

ТЕОРИЯ ГОРЕНИЯ ПОРОХОВ И ТВЕРДЫХ РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ
(Обзор)

А. Ф. Беляев, Н. Н. Бахман
(Москва)

В обзоре коротко рассматриваются основные представления о горении порохов и твердых ракетных топлив. Основное внимание уделяется физическому смыслу явлений. Экспериментальные данные рассматриваются лишь в рамках сопоставления теории с опытом. Обзор ограничивается главным образом работами, опубликованными в течение последних 5—8 лет; история вопроса почти не затрагивается. Гетерогенные системы рассмотрены подробнее, чем гомогенные, так как теория горения гетерогенных систем в последние годы развивается наиболее интенсивно.

Теория горения порохов, твердых ракетных топлив и других конденсированных систем, способных гореть в инертной атмосфере (взрывчатые вещества, пиротехнические смеси), начала достаточно быстро развиваться лишь с конца тридцатых — начала сороковых годов нашего столетия. При этом были использованы многие результаты, полученные для ламинарного пламени в гомогенных газовых смесях, ламинарного диффузионного пламени струй газа, капель жидких горючих и частиц твердых горючих и т. д. Вместе с тем для конденсированных систем развиты многие специфические соображения (главным образом качественные).

С точки зрения теории горения существенно прежде всего выделить гомогенные системы (к ним принято относить баллиститные пороха и большинство взрывчатых веществ) и гетерогенные системы (смесевые твердые ракетные топлива, пиротехнические смеси — подробнее см. в [1]). Впрочем, граница между гомогенными и гетерогенными системами не является жесткой. Так например, горение мелкодисперсных смесей газифицирующихся горючих и окислителей при не слишком высоких давлениях вполне эквивалентно горению гомогенной смеси того же химического состава.

Очень существенным является вопрос об агрегатном состоянии компонентов в зоне реакции.

Конечные продукты сгорания порохов и твердых топлив являются газообразными — полностью или в значительной мере. Однако переход от исходной конденсированной системы к конечным продуктам может происходить по-разному:

1) горючее и окислитель сначала испаряются или газифицируются за счет реакций деструкции с поглощением тепла и лишь затем реагируют с выделением тепла;

2) экзотермическая реакция идет на поверхности частиц горючего, взвешенных в потоке продуктов газификации окислителя;

3) экзотермическая реакция идет еще в ж-фазе (при этом образуются либо сразу конечные продукты, либо полупродукты, которые затем реагируют в газовой фазе).

ОСНОВНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

Для конденсированных систем получили достаточное развитие лишь тепловые теории горения, согласно которым скорость горения определяется, во-первых, скоростью выделения тепла в зоне реакции и, во-вторых, скоростью передачи тепла (за счет теплопроводности и излучения) из зоны реакции к свежему веществу¹.

Наиболее широко используется приближенная тепловая теория, развитая применительно к горению гомогенных газовых смесей Я. Б. Зельдовичем и Д. А. Франк-Каменецким при ближайшем творческом участии Н. Н. Семенова [2—5]. Согласно этой теории,

$$m = \rho u \sim \sqrt{\frac{2\lambda}{q^2} \Phi_{\max} \frac{RT_{\Gamma}^2}{E}}, \quad (1)$$

где m — массовая скорость горения, $г/см^2 \cdot сек$; u — линейная скорость горения, $см/сек$; ρ — плотность свежего вещества, $г/см^3$; λ — коэффициент теплопроводности вещества, втекающего в зону реакции, $кал/см \cdot сек \cdot град$; Φ_{\max} — скорость выделения тепла в единице объема зоны реакции при температуре горения T_{Γ} , $кал/см^3 \cdot сек$; q — теплота реакции, $кал/г$; E — энергия активации, $кал/моль$. В теории принято $\Phi_{\max} \sim e^{-E/RT_{\Gamma}}$. Для простой реакции n -го порядка $\Phi_{\max} \sim C^n$; в частности, для реакции в газовой фазе получим:

$$m \sim p^{\frac{n}{2}} e^{-E/2RT_{\Gamma}}. \quad (2)$$

Рассматриваемая теория без каких-либо дополнений описывает горение летучих ВВ. Кроме того, в целом ряде работ она была использована для описания горения самых различных систем (горение взвеси твердых частиц; горение за счет реакции в твердой или жидкой фазе, в слое пены и т. д.)².

Следует, однако, заметить, что выражения типа (1) получены для случая, когда тепловыделение в основном сосредоточено в одной узкой зоне. Между тем при горении конденсированных систем (особенно гетерогенных), как правило, имеется несколько зон, где происходит выделение тепла (впрочем, две зоны горения наблюдаются и для газовых смесей на основе окислов азота). Многостадийное горение представляет собой одно из проявлений весьма общего принципа, согласно которому химические реакции, как правило, протекают в несколько стадий. В своем докладе на общем собрании АН СССР в феврале 1964 г. (Вестник АН СССР, 1964, № 4, 83) Н. Н. Семенов указывал: «Одним из основных достижений химической кинетики XX века является открытие того, что огромное большинство химических процессов — это сложные многоактные превращения, в которых решающую роль играют весьма реакционноспособные, короткоживущие промежуточные продукты». Закономерности многостадийного горения исследовались как теоретически, так и экспериментально. В ряде теоретических работ сделана попытка модифицировать решение Зельдовича и Франк-Каменецкого (или аналогичные решения) путем последовательного перехода от одной стадии к

¹ В работах [6, 7] содержатся соображения о влиянии на скорость горения диффузии активных частиц из зоны реакции к свежему веществу.

² Обычно без каких-либо специальных обоснований ее применимости к данной задаче.

другой с учетом тепловыделения на данной стадии и потока тепла от других стадий (рассматривалась и более частная задача, когда имеется одна зона реакции и заданный поток тепла извне) — [6, 8—13] и др. При этом, однако, не удалось пока найти выражение, которое давало бы в явном виде, подобно (2), зависимость скорости многостадийного горения от p , T_0 и т. д. при заданной кинетике реакции на каждой стадии.

Экспериментально исследовалась структура зон горения, расстояние между зонами; профиль температуры и состава газа и т. д. [14—35].

Для систем с плоским фронтом горения с теоретической точки зрения должен существовать режим, когда одна из стадий является ведущей, а остальные, подчиненные стадии, подстраиваются под ее скорость (см. [36, 37] и др.)¹. В этом случае многостадийное горение эквивалентно одностадийному. Для существования такого режима необходимо, чтобы подчиненные стадии не влияли на температуру и состав продуктов, реагирующих в ведущей зоне, при этом имеется единственное значение скорости горения [38], которое никак не зависит от скорости реакции в подчиненных стадиях.

Для систем с неоднородным фронтом горения (т. е. прежде всего для гетерогенных систем) указанные соображения теряют силу, так как имеется еще один независимый параметр — поверхность фронта на единицу поперечного сечения потока — поэтому заданной температуре и составу реагентов уже не отвечает единственное значение скорости горения [39].

Экспериментальные методы, которые позволяли бы установить наличие ведущей стадии, пока не отработаны.

Напротив, хорошо поддается экспериментальному исследованию случай (см., например, [30]), когда одна из зон почти не влияет на скорость горения, поскольку эта зона расположена слишком далеко от свежего вещества и других зон. Внимание теоретиков данный случай привлекал с точки зрения, каким образом подобная зона удерживается на неизменном расстоянии от поверхности заряда и не сносится потоком. Наиболее убедительно объяснение [6, 24, 40, 41], что в такой зоне происходит самовоспламенение полупродуктов, образовавшихся на предшествующих стадиях (это обеспечивает автоматическую подстройку под скорость горения).

ГОМОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ

Летучие вещества

Горение летучих ВВ аналогично горению гомогенных газовых систем. Следует отметить, что наиболее раннее и в то же время наиболее полное сравнение теории Я. Б. Зельдовича и Д. А. Франк-Каменецкого с опытом было выполнено не для газовых смесей, а для летучего ВВ — нитрогликоля [42, 43].

Реальные летучие ВВ содержат в молекуле группы NO_2 . При термическом распаде происходит отщепление этих групп с последующей реакцией между NO_2 и углеводородными осколками молекулы. Естественно поэтому, что массовые скорости горения летучих ВВ и газовых смесей на основе NO_2 близки между собой. Так, при 1 *ата* для метил-

¹ П. Ф. Похил полагает, что при горении баллистических порохов имеются две ведущие стадии (см. [16] и др.).

нитрата, нитрогликоля, гексогена и тетрила получено [44] соответственно $m=0,143; 0,042; 0,061$ и $0,067 \text{ г/см}^2 \cdot \text{сек}$, а для стехиометрических газовых смесей NO_2 с C_2H_2 ; H_2 ; C_2H_4 ; C_2H_6 — соответственно $0,226; 0,108; 0,079$ и $0,035 \text{ г/см}^2 \cdot \text{сек}$ [45].

Сходство проявляется также в наличии двух зон горения (по-видимому, в первой зоне происходит распад $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + 0,5 \text{O}_2$ и реакция O_2 с горючим, а во второй зоне — реакция NO с горючим). Расстояние между зонами при низких давлениях может быть очень большим (например, для нитрогликоля при $p=12 \text{ атм}$ — около 18 мм [46]). Естественно поэтому, что вторая зона практически не влияет на скорость горения, а в качестве температуры горения в выражениях типа (1), (2) нельзя брать конечную температуру горения. Здесь неизбежно возникает понятие (сформулированное в работах [47]) эффективной температуры горения $T_r = T_{\text{эфф}}$ (в данном случае $T_{\text{эфф}}$ близка к температуре в первой зоне).

Отметим, что в работах [47] предложены два метода оценки $T_{\text{эфф}}$: 1) $T_{\text{эфф}}$ может быть измерена с помощью термопары и т. п. (за величину $T_{\text{эфф}}$ принимается температура, при которой на осциллограмме наблюдается площадка или существенный перегиб); 2) $T_{\text{эфф}}$ может быть найдена расчетом (по формуле $T_{\text{эфф}} = \sqrt{E/2R\beta}$ или из аналогичных выражений), исходя из экспериментального значения температурного коэффициента $\beta = \frac{d \ln u}{dT_0}$ и значения энергии активации E , принятого из косвенных соображений.

Так же, как и в случае кислородных газовых смесей, скорость горения летучих ВВ монотонно растет с давлением. При достаточно высоких давлениях ($p > 100 \text{ атм}$) зависимость $m(p)$ близка к $m \sim u = br$ (обычно это рассматривают как аргумент в пользу того, что ведущая реакция бимолекулярна). Однако при $p < 100 \text{ атм}$ для тетрила, пикриновой кислоты и тротила падение скорости горения по мере уменьшения p замедляется. В работе [48] это связывается с наличием в зоне горения сажистых частиц, которые увеличивают u при низких давлениях.

Нелетучие системы с экзотермической реакцией в к-фазе

Многостадийное горение. Среди систем этого типа весьма подробно изучены баллиститные пороха. Основные представления о горении баллиститных порохов были развиты в работах [6, 8, 14—17] и неоднократно излагались в ряде обзорных работ (см. [49—52] и др.). Поэтому мы лишь коротко сформулируем эти представления.

Показано, что при горении имеются три зоны тепловыделения. Согласно П. Ф. Похилу, следует различать реакционный слой конденсированной фазы (к-фазы); дымогазовую (или пародымогазовую) зону и зону пламени. В американской литературе приняты термины foam —; fizz —; flame — zone. Коротко рассмотрим характеристики этих зон:

1) зона реакции в к-фазе, примыкающая к поверхности пороха. В этой зоне происходит термическое разложение компонентов пороха с образованием NO_2 и осколков органических молекул. На поверхности имеется разжиженный слой, который вспенивается пузырьками газосбразных продуктов разложения (см. [15, 16, 53] и др.). Согласно П. Ф. Похилу, значительная доля (до 70%) исходного пороха при этом

диспергируется¹ [16, 17]. Температура на поверхности пороха T_n невелика². Согласно [17, 35], значение T_n возрастает с ростом p и T_0 (табл. 1);

2) слабо светящаяся зона в газовой фазе над поверхностью пороха. Согласно [6, 8, 14, 15, 19], в этой зоне реагируют газообразные полупродукты первой стадии с образованием NO, альдегидов, а также N_2 , H_2O , CO, CO_2 . П. Ф. Похил подчеркивает роль реакции разложения к-фазы диспергированных частиц [22]. Температура в конце этой зоны достигает 1400—1500° K [14, 22].

На поверхности пороха имеются (особенно при низких давлениях) накалинные углеродистые нити [17, 19, 35, 56]. Время от времени они срываются газовым потоком и на их месте появляются новые;

3) ярко светящаяся зона пламени, в которой образуются конечные продукты горения, а температура приближается к равновесной (~ 2600 — 3000° K [14, 22]). Зона пламени существует лишь при $p_* > 10 \div 20$ атм [6, 17, 19, 30] (значение p_* уменьшается при увеличении диаметра заряда [19]). Ширина h_T промежутка («темной зоны») между пламенем и поверхностью пороха уменьшается с ростом давления. Так, в работе [19] получено:

| | | | | | | |
|-------------------|------|------|------|------|-----|-----|
| $p, \text{ атм}$ | 10,5 | 14 | 17,5 | 25,7 | 28 | 35 |
| $h_T, \text{ мм}$ | 15,7 | 10,7 | 10,1 | 8,3 | 2,5 | 1,2 |
| | | | | | 0,9 | |

В ряде работ зависимость $h_T(p)$ аппроксимируется степенной функцией $h_T = \frac{a}{p^n}$, где для n приводятся значения $n=3$ [14], $n=1,9$ [24] и т. д.

Степень влияния каждой стадии на скорость горения зависит от диапазона давления. При низких давлениях скорость горения определяется реакцией в к-фазе [6, 16, 17]. При давлении в несколько десятков атмосфер основную роль, по-видимому, играют реакции в дымогазовой зоне [6, 47], а пламя оказывает лишь незначительное влияние на скорость горения [6, 14, 30, 35, 122].

Напротив, при достаточно высоком давлении, по мнению авторов работ [6, 14, 50], зона пламени становится ведущей⁴. Как следствие этого усиливается зависимость $u(p)$ [60] и появляется линейная зависимость между скоростью горения и теплотой горения [14] (однако в работе [48] усиление зависимости $u(p)$ связывается с тем, что гетерогенные реакции на поверхности углеродистых частиц при высоких давлениях перестают быть существенными и доминируют гомогенные реакции в дымогазовой зоне).

¹ Явление диспергирования было впервые открыто для гремучей ртути [54].

² Впервые значение T_n было определено З. И. Аристовой и О. И. Лейпунским [55].

³ В этой области давлений передача энергии от пламени к пороху может осуществляться лишь за счет излучения. опыты, проведенные в работах [57], показали, что действие излучения является чисто тепловым. Оценки, приведенные в работах [9, 58] и др., показывают, что вклад излучения в тепловом балансе при горении пороха невелик (при $p=50$ атм за счет излучения поступает 10—20% общего количества тепла, необходимого для нагрева к-фазы от T_0 до T_n ; при более низких и более высоких давлениях вклад излучения еще меньше).

⁴ В работе [59] высказано мнение, что при увеличении давления ведущая стадия горения пороха переходит в к-фазу.

Таблица 1

| $T_0, ^\circ\text{C}$ | $T_n, ^\circ\text{C}$ [35] | |
|-----------------------|----------------------------|----------------|
| | $p=1$ атм | $p=200$ атм |
| -200 | 190 | — |
| -150 | — | 250 |
| -100 | 200 | 260 |
| -50 | — | 270 |
| 0 | 210 | 300 |
| +50 | 240 | 340 |
| +100 | 280 | 360 |
| +140 | — | 370 |

Отметим, что в работах [15, 22, 34], исходя из уравнения теплопроводности $\lambda \frac{d^2 T}{dx^2} - \rho u c \frac{dT}{dx} + \Phi(x) = 0$ и экспериментального профиля температур, рассчитано значение Φ ($\text{кал/см}^3 \cdot \text{сек}$) в различных зонах¹. Согласно [34], при $p=20$ атм значение Φ_{max} для дымогазовой зоны составляет $\sim 10^4$ $\text{кал/см}^3 \cdot \text{сек}$, для к-фазы — почти вдвое меньше, для пламени — около $\sim 1,5 \cdot 10^3$ $\text{кал/см}^3 \cdot \text{сек}$ (для однородных газовых смесей значения Φ_{max} гораздо выше: при $p=1$ ата для воздушных смесей $\Phi_{\text{max}} \sim 10^3$ $\text{кал/см}^3 \cdot \text{сек}$; для кислородных $\sim 10^5$ $\text{кал/см}^3 \cdot \text{сек}$ [61]; при $p=20$ атм эти значения увеличиваются еще примерно на два порядка). В работе [62] оценены значения $c(T_i - T_{i-1})$ для различных зон горения (T_i ; T_{i-1} — температура на границах данной зоны)². Конечно, знание Φ для каждой зоны (и еще менее — знание $c(T_i - T_{i-1})$ само по себе недостаточно, чтобы судить о степени влияния данной зоны на скорость горения и должно рассматриваться в совокупности с другими данными.

В работах [58, 62] даны приближенные оценки вклада различных стадий горения в тепловой баланс к-фазы. Согласно этим оценкам, до 70—80% тепла, необходимого для нагрева к-фазы от T_0 до T_n , выделяется в реакционном слое к-фазы (причем эта доля не зависит [58] или даже растет [62] с ростом давления при $p \leq 100$ атм).

Одностадийная модель: реакция в к-фазе + диспергирование.

В ряде теоретических работ сделана попытка получить выражение для скорости горения пороха исключительно за счет реакции в к-фазе при наличии диспергирования. При этом рассмотрены две различные постановки задачи:

1. Принимается, что скорость горения определяется скоростью выделения тепла в пределах участков к-фазы, еще не оторвавшихся от заряда (предполагается, что реакция в диспергированных частицах, и тем более реакция в пламени никак не влияют на скорость горения). Средняя плотность реагирующего вещества близка к плотности исходного заряда. Температура в зоне реакции близка к T_n . При таком подходе скорость горения должна падать по мере увеличения степени диспергирования³ η_d . К сожалению, закономерности диспергирования слабо изучены на опыте. Поэтому теоретические выражения [63], в которых зависимости $u(p)$; $u(T_0)$ и т. д. выражены через зависимости $\eta_d(p)$; $\eta_d(T_0)$ и т. д., не удается даже качественно сравнить с опытом.

В работе [64] рассмотрен частный случай, когда η_g определяется растворимостью газообразных полупродуктов в жидком слое на поверхности пороха. Конкретные оценки и сопоставление с опытом не приводятся.

2. В работе [65] принято, что скорость горения определяется скоростью выделения тепла в диспергированных частицах или жидких пленках, образующих слой пены. Средняя плотность реагирующего слоя близка к плотности газа, а температура может значительно пре-

¹ Графическое дифференцирование (тем более двойное) связано со значительными погрешностями и является надежным только при очень растянутых зонах горения (т. е. при малых p и u).

² Отметим, что $c(T_i - T_{i-1})$ не равно количеству тепла, выделяющемуся в данной зоне, так как надо учесть подвод тепла от вышележащей зоны и отвод тепла к нижележащей зоне.

³ В теоретической работе [63] сделан вывод об исключительно высокой скорости горения при отсутствии диспергирования (для пироксилинового пороха дана оценка $u \approx 2500$ мм/сек $\neq f(p)$). Этот вывод пока не имеет никаких экспериментальных подтверждений (опытное значение u для пироксилинового пороха при 1 ата и 90° С составляет ~ 3 мм/сек [16]).

восходить T_p . Для случая, когда скорости частиц и газа равны, в [65] получено (в согласии с результатом работы [66]), что зависимость $u(p)$ близка к $u \sim p^{0,5}$.

Рассмотренные одностадийные модели едва ли могут описывать горение широкого класса конденсированных систем. В частности, для баллиститных порохов, как мы видели выше, зависимость $u(p)$ усиливается при достаточно высоких p , в то время как теоретическая зависимость $u(p)$, связанная с уменьшением степени диспергирования, должна, наоборот, насыщаться при высоких p .

Отметим, что имеется довольно обширный экспериментальный материал для быстрогорящих ВВ, который почти не анализировался с точки зрения рассмотренных моделей горения. Очевидно, однако, что и здесь придется столкнуться с трудностями. В частности, нелегко объяснить, почему для некоторых веществ скорость горения остается постоянной в очень широком интервале давления¹ или даже падает с ростом давления ([68, 69] и др.).

ГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ

Теория горения гетерогенных конденсированных систем начала складываться лишь в середине пятидесятых годов в связи с широкой разработкой смесевых твердых топлив различных типов.

Скорость горения гетерогенных систем, помимо прочего, зависит от скорости перемешивания компонентов (в зоне прогрева и зоне реакции). Другими словами, на скорость горения влияют как кинетические, так и диффузионные² факторы. Однако в пределе возможны чисто кинетический и чисто диффузионный режимы.

Скорость перемешивания компонентов. При не слишком большом размере частиц d перемешивание компонентов идет за счет молекулярной диффузии. Можно предполагать, что при достаточно больших d существенно также конвективное перемешивание [70].

Характер и скорость перемешивания зависят от агрегатного состояния компонентов. В зоне прогрева и зоне реакции каждый компонент может либо остаться твердым, либо расплавиться или газифицироваться. Для двухкомпонентной системы возможны шесть вариантов [71]: 1) тв+тв, 2) тв+ж, 3) тв+г, 4) ж+ж, 5) ж+г, 6) г+г. В случае 6 (а также в случаях 1, 2, 4) смешение может протекать до начала реакции. Напротив, в случаях 3, 5 (взвесь частиц или капель в газе) смешение идет только в ходе реакции, так как растворимость газа в твердой или жидкой фазе мала.

Ширина зоны смешения в случаях 1, 2, 4, 6 составляет $h_{\text{смеш}} \sim \frac{md^2}{C_\infty D}$, где D — коэффициент диффузии; C_∞ — концентрация окислителя вдали от струи горючего (или наоборот). Литературные данные позволяют дать следующую оценку³ значений $C_\infty D \sim \rho D$ (табл. 2). Из табл. 2 видно, что при $T \leq 1000^\circ \text{C}$ скорость смешения в газовой фазе гораздо выше, чем в жидкой и тем более твердой фазе. С увеличением T эта разница уменьшается.

¹ Так, для стифната свинца [67] при давлении в бомбе 15 мм рт. ст. $u \approx 25-26$ см/сек, а при $p=50-400$ атм $u \approx 33-35$ см/сек.

² Здесь и в дальнейшем имеется в виду диффузия окислителя к частицам горючего (или наоборот).

³ Оценки $C_\infty D$ для жидкости и твердой фазы завышены (принято $C_\infty \sim 1$ г/см³, в то время как C_∞ может лимитироваться растворимостью и быть весьма малой).

Таблица 2

| T, °C | $C_{\infty}D, \text{ г/см}\cdot\text{сек}$ | | |
|-------|--|---|---|
| | г+г | ж+ж, тв+ж | тв+тв |
| 1000 | $3 \cdot 10^{-4} \div 3 \cdot 10^{-3}$ | $6 \cdot 10^{-13} \div 3 \cdot 10^{-4}$ | $5 \cdot 10^{-22} \div 4 \cdot 10^{-7}$ |
| 2000 | $5 \cdot 10^{-4} \div 5 \cdot 10^{-3}$ | $5 \cdot 10^{-5} \div 5 \cdot 10^{-2}$ | $10^{-9} \div 10^{-4}$ |

Согласно [72], существует связь между величиной $C_{\infty}D$ для данного компонента и зависимостью u от размера частиц: если $C_{\infty}D$ мало, зависимость $u(d)$ сильная и, наоборот, если $C_{\infty}D$ велико, зависимость $u(d)$ слабая. Опыты показывают, что для газифицирующихся компонентов зависимость $u(d)$ гораздо слабее, чем для нелетучих (табл. 3). Отметим, что соотношение компонентов¹ сравнительно слабо влияет на $u_{\text{мелк}}/u_{\text{крупн}}$.

Таблица 3

| Система | $d_{\text{мелк}}, \text{ мк}$ | $d_{\text{крупн}}, \text{ мк}$ | $\frac{d_{\text{крупн}}}{d_{\text{мелк}}}$ | $\frac{u_{\text{мелк}}}{u_{\text{крупн}}}, \text{ атм}$ | | | | Источник |
|---|-------------------------------|--------------------------------|--|---|-----|------|------|----------|
| | | | | 5 | 10 | 40 | 100 | |
| KClO ₄ * — битум ($\alpha=1$) | ~10,0 | ~1700 | ~170 | 1,87 | 2,1 | 2,16 | 2,2 | [73] |
| KClO ₄ — графит* ($\alpha=0,4$) | ~2,0 | ~125 | ~62 | — | — | 8,6 | 11,0 | [74] |
| KClO ₄ — вольфрам* ($\alpha \approx 0,2$) | ~2,7 | ~550 | ~204 | 47,5 | — | 44,5 | 31,7 | [72] |

* Компонент, для которого исследуется $u(d)$.

Кинетический и диффузионный режим горения. Если перемешивание компонентов успевает завершиться в пределах зоны прогрева (до начала реакции), горение протекает в кинетическом режиме, и скорость горения не зависит от d [71, 75]. Этот режим имеет место при достаточно малых

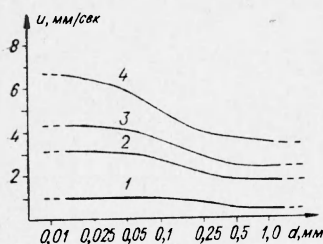


Рис. 1. Зависимость скорости горения стехиометрической смеси KClO₄+битум от размера частиц окислителя [73].

1 — $p=1$ ата; 2 — $p=3$ ата;
3 — $p=5$ ата; 4 — $p=10$ ата.

$d \leq d_{\text{min}}$. Согласно [71], $d_{\text{min}} \sim \frac{\sqrt{D}}{m}$,

т. е. плато на кривой $u(d)$ тем длиннее, чем меньше скорость горения и чем выше скорость диффузии. Экспериментально плато на кривой $u(d)$ при малых d наблюдалось в работе [73] (рис. 1).

В работе [66] рассмотрено горение взвеси частиц горючего в потоке продуктов газификации окислителя². Если горение частиц протекает

в диффузионном режиме³, то $m \sim \frac{\sqrt{p}}{d}$.

¹ Соотношение компонентов удобно характеризовать коэффициентом $\alpha = (m_o/m_r) : (m_o/m_r)_{\text{стех}}$, где m_o ; m_r ; $(m_o)_{\text{стех}}$; $(m_r)_{\text{стех}}$ — весовые доли окислителя и горючего в данной и в стехиометрической смесях.

² В более поздних работах [76, 77] исследовались другие возможные пути решения той же задачи (при этом результаты работы [76] не являются корректными [см. 77]).

³ Кинетический режим горения частиц, по-видимому, не осуществляется на опыте.

В работе [78] рассмотрен случай, когда диффузия окислителя к частицам горючего происходит в расплаве или пене. При этом по-прежнему $u \sim 1/d$, однако вид зависимости $u(p)$ может быть различным (значение показателя ν в формуле $u \sim \nu p^\nu$ может меняться от $\nu=0$ до $\nu=0,5$).

Опытные данные показывают, что зависимость $u \sim 1/d$ может иметь место только для нелетучих горючих [72]. Напротив, для газифицирующихся веществ — большинства органических горючих и таких окислителей¹, как NH_4ClO_4 ; KClO_4 ; NH_4NO_3 , — зависимость $u(d)$ является слабой и не имеет ничего общего с $u \sim 1/d$ (см. [21, 73, 79, 80] и др., а также рис. 1), т. е. в этом случае диффузионный режим не может осуществляться.

В работе [81] рассмотрен случай, когда одновременно протекает гомогенная реакция в объеме (в кинетическом режиме) и гетерогенная реакция на частицах (в диффузионном режиме). Если для системы без частиц зависимость $u(p)$ слабее, чем $u \sim p^{0,5}$ (т. е. $\nu_0 < 0,5$), то добавка частиц усиливает зависимость $u(p)$. Напротив, при $\nu_0 > 0,5$ добавка частиц ослабляет зависимость $u(p)$. Это согласуется с опытными данными ряда работ [37, 48, 80].

Неоднородность горения.

Опытные данные и общие соображения показывают, что поверхность заряда и фронт горения (при $d > d_{mi}$) неоднородны (рис. 2). «Носики» языков пламени располагаются в выемках вдоль поверхности контакта компонентов, а вершины сливаются в единое диффузионное пламя.

На поверхности потушенных зарядов обычно один компонент образует выступы, а второй — впадины (для систем на основе NH_4ClO_4 кристаллы окислителя при низких p образуют

выступы, а при высоких p — впадины [23, 79, 82, 83]. При значительной разнице в летучести компонентов весь поверхностный слой обогащен труднолетучим компонентом [83].

Много внимания в теории горения уделяется также температуре поверхности T_n заряда и скорости газификации ω компонентов. В условиях горения газификация нестационарна (так как кристаллы окислителя чередуются с прослойками горючего); при этом измерение ω за-

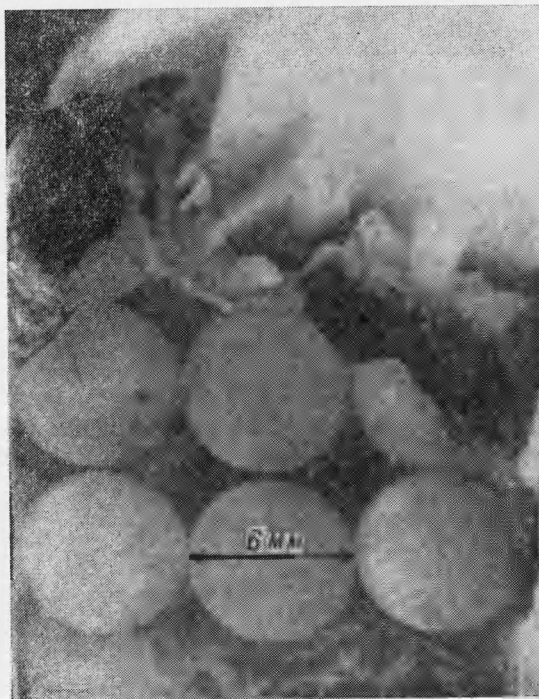


Рис. 2. Горение сферических частиц NH_4ClO_4 в блоке полиметилметакрилата [121].

¹ Рассматриваемое решение может быть с одинаковым основанием применено к горению частицы окислителя в продуктах газификации горючего.

труднено и связано с большими погрешностями. В ряде работ измерено значение T_n для горения чистых окислителей, диффузионного горения пластин горючего и среднее значение T_n при горении твердых топлив. Для NH_4ClO_4 при $p=1$ атм $T_n \approx 490^\circ \text{C}$ [26]; при увеличении давления, согласно [25, 32, 84], значение T_n существенно растет (до $\sim 700 \div 800^\circ \text{C}$ при 35 атм). Впрочем, согласно [32], данные при высоких давлениях (и, в частности, данные работы [28], где было обнаружено падение T_n с ростом p) не являются надежными из-за методических ограничений. Отметим, что для NH_4NO_3 (и $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HNO}_3$), согласно [85], $T_n \neq f(p)$, хотя скорость горения существенно растет с ростом p . Для горения ряда полимеров в воздухе и кислороде ($p=1$ атм) $T_n = 400-600^\circ \text{C}$ [26]. Среднее значение T_n при горении топлив близко к значению T_n для NH_4ClO_4 [26, 33] (например, в [33] для составов на основе сополимеров бутадиена и акриловой кислоты получено $T_n = 550-650^\circ \text{C}$ при $p = 1 \div 15$ атм).

Таким образом, для твердых топлив имеется широкий интервал температур между T_n и $T_{\text{max}} \approx 2500-3000^\circ \text{C}$, в пределах которого компоненты (точнее, продукты их деструкции) находятся в газовой фазе и могут энергично смешиваться и реагировать.

Для оценки скорости газификации используют косвенные данные (газификация слоя горючего или окислителя, прижатого к горячей пластине или помещенного в поток горячего газа и т. п. [86-92]). При $p=1$ атм во всех случаях $w \leq 0,1 \div 1$ мм/сек. Отметим, что при газификации на нагретой пластине опытные точки удовлетворяют зависимости:

$$w = Ae^{-E/2RT_n} \quad (3)$$

Однако при увеличении p скорость газификации, определенная перечисленными косвенными методами, остается постоянной, в то время как в условиях горения значение w растет с давлением: для NH_4ClO_4 и NH_4NO_3 — резко [85, 93-97], а для горючего — слабо, но достаточно ощутимо (судя по опытам [98], а также косвенным данным [99, 100]).

Отметим, что зависимость (3) лежит в основе «двухтемпературной теории горения» Шульца и Деккера ([101] и др.). В этой теории полагается, что фронт горения плоский, а поверхность заряда стационарна и состоит из плоских выступов (один компонент) и впадин (второй компонент). Расстояние от фронта до выступов и впадин таково, что w одинакова для обоих компонентов (а T_n соответственно различна). Все эти предположения далеки от реальности, к тому же зависимость (3) в условиях горения, по-видимому, не сохраняется [33, 85].

Многостадийность горения. При достаточно малых $d < d_{\text{min}}$ горение идет в кинетическом режиме. Если же $d > d_{\text{min}}$, то лишь некоторая доля компонентов успевает смешаться в зоне прогрева и прореагировать в кинетической зоне, а оставшаяся доля сгорает в диффузионном режиме.

Согласно [84, 101, 102] и др., для систем на основе NH_4ClO_4 и NH_4NO_3 существует также третья зона, расположенная на расстоянии порядка микрона от поверхности кристаллов окислителя, в которой сгорают продукты газификации окислителя. Так, NH_4ClO_4 сначала газифицируется (с поглощением тепла) $\text{NH}_4\text{ClO}_4 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HClO}_4$ — 56 ккал/моль, а затем аммиак и пары HClO_4 образуют пламя $\text{NH}_3 + \text{HClO}_4 \rightarrow 1,5 \text{H}_2\text{O} + 1,25 \text{O}_2 + \text{HCl} + 0,5 \text{N}_2$ (расчетная температура в этой зоне $\sim 1380^\circ \text{K}$ [103]). Наконец, из общих соображений, а также из данных работы [104], можно предполагать наличие зоны тепловыделения в к-фазе.

В литературе имеются лишь косвенные соображения о роли каждой из рассмотренных зон. В работах [80, 84] подчеркивается важная роль пламени $\text{NH}_3 + \text{HClO}_4$ (с учетом подвода тепла от диффузионного пламени)¹.

Определенные заключения следуют из экспериментальных зависимостей. Особенно полезна зависимость $u(d)$. Для систем с газифицирующимися компонентами она отчетливо свидетельствует о возможности чисто кинетического режима при достаточно малых d и p , а при $d > d_{\min}$ — об ограниченном влиянии диффузионных факторов (чисто диффузионный режим может осуществляться только для нелетучих частиц). Влияние кинетических факторов сохраняется при сколь угодно больших d . Что касается зависимости $u(p)$, то в отличие от гомогенных систем (где по крайней мере в некоторых случаях удается связать значение v и порядок ведущей реакции) для гетерогенных систем v зависит от очень многих параметров. В частности, величина v может резко зависеть от процента горючего (для мелкодисперсной смеси $\text{NH}_4\text{ClO}_4 +$ плексиглас при увеличении избытка горючего v снижается от 0,5 до 0 [110], а для аналогичной смеси с полистиролом — возрастает от $v \approx 0,65$ до $v \approx 1,2$ [111]).

Одно и то же значение v может отвечать самым различным механизмам протекания горения².

Отметим в заключение этого раздела формулу Саммерфильда [23] для скорости горения при наличии кинетической и диффузионной зоны:

$$\frac{1}{u} = \frac{a}{p} + \frac{b}{\sqrt[3]{p}}, \quad (4)$$

где a — определяется кинетическими, а b — диффузионными факторами ($a \sim e^{E/2RT}$; $b \sim d$). Однако при выводе (4) сделан ряд произвольных допущений³, и поэтому ее можно рассматривать лишь как эмпирическую формулу, удачно описывающую часть опытных данных (для тех смесей, у которых $v \geq 1/3$).

Слоевые системы. Опыты, проведенные в работах [75, 98, 113], показали, что можно осуществить горение в системе, состоящей из сколь угодно толстых слоев горючего и окислителя⁴. При горении в слоях компонентов образуются клинообразные выемки, внутри которых располагается пламя. При увеличении толщины d слоя данного компонента скорость пламени уменьшалась, а затем выходила на плато. При

¹ Имеется большое число работ по горению чистого NH_4ClO_4 [47, 93—97, 105—107]. Показано, что горение NH_4ClO_4 протекает вблизи предела и поэтому очень чувствительно к изменению внешних условий. Закономерности, установленные для горения чистого NH_4ClO_4 , нельзя непосредственно переносить на горение смесевых систем, содержащих NH_4ClO_4 . Следует также отметить работы [108, 109], в которых изучено горение паров HClO_4 (чистых и в смесях с горючими газами). Скорость горения смесей с HClO_4 выше, чем с кислородом (т. е. HClO_4 является более активным окислителем).

² В работе [112] на основании рассмотрения ряда опытных данных сделан вывод, что наличие на поверхности заряда слоя конденсированного остатка может давать $v \leq 0$ даже при чисто кинетическом горении.

³ Предполагается, что продукты газификации горючего и окислителя образуют «пакеты», масса которых не зависит от давления и мала по сравнению с массой исходных частиц. Предполагается также, что градиент температуры в газовой фазе можно записать в виде $(T_r - T_n)/(l_{\text{кин}} + l_{\text{диф}})$, где $l_{\text{кин}}$; $l_{\text{диф}}$ — ширина кинетической и диффузионной зоны и т. д.

⁴ Такая система, строго говоря, не является предельным случаем обычной неупорядоченной смеси при $d \rightarrow \infty$, так как при горении неупорядоченной смеси важен также процесс передачи горения от одного кристалла окислителя к другому через прослойку горючего [98].

этом скорость пламени в слоевой системе, по данным работ [75, 98], по-видимому, несколько выше, чем в обычной неупорядоченной смеси (рис. 3). При увеличении давления в большинстве случаев скорость пламени существенно растет (лишь для отдельных систем в некотором интервале давления $v=0$ или даже $v<0$ [75, 113]).

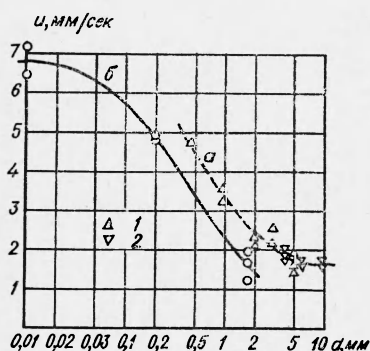


Рис. 3. Сравнение зависимости $u(d)$ для слоевой системы и обычной неупорядоченной смеси [75, 98].
 a — слой KClO_4 ($\rho/\rho_{\text{max}} = 0,62 \div 0,67$) толщиной d в оболочке из плексигласа (1 — плоская, 2 — цилиндрическая оболочка); $p=10$ атм; b — смесь KClO_4 — плексиглас; $a=1$, $p=10$ атм.

Специальные опыты, проведенные в работе [98], показали, что скорость пламени в слоевых системах (при любых d) определяется процессами вблизи «носика» пламени. Очень существенно также, что скорость пламени сильно зависит от кинетических факторов.

Отметим, что в работе [123] закономерности, установленные при исследовании слоевых систем, были использованы при объяснении усиления зависимости $u(p)$ для ряда смесевых систем в области высоких давлений.

Теоретически горение в слоевой системе («сэндвич») было исследовано в работах [114—117]. При этом реальная конфигурация зоны горения рассмотрена лишь в [116] (в остальных работах рассматривается плоская поверхность компонентов). Равным образом, лишь согласно [116], скорость горения может существенно зависеть от давления, в то время

как в [114, 115] получено $u \neq f(p)$ (что противоречит опыту).

Зона, влияющая на скорость горения. Весьма полезны при рассмотрении опытных данных простые соображения (справедливые и для других рассмотренных выше типов пламен) о том, что скорость горения определяется скоростью тепловыделения в зонах, не слишком далеких от свежего вещества (и других зон горения). Другими словами, имеется такая зона влияния («активная зона горения» и т. п.)¹, что процессы за пределами этой зоны практически не сказываются на скорости горения [98, 118, 119]. Из опытов [98] вытекает, что для слоевых систем ширина зоны влияния — порядка миллиметра (и уменьшается с ростом давления). Что касается обычных неупорядоченных систем, то при размере частиц окислителя $d_{\text{ок}} \gtrsim 100$ мк (и не слишком низких p) компоненты уже не успевают полностью прореагировать в зоне влияния.

Для гетерогенных систем существенно отметить два обстоятельства:

1) тепло, затраченное на прогрев частиц, реагирующих вдали от зоны влияния, вообще говоря, не компенсируется подводом тепла от далеких участков пламени;

2) соотношение компонентов (α), реагирующих в газовой фазе в пределах зоны влияния при $d > d_{\text{min}}$, отличается (тем сильнее, чем больше d) от значения α в исходной смеси в сторону избытка летучего компонента (для смесей NH_4ClO_4 или KClO_4 с большинством органических горючих окислитель, по-видимому, газифицируется легче).

¹ Температурный коэффициент для смесевых систем достаточно мал — обычно $(1 \div 2) \cdot 10^{-3} \text{ 1/град}$ (см., например, [120]). Это показывает, что температура в зоне влияния высока.

Представления о зоне влияния позволяют объяснить многие экспериментальные зависимости, в том числе весьма парадоксальные:

а) наличие максимума (рис. 4) на кривой $u(d)$ при больших избытках горючего [111] (в этом случае при увеличении d снижается избыток горючего в газовой фазе, но в то же время уменьшается доля вещества, реагирующего в зоне влияния);

б) возможность увеличения скорости горения мелкодисперсной смеси: при замене части мелкого окислителя на крупный [118, 119] и другие закономерности горения бидисперсных смесей;

в) быстрый рост показателя ν по мере увеличения процента горючего для смесей NH_4ClO_4 и KClO_4 с не слишком летучими органическими горючими [110, 111] (при низких давлениях зона влияния

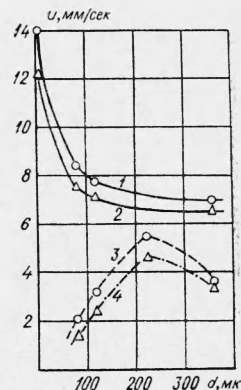


Рис. 4. Зависимость $u(d)$ для смеси NH_4ClO_4 + плексиглас [111].

1 — $\alpha=1$, $p=100$ атм; 2 — $\alpha=1$, $p=70$ атм; 3 — $\alpha=0,2$; $p=100$ атм; 4 — $\alpha=0,2$, $p=70$ атм.

шире, и в ней успевает газифицироваться больше избыточного горючего, чем при высоких давлениях);

г) сдвиг максимума скорости горения в сторону избытка горючего по мере уменьшения летучести горючего [110], а также ослабление зависимости $u(d)$ в области больших d (см. рис. 1); увеличение температурного коэффициента при увеличении d (для смесей, не слишком далеких от стехиометрии) [120] и т. д.

Таким образом, горение гетерогенных систем является весьма сложным: оно неоднородно и многостадийно. Скорость горения гетерогенных систем зависит не только от природы компонентов, давления, начальной температуры, наличия каталитических добавок, но также от соотношения между компонентами и дисперсности компонентов. Следует подчеркнуть, что эти параметры действуют на скорость горения в тесной взаимосвязи друг с другом (например, влияние соотношения компонентов зависит от дисперсности и наоборот). Все это необходимо учитывать при построении теории горения гетерогенных конденсированных систем.

Поступила в редакцию
3/VI 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Шидловский. Основы пиротехники. Изд. 3. М., «Машиностроение», 1964.
2. Н. Н. Семенов. УФН, 1940, 24, 434.
3. Я. Б. Зельдович, Н. Н. Семенов. ЖЭТФ, 1940, 10, 1116.
4. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике, М., Изд-во АН СССР, 1947.
5. В. Н. Кондратьев. Кинетика химических газовых реакций. М., Изд-во АН СССР, 1958.
6. О. К. Rice, R. Ginell. J. Phys. Coll. Chem., 1950, 54, 6, 885.
7. О. И. Лейпунский. Докл. АН СССР, 1964, 155, 4, 897.
8. R. G. Parr, V. L. Crawford. J. Phys. Coll. Chem., 1950, 54, 6, 929.
9. Б. И. Плюхин. Докл. АН СССР, 1959, 129, 5, 1096; Тр. МФТИ, 1960, 5, 97.
10. А. Г. Мержанов, Ф. И. Дубовицкий. Докл. АН СССР, 1959, 129, 1, 153.
11. В. Н. Вилюнов. Докл. АН СССР, 1961, 136, 1, 136.
12. Б. В. Новожилов. Докл. АН СССР, 1961, 141, 1.

13. С. С. Новиков, Ю. С. Рязанцев. Докл. АН СССР, 1964, **157**, 6, 1448; ПМТФ, 1965, 3, 43.
14. B. L. Crawford, C. Huggett, J. J. Brady. J. Phys. Coll. Chem., 1950, **54**, 6, 854.
15. R. Klein, M. Mentser, G. Elbe, B. Lewis — *ibid.*, 877.
16. П. Ф. Похил. Сб. «Физика взрыва», № 2, Изд-во АН СССР, 1953.
17. П. Ф. Похил, Л. Д. Ромоданова, М. М. Белов. Сб. «Физика взрыва», № 3, Изд-во АН СССР, 1955.
18. G. S. Sutherland, D. A. Mahaffy, M. Summerfield. Jet Prop., 1955, **25**, 10, 537.
19. C. A. Heller, A. S. Gordon. J. Phys. Chem., 1955, **59**, 8, 773.
20. Л. Н. Гальперин, В. М. Мальцев, П. Ф. Похил. Докл. АН СССР, 1959, **127**, 1, 131.
21. J. Delacorte, M. Barrère, A. Moutet. Mémorial des poudres, 1959, **41**, 223.
22. П. Ф. Похил, В. М. Мальцев, Г. В. Лукашеня. Докл. АН СССР, 1960, **135**, 4, 913.
23. M. Summerfield, G. S. Sutherland, M. J. Webb, H. J. Taback, K. P. Hall. «Solid Propellant Rocket Research». M. Summerfield (Editor), Academic Press, N. Y.—L., 1960, 141.
24. G. A. Heath, R. Hirst. 8-th Symp. (Int.) on Combustion. The Williams and Wilkins Company, Baltimore, 1962, p. 711.
25. E. A. Arden, J. Powling, W. A. W. Smith. Combustion and Flame, 1962, **6**, 1, 21.
26. J. Powling, W. A. W. Smith. Combustion and Flame, 1962, **6**, 3, 173; 1963, 7, 3, 269.
27. А. А. Зенин. Канд. дисс. ИХФ АН СССР, М., 1962.
28. В. К. Боболев, А. П. Глазкова и др. Докл. АН СССР, 1963, **151**, 3, 604.
29. П. Ф. Похил, В. М. Мальцев. ИФЖ, 1963, **6**, 6.
30. А. Г. Мержанов, А. К. Филоненко. Изв. АН СССР, ОХН, 1963, **3**, 560.
31. Э. И. Максимов, А. Г. Мержанов, Ю. Р. Колесов. Докл. АН СССР, 1965, **162**, 5, 1115.
32. J. Powling, W. A. W. Smith. 10-th Symp. (Int.) on Combustion. The Combustion Institute, 1965, p. 1373.
33. A. J. Sabadell, J. Wenograd, M. Summerfield. AIAA, J. 1965, **3**, 9, 1580.
34. А. А. Зенин. ФГВ, 1966, 2.
35. А. А. Зенин, О. И. Лейпунский и др. Поле температур у поверхности горящего пороха и устойчивость горения, Докл. АН СССР, 1966, **169**, 3, 619.
36. А. Д. Марголин. Докл. АН СССР, 1961, **141**, 5, 1131; ИФХ, 1964, **38**, 6, 1599.
37. Н. Н. Бахман, Ю. А. Кондрашков. ЖФХ, 1963, **37**, 1, 216.
38. Я. Б. Зельдович. ЖФХ, 1948, **22**, II, 27.
39. Н. Н. Бахман. ФГВ, 1965, **3**, 98.
40. Р. М. Зейдель, Я. Б. Зельдович. ПМТФ, 1962, **4**, 27.
41. А. Г. Мержанов, А. К. Филоненко. Докл. АН СССР, 1963, **152**, 1.
42. А. Ф. Беляев. ЖФХ, 1940, **14**, 1009.
43. А. Ф. Беляев. Докл. дисс. ИХФ АН СССР. М., 1946.
44. К. К. Андреев. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М.—Л., Госэнергоиздат, 1957.
45. W. G. Parker, H. G. Wolfhard. 4-th Symp. (Int.) on Combustion; The Williams and Wilkins Company, Baltimore, 1953, p. 420.
46. К. К. Андреев, А. П. Глазкова, И. А. Терешкин. ЖФХ, 1961, **35**, 2, 426.
47. А. Ф. Беляев, Г. В. Лукашеня. Докл. АН СССР, 1963, **148**, 6, 1327; ПМТФ, 1963, **6**, 114.
48. А. Ф. Беляев, С. А. Цыганов. Докл. АН СССР, 1964, **157**, 2, 378.
49. «Combustion Processes», В. Lewis, R. N. Pease, H. S. Taylor (Editors), Princeton, 1956.
50. К. К. Андреев, А. Ф. Беляев. Теория взрывчатых веществ. М., Оборонгиз, 1960.
51. M. Barrère, A. Jaumotte, B. F. Veubeke. J. Vandenkerckhove. «Rocket Propulsion», Elsevier Publishing Company, Amsterdam — L.—N. Y.—Princeton, 1960.
52. Б. В. Орлов, Г. Ю. Мазинг. Термодинамические и баллистические основы проектирования ракетных двигателей на твердом топливе. М., Машиностроение, 1964.
53. О. И. Лейпунский. Докл. дисс. ИХФ АН СССР. М., 1945.
54. А. Ф. Беляев, А. Е. Беляева. Докл. АН СССР, 1941, **33**, 1, 41.
55. Э. И. Аристова, О. И. Лейпунский. ЖФХ, 1946, **20**, 1391.
56. Э. И. Максимов. ЖФХ, 1963, **37**, 5, 1129.
57. Э. В. Конев. ФГВ, 1965, **2**, 76; 3, 64.
58. П. Ф. Похил, М. М. Белов. Сб. «Физика взрыва», № 5, Изд-во АН СССР, 1956, 104.
59. П. Ф. Похил, О. И. Нефедова, А. Д. Марголин. Докл. АН СССР, 1962, **145**, 4, 860.
60. Jacques et James Basset — C. R., 1950, **231**, 649.
61. Д. Б. Сполдинг. Основы теории горения. М.—Л., Госэнергоиздат, 1959.
62. В. М. Мальцев, П. Ф. Похил. ПМТФ, 1963, **2**, 113.
63. А. Г. Мержанов. Докл. АН СССР, 1960, **135**, 6, 1439.
64. А. Д. Марголин, П. Ф. Похил. Докл. АН СССР, 1963, **150**, 6, 1304.
65. Э. И. Максимов, А. Г. Мержанов. Докл. АН СССР, 1964, **157**, 2, 412.
66. О. И. Лейпунский. ЖФХ, 1960, **34**, 1, 177.
67. Б. С. Светлов, А. Е. Фогельзанг. Докл. АН СССР, 1961, **137**, 3, 654.
68. А. Ф. Беляев, Л. Д. Комкова. ЖФХ, 1950, **24**, 11, 1302.

69. А. Ф. Беляев, Ю. А. Кондрашков. Докл. АН СССР, 1960, 131, 2, 364.
70. Н. Н. Бахман. Докл. АН СССР, 1961, 137, 5, 1141.
71. Н. Н. Бахман. Докл. АН СССР, 1961, 140, 1, 141.
72. Н. Н. Бахман, В. С. Никифоров. ЖФХ, 1964, 38, 1, 41.
73. Н. Н. Бахман, А. Ф. Беляев. Докл. АН СССР, 1960, 133, 4, 866.
74. А. Ф. Беляев, С. А. Цыганов. Докл. АН СССР, 1962, 146, 2, 383.
75. Н. Н. Бахман. Докл. АН СССР, 1959, 129, 5, 1079.
76. Б. В. Новожилов. Докл. АН СССР, 1960, 131, 6, 1400.
77. Б. В. Новожилов. ЖФХ, 1962, 36, 8, 1803.
78. Н. Н. Бахман. ЖФХ, 1965, 39, 8, 1860.
79. T. Fukuda, N. Mase. 3-rd Int. Symp. on Rocket and Astronautics. Tokyo, 1962, p. 289.
80. G. K. Adams, B. H. Newman, A. B. Robins. 8-th Symp. (Int) on Combustion, 1962, p. 693.
81. Н. Н. Бахман, Ю. А. Кондрашков. Докл. АН СССР, 1966, 168, 4, 132.
82. J. Vandenkerckhove. ARS Journal, 1961, 31, 10, 1466.
83. П. Ф. Похил, Л. Д. Ромоданова. ЖФХ, 1965, 39, 2, 294.
84. R. Friedman. Appl., Mechanics Rev., 1962, 15, 12, 935.
85. A. G. Whittaker, D. C. Barham. J. Phys. Chem., 1964, 68, 1, 196.
86. R. D. Schultz, A. O. Dekker. 5-th Symp. (Int.) on Combustion, Reinhold Publishing Corporation. N.—Y., 1955, p. 261.
87. W. H. Andersen, K. W. Bills, E. Mishuck, G. Moe, R. D. Schultz. Combustion and Flame, 1959, 3, 3, 301.
88. А. С. Штейнберг, Н. А. Соколова. Докл. АН СССР, 1964, 158, 2, 448.
89. W. H. Andersen, R. E. Pesante. 8-th Symp. (Int.) on Combustion, 1962, 705.
90. R. L. Coates. AIAA, J. 1965, 3, 7, 1257.
91. M. Guinet. Rech. aérospatiale, 1965, 109, 41.
92. R. R. John. J. Pecosso. ARS., J. 1959, 29, 9, 663.
93. А. П. Глазкова. ПМТФ, 1963, 5, 121.
94. J. B. Levy, R. Friedman. 8-th Symp. (Int.) on Combustion, 1962, p. 663.
95. Л. Д. Ромоданова, В. И. Рошупкин. ЖФХ, 1962, 36, 7, 1554.
96. Н. Н. Бахман, А. Ф. Беляев и др. ПМТФ, 1964, 1, 131.
97. O. R. Irwin, P. K. Salzman, W. H. Andersen. 9-th Symp. (Int.) on Combustion, Academic Press, N. Y.—L. 1963, p. 358.
98. Н. Н. Бахман, Д. П. Поликарпов. Изв. АН СССР, ОТН, «Энергетика и автоматика», 1961, 4, 37.
99. A. R. Hall, J. Diederichsen. 4-th Symp. (Int.) on Combustion, 1953, p. 837.
100. H. Meier zu Köcker. Brennstoff — Chemie, 1963, 44, 5, 129.
101. R. Schultz, L. Green, S. S. Penner 3-rd AGARD Colloquium, N. Y.—L.—Paris—Los Angeles, 1958, p. 367.
102. R. F. Chaiken, W. H. Andersen — see [23], p. 227.
103. A. E. Simchen., J. Appl. Chem., 1963, 13, 9, 369.
104. П. Ф. Похил, Л. Д. Ромоданова. ЖФХ, 1965, 39, 11, 2757.
105. R. Friedman, R. G. Nugent, K. E. Rumbel, A. C. Scurlock. 6-th Symp. (Int.) on Combustion, Reinhold Publishing Corporation, N. Y.—L., 1957, p. 612.
106. А. А. Шидловский, Л. Ф. Шмагин, В. В. Буланова. Изв. вузов, химия и хим. технология, 1964, 5, 862.
107. Э. И. Максимов, Ю. М. Григорьев, А. Г. Мержанов. Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 3, 422.
108. G. A. McD. Cummings, G. S. Pearson. Combustion and Flame, 1964, 8, 3, 199.
109. G. A. McD. Cummings, A. R. Hall. 10-th Symp. (Int.) on Combustion, 1965, p. 1365.
110. С. А. Цыганов, Н. Н. Бахман. Влияние соотношения между компонентами на скорость горения конденсированных смесей. Сообщение I, II, III.—ЖФХ (в печати).
111. Н. Н. Бахман, В. В. Евдокимов, С. А. Цыганков. Докл. АН СССР, 1968, 5, 1121.
112. Н. Н. Бахман. ПМТФ, 1963, 6, 120.
113. Д. П. Поликарпов, Н. Н. Бахман. ИФЖ, 1962, 5, 7, 11.
114. W. Nachbar — see [23], p. 207.
115. Б. В. Новожилов. ЖФХ, 1962, 36, 11, 2508.
116. В. Б. Либрович. ПМТФ, 1962, 4, 33.
117. W. Nachbar, G. V. Cline. Combustion and Propulsion, 5-th AGARD Colloquium, Macmillan Company, N. Y., 1963, p. 551.
118. Н. Н. Бахман. ЖФХ, 1965, 39, 3, 764.
119. С. А. Цыганов, Н. Н. Бахман, В. В. Евдокимов. ФГВ, 1965, 4, 44.
120. Г. В. Лукашья, Г. М. Малиненко и др. ФГВ, 1966, 3, 59.
121. L. Nadaud. Rech. aérospatiale, 1965, 108, 39.
122. А. А. Сулимов, А. И. Коротков. ЖФХ, 1964, 38, 2, 331.
123. А. Ф. Беляев, Ю. А. Кондрашков и др. Научно-технические проблемы горения и взрыва, 1965, 1, 25.