Intern. Ann. Conf. ICT. Karlsruhe (Germany): ICT*, 2001. Paper 123.
133. Korobeinichev O.P., Bolshova T.A., Paletsky A.A. // *Combust. and Flame*. 2001. V. 126. P. 1516.
134. Korobeinichev O.P., Kuibida L.V., Paletsky A.A., Shmakov A.G. // *Proc. 21st Intern. Sympos. on Space Technology and Sciences*. V. 1. Tokyo: Society for Aeronautical and Space Sciences, 1998. P. 87.
135. Ермолин Н.Е. // *Тр. Третьей Междунар. конф. "Внутрикамерные процессы и горение в установках на твердом топливе и в ствольных системах"*. Ижевск: Институт прикладной механики УрО РАН, 2000. С. 700.
136. Палецкий А.А. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Новосибирск: ИХКИГ СО РАН, 2002.
137. Шмаков А.Г., Коробейничев О.П., Большова Т.А. // *Физика горения и взрыва*. 2002. Т. 38. № 3. С. 37.
138. Park J., Chakraborty D., Lin M.C. // *Proc. 27th Sympos. (Intern.) on Combust.* Pittsburgh: The Combust. Institute, 1998. P. 2351.
139. Ермолин Н.Е. // *Физика горения и взрыва*. 2004. Т.40. №1. С. 103.
140. Mebel A.M., Lin M.C., Morokuma K., Melius C.F. // *J. Phys. Chem*. 1995. V. 99. P. 6842.
141. Goodwin E.J., Howard N.W., Legon A.C. // *Chem. Phys. Lett*. 1986. V.131. № 4, 5. P. 319.
142. Chipot C., Rinaldi D., Rivail J.L. // *Chem. Phys. Lett*. 1992. V. 191. № 3, 4. P. 287.
143. Korobeinichev O.P., Paletsky A.A. // *Combust. and Flame*. 2001. V. 126. P. 151.
144. Kuibida L.V., Korobeinichev O.P., Shmakov A.G. et al. // *Combust. and Flame*. 2001. V. 126. P. 1655.
145. Korobeinichev O.P., Paletsky A.A., Tereshchenko A.G., Volkov E.N. // *Proc. 29th Sympos. (Intern.) on Combust.* Pittsburgh: The Combust. Institute, 2002. P. 2955.
146. Бояршинов Б.Ф., Федоров С.Ю. // *Прикл. механика и техн. физика*. 2002. Т. 43. № 6. С. 170.