

УДК 536.45

ГОРЕНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С ВЕДУЩЕЙ РЕАКЦИЕЙ В КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗЕ

В. П. Синдицкий, В. Ю. Егоршев, В. В. Серушкин, С. А. Филатов

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 125047 Москва, vps@rctu.ru

Рассмотрена модель горения с ведущей реакцией в конденсированной фазе (к-фазная модель горения). На основе анализа результатов многочисленных термодинамических исследований горения энергетических материалов показано, что в волне горения вещество в конденсированной фазе прогревается до максимально возможной температуры — температуры кипения при данном давлении. Установлено, что горение таких представителей класса органических солей, как перхлорат аммония, нитрат аммония, динитрамид аммония и нитроформат гидразина, в широком интервале давлений и начальных температур подчиняется к-фазной модели. Приведены кинетические параметры ведущей реакции горения этих солей.

Ключевые слова: модель горения, ведущая реакция горения, к-фазная модель горения, перхлорат аммония (AP), нитрат аммония (AN), динитрамид аммония (ADN), нитроформат гидразина (HNF).

ВВЕДЕНИЕ

Горение энергетических материалов (ЭМ) характеризуется большим многообразием протекающих процессов и представляет собой сложную совокупность физических и химических стадий. При переходе от одного ЭМ к другому меняются химические (кинетика распада) и физико-химические свойства ЭМ (температура кипения, теплота испарения и т. п.), что может полностью изменить механизм горения ЭМ. Исторически сложилось так, что первой появилась модель горения, основанная на предположении о том, что химические реакции протекают лишь при высоких температурах вблизи зоны светящегося пламени. Впервые указанный А. Ф. Беляевым [1], этот случай был разработан в ставшей классической работе Я. Б. Зельдовича [2]. Основные тепловыделяющие реакции, согласно этой модели, протекают в газовой фазе, а поток тепла, приходящий из пламени, обеспечивает в конденсированной фазе (к-фазе) затраты тепла на эндотермический процесс испарения.

Изучение горения порохов, и в первую очередь, открытие беспламенного горения гремучей ртути А. Ф. Беляевым [3] и пороха П. Ф. Похилом [4], сопровождающегося интенсивным диспергированием, показало, что горение некоторых ЭМ в определенных условиях происхо-

дит за счет тепловыделения химических реакций в к-фазе.

Начиная с 40-х годов прошлого столетия в Советском Союзе было создано несколько моделей горения с ведущей реакцией в конденсированной фазе (к-фазная модель горения). Я. Б. Зельдович, один из авторов модели горения газов и легкокипящих веществ, в работе [2] предложил выражение для скорости распространения тепловой волны экзотермической реакции, идущей в к-фазе:

$$m = \sqrt{\frac{2\rho^2\chi Q}{c_p(T_s - T_0 + L_m/c_p)^2} \frac{RT_s^2}{E} A \exp\left(-\frac{E}{RT_s}\right)}, \quad (1)$$

где c_p , ρ , χ — соответственно теплоемкость, плотность и температуропроводность к-фазы, T_s — температура поверхности, Q — теплотворная способность вещества, E — энергия активации реакции в к-фазе, A — предэкспоненциальный множитель, величина $c_p(T_s - T_0 + L_m/c_p)$ учитывает расход тепла на прогрев и плавление, L_m — теплота плавления.

Выводя эту формулу, Зельдович ставил задачу определить скорость перемещения границы бурного вскипания взрывчатых веществ из-за реакции в к-фазе. Однако впоследствии А. Ф. Беляев показал [5], что эта же формула без каких-либо изменений может быть применена к беспламенному горению пороха в ваку-

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 09-03-00624-а).

уме, когда распространение горения осуществляется за счет реакций в к-фазе.

В дальнейшем для конденсированных систем был предложен ряд элементарных моделей горения, которые получили обобщение в [6]. Согласно [6] все модели можно разделить на две группы. К моделям 1-го рода относятся те, в которых рассматривается полное превращение вещества в волне горения (т. е. скорость распространения волны определяется максимальной температурой горения $T_{\max} = T_0 + Q/c_p$). Эти модели теоретически описаны в работах [7, 8]. Для случая ведущей реакции в к-фазе температура поверхности, а следовательно, и скорость горения, согласно этим моделям, не зависят от давления, поэтому они предназначены для описания безгазового горения веществ, у которых отсутствуют испарение и газообразующие реакции.

Для к-фазных моделей 2-го рода (по терминологии [6]) характерно образование поверхности горения за счет различных физико-химических процессов. Значения температуры T_s и глубины реакции η на поверхности отвечают неполному превращению вещества ($T_s < T_{\max}$, $\eta < 1$) и определяют величину скорости горения. Реакции в газовой фазе не влияют на скорость процесса и в этих моделях не рассматриваются. В таких системах поверхность горения образуется благодаря диспергированию или испарению исходного вещества [8–11]. В отличие от вышеупомянутой модели Зельдовича [2], в моделях, развиваемых в работах [10–12], закладывались различные кинетические законы тепловыделения: нулевого, первого и второго порядков реакции и некоторые другие. Для нулевого порядка реакции (точнее, для реакции первого порядка без учета изменения концентрации в зоне реакции) расчетные соотношения совпадают с формулой Зельдовича, предложенной в [2] для скорости распространения тепловой волны в к-фазе вещества.

Глубина разложения энергетического материала в конденсированной фазе при горении согласно к-фазной модели определяется отношением тепла, необходимого на прогрев до температуры поверхности с учетом затрат на плавление и (или) модификационные переходы, и теплового эффекта реакции разложения:

$$\eta = \frac{c_p(T_s - T_0 + L_m/c_p)}{Q}. \quad (2)$$

Оставшееся неразложившееся вещество дис-

пергируется в газовую фазу оттекающими газообразными продуктами разложения и продолжает разлагаться/испаряться там, не оказывая существенного влияния на скорость горения.

Современным развитием газофазной модели Беляева — Зельдовича является моделирование процессов, протекающих в газовых пламенах [13, 14]. Модели горения с ведущей реакцией в к-фазе уделяется меньше внимания. В то же время многолетние исследования горения энергетических материалов, проводимые в РХТУ им. Д. И. Менделеева, показывают, что горение многих ЭМ описывается именно этой моделью. Результаты таких исследований приведены в настоящей работе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Области применимости к-фазной модели горения

Для описания горения различных энергетических материалов, способных к испарению, можно использовать к-фазную модель горения 2-го рода. Надо только знать области ее применимости. Дело в том, что беспламенное горение, для которого и предназначена эта модель, обычно наблюдается только при низких давлениях. С повышением давления появляется высокотемпературное пламя, и вывод о местоположении ведущей реакции горения (газовая или конденсированная фаза) можно сделать на основании анализа температурных профилей волны горения. Обычно считается, что ведущая роль принадлежит к-фазным реакциям, если тепловым потоком из газовой фазы можно пренебречь, т. е. если тепловой поток из газовой фазы много меньше теплового потока, уходящего в глубь конденсированной фазы. Надо отметить, что к-фазной моделью горения можно пользоваться и в случае значительного теплового потока из газовой фазы, если тепло, приходящее из газовой фазы (Q_g), меньше или сравнимо с количеством тепла, необходимого для испарения не прореагировавшего в к-фазе вещества $(1 - \eta)L_{ev}$ [15, 16] (L_{ev} — скрытая теплота испарения). Поскольку в этом случае все тепло, приходящее из газовой фазы, тратится только на испарение, реакция в газовой фазе не оказывает влияния на скорость горения, которая по-прежнему определяется выражением (1).

В случае высокотемпературного пламени

для вывода о наличии тепловыделения в к-фазе необходимы термодарные измерения в волне горения. Однако ограничения термодарной методики [17] не позволяют всегда надежно определить тепловой поток из газовой фазы, особенно при высоких давлениях [18]. В то же время термодарная методика значительно более надежна при определении температуры горячей поверхности и, как будет показано ниже, зависимости этой температуры от давления, что дает возможность в широком диапазоне давлений вычислить глубину разложения в к-фазе, исходя из времени пребывания энергетического материала в зоне реакции и его кинетических параметров разложения:

$$\eta = \frac{2\lambda\rho RT_s^2 A \exp(-E/RT_s)}{c_p m^2 E(T_s - T_0 + L_m/c_p)}. \quad (3)$$

Если количество тепла, приходящего из газовой фазы, превосходит тепло, необходимое для испарения, выражение (1) уже не будет описывать горение ЭМ, даже если тепловыделение в к-фазе остается преобладающим. Для этого случая было разработано несколько моделей горения, таких как модель Мержанова — Дубовицкого [19] или очень близкие к ней модели, предложенные Г. Ленжелле [20] и К. Брюстером с соавторами [21, 22]. При дальнейшем увеличении теплового потока из газовой фазы приоритет переходит к газовой фазе, а тепловыделение в к-фазе начинает играть вспомогательную роль. Очевидно, что механизм горения определяется конкуренцией между скоростями тепловыделения в конденсированной и газовой фазах. Важнейшими параметрами к-фазной модели являются температура поверхности и кинетика ведущей реакции в к-фазе.

Температура поверхности при горении ЭМ

Температура поверхности горения летучих ЭМ является температурой кипения. В случае к-фазной модели значительная доля вещества распадается в к-фазе и только часть его испаряется с поверхности. В предположении равновесия на поверхности во многих моделях горения глубина разложения и температура поверхности связаны уравнением Клаузиуса — Клапейрона. Однако анализ результатов многочисленных термодарных исследований горения ЭМ, выполненных в нашей лаборатории, показал, что в волне горения веще-

ство в к-фазе прогревается до максимально возможной температуры — температуры кипения (в случае солей — до максимально достижимой температуры диссоциации, далее просто температуры диссоциации), соответствующей общему, а не парциальному давлению.

Прекрасный пример дает нитрат аммония (AN), скорость горения которого относительно низка, что позволяет использовать термодарную методику до очень высоких давлений ($p \leq 20$ МПа). Распределение температуры в волне горения смесей AN с каталитическими добавками 5 % KCl и 4 % древесного угля в интервале $p = 1.5 \div 5$ МПа, а также смесей AN с 4 % $K_2Cr_2O_7$ в интервале $p = 0.1 \div 20$ МПа было изучено в работах [16, 23, 24]. В работах [16, 24] термодарным методом исследовались топлива на основе AN и полибутадиенового каучука НТРВ. Температуры поверхности, измеренные при горении AN и топлив на его основе, приведены на рис. 1. Там же представлены данные по давлению газов над расплавленным AN [25, 26], а также данные по температуре поверхности динитрамида аммония (ADN), которые, как показано в работах [27, 28], определяются диссоциацией нитрата аммония, продук-

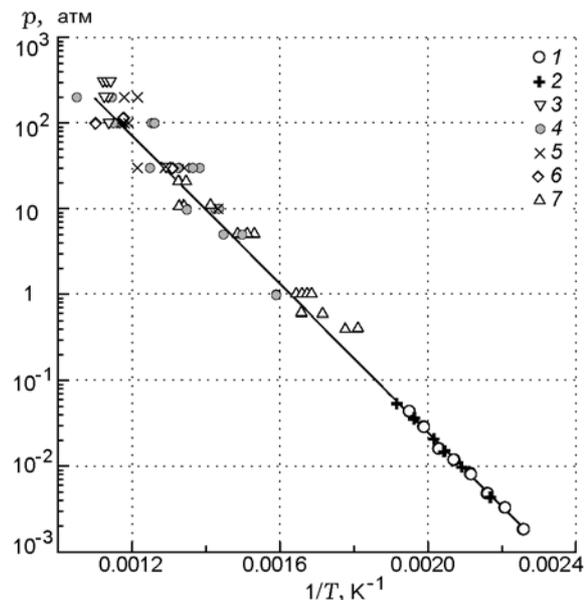


Рис. 1. Связь между давлением и температурой диссоциации нитрата аммония:

1, 2 — давление газов над расплавленным AN по данным [25] и [26] соответственно; температуры поверхности: 3 — при горении AN, 4–6 — при горении топлив на основе AN: AN/НТРВ (4), AN/АР/НТРВ (5) и AN/АР/Al/НТРВ (6) [24], 7 — при горении ADN [28]

та распада ADN в к-фазе. Как видно из рис. 1, измеренные температуры поверхности горения различных смесей с AN группируются вблизи прямой, характеризующей зависимость давления газов над расплавленным AN.

В то же время исследование смесей AN с 5 % KCl, как и смесей AN с 4 % $K_2Cr_2O_7$, показало, что горение протекает практически в беспламенном режиме с обильным образованием белого дыма. Иногда воспламенение газового пламени происходит в индукционном режиме на значительном расстоянии от поверхности, практически при полном отсутствии теплового потока из газа на поверхность. Согласно (3) при горении по к-фазной модели распад AN в к-фазе достигает 70 % и более, и только оставшаяся небольшая часть испаряется. В случае горения ADN температура поверхности определяется только испарением небольшой части образующегося в расплаве ADN нитрата аммония, при этом от поверхности оттекают еще и продукты разложения ADN. Очевидно, что парциальное давление продуктов диссоциации AN над горячей поверхностью значительно меньше общего давления над зарядом вещества.

На рис. 2 приведены типичные профили температуры в волне горения AN с добавкой

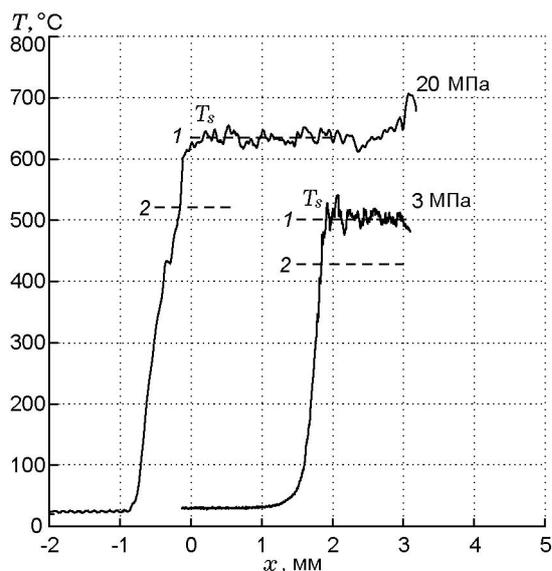


Рис. 2. Сравнение температуры поверхности горения и температуры кипения (диссоциации) AN при $p = 3$ и 20 МПа:

штриховые линии — температура диссоциации AN без учета (1) и с учетом (2) парциального давления

4 % $K_2Cr_2O_7$ при $p = 3$ и 20 МПа. Для сравнения там же представлены температуры кипения (диссоциации) AN, согласно определенным в работах [25, 26] зависимостям, и температуры кипения AN, рассчитанные с учетом того, что часть AN разлагается в расплаве на газообразные N_2O и H_2O . Хорошо видно, что температуры кипения AN, рассчитанные с учетом того, что парциальное давление продуктов диссоциации AN ниже общего давления из-за разложения значительной части AN в расплаве, не согласуются с измеренной температурой поверхности. В то же время температуры поверхности прекрасно совпадают с температурами диссоциации в предположении, что давление над поверхностью обеспечивается только продуктами диссоциации AN.

Можно предположить, что наблюдаемые факты объясняются наличием неперемешанного, неоднородного состава газовой фазы непосредственно над поверхностью: парциальное давление паров над каждой частицей неразложившегося вещества в силу динамических условий соответствует общему давлению, хотя рядом с этой частицей лопаются пузырьки с совершенно другими по природе газами (продуктами распада). По всей видимости, условия, которые реализуются на поверхности горящего вещества, близки к описанному в книге [29] процессу испарения вещества в присутствии инертного газа: в случае, когда температура среды превосходит температуру кипения вещества при данном давлении, парциальное давление паров в непосредственной близости от поверхности вещества стремится к общему давлению, а температура поверхности — к температуре кипения, несмотря на то, что в объеме парциальное давление паров вещества значительно ниже общего давления. В узком реакционном слое на поверхности происходит вспенивание непрореагировавшего вещества газообразными продуктами распада. Согласно [29] при испарении капель в газовом потоке, температура которого выше температуры кипения вещества, температура поверхности испаряющейся капли равна температуре кипения вещества при данном давлении.

Подобная ситуация наблюдается и при горении перхлората аммония (AP). Экспериментальные температуры поверхности горения смесей на основе AP были определены с помощью термопарного метода [30–33] и пирометрии горячей поверхности [34]. Равновесное

давление газов над твердым АР измерено в работе [35].

Экспериментальная зависимость температуры от давления газов над твердым АР позволяет определить энтальпию диссоциации — $\Delta H_{dis} = 57.5$ ккал/моль. Энтальпию диссоциации соли можно рассчитать из энтальпий образования соли и газообразных основания и кислоты. Результат такого расчета для АР ($\Delta H_{dis} = 57.8$ ккал/моль) находится в хорошем согласии с экспериментом и подтверждает диссоциативный механизм газификации соли [36]. Отметим, что в ряде работ [37–39] на поверхности загашенных образцов обнаружена с помощью микрофотографий жидкая фаза.

Зная теплоту сублимации, теплоту и температуру плавления вещества, можно получить теплоту испарения и рассчитать зависимость температуры кипения от давления. В работе [40] для АР предлагалась теплота плавления 60 кал/г и температура плавления 820 К. Используя эти данные, легко рассчитать давление газов над жидким АР.

Как видно из рис. 3, экспериментальные значения температуры поверхности смесей АР, определенные с помощью термопарного метода

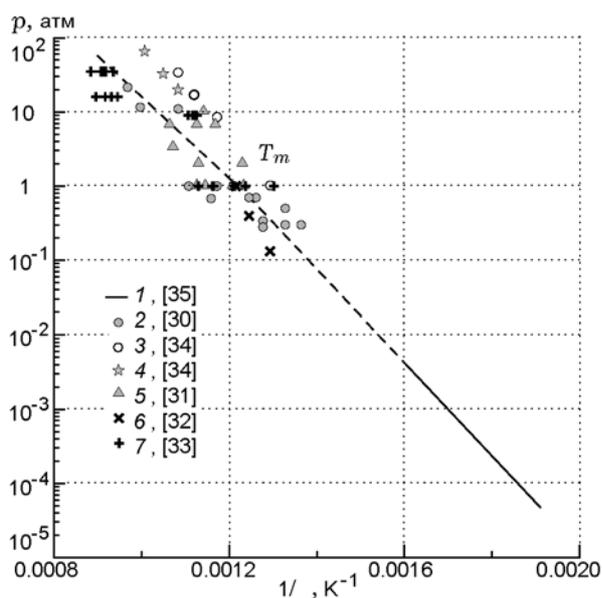


Рис. 3. Температура поверхности горения смесей АР при различных давлениях, определенная с помощью термопарного метода (2, 5–7) и пирометрии (3, 4):

сплошная и штриховая линии — равновесное давление газов соответственно над твердым (1) и расплавленным АР

[30–33] и пирометрии [34], несмотря на значительный разброс, группируются вокруг линий, описывающих равновесное давление газа над твердым и расплавленным АР. В то же время глубина разложения АР в ж-фазе согласно расчетам [40] достигает 70 %, а в случае топлив газовая фаза содержит, наряду с продуктами разложения и испарения АР, продукты пиролиза горючего. Если бы температура поверхности следовала парциальному давлению АР в перемешанной среде, все экспериментальные точки были бы выше, чем расчетные для чистого вещества.

Недавно термопарным методом было исследовано горение 3-нитро-1,2,4-триазол-5-она (НТО) и 3,3'-диамино-4,4'-азофуразана (DAAzF) [41, 42]. Показано, что процесс контролируется реакциями в ж-фазе, а следовательно, парциальное давление паров этих веществ в волне горения значительно ниже текущего давления. На основе экспериментальных данных по температуре поверхности и давлению паров над твердыми DAAzF и НТО в работах [41, 42] построены зависимости давления паров от температуры над DAAzF и НТО в твердом и жидком состояниях (рис. 4).

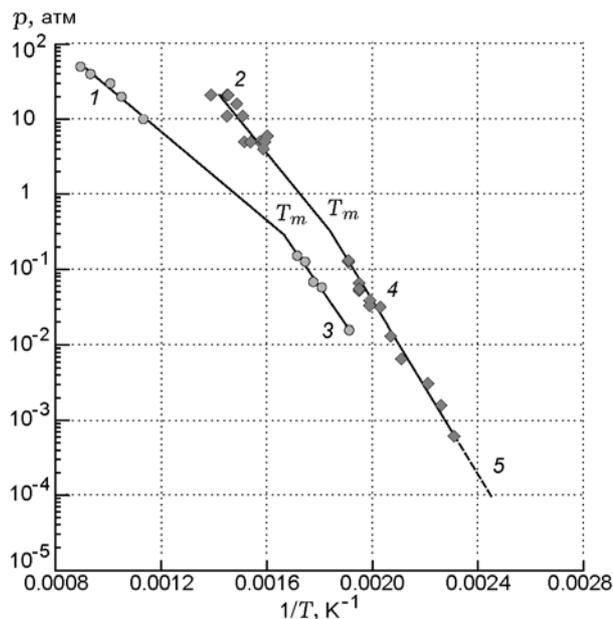


Рис. 4. Зависимость давления паров от температуры:

1, 2 — температуры поверхности DAAzF и НТО соответственно, 3, 4 — давление паров над твердыми DAAzF и НТО, 5 — давление паров над твердым НТО, рассчитанное по данным [43]

Для НТО в низкотемпературной области данные по давлению паров, рассчитанные на основе экспериментов [43], приведены совместно с результатами, полученными нами в манометре Бурдона. Как видно из рис. 4, зависимости преломляются при температурах плавления (T_m), чего не должно быть, если бы температуры поверхности определялись парциальным давлением паров этих веществ в перемешанной газовой фазе.

Еще один довод в пользу того, что в волне горения существует равновесие не между испаряющимся веществом и перемешанной газовой фазой, а между веществом и его паром вблизи поверхности, дают термопарные исследования горения гидрохлорида аминотетразола ($\text{AT}\cdot\text{HCl}$) [44]. Горение $\text{AT}\cdot\text{HCl}$ беспламенное, сопровождается образованием дыма. Конденсированный продукт после горения идентифицирован как гидрохлорид аммония (NH_4Cl). Процесс горения контролируется кинетикой тепловыделения при экзотермическом распаде аминотетразола. Образующийся при распаде аммиак нейтрализуется в газовой фазе гидрохлоридом с образованием конденсированного NH_4Cl и выделением тепла. Оказалось, что в исследованном интервале давлений $0.6 \div 4$ МПа температура горения контролируется реакцией диссоциации конденсированного NH_4Cl в потоке оттекающего от поверхности газа (рис. 5).

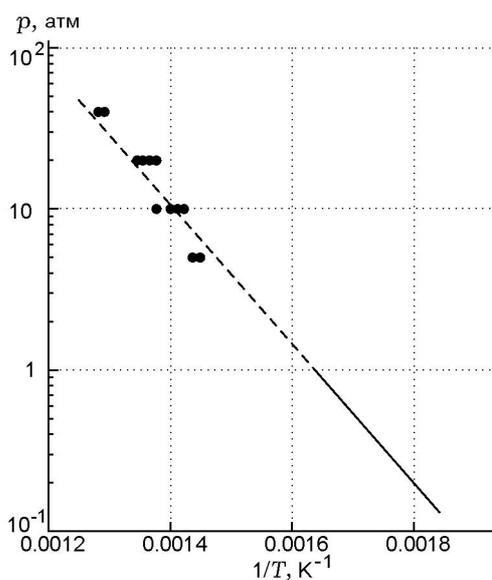


Рис. 5. Сравнение температуры пламени гидрохлорида аминотетразола (точки) и температуры кипения хлорида аммония (линия)

Этот поток, помимо газообразных аммиака и HCl , содержит значительное количество продуктов термического распада аминотетразола, и тем не менее экспериментальные данные по температуре этого потока согласуются с температурами испарения чистого хлорида аммония.

Убедительное свидетельство того, что в волне горения вещество в к-фазе прогревается до максимально возможной температуры — температуры кипения (в случае солей — до температуры диссоциации) при данном давлении, можно получить из сравнения экспериментальных температур поверхности горения различных аммониевых солей и силы образующих их кислот (рис. 6). Практически все температуры были определены с помощью термопарной методики в различное время разными исследователями в РХТУ им. Д. И. Менделеева [23, 28, 30, 45–47] и приведены в виде средних значений. Температура диссоциации NH_4Cl взята в качестве температуры аэрозольного потока, оттекающего от поверхности горения (см. рис. 5) [44], а температура поверхности NH_4NO_2 оценена по зависимости скорости горения от начальной температуры [48].

Наличие прекрасной корреляции между температурой поверхности (диссоциации) и величиной pK_a , которая характеризует силу кис-

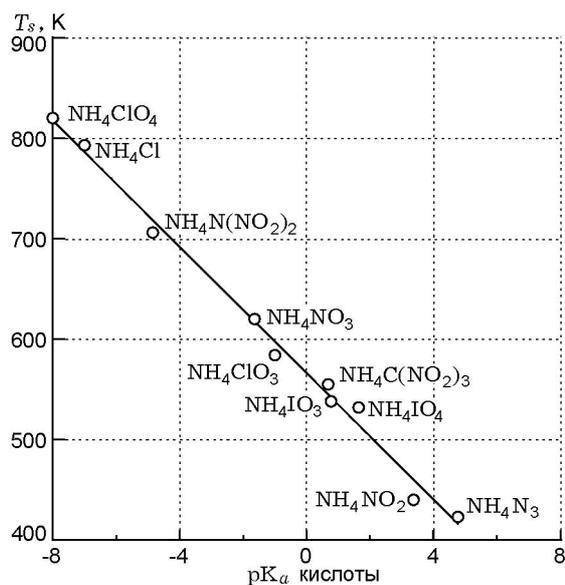


Рис. 6. Корреляция между температурой поверхности горения аммониевых солей при атмосферном давлении и силой образующих их кислот

лоты, показывает, что в случае ониевых солей чем больше сила кислоты, тем выше температура диссоциации соли на газообразные продукты. Такая корреляция возможна только в случае, когда температуры поверхности горения всех солей определяются парциальным давлением продуктов диссоциации, равным атмосферному. Однако среди приведенных солей только NH_4IO_3 , NH_4IO_4 и NH_4N_3 горят по газофазному механизму (т. е. соли испаряются в газовую фазу, не разлагаясь) [47, 49], горение всех остальных солей, по крайней мере при атмосферном давлении, контролируется реакциями в к-фазе и, следовательно, парциальное давление газообразных продуктов диссоциации значительно ниже атмосферного давления. Тем не менее температуры поверхности горения и тех и других веществ лежат на одной прямой.

Установленный факт равенства температуры поверхности горящего по к-фазной модели ЭМ температуре его кипения при данном давлении позволяет использовать для описания изменения температуры с давлением не только измеренные термометрами температуры поверхности, но и результаты регистрации давления паров другими методами при значительно более низких температурах. Описание изменения температур в очень широком интервале давлений дает возможность значительно уменьшить ошибку измерения температуры поверхности.

Горение энергетических материалов с ведущей реакцией в конденсированной фазе

К настоящему времени накоплен большой материал по горению энергетических материалов с ведущей реакцией в к-фазе. Можно полагать, что к-фазной модели горения в определенных интервалах давления подчиняется горение веществ из класса ониевых солей, циклических нитраминов [50], фуразанов, фуроксанов, триазолов [41, 42, 51].

В данной работе приведены примеры для ЭМ из класса ониевых солей, к которому принадлежат известные окислители ракетных топлив, такие как перхлорат аммония, нитрат аммония, динитрамид аммония и нитроформат гидразина.

Разложение ЭМ начинается с эндотермического разрыва самой слабой связи в молекуле. Последующие вторичные радикальные реакции имеют значительно меньшие энергии активации. Различие энергий активации приводит к тому, что в зависимости от температур-

ного интервала лимитирующей реакцией при горении может быть либо начальное эндотермическое разложение исходной молекулы, либо последующие вторичные тепловыделяющие реакции. В интервале температур $150 \div 300$ °С, где обычно исследуется термическое разложение ЭМ, лимитирующая стадия, как правило, характеризуется высокой энергией активации, а вторичные реакции с низкой энергией активации протекают быстро. Автокаталитические процессы усложняют процесс распада, однако из-за низкой энергии активации эти реакции важны при относительно низких температурах, а при высоких температурах их роль обычно незначительна.

С увеличением температуры вторичные радикальные реакции становятся более медленными, чем реакция разложения исходной молекулы, и превращаются, таким образом, в лимитирующую стадию процесса тепловыделения. Вычисления [52], согласующиеся с экспериментальными наблюдениями [53], показывают, что температура перехода находится в интервале $1000 \div 1500$ °С для нитросоединений и выше 2500 °С для эндотермических ЭМ, таких как органические азиды. Эти температуры лежат выше обычных температур поверхности при горении ЭМ, поэтому можно считать, что в большинстве случаев скорость тепловыделения в к-фазе будет определяться кинетикой разложения исходной молекулы.

Особенность термического поведения ониевых солей заключается в том, что их разложение при повышенных температурах начинается с равновесного переноса протона от основания к аниону кислоты и определяется разложением образовавшейся кислоты [36]. Такой механизм обусловлен большим различием скоростей разложения аниона и кислоты, несмотря даже на низкую равновесную концентрацию кислоты.

При горении многих ониевых солей температура поверхности определяется диссоциацией соли — расщеплением донорно-акцепторной связи между кислотой и основанием с последующим испарением их в газовую фазу. Процесс диссоциации подобен кипению молекулярных веществ, т. е. является фазовым переходом 1-го рода. Он характеризуется энтальпией диссоциации, которая по физическому смыслу подобна энтальпии испарения молекулярных веществ.

Перхлорат аммония. Окислитель AP ши-

роко используется в ракетной технике и поэтому является объектом многочисленных исследований. Вероятно, первые сомнения в том, что горение AP подчиняется газофазной модели, были высказаны еще в 1960-х годах [54, 55]. Последующие работы показали, что термический распад AP в к-фазе действительно играет важную роль в горении [56–58]. Например, согласно расчетам [56, 40] около 70 % AP разлагается экзотермически в приповерхностном слое, а оставшиеся 30 % испаряются, давая газообразные NH_3 и HClO_4 , которые реагируют в пламени вблизи поверхности.

Хорошо известно, что в твердой фазе AP разлагается в две стадии [36]. Однако, как было показано в работе [36], даже использование кинетики самой быстрой низкотемпературной стадии не позволяет корректно описать экспериментальные данные по горению AP. В работе [56] скорость горения AP описывалась моделью только при использовании в расчетах значения энергии активации для реакции в к-фазе ≈ 60 ккал/моль, что не согласуется с существующими экспериментальными данными по распаду AP. Воспользовавшись к-фазной моделью Зельдовича (1), данными по скоростям горения AP в интервале давлений стабильного горения $2 \div 6$ МПа [39], температурой поверхности, определенной из общей зависимости давления газов над твердым и расплавленным AP, и учитывая теплоты фазового перехода и плавления 21 и 60 ккал/г [59] соответственно, можно установить константы скорости ведущей реакции горения AP [60, 61].

Полученные результаты представлены на рис. 7 в сравнении с кинетикой распада газообразной хлорной кислоты [36], с начальными скоростями разложения жидкой эвтектической смеси AP и перхлората гуанидина [62], с кинетикой низко- и высокотемпературного разложения AP в твердой фазе [36]. Хорошее согласие наблюдается между константами скорости ведущей реакции горения $k = 10^{11.8} \exp(-40150/RT)$ и кинетикой разложения хлорной кислоты и AP в жидком состоянии. В то же время эти данные отличаются более чем на три порядка от высокотемпературной кинетики разложения AP в твердом состоянии, экстраполированной в область температур поверхности. Столь хорошее согласие кинетики ведущей реакции горения с кинетикой распада AP в жидком состоянии подтверждает высказанное ранее предположение об опреде-

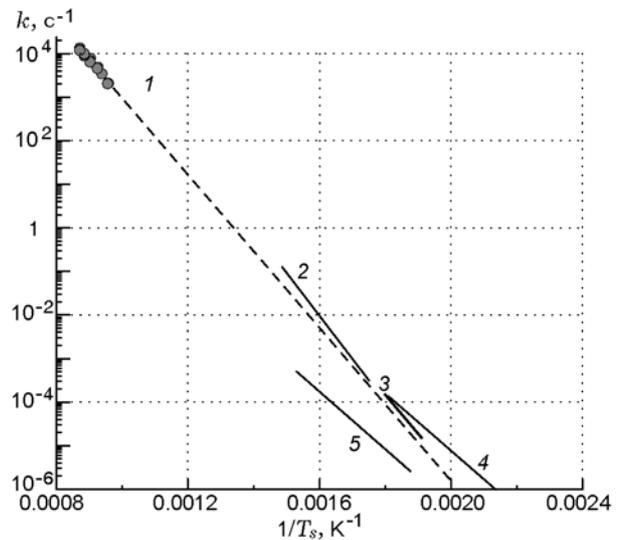


Рис. 7. Сравнение зависимостей констант скорости от обратной температуры для ведущей реакции горения AP (1, точки и штриховая линия), распада хлорной кислоты в газовой фазе (2), распада жидкой эвтектической смеси AP и перхлората гуанидина (3), низко- (4) и высокотемпературного (5) распада AP в твердом состоянии

ляющей роли химических процессов в жидком слое на поверхности горящего AP.

Таким образом, можно полагать, что процесс горения AP контролируется реакциями в к-фазе с кинетическими параметрами, соответствующими жидкофазному разложению AP. Тепло, выделяющееся в к-фазе, полностью компенсирует затраты тепла на прогрев вещества до температуры поверхности; тепло, приходящее из газовой фазы, тратится только на испарение неразложившейся части AP и не оказывает никакого влияния на скорость горения. Хорошей проверкой работоспособности модели является сравнение расчетных скоростей горения с экспериментальными данными, полученными при разных начальных температурах.

Горение AP исследовалось во многих лабораториях. Полученные результаты зачастую сильно различаются. В первую очередь это касается горения образцов AP, прессованных из частиц различного размера [54, 63, 64]. В работе [65] показано, что основной причиной различий являлись условия подготовки образцов. Если образцы чистого AP прессовать при высоких давлениях ($p > 200$ МПа) с выдержкой более 15 мин, размер частиц AP не оказывает влияния ни на скорость горения, ни на тем-

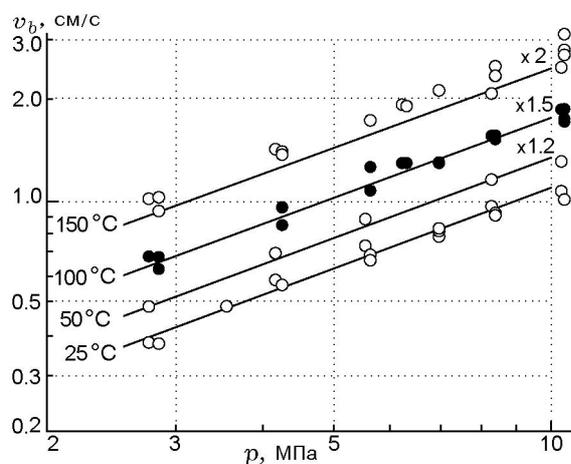


Рис. 8. Сравнение экспериментальных скоростей горения AP (точки) с результатами расчетов по к-фазной модели горения (линии) при различных начальных температурах

пературную чувствительность скорости горения. В связи с этим для сравнения были взяты экспериментальные данные по горению образцов AP, прессованных с учетом указанных выше особенностей [66]. Экспериментальные и расчетные зависимости скорости горения (v_b) от давления при различных начальных температурах представлены на рис. 8. Как видно из рисунка, в широком интервале давлений и начальных температур к-фазная модель горения при подстановке кинетики распада AP в жидкой фазе и температуры поверхности, равной температуре диссоциации соли, хорошо описывает горение AP. Очевидно, что эта модель также хорошо описывает и температурную чувствительность скорости горения AP.

Динитрамид аммония. Горение ADN интенсивно исследовалось во многих лабораториях [27, 28, 66–75], поскольку ADN по ряду параметров превосходит AP. Наши термодинамические исследования [27, 28] показали отсутствие теплового потока из газовой фазы (рис. 9), по крайней мере при $p \leq 4$ МПа, что позволяет считать химические процессы в к-фазе определяющими горение ADN при низких давлениях [28]. Было предположено, что температура поверхности при горении соли контролируется реакцией диссоциации нитрата аммония, образующегося в значительных количествах при разложении ADN в расплаве.

На основе этих температур по к-фазной модели горения нами были рассчитаны константы скорости ведущей реакции горе-

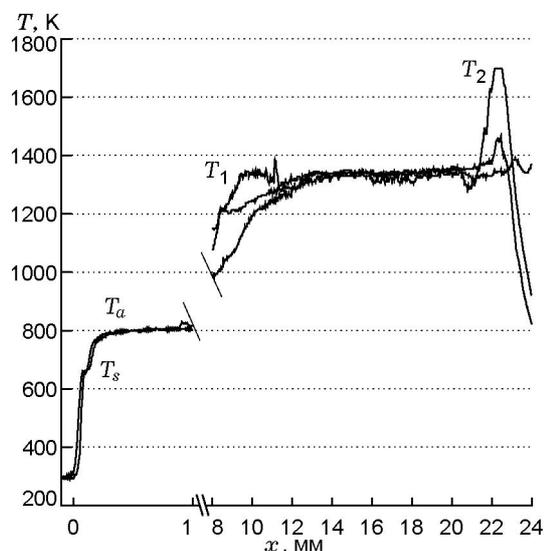


Рис. 9. Профили температуры в волне горения ADN при $p = 0.5$ МПа:

T_s — температура поверхности, T_a — температура аэрозольного потока над поверхностью, T_1 и T_2 — температура первого и второго пламен соответственно

ния ADN в интервале $p = 0.02 \div 1$ МПа. Для расчетов использовались следующие значения параметров: $c_p = 0.49$ кал/(г·К), $\chi = 1.78 \cdot 10^{-7}$ м²·с⁻¹ [28], $Q = 400$ кал/г [76] и $L_m = 3.4$ ккал/моль.

Как видно из рис. 10, полученные по к-фазной модели результаты, $k = 10^{16.37} \exp(-39\,000/RT)$, находятся в хорошем согласии с кинетикой разложения ADN, найденной другими методами: по скорости исчезновения аниона динитрамида и катиона аммония [77], $k = 10^{16.94} \exp(-39\,900/RT)$ и $k = 10^{15.56} \exp(-37\,800/RT)$, и по скорости образования газообразных продуктов разложения, $k = 10^{14.4} \exp(-35\,500/RT)$ [78] и $k = 10^{15.4} \exp(-35\,300/RT)$ [77]. Все данные в интервале $T = 370 \div 977$ К описываются единой зависимостью $k = 10^{16.16} \exp(-38\,500/RT)$. Хорошее согласие между константами скорости ведущей реакции горения и кинетикой разложения ADN, полученной другими методами, показывает не только то, что ведущей реакцией горения ADN является реакция распада, но и то, что T_s и зависимость $T_s(p)$ определены с хорошей точностью.

Работоспособность модели проверяли путем сравнения расчетных скоростей горения с экспериментальными, полученными при раз-

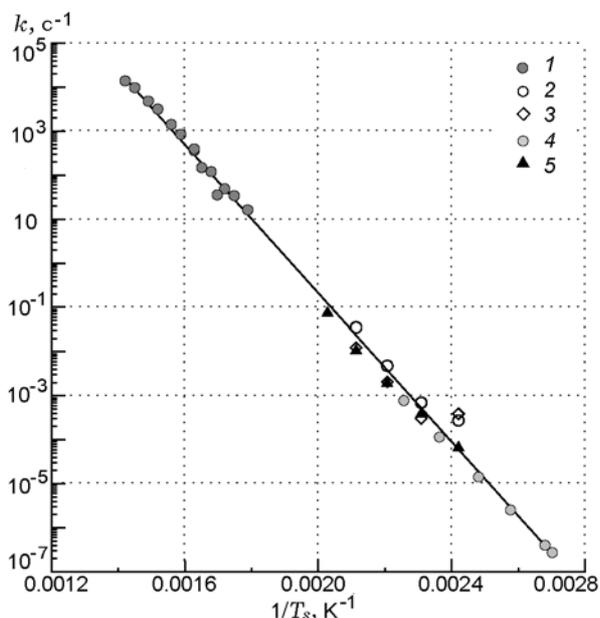


Рис. 10. Сравнение констант скорости ведущей реакции горения ADN (1) и скорости распада ADN, определенной по скоростям исчезновения аниона динитрамида и катиона аммония (2, 3 [77]) и скоростям образования газообразных продуктов разложения (4 [78] и 5 [77])

ных начальных температурах (рис. 11). Измерение скоростей горения ADN при различных давлениях и начальных температурах проводилось только в нескольких работах [28, 66, 71]. В работе [71] измерения выполнены при $T = 123, 293, 353$ K и $p = 0.1 \div 6$ МПа; в работе [66] — при $T = 293, 348$ K и $p = 0.7 \div 10.3$ МПа. Определенные нами значения скорости горения при атмосферном давлении [28] хорошо согласуются с данными [71] до $T_0 = 353$ K.

К сожалению, большая часть данных получена при $p > 1$ МПа. В этой области наблюдается тепловая неустойчивость процесса горения ADN, сопровождаемая большим разбросом скоростей. Добавки как органического, так и неорганического характера оказывают большое влияние на скорость горения ADN в указанной области. В этой связи были взяты только данные из работ [66, 28] в интервале $p = 0.1 \div 1$ МПа. Как видно из рис. 11, несмотря на небольшое количество данных, полученных при начальных температурах, отличных от комнатной, можно утверждать, что к-фазная модель хорошо описывает горение ADN в широком интервале начальных температур в области низких давлений $p \leq 2$ МПа.

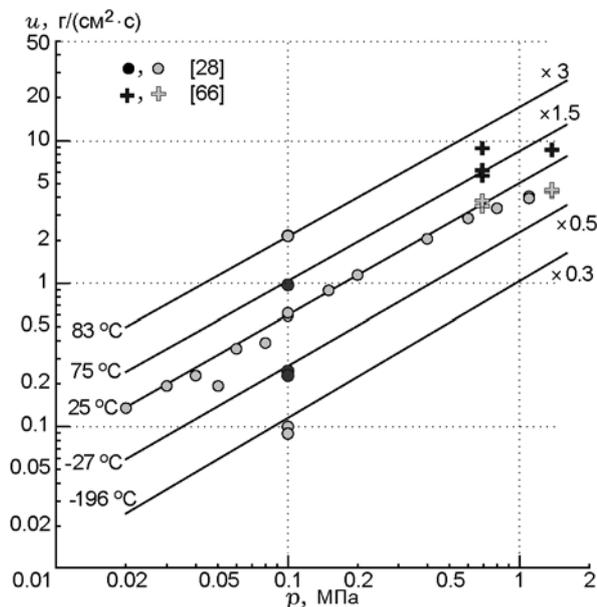


Рис. 11. Сравнение экспериментальных скоростей горения ADN (точки) с рассчитанными по к-фазной модели (линии) при различных начальных температурах

Нитрат аммония. Особый случай представляет собой горение AN. Согласно [79] чистый AN не горит в стеклянных трубках диаметром 30 мм даже при $p = 100$ МПа. Более того, оказалось, что при атмосферном давлении не удается поджечь и расплавленный AN [23]. Причиной такого поведения, по всей вероятности, является низкий тепловой эффект основного канала разложения AN, составляющий всего 146 кал/г.

Кинетика распада жидкого AN описывается уравнением автокатализа первого порядка; зависимость констант от температуры следующая [36]:

$$k_1 = 10^{14.4} \exp(-23\,754/T),$$

$$k_2 = 10^{7.3} \exp(-12\,080/T) \text{ [с}^{-1}\text{]}.$$

С учетом выводов, сделанных в работе [80] об ионном и радикальном механизме распада AN, можно предположить, что константа k_1 описывает первичный радикальный распад с энергией активации, соответствующей процессу отрыва радикала OH от азотной кислоты, а константа автокатализа k_2 описывает низкотемпературный ионный механизм распада.

Введение небольшого количества катализаторов, органического горючего или взрывчатых веществ увеличивает способность АН к горению. Катализаторы, в качестве которых выступают галогениды и оксиды металлов, сажа, древесный уголь и, возможно, углеродсодержащее горючее, способное образовывать сажу при пиролизе в волне горения, меняют кинетику разложения АН и, что очень важно, увеличивают тепловой эффект реакции разложения. В то же время добавки способных к самостоятельному горению энергетических материалов, таких как тринитротолуол (ТНТ), метилнитротетразол (МНТ) и глицидилазидополимер (GAP), по-видимому, не сказываются на кинетике разложения АН, способствуя горению лишь своим тепловым вкладом.

Существуют различные мнения о механизме горения АН, однако наши термодинамические исследования [23, 24] (беспламенный режим горения АН вплоть до высоких давлений, относительно невысокий тепловой поток из газовой фазы, идущий только на испарение неразложившейся части топлив на основе АН) ясно показывают, что горение АН и АН-содержащих композиций подчиняется к-фазному механизму. С использованием значений скорости горения и температуры поверхности нами были определены по уравнению Зельдовича (1) кинетические параметры ведущей реакции горения. В расчетах принимали $c_p = 0.49$ кал/(г·К) [81], $\chi = 0.0015$ см²/с и $Q = 450 \div 460$ кал/г. Суммарная теплота фазовых переходов и плавления принята равной 34.4 кал/г [82].

Константы скорости ведущей реакции горения АН с добавками энергетических материалов (ТНТ, МНТ и GAP) и катализаторов (7 % KCl и 7 % древесного угля) в сравнении с кинетикой начальной и автокаталитической реакций разложения АН представлены на рис. 12. Как видно из рисунка, горение АН с добавками ТНТ, МНТ и GAP характеризуется константами скорости, близкими к константам скорости начальной реакции разложения чистого АН. Влияние автокаталитической реакции практически отсутствует.

Константы скорости ведущей реакции горения АН с добавками катализаторов KCl и древесного угля превосходят константы скорости распада чистого АН и описываются зависимостями с меньшей энергией активации (34 ÷ 38 ккал/моль). Известно [36], что введение ионов Cl⁻ повышает как начальную ско-

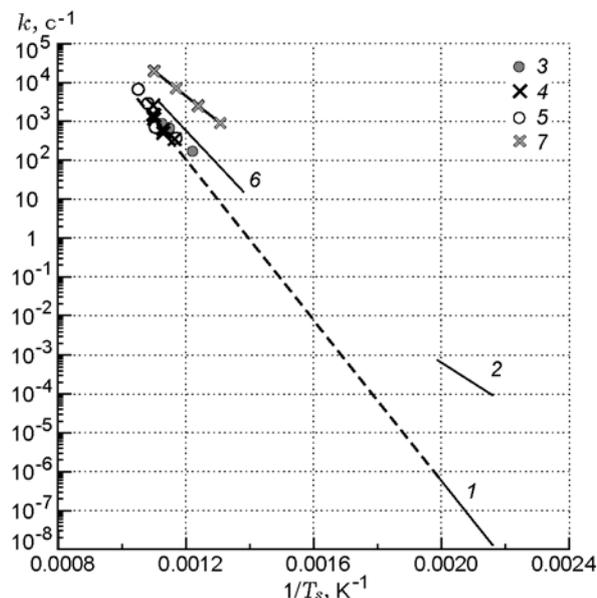


Рис. 12. Сравнение констант скорости разложения жидкого АН (1, 2) с константами скоростей ведущих реакций горения смесей АН с 15 % МНТ (3), 20 % ТНТ (4), 13 % GAP (5), 7 % KCl (6) и 7 % древесного угля (7) (штриховая линия — экстраполяция 1 в высокотемпературную область)

рость разложения (k_1), так и скорость самоускорения (k_2), причем скорость ускорения растет сильнее, чем начальная. Очевидно, что именно увеличение вклада реакции самоускорения (автокаталитического канала распада) с низкой энергией активации при введении ионов Cl⁻ приводит к уменьшению энергии активации ведущей реакции горения катализированного АН. Древесный уголь ускоряет автокаталитические реакции разложения АН еще в большей мере, чем галогены. Отметим, что данная особенность — влияние автокаталитического канала распада АН на кинетику ведущей реакции горения — отличает АН от всех исследованных ранее ЭМ, горение которых подчиняется к-фазному механизму.

Нитроформат гидразина. Нитроформат гидразина (HNF) рассматривается как перспективный окислитель для твердых ракетных топлив, поскольку не содержит хлора. Горение HNF отличается от горения вышерассмотренных солей наличием высокотемпературного пламени, поэтому для того, чтобы выяснить, есть ли тепловыделение в к-фазе, необходимы термодинамические измерения в волне горения. Закономерности горения HNF исследовались во

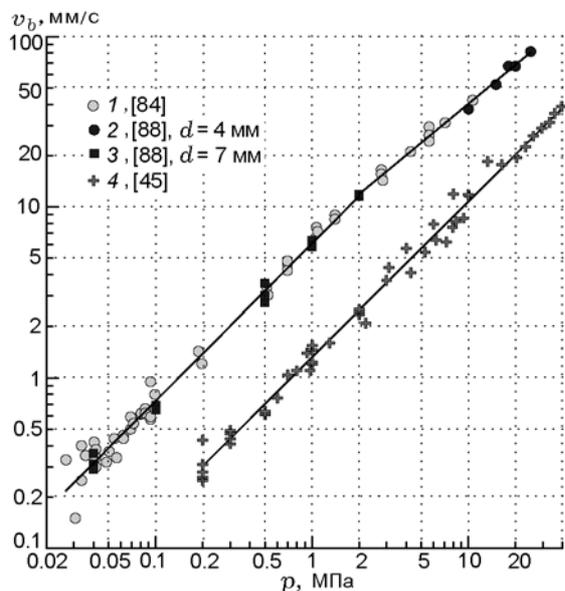


Рис. 13. Зависимости скорости горения HNF (1–3) и ANF (4) от давления

многих работах [83–88], и в настоящее время разработаны модели, описывающие как стационарное горение HNF, так и горение HNF в переходных условиях [87, 89]. В работе [45] для лучшего понимания механизма горения HNF было исследовано также горение аммониевой соли нитроформа (ANF). Сам HNF является довольно быстро горящим веществом, а замена гидразина аммиаком приводит к существенно (в ≈ 4 раза) падению скорости горения ANF (рис. 13).

Стационарное горение HNF было предложено описывать моделью WSB [86, 87], которая по существу является разновидностью модели Мержанова — Дубовицкого [19], с той лишь разницей, что тепловыделение в газовой фазе моделируется реакцией с энергией активации, близкой к нулю. Модель Мержанова — Дубовицкого является переходной между к-фазной и газофазными моделями горения, она предполагает сохранение основного вклада к-фазных реакций, а тепловыделение в газовой фазе лишь помогает формированию скорости горения.

В рассматриваемой модели WSB тепловой эффект реакции в к-фазе очень мал — всего 15 кал/г [87], либо вовсе отрицателен, -7.17 кал/г [86]. Предлагаемая модель основана на экспериментальных результатах по определению температуры поверхности, которые, как будет показано ниже, некорректны как по величине, так и по зависимости их от давле-

ния. Кроме того, в модели предполагалось, что HNF испаряется в газовую фазу в виде молекулярного комплекса, а не в виде свободной кислоты и основания, что характерно для ониевых солей [36]. На протекание диссоциативного испарения HNF указано и в работе [90], в которой моделировалась структура пламени этого вещества.

Использование некорректных исходных данных и неверных представлений о протекающих процессах приводит к тому, что в модель WSB для удовлетворительного описания зависимости скорости горения, температуры и температурной чувствительности от давления приходится вводить ряд подгоночных параметров, не имеющих физического смысла. Так, энергия активации реакции распада HNF в к-фазе имеет крайне низкое значение 18.4 ккал/моль, что противоречит экспериментальным данным и общим представлениям о стабильности нитросоединений.

Полная структура пламен HNF и ANF впервые была исследована с помощью тонких вольфрам-рениевых термпар в работах [45, 88]. Были получены более высокие значения температуры поверхности горения HNF и иная зависимость от давления, нежели в ра-

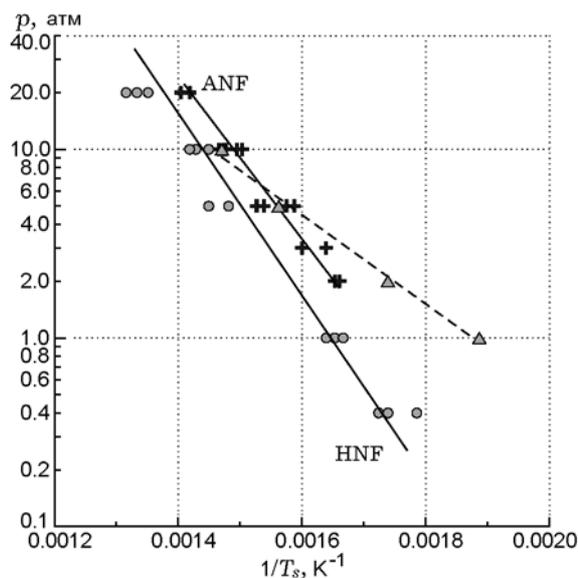


Рис. 14. Температуры поверхности HNF и ANF при разных давлениях (точки):

сплошные линии проведены через точки при фиксированных термодинамических теплотах испарения, штриховая линия и треугольники — данные [84]

боте [84] (рис. 14). В работах [45, 88] зависимость $T_s(p)$ получена аппроксимацией осредненных экспериментальных точек. Основываясь на том, что вещество в к-фазе прогревается до максимально возможной температуры — температуры кипения, экспериментальные точки можно аппроксимировать зависимостью с фиксированной термодинамической теплотой испарения (диссоциации). В литературе имеются данные по энтальпиям образования твердых HNF ($\Delta H_{f,solid}^0 = -18.37$ ккал/моль) [91] и ANF ($\Delta H_{f,solid}^0 = -47.3$ ккал/моль) [91], а также газообразных гидразина ($\Delta H_f^0 = 22.745$ ккал/моль) [92], аммиака ($\Delta H_f^0 = -10.97$ ккал/моль) [92] и нитроформа ($\Delta H_f^0 = 5.8$ ккал/моль) [93], что позволяет рассчитать энтальпии диссоциации HNF ($\Delta H_{diss} = -46.89$ ккал/моль) и ANF ($\Delta H_{diss} = -42.08$ ккал/моль). Расчетная энтальпия диссоциации HNF хорошо согласуется с экспериментальной теплотой сублимации HNF ($Q_{diss} = 46.29$ ккал/моль) (цит. по [90]). С учетом теплоты плавления $L_m = 2.7$ ккал/моль, которую можно оценить с помощью уравнения Трутона, теплоты диссоциации жидких HNF и ANF равны 44.2 и 39.4 ккал/моль соответственно. На рис. 15 приведены аппроксимации экспериментальных точек с учетом полученных термодинамических теплот диссоциации. В случае ANF зависимость $T_s(p)$ практически совпадает с опубликованной в [45], а вот в случае HNF она стала более крутой: $\ln(p) = -11110/T_s + 18.3$.

Механизм превращений HNF в к-фазе был предложен в работе [88] и включает реакцию разложения нитроформа с высокой энергией активации и конкурентные реакции с низкой энергией активации между радикалами, образовавшимися при распаде нитроформа, и катионами гидразина соседних молекул HNF. Особенностью распада HNF в к-фазе является образование ANF. На основании того факта, что ANF обладает большей летучестью по сравнению с HNF, в работе [88] сделано предположение, что температура поверхности HNF является температурой диссоциации ANF. Однако проведенные термодинамические исследования волны горения ANF [45] показали, что температуры поверхности ANF и HNF не совпадают. Температура поверхности HNF значительно выше температуры диссоциации ANF, следовательно, весь ANF, образовавшийся в к-фазе при раз-

ложении HNF, испаряется или разлагается. В случае испарения ANF, согласно приведенной в [86] реакции, тепловой эффект в к-фазе очень низкий — всего 66 ккал/г. Для нитросоединений обычно принимается, что реакция разложения в к-фазе протекает до образования тех же продуктов, что и в первом пламени (T_1). Это позволяет легко оценить тепловой эффект реакции для HNF, а именно $Q_c = c_p(T_1 - T_0) = 0.36(1380 - 293) = 391$ ккал/г, и для ANF — $Q_c = 0.36(1290 - 293) = 359$ ккал/г. Сравнение двух полученных величин 66 и 391 ккал/г позволяет считать, что ANF в волне горения HNF разлагается, а не испаряется.

Если воспользоваться составом продуктов распада HNF на поверхности, использованным в работе [90] для моделирования пламени, и считать, что неразложившийся HNF находится на поверхности в жидком состоянии, то тепловой эффект реакции разложения HNF составит 406.5 ккал/г, что неплохо согласуется с величиной, рассчитанной исходя из температур первого пламени.

Количество пришедшего из газовой фазы тепла, оцененное с помощью термодинамической методики [88], оказалось значительно меньше тепла, необходимого на прогрев, плавление и испарение HNF. Оценка глубины разложения HNF в к-фазе при $p = 1.5 \div 10$ МПа по уравнению (3) с учетом экспериментальных температур поверхности, скоростей горения и кинетики разложения, определенной в работе [94], составила $38 \div 42$ %. В свою очередь, это позволяет вычислить тепловой эффект в к-фазе при горении — $148 \div 164$ ккал/г. Эта величина близка к количеству тепла, необходимого для прогрева к-фазы до T_s , включая плавление ($136 \div 168$ ккал/г). Все эти факты указывают на к-фазный механизм горения HNF.

С учетом вышесказанного можно определить константы скорости ведущей реакции горения HNF с помощью выражения (1). В расчетах использовались средняя теплоемкость 0.296 ккал/(г·К) [95], экспериментально определенная температуропроводность $1.35 \cdot 10^{-3}$ см²·с⁻¹ [88], плотность образцов 1.74 г/см³ и рассчитанная по правилу Трутона теплота плавления 2.7 ккал/моль. Подобным образом были получены константы скорости ведущей реакции горения ANF, которые, как и константы разложения HNF, представлены на рис. 15.

Кинетические параметры разложения

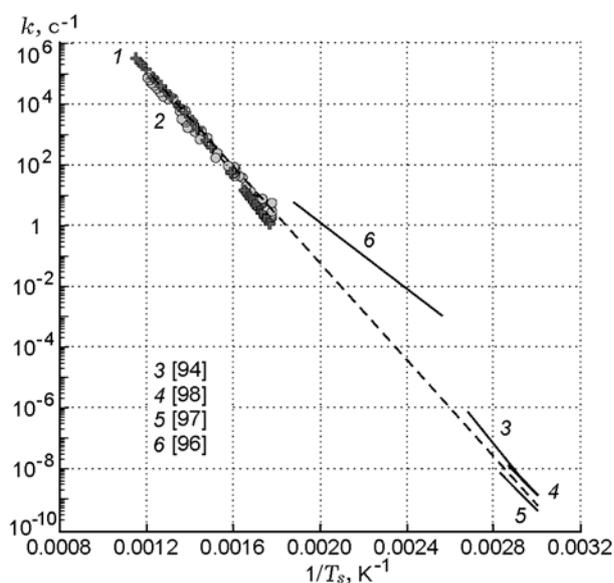


Рис. 15. Сравнение констант скорости ведущей реакции горения HNF (1, точки и штриховая линия) и ANF (2) с константами скоростей распада HNF (3–6)

HNF в ж-фазе получены в работе [94] в изотермических условиях в интервале $T = 70 \div 100$ °С, т. е. ниже температуры плавления ($E = 40.5$ ккал/моль и $A = 10^{17.6}$ с⁻¹ для начальной стадии; $E = 34.6$ ккал/моль и $A = 10^{16.1}$ с⁻¹ для стадии автокатализа), а также в работе [96] в неизо-термических условиях в интервале $T = 130 \div 400$ °С ($E = 25$ ккал/моль и $A = 10^{11.03}$ с⁻¹). Кинетические параметры разложения опубликованы также в более поздних работах [97, 98]. Полученные в них константы скорости распада практически совпадают с данными работы [94]. Результаты работы [96] значительно отличаются от приведенных в [94, 97, 98], что, по-видимому, связано с методической ошибкой измерения скорости разложения.

Как видно из рис. 15, константы скорости ведущей реакции горения, $k = 10^{14.5} \times \exp(-35\,150/RT)$, определенные на основе соотношений модели горения в интервале $p = 1.5 \div 25$ МПа, близки к константам скорости разложения HNF, полученным в работах [94, 97, 98]. Следует отметить, что в [94] было показано, что кинетика разложения HNF в жидкой и твердой фазах практически одинакова. Важно отметить, что кинетика ведущей реакции горения HNF практически совпадает с кинетикой ведущей реакции горения ANF: $k =$

$10^{14.0} \exp(-35\,100/RT)$. Дело в том, что скорость термического распада обеих солей определяется разложением образовавшегося в результате их диссоциации в жидкой фазе свободного нитроформа.

На зависимости скорости горения HNF от давления наблюдается излом в области 1.5 МПа (см. рис. 13). Можно предположить, что это связано с уменьшением теплового эффекта реакции при снижении давления. Для того чтобы обеспечить наблюдаемое падение скорости горения при сохранении неизменной кинетики реакции, необходимо уменьшить тепловой эффект реакции от 390 кал/г при 1.5 МПа до 90 кал/г при 0.04 МПа, что кажется маловероятным. Другим возможным объяснением может быть взаимодействие продуктов реакции с продуктами диссоциации HNF с образованием труднолетучих продуктов.

Образование полимерного продукта разложения зафиксировано в работе [94]. Испарение или разложение этих веществ на поверхности горения происходит с затратами тепла и реализуется ж-фазная модель горения с охладителем. В этом случае формулу (1) необходимо модернизировать, добавив к величине $T_s - T_0 + L_m/c_p$ величины, соответствующие расходам тепла на разложение и испарение труднолетучего продукта (Q_{cool}). В таком случае отклонение значений скорости горения от закона на нижнем участке горения можно описать, если заложить изменение Q_{cool} всего от 80 кал/г до нуля в интервале $p = 0.04 \div 1.5$ МПа.

Работоспособность модели проверяли путем сравнения расчетных скоростей горения с экспериментальными, полученными при разных начальных температурах (рис. 16). Измерение скоростей горения HNF при различных давлениях и начальных температурах проводилось только в работе [66]. Как видно из сравнения, ж-фазная модель при использовании реальной кинетики разложения HNF хорошо описывает горение HNF в широком интервале давлений и начальных температур.

Наши последние исследования показывают, что горение таких органических солей, как хлорат и нитрит аммония [48, 49], а также нитрат триаминогуанидина [99], удовлетворительно описывается ж-фазной моделью горения в определенных областях давлений.

Энергетические характеристики волны горения

Модель горения легкоиспаряющихся

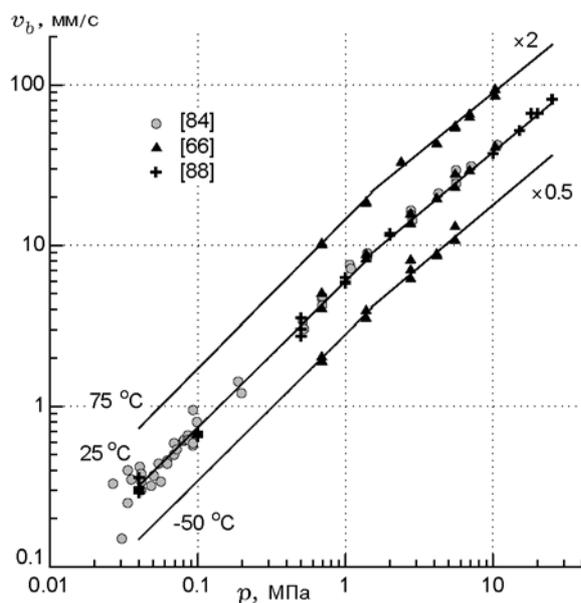


Рис. 16. Сравнение экспериментальных скоростей горения HNF (точки) с рассчитанными по к-фазной модели (линии) при различных начальных температурах

взрывчатых веществ предполагает полное испарение конденсированного вещества в газовую фазу. Однако встречаются случаи, когда количество тепла, необходимого на прогрев вещества до температуры кипения, на испарение и прогрев газов до температуры горения, превосходит тепловой эффект превращения этого вещества. Очевидно, что недостающее тепло может обеспечить воспламенитель при поджигании вещества. Далее горящее вещество передает нужное количество тепла от слоя к слою.

В к-фазной модели скорость горения растет с давлением за счет увеличения температуры поверхности. Следовательно, при определенном давлении также может сложиться ситуация, когда теплового эффекта разложения ЭМ станет недостаточно для прогрева вещества до температуры поверхности. Очевидно, что, как и в случае газофазной модели, недостаток тепла можно восполнить за счет воспламенителя, прогревая вещество до температуры кипения. Однако часто в области давлений, где теплового эффекта реакции становится недостаточно для прогрева до температуры поверхности, наблюдается тепловая неустойчивость процесса горения либо вещество вовсе не горит. Отличием к-фазной модели от газофазной является наличие, наряду с теплопотерями

в окружающую среду, дополнительного источника теплопотерь — процесса испарения, который может проходить в местах локальных перегревов. При поджигании внешним источником к-фаза нагревается до максимально возможной при данном давлении температуры — температуры кипения. Если собственного теплового эффекта ЭМ в к-фазе недостаточно, чтобы прогреть вещество до такой температуры, то после необратимого расходования запасенного при поджигании тепла на испарение температура в реакционном слое падает, что приводит к затуханию горения. В случае горения газов срыв горения происходит при падении температуры в зоне ведущей реакции на величину RT_f^2/E . Очевидно, что подобное происходит и при протекании ведущей реакции в к-фазе.

В большинстве случаев момент, когда теплового эффекта разложения ЭМ в к-фазе при увеличении давления становится недостаточно для прогрева вещества до температуры поверхности, маскируется увеличением теплоприхода из газовой фазы и переходом ведущей реакции из к-фазы в газовую. Однако существует ряд ЭМ, имеющих высокие температуры поверхности горения и относительно низкие температуры пламени, для которых вклад газовой фазы в скорость горения в довольно широком интервале давлений можно считать незначительным. Высокую температуру поверхности и, следовательно, большие затраты тепла на прогрев имеют соли сильных кислот с органическими основаниями — перхлораты, нитраты и динитрамиды.

Так, у чистого AN затраты тепла на прогрев и плавление $c_p(T_s - T_0) + L_m$ больше его теплового эффекта даже при субатмосферном давлении, в результате чистый AN не горит в широком интервале давлений, и только добавки, изменяющие тепловой эффект разложения, способствуют его горению [23].

Расчет теплоты разложения AP до газообразных хлора, воды и азота дает величину 369 кал/г. Если в пламени образуются эндотермичные NO и N₂O, это значение становится еще меньше. Теоретически тепловой эффект не зависит от давления, хотя можно предположить его небольшой рост в связи с увеличением полноты реакции при повышении давления. Теплота, необходимая для прогрева вещества до температуры поверхности горения, растет вместе с давлением (рис. 17). По мере по-

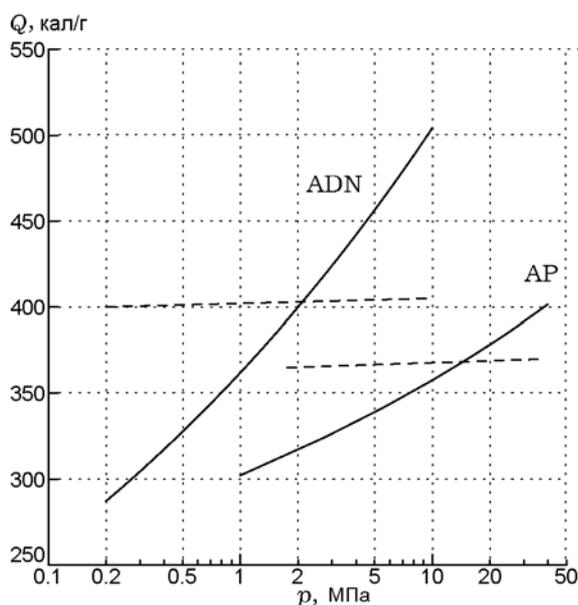


Рис. 17. Сравнение теплот, необходимых для прогрева до температуры поверхности горения (сплошные линии), с тепловыми эффектами разложения AP и ADN в конденсированной фазе (штриховые линии)

вышения давления до точки пересечения с линией теплового разложения AP в области $p = 12 \div 15$ МПа рост скорости горения AP начинает замедляться и выходит на насыщающуюся кривую; на поверхности загашенного заряда наблюдается переход от сплошного реакционного слоя к системе локальных реакционных участков [39]. Недостаток тепла на прогрев приводит к уширению реакционного слоя, усилению диспергирования, «остановкам горения» — конденсированная фаза газифицируется не постоянно, а только через определенные промежутки времени [79].

У ADN тепловой эффект реакции в к-фазе составляет 400 кал/г [76], эта величина приближается к количеству тепла, необходимого на прогрев и плавление при $p = 2$ МПа (рис. 17). На участке $p = 1 \div 4$ МПа рост скорости горения ADN при повышении давления начинает замедляться, выходя на насыщающуюся кривую. Скорость горения в интервале $p = 2 \div 10$ МПа становится непостоянной по длине образца (на фоторегистрограммах видны участки с остановками горения), при этом разброс скоростей при одном и том же давлении достигает 35 %.

При $p > 10$ МПа газофазные реакции начинают играть определяющую роль в горении

ADN, приводя к восстановлению стабильности процесса. Скорости горения при высоких давлениях значительно ниже скоростей горения, которые можно было бы получить, если продлить первый участок зависимости $u(p)$ в область высоких давлений. Если считать, что температура поверхности по-прежнему определяется температурой диссоциации AN, то с учетом «пониженной» скорости горения глубина распада ADN в к-фазе согласно уравнению (3) будет нереальной (значительно превышающей 100 %). Маловероятно, что при высоких давлениях скорость распада ADN может значительно (более чем на два порядка) снизиться. По всей вероятности, в этой области давлений реализуется своеобразный режим горения: скорость горения контролируется высокоэнергетическим процессом в газовой фазе, а низкоэнергетический, но более быстрый процесс в к-фазе подстраивается под него. Протекающий в к-фазе быстрый процесс распада ADN не может оторваться от зоны пламени с более медленной кинетикой, поскольку, как только к-фазная реакция начинает удаляться от этой зоны, потери тепла на испарение останавливают стационарный процесс. Через некоторое время газовое пламя приходит в точку остановки, к-фазный процесс снова развивается, убегает и снова гаснет (останавливается). Промежуточный участок по давлению ($p = 2 \div 10$ МПа) является переходным, на котором к-фазная реакция уже не может полностью контролировать процесс горения, а газофазная реакция расположена еще слишком далеко от поверхности.

В отличие от ADN, пламя при горении AP одностадийное и газовая фаза не имеет дополнительного источника тепла в виде второго пламени. В области $p > 15$ МПа, где скорость горения AP снова начинает увеличиваться с давлением, расчетное тепло, необходимое для прогрева соли до температуры поверхности, становится больше теплоты разложения AP. Можно предположить, что на самом деле при $p = 15 \div 20$ МПа температура диссоциации AP достигает своего критического значения и далее уже не растет. При $p = 20$ МПа, когда скорость горения начинает расти с давлением, расчетная температура поверхности 1170 К. Оценка критической температуры по соотношению Гульдберга [100] $T_{cr} = 3T_b/2$ имеет довольно близкое значение — 1230 К. Оценка критического давления по формуле Боутарика

[100] в предположении, что плотность жидкого AP равна 1.76 г/см^3 , дает величину $p_{cr} = 0.87T_{cr}/v_b^{liq} = 0.87 \cdot 1175/67.3 \approx 15 \text{ МПа}$. Как известно, при приближении температуры кипения к критической температуре теплота фазового перехода падает, обращаясь в нуль в точке достижения критической температуры.

Таким образом, в области высоких давлений $p = 15 \div 20 \text{ МПа}$ создаются условия, когда количество тепла, необходимого на прогрев к-фазы, остается постоянным, а скорость горения растет за счет увеличения вклада газофазных реакций при увеличении концентрации реагирующих веществ с давлением.

В работах [15, 101] развиваются представления о том, что горение ЭМ с ведущей реакцией в к-фазе и полностью газообразными продуктами реакции обладает неустойчивостью, связанной с неустойчивостью подповерхностного перегрева и проявляющейся в виде чередующихся вспышек на поверхности ЭМ. Хотя в данной работе рассматривается к-фазная модель горения, в которой не разложившееся в к-фазе вещество не испаряется, а диспергируется и соответственно доля испарения за счет локального перегрева на поверхности незначительна, тем не менее можно предположить, что именно этот тип неустойчивости реализуется в области давлений, при которых тепловой эффект реакции в к-фазе приближается по величине к теплоте, необходимой на прогрев этой фазы до T_s . Для зоны с ограниченным тепловыделением даже небольшая доля тепла, израсходованного на испарение, является источником существенных теплотерь. Теплота испарения AP и AN составляет $\approx 500 \text{ кал/г}$, а ADN — 370 кал/г , поэтому испарение небольшой доли солей за счет теплового эффекта к-фазы может привести к неустойчивости и срыву горения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показывают, что горение многих энергетических материалов описывается моделью горения с ведущей реакцией в конденсированной фазе. Важно отметить, что в круг этих веществ попадают и соединения, имеющие высокотемпературное газовое пламя. У таких веществ тепловой поток в конденсированную фазу расходуется только на испарение не прореагировавшего в этой фазе вещества.

Сделанный в работе вывод о том, что в ди-

намических условиях в волне горения энергетических материалов температура поверхности соответствует температуре кипения, позволяет использовать для описания изменения температуры с давлением не только измеренные с помощью термопар температуры поверхности, но и данные по давлению паров, которое измеряли при значительно более низких температурах другими методами. Использование обобщенной зависимости $T_s(p)$ в широком интервале давлений дает возможность значительно уменьшить экспериментальные ошибки, присущие измерениям температур поверхности, в последующих расчетах кинетических параметров реакций в волне горения. Для веществ, горение которых определяется ведущей реакцией в конденсированной фазе, экспериментальные скорости горения и зависимость температуры поверхности от давления позволяют получать уникальные кинетические данные о поведении энергетических материалов при высоких температурах.

Для веществ, горящих за счет тепловыделения в конденсированной фазе, постоянный рост температуры поверхности с давлением иногда приводит к появлению участков, на которых наблюдается тепловая неустойчивость горения. Такие участки возникают при давлениях, при которых теплоты разложения вещества становится недостаточно для прогрева конденсированной фазы до температуры поверхности, и связано это с падением температуры в реакционном слое на поверхности из-за потерь на испарение.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Беляев А. Ф.** О горении взрывчатых веществ // Журн. физ. химии. — 1938. — Т. 12. — С. 93–99.
2. **Зельдович Я. Б.** Теория горения порохов и взрывчатых веществ // Журн. эксперим. и теорет. физики. — 1942. — Т. 12, № 11–12. — С. 498–524.
3. **Беляев А. Ф., Беляева А. Е.** Исследование горения фульмината ртути // Журн. физ. химии. — 1946. — Т. 20. — С. 7–15.
4. **Похил П. Ф.** О механизме горения бездымных порохов // Физика взрыва. — М.: Изд-во АН СССР, 1953. — Сб. № 2.
5. **Беляев А. Ф.** О связи скорости беспламенного горения бездымного пороха с его кинетическими константами // Докл. АН СССР. — 1959. — Т. 129, № 3. — С. 635–637.
6. **Merganov A. G.** The theory of stable homogeneous combustion of condensed substances //

- Combust. and Flame. — 1969. — V. 13, N 2. — P. 143–156.
7. **Новожилов Б. В.** Скорость распространения фронта экзотермической реакции в конденсированной фазе // Докл. АН СССР. — 1961. — Т. 141, № 1. — С. 151–153.
 8. **Хайкин Б. И., Мержанов А. Г.** К теории теплового распространения фронта химической реакции // Физика горения и взрыва. — 1966. — Т. 2, № 3. — С. 36–46.
 9. **Хайкин Б. И., Мержанов А. Г.** О горении веществ с твердым реакционным слоем // Докл. АН СССР. — 1967. — Т. 173, № 6. — С. 1382–1385.
 10. **Мержанов А. Г.** О роли диспергирования при горении порохов // Докл. АН СССР. — 1960. — Т. 135, № 6. — С. 1439–1441.
 11. **Струнин В. А.** О конденсированной зоне горения взрывчатых веществ // Журн. физ. химии. — 1965. — Т. 39, № 2. — С. 433–435.
 12. **Мержанов А. Г.** Новые элементарные модели горения второго рода // Докл. АН СССР. — 1977. — Т. 233, № 6. — С. 1130–1133.
 13. **Химия горения** / под ред. У. Гардинера-мл. — М.: Мир, 1988.
 14. **Beckstead M. W., Puduppakkam K., Yang V.** Modeling and simulation of combustion of solid propellant ingredients using detailed chemical kinetics // AIAA Paper-2004-4036. — P. 1–19.
 15. **Гусаченко Л. К., Зарко В. Е.** Анализ моделей горения энергетических веществ с полностью газообразными продуктами реакции // Физика горения и взрыва. — 2005. — Т. 41, № 1. — С. 24–40.
 16. **Sinditskii V. P., Egorshv V. Yu., Tomazi D., DeLuca L. T.** Combustion mechanism of AN-based propellants // Proc. 2nd European Conf. for Aero-Space Sciences / M. L. Riethmuller (Ed.). — The von Karman Institute for Fluid Dynamics, 2007. — P. 1–10. — CD-ROM.
 17. **Зенин А. А., Финяков С. В.** Исследование механизма горения гексогена и октогена различными экспериментальными методиками // Физика горения и взрыва. — 2009. — Т. 45, № 5. — С. 60–81.
 18. **Бекстед М. В.** Ведущие реакции: в конденсированной или газовой фазе? // Физика горения и взрыва. — 2007. — Т. 43, № 2. — С. 134–136.
 19. **Мержанов А. Г., Дубовицкий Ф. И.** К теории стационарного горения пороха // Докл. АН СССР. — 1959. — Т. 129, № 1. — С. 153–156.
 20. **Lengelle G.** Thermal degradation kinetics and surface pyrolysis of polymers // AIAA Journal. — 1970. — V. 8, N 11. — P. 1989–1996.
 21. **Ward M. J., Son S. F., Brewster M. Q.** Role of gas- and condensed-phase kinetics in burning rate control of energetic solids // Combust. Theory and Modelling. — 1998. — V. 2, N 3. — P. 293–312.
 22. **Brewster M. Q.** Combustion mechanism and simplified-kinetics modeling of homogeneous energetic solids // Theoretical and Computational Chemistry. V. 13: Energetic Materials. Part 2: Detonation, Combustion. — 2003. — P. 225–294.
 23. **Sinditskii V. P., Egorshv V. Yu., Levshenkov A. I., Serushkin V. V.** Ammonium nitrate: combustion mechanism and the role of additives // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. — 2005. — V. 30, N 4. — P. 269–280.
 24. **Sinditskii V. P., Egorshv V. Yu., Tomasi D., DeLuca L. T.** Combustion mechanism of AN-based propellants // J. Propulsion and Power. — 2008. — V. 24, N 5. — P. 1068–1077.
 25. **Feick G.** The dissociation pressure and free energy of formation of ammonium nitrate // J. Amer. Chem. Soc. — 1954. — V. 76, N 22. — P. 5858–5860.
 26. **Brandner J. D., Junk N. M., Lawrence J. W., Robins J.** Vapour pressure of ammonium nitrate // J. Chem. Eng. Data. — 1962. — V. 7, N 2. — P. 227–228.
 27. **Fogelzang A. E., Sinditskii V. P., Egorshv V. Y., Levshenkov A. I., Serushkin V. V., Kolesov V. I.** Combustion behavior and flame structure of ammonium dinitramide // Proc. 28th Intern. Annu. Conf. of ICT, Karlsruhe, FRG, 24–27 June 1997. — Paper 90. — P. 1–14.
 28. **Sinditskii V. P., Egorshv V. Y., Levshenkov A. I., Serushkin V. V.** Combustion of ammonium dinitramide. Part 2: Combustion mechanism // J. Propulsion and Power. — 2006. — V. 22, N 4. — P. 777–785.
 29. **Франк-Каменецкий Д. А.** Основы макрокинетики. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. — 4-е изд. — Долгопрудный: Изд. дом «Интеллект», 2008.
 30. **Bakhman N. N., Kichin Yu. S., Kolyasov S. M., Fogelzang A. E.** Investigation of the thermal structure of the burning zone in condensed mixtures by fine thermocouples // Combust. and Flame. — 1976. — V. 26. — P. 235–247.
 31. **Sabadell A. J., Wenograd J., Summerfield M.** Measurement of temperature profiles through solid-propellant flames using fine thermocouples // AIAA Journal. — 1965. — V. 3, N 9. — P. 1580–1584.
 32. **Зенин А. А., Глазкова А. П., Лейпунский О. И., Боболев В. К.** Влияние алюминия на горение перхлората аммония с полиформальдегидом // Физика горения и взрыва. — 1968. — Т. 4, № 3. — С. 299–304.
 33. **Servieri M., Galfetti L., De Luca L. T., Egorshv V. Yu., Kondrikov B. N., Grebenyuk I. V.** Burning mechanism of composite propellant // Proc. of 33th Intern. Annu. Conf. of ICT, Karlsruhe, FRG, 25–28 June 2002. — Paper 7. — P. 1–14.

34. Powling J., Smith W. A. W. The surface temperature of burning ammonium perchlorate // *Combust. and Flame*. — 1963. — V. 7, N 3. — P. 269–275.
35. Inami S. E., Rosser W. A., Wise B. Dissociation pressure of ammonium perchlorate // *J. Phys. Chem.* — 1963. — V. 67. — P. 1077–79.
36. Манелис Г. Б., Назин Г. М., Рубцов Ю. И., Струнин В. А. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов. — М.: Наука, 1996.
37. Hightower J. D., Price E. W. Combustion of ammonium perchlorate // *Proc. 11th Symp. Combustion*, Baltimore, Md: Combustion Inst., 1967. — P. 463–472.
38. Beckstead M. W., Hightower J. D. Surface temperatures of deflagrating ammonium perchlorate crystals // *AIAA Journal*. — 1967. — V. 5, N 10. — P. 1785–1790.
39. Boggs T. L. Deflagration rate, surface structure and subsurface profile of self-deflagration single crystals of ammonium perchlorate // *AIAA Journal*. — 1970. — V. 8, N 5. — P. 867–873.
40. Lengelle G., Duterque J., Trubert J. F. Physico-chemical mechanism of solid propellant combustion, in combustion of energetic materials / K. K. Kuo, L. T. DeLuca (Eds). — New York: Begell House Inc., 2002. — P. 287–333.
41. Sinditskii V. P., Smirnov S. P., Egorshchikov V. Yu. Thermal decomposition of NTO: explanation of high activation energy // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. — 2007. — V. 32, N 4. — P. 277–287.
42. Sinditskii V. P., Vu M. C., Shelaputina V. P., Sheremetev A. B., Alexandrova N. S. Study on thermal decomposition and combustion of insensitive explosive 3,3'-Diamino-4,4'-azofurazan (DAAzF) // *Thermochim. Acta*. — 2008. — V. 473, N 1–2. — P. 25–31.
43. Williams G. K., Potapoli S. F., Brill T. B. Thermal decomposition of energetic materials 65. Conversion of insensitive explosives (NTO, ANTA) and related compounds to polymeric melon-like cyclic azine burn-rate suppressants // *Combust. and Flame*. — 1994. — V. 98, N 3. — P. 197–204.
44. Sinditskii V. P., Fogelzang A. E., Levshenkov A. I., Egorshchikov V. Yu., Kolesov V. I., Serushkin V. V. Combustion of 5-aminotetrazole salts // *Proc. 21 Intern. Pyrotechn. Seminar*, Moscow, 11–15 Sept. 1995. — P. 762–772.
45. Синдицкий В. П., Серушкин В. В., Егоршев В. Ю., Филатов С. А. Механизм горения гидразиниевой и аммониевой солей нитроформа // *Химическая физика процессов горения и взрыва: материалы XII Симпоз. по горению и взрыву*. — Черноголовка, 2000. — Ч. 1. — С. 141–143.
46. Фогельзанг А. Е., Аджемян В. Я., Колясов С. М., Светлов Б. С. Влияние начальной температуры на скорость горения взрывчатых соединений // *Материалы IV Всесоюз. симпоз. по горению и взрыву*. — Черноголовка, 1974. — С. 210–214.
47. Fogelzang A. E., Egorshchikov V. Yu., Sinditskii V. P., Kolesov V. I. Combustion of ammonium and hydrazine azides // *Combust. and Flame*. — 1992. — V. 90, N. 3–4. — P. 289–294.
48. Sinditskii V. P., Egorshchikov V. Yu. Combustion mechanism and kinetics of thermal decomposition of ammonium chlorate and nitrite // *Cent. Eur. J. of Energetic Mater.* — 2010. — V. 7, N 1. — P. 61–75.
49. Sinditskii V. P., Egorshchikov V. Yu., Korchemkina A. V. Ammonium salts of some oxynitrogen and oxyhalogen acids: a new view on the combustion mechanism // *Proc. 11th Seminar of the New Trends in Research of Energetic Materials*, Pardubice, Czech Republic, April 9–11 2008. — P. II. — P. 772–781.
50. Sinditskii V. P., Egorshchikov V. Yu., Berezin M. V. Study on combustion of new energetic nitramines // *Proc. 32th Intern. Annu. Conf. of ICT*, Karlsruhe, FRG, 3–6 July 2001. — Paper 59. — P. 1–12.
51. Синдицкий В. П., Хэ Вей Дун, Ву Мань Кыонг, Серушкин В. В., Егоршев В. Ю., Шереметев А. Б., Махова Н. Н., Александрова Н. С., Куликов А. С. Горение фуразанов и фуроксанов // *Современные проблемы химической и радиационной физики / под ред. И. Г. Ассовского и др.* — Москва; Черноголовка: ОИХФ РАН, 2009. — С. 195–198.
52. Синдицкий В. П. О природе ведущей реакции при горении энергетических материалов по газофазной модели // *Физика горения и взрыва*. — 2007. — Т. 43, № 3. — С. 59–71.
53. Заслонко И. С., Смирнов В. Н., Тереза А. М., Цыганов С. А. Кинетика выделения тепла при термическом разложении нитратов в ударной волне // *Физика горения и взрыва*. — 1988. — Т. 24, № 2. — С. 137–141.
54. Максимов Э. И., Григорьев Ю. М., Мержанов А. Г. О закономерностях и механизме горения перхлората аммония // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* — 1966. — № 3. — С. 422–429.
55. Wenograd J., Shinnar R. Combustion of ammonium perchlorate — some negative conclusions // *AIAA Journal*. — 1968. — V. 6, N 5. — P. 964–966.
56. Guirao C., Williams F. A. A model for ammonium perchlorate deflagration between 20 and 100 atm // *AIAA Journal*. — 1971. — V. 9, N 7. — P. 1345–1355.
57. Beckstead M. W., Derr R. I., Price C. F. The combustion of solid monopropellants and composite propellants // *Proc. 13 Symp. (Intern.) on Combustion*. — 1971. — P. 1047–1056.

58. **Manelis G. B., Strunin V. A.** The mechanism of ammonium perchlorate burning // *Combust. and Flame*. — 1971. — V. 17, N 1. — P. 69–77.
59. **Hertzberg C. F., Zlochower I. A.** Develatilization wave structures and temperatures for the pyrolysis of polymethylmethacrylate, ammonium perchlorate, and coal at combustion level heat fluxes // *Combust. and Flame*. — 1991. — V. 84. — P. 15–37.
60. **Sinditskii V. P., Egorshv V. Yu., Serushkin V. V., Levshenkov A. I.** Chemical peculiarities of combustion of solid propellant oxidizers // *Proc. 8th Intern. Workshop on Rocket Propulsion: Present and Future, Pozzuoli, Italy, 16–20 June 2002*. — Paper 34. — P. 1–20.
61. **Sinditskii V. P., Egorshv V. Yu., Serushkin V. V., Levshenkov A. I., Berezin M. V., Filatov S. A., Smirnov S. P.** Evaluation of decomposition kinetics of energetic materials in the combustion wave // *Thermochim. Acta*. — 2009. — V. 496. — P. 1–12.
62. **Рубцов Ю. И., Раневский А. И., Манелис Г. Б.** Кинетика термического разложения смеси перхлоратов аммония и гуанидиния // *Журн. физ. химии*. — 1970. — Т. 44, № 1. — С. 47–51.
63. **Fridman R., Nugent N. G., Rumbel K. E., Scurlock A. C.** Deflagration of ammonium perchlorate // *Proc. 6th Symp. (Intern.) on Combustion*. — Reinhold, 1957. — P. 612–618.
64. **Ромоданова Л. Д., Рощупкин В. И.** О горении перхлората аммония // *Журн. физ. химии*. — 1962. — Т. 36, № 7. — С. 1554–1555.
65. **Boggs T. L., Zurn D. E., Netzer D. W.** Ammonium perchlorate combustion: effects of sample preparation; ingredient type; and pressure, temperature and acceleration environments // *Combust. Sci. and Technol.* — 1973. — V. 7. — P. 177–183.
66. **Atwood A. I., Boggs T. L., Curran P. O., Parr T. P., Hanson-Parr D., Price C. F., Wiknich J.** Burn rate of solid propellant ingredients. Pt 1: Pressure and initial temperature effects // *J. Propulsion and Power*. — 1999. — V. 15, N 6. — P. 740–748.
67. **Pak Z. P.** Some ways to higher environmental safety of solid rocket propellant application // *AIAA Paper 93-1755*. — (AIAA/SAE/ASME/ASSEE 29 Joint Propulsion Conf. Monterey, 28–30 June 1993).
68. **Денисюк А. П., Кулешова Т. М., Шепелев Ю. Г.** Горение динитрамида аммония и его смесей с органическими горючими // *Докл. АН*. — 1999. — Т. 368, № 3. — С. 350–353.
69. **Fetherolf B. L., Litzinger T. A.** Physical and chemical processes governing the CO₂ laser-induced deflagration of ammonium dinitramide (ADN) // *Proc. 29th JANNAF Combustion Subcommittee Meeting, Hampton, USA, 19–23 Oct. 1992*. — V. II. — P. 327–338.
70. **Strunin V. A., D'yakov A. P., Manelis G. B.** Combustion of ammonium dinitramide // *Combust. and Flame*. — 1999. — V. 117, N 1–2. — P. 429–434.
71. **Zenin A. A., Puchkov V. M., Finjakov S. V.** Physics of ADN combustion // *AIAA Paper 1999-0595*. — (37th Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, Reno, 11–14 Jan. 1999).
72. **Weiser V., Eisenreich N., Baier A., Eckl W.** Burning behavior of ADN formulation // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. — 1999. — V. 24. — P. 163–167.
73. **Korobeinichev O. P., Kuibida L. V., Paletsky A. A., Shmakov A. G.** Molecular-beam mass-spectrometry to ammonium dinitramide combustion chemistry studies // *J. Propulsion and Power*. — 1998. — V. 14, N 6. — P. 991–1000.
74. **Sinditskii V. P., Fogelzang A. E., Egorshv V. Y., Levshenkov A. I., Serushkin, V. V., Kolesov V. I.** Combustion peculiarities of ADN and ADN-based mixtures // *Combustion of Energetic Materials / K. K. Kuo, L. T. DeLuca (Eds)*. — New York: Begell House Inc., 2002. — P. 502–512.
75. **Sinditskii V. P., Egorshv V. Yu., Levshenkov A. I., Serushkin V. V.** Combustion of ammonium dinitramide. Part 1: Combustion behaviour // *J. Propulsion and Power*. — 2006. — V. 22, N 4. — P. 769–776.
76. **Казаков А. И., Рубцов Ю. И., Андриенко Л. П., Манелис Г. Б.** Кинетика термического разложения динитрамида. 3. Кинетика тепловыделения при термоллизе ADN в жидкой фазе // *Изв. АН. Сер. хим.* — 1998. — № 3. — С. 395–401.
77. **Oxley J. C., Smith J. L., Zheng W., Rogers E., Coburn M. D.** Thermal decomposition studies on ammonium dinitramide (ADN) and 15N and 2H isotopomers // *J. Phys. Chem. A*. — 1997. — V. 101. — P. 5646–5652.
78. **Manelis G. B.** Thermal decomposition of dinitramide ammonium salt // *Proc. 26th Intern. Annu. Conf. ICT, Karlsruhe, FRG, 4–7 July 1995*. — Paper 15. — P. 1–17.
79. **Глазкова А. П.** Катализ горения взрывчатых веществ. — М.: Наука, 1976.
80. **Brower K. R., Oxley J. C., Tewari M. P.** Evidence for homolytic decomposition of ammonium nitrate at high temperature // *J. Phys. Chem.* — 1989. — V. 93, N 10. — P. 4029–4033.
81. **Шелудяк Ю. Е., Кашпоров Л. Я., Малинин Л. А., Цалков В. Н.** Термофизические свойства компонентов горючих систем: справочник / под ред. Н. А. Силина. — М.: НПО «Информация и технико-экономические исследования», 1992.
82. **Fedoroff B. T., Sheffield O. E.** Encyclopedia of explosives and related items. Picatinny Arsenal. Dover. NJ. Rept. N PATR-2700. — 1966. — V. 1. — P. A311–A340.

83. **McHale E. T., von Elbe G.** The deflagration of solid propellant oxidizers // *Combust. Sci. Technol.* — 1970. — V. 2. — P. 227–237.
84. **Louwers J., Gadiot G. M. H. J. L., Verluis M., Landman A. J., van der Meer Th. H., Roekaerts D.** Combustion of hydrazinium nitroformate based compositions // *AIAA Paper 98-3385*.
85. **Louwers J., Parr T., Hanson-Parr D.** Decomposition and flame structure of hydrazinium nitroformate // *AIAA Paper 99-1091*.
86. **Louwers J., Gadiot G. M. H. J. L., Brewster M. Q., Son S. F., Parr T., Hanson-Parr D.** Steady-state hydrazinium nitroformate (HNF) combustion modeling // *J. Propulsion and Power.* — 1999. — V. 15, N 6. — P. 772–777.
87. **Tang K. C., Brewster M. Q.** Modelling Combustion of Hydrazinium Nitroformate // *Proc. Combust. Inst.* — 2002. — V. 29. — P. 2897–2904.
88. **Sinditskii V. P., Serushkin V. V., Filatov S. A., Egorshv V. Yu.** Flame structure of hydrazinium nitroformate // *Combustion of Energetic Materials* / K. K. Kuo, L. T. DeLuca (Eds). — New York: Begell House Inc., 2002. — P. 576–586.
89. **Louwers J., Gadiot G. M. H. J. L.** Model for nonlinear transient burning of hydrazinium nitroformate // *J. Propulsion and Power.* — 1999. — V. 15, N 6. — P. 778–782.
90. **Ермолин Н. Е., Зарко В. Е., Кайзер Х.** Анализ химических процессов в пламени HNF // *Физика горения и взрыва.* — 2006. — Т. 42, № 5. — С. 20–31.
91. **Конькова Т. С., Матюшин Ю. Н.** Комплексное исследование термодинамических свойств нитроформа и его солей // *Изв. АН. Сер. хим.* — 1998. — Т. 47. — С. 2451–2453.
92. **Chase M. W., Daives C. A., Downey J. R., Frurip D. J., McDonald R. A., Syverud A. N.** JANAF thermochemical tables. 3rd ed. // *J. Phys. and Chem. Reference Data.* — 1985. — V. 14, suppl. 1.
93. **Matyushin Yu. N., Lebedev V. P., Miroshnichenko E. A., et al.** Energy of interaction NO₂-groups in nitroderivatives of methane and ethane // *Proc. 31st Intern. Annu. Conf. of ICT, FRG, Karlsruhe, 2000.* — Paper 51. — P. 1–8.
94. **Коробан В. А., Смирнова Т. И., Баширова Т. Н., Светлов Б. С.** Кинетика и механизм термического разложения гидразина тринитрометана // *Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева.* — 1979. — Т. 104. — С. 38–44.
95. **Hanson-Parr D. M., Parr T. P.** Thermal property measurements of solid rocket propellant oxidizers and binder materials as a function of temperature // *J. Energetic Mater.* — 1999. — V. 17. — P. 1–47.
96. **Williams G. K., Brill T. B.** Thermal decomposition of energetic materials 67. Hydrazinium nitroformate (HNF) rates and pathways under combustionlike conditions // *Combust. and Flame.* — 1995. — V. 102. — P. 418–426.
97. **Wingborg N., van Zelst M.** Comparative study of the properties of ADN and HNF // *Report FOA-R-00-1423-310-SE.* — June 2000.
98. **Bohn M. A.** Thermal stability of hydrazinium nitroformate (HNF) assessed by heat generation rate and heat generation and mass loss // *Proc. 5th Intern. Symp. on the Heat Flow Calorimetry of Energetic Materials, Naval Surface Warfare Center, Crane, Indiana, 12–14 Sept. 2005.*
99. **Serushkin V. V., Sinditskii V. P., Filatov S. A., Prochorov S. A.** Combustion mechanism of TAGN and TAGN-containing compositions // *Proc. 8th Intern. Autumn Seminar on Propellants, Explosives and Pyrotechnics, Kunming, China, 22–25 September 2009.* — P. 286–291.
100. **Морачевский А. Г., Сладков И. Б.** Физико-химические свойства молекулярных неорганических веществ: справ. изд. — СПб.: Химия, 1996.
101. **Гусаченко Л. К., Зарко В. Е.** Об устойчивости самоподдерживающегося горения энергетических веществ с интенсивным подповерхностным тепловыделением // *Хим. физика.* — 2008. — Т. 27, № 1. — С. 79–87.

*Поступила в редакцию 27/XII 2010 г.,
в окончательном варианте — 15/VI 2011 г.*