

УДК 541.427.6

МЕХАНИЗМ ГОРЕНИЯ НИТРОЭФИРНЫХ СВЯЗУЮЩИХ С НИТРАМИНАМИ

В. П. Синдицкий, В. Ю. Егоршев, М. В. Березин, В. В. Серушкин,
С. А. Филатов, А. Н. Чёрный

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

В интервале давлений $2 \div 15$ МПа изучено горение двойных композиций нитраминов (НМХ, RDX, Ви-НМХ, CL-20) с двумя нитроэфирными связующими, одно из которых горит по газофазному механизму, второе — по механизму горения с ведущей реакцией в конденсированной фазе. Показано, что в композициях со связующим, горящим по газофазному механизму, НМХ до концентрации 50 % выступает в роли инертной добавки. В зависимости от размера и содержания частиц НМХ реализуются три типа горения смесей: по прослойкам связующего, как единая система и по модели горения с охладителем. При более высоких содержаниях нитрамина ведущая роль переходит к нему, причем реакция, определяющая скорость горения, протекает в жидкой фазе нитрамина. Для менее стабильных и более быстрогорящих, чем октоген, нитраминов Ви-НМХ и CL-20 в смеси со связующим, горящим по газофазному механизму, реализуются только две модели: системы горят либо по модели с быстрогорящими добавками, либо как единое целое. В композициях нитраминов RDX и НМХ со связующим, горящим по к-фазному механизму, модель горения с быстрогорящими добавками реализуется только в узком интервале условий. В основном композиции могут гореть только как единое целое, причем добавка нитрамина увеличивает скорость горения нитроэфира за счет передачи тепла из вышележащей зоны в конденсированную фазу.

Ключевые слова: механизм горения, модели горения, прогретый слой, активное горючее-связующее, нитрамины, нитроэфиры.

ВВЕДЕНИЕ

Начиная с 70-х годов прошлого столетия в качестве энергоемких компонентов в твердых ракетных топливах (ТРТ) рассматриваются циклические нитрамины гексоген (RDX), октоген (НМХ), а в последние годы и гексанитрогексаазаизовюрцитан (CL-20) [1–7]. Среди пластификаторов наилучшие энергетические характеристики имеет нитроглицерин, однако проведенные исследования влияния типа пластификатора на физико-механические характеристики двухосновных модифицированных ТРТ при минусовых температурах показали [8–11], что наиболее эффективными пластификаторами являются бутантриолтринитрат (ВТТН) или смесевые пластификаторы ВТТН с диэтиленгликольдинитратом (DEGDN) и DEGDN с триэтиленгликольдинитратом (TEGDN). Особенностью нитроэфирных пластификаторов, так же как и горючих-связующих на их основе, является

способность к самостоятельному горению (без внешнего окислителя), причем со значительно различающимися скоростями. Из-за способности к самостоятельному горению нитроэфирные связующие обычно называются энергетическими или «активными» (АГСВ). Отметим, что нитрамины имеют более высокую термостабильность и более низкую летучесть по сравнению с нитроэфирами. Все эти особенности оказывают определенное влияние на закономерности горения ТРТ на основе нитроэфирных связующих с нитраминами.

При изучении горения смесей НМХ и RDX с неактивным связующим было обнаружено, что добавка углеводородного горючего снижает скорость горения нитраминов, что неудивительно, поскольку нитрамины не содержат избытка кислорода, хотя их часто называют окислителями. Смеси с крупными частицами нитраминов горят медленнее смесей с мелкими частицами и при повышении давления скачком увеличивают свою скорость горения практически до скорости горения чистого вещества [12, 13]. Этому явлению дано несколько различа-

ющихся объяснений: автор работы [14] связывал этот факт с задержкой воспламенения частиц нитрамина, которая становится несущественной при высоких давлениях, в то время как в [15] объясняли это плавлением нитрамина, которое при высоких давлениях не успевает пройти. Наиболее приемлемым, скорее всего, является объяснение из работы [16], где сделано предположение, что скачок скорости начинается, когда прогретый слой становится меньше размера частиц нитрамина, т. е. быстрое горение обусловлено горением по кристаллам наполнителя.

Введение НМХ в способную к самостоятельному горению баллиститную матрицу также в большинстве случаев приводит к уменьшению ее скорости горения [17–19], несмотря на высокие энергетические характеристики и большую скорость горения НМХ. Скорость горения пороха с добавкой 20-микронных частиц НМХ понижается с увеличением содержания добавки до 50 %, при дальнейшем увеличении концентрации НМХ скорость начинает расти [18]. Интересно отметить, что температурная чувствительность скорости горения композиций также падает по мере увеличения содержания НМХ и при содержании 60 ÷ 70 % НМХ достигает значения 0.002 K^{-1} и менее [18], что сопоставимо с температурной чувствительностью самого нитрамина. Изменение размера частиц с 20 до 200 мкм при 20%-м содержании НМХ практически не сказывается на скорости горения композиции [18]. О слабом влиянии размера частиц наполнителя в баллиститных порохах говорилось также в работах [20, 21]. Визуальные наблюдения, сделанные в [17], показали, что крупные частицы НМХ выступают над поверхностью горения баллиститной матрицы и сгорают в более высокотемпературной зоне.

На основании термодинамических исследований в работе [17] сделан вывод, что характеристики газовой фазы пороха и пороха с добавкой НМХ в приповерхностной зоне практически не меняются, различия заключаются в тепловых эффектах в конденсированной фазе (к-фазе). Однако более поздние исследования [22] показали, что добавка НМХ приводит к увеличению скорости реакций в темной зоне, обусловленному приближением отношения горючее/окислитель к стехиометрии. В то же время тепловой поток из газовой фазы на поверхность при добавлении нитрамина уменьшается, приводя к снижению

скорости горения. В работе [23] было установлено, что скорость тепловыделения в зоне над поверхностью монотонно падает с увеличением содержания НМХ, а тепловой эффект в к-фазе увеличивается таким образом, что при содержании НМХ более 50 % скорость за счет этого эффекта начинает снова расти.

Термодинамические исследования, выполненные в работе [21], показали, что введение до 30 % НМХ в баллиститные пороха снижает тепловой эффект в к-фазе в интервале давлений 2 ÷ 5 МПа, а также тепловой поток из газовой фазы и температуру первого пламени, по крайней мере, до давления 5 МПа. Добавки высокоэнергетического нитрамина увеличивают интенсивность высокотемпературных газовых реакций, что приводит к сокращению зоны газовой фазы реагирования.

Согласно модели горения смесей НМХ с активным связующим, разработанной Коэном с соавторами [1, 24], распад связующего в приповерхностном слое протекает экзотермично, в то время как НМХ на поверхности практически полностью испаряется, отбирая тепло и понижая экзотермичность к-фазы. Скорость горения при высоких давлениях определяется реакциями в газовой фазе, причем, поскольку химическое взаимодействие между пламенем НМХ и связующим отсутствует, тепловой поток из газовой фазы является суперпозицией тепловых потоков компонентов. Для низкоэнергетических связующих добавки НМХ увеличивают скорость горения, а в случае высокоэнергетических — снижают.

В работе [25] падение скорости горения при введении НМХ в активное связующее на основе нитроглицерина и нитроцеллюлозы также объяснялось уменьшением экзотермичности к-фазы.

В работе [4] на примере активного связующего (полиэфир с нитроэфиром) с теплотой горения 800 кал/г и скоростью горения 8 мм/с при 10 МПа было показано, что в интервале давлений 2 ÷ 20 МПа изменение доли добавки НМХ (30 ÷ 70 %) практически не сказывается на скорости горения. Изменение размера частиц нитрамина также не влияет на скорость горения смеси, однако нужно отметить, что этот результат получен для смеси с 70 % НМХ, механизм горения которой, вполне вероятно, отличается от механизма горения ТРТ с более низким содержанием нитрамина.

В работе [4] модель, которая предполагает горение компонентов при одинаковой температуре поверхности, была признана не слишком реалистичной для описания горения смеси компонентов, имеющих разные скорости горения и температуры поверхности. Вслед за Бекстедом [26] в работе [4] была выдвинута концепция последовательного горения компонентов и введено понятие задержки воспламенения, обусловленной тем, что частица НМХ, появляющаяся на горячей поверхности связующего, воспламеняется не сразу, а только достигнув более высокотемпературной зоны. По-существу, задержка воспламенения представляет собой время, за которое температура частицы НМХ меняется от температуры поверхности связующего до собственной температуры поверхности и не зависит от размера частиц. Согласно работе [4] горение бинарных композиций хорошо описывается разработанной моделью, причем расчет без задержки воспламенения дает слегка завышенные скорости горения при давлениях до 20 МПа.

Отсутствие влияния добавки 70 % НМХ (частицы размером 20 мкм) и 75 % НМХ (40 и 4.7 мкм в соотношении 50/50) на скорость горения подобного связующего в интервале давлений 1 ÷ 10 МПа отмечалось и в работе [27]. Небольшое увеличение скорости горения наблюдалось только при давлениях выше 10 МПа. В этой работе также сделан вывод, что скорость горения смесей является средним из скоростей горения компонентов и что время задержки воспламенения частиц НМХ играет важную роль при давлениях ниже 10 МПа.

Слабое влияние 71%-й добавки нитрамин-ов НМХ (17 и 1 мкм, 70/30) и RDX (17 и 1 мкм, 70/30) на скорость горения связующего на основе нитроэфира ВТТН (20 %) с глицидилазидополимером (9 %) наблюдали в работах [28, 29]. Для композиции с RDX на основе полученных данных была разработана модель горения с детальными химическими реакциями в пламени, в которой предполагалось испарение/разложение RDX и ВТТН при температуре поверхности, близкой к температуре кипения RDX. Скорость горения топлива, согласно этой модели, контролируется в основном тепловым потоком из газовой фазы, а концепция задержки воспламенения нитрамина в пламени нитроэфира, предложенная в [4], не рассматривалась.

Анализ проведенных исследований пока-

зал, что влияние добавки нитрамина в активное связующее может быть различным и, вероятнее всего, связано со свойствами связующего. Однако в большинстве исследований варьировались количество и размер частиц нитрамина при практически неизменном связующем.

Особенностью подробного исследования [30] являлось изучение влияния количества и размера частиц октогена на закономерности горения активных связующих, скорости горения которых различались более чем в 15 раз. Такой подход позволил рассмотреть закономерности горения двух типов композиций, в которых скорость горения наполнителя была больше или меньше скорости горения связующего. Введение 48 % НМХ в связующее с низкой скоростью горения приводит к увеличению скорости вне зависимости от размера частиц наполнителя. Мелкие частицы НМХ снижают при этом и показатель степени в законе горения, в то время как смеси с крупными частицами имеют излом на зависимости скорости горения от давления: после определенного давления, которое наступает тем раньше, чем крупнее частицы наполнителя, скорость горения начинает расти с давлением более сильно. Введение мелких частиц наполнителя в связующее, в том числе баллистического типа, скорость горения которого сопоставима со скоростью горения НМХ, приводит к падению скорости. Как и в экспериментах [18], она падает примерно до содержания НМХ 50 %, а затем снова начинает расти, приближаясь к скорости горения наполнителя. Введение крупных частиц НМХ практически не сказывается на скорости горения такого связующего. Введение НМХ в быстрогорящие связующие приводит к падению скорости горения тем сильнее, чем мельче размеры частиц наполнителя, причем влияние высокоэнергетического НМХ сопоставимо с введением такого же количества инертного SiO₂. Проведенные исследования позволили сделать вывод, что в зависимости от размера частиц и содержания октогена, а также от скорости горения нитроэфирного связующего смесь может гореть либо как единая система, либо по эстафетной (геометрической) модели, либо по прослойкам горючего-связующего. Этот вывод резко контрастирует с заключениями большинства зарубежных исследований, которые описывают всю совокупность экспериментальных условий одной моделью горения, преимущественно газофазной.

В последние годы много внимания было уделено исследованию механизма горения циклических нитраминонов. Было показано, что скорость горения ряда нитраминонов — HMX, RDX, бициклооктогена (Bi-HMX), CL-20 — определяется реакциями в к-фазе в широком интервале давлений [31–35]. Для связующих ведущая реакция их горения может быть как в газовой, так и в конденсированной фазе в зависимости от концентрации полимера и природы нитроэфира. Для лучшего понимания процесса горения композиций нитраминонов и активного связующего важно знать, как ведут себя циклические нитрамины и каков механизм горения их смесей с нитроэфирными связующими, горение которых подчиняется различным механизмам. В этой связи целью данной работы было исследование процесса горения двухкомпонентных композиций нитраминонов с активными связующими, горящими по газофазному и к-фазному механизмам.

Для исследования выбраны нитрамины HMX, RDX, Bi-HMX и CL-20 и два модельных АГСВ с различающимися в четыре раза (при 10 МПа) скоростями горения. Быстрогоорящее связующее скомпоновано из нитроглицерина и полиуретанового полимера (АГСВ1), а медленногорящее — на основе смеси DEGDN — TEGDN (АГСВ2). Зависимости скорости горения u от давления p для обоих связующих представлены на рис. 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование горения проводилось в среде азота в бомбе постоянного давления БПД-400 объемом 1.5 л. Заряды связующего с наполнителем готовили набиванием прозрачных полиакриловых трубок диаметром 4 или 7 мм неотвержденной смесью. Скорость горения определяли путем видеорегистрации процесса на видеокамеру.

Температурные профили в волне горения измеряли плоскими П-образными вольфрам-рениевыми микротермопарами с толщиной термоспая $5 \div 7$ мкм (ширина термопары $80 \div 100$ мкм, длина плеча ≈ 1 мм).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследовалось горение нескольких двойных композиций: 1) HMX и близкое по скорости горения связующее АГСВ1; 2) это же связующее и имеющие большую скорость горения

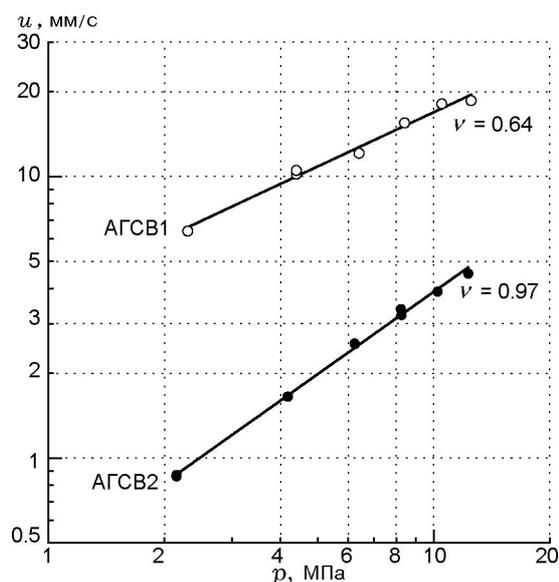


Рис. 1. Зависимость скорости горения от давления для связующих АГСВ1 и АГСВ2

нитрамины Bi-HMX и CL-20; 3) RDX и близкий к нему по скорости горения HMX с медленногорящим связующим АГСВ2.

Распределение температуры в волне горения связующих изучали с помощью тонких вольфрам-рениевых термопар. Профили температуры в волне горения двух связующих при $p = 2$ МПа представлены на рис. 2. Хорошо

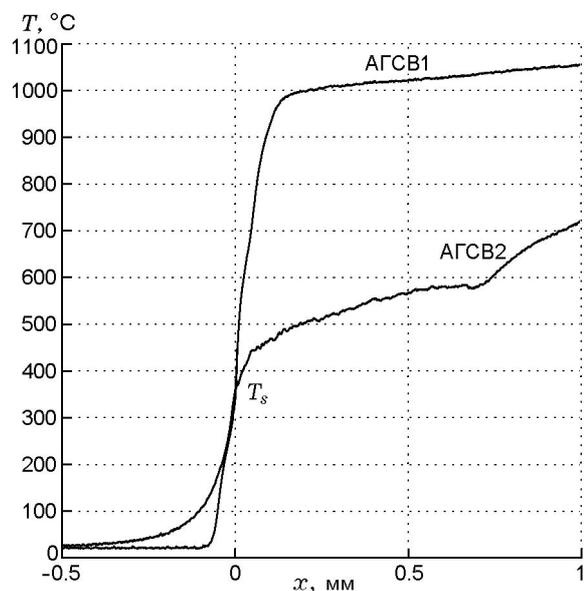


Рис. 2. Профили температуры в волне горения связующих при $p = 2$ МПа

Таблица 1
Толщина прогретого слоя в связующих и нитраминах при различных давлениях

Энергетический материал	ρ , г/см ³	u , мм/с ($p = 10$ МПа)	Толщина прогретого слоя, мкм	
			$p = 1$ МПа	$p = 10$ МПа
АГСВ1	1.46	16.9	25.8	5.9
АГСВ2	1.36	3.8	243.5	26.1
HMX	1.91	18.1	41.2	5.5
RDX	1.82	17.7	37.3	5.7
Вi-HMX	1.87	28.3	23.3	3.6
CL-20	2.04	30.5	19.5	3.3

видно, что над поверхностью горения быстрогорящего связующего АГСВ1 на расстоянии ≈ 100 мкм расположено первое пламя с температурой ≈ 1000 °С, градиент температуры над поверхностью в газовой фазе высокий, свидетельствующий о большом тепловом потоке, приходящем из газовой фазы. Второе пламя при этом давлении появляется на расстоянии $2 \div 2.5$ мм и имеет температуру ≈ 1980 °С. В отличие от АГСВ1 градиент температуры в газовой фазе над поверхностью АГСВ2 невысокий, первое пламя расположено на расстоянии 500 мкм от поверхности и имеет температуру 560 °С, а максимальная температура горения не превышает 850 °С. Измеренная температура поверхности связующего АГСВ1 хорошо согласуется с температурой кипения нитроглицерина [36], а температура поверхности АГСВ2 близка к температуре кипения наиболее летучего в данном температурном интервале компонента смесового пластификатора ТЕГДН [37]. Оценка глубины разложения нитроглицерина в к-фазе при горении АГСВ1, исходя из его кинетических параметров разложения [38] и измеренных температуры поверхности и скорости горения в интервале давлений $p = 2 \div 10$ МПа, дает величину $1 \div 5$ %, что с учетом большого теплового потока из газовой фазы однозначно свидетельствует о газофазном механизме горения АГСВ1.

Более низкая скорость горения АГСВ2 по сравнению с АГСВ1 при близких температуре поверхности и стабильности нитроэфиров [39] приводит к тому, что глубина разложения нитроэфиров в АГСВ2 в интервале давлений $p = 2 \div 10$ МПа достигает $50 \div 60$ %. С учетом небольшого теплового потока из газовой фазы это указывает на горение связующего по к-фаз-

ному механизму.

Во всех смесях использовался наполнитель с сильно (в ≈ 10 раз) различающимися размерами частиц, от $10 \div 35$ до $350 \div 395$ мкм, в количестве $25 \div 75$ %. Если сопоставить эти размеры с толщиной прогретого слоя в волне горения нитраминах (табл. 1), которая определяется выражением $\delta = \chi/u$ (где χ — коэффициент температуропроводности, величина которого обычно близка к 10^{-3} см²/с, u — скорость горения, см/с), то можно сделать вывод, что крупные частицы нитраминах способны к самостоятельному горению при любых исследованных давлениях. В случае мелких фракций нитраминах прогретый слой при низких давлениях больше размера частиц и ожидать, что они будут самостоятельно гореть, не приходится.

Оценить способность связующего гореть по прослойкам сложнее. Размер прослойки связующего зависит от содержания наполнителя, размера и формы его частиц, а также от типа упаковки частиц. Так, если считать частицы наполнителя сферическими и равномерно распределенными в узлах кубической решетки, то в зависимости от размера частиц наполнителя (d) и его объемной доли в смеси (α) минимальный и максимальный размеры прослойки (h) будут определяться следующим образом:

$$h = d \left(\sqrt[3]{\frac{\pi}{6\alpha}} - 1 \right) \text{ и } h = d \left(\sqrt{2} \sqrt[3]{\frac{\pi}{6\alpha}} - 1 \right).$$

Однако согласно такой упаковке теоретическое максимальное наполнение может быть всего $\alpha = \pi/6$, т. е. примерно 52 %. В модели с гексагональной упаковкой сферических частиц максимальная степень наполнения будет составлять 74 %, а вот в случае частиц кубической

Таблица 2

Размер прослоек связующего в смеси с 50 % кристаллических нитраминов различной дисперсности

Расчет	Размер прослойки связующего АГСВ1, мкм, при различных размерах частиц, мкм							
	HMX		RDX		Bi-HMX		CL-20	
	10	395	67*	234*	35	350	35	350
Кубическая упаковка	5	198.2	34	118.9	17.3	173.5	18.2	156.1
По формуле [40]	8.7	344.5	59.8	208.8	29.9	298.9	32.6	326.0
По формуле [27]	8.1	318.8	55.3	193.2	27.7	276.6	30.2	301.7

*Размер прослойки связующего АГСВ2.

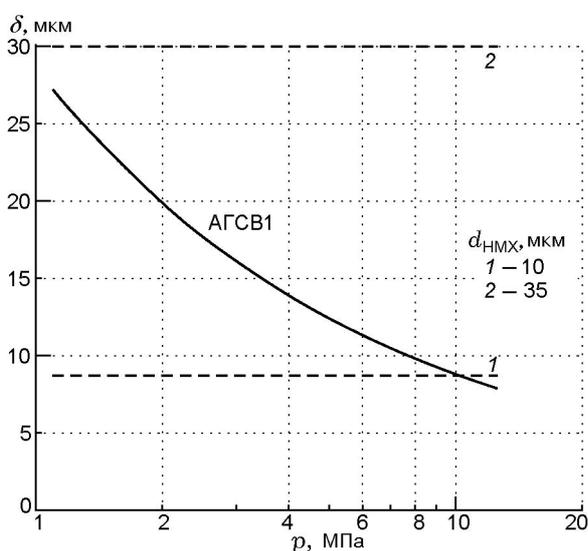


Рис. 3. Сравнение толщины прогретого слоя и ширины прослойки связующего АГСВ1 в смесях с HMX (1:1) различной дисперсности

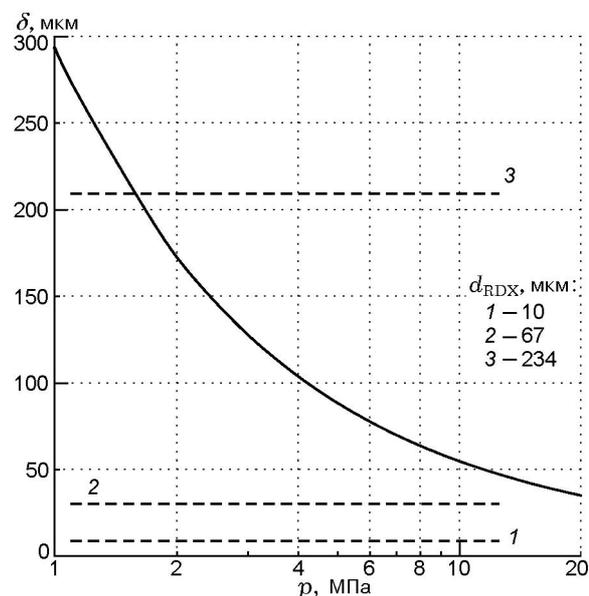


Рис. 4. Сравнение толщины прогретого слоя и ширины прослойки связующего АГСВ2 в смесях с RDX (1:1) различной дисперсности

формы степень заполнения не ограничена.

Размер прослойки между частицами кристаллического наполнителя можно оценить по формуле, предложенной в работе [40]:

$$h = \frac{2(1 - \rho_{отн})d}{3\rho_{отн}},$$

где $\rho_{отн}$ — относительная плотность наполнителя. Для систем со статистически распределенными частицами наполнителя в работе [27] предложена следующая формула:

$$h = d \left(\frac{\pi}{4} \right)^2 \left(\frac{1 - \alpha}{\alpha} \right).$$

Результаты расчетов для смесей связующих с мелкими и крупными частицами напол-

нителя приведены в табл. 2. В расчетах использовали значения плотностей ρ связующего и наполнителя, приведенные в табл. 1. Как видно из табл. 2, расчеты по формулам из работ [40] и [27] дают близкие результаты.

Сопоставление размера прослоек связующего в смеси с 50 % кристаллических нитраминов различной дисперсности (табл. 2, рис. 3 и 4) с прогретым слоем этих связующих позволяет сделать следующие выводы: для смесей АГСВ1 с крупными частицами HMX, Bi-HMX и CL-20 способны к самостоятельному горению как прослойка связующего, так и частицы наполнителя, в случае мелких частиц горение по прослойкам или эстафетная модель горения мо-

гут быть реализованы только при высоких давлениях. Для смесей АГСВ2 с мелкими частицами НМХ и RDX невозможны ни горение по прослойкам, ни эстафетная модель горения, а в случае крупных частиц эти модели могут быть реализованы только при высоких давлениях.

Введение крупных частиц октогена в связующее АГСВ1 слабо влияет на скорость горения последнего, немного уменьшая ее лишь при увеличении содержания НМХ до 50 % (рис. 5). В противоположность этому мелкие частицы влияют на скорость значительно сильнее

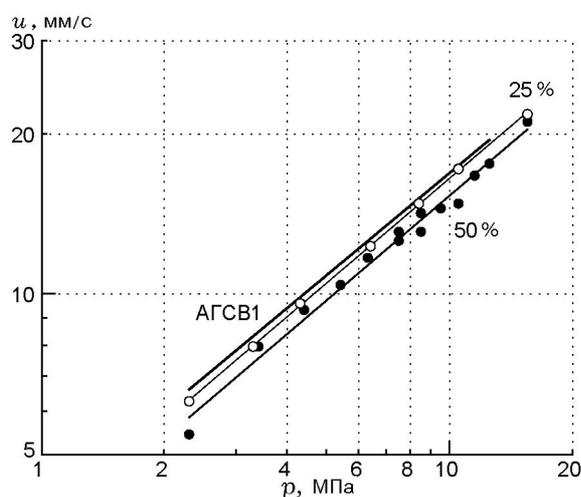


Рис. 5. Зависимость скорости горения от давления для смесей АГСВ1 с различным содержанием НМХ (размер частиц октогена $d_{\text{НМХ}} = 395$ мкм)

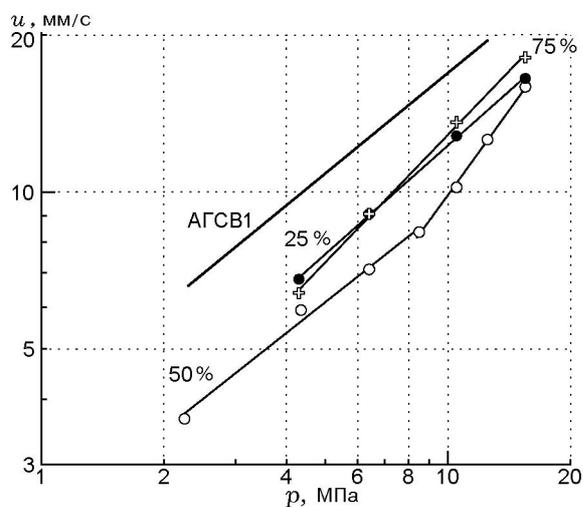


Рис. 6. Зависимость скорости горения от давления для смесей АГСВ1 с различным содержанием НМХ ($d_{\text{НМХ}} = 10$ мкм)

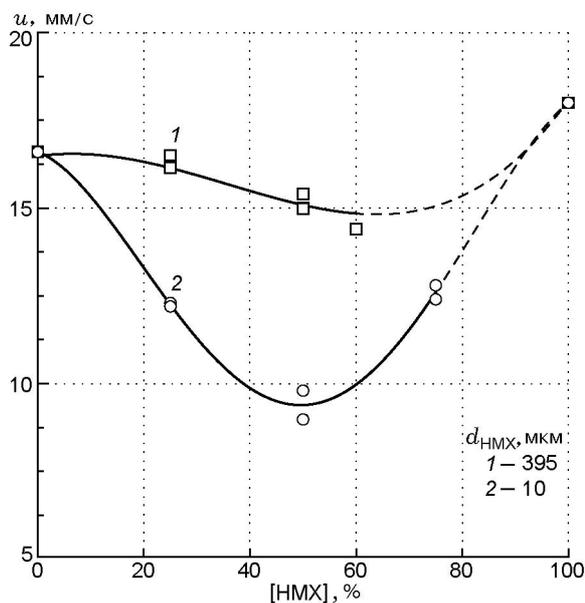


Рис. 7. Влияние количества октогена на скорость горения бинарной смеси октоген — активное связующее при $p = 10$ МПа

(рис. 6), причем зависимость носит экстремальный характер, как это было показано ранее в работах [22, 30]. Из рис. 7 хорошо видно, что скорость горения бинарной смеси падает по мере добавления НМХ вплоть до содержания 50 %, затем скорость вновь начинает расти, стремясь к скорости горения чистого НМХ.

Интересно отметить, что показатель в законе скорости горения смесей с крупными частицами НМХ практически не меняется по мере добавления наполнителя, в то время как для смесей с мелкими частицами НМХ показатель растет прямо пропорционально содержанию наполнителя, причем после 50 % этот рост становится более резким (рис. 8). С учетом вида зависимости скорости горения смеси от содержания НМХ этот факт указывает на изменяющуюся роль компонентов в формировании скорости горения смеси по мере изменения их содержания.

Близость показателя степени в законе скорости горения для составов с крупнодисперсным октогеном к показателю степени для чистого связующего (см. рис. 5) свидетельствует о реализации модели горения, когда фронт распространяется по прослойкам связующего между частицами наполнителя, играющими в этом случае роль инертного материала [30]. Следует отметить, что, несмотря на близкие ско-

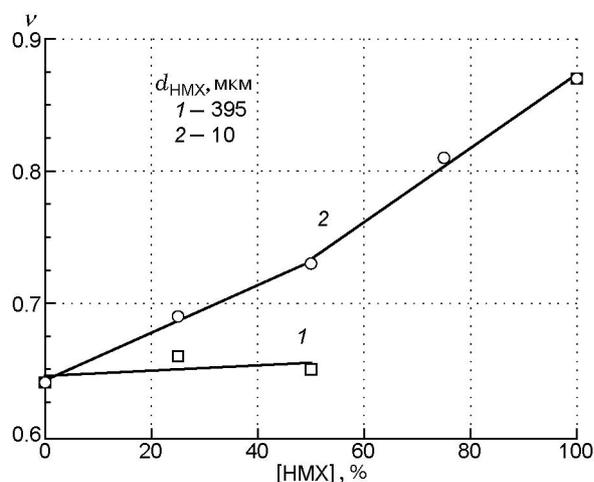


Рис. 8. Влияние количества октогена на показатель в законе скорости горения бинарной смеси октоген — активное связующее

рости горения связующего АГСВ1 и наполнителя, кинетика ведущих стадий горения этих компонентов различается, поскольку сами ведущие стадии расположены в различных фазах — в газовой и в конденсированной соответственно. Из-за высокой термической стабильности и низкой летучести октоген практически не участвует ни в химических превращениях, ни в формировании температуры поверхности при горении смесей на основе более летучих и менее термостойких нитроэфирных пластификаторов. Забирая часть тепла на прогрев из реакционной зоны нитроэфиров, более термостойкий октоген разлагается на более поздних стадиях в высокотемпературной газовой зоне.

Смесь с 75 % мелкого октогена горит быстрее, чем смесь с 50 % октогена (см. рис. 7). По всей видимости, теплового эффекта от сгорания связующего уже не хватает для поддержания горения смеси, и ведущая роль переходит в зону горения октогена. Однако горит не «чистый» октоген, а «разбавленный» менее энергетическим связующим. То есть при малом содержании наполнителя скорость горения определяется скоростью тепловыделения при горении связующего, а наполнитель играет роль разбавителя; при большом содержании наполнителя роли меняются.

О переходе ведущей роли от нитроэфира к октогену при большом содержании последнего свидетельствует тот факт, что минимальная скорость горения бинарной смеси (см. рис. 7) меньше скорости АГСВ1 в 1.76 раза, что близ-

ко к пределу горения u/\sqrt{e} смесей с ведущей реакцией в газовой фазе [41]. В смеси с 75 % НМХ прослойки связующего тоньше прогретого слоя и не способны к самостоятельному горению. Однако 25 % АГСВ1, содержащего относительно низкокипящий нитроглицерин, несомненно, отвечают за образование поверхности горения, жидкие капли НМХ выносятся в газовую фазу, образуя аэрозольный «кипящий» слой. В этом «кипящем» слое идет реакция разложения НМХ при температуре его поверхности (температуре кипения), а также его частичное испарение. О ведущей роли НМХ в горении смеси свидетельствует и близость экспериментальных данных по температурной чувствительности скорости горения смеси и чистого НМХ [18, 25]. Поскольку ведущая реакция горения протекает при температуре поверхности нитрамина, очевидно, что концепция задержки воспламенения НМХ в пламени нитроэфира [4], связанная с различными температурами поверхности нитрамина и нитроэфира, в данном случае неприменима. Меньшая скорость горения смеси по сравнению с чистым НМХ обусловлена разбавлением октогена менее энергоемким связующим и теплопотерями из ведущей зоны на испарение нитроэфира.

На рис. 9 представлены зависимости скорости горения от давления для смесей, содержащих 50 % октогена различных фракций. Линией без точек показана зависимость для связующего АГСВ1. Как уже отмечалось, скорости горения связующего и наполнителя близки между собой, хотя НМХ имеет более сильную зависимость скорости от давления.

Уменьшение размера частиц наполнителя приводит к закономерному падению скорости горения и увеличению показателя в законе скорости горения (см. рис. 9). Поскольку при уменьшении размера частиц наполнителя уменьшается толщина прослоек связующего, скорость горения снижается из-за приближения их размеров к критическому диаметру горения в связи с увеличением отбора тепла из реакционной зоны на прогрев частиц термостойкого октогена. Количество отбираемого тепла зависит от ширины прогретого слоя, поэтому с ростом давления при уменьшении прогретого слоя потери уменьшаются и скорость горения стремится к скорости горения связующего.

Введение в смесь мелких (≈ 10 мкм) частиц октогена приводит к формированию прослоек

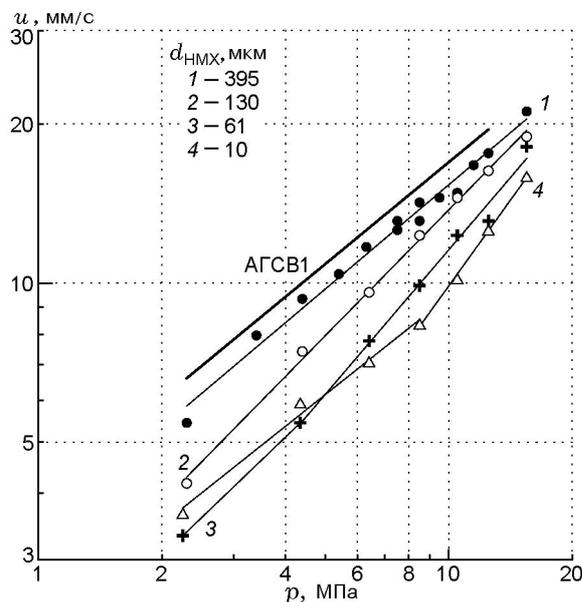


Рис. 9. Зависимость скорости горения от давления для смесей АГСВ1 с 50 % НМХ

топлива, размеры которых при $p < 8 \div 10$ МПа меньше прогретого слоя связующего. Это отражается на баллистических характеристиках смеси. При этом реализуется излом на зависимости $u(p)$ при $p = 8$ МПа: на нижнем участке давлений показатель в законе скорости горения смеси становится равным показателю в законе скорости горения связующего. В этих условиях смесь горит как единое целое и механизм горения нитроэфира практически не меняется: увеличение глубины его разложения в конденсированной фазе за счет падения скорости горения смеси по сравнению с чистым АГСВ1 компенсируется уменьшением скорости распада за счет снижения его концентрации. Таким образом, по-прежнему большая часть нитроэфира распадается не в конденсированной, а в газовой фазе. Падение скорости горения не удается объяснить затратами на прогрев и плавление октогена. Хорошее согласие между экспериментальными скоростями горения на участке $2 \div 8$ МПа (см. рис. 9) и рассчитанными по газофазной модели горения Беляева — Зельдовича наблюдается только в случае предположения, что НМХ полностью испаряется и не успевает разложиться в первом пламени нитроэфирного связующего. При этом оказалось, что температура первого пламени смеси с добавкой НМХ практически не изменяется, о чем свидетельствует сравнение термометрических дан-

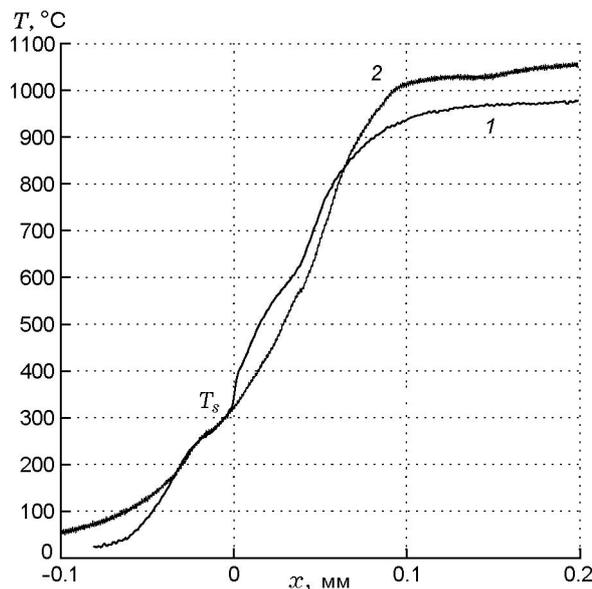


Рис. 10. Сравнение профилей температур АГСВ1 (1) и смеси АГСВ1 с 50 % мелкого НМХ (2)

ных для связующего АГСВ1 и его смеси с 50 % мелкого НМХ (рис. 10). Затраты на прогрев, плавление и испарение 50 % НМХ довольно значительны (например, при $p = 2$ МПа они составляют 158 кал/г), что должно было бы сказаться на температуре первого пламени.

Отсутствие уменьшения температуры первого пламени можно объяснить двумя причинами: во-первых, падение скорости горения и, соответственно, увеличение времени пребывания газов в пламени может приводить к большей доле раскисления NO в первом пламени, т. е. к увеличению теплового эффекта. Во-вторых, можно предположить, что часть НМХ все-таки успевает разложиться в первом пламени. Поскольку обе реакции более медленные, чем основной процесс тепловыделения в первом пламени нитроэфира, на общую кинетику тепловыделения в смеси они оказывают слабое влияние.

Таким образом, в определенном интервале размеров частиц наполнителя бинарная система горит по модели с охладителем, согласно которой смеси горят по прослойкам связующего тем медленнее, а показатель в законе горения тем больше, чем меньше размер частиц нитрамина. Общие закономерности горения смесей по такой модели сформулированы в работе [42]. Однако, в отличие от предлагаемой в [42] модели, в данном случае влияние охла-

ждающей добавки отражается не на температуре зоны, определяющей скорость горения, а на концентрации основного тепловыделяющего компонента в этой зоне.

Рассмотрим теперь горение связующего АГСВ1 с более быстрогорящими нитраминами — Vi-NMX [33] и CL-20 [34]. Для исследований использовались кристаллы Vi-NMX двух фракций: крупные, размером $250 \div 450$ мкм, мелкие — полидисперсная фракция со средним размером частиц ≈ 35 мкм. В случае CL-20 также использовали две фракции со средними размерами 350 и 35 мкм.

Характер действия быстрогорящих нитраминов в смеси отличается от действия октогена. Смеси АГСВ1 с 50 % крупнодисперсной фракции Vi-NMX и CL-20 по скоростям горения занимают промежуточное положение между скоростями горения наполнителя и связующего (рис. 11, 12). Эта ситуация описывается эстафетной (геометрической) моделью горения, в которой время сгорания элементарного объема топлива складывается из времен сгорания слоя связующего и частицы наполнителя. Как было сказано выше, для смесей с мелкими частицами такой режим возможен только при высоких давлениях. Действительно, при низких

давлениях обе смеси горят несколько медленнее связующего, и только при $p > 10$ МПа скорость горения смесей, так же как и в случае смесей с крупнодисперсными добавками, начинает превышать скорость горения связующего.

При горении вещество формирует прогретый слой в соответствии со своей скоростью горения. Старая, быстрогорящая частица создает в более медленно горящем связующем под собой прогретый слой, толщина которого меньше, чем необходимо для развития стационарного горения связующего с присущей ему скоростью. Время, которое тратится на организацию стационарного прогретого слоя в топливе под частицей быстрогорящего вещества, называется временем задержки воспламенения. Очевидно, что при одинаковой массовой доле быстрогорящей добавки композиции, содержащие более мелкие частицы добавки, будут иметь больше частиц и, соответственно, вклад времени задержки воспламенения при сгорании одного и того же объема смеси возрастет. Таким образом, время задержки воспламенения топлива под частицей позволяет объяснить падение эффективности добавки с точки зрения увеличения скорости горения с уменьшением размера ее частиц.

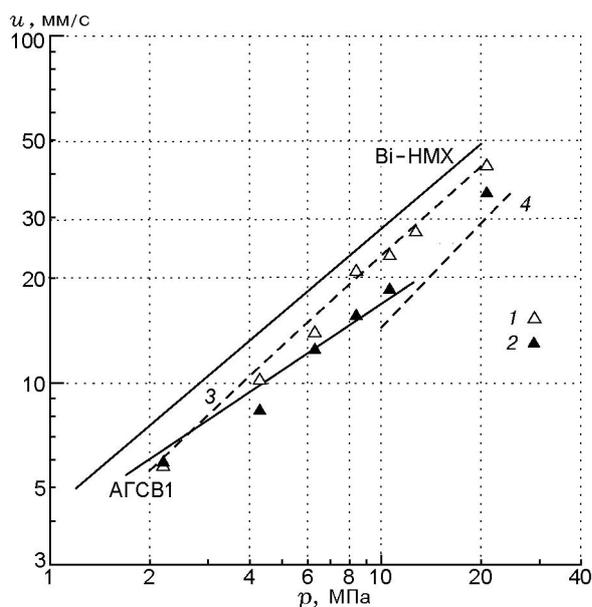


Рис. 11. Зависимость скорости горения от давления для смесей АГСВ1 с 50 % Vi-NMX: значки — эксперимент, размер частиц Vi-NMX 350 мкм (1) и 35 мкм (2); штриховые линии — расчет для смесей с частицами размером 350 мкм (3) и 35 мкм (4)

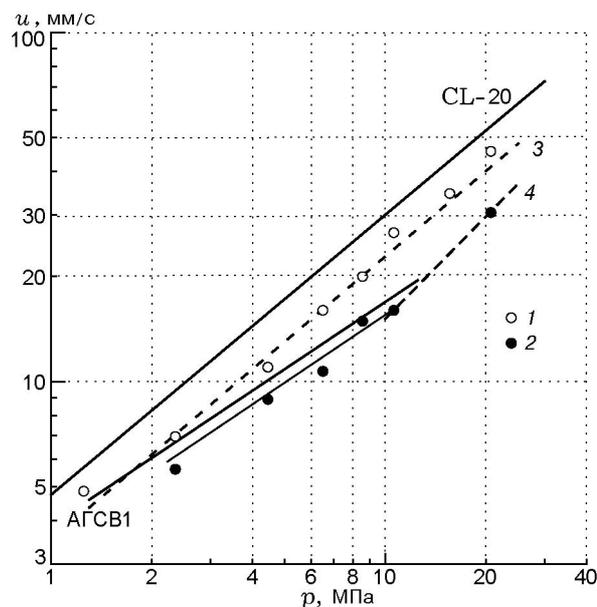


Рис. 12. Зависимость скорости горения от давления для смесей АГСВ1 с 50 % CL-20: значки — эксперимент, размер частиц CL-20 350 мкм (1) и 35 мкм (2); штриховые линии — расчет для смесей с частицами размером 350 мкм (3) и 35 мкм (4)

Разница температур поверхностей горения нитрамина и нитроэфира несомненно должна приводить к эффекту более позднего воспламенения частицы нитрамина в пламени нитроэфира, что отмечается в работах [4, 25]. Поскольку АГСВ1 горит по газофазному механизму, градиент температуры над его поверхностью очень большой (см. рис. 2). При разнице в температурах поверхностей нитрамина и нитроэфира $100 \div 200$ °С частица НМХ должна выступить над поверхностью связующего на $10 \div 20$ мкм. Расчет показывает, что при не очень большой разнице в скоростях горения нитрамина и нитроэфира запаздывание воспламенения выступившей частицы в ≈ 20 раз меньше, чем время задержки воспламенения связующего под частицей нитрамина, что позволяет пренебречь этим запаздыванием.

Воспользуемся эстафетной моделью горения для расчета скоростей горения бинарной системы, состоящей из компонентов с разными скоростями горения [43]:

$$u = u_0 / \left[1 - \left(1 - Z - \frac{\tau_3 u_0}{d_0} \right) \sqrt[3]{\frac{6}{\pi} \alpha} \right],$$

где u_0 — скорость горения связующего, $Z = u_0 / u_{БГД}$, $u_{БГД}$ — скорость горения быстрогорящей добавки, τ_3 — время задержки воспламенения.

Ранее время τ_3 было измерено для различных топливных композиций, горящих со скоростями $18 \div 66$ мм/с при $p = 10$ МПа [43]. Эксперименты, выполненные в диапазоне $p = 1 \div 20$ МПа, показали, что τ_3 зависит только от скорости горения исходного топлива и не зависит от его состава, а также от химической природы быстрогорящего вещества. Необходимо отметить, что быстрогорящие вещества имели очень высокие собственные скорости горения (более 200 мм/с при $p = 10$ МПа). Экспериментальные данные как для смесевых топлив на основе перхлората аммония, так и для баллиститных топлив попадают на одну прямую линию, которая дает выражение $\tau_3 = n / u_0^2$, причем в случае использования сферических частиц быстрогорящих веществ $n = 10^{-2}$ см²/с [43].

В случае крупных частиц нитраминол Vi-НМХ и CL-20 экспериментальные данные по влиянию количества CL-20 на скорость горения бинарной смеси при $p = 10$ МПа (рис. 13), так же как зависимости скорости горения от давления для смесей АГСВ1 с 50 % Vi-НМХ и

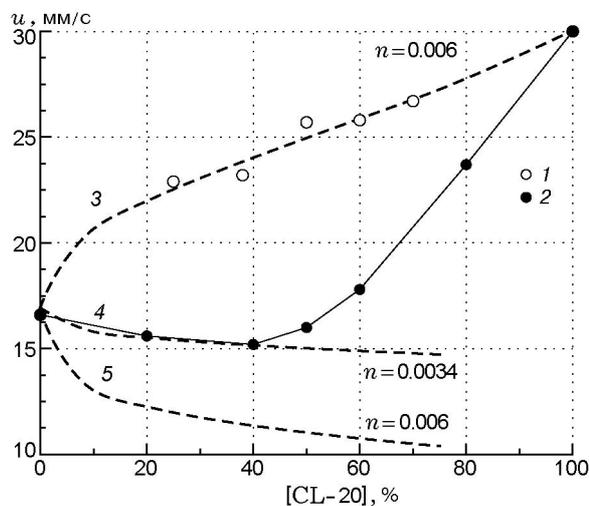


Рис. 13. Влияние количества CL-20 на скорость горения бинарной смеси при $p = 10$ МПа:

точки — эксперимент, размер частиц 350 мкм (1) и 35 мкм (2); штриховые линии — расчет для смесей с частицами размером 350 мкм (3) и 35 мкм (4 и 5)

CL-20 (см. рис. 11, 12), хорошо описываются при $n = 0.6 \cdot 10^{-2}$ см²/с. Физический смысл величины n можно понять, если сравнить экспериментальную зависимость времени задержки от скорости горения базовой матрицы с теоретической задержкой воспламенения вещества тепловым потоком [44]:

$$\tau_3 = \frac{n}{u_0^2} = \frac{\pi \lambda c_p \rho (T_s - T_0)^2}{4 q^2},$$

$$n = \frac{\pi \chi c_p^2 \rho^2 u_0^2 (T_s - T_0)^2}{4 q^2} = \frac{\pi \chi Q^2 m_0^2}{4 q^2} = \frac{\pi \chi q_{need}^2}{4 q^2},$$

где c_p , λ , ρ — соответственно теплоемкость, теплопроводность и плотность к-фазы, T_s — температура поверхности, T_0 — начальная температура, m_0 — массовая скорость горения базовой матрицы, Q — теплота, необходимая для создания прогретого слоя. Таким образом, n — это коэффициент температуропроводности χ , умноженный на отношение квадратов тепловых потоков, где q_{need} — тепловой поток, необходимый для создания прогретого слоя, q — приходящий тепловой поток. Уменьшение величины n при переходе от свинцовой

соли тринитрокрезола [43] к высокоэнергетическим нитраминам Vi-NMX и CL-20 можно трактовать как облегчение поджигания слоя связующего за счет более мощного потока тепла от частицы нитрамина.

Расчетные скорости, полученные с этой величиной n , значительно меньше экспериментальных скоростей горения смесей АГСВ1 с мелкими фракциями Vi-NMX и CL-20. В области низких давлений, где толщина прослойки связующего меньше прогретого слоя и эстафетная модель горения неприменима, смесь горит практически со скоростью горения связующего с близким показателем в законе скорости горения (см. рис. 11, 12), подобно тому, что наблюдалось в случае смесей крупного НМХ с АГСВ1. Термическая стабильность Vi-NMX [45] и CL-20 [46] значительно меньше, чем стабильность НМХ [47]. Можно предположить, что в отличие от НМХ зона тепловыделения Vi-NMX и CL-20 расположена ближе к ведущей зоне горения связующего, что компенсирует разбавление связующего инертным нитраминам. В области повышенных давлений, где эстафетная модель применима, совпадение экспериментальной скорости горения с расчетной наблюдается, если $n = 0.34 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$. Одной из очевидных причин снижения величины n , а следовательно, и задержки воспламенения при уменьшении размера частиц быстрогорящего наполнителя является уменьшение затрат тепла на создание прогретого слоя в связующем. Дело в том, что маленькая частица наполнителя при сгорании не успевает далеко обогнать фронт горения и начальная температура связующего под маленькой частицей наполнителя выше, чем под большой.

Рассмотрим горение медленногорящего связующего АГСВ2 с нитраминами RDX и НМХ. Следует подчеркнуть, что снижение скорости горения АГСВ2 по сравнению с АГСВ1 предполагает переход ведущей стадии горения из газовой фазы в конденсированную. Это означает, что определяющим фактором становится кинетика тепловыделения при температуре поверхности. Из-за низких скоростей горения и, соответственно, больших толщин прогретого слоя эстафетная модель применима только при высоких давлениях для смеси с крупной фракцией нитрамина. Действительно, при $p > 8 \text{ МПа}$ смеси с крупными частицами как НМХ, так и RDX горят быстрее других смесей (рис. 14). Однако в области давлений, где

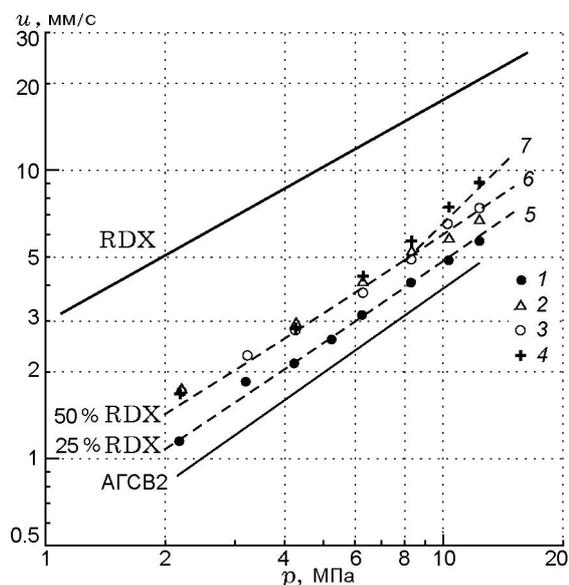


Рис. 14. Зависимость скорости горения от давления для бинарных смесей состава АГСВ2 с 25 % RDX (1 — 67 мкм) и 50 % RDX различных фракций (2 — 67, 3 — 152, 4 — 234 мкм): штриховые линии — расчет по модели Мерджанова — Дубовицкого для смесей с 25 % (5) и 50 % (6) RDX (67 мкм) и по геометрической модели (7)

размер прослойки связующего меньше толщины прогретого слоя, скорости горения смесей с различными размерами частиц нитрамина практически не различаются. Более того, смеси с мелкими частицами горят слегка быстрее, так же как это было показано ранее в работах [30]. Крайне слабое влияние размера частиц нитрамина на скорость горения смеси позволяет предполагать, что частицы нитрамина сгорают в аэрозольном потоке и увеличивают тепловой поток, который поступает в конденсированную фазу топлива, увеличивая тем самым скорость горения. Расчет по модели Мерджанова — Дубовицкого [48], предполагающей ведущую роль k -фазы при наличии дополнительного теплоприхода (Q_g) из другой зоны, показывает, что описать экспериментальные скорости горения для смесей АГСВ2 с 25 и 50 % RDX (средний размер частиц $\approx 70 \text{ мкм}$) можно в предположении дополнительного прихода в конденсированную фазу 45 и 80 кал/г соответственно:

$$u = \sqrt{\frac{2\lambda RT_s^2 [\alpha Q_b k_b + (1 - \alpha) Q_{\text{RDX}} k_{\text{RDX}}]}{c_p E \{T_s - T_0 + [(1 - \alpha) L_m - Q_g] / c_p\}^2}},$$

где α — массовая доля связующего в смеси, k_b

и k_{RDX} — константы скорости разложения связующего и нитрамина, Q_b и Q_{RDX} — их тепловые эффекты разложения, L_m — теплота плавления нитрамина. В модели учитывалось, что нитрамин не только прогревается и плавится в прогревом слое, но и частично разлагается при температуре поверхности T_s нитроэфира. Оценка вклада тепла, приходящего в к-фазу из вышележащей зоны, на прогрев до температуры поверхности и плавление составляет 30 % в случае смеси АГСВ2 с 25 % RDX, а для смеси с 50 % RDX оценивается в 50 %. Можно ожидать, что при дальнейшем увеличении доли нитрамина в смеси ведущая зона будет переходить из к-фазы нитроэфира в к-фазу нитрамина.

Очевидно, что вклад нитрамина в общую кинетику тепловыделения ведущей стадии горения смеси будет ощущаться только в случае низкоэнергетических связующих. С повышением энергетических характеристик связующего (и, как следствие, скорости горения) вклад нитрамина будет незначительным, как это наблюдается для композиций, исследованных в работах [4, 27].

ВЫВОДЫ

Таким образом, изучение горения бинарных композиций нитрамин — нитроэфирное связующее показало невозможность описания всей совокупности экспериментальных условий одной моделью горения. Даже в композициях, в которых меняется только размер частиц нитрамина, горение смеси можно описывать несколькими моделями.

Так, в композициях, где скорость горения нитрамина близка или меньше, чем у связующего, горящего по газофазному механизму (например, НМХ—АГСВ1), до концентрации 50 % нитрамин выступает как инертная добавка. В зависимости от размера и содержания частиц нитрамина реализуются три модели горения смесей. Если размер частиц и их доля таковы, что размер прослойки связующего больше прогреваемого слоя связующего, то система горит по прослойкам связующего. В противном случае система горит как единое целое, причем нитрамин, испаряясь в первом пламени нитроэфира, служит практически инертным разбавителем нитроэфира в ведущей зоне горения. В определенном интервале размеров частиц нитрамина реализуется модель горения с охладителем, при которой смеси горят по прослойкам связующего тем медленнее, а показатель в законе горения

тем больше, чем меньше размер частиц нитрамина.

При более высоких содержаниях нитрамина ведущая роль переходит к нему. Более легкокипящий нитроэфир, несомненно, отвечает за образование поверхности горения, образуя «кипящий» аэрозольный слой, однако ведущая реакция горения протекает по-прежнему в к-фазе, в жидких каплях нитрамина при температуре его кипения.

В композициях, где скорость горения нитрамина больше скорости быстрогорящего связующего (Vi-НМХ — АГСВ1, СЛ-20 — АГСВ1), реализуются две модели: системы горят либо по эстафетной модели, либо как единое целое. Обнаружено, что задержка воспламенения связующего под мелкой частицей нитрамина существенно меньше, чем под крупной. Также показано, что время задержки воспламенения связующего под частицей быстрогорящего нитрамина значительно больше задержки воспламенения частицы нитрамина в пламени нитроэфира. В случае, если горение композиции возможно только как единого целого, вклад нитрамина в скорость горения тем выше, чем ниже его термическая стабильность. Соответственно, при этом зона тепловыделения нитрамина ближе к ведущей зоне горения нитроэфира.

В композициях, где скорость горения нитрамина выше скорости связующего, горящего по к-фазной модели (RDX—АГСВ2, НМХ—АГСВ2), модель процесса с быстрогорящими добавками реализуется только в узком интервале параметров. В основной композиции могут гореть только как единое целое, однако более высокая летучесть нитроэфира и большая термическая стабильность нитрамина все равно разводят тепловыделяющие зоны нитрамина и нитроэфира: влияние нитрамина на скорость горения смесей осуществляется путем подачи тепла из зоны реагирования нитрамина в конденсированную фазу смеси.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cohen N. S., Crowley J. C., Lo G. A. Effects of HMX addition on the combustion of energetic binders // 21st JANNAF Combustion Meeting, Laurel, 1–4 Oct. 1984. — CPIA Publ. N 412. — Rep. AD-A150981. — V. 1. — P. 423–432.
2. Lovelace A. M., Cohen N. S., Strand L. D. Nitramine propellants: US Pat. 4092188, 30.05.1978. — P. 1–8.

3. **Presti A. L., Baumann R. P.** Composite Double Base Propellant with HMX Oxidizer: US Pat. 3878003, 15.04.1975. — P. 1–5.
4. **Duterque J., Lengelle G.** Combustion mechanisms of nitramine-based propellants with additives // *J. Propulsion and Power*. — 1990. — V. 6, N 6. — P. 718–726.
5. **Miller M. S., Anderson W. R.** Burning-Rate Predictor for multi-ingredient propellants: nitrate-ester propellants // *J. Propulsion and Power*. — 2004. — V. 20, N 3. — P. 440–454.
6. **Powell I.** Reduced vulnerability minimum smoke propellants for tactical rocket motors // *AIAA Paper 2005-3615*. — 2005.
7. **Zenin A. A., Finjakov S. V.** Combustion mechanisms of new polymer/oxidizer compositions // *Proc. 34th Intern. Annu. Conf. ICT, Karlsruhe, FRG, June 24–July 27 2003*. — Paper 54. — P. 1–12.
8. **Alley B. J.** Low temperature X-ray diffraction investigation of embrittled minimum signature chaparral propellants // *US Army Missile Command and Redstone Arsenal, Alabama, USA*. — Report AD-A090356. — 1980. — P. 77–90.
9. **Zimmerman G. A., Kispersky J. P., Nahlovsky B. D., Newey S. L.** Embrittlement of propellants containing nitrate ester plasticizers // *AIAA Paper 82-1099*. — 1982.
10. **Bivin R. L., Johnson, J. T., Markovitch I. L., Mehrotra A. K.** Development of a class 1.3 minimum smoke propellant // *AIAA Paper 92-3724*. — 1992.
11. **Davenas A.** Development of modern solid propellants // *J. Propulsion and Power*. — 2003. — V. 19, N 6. — P. 1108–1128.
12. **Cohen N. S., Price C. F.** Combustion of nitramine propellants // *J. Spacecraft and Rockets*. — 1975. — V. 12. — P. 608–612.
13. **Zimmer-Galler R.** Correlation between deflagration characteristics and surface properties of nitramine-based propellants // *AIAA Journal*. — 1968. — V. 6, N 11. — P. 2107–2110.
14. **McCarty K. P.** HMX propellant combustion study // *Proc. 14th JANAF Combustion Meeting*. — 1977. — CPIA Publ. N 292. — V. 1. — P. 243–258.
15. **Cohen N. S., Strand L. D.** Nitramine combustion research // *Jet Propulsion Lab.* — Report TM-33-801. — 1976.
16. **Kumar R. N., Strand L. D.** Analytical investigation of the combustion process occurring in advanced nitramine-based propellants // *AFTAL*. — Report TR-74-155. — 1974.
17. **Kubota N., Masamoto T.** Flame structures and burning rate characteristics of CMDB propellants // *Proc. 16th Symp. (Intern.) on Combustion*. — Pittsburgh: The Combustion Inst., 1977. — P. 1201–1209.
18. **Sumi K., Kubota N., Andoh E., Shiromoto K.** Gas phase details of HMX based CMDB propellants // *Proc. 12th Intern. Symp. Space Technol. and Sci., Tokyo*. — 1977. — P. 483–488.
19. **Kubota N., Okuhara H.** Burning rate temperature sensitivity of HMX propellants // *J. Propulsion*. — 1989. — V. 5, N 4. — P. 406–410.
20. **Miller M. S.** In search of an idealized model of homogeneous solid propellant combustion // *Combust. and Flame*. — 1982. — V. 46. — P. 51–73.
21. **Зенин А. А., Финяков С. В., Пучков В. М., Ибрагимов Н. Г., Охрименко Э. Ф.** Влияние октогена на механизм горения баллистических порохов // *Физика горения и взрыва*. — 1996. — Т. 32, № 3. — С. 42–52.
22. **Yano Y., Kubota N.** Combustion of HMX-CMDB propellants (I) // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. — 1985. — V. 10, N 6. — P. 192–196.
23. **Yano Y., Kubota N.** Combustion of HMX-CMDB propellants (II) // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. — 1986. — V. 11, N 1. — P. 1–5.
24. **Cohen N. S., Lo G. A.** Modeling effects of composition on the burn rates of nitrate ester based energetic binders // *CPIA Publ. N 383*. — 1983. — V. 1. — P. 621–626.
25. **Cohen-Nir E.** Combustion characteristics of advanced nitramine-based propellants // *Proc. 18th Symp. (Intern.) on Combustion, 17–22 Aug. 1980*. — Pittsburgh: The Combustion Inst., 1982. — P. 195–206.
26. **Beckstead M. W.** A model for composite modified double base propellants // *AIAA Paper 82-0355*. — 1982.
27. **Lengelle G., Duterque J., Trubert J. F.** Combustion of solid propellants // *Solid Propellant Chem., Combust. and Motor Interior Ballistics*. — AIAA, Reston, USA, 2000. — V. 185. — P. 287–334.
28. **Parr T., Hanson-Parr D.** RDX/GAP/BTTN propellant flame studies // *Combust. and Flame*. — 2001. — V. 127, N 1–2. — P. 1895–1905.
29. **Parr T., Hanson-Parr D.** Cyclotetramethylene tetranitramine/glycidyl azide polymer/butanetriol trinitrate propellant flame structure // *Combust. and Flame*. — 2004. — V. 137, N 1–2. — P. 38–49.
30. **Денисюк А. П., Шабалин В. С., Шепелев Ю. Г.** Закономерности горения конденсированных систем, состоящих из октогена и связующего, способного к самостоятельному горению // *Физика горения и взрыва*. — 1998. — Т. 34, № 5. — С. 59–69.
31. **Синдицкий В. П., Егоршев В. Ю., Березин М. В., Серушкин В. В.** Механизм горения октогена в широком интервале давлений // *Физика горения и взрыва*. — 2009. — Т. 45, № 4. — С. 128–146.

32. Sinditskii V. P., Egorshv V. Y., Berezin M. V. Study on combustion of new energetic nitramines // Proc. 32th Intern. Annu. Conference of ICT, Karlsruhe, FRG, July 3-6 2001. — Paper 59. — P. 1-12.
33. Синдицкий В. П., Егоршев В. Ю., Березин М. В. Исследование горения энергоемких циклических нитраминонов // Хим. физика. — 2003. — Т. 22, № 4. — С. 53-60.
34. Синдицкий В. П., Егоршев В. Ю., Березин М. В., Серушкин В. В., Милехин Ю. М., Гусев С. А., Матвеев А. А. Закономерности и механизм горения высокоэнергетического каркасного нитрамина гексанитрогексаазаизовюрцитана // Хим. физика. — 2003. — Т. 22, № 7. — С. 64-69.
35. Sinditskii V. P., Egorshv V. Yu., Serushkin V. V., Levshenkov A. I., Berezin M. V., Filatov S. A. Combustion of energetic materials governed by reactions in the condensed phase // J. Energetic Materials and Chemical Propulsion. — 2010. — V. 10, N 2. — P. 147-192.
36. Плешаков Д. В., Лотменцев Ю. М., Шао Цзыцян, Кондакова Н. Н., Лукашев А. В. Сольватационные эффекты и термодинамика пластификации нитратов целлюлозы // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. — 1999. — Т. 41, № 3. — С. 519-526.
37. Pleshakov D. V., Lotmentsev Y. M. Prediction of thermodynamic conditions for nitroester vapor condensation on the surfaces of process apparatus during the production of energetic materials // Proc. VII Seminar «New trends in research of energetic materials», Pardubice, Czech Republic, April 20-22, 2004. — P. 591-599.
38. Афанасьев А. Г., Лурье Б. А., Светлов Б. С. О влиянии химического строения некоторых нитроэфиров на характер их термического распада // Теория взрывчатых веществ. — М.: Высш. шк., 1967. — С. 63-75.
39. Лурье Б. А., Светлов Б. С. Кинетические характеристики первичной стадии термического распада органических нитратов // Кинетика и катализ. — 1994. — Т. 35, № 2. — С. 165-175.
40. Марголин А. Д., Чуйко С. В. Критерий устойчивости горения пористого заряда при самопроизвольном проникновении продуктов сгорания в его поры // Физика горения и взрыва. — 1966. — Т. 2, № 3. — С. 119-124.
41. Зельдович Я. Б. Теория предела распространения тихого пламени // ЖЭТФ. — 1941. — Т. 11, № 1. — С. 159-169.
42. Струнин В. А., Федорычев А. В., Гунин С. В., Ключников А. Н., Милехин Ю. М., Манелис Г. В. Двухзонная модель горения смесового твердого топлива с охладителем // Физика горения и взрыва. — 2010. — Т. 46, № 3. — С. 84-94.
43. Fogelzang A. E., Denisyuk A. P., Serushkin V. V., Egorshv V. Yu., Sinditskii V. P., Margolin A. D. Burning behavior of composite propellants with fast-burning inclusions // J. Propulsion and Power. — 2000. — V. 16, N 2. — P. 374-376.
44. Кондриков Б. Н., Козак Г. Д., Черных А. Л. Воспламенение и теплообмен в манометрической бомбе // Вопросы теории взрывчатых веществ: Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. — 1974. — Вып. 83. — С. 79-88.
45. Степанов Р. С., Кругликова Л. А., Астахов А. М. Кинетика термического разложения некоторых N-нитраминонов с двумя конденсированными пятичленными циклами // Журн. общ. химии. — 2006. — Т. 76, № 12. — С. 2063.
46. Корсунский В. Л., Неделко В. В., Чуканов Т. С., Ларикова Т. С., Фольк Ф. Кинетика термического разложения гексанитрогексаазаизовюрцитана // Изв. РАН. Сер. хим. — 2000. — Т. 49, № 5. — С. 812-818.
47. Манелис Г. Б., Назин Г. М., Рубцов Ю. И., Струнин В. А. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов. — М.: Наука, 1996.
48. Мержанов А. Г., Дубовицкий Ф. И. К теории стационарного горения пороха // Докл. АН СССР. — 1959. — Т. 129, № 1. — С. 153-156.

Поступила в редакцию 12/VII 2011 г.,
в окончательном варианте — 11/XI 2011 г.