

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПЛАМЕНИ CL-20 МЕТОДОМ ЗОНДОВОЙ МОЛЕКУЛЯРНО-ПУЧКОВОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

А. А. Палецкий¹, А. Г. Терещенко¹, Е. Н. Волков¹, О. П. Коробейничев^{1,2},
Г. В. Сакович³, В. Ф. Комаров³, В. А. Шандаков⁴

¹Институт химической кинетики и горения СО РАН, 630090 Новосибирск, korobein@ns.kinetics.nsc.ru

²Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск

³Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, 659322 Бийск

⁴Федеральный научно-производственный центр «Алтай», 659322 Бийск

Методом зондовой молекулярно-пучковой масс-спектрометрии исследована структура пламени CL-20 при давлении 0.1 и 0.5 МПа. При давлении 0.1 МПа вблизи поверхности «пенного» углеродистого каркаса определен состав газообразных продуктов, содержащий 8 компонентов — NO, NO₂, CO, CO₂, N₂, H₂O, HCN и HNCO. При давлении 0.5 МПа NO₂ не обнаружен, для остальных 7 веществ измерены профили концентраций в зависимости от расстояния до углеродистого каркаса. Ширина зоны пламени CL-20 при давлении 0.5 МПа, в которой происходит расходование NO и HNCO с образованием N₂ и CO₂, составила ≈0.8 мм от поверхности углеродистого каркаса. Состав конечных продуктов сгорания CL-20 на расстоянии 3 ÷ 4 мм при давлении 0.5 МПа не соответствует термодинамически равновесному.

Ключевые слова: структура пламени, CL-20, зондовая молекулярно-пучковая масс-спектрометрия.

ВВЕДЕНИЕ

Гексанитрогексаазаизовюрцитан — C₆H₆N₁₂O₁₂ — (CL-20 или HNIW в зарубежной литературе) является относительно недавно синтезированным каркасным нитрамино, исследования которого как энергетического материала интенсивно ведутся во всем мире. Впервые CL-20 был синтезирован Нильсеном в 1987 г. [1]. Одно из первых упоминаний о синтезе веществ из класса полициклических нитраминов появилось в 1991 г. [2]. Подробное описание синтеза CL-20 и основных его характеристик содержится в работах [3, 4]. Проведены измерения скорости горения CL-20 [5, 6], исследованы вопросы термической стабильности и термического разложения [1, 7–13]. Однако в литературе полностью отсутствуют данные по химической структуре пламени CL-20 и существует только одна работа, посвященная изучению его тепловой структуры [5]. Основными продуктами термического разложения CL-20 в температурных условиях, близких к волне горения [7], являются NO₂ и NO, соотношение между которыми смещается в сторону образования NO при увеличении температуры, в малых количествах образуются CO, HCN, N₂O, CO₂. При более низких температурах основными продуктами

разложения являются N₂, CO₂, CO, N₂O [8]. Анализ литературных данных по термическому разложению показал, что химические процессы в конденсированной фазе сильно зависят от условий постановки эксперимента. Поэтому данные по термораспаду не могут быть использованы в качестве начальных данных для понимания и моделирования химии самоподдерживающегося горения CL-20.

Целью данной работы являлось исследование химической структуры пламени в интервале давлений 0.1 ÷ 0.5 МПа методом зондовой молекулярно-пучковой масс-спектрометрии (ЗМПМС).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Процесс горения CL-20 исследовался методом ЗМПМС, а также с помощью микротермопар и видеосъемки.

Визуализация процесса горения

Запись процесса горения проводилась видеокамерой Panasonic M3000 с частотой записи кадров 25 Гц (0.04 с). На рис. 1 показан характер горения образцов CL-20 в среде аргона при давлениях $p = 0.2, 0.5$ и 1.0 МПа.

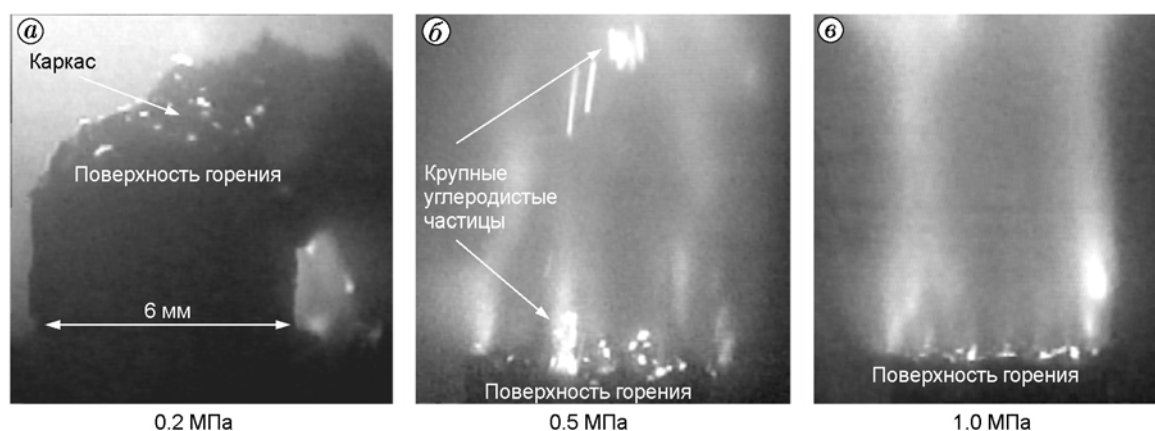


Рис. 1. Фотографии процесса горения образцов CL-20 в аргоне при различных давлениях

Образцы поджигались нагреваемой электрическим током нихромовой проволокой, располагавшейся на расстоянии ≈ 1 мм от поверхности образца. Объем камеры сгорания вместе с цилиндрическим ресивером составлял около 5 л. Во время горения образцов давление в камере сгорания стабилизировалось с помощью мембранного клапана сброса давления. Превышение давления в камере сгорания при сжигании образцов при $p = 0.5$ и 1 МПа составляло не более 3 %.

При $p = 0.1$ и 0.2 МПа на поверхности горения образца CL-20 непрерывно образовывались пузыри черного цвета, которые слабо разрушались при удалении от поверхности горения. Таким образом, над поверхностью горения образовывался протяженный по высоте «пенный слой» углеродистых частиц, превосходивший по размерам начальный размер образца. Этот слой в данной статье назван сажистым «пенным» каркасом (на рис. 1,а он находится выше надписи «Поверхность горения»). Образующийся при горении CL-20 «пенный слой» не отрывался от поверхности горения и сильно затруднял измерение скорости горения и состава продуктов сгорания.

При $p = 0.5$ МПа (рис. 1,б) на поверхности CL-20 наблюдалось образование крупных бесформенных углеродистых частиц, которые отрывались от поверхности горения и догорали в газовой фазе. Размер образующихся частиц, являющийся в то же время характерным размером неоднородности поверхности горения, достигал ≈ 1 мм. Наличие крупных частиц усложняло исследование структуры пламени CL-20, так как результаты измерений за-

висели от присутствия частицы в месте контакта зонда с поверхностью. Во время такого контакта пробоотборное отверстие в зонде могло забиться раньше, чем зонд успевал коснуться поверхности. В этом случае сигнал отсутствовал. Такие эксперименты в статье не рассматривались.

Увеличение давления до 1.0 МПа (рис. 1,в) привело к уменьшению размера углеродистых частиц и более ровной поверхности горения.

Метод зондовой молекулярно-пучковой масс-спектрометрии

Эксперименты по определению состава продуктов сгорания CL-20 были выполнены на двух установках, каждая из которых является автоматизированным масс-спектрометрическим комплексом на базе различных времяпролетных масс-спектрометров: МСХ-5 [14] и МСХ-4 [15].

Эксперименты проводились в двух вариантах. При $p = 0.1$ МПа образец устанавливался на расстоянии $2.5 \div 4$ мм от зонда и не перемещался при горении. Зондирование пламени осуществлялось за счет перемещения образующегося пористого слоя к зонду, вплоть до касания с зондом. При этом поверхность горения CL-20 удалялась от зонда со скоростью горения. При $p = 0.5$ МПа горящий образец перемещался к зонду со скоростью, превышающей скорость горения CL-20. Перемещение производилось с помощью сканирующего устройства с шагом 2.5 мкм и скоростью 5.5 мм/с. Во всех экспериментах использовались кварцевые зонды, представляющие собой конус (внут-

ренный угол $\approx 40^\circ$) с отверстием при вершине. При $p = 0.1$ МПа толщина стенки составляла ≈ 0.1 мм, диаметр отверстия ≈ 70 мкм, при $p = 0.5$ МПа — 1.5 мм и 25 мкм соответственно.

Особо следует рассмотреть применение зондового метода в условиях высоких температур и давлений. Из-за высокой температуры пламени СL-20 (≈ 3000 °С) при $p = 0.5$ МПа область зонда при вершине конуса претерпевает максимальные тепловые нагрузки в пламени. Специальные эксперименты в камере сгорания высокого давления показали, что при $p = 0.5$ МПа время нахождения кварцевого зонда в пламени СL-20 не должно превышать 0.5 с. При более длительном времени происходило размягчение кварца и сдавливание сопла зонда при вершине, а затем неконтролируемое разрушение стенок зонда (под воздействием высокого давления). В результате существенно увеличивался диаметр отверстия зонда и резко возрастал расход через зонд во время работы вакуумных систем масс-спектрометрического комплекса, что приводило к тяжелой аварийной ситуации. Для увеличения времени отбора пробы были проведены дополнительные эксперименты с применением танталовых зондов с оксидным (Ta_2O_5) покрытием внешней поверхности зондов. Использование этих материалов с более высокой температурой плавления значительно увеличило время нахождения зонда в пламени без разрушения. К тому же разрушение стенок металлических зондов под действием высокой температуры пламени и давления приняло более «драматичный» характер, чем в случае кварцевых зондов. Таким образом, для анализа структуры пламени СL-20 были выбраны кварцевые зонды.

Объект исследования

В работе использовались образцы диаметром 6 мм и длиной $4 \div 9$ мм, спрессованные из крупнодисперсного порошка СL-20. Давление прессования ≈ 930 МПа. Плотность образцов 1.9 г/см³. Для обеспечения послойного горения образцов боковая поверхность покрывалась тонким слоем перфторированной вакуумной смазки, на которую прикреплялся один слой папиросной бумаги толщиной ≈ 50 мкм. По результатам видеосъемки такая бронировка обеспечила равномерное и послойное горение образцов СL-20 и возможность наблюдать за

процессами на поверхности горения при $p = 0.5$ и 1.0 МПа.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Скорость горения СL-20 в диапазоне давлений $0.1 \div 1.0$ МПа

Измерение скорости горения по видеосъемке перемещения поверхности горения в проходящем свете при $p = 0.1$ и 0.2 МПа было затруднено образованием сильнопористого углеродистого остатка, который ухудшал наблюдение поверхности горения. Скорость горения в этом случае измерялась по общему времени горения образца известной длины. Время горения определялось по видеозаписи процесса и по времени между появлением и исчезновением основных массовых пиков продуктов горения при масс-спектрометрических измерениях. Оценка скорости горения СL-20 в аргоне при $p = 0.1$ МПа составила 1.4 ± 0.2 мм/с, что незначительно превосходит данные [5] — около 1 мм/с. При $p = 0.5$ МПа скорость горения, равная 4 мм/с, также ненамного превышала литературные данные. Это небольшое превышение может быть связано с различием в постановке эксперимента. Так, например, в работе [5] образец помещался в акриловую трубку, которая может способствовать накоплению пористого углеродистого остатка на поверхности горения и, как результат, уменьшению скорости горения. В нашем случае бронировка не вызывала накопления углеродистого остатка на поверхности горения. При $p = 1.0$ МПа не наблюдалось образование «пенного» каркаса и скорость горения СL-20, равная 4.6 мм/с, совпадала с данными работ [5, 6]. Точность измерения скорости горения СL-20 при $p = 0.5$ и 1.0 МПа составляла ± 10 %.

Температура пламени СL-20 при давлении 0.1 и 1.0 МПа

Измерение конечной температуры пламени является необходимым условием для выбора параметров зонда. Измерения проводились с использованием термопар WRe(5%)–WRe(20%) ($\varnothing \approx 50$ мкм) и Pt–Pt/Rh(10%) ($\varnothing \approx 20$ мкм). Для предотвращения химических реакций на поверхность вольфрам-рениевых

Таблица 1

Состав продуктов сгорания CL-20 и температура при давлении 0.1 МПа
вблизи каркаса (в молярных долях) в сравнении с составом продуктов термического разложения

№ п/п	T , К	N_2	CO	CO_2	NO	NO_2	HCN	N_2O	H_2	H_2O	HNCO
1	603	—	0.07	0.03	0.26	0.52	0.07	0.04	—	—	Обнаружен
2	1 113	0.20	0.05	0.10	0.17	0.16	0.18	0	0	0.05	0.09
3	3 060	0.45	0.26	0.13	0.02	0	0	0	0.04	0.11	0
4	3 069	0.41	0.29	0.13	0.01	0	0	0	0.04	0.13	0

Примечания. 1 — термическое разложение при скоростях нагрева 2 000 К/с [7]; 2 — на расстоянии 0.18 мм от поверхности каркаса; 3 — рассчитанный по программе CHEMKIN в результате моделирования структуры пламени с использованием данных строки 2 таблицы в качестве граничных условий и нормированный на 1 моль без учета концентраций H, OH, O; 4 — рассчитанный по программе АСТРА и нормированный на 1 моль без учета концентраций H, OH, O.

термопар наносилось специальное антикаталитическое покрытие — Segamobond [16]. Термопара с покрытием, расположенная вблизи кончика зонда, находящегося в начальный момент на расстоянии ≈ 2.5 мм от поверхности образца, в момент воспламенения CL-20 при $p = 0.1$ МПа показала температуру $\approx 1\,113$ К, а затем при температуре $\approx 2\,373$ К разрушилась, вероятнее всего, вследствие разрушения защитного покрытия. Это противоречит данным работы [5], в которой при атмосферном давлении высокотемпературная зона пламени CL-20 не регистрировалась вплоть до расстояния 4 мм от поверхности горения. Можно предположить, что обнаруженная в [5] протяженная низкотемпературная (≈ 973 К) зона пламени CL-20 обусловлена тем, что термопара находилась внутри углеродистого каркаса, о котором также сообщается в [5], и поэтому не могла регистрировать температуру в газовой фазе над каркасом на больших расстояниях. Термопара Pt–Pt/Rh(10%), расположенная в начальный момент времени на расстоянии 2 мм от образца, при горении CL-20 при $p = 1.0$ МПа полностью расплавилась, что свидетельствует о том, что конечная температура в пламени превысила 1 973 К.

Конечная температура пламени CL-20 при $p = 0.1$ МПа на расстоянии 4 мм от поверхности горения образца (каркаса) в аргоне близка к данным работы [5] и составила $3\,170 \pm 50$ К.

Состав продуктов сгорания при давлении 0.1 МПа

В экспериментах по сжиганию CL-20 в среде аргона при $p = 0.1$ МПа зарегистрированы следующие интенсивные массовые пики:

27 (HCN), 30 (NO), 44 (N_2O , CO_2) 28 (N_2 , CO), а также пики низкой интенсивности 18 (H_2O), 42, 43 (HNCO), 46 (NO_2). В скобках указаны вещества, соответствующие этим массовым пикам. В работе [7] также был обнаружен HNCO, однако из-за отсутствия калибровок не определено его количество. Метод термического разложения энергетических материалов с высокими темпами нагрева ($\approx 2\,000$ К/с) до температуры, близкой к температуре поверхности горения, моделирует процессы, происходящие в конденсированной фазе вблизи поверхности горения. Однако сравнение состава газообразных продуктов разложения, полученного в работе [7], с данными настоящей работы возможно лишь на качественном уровне, так как метод FTIR-спектроскопии [7] не позволяет измерять концентрации N_2 , H_2 , O_2 , а содержание H_2O определяется только качественно. Тем не менее, в работе [7] было показано, что отношение концентраций NO/ NO_2 увеличивается с ростом температуры. Это соответствует результатам данной работы, так как в нашем случае при более высокой температуре (1 113 К) отношение концентраций NO/ NO_2 составляет ≈ 1.1 (табл. 1, строка 2), а в работе [7] — 0.5 (603 К) (табл. 1, строка 1). В табл. 1 приведен состав продуктов сгорания вблизи поверхности углеродистого каркаса в сравнении с данными по термическому разложению [7] и результатом термодинамического расчета по программе АСТРА [17]. В строке 3 представлены результаты моделирования химических превращений с использованием программы PREMIX из пакета CHEMKIN [18], где в качестве начальных данных взяты температура и экспериментально определенный состав

продуктов сгорания из строки 2. Видно, что эти результаты находятся в удовлетворительном согласии с термодинамическим равновесным состоянием (табл. 1, строка 4). В строках 3 и 4 концентрации радикалов O, OH, H, суммарная молярная доля которых составила ≈ 0.14 , не указаны.

Материальный баланс по элементам в продуктах сгорания CL-20 вблизи поверхности каркаса, равный $C_{5.04}H_{4.5}N_{12}O_{10.56}$, рассчитан в предположении, что углеродистый каркас не содержит N. Максимальное отклонение материального баланса от исходного ($C_6H_6N_{12}O_{12}$) равно $\approx 25\%$, получено по H. Для элемента O отклонение составило $\approx 10\%$, а для C и H — 12% . Вблизи поверхности каркаса молярная концентрация продуктов NO, NO_2 , HCN, HNCO и CO, способных к дальнейшим химическим превращениям, составила 0.65. Остальные продукты (N_2 , CO_2 и H_2O) являются конечными. Водород не был обнаружен. Преобладающее содержание промежуточных химически активных продуктов свидетельствует о достаточно низкой температуре вблизи поверхности каркаса, что находится в соответствии с низким значением температуры (≈ 1113 K), измеренной при воспламенении образца. Определение состава конечных продуктов сгорания над углеродистым каркасом при $p = 0.1$ МПа в высокотемпературной области в данной работе не проводилось из-за высокой скорости перемещения каркаса в направлении пробоотборного отверстия.

Состав продуктов сгорания CL-20 при давлении 0.5 МПа

При $p = 0.5$ МПа поверхность горения представляет собой углеродистый каркас без «пенного слоя». Так как поверхность горения является неоднородной и неровной (из-за значительного количества крупных углеродистых частиц), то результаты измерений существенно зависят от степени неоднородности поверхности в момент контакта зонда с поверхностью.

На рис. 2 приведен масс-спектр, полученный в результате вычитания из масс-спектра продуктов вблизи поверхности горения CL-20 масс-спектра продуктов на расстоянии ≈ 2 мм от поверхности каркаса (масс-спектра конечных продуктов сгорания). Процедура вычитания позволила исключить влияние изменения фона остаточных газов на полезный сигнал,

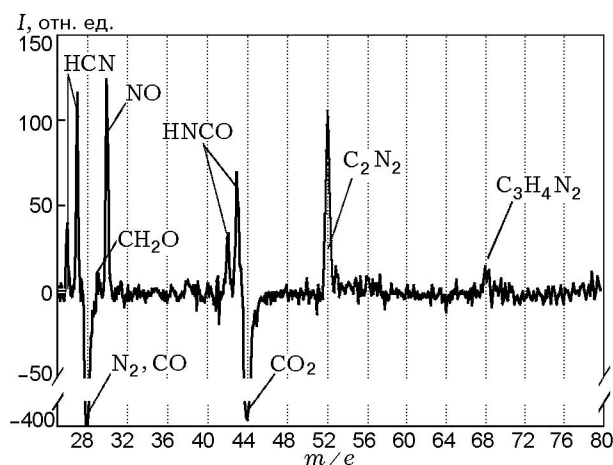


Рис. 2. Масс-спектр, полученный в результате вычитания из масс-спектра продуктов вблизи поверхности горения CL-20 масс-спектра продуктов горения на расстоянии ≈ 2 мм от поверхности каркаса

так как масс-спектр фона аддитивно входит в оба масс-спектра. Такая математическая операция в предельных условиях эксплуатации установки существенно упростила поисковую работу новых массовых пиков, принадлежащих неизвестным промежуточным продуктам сгорания, которые существуют в узкой приповерхностной зоне горения. Данные получены с использованием цифрового запоминающего осциллографа LeCroy 9310AL в диапазоне масс $m/e = 25 \div 80$. Массовые пики 2 и 18, соответствующие веществам H_2 и H_2O , в этих экспериментах не измерялись. Положительные интенсивности массовых пиков, изображенные на графике, показывают, что вблизи поверхности горения преобладают HCN (26, 27), NO (30), HNCO (42, 43), C_2N_2 (52), $C_3H_4N_2$ (68). Массовые пики с $m/e = 52$ и 68 были предположительно идентифицированы как дициан (C_2N_2) и имидазол ($C_3H_4N_2$) с использованием масс-спектротрической базы NIST [19]. На расстоянии 2 мм от поверхности горения (отрицательные значения интенсивностей пиков на графике) основными продуктами являются CO, N_2 (28) и CO_2 (44). С использованием калибровочного масс-спектра CO_2 получено, что N_2O в конечных продуктах сгорания CL-20 отсутствует.

На рис. 3 представлены профили интенсивностей массовых пиков (I) промежуточных продуктов сгорания CL-20 в зависимости от расстояния до поверхности каркаса (x) при $p =$

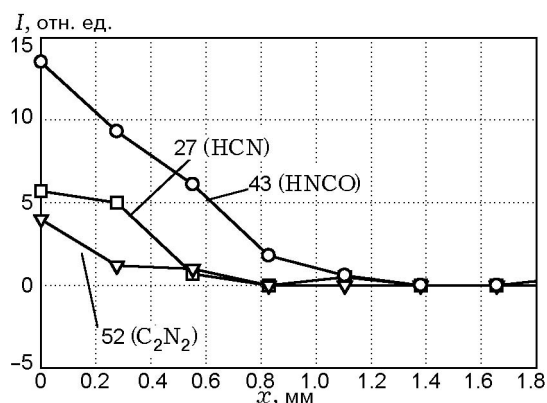


Рис. 3. Профиль интенсивностей пиков масс промежуточных газообразных компонентов в пламени CL-20 при давлении 0.5 МПа в зависимости от расстояния до поверхности каркаса

0.5 МПа. Вблизи поверхности каркаса не зарегистрированы значительные концентрации NO_2 и HCN , обнаруженные при $p = 0.1$ МПа. Можно предположить, что реакции, связанные с их расходом, при $p = 0.5$ МПа протекают в углеродистом каркасе. Концентрация NO в пламени CL-20 вблизи каркаса выросла в два раза при увеличении давления с 0.1 до 0.5 МПа. Ширина зоны полного расхода веществ HCN и C_2N_2 составляет ≈ 0.8 , а для HNCO — ≈ 1.2 мм. Ширина зоны пламени CL-20 при $p = 0.3$ МПа, согласно термометрическим измерениям, около 1.8 мм [5]. Ширина зоны пламени при $p = 0.5$ МПа, оцененная по данным [5] в предположении обратной пропорциональности зависимости от давления, равна ≈ 1.1 мм, что удовлетворительно согласуется с нашими данными.

Структура пламени CL-20, включающая профили концентраций 6 основных веществ (NO , HNCO , H_2 , H_2O , CO , CO_2), при $p = 0.5$ МПа представлена на рис. 4. Количественное определение молярных долей продуктов

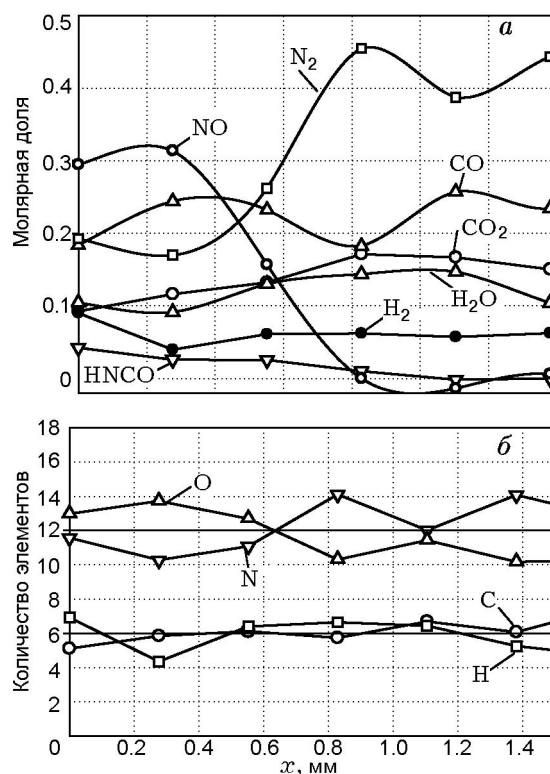


Рис. 4. Структура пламени CL-20 и распределение элементов в продуктах горения при давлении 0.5 МПа

сгорания выполнено с использованием калибровочных масс-спектров и калибровочных коэффициентов индивидуальных компонентов. Интенсивности пиков масс 27 и 52 приблизительно в три раза меньше (см. рис. 3) интенсивности пика 43. Таким образом, оценочная концентрация веществ HCN и C_2N_2 не превышала 0.01 молярной доли и при определении структуры пламени не учитывалась. Ширина зоны пламени, в которой происходило расходование NO и HNCO с образованием N_2 и CO_2 , составила ≈ 0.8 мм. Основным расходуемым продуктом

Таблица 2

Состав конечных продуктов сгорания CL-20 при давлении 0.5 МПа, измеренный на расстоянии $3 \div 4$ мм от поверхности каркаса, в сравнении с термодинамическим равновесным составом (АСТРА)

Данные	N_2	CO	CO_2	H_2O	NO	H_2	Содержание элементов H, N, C, O в 1000 г вещества
Эксперимент	0.41 ± 0.01	0.20 ± 0.01	0.165 ± 0.005	0.14 ± 0.02	0.04 ± 0.02	0.045 ± 0.005	$\text{C}_{12.97}\text{H}_{13.1}\text{N}_{30.6}\text{O}_{25.2}$
АСТРА	0.405	0.281	0.132	0.134	0.018	0.031	$\text{C}_{14.7}\text{H}_{11.78}\text{N}_{28.9}\text{O}_{24.86}$

являлся NO. Концентрации веществ H_2 , CO, H_2O изменились незначительно. Максимальное отклонение содержания элементов C, H, N, O от начального по всей зоне пламени не превышало 18 % (рис. 4).

Состав конечных продуктов сгорания CL-20 на расстоянии $3 \div 4$ мм от поверхности горения при $p = 0.5$ МПа, осредненный по результатам нескольких экспериментов, приведен в табл. 2 в сравнении с термодинамическим равновесным составом, рассчитанным по программе АСТРА [17]. Энтальпия образования CL-20, используемая в расчетах, составляла 228 кал/г [3]. В термодинамическом равновесном составе при температуре 3262 К присутствуют атомы и радикалы O, OH, H, концентрации которых в эксперименте не измерялись, но их суммарная концентрация довольно велика — выше 0.1 молярной доли. По этой причине, чтобы проверить условие выполнения материального баланса в продуктах сгорания CL-20 с расчетными данными, в табл. 2 приведены данные по основным продуктам сгорания без учета атомов и радикалов (АСТРА).

Материальный баланс по элементам N и O выполняется с точностью ≈ 5 %, а по C и H — 12 %. Вероятнее всего, отличия по C и H в конечных продуктах сгорания связаны с наличием крупных углеродистых частиц на поверхности горения, которые выносятся в газовую фазу и сгорают на значительных расстояниях от поверхности образца. Данные эксперимента по конечным продуктам сгорания CL-20 при $p = 0.5$ МПа близки расчетным, однако в эксперименте соотношение концентраций CO/CO₂ (≈ 1.2) меньше, чем в термодинамическом равновесном составе (≈ 2.1). Измерения конечной температуры горения при $p = 0.5$ МПа нами не проводились. Согласно данным [5] конечная температура продуктов сгорания CL-20 при $p = 0.5$ МПа составляет 3080 ± 100 К, что меньше рассчитанной адиабатической температуры (3263 К) и находится в соответствии с измерениями концентраций CO и CO₂: более низкой температуре (эксперимент) соответствует более низкое содержание CO в смеси CO—CO₂.

ВЫВОДЫ

Методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии исследована структура пламени CL-20 при давлении 0.1 и 0.5 МПа. При давлении 0.1 МПа вблизи поверхности

«пенного» углеродистого каркаса определен состав газообразных продуктов, содержащий 8 компонентов — NO, NO₂, CO, CO₂, N₂, H₂O, HCN и HNCO. Определена химическая структура пламени CL-20 при давлении 0.5 МПа. При этом давлении вблизи поверхности горения CL-20, представляющей углеродистый каркас, зарегистрированы массовые пики 52 и 68, которые идентифицированы как C₂N₂ (дициан) и C₃H₄N₂ (имидазол). Ширина зоны пламени CL-20 при давлении 0.5 МПа, в которой происходит расходование NO и HNCO с образованием N₂ и CO₂, равна ≈ 0.8 мм. Состав конечных продуктов сгорания CL-20 на расстоянии $3 \div 4$ мм при давлении 0.5 МПа не соответствует термодинамически равновесному.

Полученные данные могут быть использованы для понимания кинетического механизма горения CL-20.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lobbecke S., Bohn M. A., Pfeil A., Krause H. Thermal behavior and stability of HNIW (CL-20) // Proc. of 29th Intern. Annu. Conf. of ICT, Fraunhofer Institut Chemische Technologie, Karlsruhe, Germany, 1998. — P. 145.1–145.15.
2. Nielsen A. T. Polycyclic amine chemistry // Chemistry of Energetic Materials / G. A. Olah, D. R. Squire (Eds). — San Diego: Academic Press, 1991. — P. 95–24.
3. Nielsen A. T. Caged Polynitramine Compound // US Patent No. 5,693,794. 1997.
4. Nielsen A. T., Chafin A. P., Christian S. L., Moore D. W., Nadler M. P., Nissan R. A., Vanderah D. J., Gilardi R. D., George C. F., Flippen-Anderson J. L. Synthesis of polyazapolycyclic caged polynitramines // Tetrahedron. — 1998. — V. 54, N 39. — P. 11793–11812.
5. Синдицкий В. П., Егоршев В. Ю., Березин М. В., Серушкин В. В., Милехин Ю. М., Гусев С. А., Матвеев А. А. Закономерности горения высокоэнергитического каркасного нитрамина гексанитрогексаазаизворцитана // Хим. физика. — 2003. — Т. 22, № 7. — С. 69–74.
6. Atwood A. I., Boggs T. L., Curran P. O., Parr T. P., Hanson-Parr D. M., Price C. F., Wiknich J. Burning rate of solid propellant ingredients, Part1: Pressure and initial temperature effects; Part2: Determination of burning rate temperature sensitivity // J. Propulsion and Power. — 1999. — V. 15, N 6. — P. 740–753.
7. Patil D. G., Brill T. B. Thermal decomposition of energetic materials 53. Kinetics and mechanism

- of thermolysis of hexanitrohexazaisowurtzitane // *Combust. Flame.* — 1991. — V. 87. — P. 141–151.
8. **Korsounskii B., Nedelko V., Chukanova N., Lakirova T., Volk F.** Kinetics of thermal decomposition of hexanitrohexaazaisowurtzitane // *Proc. of 30th Intern. Annu. Conf. of ICT, Fraunhofer Institut Chemische Technologie, Karlsruhe, Germany, 1999.* — P. 64.1–64.20.
 9. **Корсунский Б. Л., Неделько В. В., Чуканов Н. В., Ларинова Н. В., Фольк Ф.** Кинетика термического разложения гексанитрогексаазазисовюрцитана // *Изв. АН. Сер. хим.* — 2000. — № 5. — С. 815–821.
 10. **Oxley J. C., Kooh A. B., Szekeres R., Zheng W.** Mechanism of nitramine thermolysis // *J. Phys. Chem.* — 1994. — V. 98. — P. 7004–7008.
 11. **Yang R., An H., Tan H.** Combustion and thermal decomposition of HNIW and HTPB/HNIW propellants with additives // *Combust. Flame.* — 2003. — V. 135. — P. 463–473.
 12. **Getha M., Nair U. R., Sarwade D. B., Gore G. M., Asthana S. N., Singh H.** Studies on CL-20: The most powerful high energy material // *J. Therm. Anal. and Calorimetry.* — 2003. — V. 73. — P. 913–922.
 13. **Наир У. Р., Сивабалан Р., Гор Г. М., Гиза М., Астана Ш. Н., Сингх Х.** Гексанитрогексаазазисовюрцитан (CL-20) и составы на его основе (обзор) // *Физика горения и взрыва.* — 2005. — Т. 41, № 2. — С. 3–17.
 14. **Korobeinichev O. P., Kuibida L. V., Volkov E. N., Shmakov A. G.** Mass spectrometric study of combustion and thermal decomposition of GAP // *Combust. Flame.* — 2002. — V. 129. — P. 136–150.
 15. **Korobeinichev O. P., Kuibida L. V., Paletsky A. A., Chernov A. A.** Study of solid propellant flame structure by mass-spectrometric sampling // *Combust. Sci. Technol.* — 1996. — V. 113–114. — P. 557–571.
 16. **Longwell J. P., Howard J. B.** Noncatalytic thermocouple coating // *Combust. Flame.* — 1970. — V. 14, N 1. — P. 279.
 17. **Трусцов Б.** Многоцелевой программный комплекс «АСТРА» моделирования химических и фазовых равновесий при высоких температурах. — МГТУ им. Н. Э. Баумана. — Версия 2/24. — 1990.
 18. **Kee R. J., Rupley F. M., Miller J. A.** Chemkin-II: A Fortran chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical kinetics. — Sandia National Laboratories, 1989.
 19. **NIST Chemistry WebBook.** — <http://webbook.nist.gov/chemistry/name-ser.html>.

Поступила в редакцию 30/V 2008 г.