ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И ГОРЕНИЯ ИМ. В.В. ВОЕВОДСКОГО СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Палецкий Александр Анатольевич

СТРУКТУРА ПЛАМЕНИ БЕСХЛОРНЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

Специальность 01.04.17 - Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук

Научный консультант:

доктор физико-математических наук, профессор О.П. Коробейничев

Новосибирск 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОГЛАВЛЕНИЕ	2
ВВЕДЕНИЕ	7
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	18
1.1. Динитрамид аммония (АДНА) и конденсированные системы (КС) на его основе.	18
1.1.1. Динитрамид аммония - экологически чистый окислитель ракетных топлив	18
1.1.2. Структура пламени АДНА под действием лазерного излучения	20
1.1.3. Тепловая структура пламени АДНА	21
1.1.4. Скорость горения АДНА	23
1.1.5. Спектроскопические методы исследования структуры пламени АДНА	24
1.1.6. Горение КС на основе АДНА	26
1.2. Горение октогена/гексогена и смесей на их основе с глицидилазидным полимеро	м27
1.2.1. Горение октогена (HMX) при атмосферном давлении	27
1.2.2. Горение гексогена (RDX) при атмосферном давлении	34
1.2.3. Горение смесей нитрамин/ГАП (глицидилазидный полимер)	37
1.2.3.1 Скорость горения смесей нитрамин/ГАП	
1.2.3.2 Горение отвержденных смесей октоген/ГАП	38
1.2.3.3. Тепловая структура смесей нитрамин/ГАП	39
1.2.3.4. Горение смесей нитрамин/ГАП под действием лазерного излучения	40
1.3. Термическое разложение - стадия процесса горения	43
1.3.1. Термическое разложение - стадия процесса горения	43
1.3.2. АДНА. Метод "температурного скачка" - высокий темп нагрева	43
1.3.3. АДНА. Низкий темп нагрева	44
1.3.4. АДНА. Молекулярный комплекс и термическое разложение продуктов сублимации	46
1.3.5. Поликапролактон. Низкий темп нагрева	47
1.3.6. Гексоген/октоген. Низкий темп нагрева	48
1.3.7. Гексоген/октоген. Высокий темп нагрева	49

1.4. Моделирование структуры пламени КС	50
1.4.1. Моделирование структуры пламени АДНА	53
1.4.2. Модели пламени гексоген/октоген (RDX/HMX)	55
1.4.3. Модели горения смесей нитрамин/ГАП	60

1.5. Методы исследования химической структуры пламени	63
1.5.1. Зондовая молекулярно-пучковая масс-спектрометрия	63
1.5.2. Типы зондов	64
1.5.3. Основные элементы системы формирования газодинамического молекулярного пучк	a65
1.5.4. Возмущения пламени при зондовом отборе из пламен	66
1.5.5. Спектроскопические методы исследования структуры пламени твердых топлив	69

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	
2.1. Объекты исследования. Характеристики индивидуальных компонент и КС7	1
2.2. Масс-спектрометрический комплекс	;
2.2.1. Масс-спектрометрический комплекс	;
2.2.2. Камера сгорания на 10 атм	3
2.2.3. Сканирующий механизм	;
2.2.4 Выбор оптимальных условий работы сканирующего механизма для исследовани	я
структуры пламени КС при высоком давлении	5
2.2.5. Система автоматической остановки двигателей сканирующего механизма в условия	X
высоких скоростей перемещения образца и/или нахождения в условиях высоких температур77	1
2.2.6. Схема синхронизации масс-спектрометрических измерений и видеозаписи момент	a
касания зондом поверхности горения конденсированных систем	8
2.2.7. Молекулярно-пучковая система отбора пробы)
2.2.8. Зонды для исследования структуры пламен конденсированных систем	L
2.2.8.1 Быстрогорящие низкотемпературные КС	1
2.2.8.2 Медленногорящие высокотемпературные КС при давлении 1 атм	2
2.2.8.3. Быстрогорящие высокотемпературные КС при давлении 5 и 10 атм	3
2.2.9. Влияние зондов на структуру пламени смеси октоген/ГАП при давлении 5 атм	ł
2.2.10. Влияние зондов на структуру пламени смеси октоген/ГАП при давлении 10 атм	3
2.2.11. Масс-спектрометр	3
2.2.12. Система сбора и обработки информации)

2.3. Калибровка молекулярно-пучковой системы отбора пробы	91
---	----

2.3.1. Индивидуальные газовые компоненты	91
2.3.2. Калибровочные коэффициенты и масс-спектры для паров КС	95
2.3.2.1. Пары АДНА и продукты диссоциативной сублимации NH ₄ NO ₃	
2.3.2.2. Количественное определение концентрации паров октогена	96
2.3.2.2. Количественное определение концентрации паров гексогена	101
2.4. Методика измерений температурных профилей в пламени КС с помощью тер	омопар102
2.4.1. Возможности термопарного метода	102
2.4.2. Характеристика термопар, применяемых для исследования структуры пламен	КС103
2.4.3. Форма термопары	107
2.4.4. Оценка погрешности измерения максимального температурного градиента,	измеряемого
термопарой	107
2.4.5. Учет тепловых потерь термопары излучением	107
2.4.6. Каталитические эффекты на поверхности термопары	
2.5. Методика измерения скорости горения КС	
2.5.1. Тензометрический метод	108
2.5.2. Метод обработки результатов видеосъемки перемещения поверхности горения	я109
2.6. Исследование структуры пламени КС при давлении 40 атм	111
2.7.1 АДНА. Одноступенчатая система отбора пробы	111
2.7.2. АДНА/ПКЛ. Двухступенчатая система отбора пробы	112
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	115
ГЛАВА З. СТРУКТУРА ПЛАМЕНИ АДНА ПРИ ДАВЛЕНИИ 1, 3, 6 И 40 АТМ.	115
3.1. Скорость горения	115
3.2. Структура пламени АДНА при давлении 1 атм	116
3.2.1. Состав конечных продуктов сгорания АДНА при давлении 1 а	атм. Метод
"многоступенчатого" анализа с вымораживанием	116
3.2.2. Химическая структура пламени АДНА при давлении 1 атм. Масс-спектрог	метрический
метод in situ	118
3.2.3. Тепловая структура пламени АДНА при давлении 1 атм	121
3.3. Структура пламени АДНА при давлении 3 атм	123
3.4. Структура пламени АДНА при давлении 6 атм	129

3.5. Структура пламени АДНА при давлении 40 атм	131
3.5.1. Скорость горения и тепловая структура пламени	131
3.5.2. Химическая структура пламени АДНА при давлении 40 атм	133
3.6. Обсуждение результатов по структуре пламени АДНА при различных давлениях	134
3.6.1. Состав продуктов пиролиза АДНА при давлении 1 атм	134
3.6.2. Структура пламени АДНА при давлении 3, 6 и 40 атм	138
3.7. Анализ продуктов газификации АДНА при давлении 3 атм	141
3.8. Моделирование структуры пламени АДНА	143
3.9. Основные результаты и выводы Главы 3	149

ГЛАВА 4. СТРУКТУРА ПЛАМЕНИ СМЕСЕЙ АДНА/ПКЛ	151
4.1 Влияние молекулярного веса поликапролактона и добавки CuO на скорость горения	151
4.2. Влияние добавки CuO на тепловую структуру волны горения смеси АДНА/ПКЛ (10000))
при давлении 40 атм. Механизм и место действия катализатора CuO	.153
4.3. Состав и температура конечных продуктов горения АДНА/ПКЛ(10000) при 40 атм	155
4.4. Структура пламени смеси АДНА/ПКЛ(1250) при давлении 1 атм	157
4.5. Обсуждение результатов исследования горения топлив АДНА/ПКЛ	160
4.6. Основные результаты и выводы Главы 4	.163

ГЛАВА 5. СТРУКТУРА ПЛАМЕНИ ГЕКСОГЕНА ПРИ ДАВЛЕНИИ 1 АТМ	165
5.1. Химическая структура пламени	165
5.2. Анализ состава конечных продуктов горения	169
5.3. Анализ состава продуктов вблизи поверхности горения	171
5.4. Основные результаты и выводы Главы 5	176

ГЛАВА 6. СТРУКТУРА ПЛАМЕНИ ОКТОГЕНА ПРИ ГОРЕНИИ В ВОЗДУХЕ ПРИ

ДАВЛЕНИИ 1 АТМ	
6.1. Химическая структура	
6.2. Состав продуктов вблизи поверхности горения	
6.3. Анализ состава конечных продуктов горения	
6.4. Расчет состава продуктов газификации октогена и величины	тепловыделения в
реакционном слое конденсированной фазы октогена	
6.5. Оценка давления паров октогена в пламени при давлении 1 атм	
6.6. Анализ масс-спектра продуктов газификации октогена	
6.7. Основные результаты и выводы Главы 6	

ГЛАВА 7.

СТРУКТУРА ПЛАМЕНИ НИТРАМИН/ГАП ПРИ ДАВЛЕНИИ 5 И 10 АТМ	193
7.1. Скорость горения	193
7.2. Тепловая структура волны горения смеси октоген/ГАП при давлении 5 атм	194
7.3. Структура пламени смеси октоген/ГАП при давлении 5 атм	195
7.4. Тепловая структура пламени нитрамин/ГАП при давлении 10 атм	
7.5. Химическая структура пламени смесей нитрамин/ГАП при давлении 10 атм	201
7.6. Влияние давления на состав продуктов горения вблизи поверхности смеси октоген/	′ГАП.205
7.7. Основные результаты и выводы Главы 7	207

ЛИТЕРАТУРА	211
ПРИЛОЖЕНИЯ	234
Приложение А. Расчет состава продуктов горения АДНА при давлении 3 атм	234
Приложение Б. Реакции и константы скорости, использованные для моделирования струк	стуры
пламени АДНА при давлении 1, 3, 6 и 40 атм	237

введение

Горение конденсированных систем (КС) с участием энергетических материалов (ЭМ) – это сложный многостадийный процесс, базирующийся на химических превращениях в конденсированной и газовой фазе. ЭМ являются широким классом КС и характеризуются способностью к самоподдерживающемуся процессу распространения волны горения.

Актуальность темы исследований

Актуальность исследования структуры пламени широко распространенных бесхлорных энергетических материалов (ЭМ) (аммония динитрамид, гексоген, октоген) из класса конденсированных систем (КС) с фундаментальной точки зрения связана с разработкой и созданием моделей их горения и смесей на их основе. Известно, что для создания реалистичной модели горения ЭМ требуется знание целого комплекса параметров волны горения ЭМ, которые были измерены и определены в данном исследовании, такие как скорость горения, температура поверхности, температура продуктов сгорания, химическая структура пламени при различных давлениях. Необходимо отметить, что важным в этом исследовании является получение широкого набора экспериментальных параметров волны горения на одних и тех же материалах, что обеспечивает достоверность получаемых результатов и актуальность их использования при разработке модели горения. Чем шире набор экспериментальных данных, на которых отлаживается модель горения, тем лучше она сможет прогнозировать характеристики модельных топливных систем в различных условиях. Появление современных моделей горения конденсированных систем на молекулярном уровне стало возможно из-за мощного развития вычислительной техники и методов решения большого количества уравнений.

В настоящее время в составе топлива современных твердотопливных ускорителей (например, Ариан-5) по-прежнему содержится классический окислитель - перхлорат аммония, который при сгорании топлива образует большое количество хлористого водорода, вредного для окружающей среды. В связи с расширением задач по освоению космического пространства возникает актуальная задача создания экологически безопасных топливных смесей на основе бесхлорных энергетических материалов, таких как аммония динитрамид, октоген, гексоген, и перспективных полимерных материалов - поликапролактон и глицидилазидный полимер. Исследование структуры пламени топливных смесей существенно расширит возможности тестирования и создания моделей горения, основанных на реальной кинетике в зонах горения.

Научная новизна

Основным источником информации о механизме и кинетике реакций, протекающих при горении КС, являются результаты исследования структуры пламени. Под структурой пламени в данном случае понимается пространственное распределение (профили) температуры (тепловая структура пламени) и концентраций реагирующих веществ в волне горения, включая продукты газификации, промежуточные и конечные продукты горения (химическая структура пламени). Тепловая структура многих бесхлорных монотоплив, в том числе аммоний динитрамид, гексоген, октоген, исследована достаточно подробно микротермопарным методом и немного оптическими методами. Данные по химической структуре пламен этих веществ, горящих без дополнительного подвода тепла, в литературе отсутствуют. Результаты исследований по химической структуре пламени, полученные в данной работе, являются новыми. Из литературы также известно, что такие основные характеристики горения как скорость горения, температурные распределения, характеризуются разбросом величин, связанных с плотностью образцов, чистотой исходных веществ, которые в большинстве случаев не указываются в статьях. По этой причине в данной работе для получения достоверных научных данных по структуре пламени, которые необходимы для построения модели горения, проводились независимые измерения скоростей горения и температурных распределений.

• В данной работе применимость метода молекулярно-пучкового массспектрометрического (МПМС) зондирования пламен конденсированных систем была расширена до давления 10 атм.

• Были решены технические задачи, которые позволили повысить разрешающую способность метода МПМС для анализа состава продуктов вблизи поверхности, который играют важную роль в разработке и создании модели горения в конденсированной и газовой фазе.

• Методом термического разложения в условиях проточного реактора были выполнены калибровочные эксперименты по идентификации паров аммония динитрамида, гексогена и октогена и их количественному определению. Научная новизна состоит в том, что пары этих веществ предполагаются в моделях их горения, но экспериментального подтверждения этого до сих пор не было.

• Развитие метода МПМС позволило получить новые научные результаты по структуре пламени аммоний динитрамида, гексогена, октогена и смесей с полимерами на их основе в широком диапазоне давлений, в том числе установить брутто-уравнения реакции газификации, включая их пары.

• Научная новизна полученных брутто-уравнений продуктов газификации аммоний динитрамида, гексогена, октогена заключается в том, что они дают информацию, необходимую для создания модели горения: состав продуктов реакций, протекающих в конденсированной фазе; установить какая доля ЭМ газифицируется экзотермически с образованием конечных и богатых энергией промежуточных продуктов, а какая доля ЭМ испаряется эндотермически.

• Анализ физико-химических параметров волны горения позволил рассчитать и согласовать величину тепловыделения в конденсированной фазе гексогена при давлении 1 атм, полученную с использованием реакции газификации и уравнения теплового баланса на поверхности горения (по температурным профилям из литературных данных).

• Было впервые показано, что при периодическом изменении скорости горения октогена при давлении 1 атм происходит периодическое изменение состава продуктов сгорания.

• Исследование химической структуры пламени ЭМ позволило в случае аммоний динитрамида установить 3-х зонную структуру пламени в диапазоне давлений до 40 атм, и 2-х зонную в случае гексогена и октогена при давлении 1 атм и в пламени смеси гексогена/октогена с глицидилазидным полимером при давлении 5 и 10 атм.

• Впервые было показано, что при горении смесей гексогена/октогена с глицидилазидным полимером при давлении 10 атм значительная часть гексогена/октогена переходит в газовую фазу в виде паров.

• Впервые было показано, что в темной зоне пламени аммония динитрамида при давлении 6 атм и в темной зоне пламени его смеси с поликапрлактоном при давлении 1 атм протекают одинаковые реакции. Добавление поликапролактона с разными молекулярными весами и малой концентрации CuO позволяет существенно изменить барический показатель скорости смеси на основе аммоний динитрамида.

• Полученный широкий набор экспериментальных данных по структуре пламени аммоний динитрамида позволил разработать механизм химических превращений в пламени и удовлетворительно описать экспериментальные результаты, а также выделить наиболее важные стадии в каждой из зон.

• Было показано, в пламени модельных смесей гексоген/ГАП и октоген/ГАП при давлении 10 атм и модельной смеси АДНА/ПКЛ при давлении 40 атм достигается полнота сгорания этих смесей.

Степень разработанности

В настоящее время проведено малое количество исследований структуры пламени ЭМ. Основные исследования процесса горения конденсированных систем связаны с тепловой

9

структурой пламени в широком диапазоне давлений, а также исследования процесса термического разложения, который является одной из стадий процесса горения. Исследованиям химической структуры пламени, которая подробно изучена в данной работе, посвящены единичные работы, причем в основном под действием дополнительного теплового потока (лазерное излучение) и при давлениях не превышающем 1 атм. Таким образом, результаты исследований химии горения конденсированных систем в самоподдерживающемся режиме практически отсутствуют в научной литературе. В то же время число моделей горения, опирающихся на несовременные скудные результаты, постоянно увеличивается.

Совершенствование экспериментальных методов в совокупности с развитием моделей горения и возросшим интересом к химии горения ЭМ (в связи с безопасностью применения и возросшим требованиям к влиянию на экологию) привело лишь к незначительному увеличению числа исследований структуры пламени.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость выполненной работы связана с получением обширной базы экспериментальных данных по структуре пламени (химической и тепловой) индивидуальных бесхлорных монотоплив (аммоний динитрамид, гексоген, октоген) и модельных смесей на их основе. Эти данные необходимы для развития новых и проверки существующих моделей горения ЭМ, в основе которых лежит детальный химический механизм.

Обзор современных модельных представлений о горении ЭМ и сами модели представлены в работах зарубежных и отечественных исследователей [1-10]. За последние годы проведено большое количество модельных расчетов (базирующихся на детальной кинетике) процесса горения ряда монотоплив ЭМ, однако все исследователи указывают на недостаточность и разрозненность экспериментальных данных.

Экспериментальные исследования конденсированной фазы весьма затруднены из-за гетерогенности зоны химических реакций, малой толщины, больших градиентов температуры и концентраций реагентов. Обычно в моделях сложнейшая химия в конденсированной фазе ЭМ представлена несколькими глобальными стадиями. Однако качественное и количественное исследование состава продуктов разложения вблизи поверхности горения, которое проведено в данном исследовании, дает теоретические пути решения этой проблемы. В основном глобальные кинетические механизмы, которые используются в моделях, разработаны на базе экспериментальных данных по исследованию тепловой структуры пламени, включающее определение температуры поверхности, ширины реакционного слоя, тепловыделения и т.д. Эти модели с рядом допущений способны описать одну из основных характеристик ЭМ – скорость

горения. Критическая оценка таких моделей, в которых получено согласие по одному параметру не является доказательством "корректности". Полная модель должна позволять исследовать поведение не только скорости горения, но и других характеристик, таких как пространственное распределение выделения тепла (описание температурного профиля), температурная чувствительность, показатель степени в законе скорости горения от давления и т.д.

В этой сложной и связной картине физико-химических преобразований химическая структура пламени в газовой фазе является главным параметром, обеспечивающим корректность построенной модели горения. Наиболее полная идентификация веществ вблизи поверхности горения дает основу для построения начальных кинетических стадий, а профили концентраций веществ в известном температурном поле могут быть использованы для оценки констант скоростей в предлагаемом наборе кинетических стадий.

Проверка индивидуального (отдельного) кинетического механизма может быть проведена путем сравнения рассчитанных и измеренных в эксперименте профилей концентраций основных и промежуточных компонентов и температуры, начиная от данных вблизи поверхности до конечных продуктов сгорания. Удовлетворительное согласие химической и тепловой структуры пламени в достаточной степени подтверждает корректность кинетического механизма газовой фазы. Следующий шаг повышения достоверности – совпадение профилей радикалов в пламени.

Полученные в данной работе экспериментальные результаты по структуре пламени АДНА при давлении 1, 3, 6 и 40 атм были использованы другими специалистами для разработки, создания и проверки модели горения, включающей детальную химическую кинетику, и представлены в работах отечественных и зарубежных исследователей:

- Ермолин Н.Е. О механизме тепловыделения в пламени динитрамида аммония / Н.Е. Ермолин // Физика горения и взрыва. 2007. Т.43, №5. С. 64-76.
- Ермолин, Н.Е. Численное моделирование химических процессов в пламенах газофазных и конденсированных систем: дис. ... док. физ.-мат. наук: 01.02.05 / Ермолин Николай Егорович. – Новосибирск, 2007.
- Thakre, P. Modeling of ammonium dinitramide (ADN) monopropellant combustion with coupled condensed and gas phase kinetics / P. Thakre, Yi Duan, V. Yang // Combustion and Flame. – 2014. - Vol. 161. - P. 347–362.

В результате выполнения работы было показано, что величина тепловыделения в конденсированной фазе гексогена при давлении 1 атм, рассчитанная с использованием реакции газификации, согласуется с величиной, рассчитанной по уравнению теплового баланса на

11

поверхности горения гексогена (по температурным профилям из литературных данных). Это говорит об удовлетворительной согласованности экспериментальных параметров волны горения гексогена, которые необходимы для моделирования.

Знание состава продуктов газификации вблизи поверхности горения гексогена имеет практическое значение для других методов исследования, т.к. позволяет правильно рассчитать коэффициент теплопроводности газовой фазы, который используется в уравнении теплового баланса на поверхности горения и играет важную роль при расчете величины тепловыделения на поверхности горения. Авторы работы [Zenin A., Finjakov S. Characteristics of Octogen and Hexogen Combustion: A Comparison // Proceedings of the 37th International Annual Conference of ICT, Fraunhofer Institut Chemische Technologie, Karlsruhe. 2006. Р. 118.1-118.18] использовали коэффициент теплопроводности, который рассчитан по составу продуктов, определенных в данной работе, и в 1.6 раза меньше, чем в предыдущей работе тех же авторов [Zenin A. HMX and RDX: Combustion Mechanism and Influence on Modern Double-Base Propellant Combustion // Journal of Propulsion and Power. 1995. V. 11, No. 4. P. 752-758].

Практическая значимость работы связана с проведением экспериментов при давлениях 10 и 40 атм. Экспериментально было показано, что в пламени смесей гексоген/ГАП и октоген/ГАП при давлении 10 атм и смеси АДНА/ПКЛ при давлении 40 атм достигается адиабатическое значение температуры, что свидетельствует о полноте их сгорания. Также было показано, что барический показатель скорости горения смеси АДНА/ПКЛ в диапазоне давлений 40-80 атм можно существенно изменять путем использования полимеров с одинаковой брутто формулой, но различными молекулярными весами, а также добавлением малой концентрации CuO (2%), действующей в конденсированной фазе.

Эти результаты дают возможность создавать экологически безопасные топливные смеси на основе аммоний динитрамида, гексогена и октогена.

Цели диссертационной работы

Целью диссертационной работы являлось комплексное экспериментальное исследование химической и тепловой структуры пламени ряда бесхлорных конденсированных систем способных к самоподдерживающемуся горению (аммоний динитрамид, гексоген, октоген и смесей на их основе) в широком диапазоне давлений методами молекулярно-пучковой массспектрометрии, микротермопар, термического разложения и моделирования в случае аммоний динитрамида. Одной из важнейших задач являлось установление состава продуктов газификации при их горении, и качественное и количественное определение паров аммоний динитрамида, гексогена и октогена в зоне, прилегающей к поверхности горения.

Положения, выносимые на защиту:

1) установление структуры пламени динитрамида аммония (АДНА) при давлениях 1, 3, 6 и 40 атм, включая идентификацию и измерение концентраций соединений вблизи поверхности горения, их последующих превращений в пламени;

2) разработка и проверка детального механизма химических реакций в пламени АДНА на основе полученных экспериментальных данных;

3) установление структуры пламени смеси динитрамида аммония и поликапролактона (молекулярный вес 1250) при давлении 1 атм;

4) установление соответствия химического состава конечных продуктов и температуры при горении смеси динитрамида аммония и поликапролактона (молекулярный вес 10000 а.е.м.) при давлении 40 атм, а также установление места действия добавки CuO на тепловую структуру волны горения этой смеси;

5) установление структуры пламени гексогена и октогена при давлении 1 атм, включая идентификацию и измерение концентрации паров нитраминов в зоне, прилегающей к поверхности горения;

6) определение брутто-реакции газификации гексогена и октогена при давлении 1 атм, а также величины тепловыделения в реакционном слое конденсированной фазы;

7) установление структуры пламени смеси октоген/глицидилазидный полимер при давлениях 5 и 10 атм, смеси гексоген/глицидилазидный полимер при давлении 10 атм, включая идентификацию и измерение концентрации паров нитраминов в пламени при этих давлениях.

Степень достоверности результатов и апробация работы

Результаты исследований, которые представлены в диссертационной работе, опубликованы в 34 печатных работах, из них в 20 журналах (все входят в систему Scopus), рекомендованных ВАК для публикации научных результатов диссертации на соискание ученой степени доктора наук:

1. Korobeinichev, O.P. Combustion Chemistry of Energetic Materials Studied by Probing Mass Spectrometry / O.P. Korobeinichev, L.V. Kuibida, A.A. Paletsky, A.G. Shmakov // In: Material Research Society Symposium Proceedings. - Vol. 418. – Eds. T.B. Brill, T.P. Russell, W.C. Tao, R.B. Wardle. Pittsburgh, Pennsylvania: MRS, 1996. - P. 245-255. Korobeinichev, O.P. Study of Solid Propellant Flame Structure By Mass-Spectrometric Sampling / O.P. Korobeinichev, L.V. Kuibida, A.A. Paletsky, A.A. Chernov // Combustion Science and Technology. – 1996. - Vols. 113-114. - P.557-571.

3. Korobeinichev, O.P. Study of Flame Structure, Kinetics and Mechanism of Thermal Decomposition of Solid Propellants by Probing Mass Spectrometry / O.P. Korobeinichev, L.V. Kuibida, A.A. Paletsky, A.G. Shmakov // In: Challenges in Propellants and Combustion. /100 years after Nobel. – Ed. Kenneth K. Kuo. - New York, Wallingford (U.K.): Begell House Inc., 1997. - P. 38-47.

4. Korobeinichev, O.P. Molecular-beam Mass-Spectrometry to Ammonium Dinitramide Combustion Chemistry Studies / O.P. Korobeinichev, L.V. Kuibida, A.A. Paletsky, A.G. Shmakov // Journal Propulsion and Power. – 1998. - Vol. 14, No 6. - P. 991-1000.

5. Korobeinichev, O.P. Modeling the Chemical Reactions of Ammonium Dinitramide (ADN) in a Flame / O.P. Korobeinichev, T.A. Bolshova, A.A. Paletsky // Combustion and Flame. – 2001. - Vol. 126. - P. 1516-1523.

Korobeinichev, O.P. Structure of Ammonium Dinitramide Flame at 4.0 MPa / O.P. Korobeinichev,
 A.A. Paletsky, A.G. Tereschenko, T.A. Bolshova // In: "Combustion of Energetic Materials. - Ed. K.K.
 Kuo. - NY, Wallingford (U.K.): Begell House Inc., 2001. - P. 486-491.

Korobeinichev, O.P. Flame Structure of ADN/HTPB Composite Propellants / O.P. Korobeinichev,
 A.A. Paletsky / Combustion and Flame. – 2001. - Vol. 127. - P. 2059-2065.

8. Kuibida, L.V. Mass Spectrometric Study of Combustion of GAP- and ADN-based Propellants / L.V. Kuibida, O.P. Korobeinichev, A.G. Shmakov, E.N. Volkov, A.A. Paletsky // Combustion and Flame. – 2001. - Vol. 126. - P. 1655-1661.

9. Терещенко, А.Г. Зондовый метод отбора продуктов сгорания твердого ракетного топлива при температурах и давлениях, типичных для камеры сгорания ракетного двигателя / А.Г. Терещенко, О.П. Коробейничев, П.А. Сковородко, А.А. Палецкий, Е.Н. Волков // Физика горения и взрыва. – 2002. - Т. 38, №1. - С. 92-104.

10. Korobeinichev, O.P. Combustion of Ammonium Dinitramide/ Polycaprolactone Propellants / O.P. Korobeinichev, A.A. Paletsky, A.G. Tereshenko, E.N. Volkov // Proceedings of The Combustion Institute. – 2002. - Vol. 29. - P. 2955-2962.

11. Korobeinichev, O.P. Study of Combustion Characteristics of Ammonium Dinitramide/Polycaprolactone Propellants / O.P. Korobeinichev, A.A. Paletsky, A.G. Tereshenko, E.N. Volkov // Journal of Propulsion and Power. – 2003. - Vol. 19, No. 2. - P. 203-212.

12. Paletsky, A.A. Flame structure of HMX/GAP propellant at high pressure // A.A. Paletsky, O.P. Korobeinichev, A.G. Tereshchenko, E.N. Volkov, P.D. Polyakov // Proceedings of the Combustion Institute. - 2004. - Vol. 30, No. 2. - P. 2102-2109.

13. Волков, Е.Н. Исследование структуры пламени смесевых топлив на основе нитраминов и глицидилазидполимера методом зондовой молекулярно-пучковой масс-спектрометрии при давлении 1 МПа / Е.Н. Волков, А.А. Палецкий, А.Г. Терещенко, О.П. Коробейничев // Физика горения и взрыва. – 2006. - Т. 42, №6. - С.48-57.

14. Paletsky, A.A. Flame structure of composite pseudo-propellants based on nitramines and azide polymers at high pressure / A.A. Paletsky, E.N. Volkov, O.P. Korobeinichev, A.G. Tereshchenko // Proceedings of the Combustion Institute. – 2007. - Vol. 31. - P. 2079-2087.

15. Волков, Е.Н. Структура пламени гексогена при атмосферном давлении / Е.Н. Волков, А.А. Палецкий, О.П. Коробейничев // Физика горения и взрыва. – 2008. - Т. 44, №1. - С.49-62.

16. Коробейничев, О.П. Структура пламени и химия горения энергетических материалов // О.П. Коробейничев, А.А. Палецкий, Е.Н. Волков // Химическая физика. – 2008. - Т.27, №4. - С. 34-59.

17. Палецкий, А.А. Структура пламени октогена при горении в воздухе при давлении 1 атм / А.А. Палецкий, Е.Н. Волков, О.П. Коробейничев // Физика горения и взрыва. – 2008. - Т. 44, №6. - С. 26-43.

18. Volkov, E.N. RDX and HMX Flame Structure at a Pressure of 0.1 MPa / E.N. Volkov, A.A. Paletsky, O.P. Korobeinichev // In: Advancements in Energetic Materials and Chemical Propulsion. – Eds. Kenneth K. Kuo, Keiichi Hori. - New York, Connecticut, Wallingford, UK: Begell House Inc., 2008. - P. 730-746.

 Палецкий, А.А. Исследование структуры пламени CL-20 методом зондовой молекулярнопучковой масс-спектрометрии / А.А. Палецкий, А.Г. Терещенко, Е.Н. Волков, О.П. Коробейничев, Г.В. Сакович, В.Ф. Комаров, В.А. Шандаков // Физика горения и взрыва. – 2009.
 Т. 45, №3. - С. 58-65.

20. Korobeinichev, O.P. Development of the ideas of Ya. Zel'dovich in studying the kinetics and chemistry of combustion // O.P. Korobeinichev, A.A. Paletsky, A.G. Shmakov // Zel'dovich Memorial: Accomplishments in the combustion science in the last decade. - Vol. 1. - Eds. A.A. Borisov, S.M. Frolov. – Moscow: TORUS PRESS, 2014. - P. 3-7.

Результаты работы докладывались на следующих научных мероприятиях:

28, 29, 32 и 33 Международные Конференции Института Химических Технологий (Карлсруэ, Германия, 1997, 1998, 2001 и 2002 г.); Международные Симпозиумы по горению: 29 (Саппоро, Япония, 2002 г.), 30 (Чикаго, США, 2004 г.), 31 (Гейдельберг, Германия, 2005 года); 21 Международный Симпозиум по космической технологии и науке (Соник Сити, Япония, 1998 г.); 36 Конференция по аэрокосмической науке Американского Института космонавтики и

аэронавтики (Рено, США, 1998 г.); 16 Международный Симпозиум по газовой кинетике (Кембридж, Великобритания, 2000 г.) 8 Международный Семинар по горению и ракетному движению (Поццуоли, Италия, 2002); 9 Международный Семинар по горению и ракетному движению (Леричи, Италия, 2003); Международная Конференции по горению и детонации -Мемориал Зельдовича II (Москва, Россия, 2004); Международный Семинар по высокоэнергетическим материалам (Белокуриха, Россия, 2004); 2 Международный Семинар по Россия, масс-спектрометрии (Звенигород, 2004); Всероссийская научно-техническая конференция "Успехи в специальной химии и химической технологии" (Москва, 2005); Европейский семинар по горению (Лувен-ла-Неве, Бельгия, 2005); 5 Международный Семинар по структуре пламени (Новосибирск, 2005); III Всероссийская конференция "Энергетические конденсированные системы" (Москва-Черноголовка, 2006); 7 Международный семинар по специальным вопросам в химическом движении (Киото, Япония, 2007).

Структура и объем диссертационной работы

Работа изложена на 240 страницах и включает 79 рисунков, 52 таблицы и библиографию из 206 наименований. Диссертация состоит из введения, семи глав, основных результатов, выводов, списка использованной литературы и приложений.

<u>В первой главе</u> дан обзор литературы по исследованию процесса горения и термического разложения бесхлорных конденсированных систем, таких как динитрамид аммония, циклические нитрамины (гексоген, октоген), смеси на их основе, а также методам исследования структруры пламени и моделирования.

<u>Во второй главе</u> приведено описание объектов исследования, установки для исследования структуры пламени конденсированных систем, методов калибровки по газовым компонентам и парам энергетических материалов, описание методики измерения профилей температуры и концентраций веществ в пламени, измерения скорости горения при различных давлениях.

<u>В третьей главе</u> приведено описание результатов экспериментов по установлению химической и тепловой структуры пламени динитрамида аммония при давлении 1, 3, 6 и 40 атм. Представлен механизм химических реакций для пламени АДНА и проведена его проверка путем сопоставления экспериментальных данных и результатов моделирования.

<u>В четвертой главе</u> описаны результаты по влиянию молекулярного веса поликапролактона и добавки CuO на скорость горения, тепловую структуру пламени АДНА/ПКЛ при 40 атм, а также структура пламени АДНА/ПКЛ при давлении 1 атм

<u>В главах пять и шесть</u> представлены результаты по химической структуре циклических нитраминов (гексоген, октоген) при давлении 1 атм, включая определение мольной доли паров нитраминов в газовой фазе и расчет величины тепловыделения в конденсированной фазе по составу продуктов газификации и анализ полноты их горения при давлении 1 атм

<u>В седьмой главе</u> представлены результаты по тепловой структуре пламени смеси нитрамин/ГАП при давлениях 5 и 10 атм, включая определение доли паров в пламени и анализ состава продуктов газификации.

Метод исследования

Все основные исследования по химической структуре пламени конденсированных систем были выполнены на автоматизированном масс-спектрометрическом комплексе с молекулярно-пучковой системой отбора пробы. Комплекс был создан в Лаборатории кинетики процессов горения Института химической кинетики и горения им В.В. Воеводского СО РАН, а также модернизирован для исследования пламен при давлениях в камере сгорания до 10 атм.

Благодарности

Автор выражает глубокую признательность главному научному сотруднику лаборатории кинетики процессов горения ИХКиГ СО РАН д.ф.-м.н. профессору Коробейничеву О.П. за руководство работой, обсуждение и интерпретацию результатов; благодарит сотрудников лаборатории: к.ф.-м.н. Куйбиду Л.В. за обучение работе на автоматизированном массспектрометрическом комплексе, к.ф.-м.н. Большову Т.А. за предоставленные данные по моделированию структуры пламени АДНА при различных давлениях, к.ф.-м.н. Волкова Е.Н. за помощь в проведении экспериментов и обсуждение результатов, к.ф.-м.н. Терещенко А.Г. за помощь в проведении экспериментов, а также за изготовление кварцевых зондов и микротермопар, получение первичных температурных профилей при высоком давлении, изготовление и разработку двухступенчатой системы пробоотбора.

Эта работа выполнялась при поддержке фонда РФФИ по гранту № 00-03-32429, по грантам DAAH01-95-C-R141, DAAH01-98-C-R151 и DAAD19-02-1-0373, при частичной поддержке Минобразования России по гранту № А03-2.10-621.

17

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Динитрамид аммония (АДНА) и конденсированные системы (КС) на его основе

1.1.1. Динитрамид аммония - экологически чистый окислитель ракетных топлив

Динитрамид аммония, NH₄N(NO₂)₂, является одним из перспективных окислителей, использующихся при разработке новых экологически чистых твердых ракетных топлив [11 – 13]. В отличие от традиционно используемого в твердых топливах перхлората аммония он не содержит в своем составе хлора. Кроме того, топлива на основе АДНА по сравнению с топливами на основе перхлората аммония имеют больший удельный импульс. Синтез солей динитразовой кислоты, в том числе динитрамида аммония, был впервые проведен в нашей стране в 1971 году [14]. В конце 80^x, независимо, синтез солей динитрамида был проведен в США и получен патент на метод их получения [16]. В работе [11] впервые были опубликованы важнейшие физико-химические свойства динитрамида аммония, а также характеристики горения смесевых твердых топлив на его основе. Плотность АДНА - 1,82÷1,84 г/см³; энтальпия образования равна -1071,1 кДж/кг; температура плавления - 92,5°C; температура начала разложения - около 130°C. Динитрамид аммония является энергетическим материалом с тротиловым эквивалентом 0,9, характеризуратся скоростью детонации 3900 м/с и критическим диаметром распространения детонации 4÷8 мм.

При обзоре работ по горению АДНА, представленном на основе материалов [15], основное внимание будет уделено таким характеристикам процессов горения как температура поверхности горения, тепловая и химическая структура пламени, скорость горения и её зависимость от давления. В обзоре также будут рассматриваться способы изготовления образцов, их линейные размеры, материалы, используемые для бронировки, чистота используемого вещества и др., т.е. все то, что влияет на процесс горения в целом.

В работе Струнина и др. [17] приведены некоторые характеристики процесса горения АДНА. Стабильное образцов АДНА, запрессованных горение В трубки ИЗ полиметилметакрилата, длинной 20 мм и диаметром 5 и 7 мм наблюдалось в диапазоне давлений от 190 торр до 100 атм. Давление прессования ~3000 атм. Горение АДНА до 10 атм протекало без образования светящегося пламени, но с большим количеством белого дыма. Скорость горения измерялась методом контроля времени горения образца, которое определялось по датчику давления или фотодатчику. Показатель степени "n" в законе зависимости скорости горения от давления равен 0,7 в диапазоне давлений от 190 тор до 20 атм и близок к данным Фогельзанга и др. [18]. При увеличении давления этот показатель уменьшался до 0,15. Образцы диаметром 5 мм при давлении 30-80 атм горели значительно медленнее, чем образцы диаметром 7 мм. Температурные измерения проводились с помощью WRe термопары, изготовленной из проволоки диаметром 5 мкм. Ниже в Таблице 1 приведены результаты измерений температуры конечных продуктов сгорания АДНА (T_f) в зависимости от давления (P).

Таблица 1

Температура конечных продуктов сгорания АДНА в зависимости от давления [17].

Р, атм	0,66	1	20	60
T _f , K	685	720	2640	2770

Состав продуктов сгорания АДНА был определен только при давлениях ниже атмосферного. Продукты сгорания вымораживались на поверхности сосуда, охлажденного смесью эфира и жидкого азота в отношении 1:1. Первоначально определялся состав не вымороженных газовых компонент. Затем сконденсировавшиеся продукты сгорания размораживались до -10^{0} С с низкой скоростью. Состав продуктов сгорания определялся по физическим свойствам газов, а их концентрации оценивались по измерению их давления в системе. Концентрация ионов NH₄⁺, NO₂⁻, N₃O₄⁻, H⁺ определялась в водном растворе оставшихся после размораживания конденсированных продуктов. Из кислот предполагалось присутствие только HNO₃, т.к. HNO₂ нестабильна. Количество NH₄NO₃ и H₂O рассчитывалось из условия материального баланса. Состав продуктов сгорания АДНА для давления 0,66 атм приведен ниже.

 $NH_4N_3O_4 \rightarrow 0,412NH_4NO_3 + 0,0004NH_4NO_2 + 0,007NH_4N_3O_4 + 0,338N_2O + 0,868NO + 0,331NO_2 + 1,178H_2O + 0,698N_2.$

В работе установлено сильное ингибирующее действие на скорость горения АДНА малых добавок углеводородного топлива и нитрата аммония (АН) и в то же время не указывается чистота исходного используемого АДНА и наличие в нем примесей. При добавке 1-5% горючего скорость горения АДНА уменьшалась в 2,5 раза при давлении ~1 атм. Добавление АН в количестве до ~30% приводило к уменьшению скорости горения АДНА в ~6 раз при давлении 20 атм и в ~1,3 раза при давлении 80 атм. Добавка 2% катализатора Cu₂O значительно повысила скорость горения в диапазоне давлении от 20 до 40 атм.

Экспериментально измеренная температура конечных продуктов горения АДНА при давлении 20 и 60 атм не совпадает с данными других авторов [19] и превышает термодинамически равновесную (2062 К) на ~700 К [20]. Причиной данного расхождения

может быть наличие в использованном АДНА примесей горючих органических веществ, о количестве которых и их природе в [17] не сообщается. Это приводит к значительному росту температуры горения образцов. Завышенные значения конечной температуры продуктов сгорания и соответственно большие температурные градиенты могут приводить к уменьшению ширины зоны горения и соответствовать тепловой структуре пламени использованного АДНА, содержащего значительные количества примесей. По этой же причине данные, полученные в этой работе по тепловой структуре нельзя сравнивать с данными других авторов, полученными для АДНА, содержащего лишь негорючие примеси. Кроме того, при обсуждении зависимости скорости горения АДНА от давления в статье нет упоминания о нестабильности горения в диапазоне 20-100 атм, которая наблюдалась другими авторами [18]. В [18] сообщается, что добавка 0,2% парафина к АДНА чистотой 99,6% приводит к стабилизации скорости горения в диапазоне давлении 20-100 атм и существенному понижению показателя "n". Эти факты подтверждают сделанное выше предположение о наличии органических примесей в составе исходного АДНА в работе [17]. Используемая методика не позволяет определять состав продуктов сгорания АДНА непосредственно во время горения и при давлениях выше атмосферного. Непрямой анализ продуктов горения может влиять на истинный состав из-за протекания дополнительных реакций при размораживании пробы.

1.1.2. Структура пламени АДНА под действием лазерного излучения

Определение температуры и состава продуктов разложения АДНА, горящего под действием потока лучистой энергии, создаваемого CO_2 лазером, проводилось Феферольфом и Лицингером методом зондовой масс-спектрометрии и микротермопар [21, 22]. В работе использовались образцы АДНА плотностью 1,5 г/см³ диаметром 0,64 см и высотой 0,4÷0,9 см. Давление аргона в камере 0,1; 0,3; 1,0; 3,0 атм. Отбор газообразных продуктов разложения проводился с помощью микрозонда, соединенного с двухступенчатой системой напуска пробы в масс-спектрометр. Зонд представлял собой кварцевый конус с внутренним углом раствора 30^0 и диаметром входного отверстия 15-25 мкм. Диаметр кончика зонда ~0,75 мм. Анализ состава продуктов разложения проводился с помощью масс-спектрометра Extrel в диапазоне масс 1-500 а.е.м. со скоростью развертки 2000 а.е.м./сек. Энергия электронов 22 eV. Каждый раз перед экспериментом для получения количественных данных проводились калибровки по индивидуальным газам. Разложение (линейный пиролиз) образцов АДНА под действием лазерного излучения мощностью 50-300 Вт/см² при давлении 1 атм происходило с постоянной скоростью без образования светящегося пламени. При наблюдении через систему линз с 12-кратным увеличением на поверхности расплавленного слоя были обнаружены пузырьки. При

уменьшении теплового потока наблюдалось увеличение толщины расплавленного слоя с последующим интенсивным газовыделением и образованием дыма в камере. В области микрозонда, помещенного в продукты горения, при давлении 3 атм наблюдалось нестабильное светящееся пламя. Увеличение температуры от 850 K до 1250 K было обнаружено при увеличении расстояния от поверхности горения от 1,5 до 3 мм. Видеосъемка показала существование частиц в газовой фазе до светящейся зоны и их отсутствие после неё. Скорость линейного пиролиза АДНА под действием теплового потока 100 Вт/см² составляла – 5,7 мм/с и 11,0 мм/с при давлении 1 и 3 атм соответственно. Температурые измерения Pt-PtRh(13%) термопарами (диаметр спая 25 мкм) показали, что температура поверхности АДНА при давлении 1 атм составляят 570-580 K, при этом температура продуктов разложения на расстоянии 0,8 мм равна 700 K и медленно увеличивается до ~750 K с ростом расстояния до 2,5 мм и не зависит от величины теплового потока (50 и 300 Вт/см²). Состав продуктов пиролиза АДНА на расстояния 0,4-2 мм от поверхности горения при дополнительном тепловом потоке 100 Вт/см²не изменялся и содержал следующие газообразные и конденсированные вещества в следующих пропорциях (на моль АДНА):

0,30N₂O+0,30H₂O+0,14N₂+0,086NO₂+0,035NH₃+0,009NO+0.13NH₄NO₃.

Нитрат аммония введен в этот состав по аналогии с результатами, полученными Бриллом [23], для выполнения материального баланса. Состав продуктов разложения АДНА вблизи поверхности горения до начала святящейся зоны не изменился при переходе от 1 к 3 атм. В зоне светящегося пламени на расстоянии больше 6 мм от поверхности горения состав продуктов изменился и стал следующим:

0,20N₂O+0,42H₂O+0,15N₂+0,04NO₂+0,01NH₃+0,18NO.

В работе предполагаются два механизма разложения АДНА при давлении 1 и 3 атм.

Массивный разогретый кончик кварцевого зонда (диаметр ~0,75 мм) может поджигать продукты пиролиза и тем самым способствовать возникновению светящейся зоны при давлении 3 атм и приводить к изменению структуры пламени и состава конечных продуктов горения. И наоборот, при пробоотборе вблизи поверхности на расстоянии от 0,4 до 2 мм при давлении 1 атм массивный зонд охлаждает продукты разложения, содержащие газообразные HNO₃ и NH₃, и тем самым может способствовать образованию частиц нитрата аммония.

1.1.3. Тепловая структура пламени АДНА

Наиболее тщательно и подробно тепловая структура пламени АДНА исследовалась с помощью микротермопарных методик в широком диапазоне давлений 0.4, 0.6, 1, 5, 10, 20, 40 и

60 атм в [18, 19, 24]. В работах были использованы ленточные WRe термопары толщиной 7 мкм и Pt-PtRh(10%) термопары, изготовленные из проволоки диаметром 10-25 мкм. Для измерения температуры поверхности в работах [19, 24] применялись WRe термопары 2-7 мкм. Температура поверхности играет важную роль при выборе граничных условий в моделировании структуры пламени и при расчете скорости горения. Зависимость температуры поверхности от давления (P, атм) приведена ниже в Таблице 2.

Таблица 2

Зависимость температуры поверхности горения (T_п, °C) АДНА в зависимости от давления (атм)

Автор	0.4	0.6	1	5	10	20	30	40	60
Зенин и др.[19]			280	340	345	355	362*	368*	378*
Фогельзанг и др.[18]			320-335	380-400					
Струнин и др.[17]			287			427			442
Синдицкий и др. [24]	285±10	320±14	329±6	390±10	463±25 ^a	475±25 ^b			

*-оценка [19]; ^а-11 атм; ^b-21 атм

Термопарные измерения температурного профиля в пламени показали существование сложной структуры пламени АДНА при давлениях от 1 до 40 атм. Анализ тепловой структуры пламени позволил выделить три основные зоны. В первой наиболее узкой (0,3÷1 мм при 5 атм) зоне, прилегающей к поверхности горения, температура растет до 500-600°С. В следующей (второй) более широкой (7÷11 мм при 5 атм) температура растет до 1000÷1100°С. В третьей зоне, наблюдаемой при 40 атм, температура возрастает до 1700°С. При давлении 60 атм на расстоянии 3 мм достигается температура 1800°С [19], соответствующая термодинамически равновесному значению [20]. В Таблице 3 приведены зарегистрированные температурные зоны, соответствующие каждой зоне температурные диапазоны и ширины зон (L) в зависимости от давления.

Термопарная методика наиболее развита авторами этих работ и результаты должны быть сопоставимы между собой. Однако наблюдается различие по структуре пламени АДНА. Ширина первой зоны при давлении 5 атм по данным представленным в Таблице 3 отличается в 3 раза, а температура на ~120 К. Ширина второй зоны при давлении 5 атм отличается в ~1,5 раза, а температура на 100 К.

Номер	Давление	No constant	Температурный	Ширина зоны,	
зоны	Р ,атм	л⁰ ссылки	диапазон, ⁰ С	L , мм	
1	5	[19]	340(T _п)-650	1	
1	5	[18, 24]	380-530	0.3	
	5	[19]	700-1000	7	
2	5	[18, 24]	530-1100	11	
	40	[19]	800-1100	0.9	
	40	[18, 24]	700-1100	0.75	
3	40	[19]	1000-1700	2	

Таблица 3

Характеристика зоны пламени АДНА при различных давлениях.

Вторая зона оторвана от поверхности горения и имеет ярко выраженный индукционный характер. Основными причинами наблюдающихся разногласий у разных авторов может быть использование образцов разного диаметра и плотности (Ø4 или 7 мм, 1,75г/см³ в работе [18]; 8×8 мм, 1,6г/см³ в работе [19]), использование АДНА разной чистоты, наличие различных примесей. Так, например, в работах [18, 24] основной примесью в количестве 0,4% является нитрат аммония. В работе [19] отсутствует информация о чистоте АДНА и примесях.

Близкие данные к опубликованным в литературе скоростям горения АДНА при различных давлениях и результаты температурных измерений в волне горения представлены в работе [25].

1.1.4. Скорость горения АДНА

Скорость горения энергетического материала является важной интегральной характеристикой, которой можно пользоваться для сравнения результатов разных авторов. Зависимость скорости горения АДНА от давления, полученная в работах разных авторов, приведена на Рисунке 1. Данные исследователей воспроизводятся в пределах ошибки измерения. Наиболее подробно и в широком диапазоне давлений (от 2 до 360 атм) эти исследования были проведены в работах [18, 26].

В диапазоне давлений от 20 до 100 атм зарегистрирована область нестабильного горения образцов АДНА. Например, значение скорости горения образцов, изготовленных из дважды перекристаллизованного АДНА, при давлении 60 атм колеблется от 26 до 54 мм/с. В этом же диапазоне не наблюдалось горение одиночных кристаллов размером (0,3-0,5)×(2-3)×(10-15) мм. Полученные зависимости скорости горения (r_b, мм/с) АДНА от давления (P, MPa) представлены

ниже: r_b=20,72×P^{0,604} [0,2-1,5 MPa] и r_b=8,50×P^{0,608} [10-36 MPa], при Р=0,1 MPa образцы не горели. В работе предложен механизм горения АДНА, где на первом этапе предполагается реакция, протекающая в конденсированной фазе:

АДНА(конд.) \rightarrow NH₄NO₃(конд.)+N₂O.

В работах [18, 24] предполагается, что вблизи поверхности горения существует аэрозольная зона, и присутствуют следующие продукты: АДНА(конд.), NH₄NO₃(конд.), NH₃, HNO₃, H₂O, N₂O, N₂, NO₂, NO. Температура поверхности горения определяется температурой диссоциации нитрата аммония, который образуется в реакционном слое. Также было получено, что тепловой поток из газовой фазы к поверхности очень мал. В предполагаемом авторами механизме горения АДНА во второй температурной зоне происходит полное окисление NH₃, а в третьей при окислении N₂O достигается термодинамически равновесная температура. Химический механизм носит предположительный характер и не подкреплен прямыми экспериментальными данными.



Рисунок 1. Зависимость скорости горения АДНА от давления
(□ - Фогельзанг и др.[18], ▼ - Вейсер и др. [27],
О – Зенин и др. [19], ▲ - Струнин и др. [17]).

1.1.5. Спектроскопические методы исследования структуры пламени АДНА.

В работе Парра и др. [28] была исследована структура пламени сэндвичей на основе АДНА методом лазерной индуцированной флюоресценции с тремя разными типами связки (парафин, глицидилазидный полимер, полибутадиеновый каучук с концевыми гидроксильными группами). Были получены профили концентраций радикалов CN, NH, OH, CH и зарегистрированы только некоторые продукты разложения чистого АДНА вблизи поверхности горения: NO и NO₂. Радикалы CN, NH были зарегистрированы вдали от поверхности горения в области горячего диффузионного пламени АДНА/связка и не наблюдались над поверхностью чистого АДНА.

К сожалению, метод не позволяет получить количественных данных о концентрации стабильных продуктов горения и исследовать структуру пламени чистого АДНА.

Исследование структуры пламени чистого АДНА и топлива АДНА/парафин проводилось при давлении 5-100 атм спектроскопическим методом также в работе Кельзенберга и др. [29]. Сжигание образцов размером 40×5×5 мм изучалось в камере высокого давления в атмосфере азота. Использование метода эмиссионной спектроскопии в видимой и ультрафиолетовой области спектра не позволило обнаружить атомы и молекулы в возбужденном состоянии в продуктах сгорания АДНА. Временное разрешение метода составляло 0,1 с/спектр. При скорости горения чистого АДНА 20-40 мм/с (в области высоких давлений) пространственное разрешение составляло 2-4 мм. Вблизи поверхности горения АДНА был зарегистрирован радикал NH. Анализ эмиссионных ИК-спектров позволил определить состав и температуру продуктов сгорания АДНА при давлении 50 атм. Температура составила 2200-2300 K, на расстоянии 2-4 MM OT поверхности а основными зарегистрированными продуктами горения вблизи поверхности были NO₂ и NO, вдали – NO и H₂O. Содержание NO оставалось постоянным на расстоянии более 15 мм от поверхности. Первым шагом при моделировании была использована реакция разложения АДНА на NH₃, N₂O и H₂O. Основными продуктами сгорания АДНА при высоком давлении являются N₂ и O₂, которые не детектируются использованной в [29] методикой. Недостатком работы является некорректное использование образцов малого диаметра (~5мм) при определении состава продуктов сгорания на большом расстоянии (до 18 мм) от поверхности горения. Зарегистрированное понижение температуры на расстоянии ~8 мм скорее всего связано с разбавлением холодным газом, в котором происходит сжигание. Данные содержат большую погрешность измерения, т.к. наблюдается несоответствие температуры и состава продуктов сгорания. Во-первых, температура продуктов сгорания превышает расчетную термодинамически равновесную температуру на 100÷200 К, а во-вторых, значительное количество NO свидетельствует о недостижении термодинамического равновесия.

1.1.7. Горение КС на основе АДНА

АДНА имеет более высокую теплоту образования в сравнении с перхлоратом аммония (ПХА), традиционно используемым окислителем в твердых ракетных топливах. Топлива на основе динитрамида аммония характеризуются более высокими значениями удельного импульса, по сравнению с топливами на основе ПХА [11, 30], что в дополнении с экологической безопасностью продуктов играет определяющую роль в их исследовании. Тем не менее, существует малое количество работ, в которых исследуются различные характеристики и механизм горения смесевых/слоевых систем на основе АДНА. В смеси с АДНА использовались следующие полимерные связующие: полибутадиеновый каучук (ПБК), глицидилазидный полимер (ГАП), парафин, поли (диэтиленгликоль - 4,8 - динитраза ундеконат) (ORP-2A) / нитроэфир, поликапролактон полимер (ПКП) / НЭ и полибутадиен [18, 28, 31-34].

Одной из фундаментальных задач, направленных на изучение механизма горения топлива, который обычно представляет собой смесь компонентов, является разработка модели горения, которая бы могла предсказывать характеристики горения твердых топлив в условиях, сложных для проведения эксперимента. Составляющей частью при построении модели горения смеси компонентов твердого топлива является химическая и тепловая структура пламени. В эксперименте в качестве модельного объекта твердого топлива используются слоевые системы, состоящие из слоев окислителя и горючего связующего. В работе [33] была исследована структура пламени слоевых систем на основе АДНА с активными и инертными связующими. Результаты показали слабое влияние диффузионных пламен на скорость горения топлива в диапазоне давлений 1 14 атм. Однако. В случае слоевых ОТ ДО систем АДНА/(АДНА/ПБК)/АДНА и АДНА/полибутадиен-акрилонитрил (ПБАН)/АДНА скорости горения увеличились в ~1,5 раза при увеличении давления с 15 до 70 атм (результаты исследований Эдварда Прайса, Технический Университет Джорджии, США). Эти результаты свидетельствуют о влиянии диффузионных пламен между окислителем (АДНА) и горючим (связующее) на скорость их горения.

В работе [33] была исследована структура пламени сэндвичей на основе АДНА методом PLIF (Planar Laser Induced Fluorescence – планарная лазерно-индуцированная флюоресценция) с разными типами связующего - парафин, ГАП, ПБК. Были измерены профили радикалов CN, NH, OH, CH и зарегистрированы некоторые продукты разложения чистого АДНА вблизи поверхности - NO и NO₂. Этот метод не позволяет детектировать такие важные соединения как N₂O, CO₂, H₂O и H₂, а также получать количественную информацию при высоких давлениях

(характерных для горения твердых топлив) из-за отсутствия информации о скорости тушения флуоресценции с достаточной точностью.

В настоящее время в литературе представлены единичные работы, в которых для низкого диапазона давлений определен состав продуктов сгорания АДНА. Состав продуктов сгорания АДНА (в мольных долях) при самоподдерживающемся горении и при горении под действием лазерного излучения представлены в Таблице 4.

Таблица 4

Состав продуктов сгорания АДНА (в мольных долях) при самоподдерживающемся горении и при горении под действием лазерного излучения

Ссылка	Р, атм	L, мм	NH ₄ NO ₃	N ₂ O	NO	NO ₂	H ₂ O	N ₂	N:H:O
[17]	0,66	-	0,11	0,09	0,23	0,09	0,31	0,18	1,08:1,06:1,14
	1*	-	0,13	0,30	0,01	0,09	0,30	0,14	1,24:1,12:1,18
[22]	3*	до 6	0,13	0,30	0,01	0,09	0,30	0,14	1,24:1,12:1,18
	3*	≥6	-	0,20	0,18	0,04	0,42	0,15	0,92:0,84:0,88

*- под действием дополнительного лазерного облучения

Эти данные зависят от условий эксперимента и отличаются по содержанию окислов азота NO и N_2O . Кроме того, отсутствуют данные о продуктах вблизи поверхности горения, т.к. в работе [17] представлен состав конечных продуктов, а в работе [22] проведено исследование горения под действием лазерного излучения с применением зондового отбора, который может искажать пробу, содержащую активные частицы.

Таким образом, если в случае горения чистого АДНА в литературе существует ряд физико-химических характеристик волны горения, которые могут быть использованы и проверены при построении модели горения, то в случае горения топлив на основе АДНА понимание химического механизма пока нет.

1.2. Горение октогена/гексогена и смесей на их основе с глицидилазидным полимером

1.2.1. Горение октогена (НМХ) при атмосферном давлении

Октоген (C₄H₈N₈O₈) является одним из представителей ЭМ из класса циклических нитраминов. Исследования структуры пламени энергетических материалов (ЭМ) играют очень

важную роль в решении фундаментальной научной проблемы, состоящей в построении модели горения конденсированного вещества.

Структура пламени октогена уже изучалась ранее с помощью различных методов [35-47], но до сих пор она изучена недостаточно хорошо. В частности, модельные представления о механизме горения октогена [48, 49] предполагают наличие паров октогена (HMX_v) в газовой фазе, однако, имеющиеся экспериментальные данные не могут подтвердить или опровергнуть их присутствие в пламени.

Многие исследователи указывают, что при давлении 1 атм октоген находится на пределе условий стабильного горения. Экспериментальные подтверждения нестабильного горения октогена при давлении 1 атм были получены в ряде работ с использованием различных методов [38, 40, 43, 50-52]. Этот факт значительно усложняет исследование данного объекта.

Исследование структуры пламени октогена методом зондовой молекулярно-пучковой масс-спектрометрии (МПМС) представлено в работах [35, 36]. Горение октогена при давлении аргона 1 атм было стабильным, т.к. колебаний интенсивностей пиков продуктов горения обнаружено не было. В работе были получены только профили интенсивностей массовых пиков основных продуктов горения 2, 18, 27, 28, 29, 30, 42, 44, 46 и 75, концентрации веществ определены не были. Ширина зоны, прилегающей к поверхности горения, где был зарегистрирован массовый пик 75 (характерный осколочный пик в масс-спектре паров октогена) составляла десятки микрон. Пик с т/е=42 был идентифицирован как молекулярный ион диазиридина (N₂CH₂). К сожалению, в работе из-за отсутствия визуального наблюдения и синхронизации момента касания зонда поверхности горения с масс-спектрометрическими измерениями не смогли отличить пары октогена в газовой фазе от жидкого октогена, засасывающегося в отборник и превращающегося в пары. Ширина зоны расходования формальдегида и двуокиси азота, идентифицированных по массовым пикам 29 (CH₂O) и 46 (NO₂), составляла ~ 0,6 мм, интенсивность массового пика 27 (HCN) в этом месте была максимальна и падала до нуля на расстоянии около 1,2 мм. Таким образом, было установлено, что в пламени октогена, как и в пламени гексогена, существует две зоны химических превращений. Следует отметить, что при понижении давления до 0,5 атм [37] методом МПМС по колебаниям интенсивностей пиков основных продуктов горения было показано, что горение октогена протекало нестабильно с пульсациями с частотой 1-10 Гц. Амплитуда колебаний интенсивностей пиков с m/e=27 (HCN) и m/e=30 (NO) была существенной и составляла 30-40 % от максимальной интенсивности пика.

Тепловая структура пламени октогена в широком диапазоне давлений (при различных начальных температурах) была исследована микротермопарным методом в работах [38-40, 52]. В работах [38, 39, 52] были использованы ленточные WRe(5%)-WRe(20%) термопары

толщиной 3-5 мкм, 2-7 мкм, 5-7 мкм, соответственно. Было показано, что на единичном температурном профиле в пламени октогена при давлениях 0,5-1 атм наблюдаются пульсации температуры до 200 К. Основной причиной пульсаций [38, 40] авторы считают образование внутри расплавленного слоя октогена пузырей размером 0,05-0,1 мм [53].

В работе [52] сделано предположение, что с одной стороны пульсации связаны с возникновением резонансных явлений в трубке (в которой располагался образец) при сгорании неоднородной смеси, с другой стороны, с несоответствием между скоростью химической реакции в газовой фазе с её энергетическими возможностями, не позволяющие задать нужную скорость газификации. В работе [52] также показано, что нестационарное горение образцов при атмосферном давлении наблюдается при использовании нефлегматизированного HMX с типичной примесью RDX (~5%). Образцы из технического HMX с примесью 3.5% органического флегматизатора горели устойчиво, а из перекристаллизованного HMX горят с затуханием.

Анализ единичных полученных температурных профилей показывает, что частота колебаний температуры в пламени в работах [38, 40] различна и близка к 15 Гц [38] вблизи поверхности горения (до 0,15 мм) и около 3,5-4 Гц [40] на расстоянии 0,2-0,7 мм от поверхности горения. Вычисленные значения тепловыделения в конденсированной фазе в работах [38-40] были отрицательными и составляли соответственно: -14 кал/г, -41 кал/г, -4,5 кал/г. Стоит отметить, что в этих работах не учитывался фазовый переход октогена из β- в δмодификацию. Видно, что при прочих близких параметрах значения тепловыделения, рассчитанные в работах [39, 40], отличаются существенно. Это связано с тем, что тепловыделение в конденсированной фазе за счет химических реакций, рассчитанное по уравнению теплового баланса на поверхности горения, является суммой положительных и отрицательных величин. Разница в тепловых потоках из газовой фазы за счет излучения (30 кал/г [39], 7кал/г [40]) и в температурных градиентах вблизи поверхности (7×10⁴ К/см [39] и 8×10⁴ К/с [40]), которые входят в уравнение теплового баланса, приводит к существенным отличиям при расчете тепловыделения в к-фазе. В работе [39] приведена формула для оценки доли разложившегося октогена в конденсированной фазе с использованием величины тепловыделения в к-фазе. Согласно этой формуле тепловыделение в к-фазе при фиксированном давлении определяется долей тепла от максимально возможного тепловыделения (при высоких давлениях), которая пропорциональна доле разложившегося октогена (η), с учетом тепла, затраченного на испарение неразложившегося октогена (1-η). Таким образом, в предлагаемой оценке доли разложившихся паров заложено предположение, что реакция разложения октогена в к-фазе не изменяется с ростом давления. Это может быть основной из причин погрешности оценки доли разложившихся паров. Доля октогена, разложившегося в к-фазе, по этой оценке

из-за различных значений тепловыделения при давлении 1 атм и максимального тепловыделения при 500 атм (-41кал/г, 160 кал/г [39]; -4,5 кал/г, 230 кал/г [40]) составляет 0,17 и 0,26 соответственно. Таким образом, в газовой фазе вблизи поверхности горения доля паров октогена в составе продуктов газификации может быть оценена как 0,83 и 0,74, соответственно.

В работе [52] было показано, что до 100 атм тепловыделение в к-фазе обеспечивает затраты тепла на прогрев НМХ до температуры поверхности. На основании этого был предложен к-фазный механизм горения НМХ, основанный на ведущей роли реакции распада НМХ в расплаве при температуре поверхности. Также было показано, что глубина разложения НМХ в к-фазе при атмосферном давлении составляет около 70%, а лишь 30% НМХ выходит в газовую фазу в виде паров. Испарение НМХ с поверхности горения осуществляется за счет подвода тепла из газовой фазы.

О нестабильном характере горения октогена по видеоизображению формы пламени октогена в диапазоне давлений выше атмосферного (1,8-3 атм) сообщается в работе [41]. Тепловая структура пламени при атмосферном давлении не исследовалась. Температура в конденсированном слое октогена, определенная как «температура разложения», при давлении (~ 0,15 МПа) была равна ~ 700 К. Это значение немного ниже температуры поверхности (согласно схематичному температурному профилю, приведенному в статье [41]).

Близкие данные по температуре поверхности октогена (с добавкой 3% парафина) при давлении 1 атм, равной 690 К, приведены в работе [48]. При давлении 0,7 атм [54] на температурном профиле наблюдались пульсации амплитудой ~ 100 градусов и частотой ~ 0,5 Гц, что свидетельствует о нестабильности горения октогена при этом давлении. В работе были использованы Pt-PtRh круглые термопары диаметром 2,5 и 25 мкм. Скорость горения октогена с добавкой 3% парафина при давлении 1 атм была равна 0,3 мм/с.

В работах [50, 51] с помощью датчика реактивной силы было показано, что октоген с добавкой 0,5% мелкодисперсных углеродистых частиц способен гореть в ярко выраженном автоколебательном режиме не только при 0,5 атм, но также и при давлении 1 атм. Частота колебаний при начальной температуре образца 20 °C составляла 4,5-6 Гц и близка к данным работы [40]. Зажигание образцов производилось лучистым потоком от лазера. Результаты работы [50] свидетельствуют о наличии автоколебательного режима горения, связанного с изменением сигнала реактивной силы. В работе [50] с использованием эффективного параметра чувствительности стационарной скорости горения (β) проведена оценка параметра k, который оказался меньше 1 (~ 0,6), т.е. согласно теории, колебания скорости должны отсутствовать. Это находится в противоречии с наблюдаемыми автоколебаниями сигнала реактивной силы. Авторы предполагают, что полученное несоответствие теории и эксперимента связано с

30

некорректным использованием усредненных параметров горения при автоколебательном типе горения.

В работе [10] собраны данные по физическим параметрам волны горения нитраминов, в том числе октогена, в широком диапазоне давлений. Авторы работы предполагают, что на скорость горения оказывают влияние такие факторы как степень чистоты октогена (наличие примесей), пористость (давление прессования), диаметр образцов, состав окружающей среды и многие другие параметры.

В работе [42] приведен единичный температурный профиль, полученный с использованием ленточных WRe(5%)-WRe(20%) термопар толщиной 5-7 мкм, в пламени октогена при давлении азота 1 атм, на котором отсутствуют заметные пульсации температуры. Можно предположить, что горение было стабильным.

Как видно из Таблицы 5 в большинстве случаев при давлении 1 атм наблюдался нестабильный характер горения октогена.

Метод	T _s , K	T _f , K	Наличие пульсаций	г _ь , мм/с	ρ, г/см ³	Газ	Форма и размер образцов, мм	Чистота
МПМС [35, 36]	-	-	Нет	0,45	1,76	Ar	Цилиндрические Ø=10	Не указана
Микротермопар ный [38]	633	1873 или 2173	Дa	0,35	1,7	N_2	Прямоугольные длина -12, ширина - 7 высота - 5	Не указана
Микротермопар ный [39]	593 ±32	2393	-	0,41	1,7	N_2	Прямоугольные 15×15×10	Не указана
Микротермопар ный [40]	585	2393	Да	0,41	1,7	N_2	Прямоугольные 15×15×10	> 99%
Анализ сигнала реактивной силы [50, 51]	-	-	Дa	0,58; 0,65 ±0,05	1,81	N_2	Цилиндрические длина 6-8 Ø= 8,10,16	Не указана +0,5% сажи
Микротермо- парный [42]	687 ±18	2353	Нет	0,20- 0,32	1,72	N ₂	Цилиндрические ∅=7	Не указана
Оптическая спектроскопия [43, 45]	-	2900	Дa	-	1,83	-	Цилиндрические Ø=9,5	Не указана

Таблица 5 - Характер (наличие пульсаций) и характеристики горения образцов октогена при давлении 1 атм

"-" - не указано в статье

Т.к. чистота октогена во всех работах, кроме [40], не приводится, то объяснить различный характер горения октогена с этой точки зрения не представляется возможным.

В ряде работ исследование структуры пламени октогена при давлении 1 атм проводилось под действием излучения CO₂-лазера [43, 44].

В работе [44] методом микрозондовой масс-спектрометрии была исследована структура пламени октогена под действием лазерного излучения. В работе были измерены профили концентраций 10 основных компонентов - H₂, H₂O, CH₂O, HCN, NO₂, N₂O, N₂, CO, CO₂, NO. Было показано, что CO₂ отсутствует вблизи поверхности горения. Пары октогена зарегистрированы не были. Кроме того, вблизи поверхности горения были зарегистрированы в малых количествах HNCO, H₂NCHO, HONO, C₃H₃N₃ (триазин, MW=81 г/моль). Фронт высокотемпературной зоны пламени октогена, определяемый по профилю концентрации CN, аналогично данным работы [45] имел ярко выраженную куполообразную форму с протяженной темной зоной по центральной оси образца. Ширина темной зоны при атмосферном давлении значительна и составляет ~ 4,2 мм [46]. Горение октогена [43] при давлении 1 атм без действия лазерного излучения становится нестабильным, а вблизи поверхности горения наблюдаются аэрозольные частицы, присутствие которых не позволило измерить концентрацию NO. Максимальные значения мольной доли H₂CO и NO₂, определенные вблизи поверхности горения. Он около 0,036.

Конечная температура пламени октогена при горении В воздухе при самоподдерживающемся горении была измерена оптическим методом по спектру поглощения CN и была равна 2900 К [45]. Точность этого значения не обсуждается. Максимальное значение измеренной мольной доли NO – 0,22. Ширина зоны пламени при давлении ~ 0,9 атм, определенная по расстоянию от поверхности горения до максимального значения интенсивности пика CN, равна ~ 2 мм. Температура пламени на расстоянии 6 мм от поверхности горения октогена при горении октогена под действием лазерного излучения была измерена по спектру поглощения ОН с хорошей точностью и составила 2772 ± 35 К. Адиабатическая расчетная температура при 1 атм – 2922 К.

Однако данные по структуре пламени энергетических материалов при горении под действием лазерного излучения и без него отличаются и поэтому данные, полученные из экспериментов по горению ЭМ при горении под действием лазерного излучения некорректно применять при создании модели самоподдерживающегося горения.

Состав продуктов термического разложения октогена в атмосфере аргона (при 673 К) и в воздухе (при 623 К) при атмосферном давлении был определен методом Фурье-спектроскопии в комбинации с быстрым нагревом [55]. Всего было зарегистрировано 10 продуктов (CO, CO₂, NO, NO₂, N₂O, HCN, CH₂O, H₂O, HNCO, HONO). Состав продуктов разложения слабо зависел от состава окружающей среды. Азот и водород этим методом не измерялись. Метод Фурье-спектроскопии в комбинации с быстрым нагревом энергетических материалов до температуры поверхности горения, по мнению автора [55, 56], позволяет оценить продукты газификации в

волне горения при температуре поверхности. Однако он не позволяет получить данные по кинетике разложения.

Состав конечных продуктов горения порошка октогена (~ 1 г) при атмосферном давлении был определен масс-спектрометрическим методом в работе [57]. Всего было зарегистрировано 7 веществ: N₂, CO, CO₂, H₂, NO, N₂O, HCN. Мольная доля трех последних была менее 0,01. Концентрация воды в экспериментах не измерялась, а рассчитывалась на основе материального баланса. Степень разложения октогена - 97,8%. Максимальное отклонение из всех элементов было по водороду и составляло 5%.

Таким образом, в литературе существуют противоречивые мнения о характере горения октогена при атмосферном давлении (стационарное или автоколебательное), а также наблюдается значительный разброс данных по скорости горения (от 0,2 до 0,65 мм/с), температуре поверхности (от 585 К до 687 К) и конечном значении температуры (от ~ 1873 К до ~ 2900 К).

В работе [58] обсуждается использование различных экспериментальных методик для исследования механизма горения октогена. Основной упор сделан на обоснование применимости микротермопарной методики в широком диапазоне давлений. Также, на примере гексогена и октогена, показано разумное совпадение размеров зон реакций при атмосферном давлении, полученных термопарным и масс-спектрометрическим методами, что, по мнению автора статьи, позволяет связать разные части зоны тепловыделения в газовой фазе с определенной группой газофазных реакций. В работе [58] есть ссылка на работу диссертанта 2008 г. [59], но подробно описаны результаты, полученные по структуре пламени в работе 1988 г [36]. В работе диссертанта, опубликованной в ФГВ в 2008 г. [59], представлены более полные данные по структуре пламени HMX. Это связано с тем, что была использована система синхронизации момента контакта зонда с поверхностью образца (видео регистрация) и временной зависимостью масс-спектрометрических измерений. Таким образом, место отбора пробы вблизи поверхности определялось с точностью 30-50 мкм (при общей ширине зоны пламени RDX ~1 мм), а не 100 мкм как указывается в [58]. Кроме того, методом МПМС были проведены калибровки по парам НМХ и определена их концентрация в пламени вблизи поверхности горения при атмосферном давлении. Это очень важный результат, причем полученный прямыми измерениями, но он трактуется в работе [58] лишь как качественное совпадение и не сравнивается количественно.

Следует отметить, что в литературе нет экспериментов, связанных с детектированием и измерением концентрации паров октогена в пламени вблизи поверхности горения, а также отсутствуют данные о химической структуре узкой зоны, прилегающей к поверхности горения.

1.2.2. Горение гексогена (RDX) при атмосферном давлении

Гексоген – это энергетический материал (ЭМ) из класса циклических нитраминов с брутто-формулой $C_3H_6N_6O_6$. Гексоген представляет собой монотопливо, способное к самоподдерживающемуся горению при атмосферном давлении. Гексоген, также как и октоген, имеет отрицательный кислородный баланс и высокую адиабатическую температуру пламени (~ 3000 K). Отрицательный кислородный баланс (нехватка кислорода для полного окисления продуктов сгорания) приводит к наличию в конечной зоне пламени горючих продуктов - СО и H_2 . Термодинамический расчет показывает, что основными конечными продуктами горения гексогена являются N_2 , CO, H_2O , H_2 и CO₂. Из-за высокой адиабатической температуры пламени в равновесных продуктах присутствует также большое количество радикалов (в основном H и OH).

Изучению характеристик горения гексогена посвящено большое количество экспериментальных и теоретических исследований. Экспериментальные исследования химической структуры пламени проводились при различных давлениях (от 0,2 до 2 атм) в условиях самоподдерживающегося горения и под действием лазерного излучения [36, 37, 43, 61, 62].

Для изучения химической структуры пламени гексогена использовались зондовая массспектрометрия [36, 37, 60, 61], а также спектроскопические методы [43, 62], такие как планарная лазерно-индуцированная флюоресценция (ПЛИФ) и спектроскопия поглощения в ультрафиолетовой и видимой области.

Экспериментальное изучение химической структуры пламени гексогена при самоподдерживающемся горении представляет собой непростую задачу. Это связано с высокой конечной температурой пламени, а также с достаточно узкой зоной пламени: при давлении 1 атм ширина зоны пламени гексогена составляет всего ~ 1 мм [36, 43]. При исследовании структуры пламени гексогена при давлении 0,5 атм [36, 60] было показано, что в высокотемпературной (светящейся) зоне пламени ключевыми веществами являются NO и HCN, а основной реакцией является реакция окисления HCN окисью азота. Постулируемая в ряде теоретических работ (например, в работе [63]) узкая низкотемпературная зона распада паров гексогена, прилегающая к поверхности горения, не могла быть разрешена с помощью использованного зонда. Однако, анализ полученных в [60] данные были использованы для развития и обоснования детальных механизмов химических реакций в пламени гексогена [8, 64-68].

Исследование структуры пламени гексогена при давлении 1 атм методом молекулярнопучковой масс-спектрометрии ранее проводилось в работах [36, 37]: были измерены профили интенсивностей массовых пиков 2, 18, 27, 28, 29, 30 и 44 в пламени. Однако, из данных по массспектрам концентрации реагирующих компонентов не были получены. Пары гексогена также не были зарегистрированы. При увеличении давления с 0,5 до 1 атм характер зависимостей интенсивностей одних и тех же массовых пиков от расстояния до поверхности горения не изменился, а ширина зоны пламени уменьшилась в два раза.

При исследовании структуры пламени гексогена при горении под действием лазерного излучения [61] с помощью метода микрозондовой масс-спектрометрии при различных давлениях, были получены аналогичные результаты для высокотемпературной зоны пламени. Основными компонентами, обнаруженными в пламени гексогена при горении под действием лазерного излучения, были H₂, H₂O, HCN, CH₂O, N₂, CO, NO, N₂O, CO₂, NO₂. Пары гексогена в этой работе не были зарегистрированы.

В пламени гексогена спектроскопическими методами были измерены профили концентраций OH, NO, NH, CN [43, 62, 69, 70]. Профиль концентрации NO₂ был измерен только при горении под действием лазерного излучения [69, 70], в случае самоподдерживающегося горения пламя при атмосферном давлении было слишком узким для этого [43, 69]. СН₂О был обнаружен как при самоподдерживающемся горении, так и под действием лазерного излучения, однако в обоих случаях максимальное значение мольной доли CH₂O составляло менее 0,01 [43, 69, 70]. В работе [62] было показано, что концентрация радикала ОН в конечных продуктах пламени гексогена при самоподдерживающемся горении, измеренные при давлениях 1 и 2 атм, близки к равновесным концентрациям при этих условиях. Использование спектроскопических методов для изучения структуры пламени энергетических материалов позволило измерить профили концентраций ряда радикалов (играющих важную роль в распространении пламени), которые пока не удавалось зарегистрировать с помощью зондовой масс-спектрометрии. Таким образом, информация, получаемая с помощью разных методов, дополняет друг друга, что позволяет составить более полное представление о процессах, протекающих в пламени.

Результаты одного из первых подробных исследований тепловой структуры пламени гексогена приведены в работе [38]. В этой работе температурные профили в волне горения гексогена измерялись при различных давлениях (от 1 до 90 атм) в атмосфере азота с помощью ленточных WRe(5%)-WRe(20%) термопар толщиной 3-5 микрон. Однако, температурные



Рисунок 2. Тепловая структура пламени гексогена (литературные данные). Тонкая линия – данные работы [43], толстая линия – данные работы [38], треугольники – данные работы [62].

профили в этой работе представлены только до расстояния 0,3 мм от поверхности горения. Согласно данным работы [38] с ростом давления увеличивается конечная температура пламени, однако адиабатическая температура пламени не достигается даже при высоких давлениях. Температурный профиль в пламени гексогена при атмосферном давлении измерялся также в работах [43, 62]. В работе [43] тепловая структура пламени вблизи поверхности горения (до 0,3 мм от поверхности горения) изучалась с помощью тонких (5-микронных) Pt-PtRh термопар, а в высокотемпературной области – по спектрам радикала OH. Сравнение температурных профилей вблизи поверхности горения, полученных в работах [38, 43], показывает, что они согласуются с хорошей точностью (Рисунок 2).

Стоит отметить, что оба профиля характеризуются изломом, связанным с уменьшением температурного градиента (профиль из работы [38] на расстоянии ~ 0,1 мм, а профиль из работы [43] ~ 0,12 мм). Исследования тепловой структуры пламени гексогена в широком диапазоне давлений (0,5-300 атм) представлены в работе [40]. В отличие от работы [38] эти температурные профили не ограничены расстоянием 0,3 мм от поверхности горения. Сравнение данных работ [38, 40] по тепловой структуре пламени гексогена при давлении 1 атм показывает,
что температура поверхности составляет ~ 320°С, однако, градиент температуры вблизи поверхности горения увеличился на 25% (с 8·10⁶ К/м [38] до 10⁷ К/м [40]) и на 400 К (с 1973 до 2373 К соответственно) увеличилась конечная температура пламени. Такое сильное изменение значения конечной температуры, скорее всего, связано с тем, что из-за пульсирующего характера горения гексогена в инертной атмосфере при давлении 1 атм в работе [38] не удалось надежно измерить конечную температуру при этом давлении. Конечная температура в пламени гексогена при атмосферном давлении измерялась также в работах [43, 62, 71]. Для этого использовались как микротермопарная методика [71], так и спектроскопические методы [43, 62]. В работах [38, 40] не упоминается о сложностях измерения конечной температуры пламени гексогена с помощью микротермопар. Однако высокая конечная температура пламени гексогена значительно затрудняет проведение термопарных исследований. Максимальная температура, которая была зафиксирована в работе [71] с помощью 15-микронной WRe(5%)-WRe(20%) термопары при горении гексогена в азоте, составляет ~ 2273 К. Это значение, скорее всего, не является конечной температурой пламени, потому что время жизни таких термопар в пламени составляло всего 0,1-0,5 с (после этого термопара сгорала). Измерения температуры в пламени гексогена при атмосферном давлении (в атмосфере воздуха) [43, 62], проведенные с помощью спектроскопических методов (по спектрам радикала ОН) позволили зафиксировать более высокую конечную температуру пламени (Рисунок 2). Согласно данным работы [43] на расстоянии ~ 1,0 мм от поверхности горения температура в пламени гексогена составляет ~ 2500 К, которая затем увеличивается до ~ 2800 К на расстоянии ~ 3,5 мм. Данные по конечной температуре пламени гексогена при давлении 1 атм, полученные в работе [62] на расстоянии 1,5-2,5 мм от поверхности горения, характеризуются достаточно большим разбросом: большая часть точек лежит в диапазоне от 2700 до 3100 К со средним значением равным ~ 2860 К.

Скорость горения гексогена при атмосферном давлении по данным разных авторов лежит в диапазоне 0,23-0,51 мм/с: 0,23 [62], 0,30 [72], 0,35 [73], 0,45 [36], 0,5 [38] и 0,51 мм/с [70]. Такой разброс значений, по-видимому, обусловлен отличиями в исследуемых образцах гексогена, связанных с наличием примесей, различиями в плотности и диаметре образцов.

Следует отметить, что в литературе нет экспериментов, связанных с детектированием и измерением концентрации паров гексогена в пламени вблизи поверхности горения, а также отсутствуют данные о химической структуре узкой зоны, прилегающей к поверхности горения.

1.2.3. Горение смесей нитрамин/ГАП (глицидилазидный полимер)

Топлива на основе циклических нитраминов (гексоген, октоген) и глицидилазидного полимера (ГАП – представитель класса азидополимеров) имеют достаточно высокие значения удельного импульса, безопасны в обращении (в сравнении с топливами на основе перхлората и нитрата аммония), продукты сгорания экологически безопасны, а также не содержат в своем составе дыма/аэрозоля. Поэтому исследование данных топлив представляет значительный интерес и является относительно простым объектом для построения модели горения КС.

1.2.3.1 Скорость горения смесей нитрамин/ГАП

Перспективность применения смесей гексоген/ГАП в сравнении с традиционно используемым полибутадиеновым каучуком (ПБК) в топливных смесях связана с увеличением скорости в диапазоне давлений 40-100 атм, повышением удельного импульса, уменьшением температуры продуктов сгорания [74]. Барический показатель смесей гексоген/ГАП достаточно высок (~0.83), но незначительно меньше, чем у смесей на основе ПБК. Барический показатель скорости горения смесей октоген/ГАП [75, 76] близок к октогену (~0.85 в диапазоне давлений 5-100 атм) и больше чем у смесей октоген/ПБК [77], а абсолютное значение скорости горения [75].

1.2.3.2 Горение отвержденных смесей октоген/ГАП

В работе [75] приведены результаты исследования влияния катализаторов (цитрат свинца, сажа) на скорость горения смесей нитрамин/ГАП (80/20 масс.%). ГАП молекулярного веса ~2000 г/моль представлял собой вязкую жидкость с плотностью ~1,3 г/см³. Порошок октогена состоял из двух фракций: 70 % с диаметром частиц ~ 2 мкм и 30% с диаметром частиц ~ 20 мкм. Отвержденные смеси содержали 78,0% октогена, 19,4% ГАП, 2,0% цитрата свинца и 0,6% сажи. Сжигание образцов в диапазоне давлений 3,5-60 атм проводилось в атмосфере азота. В работе было показано, что только добавление составного катализатора не изменяет скорости горения индивидуальных компонентов смеси, а значительно увеличивает их скорость горения в области низких давлений. Анализ температурного профиля (термопара - Pt/Pt10%Rh, $\emptyset \sim 5,0$ и 12,5 мкм) позволил выделить двухстадийную тепловую структуру в газовой фазе в пламени окотоген/ГАП. Скоростная видеосъемка показала наличие темной индукционной зоны вблизи поверхности горения, шириной 0,95/0,27 мм при давлении 5/10 атм соответственно. Анализ температурных профилей показал, что добавление составного катализатора не изменило скорость суммарной реакции в индукционной зоне, но при этом скорость горения существенно увеличилась. Это позволило сделать вывод, что тепловой поток из зоны светящегося пламени

на поверхность горения не оказывает влияние на скорость горения смеси октоген/ГАП. В работе [75] было сделано предположение, что наблюдаемая двухстадийная структура пламени смеси октоген/ГАП (по аналогии с двухстадийной структурой пламени двухосновных топлив) обусловлена реакцией восстановления NO_2 до NO в первой индукционной зоне и реакцией восстановления NO до N_2 во второй реакционной зоне.

1.2.3.3. Тепловая структура смесей нитрамин/ГАП

Тепловая структура волны горения смесей нитрамин/ГАП (80/20) наиболее подробно исследована в работе [76]. Смеси октоген/ГАП ($\rho=1,52$ г/см³) и гексоген/ГАП ($\rho=1,51$ г/см³) состояли из ГАП с МW=2000 и бимодального порошка нитраминов (50/50 по массе) с размером частиц <50 мкм и 150-300 мкм. Чистота октогена и гексогена составляла 99%. В экспериментах были использованы образцы с диаметром 8-10 мм и длиной 20-30 мм, боковая поверхность которых была покрыта тонким слоем полимерного клея. Плотности топлив значительно меньше максимально возможных. Так, например, плотность топлива октоген/ГАП составляла 87% от $\rho_{\text{макс}}$, равной 1,74 г/см³. Кроме того, в элементном составе топлив отношение H/C равно 1,22, а должно быть не менее 1,9. Т.к. в работе не описана процедура изготовления топлив, то причины таких отличий не понятны. В работе также не указана энтальпия образования ГАП (важная характеристика), но приведены значения расчетной адиабатической температуры смесей равные 2776 К и 2787 К для октоген/ГАП, гексоген/ГАП, соответственно. Эксперименты проводились в атмосфере азота в диапазоне давлений 5-100 атм с различной начальной температурой образцов (-100, +20 и +90 °C). Углеродистый остаток на поверхности горения топлив не наблюдался. Стабильное горение образцов наблюдалось при давлении более 5 атм. Температурное распределение получалось в результате усреднения 10-12 профилей, полученных W/WRe и Pt/PtRh термопарами. При давлениях до 20 атм в газовой фазе были выделены две зоны пламени, которые сливались в одну при увеличении давления. Первая зона - низкотемпературная зона с температурой ~ 1000 °C, вторая зона - это зона пламени с конечной температурой 2000-2500 °С (в зависимости от начальных условий). Адиабатическое значение температуры пламени достигалось при давлениях 50-80 атм. Массовые скорости горения всех смесей увеличивались с увеличением давления и начальной температуры, а смеси с гексогеном имели немного большие значения массовой скорости, чем с октогеном. Измеренные значения температуры поверхности разных смесей были близки друг к другу и увеличивались от 330-335 °C до 492-500 °C при увеличении давления от 5 атм до 100 атм при T₀ $= 20 \,^{\circ}\mathrm{C}$.

Анализ температурных профилей показал, что теплоподвод из газовой фазы в конденсированную за счет теплопроводности мал из-за очень низких значений коэффициента теплопроводности в газовой фазе и уменьшался с увеличением давления. Тепловыделение в к-фазе увеличивалось при увеличении давления, т.е. увеличивалось с увеличением скорости горения. В работе были получены результаты, что скорость горения смесей нитрамин/ГАП определяется тепловыделением в к-фазе, слабо зависит от теплоподвода из приповерхностного слоя газовой фазы, а высокотемпературная зона волны горения не оказывает влияния на скорость горения. В работе [76] было показано, что процессы тепловыделения в конденсированной фазе контролируют скорость горения исследованных смесей нитрамин/ГАП.

1.2.3.4. Горение смесей нитрамин/ГАП под действием лазерного излучения

Исследование горения смесей нитрамин/ГАП (80/20 масс.%) под действием излучения CO₂-лазера при давлении 1 атм представлено в работе [78]. Т.к. образцы не горят самостоятельно при атмосферном давлении, то для поддержания горения топлив гексоген/ГАП и октоген/ГАП было использовано лазерное излучение. Кроме того, дополнительный теплоподвод к поверхности горения позволил проводить исследования при низких давлениях, при которых ширина зоны пламени достаточна для изучения её структуры. Необходимо отметить, что дополнительный тепловой поток из газовой фазы к поверхности топлив при горении, который является усложняющим фактором при построении модели, не позволяет их использовать для предсказания поведения топлив при самоподдерживающемся горении при высоких давлениях.

Смесь нитрамин (порошок, 75 мкм) с ГАП (темно-желтая жидкость, $\rho=1,3$ г/см³) представляла собой сильновязкую желеобразную массу, которая в результате длительного перемешивания становилась достаточно твердой. Эксперименты проводились в аргоне или азоте под действием лазерного излучения (100, 300, 400 Вт/см²) при давлении 1 атм.

Химическая структура пламени изучалась методом зондовой масс-спектрометрии (с применением кварцевого микрозонда) на базе тройного квадрупольного масс-спектрометра с мягкой ионизацией при энергии электронов 22 эВ. Тепловая структура пламени в газовой фазе исследовалась Pt/Pt-Rh и W3%Re/W25%Re термопарами Ø=25 мкм. Для визуализации процесса применялась видеосъемка.

При горении смеси гексоген/ГАП под действием лазерного излучения (100 и 300 Вт/см²) на поверхности образовывался волокнистый углеродистый остаток. На расстоянии ~4 мм и ~2 мм от поверхности горения в соответствии с увеличением мощности излучения при температуре ~ 2050 К регистрировалось светящееся пламя желто-красного цвета. В обоих

случаях наблюдалась протяженная индукционная зона с температурой ~ 1400-1500 К. Углеродистый остаток на поверхности затруднял проведение температурных измерений. Оценка температуры поверхности составила 650 К (при 100 Вт/см²) и 700 К (при 300 Вт/см²). Скорость горения была равна ~ 0,8 и 1,9 мм/сек соответственно. Всего было зарегистрировано 16 продуктов, основными среди которых были NO₂, N₂O, N₂, NO, HCN, H₂O, CH₂O, CO, NH₃. Концентрация воды (H₂O) слабо увеличивалась по всей зоне пламени, а количественно была близка содержанию H₂O, образовавшейся в конденсированной фазе. Образование CO, H₂O, N₂ происходит монотонно по всей зоне пламени в широкой индукционной зоне и коррелирует с зоной расходования CH₂O и NO. В конце индукционной зоны при формировании святящегося пламени происходит резкое расходование NO и HCN с образованием N₂ и CO. Узкая зона расходования NO₂ прилегает к поверхности горения. Продукты горения при дополнительном лазерном потоке ~100 Вт/см² были теми же, что и в случае чистого гексогена, но в них был зарегистрирован NH₃ (~3-5%), который связан с процессом горения ГАП, и низкая концентрация углекислого газа (CO₂). В продуктах горения концентрация N₂ и H₂CO была больше, чем в случае горения чистого гексогена.

При горении смеси октоген/ГАП под действием лазерного излучения ~100 Вт/см² со скоростью 1,1 мм/сек на расстоянии ~4 мм от поверхности горения наблюдалось широкое светящееся пламя с температурой ~2000 К. Химическая структуры пламени имеет две зоны химических реакций. В узкой зоне, прилегающей к поверхности горения (~0.5 мм) происходит расходование NO₂ и частично CH₂O с образованием NO и H₂O. В конце широкой индукционной зоны (~2.5 мм от поверхности горения) происходит полное расходование CH₂O, N₂O, NO и HCN с образованием CO, CO₂ и N₂. При горении топлива на поверхности наблюдался углеродистый остаток. При увеличении мощности лазерного излучения до 300 Вт/см² смесь октоген/ГАП горела со скоростью 2,4 мм/сек без образования светящегося пламени. Температура поверхности была измерена не точно и составила 700 К (при 100 Вт/см²) и 750 К (при 300 Вт/см²).

Анализ полученных результатов для всех топливных смесей, позволили авторам сделать вывод о доминирующей роле в газовой фазе химических реакций, характерных для нитраминов. Во всех случаях первая реакционная зона вблизи поверхности была связана с расходованием NO₂. Формальдегид, в сравнении с горением нитраминов, в этой зоне расходовался не полностью. Это связано с тем, что при разложении/горении ГАП у поверхности топливной смеси образуется дополнительное количество формальдегида. Мольная доля HCN оставалась постоянной в первой реакционной зоне и в темной зоне до начала вторичных реакций. Мольная доля H₂O слабо и монотонно увеличивалась в первой зоне и оставалась постоянной и второй зонах.

Как видно из Таблицы 6 при 100 Вт/см² добавление ГАП приводит к увеличению скорости горения нитраминов при атмосферном давлении: в случае гексоген/ГАП это увеличение существенно выше, чем для октоген/ГАП.

Таблица 6 - Скорость горения топлив нитрамин/ГАП под действием излучения CO₂-лазера (100 Вт/см²) при давлении 1 атм

	Гексоген	Октоген	Гексоген/ГАП	Октоген/ГАП
Скорость горения, мм/с	0,2	0,9	0,8	1,1

В общем, структура пламен смесей с большим содержанием циклических нитраминов определяется химией разложения нитраминов, тем не менее, азидополимеры оказывали на неё влияние. Добавление азидополимеров влияло на ширину первой реакционной зоны, но характер влияния был различным и слишком сложным, чтобы объяснить принципы их действия. В работе [78] был сделан вывод, что для понимания и объяснения наблюдаемых закономерностей необходимо построение модели горения с последующим анализом результатов численных расчетов.

Модели горения смесей нитрамин/ГАП [6, 7] не смогли предсказать характеристики их горения с удовлетворительной точностью. Модель горения топливной смеси [6] гексоген/ГАП описала температурный профиль топлива гексоген/ГАП, полученный в эксперименте [78], при горении под действием лазерного излучения (100 Вт/см²) при атмосферном давлении. Однако, химическая структура пламени, рассчитанная в работе [6], не приводится, но утверждается, что она согласуется с тенденциями, наблюдавшимися в эксперименте. В экспериментальной работе [78] отбор продуктов проводился с использованием микрозонда, что, скорее всего, является основной причиной, не позволившей зарегистрировать пары нитраминов в пламени смесей нитрамин/ГАП из-за их разложения или осаждения на внутренних стенках микрозонда. Необходимо заметить, что все модели предсказывают существование паров нитраминов вблизи поверхности горения топлив.

Таким образом, для улучшения и проверки достоверности моделей топливных смесей октоген/ГАП и гексоген/ГАП необходимо большее количество экспериментальных данных при различных условиях, и особенно по структуре пламени.

42

1.3. Термическое разложение - стадия процесса горения.

1.3.1. Термическое разложение - стадия процесса горения

Термическое разложение вещества является одной из стадий процесса горения [79]. При исследовании процессов горения энергетических материалов метод термического разложения очень часто используется как стартовый для определения состава продуктов и кинетики первичных стадий химических реакций в конденсированной фазе для моделирования дальнейших их превращений в пламени [79, 80]. Химические процессы в волне горения конденсированных систем (КС) имеют малые характерные времена, что существенно затрудняет исследование кинетики и механизма их термического разложения и химической структуры их пламен. От условий проведения эксперимента при термическом разложении КС (температура, давление, характер и скорость теплового воздействия) зависит, можно ли с большой или меньшей уверенностью полученные результаты распространять на процессы, происходящие при горении. Волна горения любого твердого топлива характеризуется переходом вещества из конденсированной фазы в газовую в очень узком слое, расположенном вблизи поверхности горения. Эта приповерхностная зона перехода конденсированной фазы в газовую имеет температурный градиент, в котором идут гетерогенные реакции, очень сложные для экспериментального исследования. Однако химические процессы, протекающие в этой области, играют важнейшую роль, т.к. определяют характеристики пламени.

1.3.2. АДНА. Метод "температурного скачка" - высокий темп нагрева

Совместное использование методов "температурного скачка" и FTIR-спектроскопии (Fourier Transform InfraRed-Spectroscopy), описанное в работе [23], позволяет определять продукты термического разложения веществ при температуре близкой к температуре поверхности горения вещества. Предполагается, что эти же продукты существуют вблизи поверхности при горении. Суть метода заключается в том, что тонкий слой вещества нагревается электрическим током до фиксированной температуры (250÷500 °C) со скоростью постоянной. 2000 град/сек, которая затем поддерживается Контроль температуры осуществляется автоматически с использованием персонального компьютера. Измерение величины протекающего тока через платиновую нить с нанесенным образцом по сравнению с чистой нитью позволяет определить тепловой эффект при разложении вещества. Такой высокий темп нагрева моделирует условия в волне горения. Образец топлива малой навески (около 2*10⁻ ⁴ г) помещается на платиновую нить, расположенную в кювете FTIR-спектрометра. ИК-спектры

поглощения образующихся продуктов в потоке аргона регистрируются через 0,1 с на расстоянии 3 мм от нити.

В работе [81] с использованием данного метода был определен состав продуктов разложения АДНА при давлении 1 атм и температуре 260°С. Основными первичными продуктами разложения АДНА через ~2,2 сек после нагрева навески являются HNO₃, NH₃ и N₂O в приблизительно одинаковых концентрациях и малые концентрации NO₂, NH₄NO₃ и H₂O. Наблюдаемый в кювете белый дым является аэрозолем нитрата аммония, вероятно образующимся при охлаждении продуктов разложения холодным обдувающим газом. Состав продуктов через 0,3 сек (т.е. ~2,5 сек после начала нагрева), измеренный по ИК-спектрам, сильно изменился и стал следующим: $12N_2O$:6NO₂:3AN:2NH₃:HNO₃:NO. Количество нитрата аммония определялось из условия материального баланса. Кроме того, методом массспектрометрии были определены количества H₂O и N₂, в приблизительно таком же количестве, как и N₂O и NO₂ соответственно. На основе полученных экспериментальных данных были предложены два пути расходования АДНА:

$$NH_4N(NO_2)_2 \rightarrow NH_3 + HNO_3 + N_2O \tag{1}$$

$$NH_4N(NO_2)_2 \rightarrow NH_3 + HN(NO_2)_2 \tag{2}$$

Эндотермическое разложение АДНА с низкой скоростью по пути (1) протекает при низкой температуре, а предполагаемый экзотермический путь (2) преобладает при высокой температуре.

Недостатком метода "температурного скачка" является возможное нарушение теплового контакта между образцом и подложкой при нагреве. При нарушении теплового контакта наблюдаемое в работе [81] изменение состава может быть связано с газофазными реакциями продуктов разложения, которые протекают в холодном окружающем газе-носителе. Кроме того, метод FTIR-спектроскопии не позволяет определять такие газы как N_2 , H_2 и O_2 . Наличие H_2O фиксируется, но количественно не определяется. Это может приводить к некорректному определению состава продуктов при заданной температуре. Также следует отметить, что предполагаемый процесс диссоциации АДНА на NH_3 и $HN(NO_2)_2$ в работе определен не был.

1.3.3. АДНА. Низкий темп нагрева

Большое количество работ посвящено исследованию разложения АДНА в условиях низкого темпа нагрева (~0,5÷20 град/мин). Исследователи обычно используют методы дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), термогравиметрии (ТГ), термогравиметрии с масс-спектрометрией (ТГ-МС), масс-спектрометрии (МС), жидкостной и газовой хроматографии (ЖХ и ГХ). Эти работы позволяют получить дополнительные сведения

о процессе разложения, такие как энергия активации, теплота разложения, константа скорости реакции разложения, температура начала разложения. Огромный интерес представляют предлагаемые в этих работах первичные стадии разложения АДНА в конденсированной фазе.

В работе [82] предполагается ионный механизм распада, который приводит к образованию NO₂ и N₂O в газовой фазе и нитрата аммония и мононитрамида аммония в конденсированной:

$$NH_4N(NO_2)_2 \rightarrow [NH_4^+ + NO_2 + NNO_2^-]_{\kappa-\phi_{a3a}} \rightarrow NO_2 + NH_4NNO_2$$

 $NH_4N(NO_2)_2 \rightarrow [NH_4^+ + N_2O + NO_3]_{\kappa-\varphi_{a3a}} \rightarrow N_2O + NH_4NO_3$

В работе [83] рассматривается три возможных пути разложения АДНА, два из которых совпадают с предложенными в механизме [81] и дополнительной реакции:

 $NH_4N(NO_2)_2 \rightarrow NH_4NO_3 + N_2O$

Полученные разными авторами [84, 85] некоторые физические и кинетические характеристики разложения АДНА при давлении 1 атм приведены ниже в Таблице 7 для температурного интервала до ~200⁰C.

	Вазовкии и пр	Побекке и лр [83]	Панжеле и пр	Окели и пр. [85]
	горі	ловекке и др.[85]	голт	Окели и др. [85]
		01.5		
Температура	92	91,5	90,9	
плавления, ⁰ С				
Температура начала	~130	126,8	~130	
разложения, ⁰ С				
Температура	175	159,29	1 ^{oro} -164,9	189
максимума		(0,5град/мин)	2 ^{ого} -191,8	(20град/мин)
разложения, ⁰ С			(7град/мин)	
Е _а , кДж/моль	125÷175		158	155
$\log(K_0), K_0(\operatorname{cek}^{-1})$			15,8	15,1
Теплота разложения,	240±40	255±12,5		211
кДж/моль				
Конечные продукты	N ₂ O, NO, NO ₂ ,	NH_4NO_3 , N_2O , H_2O ,	-	$N_2, N_2O,$
разложения	H ₂ O, NH ₃ ,	NH ₃ , NO, NO ₂ , N ₂ , O ₂		NH_4^+ , $N(NO_2)_2^-$, NO_3^- ,
	HONO, HNO ₃			нет NO ₂ следы NO
Метод анализа газов	MC	ИК, МС	-	ЖХ, ГХ, МС

Таблица 7- Физические и кинетические характеристики АДНА при давлении 1 атм

Кинетика термического разложения АДНА в твердой фазе при температуре 40-80 °С и в расплаве при температуре 95-120°С и выше исследовалась в работе [86] манометрическим методом в замкнутом сосуде. Состав газообразных продуктов реакции определялся хроматографическим методом. В работе было показано, что разложение АДНА в расплаве при температуре от 95 до 120 °С имеет ярко выраженный автокаталитический характер, причем катализаторами являются хорошо растворимые в АДНА - HNO₃ и NO₂. Разложение при температуре выше 120°С протекает по закону первого порядка с образованием N₂, N₂O и H₂O, а

скорость процесса не зависит от содержания нитрата аммония при её изменении от 0,3% до 10%.

В работе предложен механизм разложения АДНА, первыми этапами которого являются:

$$NH_4N(NO_2)_2 \rightarrow NH_4++NO_2+NNO_2-$$

 $NH_4N(NO_2)_2 \Leftrightarrow NH_3+HN(NO_2)_2$

1.3.4. АДНА. Молеклярный комплекс и термическое разложение продуктов сублимации

Впервые существование АДНА в газовой фазе в виде молекулярного комплекса обосновано в теоретической работе [87]. Исследование термохимии системы $NH_4^+N(NO_2)_2^-$ методом *ab initio MO* показало, что сублимация АДНА с образованием продуктов диссоциации $NH_3+HN(NO_2)_2$ и $NH_3+HON(O)NNO_2$ идет через образование двух молекулярных комплексов, $H_3N\bullet HN(NO_2)_2$ и $H_3N\bullet HON(O)NNO_2$, существование первого из которых наиболее выгодно. Рассчитанная теплота образования $\Delta H_1^0(0)$ молекулярного комплекса $H_3N\bullet HN(NO_2)_2$ (АДНА в газовой фазе) составила 3,2 ккал/моль. В работе [87] был предложен механизм разложения АДНА как сублимация с образованием газообразного АДНА в виде молекулярного комплекса и его последующая диссоциация:

АДНА \rightarrow [H₃N]•[HN(NO₂)₂] \rightarrow NH₃+HN(NO₂)₂

АДНА \rightarrow [H₃N]•[HON(O)NNO₂] \rightarrow NH₃+ HON(O)NNO₂

В работе [88] представлены результаты эксперимента и моделирования термического разложение АДНА в газовой фазе при давлении 10 тор и температурном диапазоне 373÷920 К. В работе использовался АДНА с содержанием нитрата аммония 1÷3%. Эксперименты проводились в двухтемпературном струевом реакторе. Ампула с веществом, нагретая до температуры 373 К в первом реакторе, служила источником газообразного АДНА, который потоком гелия переносился во второй реактор, температура которого варьировалась от 300 до 1000 К. Проба вводилась в квадрупольный масс-спектрометр (Extrel Model C50) в режиме молекулярного натекания. Было сделано предположение, что газообразный АДНА мгновенно диссоциирует с образованием аммиака и динитразовой кислоты, дальнейшие превращения которых происходят во втором реакторе. Начальная концентрация HN(NO₂)₂ при температуре 373 К приравнивалась мольной доле NH₃, при этом соотношение интенсивностей пиков было следующим: I_{17} : I_{30} : I_{44} : $I_{46} \approx 52$:48:9,5:100. В работе показано, что при распаде HN(NO₂)₂ в диапазоне от 500 до 900 К образуются N₂O, H₂O и N₂. Экспериментальные данные описываются предложенным механизмом разложения АДНА, который содержит 152 реакции, включая 9 основных реакций для термического разложения HN(NO₂)₂.

Другие результаты по составу продуктов разложению АДНА при давлении 10^{-7} тор и температуре 443 К получены в работе [89] методом FTIR-спектроскопии и масс-спектрометрии. В работе было найдено, что пиролиз АДНА при условиях проведения эксперимента не приводит к образованию NH₄NO₃ и NH₂NO₂ в качестве промежуточных продуктов, а гетерогенное разложение HN(NO₂)₂ идет с образованием N₂O и HNO₃. Масс-спектр продуктов десорбции/разложения NH₂NO₂ следующий I₆₂:I₄₆:I₂₈:I₃₀:I₁₈:I₄₄≈2,4:5,9:23,5:30,6:67:100.

Данные по масс-спектрам продуктов разложения АДНА, полученные в работах Парка и Росси сильно отличаются друг от друга и зависят от условий постановки эксперимента, что свидетельствует о сложности идентификации продуктов.

В работе [90] изучен состав продуктов термического разложения АДНА в широком диапазоне давлений (от 1 атм до 10⁻⁵ Па) и температур (160÷285°С). В работе было установлено, что термическое разложение протекает через стадию образования молекулярного комплекса (пары АДНА) с последующей его диссоциацией на аммиак и динитразовую кислоту и определена константа скорости реакции этого процесса. В отличие от других исследователей исследование продуктов разложения АДНА проводилось методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии, что позволило зарегистрировать пары АДНА и определить их масс-спектр.

1.3.5. Поликапролактон. Низкий темп нагрева

Поликапролактон (ПКЛ, Polycaprolactone - PCL) является широко распространенным биологически разлагаемым пластиком, который применяется для производства специальных полиуретанов с широким диапазоном прочностных характеристик, а также в области конструирования, т.к. характеризуется низкой температурой плавления (59-64 градусов). Этот полимер также может быть использован в качестве горючего компонента в твердых экологически чистых твердых топливах.

Термическое разложение ПКЛ с различными молекулярными весами исследовано в работах [91, 92]. В работе [92] методом ТГА показано, что при атмосферном давлении в азоте и скорости нагрева 10 К/мин разложение ПКЛ(10000) протекает по трех стадийному механизму. Анализ образующихся продуктов проводился методом FTIR спектроскопии. Согласно предложенному в работе механизму разложение ПКЛ с молекулярным весом 10000 на первой стадии при температуре 310 °C выделяется ε -капролактон, на второй стадии при температуре 420 °C - CO₂ и 5-гексеновая кислота, на третьей стадии при температуре 470 °C – CO₂, следы H₂O и метилпентаноат (CH₃-(CH₂)₃-CO-O-CH₃). При увеличении молекулярного веса ПКЛ с 10000 до 80000 температура начала разложения увеличилась с 250 до 360 °C, а также исчезла стадия, связанная с образованием капролактона. Разложение ПКЛ(10000) в окислительной

среде сопровождается сильным экзотермическим эффектом с образованием CO₂, CO, H₂O, при этом температура начала разложение осталась такой же, как в инертной атмосфере (250 °C).

Разложение 5 образцов ПКЛ с молекулярными весами от 2050 до 45850 исследовано в работе [91] методом ТГА соединенным с FT-IR и масс-спектрометром. Температура начала разложения ПКЛ(1800) составила 250 °С, а полное разложение ПКЛ в кислороде наблюдалось при ~400 °С. С увеличением молекулярного веса до 42450 температура начала разложения ПКЛ увеличивалась до 310 °С. В работе был получен масс-спектр мономера капролактона. Соотношение между самыми интенсивными массовыми пиками $I_{55}/I_{42}/I_{84}/I_{28}/I_{70}/I_{114}$ в процентах было следующее: 100/84/31/27/15/10. Также были получены кинетические параметры процесса разложения ПКЛ в изотермических условиях в инертной атмосфере при 200 °С. Было показано, что с ростом молекулярного веса значение константы скорости термического разложения уменьшается пропорционально обратной экспоненте. Согласно полученной аппроксимации константа скоростей разложения для ПКЛ(1800) больше в ~4 раза, чем для ПКЛ (10000). Рассчитанная энергия активации процесса разложения ПКЛ(22500) в инертной атмосфере составила ~92 кДж/моль, а в воздухе ~49 кДж/моль.

1.3.6. Гексоген/октоген. Низкий темп нагрева

В работах [93 - 97] исследовалось термическое разложение нитраминов гекосген/октоген при низких скоростях нагрева. Было показано, что разложение гексогена при низком давлении в газовой фазе происходит быстрее, чем в конденсированной фазе. Начальной стадией является выделение NO₂, который в последствии быстро исчезает в объеме сосуда.

Особый интерес представляет серия работ [98-100] в которых проведен анализ образующихся продуктов с помощью молекулярно-пучковой масс-спектрометрии с модуляцией пучка [101] с одновременным термогравиметрическим анализом. Разложение гексогена (~10 млг) происходило в ячейке с радиационным нагревом. Образующиеся продукты через отверстие ~25 мкм выходили в камеру ионизации масс-спектрометра. Используя аналоги гексогена, полученных с применением изотопов ²H, ¹³C, ¹⁵N, ¹⁸O было идентифицировано масс-спектрометрическим методом 12 соединений: H₂O, HCN, CO, CH₂O, NO, N₂O, NH₂CHO, NO₂, HONO, (CH₃)NHCHO, окси-s-триазин (OST) и 1-нитрозо-3,5-динирогексагидро-s-триазин (ONDNTA). Для всех соединений были измерены скорости образования отдельных газообразных продуктов в зависимости от времени. Было предложено 4 пути разложения гексогена (RDX) в жидкой фазе в диапазоне температур 200-215 °C. Анализ газовых продуктов при термическом разложении гексоген/октоген (RDX/HMX) [102] показал схожесть путей разложения с образованием газообразных продуктов, которые были зарегистрированы при

разложении нитраминов – N₂O, CH₂O, NO, H₂O, CH₃NHCHO, причем N₂O является первым образующимся газовым продуктом. Энергия активации, рассчитанная по экспериментальным данным в работе [102] для начальной стадии разложения октогена была равна 48 ккал/г и близка к энергии разрыва самой слабой связи N-N в его молекуле (47.5 ккал/г). Обычно экспериментальные значения энергии активации термического разложения КС в твердой фазе рассчитываются в предположении простых кинетических аппроксимаций реакции *n* порядка, что может приводить к некорректным результатам, т.к. в отличие, от газовой фазы разложение в к-фазе при протекании реакции может существенно зависеть от окружающей среды.

1.3.6. Гексоген/октоген. Высокий темп нагрева

Термическое разложение КС при высоких темпах нагрева, как говорилось раньше, можно использовать для получения первичных данных о продуктах горения вблизи поверхности, которые играют важную роль в построении механизма горения. Условно методы высокотемпературного пиролиза КС можно разбить на два основных способа нагрева вещества: лазером или горячей поверхностью.

Процесс горения октогена/гексогена под действием лазерного излучения в обзоре [79] рассматривается как термическое разложение под действием высокоскоростного нагрева.

В работах [103, 104] при импульсном однократном нагреве тонкого слоя гексогена, зажатого между двумя прозрачными для лазерного излучения пластинами при температуре жидкого азота методом FTIR спектроскопии было показано, что разрыв связи N-NO₂ является первым шагом при скоростном разложении гексогена.

В работе [105] методом UV-VIS спектроскопии с высоким разрешением по длине волны было также показано, что первичным актом распада молекулы гексогена является разрыв связи N-NO₂ с образованием NO₂. В пламени гексогена в диапазоне давлений от 1 до 20 атм не были зарегистрированы частицы CH и C₂. Исследование авторами пламен HCN/NO₂ и CH₂O/N₂O также показало отсутствие частицы CH, из чего авторы сделали вывод о протекании в пламени гексогена вышеупомянутых реакций. Вблизи поверхности горения гексогена при давлении 1 атм в пламени были зарегистрированы тождественные профили радикалов CN и NH, которые имеют максимум и падают до нуля при увеличении расстояния, при этом увеличивается концентрация радикала OH. К сожалению, в работе [105] все зависимости приведены от времени, и так как не указана скорость горения, то нельзя получить пространственное распределение по профилям концентраций веществ, которые обычно требуются в моделях.

Другой способ - нагрев платиновой подложки электрическим током позволяет исследовать процесс разложения КС при скоростях нагрева до 600 градусов/с [106]. Нагрев

49

производится до температуры, близкой к температуре поверхности при горении. В этом методе высокоскоростного пиролиза предполагается, что эти продукты являются продуктами, образующимися при стационарном горении КС (октоген/гексоген). Образующиеся продукты регистрируются методом FTIR спектроскопии [107] или методом Рамановской спектроскопии [108]. В результате на основании анализа экспериментальных результатов [109] были HMX/RDX предложены две глобальные реакции распада (октоген/гексоген) В конденсированной фазе: 1) $(4/3)(N_2O+CH_2O)$; 2) (4/3)(HONO+HCN). При таком механизме выделение тепла (44 ккал/моль) происходит по реакции: $CH_2O+NO_2 \rightarrow NO+CO+H_2O$.

Полученные глобальные реакции используются в моделях горения октоген/гексоген.

1.4. Моделирование структуры пламени КС

Создание модели горения, базирующейся на детальном механизме химических реакций в пламени, позволяет улучшить понимание механизма и химии горения.

В 1986 г. в США для расчета скорости горения и структуры пламени газовых и конденсированных систем была разработана компьютерная программа CHEMKIN/PREMIX [110], которая установила стандартную форму для решения уравнений сохранения вещества и энергии в одномерном потоке многокомпонентного газа с множеством элементарных реакций в газовой фазе. В настоящее время этой программой пользуются многие исследовательские коллективы во всем мире. В России также была разработана альтернативная программа [111] для моделирования структуры пламен КС. Набор химических элементарных реакций с участием всех компонентов пламени обычно называют детальным химическим механизмом.

За два десятилетия (1995-2015 г.) достигнут огромный прогресс в разработке механизмов химических реакций, развиты и успешно используются современные квантово-химические методы получения необходимых кинетических данных химических реакций (особенно первичных стадий), требующиеся для создания моделей. Основная цель моделей – описать имеющиеся в литературе данные процесса горения КС (скорость, структура пламени, полнота сгорания) и предсказать параметры горения КС при разных начальных условиях (температура, давление). Для развития новых и проверки существующих моделей горения КС, в основе которых детальный химический механизм, необходима обширная лежит база экспериментальных данных, включая химическую структуру пламени. Обзор современных модельных представлений о горении ЭМ представлен в работе [1]. Наибольшее развитие достигнуто в описании структуры пламени предварительно перемешанных газов, в которых учитывается взаимодействие всех компонентов, образующихся при горении типичного

твердого топлива. Большинство индивидуальных компонент, которые используются в твердых топливах, являются монотопливом.

В общем случае газовая фаза в пламени КС, являющаяся составной частью трехфазной модели горения, служит источником тепла, который наряду с тепловыделением в конденсированной фазе определяет процесс горения. В 1995 году был сделан анализ кинетических данных для химических стадий с участием газовых компонентов на основе атомов С, Н, N, O и представлен обзор [8]. Предложенные наборы химических реакций были в дальнейшем применены для газовой фазы при горении твердых компонентов. Так, например, был разработан кинетический механизм для гексогена, состоящий из 232 реакций для 45 веществ, который был базовым во многих других последующих работах. Т.к. большинство монотопив состоит из C, H, N, O элементов, то использование разработанного механизма для различных соединений делает построение модели горения КС в газовой фазе решаемой задачей. Для построения модели горения различных индивидуальных ЭМ необходимо базовый кинетический механизм дополнять уникальными начальными стадиями разложения этих веществ. Экспериментально эта задача решается путем тщательного исследования приповерхностной зоны в условиях горения, теоретически – эмпирические методы и современные квантово-химические методы расчетов. Все эти стадии являются чрезвычайно важными, т.к. определяют весь дальнейший ход и развитие детальной химической кинетики механизма.

Многие индивидуальные энергетические КС, в том числе октоген (НМХ), гексоген (RDX), динитрамид аммония (АДНА) являются взрывчатыми веществами. В обзоре [3] проанализированы работы по математическому моделированию молекулярной И надмолекулярной структур взрывчатых веществ, элементарных стадий и брутто-процессов их разложения. В работе [3] представлено более 10 работ за период 1997-2009, в которых квантово-химическими методами [DFT и *ab initio*] изучены начальные стадии разложения в газовой фазе ряда веществ, включая АДНА, гексоген и октоген. Согласно данным работы [112] АДНА может существовать в газовой фазе в виде молекулярного комплекса, а самой устойчивой структурой является [NH₃]*[HN(NO₂)₂]. В работе [113, 114] методами *ab initio* показано, что возможным механизмом разложения одного из продуктов распада АДНА - $HN(NO_2)_2$ или его изомера - является отрыв NO_2 .

Значительное количество публикаций по вопросам первичных актов распада энергетических КС показывает актуальность и сложность проводимых теоретических исследований.



Рисунок 3. Энергия активации реакции разложения гексогена (левый рисунок) и октогена (правый рисунок) в жидкой и газовой фазе [5] при разных температурах. Экспериментальные данные.

В работе [3] говорится, что константу первичного акта распада КС нельзя сравнивать со значениями, определенными методами формальной кинетики, В которых обычно рассматриваются брутто процессы (сумма последовательных/параллельных химических реакций). Кроме того, экспериментально определенные кинетические параметры имеют значительный разброс. Например, анализ разных литературных источников, представленный на Рисунке 3 из работы [5], показал, что энергия распада вторичных нитраминов в газовой фазе определена со значительным разбросом: для гексогена ~44 кДж/моль, для октогена ~90 кДж/моль. Такая неопределенность позволяет подобрать нужное экспериментальное значение энергии активации, совпадающее с теоретическим, но это не будет отражать точность расчета. Кроме того, распад ЭМ на начальном этапе может проходить по нескольким конкурирующим каналам с близкими скоростями. Хотя разброс является значительным, наблюдаются общие тенденции и повторяемость, полученная разными авторами. Так, например, разложение гексогена (при температуре 200 °C) в расплаве происходит в 4-10 раз медленнее, чем в газовой фазе. Большинство значений энергии активации разложения гексогена в расплаве находится в диапазоне 200÷210 кДж/моль, а в газовой фазе 125÷145 кДж/моль. В случае октогена данные по энергии активации в газовой фазе имеют значительный разброс, хотя большинство из них также меньше, чем в расплаве.

В обзоре [5] на основании представленных из литературы данных сделан вывод, что первой стадией распада гексогена и октогена при высоких температурах всегда является разрыв связи N-NO₂, за которым следуют разрыв кольца и распад образующихся частей. Используя современные квантово-химические методы расчета в работе [115] было получено, что из двух

близких путей (по энергии активации процесса) первичного акта распада октогена в сравнении с выделением HONO преобладает разрыв связи N-NO₂.

1.4.1. Моделирование структуры пламени АДНА

Детальные кинетические механизмы горения АДНА, описывающие экспериментальные данные предложены в ряде работ [2, 4, 116-118]. В работе [117] предложен кинетический механизм процесса горения АДНА при различных давлениях, описывающий экспериментальные данные автора диссертации. Однако в работе [117] не рассматривается кинетический механизм [118], представленный в диссертации и опубликованный на 6 лет ранее.

В работе [2] проводится сравнение экспериментальных результатов, представленных в данной диссертации, по химической и тепловой структуре пламени АДНА в газовой фазе при 6 атм [119] с результатами моделирования по детальному механизму. Экспериментальные данные по структуре пламени АДНА при различных давлениях (1, 3, 6 и 40 атм – результаты данной диссертации) в [2] рассматриваются как основа для улучшения модели горения. Детальный кинетический механизм горения АДНА с участием паров, разработанный в лаборатории [118], с использованием программы СНЕМКІN/PREMIX показал хорошее описание наших экспериментальных данных по химической и тепловой структуре пламени АДНА в широком диапазоне давлений. С ростом давления количество компонентов



Fig. 1. Schematic of combustion-wave structure of ADN monopropellant (not to scale).

Рисунок 4. Многофазная модель горения АДНА (зоны приведены без масштаба). Данные без изменений приведены из статьи [4] (P. Thakre, Yi Duan, V. Yang, "Modeling of ammonium dinitramide (ADN) monopropellant combustion with coupled condensed and gas phase kinetics', Combustion and Flame 161 (2014) 347–36)

уменьшается, а описание экспериментальных данных сохраняется.

В работе [4] представлена современная многофазная модель горения АДНА, которая представлена на Рисунке 4. Механизм химических превращений в газовой фазе совершенствовался и улучшался с использованием экспериментальных результатов по структуре пламени АДНА при различных давлениях, которые представлены в Главе 3 результатов данной диссертации. Численная модель, учитывающая ограниченность скоростей химических реакций в конденсированной и газовой фазе, основана на уравнениях сохранения массы и энергии.

Таблица 8 - Глобальные реакции разложения АДНА в к-фазе

Subsurface chemical	reactions and	rate	parameters.
---------------------	---------------	------	-------------

Reactions	Α	E (kcal/mol)
$\text{ADN}_{(\text{s})} \rightarrow 0.25 \text{NH}_3 + (5/6) \text{N}_2 \text{O} + 0.5 \text{NO}_2 + 1.25 \text{H}_2 \text{O} + (1/6) \text{NO} + 0.5 \text{N}_2 + (1/12) \text{HNO}_3 + (1/6) \text{AN}_{(\text{s})} + (1/6$	3.5e15 s ⁻¹	32
$AN_{(s)} \rightarrow (1/12)NH_3 + (5/24)N_2O + (1/8)NO_2 + (21/12)H_2O + (1/24)NO + (13/24)N_2 + 0.25HNO_3$	2,5e14 s ⁻¹	47.2
$ADN_{(s)} \iff ADN_{(g)}$	5.0e17 Pa	40
	5.1e21 Pa	37
	2.8e20 Pa	40
	2,5e23 Pa	40
	$\begin{array}{l} \mbox{Reactions} \\ \mbox{ADN}_{(s)} \rightarrow 0.25 \mbox{N}H_3 + (5/6) \mbox{N}_2 \mbox{O} + 0.5 \mbox{N}_2 \mbox{O} + (1/6) \mbox{NO} + 0.5 \mbox{N}_2 \mbox{O} + (1/2) \mbox{HNO}_3 \mbox{HNO}_3 \mbox{HNO}_3 \mbox{HNO}_2 \mbox{O} + (1/2) \mbox{HNO}_2 \mbox{HO} + (1/2) \mbox{HO} + (1$	$\begin{array}{ll} \mbox{Reactions} & \mbox{A} \\ \mbox{ADN}_{(s)} \rightarrow 0.25 N H_3 + (5/6) N_2 0 + 0.5 N O_2 + 1.25 H_2 0 + (1/6) N O_1 + 0.5 N_2 + (1/12) H N O_3 + (1/6) A N_{(s)} \\ \mbox{AN}_{(s)} \rightarrow (1/12) N H_3 + (5/24) N_2 0 + (1/8) N O_2 + (21/12) H_2 0 + (1/24) N O_1 + (13/24) N_2 + 0.25 H N O_3 \\ \mbox{ADN}_{(s)} \iff \mbox{ADN}_{(g)} & \mbox{5.1e21 Pa} \\ \mbox{5.1e21 Pa} \\ \mbox{2.8e20 Pa} \\ \mbox{2.5e23 Pa} \end{array}$

На основе анализа литературных данных в конденсированной фазе были рассмотрены три глобальные реакции разложения АДНА в к-фазе (Таблица 8 приведена без изменений из



Fig. 6. Predicted temperature and species mole fractions at 3 atm.

Рисунок 5. Моделирование многостадийной структуры пламени АДНА при давлении 3 атм. Данные без изменений приведены из статьи [4] (P. Thakre, Yi Duan, V. Yang, "Modeling of ammonium dinitramide (ADN) monopropellant combustion with coupled condensed and gas phase kinetics', Combustion and Flame 161 (2014) 347–362)

статьи [4]) с образованием NH₃, N₂O, NO₂, H₂O, NO, N₂, HNO₃, NH₄NO₃(тв.), пары АДНА и 165 реакций для 34 веществ в газовой фазе. Необходимо выделить реакцию R12, которая учитывает переход АДНА из к-фазы в газовую в виде паров.

В работе [4] описаны детальная структура пламени и характеристики горения АДНА. Оптимизированный газофазный кинетический механизм смог предсказать стадийность структуры пламени АДНА. В качестве примера на Рисунке 5 представлены результаты расчетов структуры пламени АДНА при давлении 3 атм. Формально можно выделить 4 зоны, в которых на различных расстояниях от поверхности горения последовательно протекают химические реакции. В первой зоне, прилегающей к поверхности горения, расходуются пары АДНА, во второй – NH₃, NO₂ и HNO₃, в третьей – N₂O, в четвертой – NO. Было получено хорошее совпадение между предсказанными и измеренными профилями температуры и мольных долей веществ при различных давлениях, а также по скорости горения и температуре поверхности в диапазоне 0.7-350 атм. Расчеты показали увеличение скорости горения в зависимости от давления, за исключением диапазона давлений 60-100 атм, которое в данной модели было описано при совместном рассмотрении конденсированной и газовой фазы. В этом диапазоне наблюдается явление неравномерности (нестабильности) процесса горения – уменьшение скорость горения при увеличении давления.

1.4.2. Модели пламени гексоген/октоген (RDX/HMX)

Моделирование процесса горения КС с использованием детального механизма химических реакций помогает определить главные ведущие стадии и понять возможность управлять процессом горения.

Т.к. гексоген и октоген относятся к одному классу циклических нитраминов и имеют близкие характеристики горения, то построив модель горения для одного из них, её можно быстро распространить на второй нитрамин. Из экспериментальных данных, существующих в литературе известно, что горение чистого октогена при атмосферном давлении имеет пульсирующих характер, что может существенно усложнить построение модели. Поэтому в первую очередь более подробно и детально будет рассмотрено построение модели стационарного процесса горения гексогена.

Модель, предложенная в работе [64], рассматривающая детальную кинетику химических реакций в пламени гексогена позволила описать только профили мольных долей веществ в высокотемпературной зоне пламени при давлении 0.5 атм. Ниже представлены наиболее важные реакции в высокотемпературной зоне пламени гексогена, выбранные из полного механизма.

$$\begin{array}{ll} HCN + OH = CN + H_2O, & CO_2 + H = OH + CO, \\ CN + NO = CO + N_2, & NH + OH = N + H_2O, \\ HCN + OH = NH_2 + CO, & NH + H = N + H_2, \\ NO_2 + H = NO + OH, & NH_2 + OH = H_2O + NH, \\ NO + N = N_2 + O, & OH + H_2 = H_2O + H, \\ NO + H + M = HNO + M, & NH_2 + NO = N_2H + OH, \\ 2HNO = H_2O + N_2O, & N_2H + NO = N_2H + OH, \\ H_2 + O = OH + H, & OH + N_2O = N_2 + HO_2, \\ CO_2 + M = CO + O + M, & HO_2 + NO = NO_2 + OH, \\ H_2O + O = 2OH, & NH + NO = N_2 + O + H. \end{array}$$

Более полный механизм химических реакций с учетом начальных реакций разложения паров гексогена был предложен в работе [120], затем дополнен, улучшен и представлен в работе [8]. Именно этот механизм реакций в газовой фазе использовался при создании моделей горения гексогена другими авторами [66, 68, 121]. В этих моделях использовался один и тот же подход выделения в волне горения гексогена 3-х областей: твердофазной, подповерхностной двухфазной (жидкость и газ) и газофазной. Расчеты в газовой фазе проводились программой PREMIX (из пакета CHEMKIN) с использованием незначительно измененного механизма химических реакций [8]. В твердой фазе химические реакции не рассматривались из-за низкой температуры и малых времен пребывания. Наибольшие отличия связаны с подходом к описанию подповерхностной двухфазной области. Двухфазная (подповерхностная) область начинается при температуре плавления гексогена (478 К). Т.к. гексоген плавится с разложением, то в моделях учитываются реакции разложения гексогена в жидкой фазе. Образующиеся при разложении газообразные продукты моделируются по-разному: в моделях [66, 121] рассматривается образование пузырьков и формирование двухфазной области известной как пенный слой, а в модели [68] считается, что эти газообразные продукты растворены в жидкости. Все три модели [66, 68, 121] описывают разложение гексогена в конденсированной фазе, основываясь на работе [122]. Во всех моделях учитывались два возможных пути разложения гексогена (RDX) в конденсированной фазе. В качестве первого пути разложения во всех моделях была выбрана реакция ("ж" - жидкость) :

$$RDX_{(k)} \rightarrow 3 CH_2O + 3 N_2O_2$$

В работах [68, 121] в качестве второго пути была выбрана реакция:

$$RDX_{(m)} \rightarrow 3 H_2CN + 3 NO_2,$$

а в работе [66]:

RDX
$$(\mathfrak{K}) \rightarrow 3$$
 HCN + 1.5 (NO₂ + NO + H₂O).

Модели [66, 68, 121] имеют еще ряд отличий, но, несмотря на это, дают близкие результаты по скорости горения и структуре пламени гексогена.

Моделирование химических процессов в конденсированной фазе является самым слабым местом этих моделей. Это связано с отсутствием достаточного количества надежных экспериментальных данных о кинетике и механизме реакций в конденсированной фазе в условиях, близких к условиям горения. Поэтому для описания химических процессов в конденсированной фазе используются брутто-уравнения реакции, основанные на результатах исследования термического разложения гексогена главным образом в условиях, далеких от условий горения. Причем чаще всего один или несколько кинетических параметров варьируются, чтобы добиться совпадения с экспериментальными данными по скорости горения. В работах [62, 123] была предложена альтернативная модель горения гексогена. В этой модели вместо того, чтобы рассматривать уравнения химических реакции в конденсированной фазе, предполагается состав продуктов этих реакций на поверхности горения. Проанализировав существующие на тот момент модели горения [66, 68, 120, 121], авторы работы [123] обнаружили, что согласно этим моделям большая часть гексогена испаряется, а не разлагается.

B. E. HOMAN ET AL.



Рисунок 6. Результаты моделирования структуры пламени RDX при давлении 1 атм [62, 66; 123]. Данные приводятся из статьи [62] без обработки. Ось х – расстояние от поверхности горения в микронах, ось У – концентрация продуктов в мольных долях. Также приведен профиль температуры в градусах К.

Поэтому в своей модели они предположили, что в конденсированной фазе нет никаких химических реакций, и весь гексоген испаряется, переходя в газовую фазу в виде паров. В этой модели также используется так называемый закон пиролиза, связывающий массовую скорость горения с температурой поверхности.

Для гексогена этот закон пиролиза был получен, основываясь на экспериментальных данных работы [38]. Механизм газофазных химических реакций, термодинамические и транспортные данные были взяты из модели [66]. В результате было получено, что скорость горения и структура пламени гексогена, рассчитанные с помощью моделей [62, 123] и [66], совпадают с очень хорошей точностью. На Рисунке 6 представлена структура пламени гексогена (RDX) при давлении 1 атм [62], состоящая из 11 основных компонентов, включая пары гексогена вблизи поверхности горения в концентрации ~0.2 мольной доли. Ширина зоны пламени около 1 мм. Результаты данной модели были опубликованы за 8 лет до экспериментальных результатов по структуре пламени гексогена при давлении 1 атм, опубликованных в журнале Физика горения и взрыва [197], которые были получены автором диссертации и представлены в результатах данной диссертации.

К сожалению, те же самые экспериментальные результаты диссертанта по структуре пламени гексогена при 1 атм, опубликованные в 2008 году [197], вышли практически



2126 W.R. Anderson, C.B. Conner / Proceedings of the Combustion Institute 32 (2009) 2123-2130

Fig. 3. Predicted temperature and species profiles at 0.5 atm. Left: Using CTM mechanism, Ref. [4]. Right: Using Y2 mechanism, Ref. [3].

Рисунок 7. Результаты моделирования структуры пламени гексогена при давлении 0.5 атм с использованием разных детальных химических механизмов: Chakraborty, Muller, Dasgupta, Goddart III, 2000, 2001 годы (Левый рисунок); Prosad, Yetter, Smooke 1997 (Правый рисунок). Рисунок взят из статьи [124] без изменений.

одновременно с работой [124] в 2009 году и не были использованы для проверки структуры пламени гексогена с использованием различных механизмов. В работе проводилось сравнение двух механизмов газофазных реакций, определяющих структуру пламени при давлении 0.5 атм, с экспериментальными результатами 1986 года [64], в которых не были идентифицированы пары гексогена.

Таким образом, в литературе существует много модельных представлений о физике и химии горения гексогена, но сравнение с наиболее полными экспериментальными данными по структуре пламени при давлении 1 атм, представленные в данной диссертации, выполнено не было.

На Рисунке 8 представлена схема современной модели самоподдерживающегося процесса горения гексогена. Эта же модель может быть использована для октогена (HMX). Т.к. гексоген и октоген имеют очень близкие характеристики горения, то на основе моделей горения гексогена сравнительно легко были созданы модели горения для октогена [49, 125].



M.W. Beckstead et al. / Progress in Energy and Combustion Science 33 (2007) 497-551

Рисунок 8. Схема (без учета масштаба) современной модели самоподдерживающегося процесса горения гексогена (RDX). Рисунок взят без изменений из статьи [2].

Для достижения лучшего согласия необходимо дальнейшее улучшение моделей, заключающееся в более точном описании процессов в конденсированной фазе, а также в уточнении некоторых констант скорости химических реакций в конденсированной и газовой фазах. А для этого необходимо большее количество экспериментальных данных как о структуре газофазного пламени (особенно вблизи поверхности горения), так и о процессах, протекающих в конденсированной фазе.

1.4.3. Модели горения смесей нитрамин/ГАП

Используя работоспособные модели горения гексогена и октогена [8, 49, 66, 68, 120, 121] и доступные механизмы разложения ГАП были созданы 3-х фазные модели горения смесевых топлив нитрамин/ГАП [6, 7], одна из которых для октоген/ГАП схематично представлена на Рисунке 9



Рисунок 9. Структура волны горения топлива октоген/ГАП (НМХ/ГАП) под действием лазерного излучения при давлении 1 атм. Схема представлена из статьи [7] без изменений.

В работах [6, 7] было рассмотрено горение модельных смесей нитрамин/ГАП под действием лазерного теплового потока. В волне горения было выделено три области: твердофазная, подповерхностная (многофазная) и газофазная. В твердой фазе нитрамин и ГАП представляют собой смесь порошка и вязкой жидкости, нагрев которой происходит за счет теплопроводности. Химические реакции в твердой фазе не протекают из-за низкой температуры и малых времен пребывания. Многофазная область под поверхностью горения начинается при температуре плавления нитрамина (478 К - гексоген, 558 К - октоген). При этих температурах в результате термического разложения нитрамина и ГАП в жидкой фазе происходит образование пузырьков и формирование многофазной области, которую обычно называют пенным слоем. Затем на границе раздела жидкости и газовых пузырьков в бесконечно тонком слое сразу за

пенным слоем происходит испарение нитрамина. Так как температура поверхности горения смеси ниже, чем температура поверхности горения ГАП, то полное разложение ГАП не происходит, что приводит к его выходу в газовую фазу в виде аэрозоля, окруженного продуктами разложения и парами нитрамина. В приповерхностной газовой зоне твердые частицы ГАП продолжают разлагаться, на поверхности горения смеси может оставаться значительное количество неразложившегося ГАП в виде углеродистого остатка. В газовой фазе происходят химические реакции окисления и достижение конечного состояния. В модели поверхность горения топлива определена как граница раздела между пенным слоем и газовой фазой. Топливные смеси считаются непрозрачными, поэтому поглощение внешнего лазерного теплового потока происходит в тонком слое на поверхности горения. В модели рассматривалось (1) протекание реакций термического разложения нитрамина и ГАП в пенном слое, (2) испарение и конденсация нитрамина, (3) реакции в пузырях между газообразными продуктами разложения. Разложение октогена/гексогена (HMX/RDX) в к-фазе описывалось двумя возможными путями, которые представлены ниже. 1-ый путь (R1) – экзотермическая реакция с образованием CH₂O и N₂O; 2-ой путь (R2) – эндотермическая реакция с образованием NO₂, HCN, H₂O и NO, которая инициируется разрывом связи N-NO₂. 1-ый путь разложения доминирует при низких скоростях нагрева, термическое разложение по 2-му пути при высоких скоростях нагрева ("ж" - жидкость).

 $HMX(RDX)_{(x)} \Longrightarrow 4(3) CH_2O + 4(3) N_2O(R1)$

 $HMX(RDX)_{(x)} \Longrightarrow 4(3) HCN + 2(1,5) (NO_2 + NO + H_2O) (R2)$

Наиболее важной из вторичных реакций в пенном слое является реакция между CH₂O и NO₂, в результате которой образуется CO, NO и H₂O.

$$CH_2O + NO_2 \Longrightarrow CO + NO + H_2O$$
 (R3)

Разложение ГАП56 (состоит из 56 мономеров) в модели было описано двумя стадиями. Первая стадия (важная) заключается в отрыве молекулярного азота от мономера (* - разложившийся ГАП56):

$$\Gamma A\Pi 56_{(m)} \rightarrow \Gamma A\Pi 56_{(m)}^* + 56 N_2$$

Брутто-реакции второй стадия разложения оставшегося ГАП* представлена ниже:

$$\begin{split} \Gamma A\Pi 56^*_{(x)} &\rightarrow 25,6 \text{ HCN} + 15,8 \text{ CO} + 14,4 \text{ NH}_3 + 17,8 \text{ CH}_2\text{O} + 16 \text{ CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O} + \\ &+ 6,4 \text{ C}_2\text{H}_3\text{CHO} + 1,5 \text{ C}_2\text{H}_4 + 8 \text{ CH}_3\text{CHNH} + 8 \text{ CH}_2\text{CHCHNH} + 14,6 \text{ C}_{(T)} \end{split}$$

Механизм химических реакций большинства продуктов разложения ГАП известен, а для альдегидов (CH₃CHO и C₂H₃CHO) и иминов (CH₃CHNH и CH₂CHCHNH) ограничен. В модели для этих соединений были предложены бимолекулярные реакции разложения с энергиями активации примерно равными разнице между энтальпиями продуктов и исходных веществ.

Согласно модели конденсированные вещества ГАП56_(ж), ГАП56^{*}_(ж) и С_(т) растворены в жидком нитрамине, а все другие вещества являются газообразными и существуют в пузырьках. В газовую фазу с поверхности горения выходят следующие вещества 1) пары нитрамина, 2) продукты разложения нитрамина и ГАП, 3) исходный ГАП. Полный кинетический механизм модели гексоген/ГАП содержал 71 вещество и 520 реакций, состоящий из 3 механизмов [горения гексогена (45 веществ, 232 реакции), разложения ГАП, механизм горения углеводородов (49 веществ, 279 реакций)]. В случае моделирования горения топлива октоген/ГАП итоговый механизм включал 4 механизма и состоял из 532 реакций для 74 веществ (4-ый дополнительный с участием H₂CNNO₂, H₂CNNO, H₂CNOO, H₂CNOO и H₂CNO

Расчет скоростей самоподдерживающегося горения октоген/ГАП более удовлетворительно совпадают с экспериментальными данными, чем для смеси гексоген/ГАП [76] (в расчете выше значения). Анализ расчетной структуры пламени топлив гексоген/ГАП и октоген/ГАП при давлении 1 атм под действием лазерного излучения позволил выделить 3 зоны пламени: 1) первичное пламя, 2) темная зона и 3) вторичное пламя. В приповерхностной зоне пламени топлив нитрамин/ГАП происходит расходование формальдегида и NO_2 аналогично пламени чистых нитраминов. Во второй темной индукционной зоне концентрация HCN, NO и H₂O практически не меняется, и нет роста температуры. В светящейся зоне пламени основной реакцией является реакция превращения HCN и NO в N_2 и CO. В зоне вторичного пламени было выделено три основных брутто реакции:

 $2 \text{ HCN} + 2 \text{ NO} \Rightarrow 2 \text{ CO} + 2 \text{ N}_2 + \text{H}_2$ $\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2 \Rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_2\text{N}_2 + 2 \text{ NO} \Rightarrow 2 \text{ CO} + 2 \text{ N}_2$

Это сильно экзотермические реакции с большими энергиями активации, которые протекают при высоких температурах. В модели расстояние (~3 мм) формирования вторичное пламя удовлетворительно совпадает с экспериментальными данными (~4 мм), а также рассчитанный профиль концентрации N₂O с результатом эксперимента [78]. В первой зоне пламени шириной ~100 микрон протекают реакции R1, R2 и R3. В модели по сравнению с экспериментом происходит более быстрое расходование CH₂O и NO₂, которое в работе объясняется отсутствием промежуточных реакций их образования. Экспериментально установленная [78] структура пламени смеси октоген/ГАП давлении 1 атм под действием лазерного излучения лучше согласуется с результатами расчетов [7], чем для смеси гексоген/ГАП [6]. Вероятней всего это связано с большими отклонениями материального баланса по элементам для смеси гексоген/ГАП, чем в случае октоген/ГАП, что отражает экспериментальные погрешности определения структуры пламени. Таким образом, существующие модели горения топливных смесей нитрамин/ГАП пока не могут предсказывать характеристики горения этих топлив с необходимой точностью из-за недостаточности экспериментальных данных по скорости горения, профилям температуры и концентраций веществ в пламени при различных условиях.

1.5. Методы исследования химической структуры пламени

1.5.1. Зондовая молекулярно-пучковая масс-спектрометрия

Первая установка для исследования пламени была создана Элтентоном в 1947 г [126]. В последующие годы масс-спектрометрический молекулярно-пучковый метод зондирования пламен утвердился как относительно прямой и универсальный метод исследования процессов горения. Классификация установок, созданных за рубежом до 1973 года, приведена в работе Хэсти [127]. Почти на всех установках были получены профили концентраций стабильных компонент, включая промежуточные продукты горения, а также радикалов и атомов в пламени. Половина представленных в обзоре установок была использована для изучения газовых пламен при атмосферном давлении, остальные при субатмосферном давлении. В качестве пробоотборников использовались кварцевые или металлические зонды с углами раствора от 36 до 106° и диаметром отверстия от 50 до 250 мкм.

Использование молекулярно-пучковой масс-спектрометрии для исследования газовых пламен по-прежнему актуально и дает наиболее полную картину по структуре пламени. Примером могут служить работа Дайтона и др. [128] по исследованию структуры пламени бедного H₂/N₂O/Ar пламени или работа Вандорена и др. [129] по исследованию метановых пламен. Газовые пламена являются достаточно простыми и наиболее исследованными пламенами и хорошо представлены в литературе в монографии и обзоре Фристрома [130, 131].

Интерес к использованию установок с молекулярно-пучковой системой ввода пробы для исследования газовых пламен только увеличивается. Если раньше установки создавались силами отдельных лабораторий и групп в течении нескольких лет в соответствии с успехами в производстве вакуумной техники и газовых масс-спектроскопических анализаторов, то сейчас уже существуют фирмы, которые производят готовые установки. В качестве примера можно привести малогабаритные масс-спектрометрические установки с молекулярно-пучковой системой ввода пробы - Hiden HPR60 (<u>http://www.hidenanalytical.com/</u>) или Extrel VeraSpecTM MB2 или MB3 (<u>http://www.extrel.com</u>).

В настоящее время (2014 г) в мире существует 12 лабораторий, в которых для исследования пламени используются установки с молекулярно-пучковым отбором пробы (5 в

США, 5 в Европе, 2 в Азии). Практически все работы, проводимые в мире, связаны с изучением методом МПМС газовых пламен [132 - 135], т.к. эти объекты являются более простыми в сравнении с пламенем конденсированных систем.

Пламя конденсированных систем и особенно энергетических материалов представляют собой отдельный класс пламен, которые характеризуются наличием поверхности горения и узкими приповерхностными зонами с высокими температурными градиентами. Кроме того, пламена твердых топлив трудно стабилизировать в пространстве и времени, т.к. чаще всего общее время горения образцов конденсированных систем (модельных твердых топлив) составляет десятки-единицы секунд при субатмосферных и атмосферном давлениях и доли секунды при высоких давлениях. По этой причине исследование структуры пламен конденсированных систем (модельных твердых топлив) по сравнению с газовыми представляет значительные технические трудности.

Метод зондовой молекулярно-пучковой масс-спектрометрии является наиболее эффективным и универсальным методом исследования структуры пламени модельных твердых топлив, принадлежащих широкому классу конденсированных систем. Результаты исследований структуры пламен твердых топлив при субатмосферных и атмосферных давлениях разными методами, в том числе методом зондовой масс-спектрометрии представлено в работе [136]. Были исследованы пламена индивидуальных компонент твердых топлив (перхлорат аммония (ПХА) при давлении 0,6 атм и начальной температуре 260°С, гексоген при давлении 0,5 атм, октоген при давлении 1 атм), смесевого модельного топлива ПХА-ПБК (полибутадиеновый каучук) при давлении 0,6 и 0,08 атм и сэндвичей на основе ПХА, октогена и ПБК (ПХА-ПБК при давлении 0,3 атм, октоген/(ПХА+ПБК) при давлении 0,5 атм).

Метод зондовой молекулярно-пучковой масс-спектрометрии успешно применялся для исследования структуры пламен с узкими зонами горения (~0,1 мм), ширина которых сравнима с внешним диаметром кончика пробоотборника [137].

Исследование структуры пламен твердых топлив на основе циклических нитраминов (октоген, гексоген) и азидных полимеров (полиглицидилазид, диазидометилоксетан), горящих при давлении 1 атм при дополнительном лазерном нагреве проводилось Лицингером и др. методом зондовой масс-спектрометрии [78], где применялась двухступенчатая система ввода пробы в анализатор масс-спектрометра в режиме молекулярного натекания.

<u>1.5.2. Типы зондов</u>

Зондовый отбор позволяет использовать широкие возможности существующих методов анализа газовой пробы. Наиболее распространенные и исторически сложившиеся методы

64

анализа пробы, отобранной зондовым методом, являются газовая хроматография и массспектроскопия.

Зонды по своему устройству делятся на два типа: "изокинетические" и звуковые. "Изокинетические" микрозонды (трубки или конусы с малым углом раствора) производят отбор пробы со скоростью набегающего потока, имеют малые аэродинамические и тепловые возмущения. Недостатком этого метода являются плохие условия замораживания химических реакций (контакт пробы со стенками зонда, который находится в зоне пламени при высокой температуре), и как следствие этого, изменение состава пробы. Проба доставляется в анализатор в виде молекулярного потока.

Другой тип зондов - звуковой зонд - представляет собой конус с углом раствора более 30° и имеет скорость газа на входе равную скорости звука. При газодинамическом расширении газа в конусе образуется сверхзвуковая струя с низкой температурой, при которой атомы и молекулы не взаимодействуют друг с другом. Замораживание химических реакций происходит на расстоянии от входа в зонд в несколько диаметров отверстия в зонде. Для звукового зонда наиболее эффективным способом доставки пробы в анализатор является газодинамический молекулярный пучок.

1.5.3. Основные элементы системы формирования газодинамического молекулярного пучка

Основными элементами системы формирования газодинамического молекулярного пучка являются звуковой зонд, скиммер и коллиматор. Эти устройства строго располагаются на одной оси, обеспечивая прямой пролет молекул от места отбора до анализатора. Такой способ доставки пробы в анализатор не искажает её химический состав в точке отбора.

Зонд представляет собой коническое сопло, при протекании газового потока через которое из области высокого давления (P_0) в область с низким давлением (P_b) происходит его расширение. В том случае, когда отношение давлений P_0/P_b превышает критическую величину $G=((\gamma+1)/2)^{\gamma/(\gamma-1)}$, которая меньше 2,1 для всех газов, на срезе сопла скорость потока достигает значения локальной скорости звука (M=1) (Miller D. R. Free Jet Sources. In: "Atomic and Molecular Beam Methods" ed. by Giacinto Scoles, New York, Oxford, Oxford University Press, 1988, p.14.). При дальнейшем расширении потока скорость газа увеличивается, и число Маха становится много больше 1. При этом происходит падение температуры и давления и соответственно замораживание химических реакций. В результате на некотором расстоянии от входного отверстия возникает ударная волна (диск Маха), за которой происходит восстановление температуры и давления почти до первоначальных значений и поэтому

возможно изменение состава пробы. Положение диска Маха (X_м) от среза сопла диаметром d рассчитывается по формуле:

$$X_{M} = 0.67 \times d \times (P_{0}/P_{b})^{1/2}$$
.

Диаметр диска Маха с точностью ±25% составляет ~0,5X_м.

В настоящее время в реальных системах с вакуумной откачкой величина P_0/P_b может достигать значения ~10⁶, которое не является пределом. В этом случае диск Маха для зонда с отверстием ~0,1 мм располагается на расстоянии ~67 мм и имеет диаметр ~33 мм.

Из области, ограниченной диском Маха и боковыми ударными волнами, где продукты находятся в замороженном состоянии, с помощью скиммера производится отбор пробы в следующую камеру. Назначение скиммера состоит в том, чтобы пропустить без возмущений ядро струи в камеру коллиматора. Кромки скиммера изготавливаются минимально возможной толщины (~10 мкм и меньше), чтобы избежать образования на них ударных волн. Внутренний угол раствора скиммера превышает угол разлета частиц внутри зонда. Оптимальное (максимальная интенсивность пучка) положение скиммера и диаметр его отверстия определяются в зависимости от многих параметров установки: геометрия зонда, давление в камере зонд-скиммер, скорость откачки камеры коллиматора и т.д. Следующий за скиммером коллиматор предназначен для выделения рабочего пучка необходимого сечения, который попадает в камеру анализатора. На реальной установке описанная картина истечения достигается при высоких скоростях откачки всех ступеней, когда рассеяние молекул пренебрежимо мало. Скиммер позволяет исключить попадание в молекулярный пучок слой газа, прилегающий к внутренней поверхности зонда, который претерпел гетерогеннокаталитические реакции на стенках зонда.

1.5.4. Возмущения пламени при зондовом отборе из пламен

Зондовый отбор неизбежно вносит возмущения в различной степени в точке отбора и в окружающей её области. Зонд играет роль стока вещества и тепла, что приводит к искривлению вблизи него линий равных температур и концентраций. Вносимые зондом искажения можно разделить на внешние и внутренние. К внешним искажениям относятся гидродинамические и тепловые. К внутренним - дополнительное изменение состава пробы за счет протекания химических реакций при течении газа внутри зонда.

Прямые измерения возмущений, вносимых зондом при исследовании газовых пламен, проводились разными авторами. Возмущения, в основном, определялись сравнением профилей концентрации и температуры, полученных зондовым методом и оптическим не возмущающим методом без зонда.

Так, например, в работе Степовски и др. [138] профиль концентрации ОН, полученный методом молекулярно-пучковой зондовой масс-спектрометрии, был сдвинут вниз по потоку на расстояние $\sim 2d_{30H,a}$ (где $d_{30H,a}$ - диаметр входного отверстия в зонд) относительно невозмущенного профиля, полученного методом ЛИФ. Объектом исследования было пропанкислородное пламя при давлении 25 тор. Аналогичные измерения с использованием метода лазерной абсорбционной спектроскопии для радикала ОН [139] в метано-воздушном атмосферном пламени дали величину сдвига вблизи поверхности горелки $5d_{30H,a}$. Такая же величина сдвига ($5d_{30H,a}$) была получена в работе Смита и Чандлера [140] при измерении методом ЛИФ радикала СN в H₂-O₂-Ar пламени с добавкой HCN при давлении 25 тор. Соответствующего возмущения профиля температуры в пламени обнаружено не было.

В работе Юи и Кнута [141] была предложена формула для расчета величины сдвига концентрационных профилей компонентов при зондовом отборе. В случае, когда время химической релаксации намного больше характерного времени потока и ReSc>>1 величина сдвига места отбора δ равна:

$$\delta = 0.19 \text{ d} (\text{ReSc})^{1/2}$$
,

где ReSc тождественно равно Vd/D (V – скорость потока в отверстии, d – диаметр отверстия, D – коэффициент диффузии в отверстии). Эта формула достаточна сложна для оценки характерного возмущения зонда, т.к. необходимо знать коэффициент диффузии газа на срезе отверстия.

Другой подход для оценки зондовых возмущений был предложен в [142, 143]. Расстояние, с которого начинаются отклонения течения газа от одномерного из-за отсоса в заборный зонд, зависит от величины степени отбора пробы (α), определяемой по формуле:

$$\alpha = 4Q/\pi d^2 V$$
,

где Q - объемный расход газа через зонд, d - диаметр отверстия зонда, V - скорость набегающего потока. В работе Дубинина и др. [142] рассчитаны эффективная ширина зоны отбора пробы (Δ) и величина сдвига концентрационных профилей (z). Корректировки этих величин на основе сопоставлений расчета и эксперимента были проведены в работе [143] и дали следующие результаты:

$$z = 0,37 d \alpha^{1/2},$$

 $\Delta = 0,3 d \alpha^{1/2}$

С учетом места отбора пробы при определении профилей концентраций компонент ошибки в определении зондовым методом этих концентраций в пламени перхлората аммония составили менее 15% от максимального значения измеряемых величин. Этой точности достаточно для количественного описания структуры пламени перхлората, имеющего ширину зоны реакций ~0,1 мм.

Кроме того, экспериментально и теоретически было установлено, что кварцевый зонд с внешним диаметром ~0,1 мм не оказывает существенного теплового воздействия на горящий образец топлива на расстояниях порядка и больше ширины зоны отбора (~z).

Для определения степени замораживания химических реакций в процессе отбора пробы (или внутренние возмущения в зонде) в работе [137] были проведены расчеты течения реагирующего газа внутри реального пробоотборника на основе уравнений Навье-Стокса в двумерной постановке с учетом полного кинетического механизма, описывающего структуру пламени ПХА и включающего 34 стадии. Расчеты показали, что концентрации стабильных компонент в пробе меняются в процессе замораживания менее чем на 2-3%.

В работе [144] проводились численные расчеты течения газа вблизи пробоотборного зонда, находящегося в стабилизированном на плоской горелке CH₄/O₂/Ar пламени при давлении 1 атм, в рамках полной системы нестационарных уравнений Навье – Стокса. Этот подход впервые позволил решить 3-х мерную задачу моделирования структуры течения вблизи зонда, что показывает реальную картину возмущений, вносимых зондом в пламя. Тепловыделение в волне горения было описано в виде источниковых членов, моделирующих реальное пламя. Результаты расчетов профилей концентраций метана и воды показали хорошее согласие с экспериментальными масс-спектрометрическими измерениями, но абсолютная величина сдвига расчетных профилей концентраций метана и воды немного меньше, чем в эксперименте. Результаты расчетов являются обоснованием используемого полуэмпирического подхода коррекции профилей концентраций.

Коррекция профилей концентраций веществ проводилась в работах [145, 146]. Величина сдвига при исследовании $H_2/O_2/Ar$ пламени при субатмосферном (47 торр) давлении и $C_2H_4/O_2/Ar$ пламени при атмосферном давлении составляла 700/500 мкм при отборе пробы зондом с диаметром отверстия 170/80 мкм соответственно. Таким образом, при субатмосферном давлении величина сдвига составила ~4 диаметра отверстия зонда, а при атмосферном ~ 6.3. Величина сдвига в обоих случаях рассчитывалась с использованием полуэмпирической формулы, а полученные профили были тождественны профилям температуры, полученной термопарой вблизи зонда на расстоянии 0.2 мм. Важно отметить, что при этих исследованиях зонд находится в пламени длительное время, при котором устанавливается тепловое равновесие между зондом и пламенем. Важно, что массовая скорость газовых потоков обдувающих зонд в работах составляла 0.0065 и 0.022 г/(см² с) соответственно. Таким образом, видно, что при увеличении массовой скорости обдува зонда величина сдвига профилей концентраций уменьшается. Таким образом, в случае исследования пламен КС, в которых массовая скорость в несколько раз выше (~10), чем в газовых пламенах, этот сдвиг

будет меньше и сравним с диаметром отверстия зонда. Так, например, для гексогена при давлении 1 атм массовая скорость равна 0.08, а при давлении 10 атм – 0.48 г/(см² с) [58].

Корректность применения зондового отбора для исследования пламени необходимо оценивать в каждом конкретном случае. В качестве примера некорректного применения грубого зонда для исследования богатого пламени пропан/кислород/аргон можно привести работу Хартлиеба и др. [147]. Для исследования пламени при давлении 38 тор использовался кварцевый зонд с углом раствора 45° при вершине и толщиной стенки 1 мм. Подход зонда к поверхности горелки ближе 8 мм приводил к тушению пламени в пространстве между зондом и горелкой. Влияние зонда на структуру пламени определялось методом LIF радикалов ОН (визуализация пространственных возмущений) и NO (температурные возмущения).

1.5.5. Спектроскопические методы исследования структуры пламени твердых топлив

Интенсивное развитие аппаратуры и технологий позволило значительно расширить применение невозмущающих спектроскопических методов диагностики для исследования структуры пламени. Спектроскопические методы, в отличие от зондовых, не вносят в пламя тепловых и аэродинамических возмущений и относятся к невозмущающим методам. Методы спектроскопической диагностики позволяют получать ценную информацию о химических процессах в газовой фазе, происходящих в пламени.

Для исследования структуры пламени некоторых ТРТ на основе перхлората аммония и октогена при давлениях до 70 атм одним из первых был применен метод эмиссионной спектроскопии [148]. Данная методика позволила выделить только лишь несколько радикалов в спектрах излучения (CN, CH, NH, OH) и определить пространственное распределение их концентраций над поверхностью горения в относительных единицах. Пространственная разрешающая способность метода составляла 0,1-0,5 мм. Метод не позволяет получить профили концентраций таких стабильных компонент, как CO, CO₂, H₂O, N₂ и т.д., которые чаще всего представляют интерес при разработке нового топлива.

Обзор спектроскопических методов и полученных результатов для большинства монотоплив, окислителей и горючих представлен в работе Парра и Хансон-Парра [69]. Основными спектроскопическими методами являются плоская лазерно-индуцированная флюоресценция (ПЛИФ), абсорбционная и эмиссионная спектроскопия в видимой и ультрафиолетовой области света, спонтанная Рамановская спектроскопия. Пространственная разрешающая способность метода ПЛИФ составляет ~0,15 мм и позволяет регистрировать в относительных единицах профили концентраций таких веществ как CN, NH, OH, NO, NO₂, AlO, H_2CO , C_2 , CH. Пространственное разрешение абсорбционного метода составляет 0,1 мм и

69

может быть улучшено до 0,05 мм. Метод позволяет регистрировать количественно профили концентраций NO, OH, CN, NH, H₂CO, HONO, NO₂, AlO. Рамановская спектроскопия характеризуется очень слабыми сигналами, имеет пространственную разрешающую способность 0,1 мм и позволяет проводить количественные измерения HCN, NO, H₂CO, N₂, CO, CO₂, H₂O, H₂, N₂O и O₂. Использование метода когерентного антистоксова рассеяния света (КАРС) при высоком давлении (≤35 атм) для измерения температуры и состава продуктов сгорания твердого топлива описано в работе Стаффлибима и Экбрета [149].

В настоящее время спектроскопические методы исследования структуры пламени прекрасно дополняют зондовые масс-спектроскопические, но имеют ряд недостатков по сравнению с ними: 1) невозможность регистрировать все частицы (что особенно важно для таких сложных систем как пламя); 2) более высокая стоимость и сложность аппаратуры; 3) невозможность проведения измерений вблизи неплоской поверхности горения (например, горение смесевых твердых топлив).

70

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Объекты исследования. Характеристики индивидуальных компонент и КС

В таблицах 9-11 приведены основные характеристики исследуемых объектов.

Таблица 9 - Основные характеристики энергетических материалов и исследуемых образцов

Название	АДНА ¹	Октоген ²	Гексоген ³	
Формула	NH ₄ N(NO ₂) ₂	C ₄ H ₈ N ₈ O ₈	$C_3H_6N_6O_6$	
Молекулярный вес, г/моль	124	296	222	
Плотность кристаллическая, г/см ³	1,82	1,9	1,81	
Температура плавления, °С	90÷94	285	205	
Энтальпия образования, кДж/кг	-1071,1	297,0	320,6	
Баланс по кислороду, % O ₂ /CO ₂ ,H ₂ O	25.8	-21.6	-21.6	
Образцы				
Размер цилиндрических образцов ⁴ , мм	Ø=6, 8, 10; h~10	Ø=8; h~6÷8	Ø=8; h~7÷8	
Скорость горения при 1 атм, мм/с	3,44±0,05	$\sim 0,65 (0,45 \div 0,8)^5$	$0,\!27\pm 0,\!01$	
Плотность образцов, г/см ³	1,75± 0,01	$1,80 \pm 0,01$	1,70±0,01	
Коэффициент уплотнения образцов от расчетной плотности, %	96	95	94	

¹ – полидисперсный кристаллический порошок, синтезирован в Институте органической химии РАН (Москва); основная примесь - ~2 масс.% нитрата аммония; гигроскопичен (при относительной влажности более 40% интенсивно поглощает влагу и растекается по поверхности); чувствителен к механическим воздействиям; растворим в этилацетатах, ацетоне; нерастворим в сухом эфире, сухом гексане, сухом бензоле, хлористом метилене, дихлорэтане; чувствителен к свету

^{2, 3} – полидисперсный кристаллический порошок, перекристаллизованный (специальных анализов на примеси не делалось)

⁴ – боковая поверхность образцов покрывались тонким слоем силиконовой или перфторированной смазки

⁵ – средняя скорость горения образцов в воздухе, в скобках указано периодическое изменение скорости горения во время горения с пульсациями; в инертной атмосфере образцы не горели

	ПКЛ(1250) ¹	ПКЛ(10000) ²	ГАП ³
Структурная формула	H[-O(CH ₂) ₅ C(O)-] _n OH	[-O(CH ₂) ₅ C(O)-] _n	$C_{2}H_{5}-C\equiv[CH_{2}(-O-CH_{2}-CH(CH_{2}-N_{3})-)_{n}OH]_{3}$
Брутто-формула	мономер	$C_{6}H_{10}O_{2}$	элементный состав $C_{60}H_{104}N_{54}O_{21}$
Средний молекулярный вес, г/моль	1250	10000	1976
Плотность, г/см ³	1,071	1,146	1,275
Температура плавления, °С	36-48	60	жидкость
Энтальпия образования, кДж/кг	-3785	-3785	610

Таблица 10 - Основные характеристики горючих полимеров

¹ – восковидные твердые кусочки белого цвета, источник- Aldrich

 2 – порошок в виде чешуек белого цвета, источник - Aldrich

³ - вязкая жидкость желтого цвета, синтезирована в Санкт-Петербургском Технологическом Университете, содержание гидроксильных групп: 2,58

Таблица 11 -	Основные	характеристики	горючих	смесей и	образцов
1		The second secon	- r		F

	АДНА ¹ /ПКЛ	нитрамин ⁵ /ГАП
Соотношение в смеси, масс.%	89,08/10,92 ²	80/20 4
Брутто-формула (расчет на 1000 г)	$C_{5.75}H_{38.31}N_{28.74}O_{30.65}$	$C_{17.1}H_{32.5}N_{27.2}O_{23.8}$
Плотность экспериментальная,	1.58 ± 0.01^{-3}	1,69±0,01 (НМХ/ГАП)
г/см ³	1,56±0,01	1,64±0,01 (RDX/ГАП)
Коэффициент уплотнения образцов от расчетной плотности, %	92	98
Размер цилиндрических образцов, мм	Ø=6; h~10÷12	Ø=6; h~4÷12

¹ - измельченный порошок АДНА со средним линейным размером частиц ~ 40 микрон

 2 - уравнение для расчета стехиометрического состава топлива: 15 N₄H₄O₄ + 2 C₆H₁₀O₂ = 12 CO₂ + 40 H₂O + 30 N₂

³ - давление прессования образцов \sim 3900 кг/см²

⁴- аналогично литературным данным [76]

⁵ – бимодальный порошок нитрамина с размером частиц 150÷250 мкм и ≤ 20 микрон и соотношением фракций по массе 1:1

Компоненты смеси АДНА/ПКЛ перемешивались в сухой камере при температуре несколько большей температуры плавления используемого полимера (60°С для ПКЛ(10000) и
36-48°С для ПКЛ(1250)), а затем прессовались. Размер частиц порошка СuO, используемого в смеси, составлял ~ 2-5 микрон с удельной площадью поверхности 33,6 м²/г.

Образцы смеси нитрамин/ГАП готовились путем перемешивания кристаллического порошка нитрамина и ГАП при комнатной температуре в атмосфере сухого воздуха. Результирующая смесь по консистенции представляла собой вязкую пластичную массу. Перед использованием смесь помещалась в стеклянную колбу, которая затем откачивалась до давления 10⁻¹-10⁻² торр.

С целью предотвращения распространения пламени по боковым поверхностям различных образцов, они покрывались тонким слоем силиконовой или перфторированной смазки.

2.2. Масс-спектрометрический комплекс

2.2.1. Масс-спектрометрический комплекс

Исследование структуры пламени конденсированных систем в диапазоне давлений 1-10 атм проводилось на автоматизированном масс-спектрометрическом комплексе с молекулярнопучковым зондовым пробоотбором [15, 150], схема которого приведена на Рисунке 10. Установка успешно применялась для исследования структуры H₂/O₂/Ar газового пламени при давлении 10 атм [151] и структуры пламени гексогена при давлении 2 атм [37].

В состав установки входят следующие основные узлы:

- камера сгорания образцов твердых топлив;
- сканирующий механизм;
- зонд;
- молекулярно-пучковая система отбора пробы;
- масс-спектрометр;
- система сбора и обработки информации.

2.2.2. Камера сгорания на 10 атм

Сжигание образцов (12, Рисунок 10) твердого топлива производилось в камере сгорания (1, Рисунок 10) объемом ~2 л, изготовленной из нержавеющей стали. Максимальное рабочее давление в камере сгорания 10 атм. Температура пламени измерялась с помощью термопары (13, Рисунок 10), закрепленной на трехкоординатном устройстве перемещения. Это устройство



Рисунок 10. Автоматизированный масс-спектрометрический комплекс с молекулярнопучковым зондовым пробоотбором для исследования структуры пламени конденсированных систем. 1) камера сгорания; 2) сканирующий механизм; 3) зонд; 4) ионный источник; 5) камера зонд-скиммер; 6) камера скиммер-коллиматор; 7) труба дрейфа; 8) скиммер; 9) коллиматор; 10) поджиг; 11) шаговый двигатель; 12) образец; 13) термопара; 14) стабилизатор давления; 15) манометр или датчик давления; 16) цифровой запоминающий осциллограф.

позволяет перемещать спай термопары на ±2 мм по трем координатам вблизи её начального положения. Контроль давления в камере сгорания производился с помощью манометра или пьезокерамического датчика давления (15, Рисунок 10). Постоянство давления в камере сгорания при горении образца обеспечивал мембранный стабилизатор давления (14, Рисунок 10) и ресивер объемом 3 л. Стабилизатор давления имеет резиновую мембрану, с одной

стороны которой устанавливается опорное давление. В случае превышения этого давления над давлением в камере сгорания мембрана прогибается и открывает сбросовые отверстия большого сечения. Специальные измерения показали, что максимальное увеличение давления за счет газовыделения во время горения образца диаметром 10 мм и длинной 20 мм со скоростью ~10 мм/с при давлении 3 и 6 атм составляет ~0,1 атм.

2.2.3. Сканирующий механизм

Сканирующий механизм с помощью винтового соединения герметично присоединяется к нижней части камеры сгорания. Сканирующий механизм (2, Рисунок 10) предназначен для крепления и перемещения образца топлива к зонду (3, Рисунок 10).

Для удобства подготовки эксперимента на нем также смонтировано устройство поджига. Образец поджигался с помощью электрически нагреваемого плоского поджига (10, Рисунок 10), изготовленного из нихромовой проволоки диаметром 0,2 мм. После воспламенения образца поджиг убирался из зоны горения с помощью электромагнита от внешнего электрического импульса.

Скорость перемещения штока, на котором расположен образец, определяется частотой вращения шагового двигателя (11, Рисунок 10). Один оборот шагового двигателя соответствует перемещению штока на 2,5 мкм. Максимальная частота вращения двигателя составляет 10 кГц, что соответствует максимальной скорости перемещения образца 25 мм/с. Максимальное расстояние перемещения штока и соответственно образца ограничивается концевыми выключателями и равно 40 мм.

<u>2.2.4. Выбор оптимальных условий работы сканирующего механизма для исследования</u> <u>структуры пламени КС при высоком давлении</u>

Ограниченность времени горения образца определяет необходимость минимальных временных задержек, связанных с началом перемещения образца с постоянной скоростью. После воспламенения образца экспериментатор, наблюдающий через окно камеры за процессом, с пульта управления вручную подает сигнал на отвод поджига из зоны пламени и сигнал начала движения образца. Это время зависит от опыта экспериментатора и составляет ~0,2 с. Минимально возможное время линейного разгона двигателя, связанные с техническими возможностями самого шагового двигателя ШД-5Д1МУЗ. Экспериментально (многократные запуски) была определена максимально возможная частота вращения (~8 кГц) при которой

наблюдалась стабильная работа шагового двигателя. Схема постановки эксперимента для исследования структуры пламени показана на Рисунке 11.

Разность между скоростью движения образца (V_{a}) и скоростью горения (V_{r}) называется скоростью сканирования (V_{ck}). В качестве примера определим оптимальные параметры работы системы для исследования структуры пламени АДНА при давлении 3 атм, т.к. Этот выбор сделан на основании самой высокой скорости горения из исследованных конденсированных систем. Время горения образца АДНА длиной 20 мм (h) при давлении 3 атм со скоростью (V_r) 11 мм/с до предполагаемого места контакта (1/3h) составляет ~1,2 с Начальное расстояние зонд-образец (X_0) ~1,5 мм. Время сканирования из-за задержки старта шагового двигателя (0,2 с) и его разгона (0,2 с) уменьшается на 0,4 с и становится равным 0,8 с. Расстояние, которое необходимо пройти образцу до соприкосновения с зондом составляет 2/3h+ X_0 и равно в наших экспериментах ~14,8 мм. Следовательно, скорость движения образца должна быть равна ~18,5 мм/с (14,8мм/0,8с), а частота вращения шагового двигателя 7,4 кГц [18,5(мм/с)/2,5мкм]. Скорость сканирования при этих условиях составляет ~7,5 мм/с (18,5мм/с-11мм/с). В этом случае при минимальном времени измерительной системы 0,02с пространственное разрешение метода равно 0,15 мм (7,5мм/с×0,02с).



Рисунок 11. Схема постановки эксперимента и расчет параметров сканирования для изучения структуры пламени.

2.2.5. Система автоматической остановки двигателей сканирующего механизма в условиях высоких скоростей перемещения образца и/или нахождения в условиях высоких температур

Необходимость предельно высокой скорости сканирования пламени образцов, горящих с высокой скоростью (например, скорость горения АДНА ~11 мм/с при давлении 3 атм) или при кратковременном (~1 сек) изучении высокотемпературного пламени (~2700 К в пламени нитрамин/ГАП при 5, 10 атм) приводит к серьезным техническим трудностям и требованиям, предъявляемым к аппаратуре. В обоих случаях это связано с высокой скоростью (до 18 мм/с) сближения кончика кварцевого зонда с твердой поверхностью образца или его держателя. Но именно такая постановка эксперимента обеспечивает возможность сканирования всей зоны пламени и, главное, позволяет провести анализ состава продуктов сгорания, выходящих с поверхности горения до момента забивания пробоотборного отверстия зонда. В случае исследования высокотемпературных пламен короткое время нахождения зонда в области температур, значительно превышающих температуру плавления материала зонда (кварц), обеспечивает его целостность и безопасность работы масс-спектрометрического комплекса. Применение алюминиевого зонда с диаметром входного отверстия ~20 мкм не привело к положительному результату. Наличие паров нитраминов вблизи поверхности горения приводило к их конденсации внутри "холодного" зонда и забиванию отверстия и как результат – отсутствие сигнала. Конденсация паров нитраминов не происходила при увеличении



Рисунок 12. Система автоматической остановки двигателей сканирующего механизма в условиях предельных скоростей перемещения образца.

диаметра зонда, но использование зондов с большими отверстиями невозможно по техническим причинам вакуумной системы. Применение кварцевых зондов в таких экстремальных условиях оправдано рядом факторов: 1) кварцевый зонд оказывает слабое тепловое воздействие на пламя, связанное с отводом тепла из пламени, что обеспечивает корректность при исследовании структуры пламени; 2) не происходит конденсации паров нитраминов в отверстиях зондов малого диаметра, т.к. зонд "теплый"; 3) высокая прочность кварцевых конусов вблизи пробоотборного отверстия превышает прочность алюминиевых тонкостенных зондов, что играет важную роль в момент контакта зонда с твердой поверхностью; 4) в аварийных ситуациях (длительное нахождение в области высоких температур) отверстие зонда заплавляется или прогорает (небольшое отверстие), что не так критично для вакуумной системы, в отличие от зондов из алюминия (большое отверстие). Аварийная ситуация связана с тем, что при разрушении зонда происходит мгновенное натекание газа из области высокого давления в высоковакуумную камеру масс-спектрометрического комплекса и к потере работоспособности дорогостоящей вакуумной техники. Для предотвращения возможных последствий аварийных ситуаций была разработана автоматическая система остановки образца при контакте с зондом, схематично изображенная на Рисунке 12. Образец располагается на подпружиненной магнитной подвеске, под которой располагаются два датчика магнитного поля (герконы). Выводы герконов в начальном положении незамкнуты и параллельно подключены к концевым выключателям, при замыкании которых прекращается движение образца. При касании двигающегося образца с кончиком зонда подпружиненная подвеска двигается против направления движения штока, при этом уменьшается расстояние магнит-геркон до момента их срабатывания. При замыкании выводов любого из герконов происходит автоматическая остановка двигателя.

<u>2.2.6. Схема синхронизации масс-спектрометрических измерений и видеозаписи момента</u> касания зондом поверхности горения конденсированных систем

В случае исследования структуры пламени конденсированных систем, таких как гексоген, октоген, топлива на их основе, образующиеся продукты прозрачны и не мешают видеозаписи процесса горения. В случае АДНА ситуация усложняется, т.к. образующиеся продукты представляют собой аэрозоль и мешают наблюдению пространства вблизи кончика зонда. Поэтому во время проведения эксперимента через камеру устанавливался непрерывный проток газа, обеспечивающий продув пространства между линзами, а также их обдув для защиты от конденсирующихся продуктов сгорания (особенно воды). Видеозапись подхода образца к кончику зонда и момента касания зондом поверхности горения была выполнена с

78

помощью видеокамеры Panasonic NV-M3000EN, расположенной на расстоянии ~18 см от места наблюдения.

Схема постановки эксперимента показана на Рисунке 13. Масс-спектрометрические измерения были выполнены с помощью цифрового запоминающего осциллографа LeCroy-9310AL. Видеозапись процесса горения и запись масс-спектров в память осциллографа производилась непрерывно. Частота запусков масс-спектрометра и осциллографа 10 кГц. Сигнал остановки шагового двигателя в момент касания зондом поверхности горения являлся синхронизирующим импульсом остановки запуска осциллографа (остановки измерений) и зажигания светодиода, находящегося в поле зрения видеокамеры. Полученные зависимости интенсивностей массовых пиков от положения зонда над поверхностью горения АДНА при 3 атм и октоген/ГАП при 5 атм по результатам видеосъемки в качестве примера изображены на Рисунке 14. Этот метод использовался для определения положения поверхности горения всех исследованных конденсированных систем. Ось "номер кадра" на Рисунке 14а эквивалентна временной зависимости (время одного кадра на рисунке 0,04 с), а на Рисунке 14b ось "расстояние от поверхности горения" в миллиметрах была получена в результате умножения



Рисунок 13. Схема синхронизации видеозаписи момента касания зондом поверхности горения образца и масс-спектрометрических измерений.

временной зависимости на скорость сближения зонда и поверхности. Резкий излом в скорости роста интенсивностей масс-пиков соответствует моменту касания зондом поверхности горения образца. Представленные на Рисунке 14 зависимости были использованы для построения химической структуры пламени АДНА при давлении 3 атм (Рис 14а) и октоген/ГАП при 5 атм (Рисунок 14b).

Метод синхронизации измерения интенсивностей массовых пиков с видеоизображением расстояния между зондом и поверхностью горения КС позволяет с удовлетворительной точностью (~ 30-50 мкм) определить место отбора пробы.



Рисунок 14. Определение поверхности горения методом синхронизации массспектрометрических измерений и результатов видеосъемки: а) структура пламени АДНА при 3 атм; b) структура пламени октоген/ГАП при 5 атм.

2.2.7. Молекулярно-пучковая система отбора пробы

С помощью зонда осуществляется отбор пробы, которая в режиме молекулярного пучка доставляется в ионный источник (4, Рисунок 10) времяпролетного масс-спектрометра МСХ-4. Сверхзвуковая струя, образующаяся при расширении газа во внутреннем конусе зонда, попадает в камеру зонд-скиммер (5, Рисунок 10), откачиваемую диффузионным вакуумным насосом БН-3 со скоростью 500 л/с до давления ~10⁻⁴ торр. На расстоянии 20 мм от кончика зонда располагается скиммер (8, Рисунок 10). Скиммер вырезает из струи центральную

невозмущенную часть, пропуская её в вакуумную камеру скиммер-коллиматор (6, Рисунок 10), откачиваемую диффузионным насосом H-05 со скорость 500 л/с до давления $2*10^{-5}$ торр. Скиммер представляет собой конус, изготовленный из нержавеющей стали, с внутренним углом при вершине 30^{0} и внешним углом 40^{0} . Диаметр отверстия скиммера составляет 1,2 мм, а толщина кромки ~10 мкм. Молекулярный пучок, выходящий из скиммера, проходит через коллиматор (9, Рисунок 10) в камеру ионного источника. Диаметр отверстия коллиматора 10 мм. Расстояние между отверстиями скиммер-коллиматор 310 мм, коллиматор-сетка ионного источника 50 мм. Камера ионного источника откачивается турбомолекулярным насосом ВМН-500 производительностью 500 л/с до давления $2*10^{-7}$ торр. Рассеянный газ из трубы дрейфа (7, Рисунок 10) масс-спектрометра откачивается турбомолекулярным насосом ТМН-500 производительностью 500 л/с.

2.2.8. Зонды для исследования структуры пламен конденсированных систем

2.2.8.1 Быстрогорящие низкотемпературные КС

Примером быстрогорящей низкотемпературной КС является горение АДНА при давлении 1, 3 и 6 атм.

Зонд является важной деталью в системе формирования молекулярного пучка, т.к. от его формы и качества изготовления зависит степень замораживания химических реакций. По литературным данным и собственным измерениям температура пламени АДНА при давлении от 1 до 6 атм не превышает 1200°С. При таких температурах лучшим и традиционно используемым в лаборатории материалом для изготовления зондов является кварц. Схематично зонд изображен на Рисунке 15. Кварцевый зонд представляет собой конус высотой ~15-20 мм с внутренним углом раствора при вершине 40° , плавно увеличивающийся до $80-90^{\circ}$ вблизи основания. Угол раствора зонда 40° является оптимальным [152], т.к. не вносит заметных возмущений в пламя и в то же время обеспечивает возможность получения молекулярного пучка. При увеличении давления в камере сгорания при фиксированном диаметре пробоотборного отверстия увеличивается натекание в камеру зонд-скиммер. Из-за ограниченности скорости откачки вакуумных систем и конструкции установки происходит рост давления в этой камере, что приводит к уменьшению расстояния до диска Маха. По правилам отбора пробы в режиме молекулярного пучка расстояние зонд-скиммер должно быть меньше расстояния до диска Маха. Поэтому при увеличении давления в камере сгорания уменьшался диаметр отверстия зонда.

Для исследования структуры пламени АДНА при давлении 1 атм применялся кварцевый зонд с диаметром отверстия 100 мкм, при давлении 3 атм - 50 и 20 мкм, а при 6 атм - 20 мкм.

Толщина стенки зонда вблизи отверстия была 25 мкм и плавно увеличивалась до 1,5 мм с увеличением расстоянием от кончика зонда. Зонд своим основанием приклеивался к фланцу из нержавеющей стали. Место склейки защищалось от прямого воздействия пламени асбестовой бумагой и экраном из нержавеющей стали.



Рисунок 15. Кварцевый зонд. Диаметр входного отверстия 100, 50, 20 мкм при давлении в камере сгорания 1, 3, 6 атм.

Изготовление качественного зонда является результатом длительного процесса. Заготовка зонда изготавливалась специалистом по работе с кварцем вручную. На этом этапе с помощью микроскопа и специальных лекал-шаблонов контролировалась внутренняя поверхность и профиль будущего зонда. Затем под постоянным наблюдением через микроскоп вершина кварцевого конуса стачивалась специальным инструментом до появления минимально возможного отверстия (обычно около 5-10 мкм). Затем диаметр отверстия увеличивали до необходимой величины, а стенки зонда по внешней поверхности обтачивали до минимально возможной толщины (~25 мкм). В качестве инструмента использовалась плоская пластина с алмазным напылением и/или шлифовальная бумага.

2.2.8.2 Медленногорящие высокотемпературные КС при давлении 1 атм

Т.к. скорость горения чистых нитраминов (гексоген, октоген) и смеси АДНА/ПКЛ при давлении 1 атм низка (менее 1 мм/с), а температура конечных продуктов сгорания высока (~2700 K), то исследование структуры этих пламен проводилось с использованием алюминиевого "звукового" зонда с оксидированной внешней поверхностью (Al₂O₃). Заготовки зондов изготавливались из алюминия с малым количеством примесей (менее 1%). Затем с помощью специального инструмента формировалась ровная внутренняя поверхность конуса. Используя центровочный механизм и заточенную иглу из нержавеющей стали с диаметром кончика иглы ~10 мкм в вершине алюминиевого конуса формировалось отверстие

необходимого диаметра (~20÷70 мкм). После изготовления алюминиевой заготовки производилось гальванической оксидирование внешней поверхности конусной части зонда на расстоянии около 1 см от пробоотборного отверстия. Обычно в используемых зондах толщина оксидного слоя не превышала 100 мкм. Этого достаточно, чтобы защитить зонд от разрушения при его нахождении в области высоких температур. Толщина стенки зонда увеличивается от отверстия до основания зонда, обеспечивая хороший теплоотвод от вершины зонда, что позволяет находиться зонду длительное время в области высоких температур. Угол раствора внутреннего конуса зонда составляла ~ 40°. Толщина стенки зонда у его вершины составляла ~ 70 микрон, диаметр входного отверстия также составлял ~ 70 микрон.

2.2.8.3. Быстрогорящие высокотемпературные КС при давлении 5 и 10 атм

Методическая работа использования кварцевых зондов для исследования структуры пламени медленно горящих топливных смесей при высоких давлениях и высоких температурах была проведена впервые. Представителем таких КС являются смеси нитрамин/ГАП при давлениях 5 и 10 атм.

Для отбора продуктов из пламени КС нитрамин/ГАП при высоких давлениях были использованы кварцевые "звуковые" зонды с разной толщиной стенки вблизи кончика зонда (Δr) и диаметром отверстия 10-30 микрон. Угол раствора внутреннего конуса зондов равнялся ~ 40°. Было использовано четыре типа зондов:

зонд 1. толстостенный зонд, $\Delta r = 0,35$ мм, $d_{otb} = 25-30$ микрон.

зонд 2. толстостенный зонд, $\Delta r \sim 0,5$ мм, $d_{otb} = 10-25$ микрон.

зонд 3. тонкостенный зонд, $\Delta r = 0,17$ мм., $d_{\text{отв}} = 30$ микрон.

зонд 4. тонкостенный зонд, $\Delta r = 0,15$ мм, $d_{otb} = 15$ микрон.

Основным критерием работоспособности зондов считалось наличие сигнала при нахождении зонда определенное время в области высоких температур. Специальные эксперименты по определению максимального времени отбора продуктов из пламени смеси нитрамин/ГАП проводились на обычной камере сгорания высокого давления, не соединенной с высоковакуумной частью масс-спектрометрического комплекса. Время нахождения зонда в области высоких температур изменялось путем варьирования высоты образцов (от 2 до 4 мм) и их диаметра (от 3 до 8 мм). В результате были определены характерные времена горения образцов, при которых не происходило разрушение (оплавление) отверстия зонда. В случае зондов 1 и 2, максимальное время отбора не должно превышать 2 секунд. В случае зондов 3 и 4, максимальное время отбора уменьшается до 0,6 секунд. Кварцевые зонды приходили в негодность в среднем после 4-5 экспериментов.

2.2.9. Влияние зондов на структуру пламени смеси октоген/ГАП при давлении 5 атм

Влияние зондов на структуру пламени очевидно, поэтому были проведены специальные эксперименты о выяснении их теплового влияния на структуру пламени и определение границ и возможностей их применения. Главным критерием корректности исследования структуры пламени КС в наших исследованиях является корреляция химической структуры пламени (профиль интенсивностей пиков при масс-спектрометрических исследованиях) и профилей температуры в невозмущенном пламени (т.к. тепловая структура КС обычно изучается в отсутствии зонда).



Рисунок 16. Профили интенсивностей массовых пиков продуктов сгорания в пламени смеси октоген/ГАП, полученные с помощью зонда 1 (пункт 2.2.8.3.) при давлении 5 атм.

При измерении интенсивностей массовых пиков в пламени смеси октоген/ГАП при давлении 5 атм с помощью зонда 1 (пункт 2.2.8.3.) на профилях интенсивностей массовых пиков 27, 28 и 30 была зарегистрирована широкая индукционная зона ~ 0,7 мм (Рисунок 16), которая не была обнаружена на температурных профилях, полученных в отсутствие зонда.

Чтобы понять причину полученных расхождений были измерены температурные профили в пламени смеси октоген/ГАП в присутствии зонда. Для получения максимального эффекта вносимых зондом тепловых искажений в пламя был использован зонд с максимальной толщиной стенки (0.5 мм, зонд 2 (пункт 2.2.8.3.)). Температурные профили, полученные с помощью плоской WRe(5%)-WRe(20%) термопары толщиной 12 микрон, представлены на Рисунке 17. Расстояние от кончика зонда до термопары варьировалось: 0,15, 0,22 и 0,35 мм. Температурные профили были получены при стандартной постановке эксперимента, когда



Рисунок 17. Температурные профили в пламени смеси октоген/ГАП, полученные при различных расстояниях между термопарой и зондом 2 (пункт 2.2.8.3.) при давлении 5 атм.

образец перемещался по направлению к зонду со скоростью, превышающей скорость горения, вплоть до касания с поверхностью горения. С помощью термопар, расположенных на различных расстояниях от кончика зонда была получена картина теплового влияния зонда 2 (пункт 2.2.8.3.) на структуру пламени смеси октоген/ГАП при давлении 5 атм (Рисунок 17). Невозмущенный температурный профиль, полученный в отсутствие зонда с помощью запрессованной термопары, также представлен на Рисунке 17. На Рисунке 17 видно, что влияние зонда на расстоянии ~2 мм приводит к уменьшению конечной температуры пламени. Это занижение тем сильнее, чем меньше расстояние между термопарой и зондом. Температура конечных продуктов, измеренная термопарой на расстоянии 0,35 мм от зонда, значительно меньше (на 300-400 °C), чем в невозмущенном пламени. Введение зонда в пламя привело к появлению на температурном профиле индукционной зоны шириной ~0,6 мм, которая

совпадает с зоной на профилях интенсивностей массовых пиков 27, 28 и 30, полученных при масс-спектрометрических измерениях с отбором пробы зондом 1 (пункт 2.2.8.3.). Таким образом, получен очевидный качественный результат, показывающий что, для корректного построения химической структуры пламени топлив КС при высоких давлениях необходимо использовать зонды с наименьшей толщиной стенок. Однако проведенные эксперименты являются количественными и показывают уровень влияния толстостенных зондов на пламя.

На Рисунке 18 показан температурный профиль невозмущенного пламени смеси октоген/ГАП при давлении 5 атм, а также профили интенсивностей наиболее характерных массовых пиков продуктов горения (m/e=27 (HCN) и m/e=30 (NO)), полученных с помощью тонкостенного кварцевого зонда 3 (толщина стенок - 0,17 мм, диаметром отверстия - 30 микрон). Интенсивности пиков, ответственных за HCN и NO, монотонно уменьшаются,



Рисунок 18. Профили интенсивностей массовых пиков 27 и 30 в пламени смеси октоген/ГАП при давлении 5 атм, полученные с помощью тонкостенного зонда 3, в сравнении с температурным профилем невозмущенного пламени.

начиная от самой поверхности горения, отсутствует индукционная зона на профилях HCN и NO, полученная с помощью зонда 1 (пункт 2.2.8.3.). Таким образом, экспериментально показана возможность применения зондового метода с использованием тонкостенного кварцевого зонда, обеспечивающим подобие химической и тепловой структуры невозмущенного пламени, что является важным подтверждением корректности зондового метода исследования.

Однако использование только одного тонкостенного зонда не позволит получить полную структуру пламени – от конечных продуктов до состава продуктов газификации вблизи поверхности. Это связано с тем, что зонд, находящийся в высокотемпературной зоне пламени сильно нагревается и его температура может достигать ~1000 °С (до температуры плавления кварца). Раскаленный кончик зонда наблюдался визуально во время работы с тонкостенными зондами. Очевидно, что чем тоньше зонд, тем сильнее он нагревается. Разогретый зонд при подходе к поверхности горения, в область с низкой температурой пламени, за короткое время проведения эксперимента не успевает охладиться и принять температуру окружающей среды. Таким образом, отбор пробы через сильно нагретый зонд при наличии важных легкоразлагающихся промежуточных продуктов в пламени (например, пары нитраминов) может исказить состав продуктов. Поэтому в наших экспериментах для отбора пробы продуктов горения вблизи поверхности были использованы толстостенные зонды, которые меньше нагреваются в пламени и не искажают состав продуктов. На Рисунке 17 видно, что температурный профиль, измеренный под толстостенным зондом на расстоянии 0÷0.2 мм от поверхности горения подобен температурному профилю в невозмущенном пламени, что позволяет сделать вывод о применимости таких зондов при анализе продуктов, выходящих с поверхности горения.

Таким образом, корректное исследование химической структуры пламени быстрогорящих высокотемпературных конденсированных систем при высоком давлении (например, топлива нитрамин/ГАП) может быть получено с использованием двух типов зондов - тонкостенного для исследования области пламени с высокой температурой (выше 900 °C) и толстостенного для исследования низкотемпературной области зоны пламени вблизи поверхности (до 900 °C). Последующая сшивка профилей концентраций или нормированных интенсивностей пиков двух экспериментов в области температур ~900 °C дает полную структуру пламени КС. Абсолютные значения концентраций веществ в пламени на профилях, полученные в разных экспериментах с ~900 °С близки, что использованием различных зондов в области температуры указывает на повторяемость результатов и корректность использования предложенного 2-х зондового метода исследования КС при высоких давлениях.

2.2.10. Влияние зондов на структуру пламени КС октоген/ГАП при давлении 10 атм

Технические возможности зондового метода исследования структуры пламени при давлении 10 атм достигли предела использования установки, граничащего с аварийными условиями эксплуатации. Это связано с рядом факторов. Во-первых, при увеличении давления уменьшается ширина зоны пламени, следовательно, необходимо использовать зонды с меньшей толщиной стенок, чем при давлении 5 атм. Для исследования структуры пламени при давлении 10 атм использовались зонды с толщиной стенок 0,15 мм (зонд 4 (пункт 2.2.8.3.)). Для проведения экспериментов при давлении 10 атм было изготовлено и использовано 3 близких по форме зонда, т.к. после проведения 3-4 экспериментов зонд становился непригодным из-за оплавления или забивания входного отверстия зонда. Во-вторых, увеличение скорости горения с ростом давления привело к уменьшению времени зондирования структуры пламени. Время жизни зонда в пламени при давлении 5 атм составляло ~0,6 с, то при давлении 10 атм из-за увеличения теплообмена зонда с продуктами сгорания время эксперимента было ~0.4÷0.5 с.

2.2.11. Масс-спектрометр

В работе использовался времяпролетный масс-спектрометр (ВПМС) МСХ-4, который работал в режиме внешнего запуска. Время развертки спектра составляло 100мкс, разрешение по массам М/ΔМ в районе 40 массы - ~ 100, энергия ионизации электронов – 70 eV. Высокое быстродействие позволяет исследовать практически любые быстропротекающее процессы, связанные с изменением состава газофазных продуктов реакций, в том числе и изменения состава во фронте пламени при подходе зонда к поверхности горящего образца топлива. Однако чувствительность ВПМС невысока, и не позволяет регистрировать компоненты в количествах менее 0,1%.

2.2.12. Система сбора и обработки информации

Система сбора данных построена на основе ЭВМ типа IBM PC, сопряженной с набором модулей КАМАК [153] и цифровым осциллографом LeCroy 9310AL.

Система сбора данных включает в себя трехканальный импульсный усилитель (ИУ) сигнала ВПМС. Во время измерения один из каналов позволяет проводить измерения с двумя разными коэффициентами усиления. Коэффициенты усиления задаются программно и могут отличаться в 10 раз, что позволяет проводить одновременно измерения интенсивностей пиков, отличающихся по интенсивности на порядок. С выхода усилителя измеряемый сигнал поступает на аналоговое запоминающее устройство (АЗУ). Модуль АЗУ-6 – шестиканальное

устройство, которое совместно с шестиканальным генератором строба (ГС-6) позволяет в течение одной развертки спектра масс измерять интенсивности шести пиков масс-спектра. Аналогово-цифровой преобразователь (АЦП) опрашивает каналы АЗУ через модуль коммутатора 16 (Ком-16) после того, как произведено аппаратное (сто раз) накопление сигнала. Также по мере необходимости опрашиваются каналы (до 8 каналов) коммутатора 8 (Ком-8) с усилением сигнала в 100 раз. Этот модуль позволяет измерять сигнал от термопары или любые другие синхронизирующие сигналы. Время измерения интенсивности масс одной группы (6 масс) и сигнала на термопарных каналах (до 4 каналов) составляет 0,02 с. Времяпролетный масс-спектрометр МСХ-4 работает в режиме внешнего запуска с частотой 10 кГц, вырабатываемой таймером. Генератор строба (ГС-6) формирует задержанный относительно запускающего импульса стробирующий импульс, длительность и задержка которого совпадают с длительностью и временем появления измеряемого пика во времяпролетном спектре. Задержка и длительность строба регулируются дискретно с шагом 10нс в диапазоне соответственно 0÷320мкс и 10÷320нс на основе тактовой частоты 100 Мгц, подаваемой на генератор строба от кварцевого генератора. Модуль АЗУ преобразует сигнал масс-спектра в ток, заряжающий измерительный конденсатор в течение времени стробирующего импульса. Модуль позволяет производить стократное накопление сигнала на измерительном конденсаторе, а также вычитание сигнала фона остаточных газов.

Система работает под управлением программы написанной на языке Паскаль. Имеется три основных вида работы программы: 1) ввод начальных параметров; 2) измерение; 3) обработка полученной информации. В режиме настройки или ввода начальных параметров задаются массы и их количество (до 24), чувствительность для каждой группы масс (×1, ×2, ×4, ×8), количество термопарных каналов (до 4), число программых накоплений (до 8), производится калибровка шкалы масс масс-спектрометра, задается временной интервал измерительного строба (около 100 нс при ширине измеряемого пика от 20 до 100 нс). В режиме измерений программа осуществляет сбор данных в память ЭВМ. Программа прекращает измерения по истечении заданного времени либо по прерыванию и формирует файл в базе данных. В режиме обработки полученных данных могут быть построены зависимости изменения интенсивности пиков масс-спектра и температуры от времени или от расстояния до поверхности горения. Результаты могут быть сохранены в базе данных, импортированы в Excel или SigmaPlot, выведены на печать в виде графиков и таблиц.

При проведении более быстрых измерении используется запоминающий цифровой осциллограф LeCroy 9310AL, имеющий два канала 8-разрядного 400 МГц аналогово-цифрового преобразования с памятью 1 Мбайт на канал. Он позволяет осуществлять запись до 1000 однократных спектров без накопления и усреднения. Запись спектров может осуществляться в

режиме циклической перезаписи памяти или однократно. В зависимости от временного интервала оцифровки сигнала число масс может составлять от 50 до 200. Иногда для получения максимальной информации при исследовании структуры пламени измерение интенсивностей пиков масс проводилось одновременно с использованием системы на основе КАМАК (фиксированный набор масс) и LeCroy 9310AL (запись участка спектра). Осциллограф позволяет проводить поисковую работу в обнаружении новых неизвестных масс в масс-спектре продуктов сгорания. Однако из-за записи сигнала без накопления (однократный запуск) и ограниченности объема памяти осциллографа соотношение сигнал/шум в несколько раз хуже, чем у системы на основе КАМАК. Остановка измерений осуществлялась вручную или по сигналу от концевого выключателя. Осциллограф в режиме внешнего запуска останавливался при отсутствии сигнала запуска. Информация записывалась на дискету и обрабатывалась на персональном компьютере. Программа обработки позволяет просматривать отдельные спектры, производить накопление сигнала, получать зависимость интенсивности любого пика от времени. Программное обеспечение было разработано в лаборатории и переведено на язык Паскаль Большовой Т.А., включая написание сервисных операций для обработки первичных данных, которые были сформулированы автором диссертации.

2.3. Калибровка молекулярно-пучковой системы отбора пробы

2.3.1. Индивидуальные газовые компоненты

Для количественного определения состава газов в отбираемой пробе необходимо проведение калибровочных измерений по индивидуальным газовым компонентам. Проведение калибровочных экспериментов не ограничено по времени анализа. Это позволяет использовать методы накопления и усреднения сигнала масс-спектра, что позволяет увеличить чувствительность и точность измерения калибровочных коэффициентов и соотношений между материнскими и осколочными пиками калибруемых газов в несколько раз.

Интенсивность пика (I_i) индивидуального компонента (i) в смеси при молекулярнопучковом отборе прямо пропорциональна его парциальному давлению (P_i) в камере источника:

$$I_i = K_i \times P_i,$$

и, следовательно, $\Delta I_i = K_i \times \Delta P_i$ (1)

Эксперименты проводились в условиях постоянного давления в камере сгорания:

$$P_{Ar} + P_i = const,$$

$$\Delta P_{Ar} = -\Delta P_i.$$
 (2)

Используя равенства (1) и (2), коэффициент чувствительности ($K_{i,Ar}$) индивидуального газового компонента по отношению к газу-носителю (Ar), определялся из соотношения:

$$K_{i/Ar} = -\frac{\Delta I_i}{\Delta I_{Ar}} \tag{3}$$

Т.к. при напуске калибруемого компонента в поток аргона интенсивность пика аргона падает $(\Delta I_{Ar}>0)$, а напускаемого газа растет $(\Delta I_i<0)$, то значение $K_{i/Ar}>0$. Все коэффициенты чувствительности были определены по отношению к интенсивности пика аргона с m/e=40.



Рисунок 19. Схема постановки эксперимента для калибровки по жидким и газообразным веществам.

Схема эксперимента для калибровки по жидким и газообразным веществам показана на Рисунке 19.

Для калибровок использовалась камера сгорания на 10 атм. В трубку (Ø 10мм), нагретую до ~ 150° С, непрерывно подавался поток чистого аргона (~ $5\div10$ см³/с). Температура вблизи места отбора пробы измерялась медь-константановой или хромель-копелевой термопарой. Отверстие зонда обычно располагалось ниже среза открытого конца трубки на 3-5 мм, для исключения подмешивания газа из камеры сгорания. Подмешивание контролировалось появлением пика кислорода с m/e 32 (O₂) из окружающего воздуха. В поток аргона на расстоянии ~1 м от места отбора пробы подмешивался калибруемый газ. Для калибровок по большинству газов (N₂O, NH₃, N₂ CO, CO₂, O₂) использовались чистые газы из баллонов, для калибровок по CH₂O, HNO₃, HCN, NO и NO₂ использовались синтезированные Шмаковым А.Г. в лаборатории вещества по методикам, описанным в [154]. В работе в качестве источника NO₂ использовался сжиженный газ N_2O_4 при температуре 0^0C , который при нагревании давал смесь газов NO₂ и N₂O₄. Поэтому в первичных экспериментах с NO₂ был зарегистрирован массовый пик 44 (осколочный ион N₂O⁺ молекулы N₂O₄), который исчезал в условиях проведения калибровки при температуре 150°С. Для калибровок по NO готовилась смесь газа с аргоном в баллоне под давлением, превышающим давление в камере сгорания. Для работы с жидкими веществами (H₂O, HNO₃, N₂O₄) внутрь трубки помещалась небольшая тонкостенная стеклянная кювета с навеской (~30 мг для H₂O и HNO₃; ~1÷2 мл для N₂O₄), испарение которой происходило за счет нагрева внешней трубки реактора.

Относительные интенсивности пиков (в % от максимальной) в масс-спектре индивидуальных газовых компонентов при давлении 1 атм и температуре 150⁰С приведены в Таблице 12.

	12	14	16	17	18	22	26	27	28	29	30	32	44	46	63
H ₂ O			2,1	25	100										
N ₂		3,3							100						
O_2			5,7									100			
СО	1,1		0,5						100						
CO_2	1,5		2,9			0,9			5,1				100		
NH ₃	1.7	5.7	80	100											
NO		3,9	0,8								100				
N ₂ O		5,1	1,8						9,7		32		100		
NO ₂		2,9	6,8								100			16	
HNO ₃		2,0	4,0								68,0			100	1,8
CH ₂ O									37	100	62				
HCN	4,2	1,7					16,8	100							

Таблица 12

Калибровочные масс- спектры индивидуальных веществ

Относительная погрешность измерений интенсивностей приведенных в Таблице 12 осколочных пиков интенсивностью более 1% по отношению к пику молекулярного иона составляла $\pm(3\div5)\%$ и $\pm10\%$ для пиков с интенсивностью менее 1%.



Рисунок 20. Зависимость интенсивностей пиков от времени при проведении калибровочных экспериментов по HNO₃.

В качестве примера на Рисунке 20 приведена характерная зависимость интенсивностей пиков от времени при проведении калибровочного эксперимента при испарении (96±2)%-ной азотной кислоты в токе аргона.

Калибровочные масс-спектры из Таблицы 12 были использованы для учета вкладов интенсивностей осколочных масс-пиков, совпадающих с массовым пиком индивидуального вещества.

Коэффициенты чувствительности индивидуальных газовых компонент по отношению к аргону ($K_{i,/Ar}$, где *i*-материнский пик в масс-спектре вещества), приведены ниже в Таблице 13.

Таблица 13

Коэффициенты чувствительности индивидуальных газовых компонент по отношению к аргону.

	H_{2}	H ₂ O	N_2	СО	CO ₂	NH ₃	NO	N ₂ O	NO ₂	HNO ₃	CH ₂ O	HCN
K _{i/Ar}	0,1	0,25	0,8	0,7	0,8	0,5	0,5	0,6	0,078	0,024	0,48	0,6

Относительная погрешность измерения коэффициентов чувствительности для NO₂, HCN, H₂O и HNO₃ составляла ±10% и ±(3÷4)% для остальных веществ.

Соотношение (3 из п. 2.3.1.) для коэффициента чувствительности не зависит от условий проведения эксперимента, т.е. от давления и температуры в камере сгорания. Этот факт был экспериментально проверен для большинства веществ, находящихся при условиях, аналогичных условиям горения АДНА вблизи поверхности горения при давлении 3 атм и температуре ~400⁰C. Сравнение масс-спектров и коэффициентов чувствительности индивидуальных веществ при различных условиях приведено в Таблице 14.

Таблица 14

Масс-спектры и коэффициенты чувствительности индивидуальных веществ при различных условиях. Условия проведения калибровок: (1) - p=1 атм, T=150⁰C; (2) - p=3 атм, T=400⁰C.

Вещ-во	Условия калибровки	K _{i/Ar}	Соотношения между интенсивностями масс-пиков					
NH2	1	0,50±0,02	I ₁₇ :I ₁₆ =1:0,80					
1113	2	0,47±0,02	I ₁₇ :I ₁₆ =1:0,85					
N ₂	1	0,80±0,02	I ₂₈ :I ₁₄ =1:0,05					
	2	0,79±0,02	I ₂₈ :I ₁₄ =1:0,05					
NaO	1	0,60±0,02	$I_{44}:I_{30}:I_{28}=1:0,32:0,097$					
1120	2	0,63±0,02	I ₄₄ :I ₃₀ :I ₂₈ =1:0,28:0,095					
HNO	1	0,024±0,002	I ₄₆ :I ₃₀ :I ₆₃ =1:0,68:0,018					
into;	2	0,022±0,002	I ₄₆ :I ₃₀ :I ₆₃ =1:0,64:0,020					
H2O	1	0,20±0,02	I ₁₈ :I ₁₇ =1:0,25					
1120	2	0,21±0,02	I ₁₈ :I ₁₇ =1:0,25					
NO2	1	0,078±0,007	I ₃₀ :I ₄₆ =1:0,16					
NO ₂	2	0,07±0,01	I ₃₀ :I ₄₆ =1:0,16					

Увеличение давления в камере сгорания от 1 до 3 атм и начальной температуры от 150°C до 400°C не повлияла на значения калибровочных коэффициентов и соотношение между пиками в масс-спектре индивидуальных веществ, полученных при давлении 1 атм. Таким образом, на примере условий горения АДНА при давлении 3 атм была показана возможность использования калибровочных коэффициентов и масс-спектров индивидуальных компонент при вариации условий (увеличение давления и температуры) в месте отбора пробы. Использование коэффициентов чувствительности для ряда веществ (CO, CO₂, H₂O, N₂, O₂), полученных при давлении 1 атм и температуре 150 °C, для определения состава конечных продуктов сгорания смесевых топлив при давлении 10 атм и 2500 °C, привело к

94

удовлетворительному согласию экспериментального состава и расчетного термодинамически равновесного, что дает обоснование применимости калибровочных данных (коэффициент чувствительности, масс-спектр) во всем диапазоне исследованных в работе давлений и температур.

2.3.2. Калибровочные коэффициенты и масс-спектры для паров КС

2.3.2.1. Пары АДНА и продукты диссоциативной сублимации NH₄NO₃

Калибровка по парам АДНА была проведена на установке (Рисунок 10), которая использовалась при исследовании структуры пламени. На данной установке использовался время-пролетный масс-спектрометр, и отсутствовала модуляция молекулярного пучка. Исследование паров АДНА проводилось в проточном реакторе (Рисунок 19) при давлении 10 торр и температуре 140°С. Навеска АДНА наносилась на поверхность кварцевой трубки длинной ~5 см и диаметром 7-7,5 мм с множеством поперечных пропилов (для увеличения площади поверхности). Трубка с АДНА вставлялась внутрь нагревателя без касания стенок. Температура контролировалась с помощью медь-константановой термопары, установленной на выходе из реактора вблизи зонда. В работе [90] было показано, что при этих условиях существуют пары АДНА. Полученные масс-спектр паров АДНА и коэффициент чувствительности в сравнении с данными [90] приведены в Таблице 15. Полученные данные хорошо воспроизводятся между собой.

 Масс-спектр паров АДНА и коэффициент чувствительности.

 I17
 I30
 I44
 I46
 I63
 К АД

Таблица 15

Вещество	I ₁₇	I ₃₀	I ₄₄	I ₄₆	I ₆₃	K _{AДHA(46)/Ar}
пары АДНА	0,36	0,47	0,10	1	0	1,4±0,3
пары АДНА[90]	0,35	0,55	0,10	1	0	1,2±0,5

При проведении калибровки возможно разложение паров АДНА на NH₃ и HN(NO₂)₂ с последующим разложением последней на HNO₃ и N₂O. Отсутствие массы 63 в масс-спектре паров АДНА показало, что при условиях проведения эксперимента разложение не происходило. Кроме того, в масс-спектре паров АДНА не было зарегистрировано пиков масс 124 и 107 молекулярных ионов АДНА и HN(NO₂)₂. Возможно по причине их малой интенсивности и недостаточной чувствительности масс-спектрометрического комплекса при пониженном давлении.

Также были получены масс-спектры продуктов разложения нитрата аммония (AN) при атмосферном давлении в условиях линейного нагрева. Навеска AN помещалась в оксидированный алюминиевый стаканчик, расположенный в центре проточного реактора (Рисунок 19). Отношение интенсивности пика 63 к интенсивности пика 46 в продуктах разложения NH₄NO₃ при температуре ~250°C составило ~1,8%, т.е. такое же, как в масс-спектре HNO₃.

2.3.2.2. Количественное определение концентрации паров октогена

С целью обнаружения паров октогена были проведены специальные эксперименты по разложению/испарению октогена в проточном реакторе (Рисунок 21) в потоке аргона при атмосферном давлении.



Рисунок 21. Проточный реактор для проведения калибровочных экспериментов по парам октогена

Чтобы предотвратить конденсацию паров октогена в отверстии зонда отбор проводился с помощью предварительно нагретого кварцевого зонда с диаметром отверстия 100 микрон. Нагрев кончика зонда осуществлялся с помощью конической спирали из нихромовой проволоки намотанной вблизи вершины пробоотборника, через которую пропускался электический ток. При проведении экпериментов без нагрева зонда происходило забивание проботборного отверстия и исчезновение сигнала. Температура кончика зонда равная ~ 300 °C незначительно превышала температуру плавления октогена (280 °C). Объемный расход аргона через реактор составлял 0,8-1,5 см³/с (н.у.). Чтобы обеспечить плотный контакт образца октогена с нагревателем, на центральную часть металлической пластины толщиной 0,1 мм наносился раствор октогена в ацетоне, при высыхании которого на поверхности нагревателяя образовывались кристаллы октогена размером ≤ 40 микрон, общий вес которых не превышал 1 мг. Расстояние между нагревателем и отверстием зонда составляло ~ 1-2 мм. Нагрев пластины в проточном реакторе производился электрическим током с высоким темпом нагрева (700 K/c) до температуры плавления, а затем с низким (~80 K/c). Такие условия нагрева предотвращали вспышку кристаллов октогена, которая наблюдалась в случае дальнейшего роста температуры. Температура нагревательной пластины измерялась приверенной к ней хромель-копелевой термопарой диаметром 50 мкм.

Типичная зависимость интенсивностей пика при нагреве навески октогена в калибровочных экспериментах, а также температуры нагревателя приведены на Рисунке 22.



Рисунок 22. Типичная зависимость интенсивностей пиков в калибровочных экспериментах по парам октогена при давлении 1 атм и температуры нагревателя от времени.

Масс-спектр паров октогена был получен при энергии ионизации 70 эВ. Результаты калибровочных экспериментов в сравнении с литературными данными [155-157] представлены в Таблице 16.

Наиболее полный масс-спектр паров октогена (интенсивности 25 масс в диапазоне масс от 15 до 222) был получен в работе [155] в условиях эффузионного молекулярного пучка с использованием квадрупольного масс-спектрометра. Масс-спектр паров октогена, полученный

в работе [156] измерен в диапазоне масс начиная с m/e=46, а данные работы [157], полученные в условиях молекулярного натекания (вероятно с частичным разложением октогена), существенно отличаются от результатов [155] даже по интенсивности основного пика, и в дальнейшем обсуждаться не будут.

Ссылка	29	30	42	46	75
эта работа	15	71	100	62	37
[155]	14,7	25,5	100	65,4	51,4
[156]	-	-	-	100	26
[157]	-	65	25	100	10

Таблица 16 - Масс-спектр паров октогена (в отн.ед).

Отличия в соотношениях между интенсивностями пиков в масс-спектре вещества, полученные разными авторами, зависят от способа ввода анализируемой пробы в ионный источник масс-спектрометра и связаны с реакциями распада паров октогена по пути к анализатору. Т.к. от этого соотношения существенно зависит точность количественного определения содержания других веществ в пробе, то в данной диссертации был использован масс-спектр паров октогена (НМХ), полученный на той же установке, где проводились исследования структуры пламени нитраминов и топлив на их основе. Во всех масс-спектрах паров октогена не был обнаружен массовый пик 44. Эта особенность масс-спектра была использована для установления соотношения между парами октогена и продуктами его разложения при проведении эксперимента при давлении 1 атм. Т.к. при нагреве октогена на пластине в проточном реакторе образуются пары октогена и продукты его разложения, то условия эксперимента (скорость обдува и темп нагрева навески) были подобраны так, чтобы интенсивность 44 массового пика (Рисунок 22) в продуктах была минимальной. Это условие позволяет говорить о том, что пары октогена преобладают над количеством продуктов его разложения. В Таблице 16 представлен масс-спектр, полученный в эксперименте, в котором 44 массовый пик вообще не наблюдался, а интенсивность 42 массового пика была максимальной. Это согласуется с данными работы [155]. Отличия в интенсивностях 30 и 75 массовых пиков, вероятней всего, обусловлены разницей в условиях проведения экспериментов, включая систему доставки пробы в ионный источник масс-спектрометра.

Калибровочный коэффициент для паров октогена (HMX) определялся по формуле: К_{HMX/Ar}= $\Delta I(75)_{HMX}/\Delta I(40)_{Ar}$, где I(75) – это интенсивность массового пика m/e=75, который является характерным в масс-спектре октогена. Точность калибровочного коэффициента для паров октогена была удовлетворительной и составила ±15%. Измеренный калибровочный коэффициент паров октогена (HMX), определяемый по массовому пику 75 равен

K_{HMX(75)/Ar(40)}=0.037±0.006

При обработке экспериментальных данных калибровочный коэффициент вещества можно рассчитать по любому массовому пику, входящему в масс-спектр. Так для паров октогена калибровочный коэффициент по пику 42 будет равен 0.1.

Очень короткое время проведения калибровочных экспериментов по парам октогена накладывает существенные технические трудности (конденсация паров в отверстии зонда, образование кластеров вещества в сопле зонда) для получения корректного результата. Все описанные проблемы крайне актуальны при проведении калибровочных экспериментов по парам октогена. В основном решение этих проблем связано с понижением концентрации вещества в пробе, уменьшением расхода анализируемой пробы через зонд путем уменьшения диаметра входного отверстия зонда или повышением температуры газы носителя и/или зонда. При высоких скоростях нагрева образца октогена процесс его испарения зависел от равномерности нанесения навески. При малой толщине навески, нанесенной на ленточный нагреватель, доля паров октогена была велика по сравнению с долей продуктов его разложения. При приготовлении навески путем кристаллизации октогена из раствора на поверхности нагревателя контролировалось общее количество вещества, а равномерность нанесения не воспроизводилась от эксперимента к эксперименту. Неравномерность нанесения при испарении приводила к неконтролируемой концентрации паров октогена в потоке газа-носителя. Таким образом, чтобы избежать образования кластеров октогена, калибровочный коэффициент по парам октогена был получен в нескольких экспериментах при малых интенсивностях пика 75. Для получения корректного результата по парам октогена было проведено более 100 экспериментов по термическому разложению малых навесок в проточном реакторе.

Выбор оптимальных условий эксперимента (темп нагрева навески, максимальная температура, скорость обдува) для регистрации паров октогена первоначально проводился путем визуализации (видеосъемка) процесса разложения навесок октогена на пластине в проточном реакторе. К сожалению, условия, определенные при визуализации испарения HMX, не могли быть использованы при масс-спектрометрических измерениях из-за большого количества испаряемого вещества. На Рисунке 23 показано, что при низких скоростях обдува пластины при температуре в ее центре ~ 300 °С наблюдалось плавление кристаллов в центре пластины, и образование на её более холодных краях большого числа длинных кристаллов толщиной 20-30 микрон. Последние образовались путем конденсации паров октогена из газовой фазы. Видеосъемка процесса проводилась через микроскоп. В том случае, если газноситель нагревался, образование кристаллов не наблюдалось, т.е. весь октоген переходил в газовую фазу в виде паров.



Рисунок 23. Кристаллизация паров октогена вблизи нагревательной пластиной при малых скоростях обдува холодным газом-носителем в проточном реакторе.

2.3.2.2. Количественное определение концентрации паров гексогена

Калибровочные эксперименты по парам гексогена при давлении 1 атм были проведены в проточном реакторе по методике, использованной для октогена. Результаты по парам RDX были получены быстрее и проще чем для HMX.

В Таблице 17 приведен масс-спектр, полученный усреднением данных четырех экспериментов, и стандартное отклонение для каждого массового пика. В Таблице 17 также приведен масс-спектр гексогена, полученный в работе [158] при испарении навески гексогена в ионном источнике при давлении 10⁻⁶-10⁻⁷ торр при нагреве образца до температуры 120 °C. Энергия электронов, также как и в наших экспериментах, равнялась 70 эВ. Как видно из Таблицы 17 масс-спектры паров гексогена, полученные в различных экспериментальных условиях, находятся в удовлетворительном согласии. Однако для удовлетворительного количественного определения продуктов, входящих в состав продуктов сгорания использовался масс-спектр RDX, полученный в наших экспериментах.

m/z	14	27	28	29	30	42	44	46	56	75	120	128	148	222
Работа [158]	7	29,8	158	86	119	100	12,3	100	38,6	46,3	45,6	49	10,5	0,06
диссертац.	7	14	166	53	139	100	21	77	31	41	28	22	7	1,8
Станд. откл.	1	5	11	12	9	-	9	22	2	4	11	6	3	1,3

Таблица 17 - Масс-спектр паров гексогена

Калибровочный коэффициент по парам гексогена (RDX_v) был определен по изменению массового пика 42 по формуле $K_{RDXv/Ar} = \Delta I_{RDXv}(42)/\Delta I_{Ar}(40)$ и с учетом точности его определения (±15%) оказался равным

 $K_{RDXv(42)/Ar(40)} = 0.060 \pm 0.009.$

2.4.1. Возможности термопарного метода

Обычно пламена твердых топлив характеризуются высокой температурой и большими температурными градиентами. Профиль температуры является важной и необходимой характеристикой пламени. Метод измерения температуры с помощью термопар развит и достаточно хорошо обоснован [159] и успешно применяется для исследования твердых топлив [58]. Метод позволяет получить некоторые важные характеристики волны горения, такие как: распределение температуры в волне горения, температура поверхности горения, количество выделившегося в конденсированной фазе тепла (тепловыделение), скорость тепловыделения в газовой фазе, тепловой поток из газовой фазы в конденсированную. Термопарный метод позволяет проводить измерения с высокой точностью в области высоких температур (до 3000 К) и обладает хорошей разрешающей способностью (~5 мкм) при использовании термопар, изготовленных из проволок такого диаметра. Однако использование таких термопар связано со значительными техническими трудностями. Поэтому обычно в работах по исследованию структуры пламени КС используются ленточные термопары, изготовленные прессованием круглых термопар до толщины ~ 5.7 мкм и шириной, превышающей её толщину в 10.20 раз. При использовании данного метода необходимо учитывать следующие факты, влияющие на точность измерения распределения температуры: тепловые потери от спая термопары в концы, связанные с формой термопары; пространственное перемещение термопары под действием потока продуктов сгорания; потери тепла излучением; каталитические реакции на поверхности термопары. В последнее время появились работы [160, 161], в которых численно в рамках полной системы нестационарных уравнений Навье-Стокса, модифицированной для приближенного учета влияния тепловыделения вследствие химических реакций, проведено описание картины взаимодействия газового потока и расположенной в нем термопары. Термопара является измерительным датчиком и, в тоже время, возмущающим фактором. При исследовании метанового газового пламени термопарным методом при атмосферном давлении было показано влияние ширины термопары на температурный профиль в области градиента температуры. Это явление связано с тем, что поток, в котором стоит термопара, является химически реакционной смесью, в которой, как показали расчеты, при торможении газового потока перед ленточной термопарой происходит повышение температуры по сравнению с невозмущенным профилем. В рамках предложенной модели эффект завышения температуры самой термопарой был удовлетворительно описан для газового пламени. Такой эффект ранее в литературе не обсуждался. В работе [161] также было показано, что для случая исследования горения структуры пламени КС (гексоген) при высоких давлениях (20 атм), т.е. при высоких

значениях массовой скорости горения (0.83 г/(см²·с)) этот эффект в области температурного градиента может достигать существенных величин (~400 К). В данной диссертации эффект, описанный в работах [160, 161] не рассматривался при получении температурных профилей в пламени КС при 5, 10 и 40 атм.

2.4.2. Характеристика термопар, применяемых для исследования структуры пламен КС

В таблице 18 приведены характеристики всех термопар, которые были использованы при исследовании тепловой структуры пламени КС исследованных при различных давлениях.

Таблица 18

Основные характеристики термопар, применяемых для исследования структуры пламени КС при разных давлениях. Дополнительные сведения указаны в Примечании к Таблице 18.

КС (р, атм)	Место термопары,	Тип термопары	Размеры термопары	Плечо,	Покрытие
	тип эксперимента		(с покрытием), мкм	MM	
АДНА ¹⁾ (1)	запрессованная в	ленточная, П-форма	толщина ~7	2	нет
	образец ²⁾	WRe(5%)-WRe(20%)	ширина ~40		
АДНА (1)	в газовой фазе ³⁾ ,	круглая	Ø 20,	2	нет
	образец двигался	Pt-PtRh(10%)	спай - 25		
АДНА (3)	в газовой фазе ⁴⁾ ,	круглая	Ø 50,	5	нет
	образец двигался	Pt-PtRh(10%)	спай - 60		
АДНА (6)	в газовой фазе ⁵⁾ ,	круглая	Ø 50 (120),	5	Ceramobond
	образец отгорал	Pt-PtRh(10%)	спай - 60		569 ⁶⁾
АДНА (40)	в газовой фазе ⁷⁾ ,	круглая	Ø 20,	8	нет
	образец отгорал	Pt-PtRh(10%)	спай - 25		
АДНА (40)	запрессованная в	ленточная, П-форма	толщина ~30	3	нет
	образец ^{2),8)}	Pt-PtRh(10%)	ширина ~50		
АДНА/ПКЛ (1)	в газовой фазе ⁹⁾ ,	круглая, П-форма	Ø 100,	5	нет
	образец двигался	WRe(5%)-WRe(20%)	спай - 125		
АДНА/ПКЛ(40)	запрессованная в	ленточная, П-форма	толщина 13-15	3	нет
	образец ²⁾	WRe(5%)-WRe(20%)	ширина ~ 140-150		
нитрамин/ГАП	помещенная в	ленточная, П-форма	толщина 13-15	3	нет
(5, 10)	образец ¹⁰⁾	WRe(5%)-WRe(20%)	ширина ~ 140-150		
RDX (1)	в газовой фазе,	круглая, П-форма	Ø 50,	5	нет
	на L~3 мм	WRe(5%)-WRe(20%)	спай - 60		

Примечания к Таблице 18

1) Кристаллический порошок размером 40 мкм.

2) Запрессовка термопар в образец проводилась по технологии приготовления зарядов из порошкообразных веществ [162]. Первоначально около половины навески (~0,45 г) порошка КС засыпалась в трубку из оргстекла высотой 12 мм с внутренним диаметром 8 мм и внешним 10 мм. Эта навеска с небольшим усилием вручную прессовалась пуансоном, имеющим П-форму термопары. В образовавшееся пространство укладывалась термопара и слегка засыпалась порошком и снова прессовалась. Для вывода концов термопары из пресс-формы в

трубке изготавливались две прорези, расположенные по диаметру. Схема матрицы для прессования образцов с термопарой показана на Рисунке 24.



Рисунок 24. Схема запрессовки термопары в порошок КС.

Контроль формы термопары и местоположение в образце (половина высоты образца) осуществлялись визуально после сгорания образца, т.к. термопара оставалась целой. При горении образцов с запрессованными термопарами были получены температурные распределения в волне горения АДНА в конденсированной и газовой фазах.

3) Сканирование тепловой структуры пламени происходило при перемещении образца навстречу неподвижной термопаре (Рисунок 25) со скоростью, превышающей скорость горения. Постоянная времени ~0,004 с. В этой постановке термопарные и массспектрометрические измерения проводились в разных экспериментах.



Рисунок 25. Конструкция термопары для исследования структуры пламени АДНА при давлении 1 атм.

4) Измерение температуры и состава продуктов сгорания проводилось в одном эксперименте. Термопара устанавливалась на расстоянии ~1 мм от кончика зонда в плоскости параллельной фронту горения. Схема расположения показана на Рисунке 26. Исследование тепловой и химической структуры пламени в одном эксперименте существенно повышает достоверность полученных результатов.



Рисунок 26. Схема расположения зонда и термопары при давлении 3 атм.

5) Подводящие проволоки термопары были помещены в кварцевые капилляры длиной 5 мм и диаметром 0,5 мм с целью повышения жесткости. Термопара располагалась на расстоянии 0,2-0,5 мм от поверхности образца между витками поджига. Такая постановка эксперимента была использована для изучения структуры пламени в газовой фазе на расстоянии до 12 мм от поверхности горения.



Рисунок 27. Постановка эксперимента при термопарных измерениях при давлении 6 атм.

6) Термопара покрывалась антикаталитическим покрытием Ceramobond 569 [163]. Покрытие Ceramobond состоит главным образом из Al₂O₃ и водного раствора силиката калия или натрия. Постоянная времени ~ 0,05 с.

 7) Термопары были уложены в прямоугольную щель по всему диаметру образца шириной 0,4 мм и глубиной 2,5 мм от верхнего среза образца диаметром 10 мм.

8) Диаметр образцов 6 мм.

9) До начала эксперимента термопара располагалась на расстоянии ~ 7-8 мм от поверхности образца. После зажигания образец перемещался по направлению к термопаре со скоростью 4,6 мм/с.

10) Из пластичной массы КС изготавливались 2 части образца, представляющие собой половину цилиндра, разрезанного по главной оси. На одной половинке КС располагалась термопара, которая затем соединялась со второй половиной цилиндра. Для наблюдения выхода термопары из образца при горении была использована бронировка боковой поверхности образцов, сгорающая со скоростью, близкой к горению самого образца. В качестве бронировки образцов диаметром ~ 6-8 мм использовалась папиросная бумага, которая предварительно пропитывалась раствором перхлората аммония и высушивалась. В процессе горения производилась видеосъемка выхода термопары из горящего образца (Рисунок 28), которая использовалась для определения корректности измерения температурного профиля. Профиль принимался в рассмотрение только в том случае, если во время выхода термопары в газовую фазу: 1) ее плечи были параллельны поверхности горения и 2) на поверхности термопары не наблюдалось никаких частиц.



Рисунок 28. Кадры видеозаписи процесса выхода термопары, расположенной внутри образца топлива октоген/ГАП, в газовую фазу при давлении 1 МПа. а) схема расположения термопары в образце; б)-в) наблюдение в проходящем свете параллельно поверхности горения; г)-е) наблюдение в отраженном свете под углом 30° к поверхности горения.

2.4.3. Форма термопары

Во всех случаях использовались термопары П-образной формы диаметром "d" с длинной плеча "L", удовлетворяющие условию [164]: L ≥ 100d. Нарушение этого условия приводит к занижению измеряемой температуры, связанной с отводом тепла от спая в концы термопары. Во всех экспериментах рабочая часть термопары (спай и плечи) располагались параллельно изотермам волны горения.

2.4.4. Оценка погрешности измерения максимального температурного градиента, измеряемого термопарой

В работе [165] приведена формула для оценки максимального температурного градиента (ϕ^*), корректно измеряемого термопарой с точностью 10%:

$$\phi^*=4\theta \times (T_b-T_s)/\rho_i c_j du$$

где θ =Nu λ_g/d ; Nu=0,99Re^{0,305}; Re=u_gd/v_g; v_g= η_g/ρ_g ; T_b - температура продуктов сгорания; T_s - температура поверхности горения топлива; u_g, v_g, η_g , ρ_g - скорость, кинематическая и динамическая вязкости, плотность газа; ρ_j , c_j, d - плотность, теплоемкость и эффективный диаметр термопары.

Оценки показывают, что максимальный градиент, корректно измеряемый Pt-PtRh(10%) термопарой диаметром 0,02 мм при горении АДНА со скоростью 3,4 мм/с при давлении 1 атм составляет 6600 град/мм. Для термопары с покрытием из Ceramobond 569 диаметром ~0,12 мм и при скорости горения 20 мм/с при давлении 6 атм максимальный градиент составляет 420 град/мм. Оценки показывают, что применяемые в работе термопары позволяют корректно измерять температурный профиль в пламени АДНА.

2.4.5. Учет тепловых потерь термопары излучением

Лучистый поток из газа на термопару много меньше тепловых потерь термопары излучением и слабо влияет на конечное значение температуры [166, 167]. Истинная температура пламени (T_g) отличается от температуры, которую показывает термопара. Из литературы известна формула для учета занижения температуры за счет тепловых потерь излучением [168]:

$$\Delta T = T_g - T_c = [\varepsilon \sigma d (T_c^4 - T_w^4)]/(2\lambda),$$

где T_g - температура газа, T_c - температура термоспая, T_w - температура стенок камеры сгорания, ϵ - степень черноты термопары, d - диаметр термопары, σ - постоянная Стефана-

Больцмана, λ - коэффициент теплопроводности газа. Более тщательно эта поправка для случая обтекания цилиндра была вычислена Кескеном [169]:

$$\Delta T = T_g - T_c = [1.25\epsilon\sigma d^{3/4} (T_c^4 - T_w^4)(\eta/\rho v)^{1/4}]/\lambda$$

где η, ρ, v - вязкость, плотность и скорость газа.

Значение радиационной поправки становится заметным при температурах более 1000 К. Так, например, при использовании Pt-PtRh(10%) термопары диаметром 0,05 мм при горении АДНА при давлении 40 атм и температуре 1773К радиационная поправка составляет 30 градусов. В расчетах были использованы следующие параметры η_g =55,5×10⁻⁶ Па×с; λ_g =0,09 Дж/с×м×К; ε =0,196, ρ v=54 кг/м²с для состава смеси 0,1O₂+0,22NO+0,27N₂+0,4H₂O, близкого по составу к продуктам горения АДНА.

2.4.6. Каталитические эффекты на поверхности термопары

Поскольку в пламени находится достаточно большое количество атомов и радикалов, то их рекомбинация на поверхности термопары, могут вызывать завышение температуры, измеряемой в пламени. Для устранения этого эффекта на термопару наносят различные покрытия, которые защищают поверхность металла от разрушения и уменьшают влияние каталитических процессов на результаты измерений. В работе при исследовании структуры пламени АДНА были в основном использованы Pt-PtRh термопары. Лишь в случае пламени при давлении 6 атм использовалось покрытие из Ceramobond 569 как наиболее простое в применении и использовании. Однако использование термопар из разных материалов (платина и вольфрам) показало одинаковые значения температуры и, особенно, в области высоких температур, где каталитические эффекты могут быть значительными. Тем самым было показано, что эффекты не надо учитывать при построении температурных профилей в пламени КС.

2.5. Методика измерения скорости горения КС

2.5.1. Тензометрический метод

Измерение скорости горения КС при высоких давлениях (10÷100 атм) проводилось с помощью тензометрического метода [162]. Этот метод основан на измерении давления в камере сгорания высокого давления (БП-150) при сжигании образцов. Т.к. камера сгорания представляет собой замкнутый сосуд постоянного объема, то при горении образцов образуются газы, нагретые до высокой (~3000 K) температуры, которые приводят к возрастанию давления в процессе горения, которое фиксируется тензометрическим датчиком ЛХ-412. Максимальный
частотный диапазон датчика составляет 1500 Гц (~0,7 мс). Сигнал с тензодатчика, измеряемый в мВ, поступал на вход усилителя модуля КАМАК Коммутатор-8, который входит в состав измерительной системы. Время измерения в системе сбора данных - 1 мс. Калибровка сигнала тензодатчика проводилась по начальному давлению в камере сгорания, измеряемому манометром. На Рисунке 29 представлена характерная зависимость давления в камере сгорания вещества описывается линейной зависимостью. Таким образом, тензодатчик позволял определить общее время горения образца (τ). Зная высоту образца (h), по формуле V_r=h/ τ рассчитывалась скорость горения образца при заданном давлении P_r. Давление P_r рассчитывалось по формуле: P_r=P₀+1+(P_k-P₀)/2, где P₀ и P_k - начальное и конечное (максимальное) давление (в атм) в камере при горении образца.



Рисунок 29. Зависимость давления от времени в камере сгорания постоянного объема при горении образца.

Данный метод использовался для измерения высоких скоростей горения КС, а также при высоких давлениях. Анализ видеозаписи процесса горения показал, что время воспламенения образцов КС при высоких давлениях не превышало времени одного кадра (0,04 с). Общее время горения образцов КС или смесей длинной ~20 мм и 15 мм соответственно при скоротях горения 20÷50 мм/с составляло 1,0÷0,4 с. Таким образом, точность измерения скорости горения при различных давлениях изменялась от ~4% до 10%.

2.5.2. Метод обработки результатов видеосъемки перемещения поверхности горения

Измерение скорости горения для КС, горящих без образования дыма или в случае стабилизации давления в камере сгорания, проводилось по результатам обработки видеосъемки. Т.е. измеряя перемещение поверхности горения на экране телевизора за время одного (0.4 c) или нескольких кадров (n x 0,4 c, n – число кадров) определялась локальная или средняя скорость горения. Скорости горения КС при давлениях 5, 10 атм определялась с точностью $\pm 5\%$. Схема установки для измерения скорости горения КС двумя методами приведена на Рисунке 30.



Рисунок 30. Схема установки для измерения скорости горения конденсированных систем двумя методами: с помощью тензометрического метода и по видеозаписи процесса горения.

Метод контроля перемещения поверхности образца при горении позволил установить периодическое изменение скорости горения октогена в воздухе при давлении 1 атм. Первоначально видеозапись оцифровывалась, а затем с использованием программы ACDSee рассчитывалась локальная скорость горения путем наложения последующих кадров на первый за известное время между ними. Время между двумя последовательными кадрами равно 0.04 сек.

2.7. Исследование структуры пламени КС при давлении 40 атм

2.7.1 АДНА. Одноступенчатая система отбора пробы

Эксперименты по определению структуры пламени АДНА при давлении 40 атм проводились при сжигании образцов КС в камере постоянного объёма (~3 л) в атмосфере аргона. Время горения образца длиной 10÷20 мм составляло ≤1сек. Отбор пробы производился непосредственно из пламени через звуковой зонд с расстояний 1÷15мм от поверхности горения с дальнейшей доставкой пробы и её анализом на масс-спектрометрическом комплексе. Одновременно измерялась скорость горения образца топлива и температура в волне горения с помощью микротермопары, запрессованной в образец. Экспериментальная установка показана на Рисунке 31.



Рисунок 31. Схема установки одноступенчатой системы отбора пробы.
1 - образец топлива, 2 - термопара, 3 - поджиг, 4 - керамическая защита, 5 - зонд, 6 - линия доставки пробы, 7 - нагреватель, 8 - анализатор, 9 - видеокамера, 10 - видеомагнитофон, 11 - телевизор, 12 - источник света, 13, 14 - входной и выходной вентили газа, в атмосфере которого проводилось сжигание образцов.

Отбор газов на анализ при горении топлив при 40 атм производился через зонд (5), в котором давление понижалось до 1 атм. Образцы топлива (1) располагались по оси зонда на расстоянии ~1мм от него. Зонд был изготовлен из нержавеющей стали с диаметром входного отверстия 170 микрон и раствором внутреннего угла конуса 40 градусов. На диаметре 4 мм конус переходил в цилиндрический канал. Эксперименты по прямому отбору пробы не дали

результата из-за забивания отверстия зонда в момент поджига образца. Для защиты отверстия зонда от забивания перед ним на расстоянии 0,2 мм от отверстия зонда устанавливалась тонкая керамическая пластина (4) размером 1,5×1,5мм и толщиной 0,4 мм. Образец топлива поджигался нихромовой спиралью (3) диаметром 0,2 мм. Исследование структуры пламени при давлении 40 атм проводилось при отходе поверхности горения от зонда для неподвижного образца. Начальное расстояние между отверстием пробоотборника и поверхностью образца составляло ~1 мм. Положение поверхности горения определялось скоростью горения образца. Проба через зонд поступала в трубку (6) внутренним диаметром 6 мм и длинной 1,5 м, по которой она доставлялась к анализатору (8). Изменение профилей концентраций компонент за счёт их диффузии при доставке их по линии (6) составляло ~0,5 %. Давление в трубке (6) составляло 1 атм. Газовый поток у входа в анализатор прогревался (7) до температуры 90°С для обеспечения соответствия условиям калибровки масс-спектрометрического комплекса по индивидуальным компонентам. Постоянный уровень давления в камере сгорания (14) поддерживался с помощью натекания аргона из магистрали высокого давления (13).

Исследование структуры пламени АДНА при высоком давлении является сложной задачей из-за достаточно высоких значений скорости горения образцов (до ~30мм/с) и трудности обеспечения ровной поверхности горения. Боковая поверхность образцов бронировалась тончайшим слоем перфторированной вакуумной смазки, не оказывавшей влияния на состав продуктов горения. Контроль равномерности движения поверхности горения производился после проведения эксперимента просмотром с помощью видеомагнитофона (10) и телевизора (11) записи на видеокамеру процесса горения. Наблюдение за поверхностью горения образца осуществлялось теневым методом, с использованием источника света (12).

2.7.2. АДНА/ПКЛ. Двухступенчатая система отбора пробы

Для количественного определения концентрации газовых продуктов (N₂, H₂, NO, O₂, CO и СО₂) была использована одноступенчатая система пробоотбора с последующим хроматографическим анализом продуктов горения смеси АДНА/ПКЛ(10000). При исследовании продуктов АДНА при давлении 40 атм экспериментальные данные соответствали результатам термодинамического расчета, а для смеси АДНА/ПКЛ концентрация СО в эксперименте была в 3 раза ниже (1.3%) по сравнению с рассчитанным термодинамическим равновесным (3.6%) значением. Полученное несоответствие может быть связано с искажением использовании одноступенчатой состава при системы отбора пробы. Достижение термодинамического равновесия в составе продуктов сгорания при высоких давлениях является важной задачей для практики, т.к. определяет полноту сгорания КС. Для точного определения

112

концентрации СО в продуктах горения смеси АДНА/ПКЛ(10000) при давлении 40 атм была разработана, создана и использована двухступенчатая система отбора пробы в режиме молекулярного пучка для улучшения условий замораживания продуктов горения. В работе [170] расчетным путем было показано, что при газодинамическом течении в первой ступени системы с учетом химических реакций при отборе пробы из пламени относительное изменение концентраций большинства стабильных газовых компонентов составляют не более 3%, а концентраций H_2 и O_2 – около 12%.

Двухступенчатая система состоит из двух камер (Рисунок 32). Камера (1) – это пространство между зондом и скиммером, камера (2) – между скиммером и диафрагмой (Рисунок 32), которая необходима для слабого и контролируемого напуска пробы в камеру ионного источника времяпролетного масс-спектрометра. Проба из области высокого давления (40 атм) через зонд с отверстием при вершине Ø=120 мкм и внутренним углом раствора 90°



Рисунок 32. Двухступенчатая система отбора пробы из области высоких давлений и температур.

поступала в камеру (1). Камера (1) откачивалась форвакуумным насосом со скоростью откачки 5 л/с до давления 20÷30 торр, а камера 2 – двумя форвакуумными насосами до рабочего

давления 3÷7 торр. Большой угол раствора канала зонда и вакуумная откачка камеры (1) обеспечивают свободное газодинамическое расширение пробы, обеспечивающее замораживание состава смеси продуктов сгорания. Скиммер с входным отверстием Ø=1,2 мм. располагался на расстоянии 1,9 мм от отверстия зонда (до диска Маха). Внутренний угол раствора скиммера 36°, внешний 43°, толщина кромки при вершине конуса 15 мкм. Проба через скиммер поступает в камеру (2), и затем через диафрагму Ø~40 мкм в камеру ионного источника масс-спектрометра ($\sim 2.10^{-6}$ торр). В отличие от хроматографического анализа при масс-спектрометрическом анализе одной из основных проблем является разделение массового пика 28 на CO и N₂. Также существенной проблемой было низкое содержание CO в продуктах (менее 5% объем. согласно термодинамическим расчетам). Для решения этих задач были проведены два типа экспериментов. В первом случае проба напрямую поступала в анализатор времяпролетного масс-спектрометра. Во втором случае отобранные продукты вместе с дополнительным потоком кислорода проходили через ловушку с нагретым до температуры порядка 600°С катализатором на основе CuO (Рисунок 33). Это позволило окислить CO до CO₂ выделить интенсивность пика 28, соответствующего N₂. Совместная обработка И



Рисунок 33. Метод определения концентраций СО и СО₂.

экспериментальных данных, полученных в экспериментах с катализатором и без катализатора, позволила определить концентрацию СО в продуктах сгорания.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

ГЛАВА З. СТРУКТУРА ПЛАМЕНИ АДНА ПРИ ДАВЛЕНИИ 1, 3, 6 И 40 АТМ

3.1. Скорость горения

Зависимость скорости горения АДНА от давления представлена на Рисунке 34 и в Таблице 19. Скорость горения является одной из важнейших характеристик горения КС. Значение скорости горения используется для построения пространственной структуры пламени по экспериментальным данным, т.к. в экспериментах измеряется зависимость профилей концентраций веществ от времени. Полученные данные по скорости горения АДНА в диапазоне давлений 3-40 атм в пределах экспериментальной ошибки хорошо соотносятся с данными других авторов. Образцы разных авторов отличаются количеством примеси нитрата аммония в исходном динитрамиде аммония и близки по плотности прессования. Существенное отличие проявляется при горении АДНА при давлении 1 атм и начальной температуре образцов 20°С. По данным Фогельзанга и др. [18] образцы, плотностью 96% от плотности кристалла ($\rho_{\rm кp}$ =1,82г/см³) и количеством примеси нитрата аммония 0,4% не горят при этих условиях.



Рисунок 34. Зависимость скорости горения АДНА от давления. □ - Фогельзанг и др. [18]; ▼ - Зенин и др. [19]; • - наши данные.

Ta	блі	TTT	o 1	0
1 2	D. I I	и п.	ИΙ	9

Зависимость скорости горения (r_b, мм/с) АДНА от давления (р, атм).

р, атм	1	3	6	40
r _b , мм/с	3,44±0,05	11±1	19±2	17; 30; 37; 55

По данным Зенина (96% р_{кр}, количество примеси неизвестно) и в нашем случае (98% р_{кр}, ~2% примеси нитрата аммония) горение было устойчивым с близкими к полученным нами значениями скорости горения. При давлении 2 атм наши образцы не горели, в отличие от данных работы [18]. По результатам видеосъемки горение образцов АДНА протекало с образованием белого дыма, который также наблюдали другие авторы.

3.2. Структура пламени АДНА при давлении 1 атм

Образцы АДНА при давлении 1 атм горели стабильно и равномерно без образования видимого пламени (беспламенное горение). Определение состава продуктов сгорания АДНА в зависимости от расстояния до поверхности горения при давлении 1 атм проводилось двумя способами: прямым анализом масс-спектра продуктов горения (*in situ*) и "многоступенчатым" их анализом. Проведение "многоступенчатого" анализа состава продуктов сгорания АДНА было необходимо из-за сложности анализа масс-спектра пробы, содержащей большое количество веществ (более 4), которые дают вклад в массовые пики 30 и 46.

<u>3.2.1. Состав конечных продуктов сгорания АДНА при давлении 1 атм. Метод</u> <u>"многоступенчатого" анализа с вымораживанием</u>

Образцы АДНА диаметром 6 мм, длиной ~10 мм и весом 0,3-0,5 г сжигались в замкнутом объеме в атмосфере аргона. Схема постановки эксперимента показана на Рисунке 35. Продукты сгорания АДНА вымораживались в ловушке, помещенной в сосуд Дьюара охлажденным до -113^{0} С этанолом, а невымороженные продукты оставались в сосуде. После сгорания образца продукты находились в сосуде ~10 мин. После этого, не размораживая ловушку, сосуд продувался потоком аргона и проводился анализ невымороженных продуктов методом их вытеснения потоком газа-носителя фиксированного расхода. Расход газа-носителя составлял 10 ± 0.1 см³/с (при н.у.). Характерная зависимость интенсивностей масс-пиков от времени показана на Рисунке 36. По "провалу" интенсивности масс-пика газа носителя определялся объем газов и

116

рассчитывалась их масса. Масс-спектрометрический анализ состава продуктов показал наличие N₂ и следы NO. После этого аналогичным способом были определены



Рисунок 35. Схема постановки эксперимента для анализа состава конечных продуктов сгорания АДНА при 1 атм.

количество и состав продуктов, образующихся при размораживании ловушки.

Основной конечный продукт сгорания - N₂O. Масса сухого и жидкого остатка (m_{тв}+m_ж) при сжигании образца известной навески (m₀) определялась взвешиванием сосуда после размораживания ловушки. Анализ с помощью лакмусовой бумаги показал нейтральную среду



Рисунок 36. Изменение интенсивностей масс-пиков от времени при количественном определении газообразных продуктов сгорания АДНА при давлении 1 атм.

жидкости (вода), находящейся в ловушке. Масса сухого остатка определялась после удаления воды из сосуда при +50 °C в течении 30 мин. По температуре плавления (+170°C [171]) было установлено, что сухим остатком является NH₄NO₃. Плавление кристаллов сухого остатка при более низкой температуре (температуре плавления АДНА) при наблюдении под микроскопом не наблюдалось. Среднее значение трех экспериментов, в которых проводилось измерение массы жидких, газообразных и твердых продуктов сгорания, приведены в Таблице 20 в % от начальной массы образца. Ошибка измерений составила ~10%. Суммарная масса продуктов сгорания близка к начальной массе образца, т.е. в пределах погрешности эксперимента были учтены все продукты.

Таблица 20 - Состав продуктов сгорания АДНА при давлении 1 атм

в массовых % от начальной массы образца

m(N ₂)	$m(N_2O)$	m(H ₂ O)	m(NH ₄ NO ₃)	Σm_i
4,0±0,5 %	60,0±5,0 %	19,0±2,0 %	25±2,0 %	108,0±9,5%

В результате проведенного количественного анализа был получен следующий состав конечных продуктов сгорания АДНА в мольных долях при давлении 1 атм, который приведен в Таблице 21.

Таблица 21 - Состав продуктов сгорания АДНА при давлении 1 атм,

определенный "многоступенчатым" способом (в мольных долях)

Вещество	H ₂ O	N ₂ O	NH ₃	HNO ₃	N ₂
α_i	0,35	0,4	0,1*	0,1*	0,05

* - рассчитано, используя массу сухого остатка.

<u>3.2.2. Химическая структура пламени АДНА при давлении 1 атм.</u> <u>Масс-спектрометрический метод *in situ*</u>

Исследование состава продуктов сгорания проводилось методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии. Отбор пробы из пламени проводился с использованием кварцевого зонда с диаметром входного отверстия 100 мкм. В работе использовались образцы диаметром 10 мм длиной ~20 мм, плотность образцов 1,79 г/см³, давление прессования ~7000 атм. В качестве бронировки для предотвращения распространения поверхностного горения применялась фторированная вакуумная смазка, которая тонким слоем наносилась на боковую поверхность образца. Характерная зависимость интенсивностей масс-пиков в масс-спектрах проб,



Рисунок 37. Зависимость интенсивностей масс-пиков продуктов сгорания АДНА от расстояния до поверхности горения при давлении 1 атм.

отобранных из продуктов сгорания АДНА при давлении 1 атм, от расстояния до поверхности горения показана на Рисунке 37.

При горении АДНА в продуктах сгорания экспериментально были зарегистрированы следующие массовые пики: 17 (NH₃, H₂O, AДHA_v), 18 (H₂O), 28 (N₂, N₂O), 30 (NO, N₂O, NO₂, HNO₃, AДHA_v, HN(NO₂)₂), 44 (N₂O, HN(NO₂)₂), 46 (NO₂, HNO₃, AДHA_v, HN(NO₂)₂), и 63 (HNO₃). В скобках указаны вещества, которые содержат в масс-спектре эти пики. В экспериментах при горении АДНА при давлении 1 атм было зарегистрировано

резкое (20÷30%) синхронное изменение интенсивностей пиков 17, 30, 46 и слабое синхронное изменение интенсивности пика 44. Интенсивность остальных пиков слабо изменялась. Флуктуации пиков 17, 30 и 46 нельзя связать с процессом образования или разложения частиц нитрата аммония в газовой фазе (аэрозоль нитрата аммония наблюдается при горении разными авторами и нами в том числе). В этом случае должны были бы наблюдаться синхронные пульсации пика 63, т.к. в масс-спектре продуктов разложения нитрата аммония I₄₆~I₆₃. Однако,



Рисунок 38. Интенсивность пиков 17, 30, 44, 46 в продуктах горения АДНА при давлении 1 атм, нормированная на сумму этих интенсивностей.

поведение пиков 17, 30 и 46 не коррелирует с поведением пика 63.

Интенсивность пульсирующих пиков (I_i) нормированная на сумму интенсивностей (ΣI_i) представлена на Рисунке 38. Таким образом, по характеру поведения показано, что пики 17, 30, 44, 46 хорошо коррелируют собой И, вероятней всего, между относятся к одному веществу, а именно АДНА. Это предположение парам также подтверждается приведенными ниже в Таблице 22 калибровочными

масс-спектрами паров АДНА и динитразовой кислоты (HN(NO₂)₂). Кроме того, полученный в эксперименте набор масс не может быть приписан суммарному масс-спектру первичных продуктов разложения АДНА - NH₃ и HN(NO₂)₂, т.к. кислота не дает вклада в массу 46.

Вещество	I ₁₇	I ₃₀	I ₄₄	I ₄₆
пары АДНА	0,36	0,47	0,10	1
HN(NO ₂) ₂ [90]	0,15	0,26	1	-

Таблица 22 - Масс-спектр паров АДНА и HN(NO₂)₂.

Мольная доля вещества пропорциональна интенсивности пика нормированной на сумму интенсивностей всех пиков. Следовательно, состав продуктов сгорания АДНА при давлении 1 атм не изменялся на расстоянии до 4 мм от поверхности горения.

Наблюдаемые в экспериментах резкие изменения интенсивностей пиков не могут быть связаны с процессами забивания входного отверстия частицами аэрозоля, т.к. тогда наблюдались бы синхронные изменения интенсивностей пиков всех масс. Вероятнее всего пульсации связаны с процессами образования паров АДНА и(или) их распада в газовой фазе.

Относительные интенсивности пиков I_i/I₄₄ в масс-спектре продуктов сгорания АДНА представлены в Таблице 23. Воспроизводимость нормированных интенсивностей пиков, полученных в разных экспериментах для масс 17, 30, 46, составляла ~15%, для остальных - 10%.

Таблица 23 - Относительные интенсивности пиков I_i/I_{44} в масс-спектре

продуктов сгорания АДНА

m/e	17	18	28	30	44	46	62	63
I _i /I ₄₄	0.78	0.35	0.26	1.4	1	1.3	$6.3 \cdot 10^{-3}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$

В дополнение к хорошо известным перечисленным выше пикам в продуктах сгорания АДНА был зарегистрирован массовый пик 62. Интенсивность этого пика не менялась на расстоянии до 4 мм от поверхности горения и превышала интенсивность пика 63 в 5-6 раз. Массовый пик 62 не идентифицирован, так как требует проведения калибровок и является отдельной задачей. Возможными продуктами, которые имеют массу 62, может быть вещество NH_2NO_2 или радикал NO_3 (масс-спектр не известен). Масс-спектр продуктов десорбции/разложения NH_2NO_2 следующий I_{62} : I_{46} : I_{28} : I_{30} : I_{18} : $I_{44}\approx 2,4$:5,9:23,5:30,6:67:100 [89]. Авторы статьи [89] признают, что данный масс-спектр не является индивидуальным для NH_2NO_2 , а содержит интенсивности пиков продуктов его разложения N_2O (I_{44} , I_{30} , I_{28}) и H_2O (I_{18}). Тем не менее, можно предположить, что соотношение между пиками 62 и 46 является

таким же, как и в масс-спектре NH₂NO₂, полученным в [89]. Оценка показывает, что учет вклада массы 62 (NH₂NO₂) в интенсивность масс-пиков продуктов сгорания АДНА (46 и частично в 30) является незначительным и ошибка не превышает 5%. В дальнейших расчетах состава продуктов сгорания АДНА при давлении 1 атм вещество NH₂NO₂ не учитывалось.

Состав продуктов сгорания АДНА при давлении 1 атм был рассчитан с использованием калибровочных коэффициентов и масс-спектров индивидуальных веществ и приведен в Таблице 24. Коэффициент чувствительности паров АДНА при давлении 10 торр был измерен экспериментально и равен 1,4. Однако существующие процессы кластерообразования и более высокое давление (760 торр) не позволяют использовать это значение. В расчетах был использован коэффициент чувствительности паров АДНА равный 8,2 (см. Приложение А "Расчет состава продуктов сгорания АДНА при давлении 3 атм"). Изменения состава продуктов сгорания АДНА при давлении 3 атм").

Таблица 24 - Состав продуктов сгорания АДНА, определенный по их масс-спектрам, и баланс по элементам при давлении 1 атм

вещество	H ₂ O	N ₂ O	NH ₃	HNO ₃	N ₂	АДНА _v	H:N:O
α_i	0.33	0.38	0.11	0.09	0.05	0.03	1,2:1,09:1,1

Состав продуктов сгорания АДНА при давлении 1 атм определенный "многоступенчатым" способом (Таблица 21) в пределах погрешности измерения (±10%) совпадает с данными, полученными масс-спектрометрическим способом (Таблица 24).

3.2.3. Тепловая структура пламени АДНА при давлении 1 атм

Температура продуктов сгорания АДНА на различных расстояниях от поверхности горения при давлении 1 атм измерялась двумя способами: 1) подвод термопары из газовой фазы со скоростью, превышающей скорость горения образца и 2) с помощью термопары, запрессованной в образец. Полученные данные представлены на Рисунке 39 и Рисунке 40.



Рисунок 39. Температурное распределение (два эксперимента) в пламени АДНА при давлении 1 атм. Подвод термопары из газовой фазы к поверхности горения. Термопара Pt-PtRh(10%) диаметром 20 мкм.

В первом случае термопара проникала на некоторое расстояние в жидкий слой, находящийся на поверхности горения АДНА. Температура продуктов горения АДНА вблизи поверхности горения при давлении 1 атм составляла около 300°С и слабо увеличивалась до 330-370°С на расстоянии 4 мм. Максимальная температура, которая достигается в экспериментах на расстояниях более 4 мм, не превышала 410°С. В пламени АДНА на расстоянии 0,1 мм (Рисунок 40) и 2 мм (Рисунок 39) от поверхности горения были обнаружены изменения температуры на ~70 градусов, которые могут быть связаны с пространственной неоднородностью процесса газификации (образование и пузырьков) на поверхности горения. Второй на поверхность способ выход (запрессованная в образец термопара) позволил определить методом излома на температурной кривой температуру поверхности, которая с учетом поправки ($\Delta T_s = 20$ град.) на тепловые потери в термопару [159], составила ~280 °C. Точность определения температуры поверхности составляла 10%. Ширина зоны прогрева в конденсированной фазе составила ~0.3 мм. При температуре ~190°С в конденсированной фазе зафиксирован неравномерный ход температурной кривой, о котором ранее не упоминалось в литературе при проведении температурных исследований в волне горения.



Рисунок 40. Температурное распределение (первичные данные без коррекции на инерционность и тепловые потери) в волне горения АДНА при давлении 1 атм. Плоская WRe(5%)-WRe(20%) термопара толщиной 7 мкм.

3.3. Структура пламени АДНА при давлении 3 атм

Горение образцов АДНА диаметром 10 мм и длиной ~20 мм в атмосфере аргона при давлении 3 атм проходило без образования светящейся зоны пламени. Отбор пробы осуществлялся с помощью кварцевых зондов с диаметром отверстия 20 и 50 мкм. Измерение интенсивностей пиков выбранных масс проводилось с помощью системы КАМАК, а полный масс-спектр измерялся с помощью запоминающего цифрового осциллографа.

Профили интенсивностей пиков масс в пламени АДНА (зонд 20 мкм) и температурный профиль (термопара Pt-PtRh(10%), диаметр 50 мкм) в области, прилегающей к поверхности горения, были получены в одном эксперименте (Рисунок 41) с использованием системы сбора данных на основе аппаратуры КАМАК. В эксперименте были измерены следующие массовые пики: 17, 18, 28, 30, 44, 46. Пик массы 63 с малой интенсивностью не удалось зарегистрировать из-за недостаточной чувствительности системы напуска с зондом с диаметром отверстия 20 мкм, что не позволило рассчитать мольную долю HNO₃. Вблизи поверхности горения зарегистрирована зона шириной ~1,5 мм, в которой происходило одновременное падение интенсивностей пиков 17, 30, 46 и рост температуры от 400°С до 520°С. На расстоянии около 8 мм температура медленно увеличилась до ~540°С.

123



Рисунок 41. Профили температуры и интенсивностей пиков масс в пламени АДНА при давлении 3 атм. Зонд с диаметром отверстия 20 мкм. Измерительная система - КАМАК.

Использование зонда с диаметром отверстия 50 мкм позволило измерить профиль интенсивности пика 63 и определить профиль мольной доли HNO₃. Однако с другой стороны, известно, что увеличение диаметра отверстия зонда приводит к интенсивному образованию кластеров внутри зонда, которое наблюдалось ранее уже при давлении 1 атм. Увеличение или уменьшение интенсивности пика с изменением расстояния от поверхности горения, как правило, связано с образованием или расходованием соответствующего вещества. Может показаться странным, что интенсивности всех пиков (Рисунок 42) только уменьшаются, т.е. вещества только расходуются и не образуются новые. Однако в исследуемом пламени имеются вещества с одинаковыми массовыми пиками, которые расходуются в ближней зоне и образуются в дальней. Они отличаются величиной вклада в измеряемый пик и, кроме того,

125



Рисунок 42. Профили интенсивностей пиков масс в пламени АДНА при давлении 3 атм. Зонд с диаметром отверстия 50 мкм. Измерительная система - КАМАК.

концентраций веществ по интенсивностям пиков, которые не содержат вкладов от других веществ, показывает, что концентрации исходных веществ продуктов реакций в к-фазе падают, а конечных продуктов их реакций в пламени - возрастают.

В экспериментах с применением зонда с диаметром отверстия 50 мкм использовался цифровой запоминающий осциллограф LeCroy9310AL. Частота запусков осциллографа составляла 1 кГц. Число записываемых одиночных спектров - 1860. Общее время измерения 1,86 с. Программное усреднение проводилось по 20 спектрам, при этом временное разрешение составляло 0,02 с, пространственное - 0,15 мм. Полученный масс-спектр продуктов вблизи поверхности горения в диапазоне масс 17-69 представлен на Рисунке 43. Запись полного масс-спектра, кроме уже известных масс-пиков 17, 18, 28, 30, 44, 46, 62 и 63, позволила

зарегистрировать новые масс-пики 29, 31, 45 и 47 и измерить профиль их интенсивностей в пламени (Рисунок 44).



Рисунок 43. Масс-спектр пробы газа, отобранной из пламени горения АДНА вблизи поверхности горения при давлении 3 атм, с вычетом масс-спектра остаточных газов.

Данные получены с использованием запоминающего осциллографа LeCroy.



Рисунок 44. Профили интенсивностей пиков масс 29, 45 и 47 в пламени АДНА при давлении 3 атм.

Т.к. вблизи поверхности горения был зарегистрирован массовый пик 62 (NH₂NO₂), то предположительно массовые пики 29 и 45 (N₂H⁺ с m/e 29 и HN₂O⁺ с m/e 45) являются осколочными ионами NH₂NO₂, либо паров АДНА или продуктов его распада. Массовый пик 47 был интерпретирован как HONO, а массовый пик 31 как его осколочный ион (HON⁺). Пик 47 вблизи поверхности может быть интерпретирован как осколочный пик АДНА_v. Этот пик в продуктах сгорания не может быть связано с наличием изотопа ¹⁵N в NO₂, результатом которого могло бы быть наличие массы 47 (¹⁵NO₂), т.к. изотопное отношение ¹⁵N/¹⁴N=0,0037, а отношение I_{47}/I_{46} в продуктах сгорания составляло ~0,05.

Рассмотрим различные варианты интерпретации полученного масс-спектра для определения состава продуктов вблизи поверхности горения без учета вклада в него массспектра паров АДНА и посмотрим, к какому соотношению пиков это может привести. Высокую интенсивность пика массы 46 (Рисунок 42) вблизи поверхности горения в продуктах при давлении 3 атм нельзя объяснить наличием только веществ NO₂ и HNO₃, которые дают вклад в эту массу. Вклады в интенсивности пиков масс 30 и 46 от массы 63 (HNO₃) определяются по калибровочному масс-спектру и составляют лишь часть (около 20÷25%) от экспериментально измеренных интенсивностей I₃₀ и I₄₆. Отношение интенсивностей пиков масс 46 и 30 после учета вкладов от HNO₃ составляло ~1,1. Если предположить, что массовый пик 30 является только осколочным от NO₂(46) (в случае отсутствия NO), то интенсивность пика 46 тогда должна составлять только лишь ~15% экспериментально измеренной I₄₆. Если часть интенсивности массового пика 30 связать с NO, то это уменьшит вклад NO₂ в интенсивность пика 46 и еще сильней усложнит задачу идентификации пика 46, измеренного в эксперименте. Таким образом, основная часть интенсивности пика 46 не может быть связана с наличием NO₂ и вкладом в этот пик от HNO₃. Калибровочные эксперименты по парам АДНА, проведенные на той же самой установке, где исследовалась структура пламени, показали, что пик 46 является основным в масс-спектре паров АДНА. Синхронное падение пиков масс 17, 44, 30 и 46 при удалении от поверхности горения с учетом калибровочного масс-спектра паров АДНА позволило предположить, что в составе продуктов сгорания АДНА вблизи поверхности присутствуют пары АДНА, которые расходуются в пламени. Это позволило определить состав продуктов сгорания АДНА вблизи поверхности, который приведен в Таблице 25.

Таблица 25 - Состав продуктов (в мольных долях) в пламени АДНА при давлении

3	атм на различных расстояни	ях от поверхности горения	(*	* - на основании анализа)
---	----------------------------	---------------------------	----	--------------------------	---

L, мм	NH ₃	H ₂ O	N ₂	NO	N ₂ O	АДНА _v	HNO ₃	HONO	NO ₂	N:H:O
0.2	0.08	0.30	0.08	0.19	0.24	0.03	0.08	-	-	1.11:1.04:1.09
3	0.07	0.31	0.08	0.16	0.25	0	0.08	0.03*	0.03*	1.03:0.94:1.05

В первом приближении вблизи поверхности горения наличие NO₂ в составе продуктов не рассматривалось. Интенсивность пика 46, ответственного за NO₂ ($I_{46}(NO_2)$) находится в результате вычитания из интенсивности экспериментально измеренного пика I_{46} величин $I_{46}(HNO_3)$, $I_{46}(AZHA_v)$, которые являются вкладами в I_{46} от HNO₃ и AZHA_v: $I_{46}(NO_2)=I_{46}$ - $I_{46}(HNO_3)-I_{46}(AZHA_v)$. Эта величина в пределах ошибки эксперимента равна нулю.

Отношение интенсивностей пиков 63 и 46 в конечных продуктах сгорания соответствует масс-спектру HNO₃. Анализ результатов моделирования (представлен далее), оценка погрешности измерения интенсивности пика 63 и наличие массы 47 в продуктах сгорания позволяют предположить наличие NO₂ и HONO. Каждая из них была принята равной 0,03 мольной доли. При определении состава продуктов молекула NH₂NO₂ не рассматривалась из-за низкой интенсивности массового пика 62 ($I_{62}/I_{46}\sim0,005$) и незначительного его вклада в интенсивность пика 46 ($I_{46}\sim5\times I_{62}$) [89].

Большое количество веществ (N₂O, NO₂, HNO₃, HONO, AДHA_v) дают вклад в пик массы 30, что приводит к значительной ошибке определения мольной доли NO. По этой причине были проведены эксперименты по "многоступенчатому" количественному определению отношения мольных долей N₂O и NO в конечных продуктах сгорания АДНА при давлении 3 атм. Образцы сжигались в камере сгорания высокого давления в атмосфере азота или гелия. Диаметр отверстия пробоотборника около 0,5 мм. Продукты сгорания на выходе из камеры сгорания при атмосферном давлении пропускались через фильтр тонкой очистки, чтобы исключить попадание частиц нитрата аммония в анализирующую систему. Частицы NH₄NO₃ образовывались в потоке при конденсации из HNO₃ и NH₃ и в отсутствии фильтра забивали отверстие в системе напуска пробы в масс-спектрометр. В продуктах сгорания отсутствовали массовые пики 46 и 63, т.е. исключались вещества HNO₃, NO₂, AДHA_v, которые дают вклад в пик массы 30. По масс-спектру пробы было получено, что отношение мольных долей NO и N₂O равно 0,6. Это хорошо совпадает с данными, полученными при анализе полного масс-спектра продуктов горения при прямом отборе и анализе продуктов горения (in situ) с помощью молекулярно-пучковой масс-спектрометрии ($\alpha_{N20}=0,64$).

Материальный баланс по элементам состава продуктов сгорания АДНА выполняется с точностью 5%. Данные по структуре пламени АДНА (профили концентраций веществ и температуры) при давлении 3 атм приведены на Рисунке 45. Концентрация основных продуктов (H₂O, N₂O, NO, N₂, HNO₃, NH₃) слабо меняется в зависимости от расстояния. Расходование паров АДНА на расстоянии 1,5 мм от поверхности горения приводит образованию NO₂ и HONO, а также к росту температуры на 140°C.



Рисунок 45. Структура пламени АДНА при давлении 3 атм и баланс по элементам в продуктах сгорания.

3.4. Структура пламени АДНА при давлении 6 атм

Эксперименты по масс-спектрометрическому зондированию пламени АДНА при давлении 6 атм проводились только в случае неподвижного образца. Начальное расстояние зонд-образец составляло 0,5-1 мм. Для исследования структуры пламени применялся кварцевый зонд с диаметром отверстия 20 мкм. Образцы диаметром 10 мм и длиной ~20 мм сжигались в атмосфере аргона. При горении образца поверхность горения удалялась от зонда со скоростью горения АДНА. Полученные временные зависимости интенсивностей пиков масс при такой постановке эксперимента включали в себя также нестационарные процессы, связанные с воспламенением образца, которые в работе не исследовались. Время окончания горения образца (резкое падение всех интенсивностей пиков) фиксировалось в экспериментах точно. По скорости горения, времени его окончания и по известной длине образца определялось время



Рисунок 46. Профили концентраций веществ и температуры в пламени АДНА при давлении 6 атм и баланс по элементам в продуктах сгорания. Скорость горения АДНА ~21 мм/с.

начала горения, что позволило установить химическую структуру пламени по экспериментальным данным о зависимости от времени интенсивностей пиков масс. Найденные с учетом сказанного выше профили концентраций продуктов в пламени АДНА при давлении 6 атм представлены на Рисунке 46, начиная с расстояния 4,4 мм от поверхности горения до 20 мм. Исследование структуры пламени АДНА вблизи поверхности горения (до 4 мм) при давлении 6 атм связано со значительными техническими трудностями из-за высокой скорости горения АДНА.

В экспериментах были измерены профили интенсивностей пиков масс 17, 18, 28, 30, 44 и 46. Материнский пик азотной кислоты (m/e 63) в этих экспериментах измерить не удалось, и профиль концентрации HNO₃ был построен по интенсивности её осколочного пика с массой 46. При давлении 3 атм состав продуктов сгорания АДНА вдали от поверхности (2-6 мм) не изменялся и имел значительную концентрацию HNO₃ (0,8 мольной доли), поэтому массовый пик 46 при давлении 6 атм на расстоянии 4 мм был связан только с HNO₃.

Профили концентраций веществ и температуры были получены в разных экспериментах и сопоставлены для одинаковой скорости горения.

Начальная стадия химических реакций в пламени АДНА при давлении 6 атм на расстояниях более 4 мм связана с уменьшением концентрации HNO₃. При расходовании HNO₃ на расстоянии от 4,4 мм до ~8 мм температура пламени менялась от 650°C до 800°C. В зоне распада HNO₃ происходило незначительное падение концентрации NH₃ и слабый рост H₂O. Концентрации основных продуктов сгорания почти не изменялись. Следующая стадия, связана с полным расходованием NH₃, с частичным реагированием N₂O с образованием N₂ и H₂O. На этой стадии на расстояниях от ~8 до 12 мм происходил дальнейший рост температуры от ~800°C до ~1150°C. Состав продуктов в пламени АДНА при давлении 6 атм на расстояниях от поверхности горения 4,4 и 19,6 мм представлен в Таблице 26.

Таблица 26 - Состав продуктов (в мольных долях) в пламени АДНА при давлении 6 атм на расстояниях от поверхности горения 4,4 и 19,6 мм.

L, мм	NH ₃	H ₂ O	N ₂	NO	N ₂ O	HNO ₃	N:H:O	
4,4	0,07	0,31	0,10	0.23	0,28	0,02	1,08:0,85:0,88	
19,6	0 0,45 0,11 0,2		0,25	0,20	0	0,87:0,90:0,90		

3.5. Структура пламени АДНА при давлении 40 атм

3.5.1. Скорость горения и тепловая структура пламени

При горении чистого АДНА при давлении 40 атм наблюдался разброс в скорости горения образцов в пределах от 17 мм/с до 37мм/с. Ниже на рисунках приведены температурные профили, полученные вдали (Рисунок 47) и вблизи (Рисунок 48) от поверхности горения в разных экспериментах с разной скоростью горения АДНА. Профили температуры №1 и №2 получены с использованием термопар, прокатанных до толщины 30 микрон, и длиной плеча 3мм, запрессованных в образец диаметром 6мм. Профиль температуры №3 получен с использованием непрокатанной термопары диаметром 20 микрон, уложенной в прямоугольную щель шириной 0,4 мм на глубину 2.5 мм от торца образца диаметром 10 мм. Профили совмещены по температуре поверхности горения, измеренной в работе [19] и равной 370°С.

Было обнаружено, что ширина третьей зоны зависит от скорости горения АДНА. С увеличением скорости горения от 17 мм/с до 37 мм/с ширина зоны увеличивалась от 3 до 6 мм соответственно. Эти зоны аналогичны обнаруженным в работе [19]. Зависимость ширины

третьей зоны от скорости горения обнаружена в наших экспериментах. Полученное значение максимальной температуры продуктов сгорания с учётом радиационной поправки (ΔT_{paa} ~30 K) равно ~1500°C. На Рисунке 47 приведены температурные профили на расстоянии ~1мм от поверхности горения в увеличенном по оси абсцисс масштабе для анализа второй температурной зоны. Ширина этой зоны, включающей рост температуры от ~700°C до ~1100°C, хорошо воспроизводится при разных скоростях горения топлива и составляет ~0.7мм.

Температурные профили, полученные при давлении 40 атм, позволили выделить три зоны, соответствующие трем температурным диапазонам.



Рисунок 47. Температурные профили в пламени АДНА при давлении 40 атм в трех экспериментах для разных скоростей горения.

- 1. Примыкающая к поверхности горения узкая (0.1мм) низкотемпературная зона с ростом температуры от 370 до ~650-700°С.
- Следующая за ней зона шириной ~1мм, в которой происходит увеличение температуры с ~700°С до 1100°С.
- 3. Находящаяся на расстоянии больше 1мм от поверхности горения зона шириной ~3-6 мм, в которой происходит увеличение температуры с ~1100°С до 1500°С.



Рис.48. Температурный профиль в пламени АДНА на расстоянии ~ 1.5 мм от поверхности горения (три эксперимента, разные скорости горения). Давление 40 атм.

3.5.2. Химическая структура пламени АДНА при давлении 40 атм

Экспериментальные данные для профилей концентраций N₂, O₂, NO, N₂O показаны на Рисунке 49. Профили мольных долей этих веществ получены из профилей интенсивностей



Рисунок 49. Структура пламени АДНА при давлении 40 атм.

Скорость горения 30,3 мм/с.

пиков масс с m/e 28, 30, 44, 32 с использованием калибровочных коэффициентов и массспектров по этим газам. Мольная доля H₂O определена из уравнения материального баланса. На расстоянии 1.5÷7мм от поверхности горения обнаружена зона расходования N₂O. В этой же зоне происходит увеличение мольной доли N₂ и O₂. Содержание NO и H₂O не изменяется. Данная зона по местоположению от поверхности горения хорошо совпадает с третьей температурной зоной. Материальный баланс по элементам N, H, O выполняется в пределах ~6%.

Сопоставляя данные по мольным долям продуктов горения, полученным при давлении 6 атм при температуре 1100°С на расстоянии 12мм от поверхности горения, и данные по мольным долям продуктов горения, полученным при давлении 40атм на расстоянии 1,5мм от поверхности горения при температуре ~1150°С (Таблица 27), можно констатировать их близкое соответствие. Это может являться экспериментальным подтверждением правильности интерпретации второй зоны пламени при давлении 40 атм. При этом меньшее содержание N_2O при 40 атм связано с началом расходования N_2O в третьей температурной зоне, которая при 40 атм начинается с расстояния ~1мм от поверхности горения. Меньшей концентрации N_2O соответствуют большие концентрации N_2 и O_2 .

Таблица 27 - Состав продуктов горения (в мольных долях) в пламени АДНА в конце 2^{ой} температурной зоны при давлении 6 атм и в 3^{ей} зоне при давлении 40 атм

р, атм	зона	T, °C	L, мм	H ₂ O	NO	N ₂ O	N ₂	O ₂	H:N:O
6	2	1150	≥12	0,45	0,25	0,20	0,11		0,87:0,90:0,90
40	3	1120	1,5	0,42	0,21	0,14	0,18	0,05	0,84:0,85:0,87
40	3	1500	≥6	0,40	0,23	0,01	0,27	0,09	0,80:0,79:0,82

3.6. Обсуждение результатов по структуре пламени АДНА при различных давлениях

3.6.1. Состав продуктов пиролиза АДНА при давлении 1 атм

О существовании паров динитрамида аммония в газовой фазе при горении ранее в литературе не упоминалось. В этой работе впервые в составе продуктов сгорания АДНА при давлении 1 и 3 атм в пламени были зарегистрированы пары этого вещества.

В работах [87, 112] было показано, что разложение АДНА протекает через стадию образования молекулярного комплекса NH₃•HN(NO₂)₂, который стабилен в газовой фазе и

диссоциирует на NH_3 и $HN(NO_2)_2$. Экспериментальное исследование кинетики химических реакций, протекающих в продуктах термического разложения АДНА в газовой фазе в двухтемпературном проточном реакторе при давлении 6 торр было выполнено Парком и др. [88]. Авторы интерпретировали полученный масс-спектр продуктов термического разложения АДНА при температуре ~100°С как NH₃ и HN(NO₂)₂, предположив, что скорость диссоциации комплекса на аммиак и динитразовую кислоту очень большая - комплекс диссоциирует мгновенно в газовой фазе. Поэтому, полученные в работе экспериментальные результаты рассматривались только как термическое разложение $HN(NO_2)_2$ и окисление NH_3 продуктами разложения кислоты в диапазоне температур 100÷650°С. Не анализируя полный масс-спектр пробы (в том числе пики масс 46, 63 и др.) авторы пришли к заключению, что в диапазоне температур 100÷250°С изменений состава продуктов зарегистрировано не было. Однако, в работе Шмакова [90] по термическому разложению паров АДНА в схожих условиях, но с применением молекулярно-пучковой системы отбора, было показано, что В ЭТОМ температурном диапазоне протекают процессы, связанные с диссоциацией комплекса (паров АДНА) на аммиак и динитразовую кислоту. При более высоких температурах (250÷650°С) имеет место разложение $HN(NO_2)_2$.

Разложение АДНА в к-фазе протекает через стадию образования в газовой фазе молекулярного комплекса АДНА (пары АДНА). Константа скорости бимолекулярной реакции последующей диссоциации комплекса

$$AДHA_v+M \rightarrow NH_3+HN(NO_2)_2+M$$

была оценена при давлении 6 торр и температурах 160-900°С и равна k₁₇₂=3×10¹²exp(-48,07/RT) см³/(моль×с), Е (кДж/моль) [90].

Это значение было использовано при моделировании пламени АДНА при давлении 1 и 3 атм.

В литературе имеются данные о наличие твердого АДНА в конденсированных продуктах сгорания АДНА при давлении 0,26÷0,78 [17] и 1 атм [18]. В этих работах отбор пробы и анализ состава продуктов сгорания проводился после сгорания образца и поэтому включает в себя продукты неполного сгорания, образующиеся на границе контакта факела с холодным окружающим газом. Это так называемые краевые эффекты. Другой причиной обнаружения АДНА в продуктах сгорания может быть образование конденсированного АДНА из паров АДНА и(или) продуктов её диссоциации при охлаждении продуктов горения до комнатной температуры.

В нашей работе влияние краевых эффектов на состав продуктов сгорания исключается, т.к. отбор пробы производился из центральной области вдоль осевой линии образца на расстояниях от поверхности горения меньше диаметра образца. Интенсивности пиков в массспектре газообразных продуктов зависят от чувствительности измерительного тракта, и перед экспериментом устанавливается максимально возможная чувствительность. Поэтому при попадании в пробоотборник частицы, находящейся в жидком или твердом состоянии, интенсивность сигнала либо резко изменяется на несколько порядков (жидкая фаза) или исчезает совсем (забивание входного отверстия). Резкие изменения сигнала (выбросы на временной зависимости сигнала) в экспериментах не наблюдались, поэтому полученные результаты свидетельствуют об отсутствии диспергированных частиц в пламени.

Состав продуктов горения АДНА при давлении 1 атм в сравнении с результатами других авторов при близких условиях приведен в Таблице 28.

	Р,атм	NH ₄ NO ₃	N ₂ O	NO	NO ₂	H ₂ O	NH ₃	HNO ₃	N ₂	АДНА _s	АДНА _v
Струнин и др.[17]	0,66	0,11	0,09	0,23	0,09	0,31			0,18	~0,002	
Лицингер и др*[22]	1	0,15	0,29	0,01	0,08	0,31	0,03		0,13		
эта работа	1		0,38	след	0	0,33	0,11	0,09	0,05		0,03

Таблица 28 - Состав продуктов сгорания АДНА при давлении 1 атм

* - под действием лазерного излучения

При сжигании образцов было замечено, что содержание нитрата аммония в продуктах сгорания АДНА при давлении 1 атм существенно зависело от условий проведения эксперимента. В замкнутом объеме (камера сгорания) количество аэрозольных частиц было намного больше, чем при горении образцов в открытом воздухе, т.е. большая часть аэрозольных частиц образовывалась при контакте со стенками камеры.

Как видно из Таблицы 28, по литературным данным в составе продуктов сгорания АДНА содержится нитрат аммония. Однако, как предположено в работе Струнина и др. [17], в газовую фазу нитрат аммония поступает с поверхности в двух формах: в виде мельчайших диспергированных частиц и в виде продуктов диссоциации (NH₃ и HNO₃). Соотношение между двумя этими формами зависит от температуры. Полное разложение нитрата аммония в конденсированной фазе происходит при температуре ~315°C [17]. В нашем случае температура продуктов горения АДНА при давлении 1 атм в газовой фазе слабо изменялась от 300 до 370°C, поэтому можно предположить, что большая часть нитрата аммония находилась в виде аммиака и азотной кислоты. Предполагая, что нитрат аммония при горении находится в виде NH₃+HNO₃, а не NH₄NO₃, как указывается в литературе, наблюдается удовлетворительное соответствие (кроме NO₂) по составу продуктов самоподдерживающегося горения АДНА и горения под действием лазерного излучения [22].

Дополнительный "многоступенчатый" анализ, проведенный в нашей работе, показал отсутствие NO₂ в составе продуктов горения АДНА. При масс-спектрометрическом анализе в

составе продуктов горения была зарегистрирована высокая интенсивность пика массы 46, которая была идентифицирована нами как пары АДНА. Обнаруженная в работе Лицингера и др. [22] двуокись азота могла образоваться при гетерогенно-каталитическом разложении паров АДНА на внутренних стенках горячего микрозонда или в результате другого механизма реакций в конденсированной и/или газовой фазе под действием лазерного излучения. Необходимо отметить также, что состав продуктов горения гексогена вблизи поверхности его горения под действием лазерного излучения [172] и в случае самоподдерживающегося горения [37] значительно отличаются друг от друга по содержанию азотсодержащих компонент NO и NO₂. Таким образом, использование результатов исследования структуры пламени энергетических материалов, горящих под действием лазерного излучения (главным образом состава продуктов газификации), при разработке модели их самоподдерживающегося горения является неправомерным и может привести к ошибочным выводам.

Данные другого автора по самоподдерживающемуся горению АДНА при меньшем давлении 0,66 атм [17] существенно отличаются от наших данных по содержанию NO, NO₂, N₂O, N₂. В нашем случае при давлении 1 атм NO и NO₂ практически отсутствуют, концентрация N₂O значительно больше, а N₂ меньше. Возможными причинами этого расхождения могут быть различие в АДНА и более низкое давление, что приводит к образованию нитрата аммония в конденсированной фазе и как следствие другому составу продуктов горения в газовой фазе. Возможная кинетическая схема разложения АДНА в расплаве, который содержит в основном ионы NH_4^+ и $N(NO_2)_2^-$, предложена в работе Манелиса и др. [173]. В этой работе было показано, что термическое разложение АДНА в вакууме в замкнутом объеме в температурном диапазоне 102,4-138,9°С протекает с накоплением азотной кислоты на всех стадиях процесса. Вначале, когда накопление HNO₃ незначительно, разложение АДНА идет с образованием H₂O и N₂O. К накоплению HNO₃ в расплаве приводит окисление иона аммония до азота продуктами разложения HN(NO₂)₂ или её ионом. При этом продуктами разложения являются N₂, N₂O, H₂O, HNO₃. В основном разложение АДНА при этих условиях (пониженное давление и низкая температура) идет по реакции распада АДНА на NH4NO3 и N2O. При повышении температуры вклад реакций с образованием N2O, N2, H2O и HNO₃ увеличивается. Следует отметить, что в составе продуктов разложения по предложенному механизму отсутствуют NO и NO₂, которые, тем не менее, могут образовываться на промежуточных стадиях. Таким образом, если предположить что данная кинетическая схема распада АДНА в жидком слое распространяется на процессы в к-фазе при горении, то можно получить широкий спектр состава продуктов сгорания в зависимости от условий горения. Это также объясняет различие в составах продуктов горения, полученные в нашей работе и работе Струнина и др. [17].

Исследование процессов в к-фазе не является задачей данной работы, тем не менее, анализ температурного профиля в конденсированной фазе волны горения показал наличие двух характерных точек при температуре ~80÷85°С и ~190°С. Аналогичные значения были получены в работе Краутле и Атвуда [174] при исследовании под микроскопом разложения тонкого слоя АДНА в неизотермических условиях (35°С/мин) при атмосферном давлении. При температуре 88°С наблюдалось начало плавления, а при температуре выше 170°С сильное кипение жидкого слоя. Методом ДТА было обнаружено два экзотермических процесса при давлении 1 атм. Первый наиболее интенсивный имел максимум при температуре 190°С и второй при 290°С. Скорость нагрева составляла 15°С/мин. Аналогичные данные (189°С при 20°С/мин) были получены в работе Оксли и др. [85]. Необходимо заметить, что в составе продуктов разложения, также как и при горении, отсутствовали NO и NO₂. Это еще раз подтверждает, что термическое разложение в к-фазе для АДНА можно рассматривать как основополагающий процесс в формировании состава продуктов горения при давлении 1 атм несмотря на низкие скорости нагрева образцов (20÷45°/мин) и большие времена теплового воздействия. Кроме того, в работе [174] было получено, что при скорости нагрева более 45°С/мин наблюдалась воспламенение образцов в момент первого экзотермического пика при температуре 190°С/мин. Можно полагать, что именно эти же процессы идут в конденсированной фазе при температуре 190°С, которая была зарегистрирована в наших экспериментах при горении АДНА при давлении 1 атм. Следует также отметить, что конечные продукты горения АДНА при 1 атм являются продуктами газификации (реакции в к-фазе), которые претерпевают некоторое экзотермическое превращение в газовой фазе, на что указывает рост температуры в газовой фазе на несколько десятков градусов.

3.6.2. Структура пламени АДНА при давлении 3, 6 и 40 атм

Увеличение давления до 2 атм привело к тому, что образцы перестали стационарно гореть. При зажигании образцов нагретой спиралью наблюдалось только мгновенное сгорание образца по прогретому слою, и затем погасание. Причина отсутствия стационарного горения АДНА при 2 атм неясна.

Стационарное горение образцов возобновилось при давлении 3 атм. Однако по сравнению с составом продуктов горения при 1 атм в составе продуктов сгорания вблизи поверхности было зарегистрировано высокое содержание NO (+0,19 мольной доли), меньшее содержание N_2O (-0,14) и NH₃ (-0,03) и слабое увеличение концентрации N_2 (+0,03) (Таблица 29). В работе [22] ранее высказывалось предположение об изменении механизма горения АДНА

в приповерхностной зоне или к-фазе, основываясь на анализе состава продуктов сгорания АДНА при давлении 3 атм на расстояниях более 6 мм. В нашей работе определено, что вблизи поверхности горения на расстоянии 0,2 мм NO уже существует, т.е. изменение состава связано только с процессами в к-фазе.

Горение АДНА при давлении 3 атм, так же как и при 1 атм протекает без формирования видимого светящегося пламени. Изменение состава при горении АДНА при давлении 3 атм происходит вблизи поверхности на расстоянии ~1 мм. В этой зоне происходит распад паров АДНА и увеличивается температура на 150 градусов. В дальнейшем на расстоянии 1÷8 мм температура (~540°C) и состав продуктов сгорания не изменялись.

Структура пламени АДНА при давлении 3 атм существенно отличается от структуры пламени АДНА при горении под действием CO₂ лазера [22]. Дополнительный нагрев образца (точнее поверхности горения) и продуктов газификации способствовал формированию светящегося пламени на расстоянии ~3 мм от поверхности горения (по температурным измерениям). В работе [22] предполагается, что в газовой фазе происходит значительное поглощение лазерного излучения аммиаком и как следствие протекание реакций с участием NH₃ и NO₂ и рост температуры.

Таблица 29 - Состав продуктов горения и температура в пламени АДНА в зависимости от расстояния до поверхности горения и давления. Сравнение с литературными данными.

р, атм	L, мм	T,°C	NH ₃	H ₂ O	N ₂	NO	N ₂ O	АДНА _v	HNO ₃	HONO	NO ₂	O ₂
1	0÷4	~350	0,11	0,33	0,05	0	0,38	0,03	0,09			
2	образцы не горели											
3	0.2	400	0.08	0.30	0.08	0.19	0.24	0.03	0.08	-	-	-
3	1÷8	540	0.07	0.31	0.08	0.16	0.25	0	0.08	0.03*	0.03*	
3*	6÷15	1055	0,003	0,44	0,16	0,19	0,18					0,02
5*	6÷15	1100	0,01	0,44	0,17	0,16	0,18					0,02
6	4,4	650-700	0,07	0,30	0,10	0,23	0,28		0,02			
6	19,6	1150	0	0,45	0,11	0,25	0,20		0			
40	1,5	1120	0	0,42	0,18	0,21	0,14					0,05
40	6	1500		0,40	0,27	0,23	0,01					0,09

* - под действием СО₂ лазера

Изменение скорости горения АДНА (Таблица 30) под воздействием CO₂-лазера [22] позволило оценить место влияния (газовая или конденсированная фаза) дополнительного теплового потока на процесс горения. Воздействие CO₂-лазера мощностью 100 Bт/см² не

изменило скорость горения АДНА при давлении 3 и 5-6 атм. Такая зависимость верна при малой доли теплоподвода из газовой фазы в конденсированную, которая по нашим и Зенина оценкам для АДНА не превышает 5% от тепловыделения в к-фазе. Зато в газовой фазе при давлении 3 атм дополнительный нагрев привел к формированию светящейся зоны пламени, которая наблюдалась в нашей работе при более высоком давлении (6 атм). При давлении 1 атм наоборот дополнительный теплоподвод увеличил скорость горения АДНА практически в 2 раза и не изменил состава продуктов сгорания. Таким образом, можно предположить, что излучение CO_2 -лазера мощностью 100 Вт/см² оказало влияние на процессы в к-фазе при горении АДНА при давлении 1 атм.

Таблица 30 - влияние излучения СО2-лазера на зависимость

скорости горения АДН	А от давления.
----------------------	----------------

р, атм	1	3	5	6
самостоятельное горение (*)	3,44±0,05	11±1		19±2
СО ₂ лазер, 100 Вт/см ² (**)	~6	11	20-25	

* - эта работа; ** - данные Лицингера [22]

Состав продуктов сгорания АДНА и температура при различных давлениях и на разных расстояниях от поверхности горения приведены в Таблице 29. Сравнительный анализ температуры и состава продуктов сгорания АДНА показал, что зона химических превращений, связанная с расходованием NH₃ и ростом температуры до ~1150°C наблюдалась при самоподдерживающемся горении АДНА при давлении 6 атм и при давлении 3 и 5 атм под действием лазерного излучения.

Исходя из результатов исследований структуры пламени АДНА при давлении 3, 6 и 40 атм можно выделить три характерные зоны в пламени, в которых происходит изменение состава и температуры продуктов сгорания. Эти зоны были выбраны по температурному диапазону и одинаковому изменению состава. С увеличением давления от 1 до 40 атм в продуктах сгорания АДНА происходит последовательное формирование трех зон химических превращений.

Ниже в Таблице 31 сопоставлены данные температурных измерений при горении АДНА при давлениях 3, 6 атм и 40 атм. В правом крайнем столбце приведена оцененная по формуле L₄₀=L_P×P/40 ширина соответствующей температурной зоны пламени в предположении, что ширина зоны обратно пропорциональна давлению до 40 атм. Здесь L_P-ширина зоны при соответствующем давлении. Из Таблицы 31 видно, что реальные ширины зон (0,05 мм для 1^{ой} зоны) при 40 атм меньше, чем полученные по оценке (0,08 мм для 1^{ой} зоны)

и 1,7 мм для 2^{ой}). Вероятно, ширина зон обратно пропорциональна давлению в степени, большей единицы. Видимо и скорость химической реакции также пропорциональна давлению в степени, большей единицы.

Номер	Давление	Температурный	Ширина зоны,	L ₄₀ , мм
зоны	Р ,атм	диапазон, °С	L _P , мм	
1	3	400-550	1	~0.08
1	40	370*-650	0.05	
2	6	~700-1150	≥11.5	≥1.7
2	40	650-1120	0.7	
3	40	1120-1500	3-6	

Таблица 31 - Характеристики зон пламени АДНА (ширина, температурный диапазон) в зависимости от давления.

* - по данным Зенина и др. [19].

В первой зоне происходит рост температуры от 400 до 540°С, связанной с распадом паров АДНА и продуктов его разложения. Структура этой зоны экспериментально была зарегистрирована при давлении 3 атм и выделена по температурному профилю при давлении 40 атм.

Во второй зоне происходит рост температуры от ~650 до ~1150°С. Концентрационные профили при давлении 6 атм на расстоянии 4÷12 мм показали две стадии химических превращении в пламени, связанные с первоначальной стадией расходования HNO₃ и последующей стадией окисления NH₃. Эта зона также была выделена по температурному профилю при давлении 40 атм.

В третье зоне, связанной с распадом N₂O, происходил рост температуры от ~1150 до 1500°C. Эта зона была зарегистрирована только при давлении 40 атм. Однако температура и состав продуктов сгорания в конце второй зоны при давлении 6 атм хорошо соответствует составу продуктов сгорания в начале третьей зоны при давлении 40 атм.

Таким образом, в пламени АДНА при давлении 40 атм можно выделить три зоны химических превращений, две из которых (первая и вторая) наблюдались при давлении 3 и 6 атм соответственно.

3.7. Анализ продуктов газификации АДНА при давлении 3 атм.

На Рисунке 50 приведены значения температуры поверхности горения АДНА при разных давлениях, полученные разными авторами. При давлении 1 атм температура поверхности лежит в пределах 560-600 К. С ростом давления до 5 атм это значение



Рисунок 50. Температура поверхности горения АДНА при различных давлениях. Данные разных авторов.

увеличивается до 620-670 К. В литературе отсутствуют данные по температуре поверхности АДНА при давлении 3 атм. Во всех случаях, кроме работы Лицингера [21] (термопара лежала на поверхности образца), авторы для определения температуры поверхности горения (T_s) использовали запрессованные термопары. Стандартная ошибка измерения T_s при давлении 1 и 5 атм составляла ±30 К. При давлении 1 атм данные разных авторов и наши воспроизводятся в пределах ошибки эксперимента. С ростом давления (5, 20 атм) наблюдается расхождение данных, основной причиной которого может быть наличие различных примесей в АДНА. Основной примесью в нашей работе и [18] был нитрат аммония в количестве 2% и 0,4% соответственно. О наличии примесей в работах [17] и [19] не сообщается. На Рисунке 50 также приведено значение T_s при давлении 3 атм, полученной в наших экспериментах при подводе термопары к поверхности горения со стороны газовой фазы и при 1 атм, полученной с помощью термопары, запрессованной в образец. В отсутствии больших температурных градиентов вблизи поверхности горения АДНА, Т_s, полученная нами при давлении 3 атм, незначительно превышала температуру поверхности, определенную с использованием запрессованных термопар Фогельзангом и др. [18] при близком давлении (5 атм). Измерение температуры проводилось в точке отбора пробы. Эффективная ширина отбора пробы Δ при использовании зонда с диаметром входного отверстия 0,05 мм составила ~0,15 мм (степень отбора α равна 93, расход пробы через зонд Q - 6 см³/с при н.у., скорость набегающего потока

V равна 13,4 м/с). Эта величина близка к пространственному разрешению измерительной системы (0,15 мм) при зондировании пламени при высокой скорости горения образца. По этой причине состав продуктов газификации при давлении 3 атм, определенный на расстоянии 0,2 мм, соответствует составу продуктов газификации при температуре поверхности горения.

Полная энтальпия продуктов горения $I^0(T)$ при протекании адиабатического процесса при постоянном давлении остается неизменной и равной начальной энтальпии образования АДНА при стандартных условиях $\Delta H_f^0(298K) = -256$ кал/г [11]. Значения энтальпии смеси продуктов газификации рассчитывалась по формуле $\Sigma \alpha_i I_i^0(T)$, где α_i - мольная доля продуктов газификации АДНА при давлении 3 атм, $I_i^0(T)$ - полная энтальпия i-го вещества при температуре T. Значение $I_i^0(T)$ рассчитывалось по формуле:

$$I_{i}^{0}(T) = \Delta H_{f}^{0}{}_{i}(T_{0}) + H^{0}{}_{i}(T) - H^{0}{}_{i}(T_{0}),$$

где $H^{0}{}_{i}(T) - H^{0}{}_{i}(T_{0}) = [H^{0}{}_{i}(T) - H^{0}{}_{i}(0)] - [H^{0}{}_{i}(T_{0}) - H^{0}{}_{i}(0)].$

Зависимость от температуры $I_i^0(T)$ для веществ NH₃, H₂O, HNO₃, NO, N₂O и N₂ с использованием справочных данных [175] была описана полиномами третьей степени. В расчетах была использована оценка энтальпии образовании АДНА_v [87], равная 3,2 ккал/моль. Рассчитанное значение полной энтропии $I^0(T)$ продуктов газификации при температуре (673 K) близкой к температуре поверхности горения АДНА (~640 K) было равно -259 кал/г. Это значение с хорошей точностью совпало с начальной энтальпией образования АДНА. Выполнение закона сохранения энтальпии на поверхности горения и выполнение материального баланса подтверждает корректность определения продуктов газификации АДНА.

3.8. Моделирование структуры пламени АДНА.

Расчет структуры пламени АДНА при давлении 1, 3, 6 и 40 атм был проведен Большовой с использованием программы PREMIX из пакета CHEMKIN [110]. В качестве граничных условий были использованы определенные в эксперименте состав продуктов сгорания в начале каждой зоны, температура и массовая скорость горения. Массовая скорость горения (r_m) определялась в эксперименте и равна $r_b \times \rho$, где $r_b(cm/c)$ - скорость горения при данном давлении, $\rho(r/cm^3)$ - плотность образца. В Таблице 32 приведены используемые в расчетах граничные условия для разных давлений и расстояний от поверхности горения.

р, атм	$r_m, \Gamma/(cM^2 \times c)$	Т, К	L, мм	NH ₃	H_2O	N_2	NO	N ₂ O	АДНА _v	HNO ₃	O ₂
1	0,62	553	0-4	0,11	0,33	0,05	0	0,38	0,03	0,09	0
3	2,15	673	0,2	0,08	0,30	0,08	0,19	0,24	0,03	0,08	0
6	3,4	923	4,4	0,07	0,30	0,10	0,23	0,28	0	0,02	0
40	3,85	1390	1,5	0	0,42	0,18	0,21	0,14	0	0	0,05

Таблица 32 - Граничные условия для моделирования структуры пламени АДНА.

Моделирование структуры пламени АДНА проводилось с использованием механизма, содержащего 172 реакции для 31 вещества (Приложение Б). Этот механизм включает в себя механизм 98 реакций для 22 веществ, предложенный Еттером и Драйером [177] для горения твердых ракетных топлив. Механизм был дополнен 73 реакциями, 63 из которых были предложены Парком и Лином [88], а также реакцией диссоциации паров АДНА [90] в газовой фазе с определенной в этой работе константой скорости. Теоретическое значение константы скорости реакции (111) распада HN(NO₂)₂ для давления 3 и 6 атм были рассчитаны Лином и любезно предоставлены нам для использования в наших расчетах.

Результаты моделирования пламени АДНА при давлении 1 атм по основным компонентам представлены на Рисунке 51. Как видно из рисунка состав основных продуктов сгорания не изменяется на расстояниях 0÷4 мм и соответствует экспериментальным данным.

На Рисунке 52 представлены результаты моделирования первой зоны пламени АДНА -



Рисунок 51. Структура пламени АДНА при давлении 1 атм. Моделирование.

"холодной" - при давлении 3 атм. Наблюдается удовлетворительное согласие экспериментальных профилей концентрации АДНА и температуры с результатами моделирования. Расчет показал, что в зоне разложения паров АДНА не происходит накопление
динитразовой кислоты, её концентрация низка из-за высокой скорости её разложения с образованием HONO и NO₂, суммарная мольная доля которых (~0,06) соответствует сделанным в эксперименте оценкам. Измеренные концентрации H₂O, N₂O, HNO₃ в пламени остаются постоянными в пределах экспериментальной ошибки измерений. Слабое различие наблюдалось по профилям концентраций N₂ и NH₃, которое может быть связано с ошибками эксперимента при определении масс-спектра паров АДНА и процессами образования кластеров.

Температурный рост в "холодной" зоне пламени АДНА при давлении 3 атм связан с диссоциацией паров АДНА и последующим разложением HN(NO₂)₂ и HNNO₂.



Рисунок 52. Результаты моделирования структуры АДНА при давлении 3 атм: основные компоненты (верхний рисунок); температура и профиль концентрации АДНА и продуктов его распада (нижний рисунок).

Результаты моделирования структуры второй зоны пламени АДНА - "горячей", светящейся - при давлении 6 атм представлены на Рисунке 53. Результаты моделирования удовлетворительно описывают экспериментальные данные по профилям концентраций, за





б) температурный профиль (1 - эксперимент, 2 - моделирование).

исключением NO и N₂. Возможно, что набор (механизм) реакций, связанный с превращением NO в N₂ требует дальнейшего уточнения.

Результаты моделирования и экспериментальные данные по структуре пламени АДНА при давлении 40 атм представлены на Рисунке 54.

Наблюдается удовлетворительное согласие по профилям температуры и концентраций всех веществ. Тем не менее, наблюдалось слабое расхождение в профилях концентраций N_2 и NO, которое также может быть связано с несовершенством предложенного механизма, и уже наблюдалось при описании структуры пламени АДНА при давлении 6 атм. При увеличении расстояния до 25 см (Рисунок 55) предсказано расходование NO и рост температуры до термодинамически равновесной. Проверка этого факта экспериментально при давлении 40 атм связана со значительными техническими трудностями и вероятно возможна при более высоких давлениях (до 60-100 атм).

Анализ чувствительности механизма (Приложение Б) позволил определить наиболее важные реакции в каждой зоне пламени АДНА, ответственные за изменение температуры (Таблица 33).



Рисунок 54. Структура пламени АДНА при давлении 40 атм (черные символы - расчет, белые - эксперимент).



Рисунок 55. Расчет структуры пламени АДНА при давлении 40 атм на больших расстояниях от поверхности горения.

Анализ чувствительности проводился по стандартной процедуре, которая является частью программы CHEMKIN. Суть процедуры заключается в определении влияния каждой реакции на температурный и концентрационный профили для всех веществ в зависимости от расстояния до поверхности горения. Программа CHEMKIN рассчитывает нормированные коэффициенты чувствительности в форме $\frac{A_i \partial \alpha_k}{\alpha_k \partial A_i}$ и $\frac{A_i \partial T}{T \partial A_i}$, где A_i - предэкспонент константы

скорости *i*-ой реакции, α_i - мольная доля *i*-го компонента, *T* - температура.

Анализ температурной чувствительности показал, что реакция

$$(73)$$
 NH₃+OH=NH₂+H₂O

является важной как в первой, так и во второй зоне пламени АДНА. Для системы с атомами N, H и O это реакция является важной стадией в схеме окисления аммиака и механизме удаления NO (реакции 65 и 66) из продуктов сгорания. Реакции 36 и 94 связаны с образованием и расходованием HONO, которая играет ключевую роль в промежуточных реакциях разложения АДНА [186].

Номер	Реакция								
зоны									
	73. $NH_3+OH=NH_2+H_2O$								
	111. HN ₃ O ₄ =HNNO ₂ +NO ₂								
1	114. HNNO ₂ +NO ₂ =HNO+NO+NO ₂								
	134. HNNO ₂ +NO=HNNO+NO ₂								
	135. HNNO ₂ +NO=HONO+N ₂ O								
	172. АДНА _V +М=NH ₃ +HN ₃ O ₄ +М								
	36. NO+OH(+M)=HONO(+M)								
	65. NH ₂ +NO=NNH+OH								
2	66. NH ₂ +NO=N ₂ +H ₂ O								
	73. NH ₃ +OH=NH ₂ +H ₂ O								
	94. HONO+OH=H ₂ O+NO ₂								
3	101. N ₂ O+NO=NO ₂ +N ₂								
4	105. NO+NO=N ₂ +O ₂								

Таблица 33 - Наиболее важные реакции в пламени АДНА

Данные настоящей работы были использованы Ермолиным (Институт теоретической и прикладной механики СО РАН) для разработки детального механизма и моделирования

структуры пламени АДНА [111, 187]. Для моделирования структуры пламени был применен разработанный им же пакет программ. Механизм, содержащий 483 реакции для 46 компонент, описывает химические процессы в смеси газов NH₃/N₂O/NO/HNO₂/HNO₃/H₂O/N₂, механизм разложения HN(NO₂)₂, образование и распад NH₂NO₂. Результаты моделирования находятся в удовлетворительном согласии с полученными в данной работе экспериментальными результатами. Использованный в данной работе механизм (Приложение Б) отличается от механизма Ермолина [111, 187] (главным образом реакциями разложения динитразовой кислоты).

3.9. Основные результаты и выводы Главы 3

1) Расширен диапазон применимости метода молекулярно-пучкового массспектрометрического (МПМС) зондирования пламен конденсированных систем с высокими скоростями горения (~10 мм/с) до давления 10 атм. С использованием метода МПМС и микротермопарной методики исследованы структуры пламени АДНА при давлении 1, 3, 6 и 40 атм.

2) Определен состав продуктов реакций газификации АДНА в волне горения при 1 и 3 атм. Обнаружены пары АДНА при давлении 1 и 3 атм и измерен профиль их концентраций в пламени при 3 атм. Идентифицировано 8 основных компонентов, измерены профили их концентраций, а также профили температуры в пламени динитрамида аммония при давлении 1, 3, 6 и 40 атм.

3) На основании результатов исследований структуры пламени АДНА при давлении 3, 6 и 40 атм было выделено три характерные зоны в пламени, в которых происходит изменение состава и температуры продуктов сгорания. С ростом давления в камере сгорания от 1 до 40 атм в газовой фазе происходит последовательное формирование трех зон химических превращений.

4) В первой зоне происходит распад паров АДНА на аммиак и динитразовую кислоту с последующим её разложением и образовавшихся продуктов, что приводит к росту температуры от 400 до 540°C. Химическая структура этой зоны экспериментально была зарегистрирована при давлении 3 атм, а также выделена по температурному профилю при давлении 3 и 40 атм.

5) Во второй зоне происходит рост температуры от ~650 до ~1150°С. Концентрационные профили при давлении 6 атм на расстоянии 4÷12 мм показали две стадии химических превращении в пламени, связанные с первоначальной стадией расходования HNO₃ и последующей стадией окисления NH₃. Эта зона также была выделена по температурному профилю при давлении 40 атм.

6) В третье зоне, которая была зарегистрирована при давлении 40 атм, происходит распад N_2O и рост температуры от ~1150 до 1500°С. Показано, что температура и состав продуктов сгорания в конце второй зоны при давлении 6 атм хорошо соответствует составу продуктов сгорания в начале третьей зоны при давлении 40 атм.

7) Полученные результаты (таблица) исследования структуры пламени АДНА при различных давлениях были использованы в качестве граничных условий (давление, массовая скорость горения, начальное расстояние от поверхности горения, температура в этой точке) при моделировании структуры пламени АДНА.

р, атм	$r_m, \Gamma/(cM^2 \times c)$	Т, К	L, мм	NH ₃	H ₂ O	N ₂	NO	N ₂ O	АДНА _v	HNO ₃	O ₂
1	0,62	553	0÷4	0,11	0,33	0,05	0	0,38	0,03	0,09	0
3	2,15	673	0,2	0,08	0,30	0,08	0,19	0,24	0,03	0,08	0
6	3,4	923	4,4	0,07	0,30	0,10	0,23	0,28	0	0,02	0
40	3,85	1390	1,5	0	0,42	0,18	0,21	0,14	0	0	0,05

На базе экспериментальных данных разработан и проверен механизм химических превращений в пламени. Выделены наиболее важные стадии в каждой из зон. Предсказано существование при давлениях более 40 атм четвертой зоны, где происходит восстановление окиси азота и достижение термодинамически равновесного состава.

ГЛАВА 4. СТРУКТУРА ПЛАМЕНИ СМЕСЕЙ АДНА/ПКЛ

4.1. Влияние молекулярного веса поликапролактона и добавки СиО на скорость горения

На Рисунке 56 представлены зависимости скорости горения от давления (4-8 МПа) для смесей АДНА/ПКЛ(1250) и АДНА/ПКЛ(10000). В скобках указан молекулярный вес полимера ПКЛ. На графике видно, что скорость горения топлива зависит от молекулярного веса ПКЛ в смеси с АДНА. Барический показатель для смеси АДНА/ПКЛ(10000) имеет высокое значение равное ~1. Замена ПКЛ с МW=10000 в смеси на полимер с такой же структурой и того же химического состава, но с меньшим молекулярным весом (MW~1250) и меньшей температурой плавления, привела к увеличению скорости горения (при 40 атм в ~1,5 раза и при 80 атм в ~1,2 раза), и, как следствие, к уменьшению барического показателя с ~1 до ~0,7.



Рисунок 56. Скорость горения топливных смесей: 1 (□) - АДНА/ПКЛ(10000); 2 (■)- АДНА/ПКЛ(1250); 3 (○) - 98%АДНА/ПКЛ(10000)+2%СиО; 4 (●) - 98%АДНА/ПКЛ(1250)+2%СиО.

Добавка 2%СиО к топливным смесям АДНА/ПКЛ(1250) и АДНА/ПКЛ(10000) увеличила скорость их горения при 40 атм (4 МПа, Рисунок 56) и практически не повляила на скорость горения при 80 атм (8 МПа). Качественный характер влияния добавки СиО на скорость горения смесей (увеличение) не зависит от свойств используемого поликапролактона. Количественно же влияние добавки на скорость горения можно охарактеризовать отношением скоростей горения с добавкой и без нее. Введение 2%СиО в смесь АДНА/ПКЛ(1250) привела к

увеличению скорости горения при 40 атм в ~1,2 раза, а смеси АДНА/ПКЛ(10000) в ~1,4. Барический показатель топливной смеси при добавлении 2%СиО уменьшился в ~1,6 раза: до ~0,44 для АДНА/ПКЛ(1250) и до ~0,60 для АДНА/ПКЛ(10000). Добавка 1%СиО также увеличивает скорость горения смеси АДНА/ПКЛ, но слабее, чем в сравнении с добавкой 2%



Рисунок 57. Скорость горения АДНА и АДНА с 2%СиО.
(□) - 98%АДНА+2%СиО (данные автора);
(○) - АДНА (данные автора); (●) - АДНА ([26]).

СиО. Скорость горения АДНА/ПКЛ(1250) при 40 атм увеличилась в ~1,2 раза, а скорость горения АДНА/ПКЛ(10000) в ~1,3 раза. Добавление СиО в концентрации как 1%, так и 2% не повлияло на скорость горения смеси АДНА/ПКЛ при 80 атм.

Т.к. основной компонент (89,08 масс.%) исследуемых топлив – это АДНА, то было исследовано влияние добавки CuO на его скорость горения. Известно, что в диапазоне давлений 20 - 80 атм АДНА горит с большим разбросом скоростей [18, 26]. Однако, согласно нашим результатам, добавка 2%CuO к АДНА привела к стабилизации горения. На Рисунке 57 представлен график скорости горения смеси 98%AДHA+2%CuO при давлениях 40-80 атм в сравнении со скоростью горения АДНА. Необходимо отметить, что скорость горения АДНА. В диапазоне давлений 40 - 80 атм скорость смеси 98%AДHA+2%CuO характризуется отрицательным барическим показателем (так же как при добавлении Cu₂O [17]), т.е. скорость горения смеси уменьшается с увеличением давления.

Таким образом, можно предположить, что уменьшение барического коэффициента смеси АДНА/ПКЛ в диапазоне давлений 40-80 атм при добавлении CuO (Рисунок 56) связано с ингибирующим влиянием CuO (близкий к нулевому, слабо отрицательный барический коэффициент) на АДНА - основной компонент топливной смеси.

4.2. <u>Влияние добавки CuO на тепловую структуру волны горения смеси АДНА/ПКЛ (10000)</u> при давлении 40 атм. Механизм и место действия катализатора CuO

Для определения механизма и места действия катализатора СиО при давлении 40 атм были проведены эксперименты по исследованию тепловой структуры пламени исходной смеси АДНА/ПКЛ(10000) и с добавкой 2%СиО. На Рисунке 58 приведены температурные профили для топливных смесей АДНА/ПКЛ(10000) и с добавкой 2%СиО при давлении 40 атм, полученные в результате учета инерционности термопары в пламени при обработке первичных экспериментальных данных с использованием процедуры, описанной в работе [159]. Температура поверхности горения топлива (T_s) при давлении 40 атм, равная 630 ± 10 К, определялась методом "излома" [159] на температурных профилях, полученных в разных



Рисунок 58. Температурные профили волны горения смеси АДНА/ПКЛ(10000) с добавкой 2%СиО и без неё при давлении 40 атм с учетом инерционности термопары.

экспериментах. Это значение близко к оценному значению T_s для АДНА (640 K) при 40 атм [19]. Ширина реакционной зоны (L) в пламени смеси АДНА/ПКЛ(10000) составляет ~ 150 микрон. Градиент температуры вблизи поверхности горения (ϕ) ~ 1,9·10⁷ K/м. Добавление 2% CuO к смеси АДНА/ПКЛ привело к увеличению T_s на 70 K (Рисунок 58), что при уменьшении теплового потока из газовой фазы свидетельствует об увеличении тепловыделения в к-фазе, и как результат - увеличение скорости горения, которое было зарегистрировано в экспериментах (Рисунок 56). Увеличение скорости горения при прочих близких условиях протекания реакций в газовой фазе должно приводить к увеличению ширины зоны пламени в газовой фазе (L), что также было зарегистрировано в эксперименте. На Рисунке 58 видно, что при добавлении CuO ширина зоны пламени при давлении 40 атм увеличилась на ~ 100 микрон.

Подвод тепла из пламени в к-фазу за счет теплопроводности (q) определялся как q=- $\lambda(T) \cdot \phi/m$, где λ - коэффициент теплопроводности газовой фазы, равный 4,2·10⁻² Вт/(м·К), а m – массовая скорость горения (кг/м²·с). Тепловыделение в реакционном слое к-фазы (Q) рассчитывалось по формуле: Q=C(T_s-T_o)-q+q_m, где C – теплоемкость к-фазы, равная 1,26·10³ Дж/(кг·К), q_m – теплота плавления (1,34·10⁵ Дж/кг), T_o – начальная температура (293 K). Значения λ , C, q_m были в расчетах приняты такие же, как для АДНА [19]. Скорость тепловыделения в газовой фазе в пламени рассчитывалась по приближенной формуле: $\Phi=C_{p}\cdot\phi \cdot m$, где C_p – теплоемкость газовой фазы (1,39·10³ Дж/(кг·К) [19]). Добавление 2%CuO к смеси АДНА/ПКЛ не привело к изменению Ф, но уменьшило подвод тепла из газовой фазы (q) и увеличило тепловыделение в к-фазе (Q) на 9,2·10⁴ Дж/кг (~17%) (Таблица 34). Рассчитанные величины количественно подтверждают высказанные выше качественные предположения о причинах увеличения скорости горения.

Таблица 34 - Параметры тепловой структуры волны горения смеси АДНА/ПКЛ(10000) с добавкой 2%СиО и без неё при давлении 40 атм

 (φ - температурный градиент вблизи поверхности; m – массовая скорость горения; q - подвод тепла из газовой фазы; Q - тепловыделение в к-фазе; Φ - скорость тепловыделения в газовой фазе)

Тажина	Derry		m,	q,	Q,	Ф,
ТОПЛИВО	P, atm	φ, κ/м	$\kappa \Gamma / M^2 \cdot c$	Дж/кг	Дж/кг	Дж/м ³ ·с
АДНА/ПКЛ	40	$1,9.10^{7}$	25,3	$3,2.10^4$	$5,4.10^{5}$	$6,7 \cdot 10^{11}$
98%АДНА/ПКЛ+2%CuO	40	$1,3.10^{7}$	36,3	$1,6.10^4$	6,3·10 ⁵	6,6·10 ¹¹
АДНА [19]	20	10 ⁷	46,4	1,3·10 ⁴	5,5·10 ⁵	-

Параметры волны горения, представленные в таблице, показали, что реакции в к-фазе контролируют скорость горения топлив на основе АДНА. Погрешность в определении величин (Таблица 34) составляет ± 5% для Q, ± 15% для q, ± 10% для φ, ± 5% для m, ± 15% для Ф. Таким образом, анализ тепловой структуры пламени показал, что местом действия катализатора CuO в топливе АДНА/ПКЛ при давлении 40 атм является конденсированная фаза.

4.3. Состав и температура конечных продуктов горения АДНА/ПКЛ(10000) при 40 атм

Температура конечных продуктов горения смеси АДНА/ПКЛ(10000) при давлении 40 атм, определенная микротермопарным методом с учетом коррекции на тепловые потери за счет излучения (~ 190 K), равна 2870 ± 25K (Рисунок 58), меньше на ~90 K расчетного термодинамически равновесного значения (2960 K). Термодинамически равновесная температура и равновесный состав продуктов горения были рассчитаны с помощью программы "ACTPA" [188].

Использование двухступенчатой системы отбора пробы (режим молекулярного пучка) из области высокого давления позволило определить более точное значение концентрации СО, и, соответственно, соотношение между концентрациями СО и СО2 в конечных продуктах горения смеси АДНА/ПКЛ при давлении 40 атм. Величина СО/СО2 определялась из решения стандартной масс-спектрометрической задачи при проведении экспериментов двух типов (1) и (2). Далее (1) или (2) обозначает тип эксперимента, а I_i^j - интенсивность пика *i*-ой массы в масс-спектре *j*-ой молекулы. В экспериментах (1) интенсивность I₂₈ (1) определялась как сумма вкладов от разных веществ равная $I_{28}^{N_2}(1) + I_{28}^{CO}(1) + I_{28}^{CO_2}(1)$, где $I_{28}^{N_2}(1)$ - вклад от N₂, $I_{28}^{CO}(1)$ - от СО, $I_{28}^{CO_2}(1)$ – вклад осколочного пика 28 от СО₂. В экспериментах (1) - $I_{44}(1) = I_{44}^{CO_2}(1)$. В экспериментах (2) $I_{44}(2) = I_{44}^{CO_2}(2) + I_{44}^{*CO_2}(2)$, где $I_{44}^{CO_2}(2)$ - вклад от CO₂, а $I_{44}^{*CO_2}(2)$ вклад от окисления CO до CO₂ на катализаторе, а $I_{28}(2) = I_{28}^{N_2}(2) + I_{28}^{CO_2}(2)$, где $I_{28}^{N_2}(2)$ вклад от азота, а $I_{28}^{CO_2}(2)$ – осколочный пик от CO₂, являющийся собственно продуктом горения CO₂ и доля CO₂, полученная из СО в результате окисления на катализаторе. Калибровочный масс-спектр СО₂ дает значение $\beta = I_{28} / I_{44}$. По данным эксперимента (2) вклад $I_{28}^{CO_2}$ (2) осколочного иона CO₂ вычитался из I₂₈ (2): I₂₈(2) – $\beta I_{44}^{CO_2}(2) = I_{28}^{N_2}(2)$. Используя полученное значение $I_{28}^{N_2}(2)$, находилось соотношение между осколочным $I_{14}^{N_2}(2)$ и материнским пиками $I_{28}^{N_2}(2)$ в массспектре азота (N₂): $I_{14}^{N_2}(2) / I_{28}^{N_2}(2) = \gamma$ (2). Т.к. γ является малой (~ 0,025) величиной, то её определение непосредственно из анализа масс-спектров продуктов горения приводит к повышению точности её измерения. Таким образом, используя ряд простых соотношений:

$$\begin{split} I_{28}^{N_2}(1) &= I_{14}^{N_2}(1) / \gamma, \\ I_{44}^{CO_2}(2) &= I_{28}^{N_2}(2) \cdot \frac{I_{44}^{CO_2}(1)}{I_{28}^{N_2}(1)}, \\ I_{44}^{*CO_2}(2) &= I_{44}(2) - I_{44}^{CO_2}(2), \end{split}$$

определялись величины $I_{44}^{CO_2}$ (2) и $I_{44}^{*CO_2}$ (2), равные мольным долям CO₂ и CO.

По данным 6-ти экспериментов были определены средние значения концентраций СО и CO_2 , равные $\alpha_{CO} = 3,1 \pm 0,6$ и $\alpha_{CO_2} = 10,9 \pm 0,6$. Концентрация СО, полученная с применением двухступенчатого устройства отбора пробы (3,1 %) больше, чем измеренная (~ 1 %) одноступенчатым зондовым пробоотборником и совпадает с термодинамически равновесным значением при температуре горения 2870 К (Таблица 35), измеренной в эксперименте. Термодинамический расчет состава продуктов при экспериментальном значении температуры горения программы "Equil" из пакета программ СНЕМКІN [110].

Таблица 35 - Термодинамически равновесный состав продуктов сгорания для стехиометрической смеси АДНА/ПКЛ(10000) при давлении 40 атм

Т, К	H ₂ O	N_2	CO ₂	СО	H ₂	NO	O ₂
2960 ⁽¹⁾	0,437	0,348	0,105	0,036	0,020	0,009	0,018
2870 ⁽²⁾	0,445	0,35	0,110	0,030	0,016	0,007	0,015

температура: (1) адиабатическая [188]

(2) экспериментальная [110].

Измерение температуры и состава конечных продуктов сгорания топлива АДНА/ПКЛ(10000) показало, что при давлении 40 атм происходит полное сгорание промежуточных продуктов и достигается термодинамическое равновесие.

4.4. Структура пламени смеси АДНА/ПКЛ(1250) при давлении 1 атм

Пробные первые эксперименты показали, что смесь АДНА/ПКЛ(10000) при давлении 1 атм горит без образования светящегося видимого пламени. Температура продуктов горения смеси АДНА/ПКЛ(10000) очень низкая (~ 670 К) и близка к температуре продуктов горения АДНА при 1 атм. После сгорания образца на подложке оставался коричневатый твердый остаток, который, скорее всего, является продуктом разложения полимера ПКЛ с МW=10000.



Рисунок 59. Исследование структры пламени смеси АДНА/ПКЛ(1250) при 1 атм: (а) относительное расположение зонда и образца, (б, в) пламя в разные времена горения.

Таким образом, в смеси АДНА/ПКЛ(10000) при 1 атм горит только один компонент - АДНА. Замена ПКЛ(10000) на ПКЛ(1250) привела к формированию оторванных от поверхности образца факелов светящегося пламени, которые во время горения перемещались по поверхности образца (Рисунок 59). Анализ видеозаписи состояния поверхности горения при 16кратном увеличении позволил выделить несколько процессов, протекающих на поверхности топлива при горении (Рисунок 60): 1) образование темных мест (а) с дальнейшим уменьшением их размера (б); 2) слияние пятен меньшего размера в большие пятна (в, г); 3) появление светящихся факелов над пятнами большого размера (~ 1 мм) (д); 4) исчезновение факелов (е). Пятна темного цвета, вероятней всего являются каплями не полностью разложившегося ПКЛ на поверхности АДНА. Температура и состава продуктов горения определялись в различных экспериментах, при этом зонд/термопара находились в темной или светящейся зоне пламени. Взаимосвязь между отдельными экспериментами по температуре и соответсвующему ей составу была установлена по видеозаписи процесса горения в разных экспериментах.



Рисунок 60. Состояние поверхности горения смеси АДНА/ПКЛ(1250) при давлении 1 атм в разные моменты времени.

На Рисунке 61 представлены температурные профили в пламени АДНА/ПКЛ(1250) при давлении 1 атм, которые подтверждают визуальное наблюдение о факельном характере горения.

На Рисунке 61 представлен профиль (1) при нахождении термопары в факеле, профиль (2) - между факелами. Анализ кадров видеозаписи показал, что вблизи поверхности горения существует темная зона, ширина которой определяется положением термопары относительно факела и составляет ~ 1 мм (вблизи основания факела) или 3-4 мм (область между факелами).



Рисунок 61. Температурные профили в пламени смеси АДНА/ПКЛ(1250) при давлении 1 атм, полученные в разных экспериментах.

На основе анализа температурных профилей (Рисунок 61) было выделено 3 зоны в пламени: 1) узкая темная зона под факелом шириной ~ 0,2-0,3 мм с ростом температуры от ~ 600 K до ~ 1200 K, 2) темная зона между факелами шириной от ~ 0,5 до ~ 3 мм со слабым увеличением температуры от 1200 K до 1450 K, 3) светящаяся зона, образованная несколькими факелами, на расстоянии 4-8 мм от поверхности образца, в которой температура достигает ~ 2600 K.

В Таблице 36 представлен состав продуктов горения при различных температурах в светящейся и темной зонах пламени смеси АДНА/ПКЛ(1250). Температура продуктов горения в светящейся зоне (2600 K) на ~100 градусов меньше значения расчетной адиабатической температуры пламени (2695 К [188]), и, кроме того, в конечных продуктах сгорания измерена концентрация NO в 10 раз превышающая её термодинамически равновесное значение. Таким образом, показано, что при давлении 1 атм полнота сгорания для смеси АДНА/ПКЛ(1250) не достигается. Наличие высокой концентрации NO показывает, что неполнота сгорания смеси связана с неполнотой сгорания АДНА. Элементный баланс продуктов сгорания в светящейся зоне выполняется с удовлетворительной точностью (Таблица 37), наибольшее отклонение (~ 15%) наблюдается для Н. В темной зоне пламени существенно не выполняется материальный баланс по углероду С (~ 40%). Это связано с наличием в масс-спектре продуктов вблизи поверхности горения смеси АДНА/ПКЛ(1250) большого количества пиков неидентифицированных масс (55, 57, 60, 67, 69, 70, 71, 73, 79, 81, 95, 108, 115) которые, скорее всего, отвечают за неидентефицированные углеводородные продукты разложения полимера ПКЛ. Это предположение подтверждается результатами работы [91], в которой было показано, что на первой стадии разложения ПКЛ образуется капролактон, в масс-спектре которого присутствуют интенсивные массовые пики, которые совпадают с обнаруженными в эксперименте неидентифицированными массовым пиками.

Т, К				Co	остав (мо	ольные дол	и)			
	H ₂ O	N ₂	N ₂ O	NO	NH ₃	HNO ₃	H ₂	СО	CO ₂	O ₂
Светящаяся зона T ~ 2600 К	0,39	0,32	0	0,10	0	0	0,03	0,02	0,12	0,02
Термод. равновесие (расчет)[188] T = 2695 K	0,40	0,34	0	0,01	0	0	0,03	0,05	0,09	0,03
Темная зона T ~ 1120 К	0,32	0,11	0,20	0,20	0,04	0,01	0,01	0,02	0,08	0,01
АДНА 0,6 МПа [118] T ~ 920 К	0,31	0,10	0,28	0,23	0,07	0,02	-	-	-	-

Таблица 36 - Состав продуктов горения смеси АДНА/ПКЛ(1250) при давлении 1 атм.

Таблица 37 - Материальный баланс в продуктах сгорания смеси АДНА/ПКЛ(1250)

при да	авлении	I	arm	

	С	Н	Ν	0
Исходное топливо	5,75	38,31	28,74	30,65
Светящаяся зона (Т ~ 2600 К)	5,49	32,92	29,00	30,96
Темная зона (Т ~ 1120 K)	3,40	26,90	29,62	32,35

4.5. Обсуждение результатов исследования горения смесей АДНА/ПКЛ

Логично предположить, что свойства (температура плавления, образующиеся продукты) пассивного (требует затрат тепла на разложение) органического полимера, играющего роль горючей добавки в смеси, влияют на эффективность ингибирования реакций разложения АДНА в конденсированной фазе, характеризуются разным количеством затрат тепла на разложение полимерной добавки. Это в результате влияет на скорость горения смеси.

Специальных экспериментов с малым содержанием ПКЛ в смеси с АДНА в данной работе не проводилось, т.к. из литературы [17] известно, что даже очень малые количества (~ 1%) органической полимерной добавки значительно уменьшают скорость горения АДНА. Известно также, что увеличение содержания добавки горючего в смеси вплоть до 5% слабо влияет на уменьшение скорости горения смеси [17]. Собственные эксперименты показали

аналогичный эффект, который был получен с таким же полимером при давлении 6 атм [189]. Смеси АДНА/ПБК (полибутадиеновый каучук) с содержанием ПБК 3% и 7% имели одинаковую скорость горения: ~ 7,3 мм/с и ~ 7,5 мм/с соответственно, которая в три раза меньше скорости горения чистого АДНА при этом давлении. Очевидно, что затраты на разложение органической полимерной добавки в количестве до 7% в к-фазе составляют малую долю от количества тепла, выделяющееся в к-фазе при разложении АДНА. Таким образом, отсутствие зависимости количества полимера на скорость горения смеси может быть объяснено тем, что ингибирование разложение АДНА в к-фазе полимером или продуктами его разложения преобладает над тепловым эффектом, необходимым на его разложение.

Добавка ПКЛ с разными молекулярными весами к АДНА по разному влияет на горение смесей при давлении 1, 40 и 80 атм. Это влияние связано с тем, что при увеличении молекулярного веса ПКЛ в 20 раз температура начала его разложения увеличивается с 250 °C до 310 °C [91]. Таким образом, отсутствие нормального горения АДНА/ПКЛ(10000) и накопление его на поверхности АДНА объясняется тем, что температура поверхности АДНА (280 °C) при давлении 1 атм недостаточна для начала разложения ПКЛ(10000). В случае с ПКЛ(1250) происходит разложение полимера и возникновение светяшегося пламени. Таким образом, характер горения смесей АДНА/ПКЛ при давлении 1 атм находятся в соответствии с литературными данными. В исходном образце горючее (ПКЛ) и окислитель (АДНА) распределены равномерно. Однако структура пламени смеси АДНА/ПКЛ(1250) не одномерна и носит факельный характер. На Рисунке 36 видно, что при горении смеси АДНА/ПКЛ(1250) при давлении 1 атм происходит перераспределение горючего на поверхности горения, которое связано с образованием углеродсодержащих капель. Это приводит к изменению соотношения окислитель/горючее в газовой фазе вблизи поверхности горения. Очевидно, что в области углеродсодержащих капель в основном присутствуют продукты разложения окислителя. Это подтверждается данными таблицы 37, где показано, что в темной зоне вблизи капель темного цвета малое содержание углеродсодержащих соединений (не хватает С), и поэтому в этой зоне пламя представляет собой диффузионное пламя бедное горючим (в сравнении с исходной смесью) с низкой температурой продуктов близкой к пламени АДНА. На Рисунке 60в видно, что на поверхности горения происходит слияние нескольких маленьких капель, которые представляют частично разложившейся ПКЛ, в большую каплю, которая интенсивно разлагается и является источником горючих продуктов. Реакция окислителя (в основном продукты разложения АДНА) с горючими продуктами в газовой фазе приводит к образованию светящегося диффузионного пламени прямо над каплей, которая быстро исчезает (~ 0,1 с). Малое время жизни капли связано с образованием над ней высокотемпературного светящегося факела. что приводит к увеличению подвода тепла из газовой фазы, и как результат -

увеличение скорости разложения капли. При исследовании темной зоны пламени смеси АДНА/ПКЛ(1250) при давлении 1 атм при температуре ~ 600 К были зарегистрированы массовые пики: 17, 30, 44 и 46, соотношение между которыми соответствует масс-спектру паров АДНА. Такими образом было показано, что в темной зоне пламени смеси АДНА/ПКЛ(1250) присутствуют пары АДНА. Кроме того, концентрация азотсодержащих продуктов и температуры в пламени смеси АДНА/ПКЛ(1250) в темной зоне пламени при 1 атм совпадет с данными в пламени АДНА при давлении 6 атм на расстоянии ~ 4 мм от поверхности горения (Таблица 36). Аналогичные результаты были получены при исследовании топливной смеси АДНА/ПБК(97/3) [189] и слоевой системы АДНА/ГАП(82,5/17,5) [190]. Таким образом, можно сделать вывод, что в узкой (темной) зоне пламени смеси АДНА/ПКЛ(1250) (шириной ~ 0,3 мм при давлении 1 атм) протекают в основном те же самые реакции, что и в темной зоне пламени АДНА при давлении 6 атм. Однако дополнительный подвод тепла из высокотемпературной области и экзотермические реакции между окислителем и горючим и/или продуктами их разложения с образованием СО₂ приводит к более высокой (на 200 градусов) температуре в темной зоне пламени смеси АДНА/ПКЛ(1250), чем в темной зоне пламени АДНА.

При увеличении давления до 40 атм горение смеси АДНА/ПКЛ (с разными молекулярными весами) становится одномерным, т.к. светящаяся высокотемпературная область прижимается к поверхности горения, что приводит к выравниванию в пространстве распределения продуктов сгорания и температуры. Однако скорость горения смеси АДНА/ПКЛ(1250) при давлении 40 атм в ~2 раза выше, чем для смеси с ПКЛ (10000). При давлении 80 атм скорости горения смесей уменьшается. С ростом давления температура поверхности горения АДНА увеличивается и уже при давлении 20 атм (347 °C [19], 475 °C [24]) превышает температуру начала разложения (250-310 °C [92]) как ПКЛ(1250), так и ПКЛ(10000), обеспечивая разложение ПКЛ в к-фазе. Однако разница в температурах разложения ПКЛ приводит к тому, что в смеси разложение ПКЛ(1250) идет интенсивней, что обеспечивает более высокую скорость горения этой смеси в сравнении с АДНА/ПКЛ(10000). Скорость горения смеси АДНА/ПКЛ(1250) при давлении 40 атм (~22 мм/с) близка к нижнему пределу разброса скоростей горения АДНА при этом давлении и совпадает со скоростью горения АДНА при добавлении 2% CuO (~21 мм/с). Таким образом видно, что суммарный тепловой эффект ингибирования органической добавки (~11 масс.%) реакций разложения АДНА и экзотермических реакции продуктов распада полимера с продуктами распада АДНА в к-фазе близок по величине с ингибирующим эффектом добавки одного катализатора (2%) на разложение АДНА в к-фазе. В 2 раза меньшую скорость горения смеси АДНА/ПКЛ(10000) в сравнении с АДНАПКЛ(1250) при давлении 40 атм можно объяснить тем, что кроме эффекта ингибирования реакции разложения АДНА дополнительные теплопотери идут на разложение ПКЛ(10000). Увеличение тепловыделения при разложении АДНА в к-фазе с ростом давления с 40 до 80 атм приводит к покрытию затрат на разложение ПКЛ в к-фазе и как результат уменьшает разницу в скоростях горения смеси с разными ПКЛ.

Обработка температурных профилей в волне горения при давлении 40 атм для обеих смесей - АДНА/ПКЛ(10000) с катализатором 2%СиО и без него - показала, что теплоподвод из пламени в конденсированную фазу меньше в ~40/~17 раз соответственно в сравнении с теплом, выделяющемся в конденсированной фазе. Кроме того, добавка СиО к исходной смеси АДНА/ПКЛ(10000) приводит к увеличению тепловыделения в к-фазе на ~20%. Следовательно, местом действия добавки СиО является конденсированная фаза, т.е. горение смеси АДНА/ПКЛ контролируется реакциями в к-фазе, также как и в случае чистого АДНА.

Влияние добавок на горения смесей обычно носит сложный характер. Химию горения топлив на основе АДНА можно сравнить с химией горения двухосновных порохов, которая достаточно хорошо изучена [191]. Добавка СuO проявляет каталитический эффект в области образования углеродистого каркаса, где происходит накопление катализатора на поверхности горения. В работе [191] предложен механизм действия CuO, связанный с увеличением коэффициента теплопроводности углеродистого каркаса с катализатором в сравнении с топливом без добавки, что приводит к дополнительному подводу тепла. Это тепло, аккумулирующееся на границе раздела фаз, ускоряет реакции, как в конденсированной фазе, так и в газовой фазе вблизи поверхности горения, что, соответственно, приводит к увеличению скорости горения. Таким образом, полученное в эксперименте большее увеличение скорости горения при добавлении CuO к топливу АДНА/ПКЛ(10000) (по сравнению с топливом АДНА/ПКЛ(1250)) можно объяснить большим накоплением углеродсодержащих продуктов пиролиза ПКЛ(10000) на поверхности горения.

4.8. Основные результаты и выводы Главы 4

1) Скорость горения смеси АДНА/ПКЛ контролируется как окислителем, так и горючим. Горючее оказывает двойственное влияние: а) ингибирование реакции разложения АДНА в кфазе полимером ПКЛ приводит к уменьшению скорости горения; б) за счет реакции между продуктами разложения ПКЛ и АДНА в газовой фазе увеличивается тепловыделение, существенно увеличивается температура (в сравнении с горением чистого АДНА), что в результате приводит к увеличению теплоподвода к поверхности горения топлива из зоны конечных продуктов и увеличению скорости горения смеси. 2) В темной зоне пламени смеси АДНА/ПКЛ при давлении 1 атм протекают те же самые реакции, что и в темной зоне пламени АДНА при давлении 6 атм.

3) Добавление малой концентрации CuO (2%), а также использование полимеров с одинаковой брутто формулой, но различными молекулярными весами, позволяет существенно изменить барический показатель скорости горения смеси АДНА/ПКЛ в диапазоне давлений 40-80 атм. Влияние добавки CuO (2%) приводит к увеличению тепловыделения в к-фазе при давлении 40 атм, однако с ростом давления от 40 до 80 атм влияние добавки CuO на скорость горения смеси АДНА/ПКЛ уменьшается.

4) В конечных продуктах сгорания смеси АДНА/ПКЛ при давлении 40 атм достигается термодинамическое равновесное состояние, т.к. измеренные температура и концентрации веществ в конечных продуктах сгорания (включая СО и СО₂) близки к их расчетным значениям.

ГЛАВА 5. СТРУКТУРА ПЛАМЕНИ ГЕКСОГЕНА ПРИ ДАВЛЕНИИ 1 АТМ

Во всех экспериментах при зажигании образцов гексогена (RDX – в англоязычных обозначениях) в среде аргона при давлении 1 атм на поверхности образцов наблюдалось образование больших пузырей. В некоторых экспериментах эти пузыри полностью исчезали после зажигания образца, а в других оставались на поверхности образца во время горения. Когда пузыри присутствовали на поверхности горения, горение образцов было нестабильным или даже прекращалось через несколько секунд после воспламенения (неполное горение образца). В остальных случаях (в ~ 40% экспериментов) наблюдалось стационарное горение (без пузырей) со скоростью горения ~ 0,27 мм/с. В случае стационарного горения образцов гексогена после эксперимента на держателе образца не оставалось никакого остатка. В работе обсуждаются результаты по структуре пламени гексогена, полученные в экспериментах, в которых пузыри на поверхности горения не наблюдались.

Значение конечной температуры пламени гексогена, измеренное в нашей работе с помощью WRe(5%)-WRe(20%) термопары диаметром 50 микрон на расстоянии ~ 3 мм от поверхности горения с учетом поправки на излучение термопары составляет ~ 2800 К. Термопара простояла в пламени в течение ~ 0,9 с, а затем разрушилась. Полученное нами значение конечной температуры пламени гексогена при атмосферном давлении хорошо согласуется с температурой, измеренной в работе [43].

5.1. Химическая структура пламени

В пламени гексогена были идентифицированы и измерены профили концентраций следующих веществ: H_2 (2), H_2O (18, 17), HCN (27, 26, 14), CO (28, 12), N_2 (28, 14), CH₂O (29, 30), NO (30, 14), CO₂ (44, 28, 22), N_2O (44, 30, 28, 14), NO₂ (46, 30, 14) и пары гексогена (75, 46, 42, 30, 29). В скобках указаны массовые пики, по которым проводилась интерпретация массспектров, полученных в процессе зондирования пламени гексогена. Помимо уже указанных пиков в пламени гексогена был зарегистрирован также слабоинтенсивный массовый пик 43. Кроме того, только часть интенсивности массового пика 42 относится к парам гексогена – после учета вклада паров гексогена еще осталась небольшая интенсивность этого массового пика. Массовые пики 43 и 42 могут относиться к HNCO или HCNO. Однако, соотношение между интенсивностями 42 и 43 пиков не соответствует калибровочному масс-спектру, полученному в данной работе для HNCO. Информация о масс-спектре HCNO отсутствует. Поэтому интенсивности этих массовых пиков не учитывались при расчете структуры пламени.



Рисунок 62. Химическая структура пламени гексогена (в мольных долях) при давлении 1 атм и распределение элементов в пламени.

На Рисунке 62 представлена химическая структура пламени гексогена при давлении 1

атм в мольных долях. По поведению профилей мольных долей веществ в пламени можно выделить три зоны химических превращений: 1) зона шириной ~ 0,3 мм, прилегающая к поверхности горения, в которой полностью расходуются пары гексогена (RDX_v), NO₂, N₂O, CH₂O, 2) во второй более широкой (~0.8 мм) зоне идет расходование HCN и NO, и 3) зона образования конечных продуктов сгорания, в которой происходит монотонное увеличение N₂, CO, H₂O, H₂, и CO₂. Формально 2) и 3) зоны можно объединить в одну и в дальнейшем называть двухзонной. Для проверки правильности нахождения концентраций компонентов был рассчитан баланс по элементам на различных расстояниях от поверхности горения. На Рисунке 63 представлены профили содержания элементов (нормированные в каждом сечении по расстоянию на массу, равную молекулярному весу гексогена) в пламени гексогена,



Рисунок. 63. Химическая структура пламени гексогена (в массовых долях) при давлении 1 атм.

рассчитанные без учета диффузионных потоков продуктов. Видно, что содержание элементов с хорошей точностью совпадает с исходным содержанием элементов в молекуле гексогена (C₃H₆N₆O₆) по всей ширине зоны пламени. Профили мольных долей компонентов не в полной мере отражают количественную сторону их расходования и образования в силу того, что в ходе протекания химической реакции в пламени в зависимости от расстояния идет изменение среднего молекулярного веса 1 моля (на который обычно делается нормировка). На Рисунке 63 представлена химическая структура пламени гексогена при давлении 1 атм в массовых долях. Видно, что массовая доля паров гексогена на поверхности горения достаточно велика и составляет ~ 40%. В узкой, прилегающей к поверхности горения зоне пламени шириной ~ 0,15 мм распадается уже ~ 85% паров гексогена. Массовые доли N₂O, CH₂O и NO₂ также уменьшаются в этой зоне (приблизительно в 2 раза). При этом образуются NO, HCN, N₂, CO, CO_2 , H_2O и H_2 . Полное расходование N_2O , CH_2O и NO_2 происходит только на расстоянии ~ 0,3 мм. В конце узкой зоны пламени шириной ~ 0,15 мм массовые доли HCN и NO достигают максимума, и начинается вторая зона - зона окисления НСМ окисью азота с образованием конечных продуктов. Полное расходование HCN происходит на расстоянии ~ 1 мм. Полного расходования NO не происходит даже на расстоянии ~ 2 мм. Массовые доли конечных продуктов горения (N₂, CO, H₂O, H₂, CO₂) монотонно возрастают до своих конечных значений, однако H₂O, H₂ и CO₂ раньше достигают своих конечных значений, чем N₂ и CO. За исключением концентрации NO состав конечных продуктов горения близок к термодинамически равновесному составу (Таблица 38). Высокая концентрация NO в конечных продуктах сгорания свидетельствует 0 недостижении полноты сгорания. Расчет термодинамически равновесного состава проводился с помощью программы "Астра" [188].

	H ₂	H ₂ O	N ₂	CO	NO	CO ₂	Н	OH	C:H:O:N
Эксперимент	0,104	0,202	0,312	0,256	0,053	0,072	- 1)	- 1)	2,97:5,55:5,93:6,13
Термодинамический расчет ²⁾ [188]	0,090	0,195	0,315	0,245	0,005	0,073	0,038	0,026	3:6:6:6
Модифицированный состав	0,098	0,189	0,292	0,240	0,049	0,068	0,038	0,026	2,91:6,04:6,06:6,01

Таблица 38 - Состав конечных продуктов (в мольных долях) в пламени гексогена при давлении

1 атм в сравнении с термодинамическим равновесным составом.

¹⁾ – концентрации радикалов Н и ОН не измерялись в эксперименте.

²⁾ – в таблице не представлены вещества с мольной долей <0,01.

На Рисунке 64 приведены профили концентрации NO (в мольных долях) в пламени гексогена при давлении 1 атм, полученные разными методами. Профиль NO, измеренный в

работе [62] методом оптической спектроскопии, характеризуется достаточно большим разбросом значений, однако, качественно он согласуется с профилем концентрации NO по всей зоне пламени, полученным в данной работе методом молекулярно-пучковой массспектрометрии. В зоне максимума мольной доли NO на расстоянии от ~ 0,04 до 0,3 мм эти два профиля согласуются с хорошей точностью.



Рисунок 64. Профили концентрации NO в пламени гексогена при давлении 1 атм: закрашенные символы – данные работы [62], линия – наши данные.

Двухзонная структура пламени гексогена, определенная по концентрационным профилям, согласуется с данными по температурным профилям. Ширина первой зоны (~ 0,15 мм) удовлетворительно совпадает с положением точки на температурном профиле (0,1-0,12 мм, см. Рисунок 2, п. 1.2.2), где происходит существенное уменьшение температурного градиента (~ в 2 раза). Вторая зона заканчивается на расстоянии ~ 1 мм от поверхности горения – приблизительно на этом же расстоянии на температурном профиле происходит значительное замедление роста температуры. Эти данные в совокупности могут быть использованы для проверки механизма горения.

5.2. Анализ состава конечных продуктов горения

В Таблице 38 показан элементный состав конечных продуктов горения гексогена при 1 атм. Видно, что содержание элементов в конечных продуктах горения близко к исходному

элементному составу гексогена. Максимальное отклонение от исходного содержания наблюдается для Н и составляет 7,5%. Нехватка элемента Н в измеренном составе конечных продуктов горения в основном связана с отсутствием в этом составе радикалов Н и ОН. Концентрации радикалов Н и ОН не измерялись в наших экспериментах, однако в термодинамически равновесном составе присутствует достаточно большое количество этих радикалов. Для того чтобы рассчитать температуру, которой соответствует измеренный состав конечных продуктов горения, необходимо к этому составу добавить радикалы Н и ОН. Согласно данным работ [43, 62], концентрация радикала ОН в конечных продуктах горения гексогена при самоподдерживающемся горении при давлении 1 атм близка к равновесной концентрации. В первом приближении измеренный состав конечных продуктов был изменен таким образом, чтобы концентрация радикалов Н и ОН совпадала с концентрацией радикалов в термодинамически равновесном составе, а соотношение между веществами было сохранено путем уменьшения количества всех веществ (мольные доли были умножены на 0,936). Модифицированный состав конечных продуктов горения (с добавлением радикалов) также представлен в Таблице 38. При этом наблюдается небольшое ухудшение материального баланса по углероду, однако в целом материальный баланс по остальным элементам улучшился. На основе полученного модифицированного состава брутто-реакция превращения гексогена в конечные продукты (RDX $\rightarrow \Sigma \alpha_i A_i$) была записана следующим образом:

$$RDX \rightarrow 2,77 \text{ N}_2 + 2,27 \text{ CO} + 1,79 \text{ H}_2\text{O} + 0,93 \text{ H}_2 + 0,64 \text{ CO}_2 + 0,47 \text{ NO} + 0,36 \text{ H} + 0,25 \text{ OH}$$
(5.1)

Рассчитаем тепло Q_f, выделяющееся в реакции (5.1):

$$Q_{f} = -\Delta H(1) = \Delta_{f} H^{o}_{solid}(RDX) - \Sigma \alpha_{i} \cdot \Delta_{f} H^{o}(A_{i}) \approx 955$$
кДж

Таким образом, тепло, выделившееся в результате данной экзотермической реакции, составляет 955 кДж в расчете на 1 моль гексогена. Энтальпия образования твердого гексогена была взята из работы [192], а энтальпии образования остальных веществ из базы данных NIST [157].

Оценим температуру продуктов реакции (5.1), т.е. температуру конечных продуктов горения T_f. Вода представляет собой жидкость при 298 K, поэтому помимо нагрева продуктов от 298 K до T нам также следует учесть тепло, требуемое для перевода H₂O в газовую фазу:

$$Q = \alpha(H_2O) \cdot \Delta H_{vap}(H_2O, 298K) + \int_{298 \text{ K}}^{1} c_{p, \text{ mixture}}(T) dT$$

$$\Delta H_{vap}(H_2O, 298K) = \Delta_f H^{\circ}_{gas}(H_2O) - \Delta_f H^{\circ}_{liquid}(H_2O) = 44 \text{ кДж/моль} [157]$$

$$c_{p, \text{mixture}}(T) = \Sigma \alpha_i c_{p, gas}(A_i, T)$$

Зависимости теплоемкостей продуктов реакции (5.1) от температуры (c_{p,gas}(A_i, T)) были взяты из [175]. Полученная в результате суммирования температурная зависимость теплоемкости для смеси продуктов (c_{p,mixture}(T)) аппроксимировалась полиномом 6-ой степени.

В результате было получено, что модифицированный состав конечных продуктов горения соответствует температуре $T_f \approx 2775$ К. Эта температура хорошо согласуется с измеренным нами значением конечной температурой пламени, составляющим ~ 2800 К. Это является дополнительным подтверждением корректности измерения нами состава конечных продуктов горения гексогена при давлении 1 атм.

5.3. Анализ состава продуктов вблизи поверхности горения

Для того, чтобы получить брутто-реакцию газификации, необходимо рассчитать массовые потоки продуктов на поверхности горения. В одномерном случае с учетом термодиффузии плотность диффузионного потока i-го продукта (j_i) дается следующим соотношением [193]:

$$\dot{j}_i = -D_{im} \cdot c \cdot \frac{W_i}{x_i} \cdot \frac{dx_i}{dz} - \frac{D_i^T}{T} \cdot \frac{dT}{dz}$$

Тогда полный массовый поток і-го продукта в безразмерном виде (G_i) можно записать следующим образом:

$$G_{i} = \frac{M_{i}}{M} (x_{i} - \frac{D_{im}}{v} \cdot \frac{dx_{i}}{dz}) - \frac{1}{c \cdot v} \cdot \frac{D_{i}^{T}}{T} \cdot \frac{dT}{dz}$$

Первый член в этом выражении соответствует движению газа, как единого целого, второй – процессу диффузии, а третий – термодиффузии. Для вычисления скорости потока воспользуемся уравнением неразрывности: $\rho \cdot v = \text{const} = \rho_0 \cdot v_0$. Таким образом, получаем, что $v = (\rho_0 \cdot v_0 \cdot \text{R} \cdot \text{T})/(\text{P} \cdot \text{M})$. Коэффициенты диффузии по смеси продуктов (D_{im}) и коэффициенты термодиффузии (D_i^T) рассчитывались с помощью программы, написанной на языке Фортран, использующей стандартные подпрограммы MCADIF и MCMCDT из пакета программ СНЕМКІN [110].

Стехиометрические коэффициенты (v_i) реакции газификации 1 моля гексогена (RDX $\rightarrow \Sigma v_i \cdot B_i$) связаны с безразмерными массовыми потоками продуктов (G_i) на поверхности горения с помощью следующего соотношения: $v_i \cdot M_i = G_i \cdot M_{RDX} \cdot 1$ моль, где M_{RDX} – молекулярный вес гексогена. Т.е. стехиометрический коэффициент реакции газификации (v_i) определяется как отношение потока i-го продукта на поверхности горения к потоку гексогена.

Согласно работам [38] и [43] температура поверхности горения (T_s) гексогена, измеренная с помощью тонких термопар толщиной 3-5 микрон, при давлении 1 атм составляет 593 и 605 К, соответственно. Поэтому в своих расчетах мы использовали среднее значение, равное 600 К. Значение температурного градиента вблизи поверхности горения ($8 \cdot 10^6$ K/м) было взято из работы [38]. В работе [40] значение температурного градиента отличается на 25%, однако эта разница лежит в пределах погрешности измерения таких сильных градиентов температуры.

В Таблице 39 приведен экспериментально измеренный состав продуктов вблизи поверхности горения гексогена при давлении 1 атм (строка 1). Состав продуктов газификации,

 при давлении 1 атм.

 H2
 H2O
 HCN
 N2
 CO
 CH2O
 NO
 CO2
 N2O
 RDXv
 NO2
 C:H:O:N

Таблица 39 - Состав продуктов (в мольных долях) вблизи поверхности горения гексогена

	1	-		-		-		-	-		_	C.II.O.N
1	0,049	0,170	0,168	0,052	0,122	0,008	0,231	0,033	0,040	0,074	0,053	2,93:5,66:6,30:5,74
2	0,105	0,162	0,166	0,009	0,108	0,010	0,220	0,024	0,049	0,067	0,079	2,86:6,30:6,50:5,53
3	0,045	0,137	0,202	0,058	0,110	0,008	0,232	0,030	0,044	0,088	0,048	3,03:5,48:6,01:6,00
4	0,097	0,130	0,202	0,008	0,098	0,010	0,224	0,021	0,056	0,081	0,073	2,99:6,04:6,20:5,78

1 – экспериментально измеренный состав продуктов

2 – состав продуктов газификации, полученный из экспериментально измеренного состава продуктов; $b_i = v_i / \Sigma v_i$, где v_i – стехиометрические коэффициенты уравнения (5.2)

3 - модифицированный состав продуктов

Γ

4 - состав продуктов газификации, полученный из модифицированного состава продуктов

полученный из экспериментально измеренного состава продуктов, представлен в строке 2. В этой же таблице представлены соотношения между элементами для обоих составов. После учета диффузии и термодиффузии элементный баланс слегка ухудшается, однако максимальное отклонение содержания элемента от исходного, наблюдающееся для элемента О, составляет всего 8,3%. Для смеси из 11 газообразных компонентов это является хорошим выполнением материального баланса. Этому составу соответствует следующая реакция газификации гексогена при давлении 1 атм:

$$RDX \rightarrow 1,236 \text{ NO} + 0,934 \text{ HCN} + 0,908 \text{ H}_2\text{O} + 0,605 \text{ CO} + 0,589 \text{ H}_2 + 0,444 \text{ NO}_2 + 0,377 \text{ RDX}_v + 0,277 \text{ N}_2\text{O} + 0,133 \text{ CO}_2 + 0,056 \text{ CH}_2\text{O} + 0,050 \text{ N}_2$$
(5.2)

Использование более высокого значения градиента температуры вблизи поверхности горения (10⁷ K/м) [40], приводит к незначительному изменению состава продуктов газификации: для большинства продуктов изменения не превышают 5%. Наиболее существенные изменения связаны с H₂ и N₂: их мольные доли изменяются на 14% и 10%, соответственно.

Используя брутто-реакцию газификации (5.2), было рассчитано тепло, выделяющееся на поверхности горения гексогена Q^g_s при давлении 1 атм.

$$Q^{g}_{s} = -\Delta H_{T=T_{s}} = H(RDX)_{T=T_{s}} - \sum_{r} \gamma_{i} \cdot H(B_{i})_{T=T_{s}}$$
$$H(RDX_{liquid})_{T=T_{s}} = \Delta_{f} H^{0}(RDX_{solid}) + \int_{T_{0}}^{T_{s}} c_{p,RDX}(T) dT + q_{m}$$

При расчетах была использована зависимость коэффициента теплоемкости твердого гексогена от температуры, полученная в работе [62] на основе объединенных данных работ [194, 195]: $c_{p,RDX}(T)=0,15064+2,970\cdot10^{-3}\cdot T$, Дж/(г·К). В литературе отсутствует температурная зависимость коэффициента теплоемкости жидкого гексогена. Поэтому для жидкого гексогена была взята та же зависимость теплоемкости от температуры, что и для твердого гексогена. В результате расчетов было получено, что тепло Q^g_s , выделяющееся в реакции (5.2) при температуре 600 K, составляет 120,9 кДж в расчете на 1 моль гексогена. Из Таблицы 40 видно, что фактически Q^g_s является суммой близких по величине положительных и отрицательных чисел, т.е. абсолютное значение Q^g_s очень чувствительно даже к небольшим изменениям стехиометрических коэффициентов.

Компонент	Н _{Т=600К} , кДж∕моль	V _i , МОЛЬ	ν _i ·H _{T=600K} , кДж
RDX1	208,2	1	208,2
	Продукт	гы реакции	
H ₂	8,63	0,59	5,1
H ₂ O	-231,72	0,91	-210,4
HCN	146,92	0,93	137,2
CH ₂ O	-103,53	0,06	-5,8
СО	-101,56	0,61	-61,5
CO ₂	-381,10	0,13	-50,5
N ₂	8,68	0,05	0,4

Таблица 40 - Параметры для расчета тепла Q^g_s, выделяющегося на поверхности горения RDX в реакции газификации (5.2).

NO	99,10	1,24	122,5
NO ₂	45,36	0,44	20,1
N ₂ O	95,15	0,28	26,4
RDX _v	275,11	0,38	103,7

Тепло, выделяющееся на поверхности горения (или иначе тепловыделение в к-фазе) было рассчитано другим способом на основе рассмотрения уравнения теплового баланса (5.3) на поверхности горения.

Необходимо помнить, что этот метод определения тепловыделения в конденсированной

$$Q^{\delta_{s}} = \int_{T_{0}}^{T_{s}} c_{p}(T) dT - q - q_{r} + q_{m}$$

$$q = \lambda_{g}(T) \cdot (dT/dz)_{z=0}/m$$
(5.3)

фазе не является прямым, поэтому абсолютное значение Q_s^{f} , рассчитанное с помощью этого метода, сильно зависит от точности определения всех параметров, входящих в эти уравнения (q – тепловой поток из газовой фазы за счет теплопроводности, q_r – радиационный тепловой поток, q_m – теплота плавления RDX, m – массовая скорость горения, λ_g - коэффициент теплопроводности газовой фазы, C_p - коэффициент теплоемкости)

Значение тепловыделения Q_s^6 в конденсированной фазе при горении гексогена при давлении 1 атм, рассчитанное в работах [38, 40] с помощью уравнения (5.3), составляет 78 кДж и -9 кДж в расчете на 1 моль гексогена, соответственно. Эта разница в значениях Q_s^6 обусловлена в основном изменением значений ряда параметров, которые не измерялись в этих работах (источники этих величин также не указаны), но, тем не менее, используются в расчетах. По сравнению с работой [38] в работе [40] изменился коэффициент теплопроводности газовой фазы: с $8,23\cdot10^{-4}$ на $5,10\cdot10^{-4}$ Дж/(см·с·К)). Последнее значение близко к коэффициенту теплопроводности, рассчитанному по определенному нами составу продуктов вблизи поверхности горения (λ_g (T=600K)= $5,06\cdot10^{-4}$ Дж/(см·с·К)). Однако, в работах [38, 40] не учитывается зависимость теплоемкости к-фазы от температуры, а берется ее постоянное значение: 1,25 Дж/(г·К) в работе [38] и 1,67 Дж/(г·К) в работе [40]. Кроме того, в этих работах используется значение теплоты плавления гексогена (26,9 кДж/моль), которое значительно отличается от значений, приведенных в базе данных NIST (37,66 кДж/моль и 35,648 кДж/моль) [157].

Используя экспериментально измеренные в работе [38] параметры волны горения гексогена, а также рассчитанный в настоящей работе коэффициент теплопроводности газообразных продуктов вблизи поверхности горения, было рассчитано значение

тепловыделения в реакционном слое конденсированной фазы на основе уравнения теплового баланса (5.3). В этих расчетах также была использована зависимость коэффициента теплоемкости твердого гексогена от температуры, полученная в работе [62]. Значение теплоты плавления гексогена (37,66 кДж/моль) было взято из базы данных NIST [157]. Теплоподвод из газовой фазы к поверхности горения за счет излучения не учитывался (согласно работе [40] эта величина составляет всего 5,6 кДж в расчете на 1 моль гексогена). В результате было получено, что тепловыделение в конденсированной фазе при T_s =600К составляет 30,2 кДж в расчете на 1 моль гексогена (для T_s =593К было получено значение Q_s^6 =27,1 кДж).

Таким образом, расчет тепла, выделяющегося на поверхности горения (Q^g_s), по реакции газификации (5.2) дает значение равное 120,9 кДж в расчете на 1 моль гексогена, а расчет этой же величины через тепловой баланс на поверхности горения дает O_{s}^{δ} равное 30.2 кДж. Разница между двумя этими значениями составляет достаточно большую величину ~ 90 кДж. Однако, как уже было отмечено, абсолютное значение Q очень чувствительно даже к небольшим изменениям стехиометрических коэффициентов реакции (5.2). Поэтому экспериментально измеренный состав продуктов вблизи поверхности горения гексогена варьировался (в пределах точности его измерения), чтобы 1) получить согласие по величине тепловыделения с расчетом по уравнению теплового баланса на поверхности горения (5.3), а также 2) одновременно улучшить элементный баланс. Модифицированный таким образом состав представлен в Таблице 39 (строка 3). Максимальному изменению подверглись концентрации паров гексогена, H₂O и HCN – они были изменены на ~ 20%. Концентрации остальных продуктов изменялись на ~ 10% или не изменялись вовсе. Состав, полученный из модифицированного состава продуктов у поверхности горения после учета диффузии и термодиффузии, представлен в этой же таблице 39 (строка 4). Видно, что этот состав характеризуется лучшим выполнением элементного баланса, чем состав в строке 2 – максимальное отклонение содержания элемента от исходного, наблюдающееся для элемента N, составляет всего 3,7%. Тепловыделение для реакции газификации, соответствующей этому составу, составляет 29,7 кДж в расчете на 1 моль гексогена и соответствует величине тепловыделения, рассчитанной через тепловой баланс (5.3) на поверхности горения.

Соотношение между теплом, выделяющимся в к-фазе, и теплом, подводимым к поверхности горения из газовой фазы, является очень важным параметром. Это соотношение позволяет судить о том, какая фаза контролирует скорость горения. В данном случае, тепловой поток из газовой фазы к поверхности горения за счет теплопроводности и тепловыделение в реакционном слое конденсированной фазы в расчете на 1 моль гексогена составляют 108,2 и 30,2 кДж, соответственно. Это говорит о том, что при горении гексогена при давлении 1 атм ведущую роль в формировании скорости горения играет тепло, подводимое из газовой фазы.

Однако, тепло, выделяющееся в реакционном слое к-фазы, составляет заметную величину и, поэтому процессами, протекающими в к-фазе нельзя пренебрегать.

Используя данные Таблицы 39, можно рассчитать давление паров гексогена, образующихся при газификации гексогена в волне горения. До модификации состава продуктов горения на поверхности горения давление паров гексогена составляло 0,067.760≈51 торр, после модификации – 0,081.760≈62 торр. Эту же величину можно оценить другим способом. В работе [196] на основе анализа имеющихся литературных данных было предложено следующее уравнение для давления паров над жидким гексогеном: p=10^{10,3±0,6}exp[(-22500±500)/RT], где р в торр, Т в К, а R в ккал/(моль·К). Используя это уравнение, в работе [196] была рассчитана температура кипения гексогена при атмосферном давлении, которая составила 664±33 К. Таким образом, температура поверхности горения гексогена при атмосферном давлении (T_s=600 K) ниже температуры кипения жидкого гексогена. При T=T_s=600 К давление паров гексогена составляет 125 торр. Используя это значение и зная долю гексогена, переходящего с поверхности горения в газовую фазу в виде паров, можно оценить давление образующихся паров гексогена: 125.0,377≈47 торр (до модификации состава продуктов вблизи поверхности горения) и 125·0,423≈53 торр (после модификации). Эти значения очень хорошо согласуются с полученными выше значениями давления паров гексогена, образующихся при газификации гексогена в волне горения. Однако, это совпадение может быть случайным, т.к. погрешность измерения температуры поверхности горения гексогена микротермопарным методом составляет ±30 К. С учетом этой погрешности давление паров гексогена может принимать значения от 46 торр (T=570 K) до 308 торр (T=630 K). Кроме того, учет погрешности определения параметров приведенного выше уравнения приводит к еще более значительному разбросу значений (от 21 до 760 торр при Т=600 К).

5.4. Основные результаты и выводы Главы 5

1) В пламени гексогена (RDX) при горении при давлении 1 атм идентифицировано 11 компонентов: H₂, H₂O, HCN, N₂, CO, CH₂O, NO, N₂O, CO₂, NO₂ и пары гексогена. Массовая доля паров гексогена на поверхности горения составляет ~ 40%.

2) Двухзонная структура пламени гексогена, определенная по концентрационным профилям, согласуется с данными по температурным профилям. Показано, что в узкой, прилегающей к поверхности горения зоне пламени шириной ~ 0,15 мм распадается ~ 85% паров гексогена. В этой зоне идет уменьшение массовых долей N_2O , CH_2O и NO_2 с образованием NO, HCN, N_2 , CO, CO₂, H_2O и H_2 . В конце узкой зоны пламени шириной ~ 0,15 мм массовые доли HCN и NO достигают максимума, и начинается вторая зона - зона окисления HCN окисью азота

с образованием конечных продуктов. Полное расходование HCN происходит на расстоянии ~ 1 мм.

3) Показано, что при горении гексогена при давлении 1 атм термодинамическое равновесие в конечной зоне пламени не достигается (высокая концентрация NO).

4) На основе измеренного состава продуктов вблизи поверхности горения рассчитана брутто-реакция газификации гексогена при давлении 1 атм:

 $RDX \rightarrow 1,236 \text{ NO} + 0,934 \text{ HCN} + 0,908 \text{ H}_2\text{O} + 0,605 \text{ CO} + 0,589 \text{ H}_2 + 0,444 \text{ NO}_2 + 0,377 \text{ RDX}_v + 0,000 \text{ RDX}_v$

0,277 N₂O + 0,133 CO₂ + 0,056 CH₂O + 0,050 N₂

5) С помощью полученной реакции газификации (1 метод) и по литературным данным измерений профилей температур с помощью уравнения теплового баланса на поверхности горения (2 метод) рассчитана величина тепловыделения в конденсированной фазе гексогена. Показано, что, модифицируя измеренный состав продуктов горения в пределах погрешности его определения, можно получить согласие между двумя этими величинами.

6) Полученные данные могут быть использованы для дальнейшего улучшения и проверки моделей горения гексогена.

ГЛАВА 6. СТРУКТУРА ПЛАМЕНИ ОКТОГЕНА ПРИ ГОРЕНИИ В ВОЗДУХЕ ПРИ ДАВЛЕНИИ 1 АТМ

6.1. Химическая структура

На Рисунке 65 представлены профили концентраций компонентов в пламени октогена (представитель циклических нитраминов, HMX – в англоязычных обозначениях) при горении в воздухе при давлении 1 атм в мольных долях в зависимости от времени. Всего были измерены



Рисунок 65. Профили концентраций компонентов в пламени октогена при горении в воздухе при давлении 1 атм в мольных долях в зависимости от времени. Первичные данные.

концентрации 11 веществ - H₂, H₂O, HCN, N₂, CO, CH₂O, NO, N₂O, CO₂, NO₂, пары октогена. По оси абсцисс отложен обратный отсчет времени, соответствующий "приближению зонда к поверхности горения". Время "0" секунд соответствует моменту касания зондом поверхности горения. Видно, что на профилях концентраций присутствуют периодические пульсации. Длительность пульсаций составляет 0,3-0,5 с, а частота появления ~ 0,7 Гц. Первая пульсация проявляется как рост концентрации N₂O и паров октогена в период времени 0,7-0,9 с. Еще 3 пульсации (с 2 до 5 с) связаны с одновременным увеличением концентраций HCN и NO и уменьшением концентраций CO и N₂. Анализ видеозаписи показал, что после момента времени 2,7 с зонд находится в светящейся области пламени. Однако, в момент появления пульсаций, наблюдаемых после 2,7 с, происходит уменьшение светимости пламени под зондом. Концентрации HCN, NO, CO и N₂ в эти моменты времени также соответствуют концентрациям в темной зоне пламени. Анализ видеозаписи показал, что в эти же моменты происходит увеличение скорости горения с ~ 0.45 мм/с (значение определено в период времени с 2,7 до 3,7 с) до ~ 0,8 мм/с, которое приводит к увеличению ширины зоны пламени (соответствует уменьшению светимости под зондом) и, как следствие, к появлению этих пульсаций на профилях концентраций. Наблюдаемые пульсации продуктов горения происходят в противофазе: концентрации HCN и NO синхронно увеличиваются, а CO и N₂ – уменьшаются. Необходимо отметить, что значительные изменения (в момент пульсаций) концентраций веществ (до 30% от максимального значения) не отразились на общем содержании элементов по зоне пламени.

Усредненные профили мольных долей веществ в пламени октогена в зависимости от расстояния до поверхности горения приведены на Рисунке 66. Усреднение проводилось простым умножением текущего времени на среднюю скорость движения поверхности горения относительно зонда, равную ~ 0,6 мм/с. В дальнейшем будет проводиться обсуждение усредненной структуры пламени.

Пламя октогена при 1 атм имеет двухзонную структуру. В первой зоне на расстоянии до ~ 0.7 мм от поверхности горения происходит расходование паров октогена, NO₂, CH₂O и частичное расходование N₂O с образованием H₂, H₂O, CO, N₂, CO₂, HCN и NO. Зона полного расходования N₂O (~ 1 мм от поверхности горения) превышает зону расходования паров октогена, (также как и в пламени гексогена [197]). Во второй зоне пламени на расстоянии 0,8-1,5 мм от поверхности горения происходит интенсивное расходование HCN и NO с образованием N₂, CO, H₂.

Ширина первой (~ 0,7 мм) и второй зоны (~ 0,8 мм) пламени октогена при давлении 1 атм соответствует результатам ранее проведенных исследований [35, 36] по ширине профилей интенсивностей соответствующих пиков (~ 0,6 и ~ 0,6 мм соответственно). Измеренная в работе

[45] ширина зоны пламени при давлении, меньшем атмосферного (~ 0,9 атм), равна ~ 2 мм, что также находится в соответствии с нашими измерениями (~ 1,5 мм).



Рисунок 66. Структура пламени октогена при горении в воздухе при давлении 1 атм. Усредненные и сглаженные профили.

6.2. Состав продуктов вблизи поверхности горения

Состав продуктов вблизи поверхности при самоподдерживающемся горении при давлении 1 атм приведен в Таблице 41 в сравнении с данными работы [44], где изучалось горение октогена под действием лазерного излучения, и работ [47, 55] по термическому разложению и линейному пиролизу. В работах [43, 44, 47, 55], результаты которых представлены в Таблице 41, отсутствует информация о парах октогена в продуктах разложения.
В нашем случае массовая доля паров октогена вблизи поверхности горения составляет 35%. Анализ содержания элементов в продуктах горения или разложения

Таблица 41 - Состав продуктов вблизи поверхности горения октогена при 1 атм в сравнении с литературными данными [43], а также данными по горению октогена под действием лазерного излучения [44], термическому разложению [55] и линейному пиролизу [47]

	r _b , мм/с	H ₂	HCN	NO	N ₂	СО	H ₂ O	CO ₂	N ₂ O	NO ₂	CH ₂ O	HMX _v
Эта работа	0,65	0,077	0,122	0,249	0,061	0,119	0,144	0,034	0,066	0,041	0,04	0,047
[44]	0,9	0,01	0,19	0,14	0,09	0,06	0,14	0	0,1	0,11	0,16	-
[47]	1	0,016	0,204	0,191	0,035	0,019	0,069	0,01	0,142	0,158	0,154	-
[55]	-	-	0,15	0,16	-	0,075	0,025	0,025	0,18	0,18	0,18	-
[43]	-	-	-	~ 0,22	-	-	-	-	-	0,065	0,065	-

в сравнении с исходным количеством (C(4), H(8), N(8), O(8)) показал, что в нашем случае (Таблица 42, первая строка) максимальное отклонение от исходного зарегистрировано по С и составляет около 7%. В работах [44, 47, 55] эти отклонения составляли 15% и более. В скобках в Таблице 42 указаны отклонения от начального содержания элементов. Таким образом, состав продуктов вблизи поверхности горения октогена при давлении 1 атм определен наиболее полно и корректно в сравнении с имеющимися в литературе данными.

Таблица 42 - Содержание элементов С, Н, N, O в продуктах вблизи поверхности горения и в продуктах термического разложения октогена.

	C (4)	H (8)	N (8)	O (8)
	3,72 (7%)	7,56 (5,5%)	7,73 (3,4%)	8,48 (6%)
[44]	4 (0%)	7,9 (1,3%)	6,8 (15%)	6,9 (13,8%)
[47]	3,5 (12,5%)	6,2 (22,5%)	6,8 (15%)	6,9 (13,8%)
[55]	3,7 (7,5%)	4,9 (38,8%)	5,8 (27,5%)	7,4 (7,5%)

Согласно [49, 198, 7] разложение октогена (HMX_l) в конденсированной фазе происходит по двум путям в зависимости от скорости нагрева. При низких скоростях нагрева доминирует экзотермическая реакция (6.1) с образованием CH₂O и N₂O. Другой путь разложения октогена (6.2) протекает преимущественно при высоких скоростях нагрева, и является эндотермической реакцией с образованием NO₂, HCN, H₂O и NO.

$$HMX_l \Rightarrow 4CH_2O + 4N_2O \tag{6.1}$$

$$HMX_l \Rightarrow 4HCN + 2(NO_2 + NO + H_2O) \tag{6.2}$$

Наиболее важной из вторичных реакций в конденсированной фазе является реакция между CH₂O и NO₂, которая приводит к образованию CO, NO и H₂O.

$$CH_2O + NO_2 \Longrightarrow CO + NO + H_2O \tag{6.3}$$

Эта реакция может протекать в пузырьках. Первичные реакции 6.1 и 6.2 также могут протекать в газовой фазе с участием паров октогена. При выходе пузырька на поверхность горения пары октогена вместе с продуктами выбрасываются в газовую фазу. Таким образом, наряду с испарением октогена в газовую фазу с поверхности горения, в пузырьках, находящихся в конденсированной фазе, также имеет место его испарение:

$$HMX_l \Leftrightarrow HMX_v$$
 (6.4)

Концентрация продуктов распада октогена при горении под действием лазера в несколько раз больше, чем при самоподдерживающемся горении: для N_2O в 1,5 раза, $CH_2O - 4$, $NO_2 - 2,7$, HCN - 1,5, а концентрация NO, CO и H_2O - меньше. Концентрация NO (~ 0,22 мольной доли), а также малое количество NO_2 и CH_2O (по 0,065 мольной доли), близкое к нашим измерениям (~ 0,25 и ~ 0,04) при самоподдерживающемся горении, было измерено независимо оптическим методом [43] (Таблица 41). Можно предположить, что такое соотношение между концентрациями продуктов газификации согласно рассмотренным выше реакциям (6.1-6.3) связано с более полным разложением октогена при горении под действием лазерного излучения. Однако этот эффект также может быть связан с разложением октогена на стенках зонда [44] при отборе пробы в режиме молекулярного натекания.

Данные по составу продуктов разложения октогена при линейном пиролизе в вакууме [47] и скоростном нагреве в воздухе [55] близки к данным работы [44], где горение протекало под действием лазерного излучения, но отличаются от данных, полученных при самоподдерживающемся горении октогена.

Количество паров октогена в продуктах его газификации при горении является одним из фундаментальных ключевых параметров в теории горения нитраминов, до сих пор никем не определенных прямыми методами.

Так, например, в работе [44] чтобы получить лучшее согласие между результатами моделирования и экспериментальными данными по структуре пламени октогена под действием лазера в составе продуктов вблизи поверхности постулировалось содержание 10-50% паров октогена. В работе [49] сообщается, что согласно рассмотренной модели горения, испарение октогена является важным фактором при всех давлениях. Рассчитанная согласно модели [49] температура поверхности горения октогена в диапазоне давлений 1-70 атм удовлетворительно описывает экспериментальные значения [38]. Было получено, что при давлении 1 атм при

температуре поверхности 633 К [38] в газовую фазу переходит в виде паров около 52% октогена [49]. Согласно этой модели количество паров октогена увеличивается с ростом давления, что, однако противоречит результатам работы [39] – где предполагается, что при высоких давлениях весь октоген распадается в к-фазе.

6.3. Анализ состава конечных продуктов горения

Состав конечных продуктов горения октогена при 1 атм близок термодинамически равновесному, но не полностью достигает его, т.к. в нем присутствует около 0,06 мольной доли NO (Таблица 43, строка 5). В Таблице 43 представлены результаты термодинамического расчета состава продуктов горения и адиабатического значения температуры при давлении 1 атм для двух различных значений энтальпии образования октогена: строка 1 - $\Delta H_f^0(HMX)$ =60,5 кал/г [199], строка 2 - $\Delta H_f^0(HMX)$ =71 кал/г [192, 200].

	Т, К	N ₂	СО	H ₂ O	CO ₂	H ₂	NO	Н	OH
1	2918	0,316	0,244	0,197	0,074	0,089	0,004	0,037	0,025
2	2925	0,316	0,244	0,196	0,073	0,089	0,005	0,038	0,026
3	2959	0,308	0,251	0,206	0,071	0,08	0,005	0,039	0,025
4	2710**	0,279	0,244	0,167	0,075	0,115	0,056	0,038*	0,026*
5		0,298	0,26	0,178	0,08	0,123	0,06		
6		0,332	0,238	0,228	0,098	0,092	0,008		

Таблица 43 - Состав конечных продуктов горения октогена при 1 атм

1) термодинамический расчет АСТРА для $\Delta H_{f}^{0}(HMX)=60,5$ кал/г [199]

2) термодинамический расчет АСТРА для
$$\Delta H_{f}^{0}(HMX)=71$$
 кал/г [192, 200]

3) получен с использованием EQUIL при начальных условиях 4)

4) экспериментально измеренный состав конечных продуктов горения, дополненный равновесными концентрациями радикалов Н и ОН (*) при T=2925 К. ** - оценка температуры

5) экспериментально измеренный состав конечных продуктов горения

6) сжигание в замкнутом объеме [57]

Состав конечных продуктов горения в эксперименте был определен на расстоянии 2-3 мм от поверхности горения. На этих расстояниях пламя одномерно, а высота конуса смешения продуктов горения с образующимися на краях продуктами значительно больше общей ширины пламени при диаметре образца 8 мм. Поэтому на расстоянии 2-3 мм подмешивание продуктов, прореагировавших с окружающим воздухом, не отражается на содержании кислорода и азота в сравнении с исходными количествами.

Термодинамически равновесный состав и температура продуктов горения, рассчитанные для различных значений энтальпии образования октогена, изменяются незначительно. Стоит отметить, что в литературе встречаются различные значения энтальпии образования твердого октогена, однако, анализ, проведенный в работе [200] показал, что единственным экспериментально измеренным значением, равным 71 кал/г, является значение, полученное в работе [192], которое поэтому используется в данной работе. Данные [57] (Таблица 43, строка 6) хотя и близки к термодинамически равновесному составу, но характеризуются рядом недостатков: количество воды не измерялось, а рассчитывалось по материальному балансу, а низкое содержание NO [57] в сравнении с нашими данными (Таблица 43, строка 5) скорее всего, связано с непрямым анализом пробы.

Экспериментально измеренная концентрация радикала ОН [43] при горении октогена (0,036 мольной доли) превышает термодинамически равновесное значение (0,026) и не использовалась для коррекции нашего экспериментального состава. Возможно, это превышение связано с погрешностью измерения использованного метода.

Наличие NO в составе конечных продуктов свидетельствует о неполноте горения, в результате которой можно ожидать более низкое значение температуры в сравнении с термодинамически равновесным значением. Используя значение энтальпии образования октогена [192] и состав конечных продуктов горения, дополненный равновесными концентрациями радикалов Н и ОН (Таблица 43, строка 4), была проведена оценка температуры газовой смеси, которая оказалась равной 2710 К (Таблица 43, 4 строка). Для оценки были рассмотрены только основные радикалы с мольной долей больше 0,01. Отклонение содержания элементов в конечных продуктах горения от начального (Таблица 43, строка 4) не превышает 3%. Для расчета адиабатической температуры и термодинамически равновесного состава была использована программа EQUIL из пакета CHEMKIN [110], где в качестве начальных условий были взяты оцененная температура и экспериментальный состав (Таблица 43, строка 4). Результат расчета представлен в Таблице 43, строка 3. Видно, что содержание NO уменьшилось на порядок, а полученная температура и состав продуктов горения близки к расчетному термодинамически равновесному состоянию (Таблица 43, строка 2). Таким образом, проведенный анализ экспериментально измеренного состава продуктов горения октогена при 1 атм показал, что конечная температура в пламени октогена при давлении 1 атм не достигает адиабатического значения (2925 K) и равно 2710 K, а концентрация NO при этом в несколько раз превышает её адиабатическое значение. Оцененное значение температуры конечных продуктов горения октогена (2710 К) на ~ 320 К превышает экспериментальные значения, полученные с использованием вольфрам-рениевых термопар [40], на 190 К меньше температуры, измеренной оптическим способом ПО спектрам излучения CN, И удовлетворительно совпадает с температурой пламени октогена при горении под действием лазерного излучения (2772 K), измеренного с хорошей точностью по спектрам поглощения OH [45].

Применение WRe термопар не рекомендуется в окислительных средах [201]. Необходимо отметить, что вблизи поверхности горения (при температуре ~ 1000-1500 °C) содержится значительное количество NO (максимальная мольная доля ~ 0,25), которое также остается и в конечных продуктах при температуре ~ 2710 К. Можно предположить, что низкие значения конечной температуры в пламени октогена в сравнении с оптическим методом связаны с некорректным применением термопар этого типа.

<u>6.4. Расчет состава продуктов газификации октогена и величины тепловыделения в</u> реакционном слое конденсированной фазы октогена

Стехиометрические коэффициенты (v_i) брутто-реакции газификации октогена (HMX $\rightarrow \Sigma v_i B_i$) можно рассчитать, зная массовые потоки продуктов на поверхности горения. Более подробное описание этой процедуры приведено в данной работе (пункт 5.3) и [197]. Напомним, что стехиометрический коэффициент i-го продукта определяется как отношение массового потока i-го продукта на поверхности горения к потоку октогена. Полный массовый поток i-го продукта в безразмерном виде (G_i) с учетом процессов диффузии и термодиффузии можно записать следующим образом:

$$G_{i} = \frac{M_{i}}{M} \left(x_{i} - \frac{D_{im}}{v} \cdot \frac{dx_{i}}{dz} \right) - \frac{1}{c \cdot v} \cdot \frac{D_{i}^{T}}{T} \cdot \frac{dT}{dz}$$

Из формулы видно, что для расчета массовых потоков продуктов на поверхности горения необходимо знать температуру поверхности горения, а также градиент температуры в газовой фазе вблизи поверхности горения. Измерение этих величин крайне сложная задача, но выполняемая. Полученные в эксперименте величины проходят обработку и учет различных эффектов. Значения, полученные в различных работах [38-40, 42] при давлении 1 атм, сильно отличаются. Поэтому расчеты брутто-реакции газификации октогена при давлении 1 атм проводились для трех значений T_s и соответствующих им значений температурного градиента: $T_s = 687$ K, $dT/dz=3,55\cdot10^6$ K/м [42], $T_s = 633$ K, $dT/dz=4\cdot10^6$ K/м [38] и $T_s = 593$ K, $dT/dz=7\cdot10^6$ K/м [39]. В расчетах использовались градиенты концентраций продуктов, определенные по сглаженным профилям концентраций (Рисунок 66).

В Таблице 44 приведен экспериментально измеренный состав продуктов вблизи поверхности горения октогена при давлении 1 атм, а также 3 состава продуктов газификации, полученные из экспериментально измеренного состава продуктов. Так как вблизи поверхности

горения концентрации продуктов изменяются слабо (Рисунок 66), то изменения состава продуктов, связанные с учетом диффузии, не очень значительные. Учет термодиффузии оказывает существенное влияние только на концентрацию водорода, который имеет самый низкий молекулярный вес среди продуктов вблизи поверхности горения. Кроме водорода заметное изменение концентрации по абсолютной величине наблюдается для NO, что обусловлено высокой концентрацией NO. Относительное изменение концентрации NO составляет всего лишь ~ 5%.

Таблица 44 - Состав продуктов (в мольных долях) вблизи поверхности горения октогена при давлении 1 атм

	H ₂	H ₂ O	HCN	N_2	СО	CH ₂ O	NO	CO_2	N ₂ O	HMX_v	NO ₂	C:H:O:N
1	0,077	0,144	0,122	0,061	0,119	0,040	0,249	0,034	0,066	0,047	0,041	3,72:7,56:8,48:7,73
2	0,097	0,145	0,119	0,055	0,121	0,039	0,238	0,032	0,067	0,046	0,041	3,74:7,95:8,51:7,65
3	0,099	0,145	0,119	0,055	0,121	0,039	0,238	0,032	0,067	0,045	0,041	3,74:7,98:8,50:7,65
4	0,114	0,143	0,117	0,055	0,119	0,038	0,235	0,031	0,065	0,043	0,039	3,74:8,24:8,50:7,64

1 - экспериментально измеренный состав продуктов

2 - состав продуктов газификации, рассчитанный для $T_s = 687$ K, $dT/dz = 3,55 \cdot 10^6$ K/м [42]

3 - состав продуктов газификации, рассчитанный для $T_s = 633$ K, $dT/dz = 4.10^6$ K/м [38]

4 - состав продуктов газификации, рассчитанный для $T_s = 593$ K, $dT/dz = 7.10^6$ K/м [39]

Видно, что составы 2 и 3, рассчитанные для очень близких градиентов температуры, но разных температур поверхности, практически идентичны. Дополнительные расчеты для еще более сильно отличающихся температур поверхности горения (593 и 687 K), но с одинаковым градиентом температуры показали, что рассчитанные составы также совпадают. То есть в данном случае имеющийся разброс в значениях температуры поверхности горения не оказывает существенного влияния на результат расчета состава продуктов газификации. Имеющийся разброс в значениях температуры поверхности больше (максимальное и минимальное значение отличаются практически в 2 раза), поэтому абсолютное значение температурного градиента оказывает более существенное влияние на состав продуктов газификации.

В Таблице 44 также представлены соотношения между элементами для всех составов. В целом после учета диффузии и термодиффузии элементный баланс немного улучшается. Максимальное отклонение содержания элемента от исходного, наблюдающееся для элемента С, составляет всего 6,5%.

Составу 3 из Таблицы 44 соответствует следующая реакция газификации октогена при давлении 1 атм:

$$HMX \rightarrow 1,817 \text{ NO} + 1,103 \text{ H}_2\text{O} + 0,919 \text{ CO} + 0,905 \text{ HCN} + 0,757 \text{ H}_2 + 0,508 \text{ N}_2\text{O} + 0,421 \text{ N}_2 + 0,345 \text{ HMX}_v + 0,309 \text{ NO}_2 + 0,240 \text{ CO}_2 + 0,298 \text{ CH}_2\text{O}$$
(6.5)

Зная стехиометрические коэффициенты брутто-реакции газификации (v_i), можно рассчитать тепло, выделяющееся на поверхности горения.

$$Q = -\Delta H_{T=T_s} = H(HMX_l)_{T=T_s} - \sum \gamma \cdot H(B_i)_{T=T_s}$$
$$H(HMX_l)_{T=T_s} = \Delta_f H^0(HMX_\beta) + \int_{T_0}^{T_{\beta \to \delta}} c_{p,HMX_\beta}(T) dT + q_{\beta \to \delta} + \int_{T_{\beta \to \delta}}^{T_{\delta \to l}} c_{p,HMX_\delta}(T) dT + q_{\delta \to l} + \int_{T_{\delta \to l}}^{T_s} c_{p,HMX_l}(T) dT$$

Октоген может существовать в четырех кристаллических модификациях. Наиболее стабильной при нормальных условиях является β -модификация октогена (β -HMX). При нагреве в волне горения β -модификация октогена переходит в δ -модификацию. Согласно работе [202] этот фазовый переход происходит при $T_{\beta\to\delta} = 460$ К. При дальнейшем нагреве происходит плавление δ -модификации октогена ($T_{\delta\to l} = 551$ К [202]).

В расчетах использовались следующие значения энтальпии образования октогена и теплоты фазовых переходов: $\Delta_f H^0(HMX) = 87,9 \text{ кДж/моль [192]}, q_{\beta \to \delta} = 9,8 \text{ кДж/моль [192]}, q_{\delta \to \ell} = 69,9 \text{ кДж/моль [196]}.$

На Рисунке 67 представлена зависимость теплоемкости октогена от температуры по



Рисунок 67. Зависимость теплоемкости октогена от температуры по данным разных авторов: Krein et al [192], Parr et al [203], Lyman [200], Зенин [39], Shoemaker et al [194]. На графике обозначения : 1 – температура перехода β →δ [202]; 2 – переход в жидкость [202].

данным разных авторов [39, 192, 200, 203, 194]. В работах [38, 40] не учитывается зависимость теплоемкости к-фазы от температуры, а берется ее постоянное значение: 0,3 кал/(г·К) в работе [38] и 0,36 кал/(г·К) в работе [40]. В работе [39] вводится зависимость теплоемкости к-фазы от температуры, но сама зависимость сильно отличается от данных других авторов (Рисунок 67). Из представленных данных экспериментально измеренными являются данные работ [192, 203, 194]. Из рисунка видно, что данные [203] и [194] для β-НМХ совпадают с очень хорошей точностью. Зависимость, полученная в работе [192] для β-НМХ, также близка к данным [203, 194]. В работе [194] для β- и δ-НМХ приводится единая зависимость теплоемкости от температуры. В случае δ-НМХ отличие данных работы [192] от данных [194] более существенное, чем для β-НМХ, однако с ростом температуры это различие уменьшается и при T > $T_{\beta\to\delta} = 460$ K составляет менее 10%. В работе [200] были рассчитаны зависимости теплоемкости от температуры для твердого (β -, δ -модификаций) и жидкого октогена. Однако, полученные значения для β - и δ -НМХ оказались ниже, чем экспериментальные данные, при этом авторы работы [200] отмечают, что экспериментальные данные, по-видимому, являются более правильными.

Чтобы оценить влияние, которое может оказать выбор зависимости теплоемкости октогена от температуры, на результат расчета величины тепловыделения в конденсированной фазе, в расчетах использовались данные двух работ [194, 200]. В работе [194] отсутствует температурная зависимость теплоемкости для жидкого октогена. Поэтому в этом случае для жидкого октогена была взята та же зависимость теплоемкости от температуры, что и для твердого октогена.

Для каждого состава продуктов газификации октогена из Таблицы 44 было рассчитано тепло, выделяющееся на поверхности горения. Результаты расчетов представлены в Таблице 52. Видно, что выбор зависимости теплоемкости октогена от температуры оказывает сильное влияние на результат расчета: разница между значениями Q может достигать 100 кал/г (состав 2). Вариация температуры поверхности горения оказывает значительно более слабое влияние на величину Q.

	Состав 2	Состав 3	Состав 4
	$(T_s = 687 \text{ K } [42])$	$(T_s = 633 \text{ K} [38])$	(T _s = 593 K [39])
$c_{p}(T)$ [194]	Q = 212,4 кал/г	Q = 205,0 кал/г	Q = 203,0 кал/г
$c_p(T)$ [200]	Q = 112,9 кал/г	Q = 119,8 кал/г	Q = 126,6 кал/г

Таблица 45. - Тепло, выделяющееся на поверхности горения октогена, для составов продуктов газификации из Таблицы 44, рассчитанное с помощью разных данных по с_р(T)

Тепло, выделяющееся на поверхности горения, может быть также рассчитано на основе рассмотрения уравнения теплового баланса на поверхности горения.

$$Q = \int_{T_0}^{T_{\beta \rightarrow \delta}} c_{p, HMX_{\beta}}(T) dT + q_{\beta \rightarrow \delta} + \int_{T_{\beta \rightarrow \delta}}^{T_{\delta \rightarrow l}} c_{p, HMX_{\delta}}(T) dT + q_{\delta \rightarrow l} + \int_{T_{\delta \rightarrow l}}^{T_s} c_{p, HMX_{l}}(T) dT - q - q_r$$
$$q = \lambda_g(T) \cdot (dT/dz)_{z=0}/m$$

Расчеты проводились для трех значений T_s и соответствующих им значений температурного градиента и массовой скорости горения [38, 39, 42]. Используя измеренный состав газообразных продуктов вблизи поверхности горения (строка 1, Таблица 44), для каждого значения температуры поверхности был рассчитан соответствующий коэффициент теплопроводности $\lambda_g(T)$. Теплоподвод из газовой фазы к поверхности горения за счет излучения, q_r , не учитывался, т.к. по данным работы [40] он составляет всего 7 кал/г. Результаты расчетов представлены в Таблице 46. Видно, что в этих расчетах выбор зависимости теплоемкости октогена от температуры также оказывает сильное влияние на конечный результат расчета. Максимальная разница в значениях Q, связанная с разбросом значений параметров, используемых в расчете, составляет 56 кал/г.

Таблица 46 - Тепло, выделяющееся на поверхности горения октогена, рассчитанное с помощью уравнения теплового баланса

	$T_{s} = 687 \text{ K}$	$T_{s} = 633 \text{ K}$	$T_{s} = 593 \text{ K}$
	dT/dz=3,55·10 ⁶ К/м	$dT/dz=4.10^6 \text{ K/m}$	$dT/dz=7.10^{6}$ K/m
	$m = 0,045 \ r/(cm^2 \cdot c) \ [42]$	m=0,0595 г/(см ² ·с) [38]	m=0,07 г/(см²⋅с) [39]
	λ _g =1,54·10 ⁻⁴ кал/(см·с·К)	λ _g =1,42·10 ⁻⁴ кал/(см·с·К)	$\lambda_{g} = 1,33 \cdot 10^{-4} \text{ кал/(см·с·K)}$
c _p (T) [194]	Q = 89 кал/г	Q = 89 кал/г	Q = 33 кал/г
$c_p(T)$ [200]	Q = -10 кал/г	Q = 4 кал/г	Q = -43 кал/г

Сравнение уравнений для расчета величины тепловыделения в реакционном слое к-фазы с помощью брутто-реакции газификации и уравнения теплового баланса на поверхности горения показывает, что разницу между этими величинами (ΔQ) можно выразить с помощью следующей формулы:

$$\Delta Q = \Delta_{f} H^{0}(HMX_{s}) + q + q_{r} - \sum \gamma_{i} \cdot H(B_{i})_{T=T_{s}}$$

Видно, что величина ΔQ в отличие от абсолютных значений Q никак не связана с выбором зависимости теплоемкости октогена от температуры. Однако, разница между величинами тепловыделения в реакционном слое конденсированной фазы, рассчитанными с помощью брутто-реакции газификации и уравнения теплового баланса на поверхности горения, составляет достаточно большую величину (Таблица 47).

Таблица 47 - Разница между величинами тепловыделения в реакционном слое конденсированной фазы (ΔQ), рассчитанными с помощью брутто-реакции газификации и

$T_s = 687 \text{ K},$	$T_s = 633 \text{ K},$	$T_s = 593 \text{ K},$
dT/dz=3,55·10 ⁶ К/м [42]	dT/dz=4·10 ⁶ К/м [38]	dT/dz=7·10 ⁶ К/м [39]
q = 121 кал/г	q = 95 кал/г	q = 133 кал/г
$\Delta Q = 123$ кал/г	$\Delta Q = 116$ кал/г	$\Delta Q = 170$ кал/г

уравнения теплового баланса на поверхности горения

Это несоответствие, по-видимому, связано как с погрешностью определения состава продуктов газификации, так и величины теплоподвода из газовой фазы к поверхности горения за счет теплопроводности (q). Из Таблицы 47 видно, что разница в значениях q достигает ~ 40 кал/г. Последний член в выражении для ΔQ представляет собой сумму близких по величине положительных И отрицательных чисел, даже небольшие изменения поэтому стехиометрических коэффициентов могут привести к существенному уменьшению Д. В работе [197] на примере гексогена было показано, что, модифицируя измеренный состав продуктов горения в пределах погрешности его определения, можно добиться соответствия величин Q, определенных разными способами. В случае гексогена величина ∆Q составляла ~ 90 кал/г. Однако, т.к. в случае октогена удалось определить концентрации не всех продуктов, обнаруженных вблизи поверхности горения, и даже не все продукты удалось идентифицировать, то до установления концентраций этих продуктов модифицировать имеющийся состав продуктов горения, для получения соответствия различным образом определенных величин Q, не имеет смысла. Среди неопределенных количественно продуктов можно выделить s-триазин (C₃H₃N₃) и дициан (C₂N₂), которые имеют высокие положительные значения энтальпии образования: 225,9 и 309 кДж/моль [157], соответственно. Учет концентраций этих продуктов, которые не рассматриваются в балансе тепла на поверхности горения, может существенно уменьшить наблюдающуюся разницу в величинах Q.

6.5. Оценка давления паров октогена в пламени при давлении 1 атм

Используя данные Таблицы 44, было рассчитано, что давление паров октогена на поверхности горения составляет ~ 34 торр. Эту же величину можно оценить другим способом. В работе [196] на основе анализа имеющихся литературных данных было предложено следующее уравнение для давления паров над жидким октогеном:

$$p=10^{11,0\pm1.9} \exp[(-27600\pm1000)/RT],$$

где р в торрах, Т в К, а R в кал/(моль·К). Используя это уравнение, в работе [196] была рассчитана температура кипения октогена при атмосферном давлении, которая составила 744±37 К. Таким образом, максимальная температура поверхности горения октогена из имеющихся в литературе данных при атмосферном давлении (T_s=687 K [42]) ниже температуры кипения жидкого октогена.

Оценка давления паров октогена при минимальной (593 K) и максимальной температуре (687 K) составила соответственно 7 и 164 торр. С учетом доли октогена, переходящего с поверхности горения в газовую фазу в виде паров (0,345), получается диапазон от 2 до 57 торр. Полученное выше значение давления паров октогена, образующихся при газификации октогена в волне горения (34 торр) попадает в этот диапазон. Однако, это согласие может быть случайным. Учет погрешности определения параметров в представленном выше уравнении для равновесного давления паров октогена приводит к значительному разбросу в значениях давления паров, который в несколько раз превышает абсолютное значение давления паров, полученное с помощью метода МПМС.

6.6. Анализ масс-спектра продуктов газификации октогена

В работе [44] при энергии ионизации электронов 22 эВ вблизи поверхности горения кроме основных пиков с достаточно большой интенсивностью были зарегистрированы также следующие пики низкой интенсивности (в скобках указаны брутто формулы предполагаемых веществ): 42, 43 (HNCO), 45 (H₃NCO), 47 (HNO₂), 54 ($C_2H_2N_2$), 70 (H_2C_2NO), 81 ($H_3C_3N_3$), 97 ($H_3C_3N_3O$). В наших экспериментах (энергия электронов 70 эВ) эти пики также были обнаружены в масс-спектре продуктов газификации октогена при горении. Поэтому можно предположить, что вещества, указанные выше в скобках, присутствуют вблизи поверхности горения октогена как при горении под действием лазера, так и при самоподдерживающемся горении. Кроме них были дополнительно обнаружены пики: 40, 41, 52, 56, 67, 75. Пики 40, 41 и 67 идентифицированы не были. Предполагаемые вещества в расчетах структуры пламени не

учитывались. Пики 56 и 75 были идентифицированы как пары октогена и определены количественно. Интенсивность массового пика 52 увеличивается при увеличении расстояния от поверхности горения. Массовый пик 52 был предположительно идентифицирован как дициан (C₂N₂).

В настоящее время идентификация всех зарегистрированных пиков невозможна из-за сложной химии горения и недостаточности информации об индивидуальных масс-спектрах веществ, образующихся в пламени нитраминов.

6.7. Основные результаты и выводы Главы 6

1) Горение октогена в воздухе при давлении 1 атм характеризуется периодическим изменением скорости, при котором зарегистрировано периодическое изменением состава продуктов сгорания.

2) В пламени октогена идентифицировано 11 компонентов: H_2 , H_2O , HCN, N_2 , CO, CH₂O, NO, N_2O , CO₂, NO₂ и пары октогена, массовая доля которых составляет 35%. Усредненная структура пламени октогена имеет две основные зоны химических реакций. В первой зоне шириной ~0,8 мм, прилегающей к поверхности горения, имеет место распад паров октогена и реагирование NO₂, N_2O и CH₂O с образованием HCN и NO. Во второй зоне с ~0,8 мм до ~1,5 мм идет реакция окисления HCN окисью азота с образованием конечных продуктов горения.

3) Показано, что при горении октогена при давлении 1 атм термодинамическое равновесие в конечной зоне пламени не достигается.

4) На основе измеренных профилей концентраций компонентов вблизи поверхности горения рассчитана брутто-реакция газификации октогена при давлении 1 атм:

$$\begin{split} HMX &\rightarrow 1,817 \text{ NO} + 1,103 \text{ H}_2\text{O} + 0,919 \text{ CO} + 0,905 \text{ HCN} + +0,757 \text{ H}_2 + 0,508 \text{ N}_2\text{O} + 0,421 \\ \text{N}_2 + 0,345 \text{ HMX}_v + 0,309 \text{ NO}_2 + 0,240 \text{ CO}_2 + 0,298 \text{ CH}_2\text{O} \end{split}$$

5) Расчеты показали, что тепловыделение в реакционном слое конденсированной фазы октогена, полученное с использованием брутто-реакции газификации, существенно превосходит величину тепловыделения, определенную из уравнения теплового баланса на поверхности горения с использованием литературных данных микротермопарных измерений.

6) Полученные данные могут быть использованы для дальнейшего улучшения и проверки моделей горения октогена.

ГЛАВА 7. СТРУКТУРА ПЛАМЕНИ НИТРАМИН/ГАП ПРИ ДАВЛЕНИИ 5 И 10 АТМ

7.1. Скорость горения

Основными компонентами смеси (80% масс) являются монотоплива - гексоген (RDX) и октоген (HMX) - конденсированные системы с небольшим отрицательным кислородным балансом. Скорость горения этих нитраминов при давлении 5 атм невысока (~1.5 мм/с), но барический показатель (~ 0,8) достаточно высокий. Количество кислорода в молекулах гексогена и октогена не достаточно для полного окисления углерода и водорода, входящих в состав нитраминов, до CO₂ и H₂O. Таким образом, смесь нитраминов с полимерным горючим приводит к еще более сильной нехватке кислорода. В результате уменьшается температура конечных продуктов горения и, падает теплоподвод из газовой фазы в к-фазу, уменьшается скорость горения. На Рисунке 68 показано, что скорость горения смеси гексоген/ГАП (80/20) почти в 2 раза ниже, чем скорость горения чистого гексогена. Наши данные по скорости горения смеси хорошо совпадают с данными работы [76]. На Рисунке 69 показано, что скорость горения наших образцов смеси октоген/ГАП (80/20) немного превышает данные, полученные в работах [75, 76] и меньше скорости горения октогена. Вероятней всего, это небольшое отличие связано с различными характеристиками полимерного связующего, которые могут по-разному влиять на горение октогена.

Таким образом, образцы, исследуемые в нашей работе, по скорости горения повторяют результаты других авторов.





Рисунок 68. Скорость горения гексогена гексоген/ГАП (80/20) (2 – [76]; 3 – собственные данные).



7.2. Тепловая структура волны горения смеси октоген/ГАП при давлении 5 атм

Анализ литературных данных [76] показал существование широкого участка плато на температурном профиле (при температуре ~ 1300 К) в пламени смеси октоген/ГАП при давлении 5 атм. В работе [76] использовался бимодальный порошок октогена с размером мелкой фракции менее 50 мкм. На Рисунке 70 представлены температурные профили в пламени смесей октоген/ГАП с различным размером частиц мелкой фракции при давлении 5 атм (по два профиля для каждого топлива). Видно, что в пламени наших смесей с разным размером мелкой



Рисунок 70. Влияние размера частиц мелкой фракции октогена на температурный профиль в пламени топлива октоген/ГАП при давлении 5 атм в сравнении с литературными данными [76].

фракции порошка октогена (<50 мкм и <20 мкм) отсутствует протяженная индукционная зона при температуре ~1300 К, температура пламени наших образцов (независимо от размера порошка мелкой фракции октогена) на 400 градусов выше чем в работе [76], а ширина зоны пламени (~0.8 мм) в 2 раза меньше. На Рисунке 70 видно, что в пламени смеси с размером частиц октогена \leq 20 микрон градиент на расстояниях от 0,05 до 0.5 мм существенно больше, чем для смеси с порошком октогена \leq 50 микрон. Температурный градиент в зоне непосредственно прилегающей к поверхности горения вплоть до расстояния 0,05 мм не изменился и совпадает с данными работы [76].

Возможной причиной отличия наших данных от данных работы [76], по-видимому, является разница в ГАП (элементный состав, энтальпия образования) и плотность топлива. Плотность топлива, использованного в работе [76], составляет 88% от максимальной расчетной плотности, тогда как в нашем случае она составляет 98%.

7.3. Структура пламени смеси октоген/ГАП при давлении 5 атм

Визуализация процесса горения смесей октоген/ГАП с размером мелкой фракции <50 мкм показала, что характер горения менее однородный, чем с частицами <20 мкм. С точки зрения построения модели горения смесевого топлива необходимо чтобы пламя было одномерным. Поэтому в дальнейшем исследовались смеси с размером мелкой фракции порошка октогена <20 мкм, дающие удовлетворительно одномерное пламя.

В результате обработки кадров видеозаписи процесса горения (Рисунок 71) при приближении поверхности горения смеси к зонду при давлении 5 атм было показано, что вблизи поверхности горения существует темная зона шириной 0,5 ± 0,1 мм, которая по результатам температурных измерений совпадает с размером зоны, где присутствуют значительные температурные градиенты (Рисунок 70). Ширина темной зоны вдоль поверхности смеси не постоянна (0,4÷0,6 мм). На кадрах видеозаписи, полученных при 20-ти кратном увеличении, наблюдаются хаотические факела пламени (от 3 до 5 факелов одновременно).



Рисунок 71. Кадры видеозаписи подхода поверхности к зонду в пламени смеси октоген/ГАП при давлении 5 атм

Анализ кадров видеосъемки показал, что при горении смеси октоген/ГАП на поверхности существуют частицы черного цвета, которые медленно перемещаются по

поверхности горения. Наиболее вероятно, что это частицы частично разложившегося ГАП. В Таблице 48 показано, что состав продуктов газификации при давлении 5 атм не воспроизводился в разных экспериментах. Анализ кадров видеосъемки показал, что плохая воспроизводимость состава продуктов вблизи поверхности горения смеси в разных экспериментах связана с наличием или отсутствием частицы на поверхности горения вблизи кончика зонда (место отбора пробы). В таблице 48 видно, что очень важное и основное отличие в продуктах газификации связано с изменением мольной доли паров октогена с 0,01 до 0,27. В зависимости от изменения концентрации паров октогена, концентрация NO изменялась с 0,24 до 0,10, концентрация NO₂ - с 0,03 до 0,14, а концентрация H₂O - с 0,20 до 0,06 соответственно. Концентрации остальных продуктов изменялись слабо. Поверхность горения, занятая частицами, мала по сравнению с общей поверхностью горения. Поэтому состав продуктов газификации был определен путем усреднения и обработки данных по интенсивностям массовых пиков, измеренных в двух разных экспериментах, характеризующихся наличием паров октогена (т.е. в отсутствии углеродистой частицы).

	№ 3	экспериме	нта
Вещества	1	2	3
H ₂	0,06	0,07	0,05
H ₂ O	0,20	0,17	0,06
HCN	0,15	0,14	0,13
N ₂	0.17^{B}	0.17^{B}	0,14 ^{в)}
СО	0,17	0,17	
NO	0,24	0,19	0,10
CH ₂ O	0,05	0,05	0,05
CO ₂	0,03	0,03	0,02
NO ₂	0,03	0,06	0,14
N ₂ O	0,05	0,05	0,04
Пары октогена	0,01	0,08	0,27

Таблица 48 - Состав продуктов газификации (в мольных долях), полученный в разных экспериментах при горении смеси октоген/ГАП при давлении 5 атм

Сравнение концентрационных профилей основных веществ, за исключением паров октогена и NO, которые были получены с помощью толстостенного и тонкостенного зондов при давлении 5 атм, показало, что они с удовлетворительной точностью (~10%) совпадают на расстоянии ~ 0,1 мм от поверхности горения. Таким образом, химическая структура пламени октоген/ГАП представляет сумму двух решений: профили концентраций на расстоянии от 0 до 0.1 мм, полученные толстостенным зондом, которые стыкуются с профилями соответствующих веществ на расстоянии от 0.1 мм и далее, полученные тонкостенным зондом.

Химическая и тепловая структура пламени октоген/ГАП при давлении 5 атм представлена на Рисунке 72.





Рисунок 72. Структура пламени смеси октоген/ГАП при давлении 5 атм

расходование паров октогена и NO₂ и частичное расходование CH₂O с образованием NO, HCN и N₂O, что приводит к увеличению температуры с 600 до ~ 970 K, концентрации CO, N₂ и H₂ при этом изменяются слабо. Далее, на расстоянии 0,1-0,5 мм расходование N₂O, CH₂O, HCN и NO с образованием конечных продуктов сгорания - H₂, CO и N₂ - приводит к увеличению температуры с ~ 970 до ~ 2000 K. На Рисунке 72 видно, что профили концентраций NO, HCN и N₂O на расстоянии ~ 0,12-0,15 мм от поверхности горения имеют максимум. На расстоянии больше 0,5 мм начинается светящаяся зона, в которой расходуется HCN. Ширина зоны расходования HCN и NO, определенная с помощью масс-спектрометрических измерений совпадает с шириной темной зоны измеренной по видеозаписи. На Рисунке 72 представлена усредненная структура пламени до расстояния ~ 0,7 мм, где наблюдается полное расходования HCN. Однако в других экспериментах было показано, что ширина зоны расходования HCN

является факт слабого изменения концентрации H_2O и CO_2 по всей зоне пламени. Профиль концентрации H_2 имеет максимум на расстоянии 0,35 мм от поверхности горения, а концентраций CO и N_2 - на 0,55 мм. Вероятней всего, это связано с более высоким коэффициентом диффузии H_2 чем для остальных продуктов. На Рисунке 73 представлено содержание элементов C, H, N, O в продуктах сгорания (без учета диффузионных потоков веществ) по всей зоне пламени смеси топлива октоген/ГАП при давлении 5 атм в сравнении с исходным содержанием в смеси. Расчет содержания элементов проводился для 1000 г смеси. В



Рисунок 73. Содержание элементов в продуктах сгорания по всей зоне пламени смеси октоген/ГАП при давлении 5 атм

зоне конечных продуктов на расстоянии ~0,7 мм (в области без диффузионных потоков веществ) элементный баланс выполняется с хорошей точностью. Содержание элементов N, H и C по зоне пламени имеют максимумы и наибольшие отклонения (~ 20%, ~ 35%, ~ 40% соответственно) от исходного содержания, содержание O удовлетворительно совпадает по всей ширине зоны пламени. На Рисунке 72 видно, что концентрации большинства продуктов вблизи поверхности (на расстоянии ~0,1 мм) имеют резкий градиент, что вследствие диффузии продуктов является одной из основных причиной отклонения содержания элементов от начального значения. Другой, не менее важной причиной меньшего количества C и H вблизи поверхности горения является наличие неидентифицированных продуктов газификации ГАП,

которые не рассматривались при построении структры пламени. Тем не менее, их расходование в зоне пламени привело к удовлетворительному согласию содержания всех элементов с их исходным количеством в конечных продуктах сгорания на расстоянии ~0,7 мм.

7.4. Тепловая структура пламени нитрамин/ГАП при давлении 10 атм

На Рисунке 28 (п. 2.4.2) показаны кадры выхода термопары из образца в газовую фазу. Температурные первичные профили (тонкие линии), а также профили, полученные в результате усреднения (толстые линии) представлены на Рисунках 74 и 75 для смесей октоген/ГАП и гексоген/ГАП, соответственно. Первичные температурные профили имеют разброс, который связан с неоднородностью поверхности горения из-за наличия на ней частиц частично разложившегося ГАП. С ростом давления от 5 атм до 10 атм видимое число частиц на поверхности горения смеси октоген/ГАП уменьшается. Замена октогена на гексоген в смеси нитрамин/ГАП при давлении 10 атм приводит к увеличению числа углеродистых образований на поверхности горения. Большее количество углеродистого остатка на поверхности горения смеси октоген/ГАП уменьшается остатка на поверхности горения.







Рисунок 75. Температурные профили в пламени топлива гексоген/ГАП при давлении 10 атм (первичные – тонкие линии, усредненный профиль – толстая линия)

медленнее, чем в случае смеси октоген/ГАП. На некоторых первичных температурных профилях в пламени смеси гексоген/ГАП (Рисунок 75) наблюдаются участки с температурой, превышающей конечную температуру пламени. Причиной этого может быть большая неоднородность поверхности горения по сравнению со смесью октоген/ГАП, которая приводит к изменению локального соотношения окислитель/горючее в сторону увеличения содержания окислителя, т.е. в сторону стехиометрической смеси. Это приводит к локальному росту температуры вблизи поверхности горения.

На Рисунке 76 представлены сглаженные усредненные профили (с учетом тепловых потерь на излучение) для смесей октоген/ГАП и гексоген/ГАП при давлении 10 атм в сравнении с литературными данными [76]. Экспериментальное значение конечной температуры пламени

для модельных смесей нитрамин/ГАП, равное ~ 2580 К достигается на различных расстояниях: ~ 0,7 мм для смеси октоген/ГАП и ~ 0,4 мм для гексоген/ГАП. Адиабатические значения температуры при давлении 10 атм, рассчитанные по программе "ACTPA" [188], составили 2608 и 2617 К для смеси октоген/ГАП и гексоген/ГАП, соответственно. Эти значения отличаются от экспериментальных значений конечной температуры на ~35 градусов, что находится в пределах погрешности термопарной методики ($\pm 5\%$).

Температурные профили для смесей нитрамин/ГАП при давлении 10 атм имеют два существенных отличия от имеющихся в литературе данных [76]. Литературные данные характеризуются наличием длинного плато (при температуре ~ 1200-1300 K) и существенно



Рисунок 76. Температурные профили в пламени модельных смесей нитрамин/ГАП при давлении 10 атм в сравнении с данными работы [76].

меньшими значениями конечной температуры (на ~250 К). Причинами таких отличий в качественном и количественном поведении температурных профилей в пламенах одинаковых смесей является недостаточность информации в работах [76, 205] о способе изготовления топлив (брутто формулы смесей в работе [76] отличаются от наших, плотности смесей в работе [76] меньше наших), о методе расчета адиабатической температуры, об энтальпии образования ГАП. Тем не менее, при существенных отличиях тепловых распределений в газовой фазе скорости горения смесей в работе [76] совпадают с нашими данными, температурные градиенты в приповерхностной зоне в газовой фазе также близки. Это позволяет сделать предположение, что скорость горения смесей нитрамин/ГАП определяется процессами в к-фазе.

7.5. Химическая структура пламени смеси нитрамин/ГАП при давлении 10 атм

Исследование структуры пламени топлив нитрамин/ГАП при давлении 10 атм было выполнено с использованием двух зондов: тонкостенного кварцевого зонда (Ø отверстия 15 микрон, толщиной стенки вблизи отверстия ~ 0,15 мм) вдали от поверхности горения и толстостенного зонда (Ø отверстия 10-25 микрон, толщина стенки ~ 0,5 мм) вблизи поверхности горения. Сравнение концентрационных профилей, полученных с помощью двух разных зондов для смесей нитрамин/ГАП при давлении 10 атм, показало хорошее совпадение на расстоянии ~ 0,2 мм от поверхности горения. Полная структура пламени является суммой профилей интенсивностей пиков, полученных с помощью толстостенного зонда на расстоянии менее 0.2 мм от поверхности горения и тонкостенного зонда на расстоянии более 0.2 мм. В Таблице 49 представлены составы продуктов (в мольных долях) вблизи поверхности горения с помощью толстостенного кварцевого зонда.

Таблица 49. Состав продуктов (в мольных долях) вблизи поверхности горения смесей октоген/ГАП и гексоген/ГАП при давлении 10 атм.

T _s , K	H ₂	H ₂ O	HCN	N ₂	СО	NO	CH ₂ O	CO_2	NO ₂	N ₂ O	HMX _v	RDX _v
					ОК	тоген/ГА	Л					
638 ^{a)}	0,12	0,16	0,12	0,09	0,12	0,08	0,04	0,02	0,05	0,04	0,17	-
					ген	ксоген/ГА	ΑП					
635	0,12	0,11	0,10	0,01	0,11	0,04	0,02	0	0,09	0,06	_	0,33
6	a)	_	574	1								

– данные работы [76]

Анализ состава продуктов показал, что большинство газообразных продуктов - N₂, CO, CO₂, CH₂O, H₂O, HCN и H₂ (7 из 11-ти, Таблица 49) - могут образовываться из обоих компонентов смеси: нитрамин и ГАП [190, 206]. Четыре компонента продуктов сгорания из 11ти, такие как окислы азота (NO₂, NO, N₂O) и пары нитрамина, образуются только из нитраминов. Массовая доля паров октогена/гексогена вблизи поверхности горения смеси при давлении 10 атм в продуктах газификации составляет ~ 70/80 масс. %. Состав продуктов вблизи поверхности горения в газовой фазе при горении нитрамина и учет диффузии позволяет определить долю нитрамина, разлагающегося в конденсированной фазе, и долю нитрамина, который испаряется. Этот результат важен для понимания химии горения нитраминов и смесей на их основе. При горении смеси с нитрамином необходимо учитывать его массовую долю, т.к. при разложении ГАП также образуются газообразные продукты. Однако некоторая (малая) часть ГАП остается неразложившейся на поверхности, что не позволяет определить количественное соотношение между долями испаряющегося и разлагающегося нитрамина. Тем не менее, в исходной смеси массовая доля нитрамина составляет 80%. Это позволяет сделать качественный вывод о том, что при горении смеси практически весь исходный нитрамин переходит в газовую фазу в виде паров.

При масс-спектрометрическом исследовании состава продуктов в пламени вблизи поверхности смеси октоген/ГАП при давлении 5 и 10 атм были обнаружены массовые пики 39, 41, 42 и 43, которые не были идентифицированы. Частично интенсивность массового пика 42 была идентифицирована как пары октогена. Уменьшение интенсивностей пиков 39, 41, 42 и 43, связанных с продуктами горения/разложения ГАП, характеризует их расходование по мере удаления от поверхности горения. При горении смеси гексоген/ГАП при давлении 10 атм, эти пики не были обнаружены, что объясняется меньшей долей разложения ГАП в к-фазе.

Структура пламени смеси октоген/ГАП при давлении 10 атм и профили содержания элементов в пламени представлены на Рисунке 77. При давлении 10 атм так же, как и при давлении 5 атм, были зарегистрированы две зоны химических реакций: зона расходования паров октогена и NO₂ с образованием NO, HCN, CO, H₂, N₂ и зона расходования N₂O, CH₂O, NO и HCN с дальнейшим образованием CO, H₂, N₂. В первой зоне температура растет с 640 до \sim 1200 K, а во второй с \sim 1200 до \sim 2350 K. При давлении 10 атм (также как при 5 атм) ширина зоны расходования HCN больше, чем у других продуктов. Профили содержания элементов по зоне пламени, нормированные на 1000 г, рассчитывались по профилям концентраций продуктов горения без учета диффузионных потоков продуктов. Максимальное отклонение по содержанию N и O составляет \sim 15% от начального содержания, а для элементов C и H максимальное отклонение составляет \sim 20% и \sim 25%, соответственно.

Структура пламени топлива гексоген/ГАП при давлении 10 атм и профили содержания элементов в пламени представлены на Рисунке 78. Профили концентраций продуктов в пламени смесей гексоген/ГАП и октоген/ГАП качественно близки и отличаются количественно. Есть небольшое отличие по ширине зоны: полное расходование CH₂O, N₂O, NO и HCN в пламени гексоген/ГАП происходит на большем расстоянии (~ 0,6 мм) от поверхности горения, чем в случае октоген/ГАП (~ 0,4 мм). В случае смеси гексоген/ГАП концентрации NO₂ и N₂O выше, как вблизи поверхности горения, так и по зоне пламени, а концентрация CH₂O – ниже.



Рисунок 77. Структура пламени смеси октоген/ГАП при давлении 10 атм и профили содержания элементов по зоне пламени.



204



Рисунок 78. Структура пламени смеси гексоген/ГАП при давлении 10 атм и профили содержания элементов по зоне пламени

В пламени смеси нитрамин/ГАП при давлении 10 атм можно выделить две основные зоны, в которых протекают определенные химические реакции. В первой низкотемпературной (темная) зоне происходит разложение паров нитрамина и реакция окисления формальдегида (CH₂O) двуокисью азота (NO₂). Во второй высокотемпературной зоне основной реакцией является реакция окисления HCN окисью азота (NO) с образованием конечных продуктов горения - CO, N₂ и H₂. Эта же реакция является основной в высокотемпературной зоне пламен нитраминов: гексогена [197] и октогена [59]. Таким образом, в пламени смесей нитрамин/ГАП ведущую роль играют те же реакции, что и в пламени чистых нитраминов. В пламени нитраминов ширины зон расходования CH₂O и NO₂ совпадают, HCN расходуется полностью, а NO присутствует в конечных продуктах сгорания. Влияние ГАП на структуру пламени топлив заключается в том, что зона расходования CH₂O становится больше, чем зона расходования NO₂, а зона расходования HCN больше, чем зона расходования NO. Это связано с тем, что ГАП является дополнительным источником CH₂O и HCN, а количеств NO и NO₂, образующихся из нитраминов, не достаточно для их полного окисления.

7.6. Влияние давления на состав продуктов горения вблизи поверхности смеси октоген/ГАП

B составе продуктов газификации в смеси октоген/ГАП с использованием калибровочных масс-спектров было идентифицировано 11 веществ: H₂ (2), H₂O (18, 17), HCN (27, 26, 14), CO (28, 12), N₂ (28, 14), CH₂O (29, 30), NO (30, 14), CO₂ (44, 28, 22), N₂O (44, 30, 28, 14), NO₂ (46, 30, 14) и пары октогена (75, 46, 42, 30, 29). В скобках указаны измеряемые в эксперименте массовые пики. Разделение вкладов веществ, имеющих общие массовые пики, проводилось с помощью масс-спектров индивидуальных веществ, полученных В калибровочных экспериментах. Кроме того, в зоне, прилегающей к поверхности горения, были обнаружены массовые пики 39, 41, 42 и 43, которые не были идентифицированы (частично пик 42- пары октогена), но чаще всего присутствуют в масс-спектрах органических соединений. Вероятней всего они соответствуют продуктам термического разложения ГАП. Интенсивности этих пиков уменьшались при увеличении расстояния от поверхности горения. При определении состава продуктов газификации смеси октоген/ГАП эти пики не рассматривались.

Анализ Таблицы 50 показал, что состав продуктов вблизи поверхности горения смеси октоген/ГАП при давлении 10 атм воспроизводится гораздо лучше, чем при давлении 5 атм. Это объясняется тем, что при давлении 10 атм горение смеси октоген/ГАП более стабильно изза меньшего количества углеродистых частиц на поверхности горения.

, ,	-	-	-	,		,
Р, атм		5		1	0	1 ^{a)}
r _b , мм/с		1		1.	.7	1.1
T _s , K		603 ^{б)}		63	8 ⁶⁾	~ 700
H ₂	0,06	0,07	0,05	0,09	0,12	-
H ₂ O	0,20	0,17	0,06	0,12	0,16	0,10
HCN	0,15	0,14	0,13	0,15	0,12	0,26
N ₂	0 17 в)	0 17 ^{в)}	0 14 в)	0 19 в)	0,09	0,08
СО	0,17	0,17	0,11	0,19	0,12	0,07
NO	0,24	0,19	0,10	0,11	0,08	0,14
CH ₂ O	0,05	0,05	0,05	0,04	0,04	0,14
CO ₂	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02
NO ₂	0,03	0,06	0,14	0,09	0,05	0,10
N ₂ O	0,05	0,05	0,04	0,05	0,04	0,07
Пары октогена	0,01	0,08	0,27	0,15	0,17	-

Таблица 50. Состав продуктов вблизи поверхности горения смеси октоген/ГАП при давлении 5

и 10 атм, полученные в разных экспериментах (в мольных долях)

a) горение под действием лазерного излучения (100 Вт/см²) при давлении 1 атм [78],

^{б)} температура поверхности смеси [76]

^{в)} суммарная концентрация N₂ и CO.

Т.к. смесь октоген/ГАП при давлении 1 атм самостоятельно не горит, то в Таблице 50 для сравнения приведены данные работы [78], полученные при горении смеси под действием лазерного излучения (100 Вт/см²) при давлении 1 атм. Качественное сравнение дает хороший результат: составы продуктов газификации близки. Количественное сравнение продуктов газификации вблизи поверхности горения проводить не вполне корректно из-за наличия дополнительного теплового потока из газовой фазы на поверхность смеси октоген/ГАП. Однако оценить и сравнить все же можно, т.к. в разных постановках эксперимента горение протекает с близкими скоростями (1 и 0.8 мм/с, Таблица 50). Основными отличиями по составу продуктов самоподдерживающегося процесса горения при давлении 5 атм и под действием лазерного излучения [78] являются отсутствие паров октогена и H_2 в [78]. Эти отличия связаны с измерительной системой [78], которая не позволяет детектировать H_2 и использованием микрозонда, где происходит разложение паров октоген/ГАП под действием лазерного излучения в 2-3 раза превышают их содержание при самоподдерживающемся горении, что также объясняется разложение паров октогена.

7.7. Основные результаты и выводы Главы 7

1) Впервые методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии определена структура пламени модельных смесей нитрамин/ГАП при высоком давлении 5 и 10 атм.

2) Установлено, что в пламени топлив октоген/ГАП и гексоген/ГАП присутствуют 11 веществ: H₂, H₂O, HCN, N₂, CO, CH₂O, NO, N₂O, CO₂, NO₂, а также пары нитраминов (в зоне, прилегающей к поверхности горения). Определена мольная доля паров нитрамина в продуктах вблизи поверхности горения, которая составляет 0,33 в случае смеси гексоген/ГАП и 0,17 в случае октоген/ГАП. Показано, что значительная часть нитрамина переходит в газовую фазу в виде паров.

3) Измерены скорости горения исследуемых топлив, а также профили температуры в волне горения смесей.

4) Профили концентраций продуктов в пламенах топлив гексоген/ГАП и октоген/ГАП схожи, имеются только некоторые количественные отличия. Выделено две зоны химических реакций. В первой (узкой, прилегающей к поверхности горения) зоне пламени шириной ~ 100 микрон происходит расходование паров нитрамина и NO₂ с образованием NO, HCN, CO, H₂ и N₂. Вторая зона связана с расходованием N₂O, CH₂O, NO и HCN и образованием конечных продуктов CO, CO₂, N₂ и H₂.

4) Показано, что в пламени смесей нитрамин/ГАП ведущую роль играют те же реакции, что и в пламени чистых нитраминов.

5) Полученные данные могут быть использованы для создания и проверки модели горения смесей на основе нитраминов и ГАП.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1) Расширен диапазон применимости метода молекулярно-пучкового массспектрометрического (МПМС) зондирования пламен конденсированных систем до давления 10 атм. Повышена разрешающая способность метода для анализа состава продуктов вблизи поверхности.

2) Установлена химическая и тепловая структуры пламени бесхлорных конденсированных систем таких как: динитрамид аммония (АДНА) при давлениях 1, 3, 6 и 40 атм, циклические нитрамины (гексоген, октоген) при давлении 1 атм, а также модельных смесей на их основе (АДНА/поликапролактон - 89,08/10,92 масс.% при давлении 1 и 40 атм, октоген/глицидилазидный полимер - 80/20 масс.% при давлениях 5 и 10 атм и гексоген/глицидилазидный полимер - 80/20 масс.% при давлении 10 атм).

3) Идентифицировано восемь основных компонентов в пламени АДНА (HNO₃, NO₂, N₂O, NH₃, NO, N₂, H₂O и пары АДНА), одиннадцать веществ в пламени гексогена и октогена и смесей на их основе (H₂, H₂O, HCN, CO, CO₂, N₂, N₂O, CH₂O, NO, NO₂, пары гексоген/октоген). Необходимо особо выделить экспериментальное измерение в продуктах газификации концентрации паров бесхлорных конденсированных монотоплив: динитрамида аммония (~11 масс.% АДНА_v при 3 атм), гексогена (~38 масс. % RDX_v при 1 атм) и октогена (~35% масс. % HMX_v при 1 атм). Пары этих веществ предполагаются в моделях их горения, но экспериментального подтверждения этого до сих пор не было.

4) Получены брутто уравнения реакции газификации, включая их пары, для гексогена и октогена при давлении 1 атм, для АДНА при 3 атм.

5) Величина тепловыделения в конденсированной фазе гексогена, рассчитанная с использованием реакции газификации, удовлетворительно согласуется с величиной, рассчитанной по уравнению теплового баланса на поверхности горения гексогена (по температурным профилям из литературных данных), что говорит об удовлетворительной согласованности экспериментальных параметров волны горения гексогена, которые необходимы для моделирования. В случае расчета для октогена аналогичных величин наблюдается существенное расхождение (превосходит).

6) Установлено, что горение октогена в воздухе при давлении 1 атм характеризуется периодическим изменением скорости, сопровождающимся периодическим изменением состава продуктов сгорания. Показано, что при горении гексогена и октогена при давлении 1 атм термодинамическое равновесие в конечной зоне пламени не достигается.

7) В пламени АДНА с ростом давления происходит последовательное формирование 4 30Н химических превращений, В которых происходит изменение химического состава R соответствии с представленной схемой и увеличение температуры продуктов сгорания в каждой зоне с 670 К до 920 К, 1390 К, 1770 К, 2070 К, соответственно, вплоть до достижения термодинамически равновесного состава.



8) На базе экспериментальных данных по структуре пламени АДНА при давлении 3 атм разработан механизм химических превращений в пламени АДНА. Результаты моделирования по предложенному механизму удовлетворительно описывают 4-х зонную химическую и тепловую структуру пламени АДНА при давлениях 1, 3, 6 и 40 атм. Выделены наиболее важные стадии в каждой из зон.

9) В пламени гексогена/октогена при давлении 1 атм и их смесей с глицидилазидным полимером при давлениях 5 и 10 атм установлены две зоны химических превращений. При горении смесей при давлении 10 атм значительная часть гексогена/октогена переходит в газовую фазу в виде паров (~ 80/70 масс. % октоген/гексоген). В первой зоне происходит расходование NO₂, N₂O, CH₂O и паров нитраминов с образованием HCN и NO. Во второй высокотемпературной зоне пламени чистых нитраминов и смесей на их основе ведущую роль играет одна и та же реакция - окисление HCN окисью азота с образованием конечных продуктов горения.

10) Структуры пламени смесей гексоген/ГАП и октоген/ГАП при давлении 10 атм качественно схожи, имеются некоторые количественные отличия. Экспериментальные значения конечной температуры пламени для модельных смесей гексоген/ГАП и октоген/ГАП (~ 2580 K) при давлении 10 атм и модельной смеси АДНА/ПКЛ при давлении 40 атм (~ 2870 K)

в пределах погрешности термопарной методики совпадают с адиабатическими значения температуры, что свидетельствует о полноте сгорания этих смесей.

11) В темной зоне пламени смеси АДНА/ПКЛ при давлении 1 атм протекают те же самые реакции, что и в темной зоне пламени АДНА при давлении 6 атм.

12) Показано, что барический показатель скорости горения смеси АДНА/ПКЛ в диапазоне давлений 40-80 атм можно существенно изменить путем использования полимеров с одинаковой брутто формулой, но различными молекулярными весами, а также добавлением малой концентрации CuO (2%). Анализ параметров тепловой структуры волны горения смеси АДНА/ПКЛ(10000) при давлении 40 атм показал, что местом действия CuO является конденсированная фаза, реакции в которой контролируют скорость горения топлив на основе АДНА.

13) Получен набор экспериментальных параметров волны горения ряда бесхлорных конденсированных систем (динитрамид аммония, гексоген, октоген) и некоторых модельных смесей на их основе в широком диапазоне давлений. В случае индивидуальных монотоплив успешно решены задачи граничных условий (температура поверхности, температурный градиент и состав продуктов разложения) при переходе продуктов реакции, протекающих в конденсированной фазе, в газовую фазу с последующим их превращением.

14) Полученные экспериментальные результаты по структуре пламени АДНА при давлении 1, 3, 6 и 40 атм были использованы другими специалистами для разработки, создания и проверки модели горения, включающей детальную химическую кинетику, и представлены в работах отечественных и зарубежных исследователей:

- Ермолин Н.Е. О механизме тепловыделения в пламени динитрамида аммония / Н.Е. Ермолин // Физика горения и взрыва. 2007. Т.43, №5. С. 64-76.
- Ермолин, Н.Е. Численное моделирование химических процессов в пламенах газофазных и конденсированных систем: дис. ... док. физ.-мат. наук: 01.02.05 / Ермолин Николай Егорович. – Новосибирск, 2007.
- Thakre, P. Modeling of ammonium dinitramide (ADN) monopropellant combustion with coupled condensed and gas phase kinetics / P. Thakre, Yi Duan, V. Yang // Combustion and Flame. – 2014. - Vol. 161. - P. 347–362.

ЛИТЕРАТУРА

 Бекстед, М.В. Современный прогресс в моделировании горения / М.В. Бекстед // Физика горения и взрыва. – 2006. – Т. 42, №6. – С. 4-24.

Beckstead, M.W. Modeling of combustion and ignition of solid-propellant ingredients / M.W.
 Beckstead, K. Puduppakkam, P. Thakre, V. Yang // Progress in Energy and Combustion Science. –
 2007. - Vol. 33. – P. 497-551.

Смирнов, Л. П. Математическое моделирование процессов разложения взрывчатых веществ / Л. П. Смирнов // Успехи химии. – 2010. - Т. 79, №5. - С. 466-483.

4) Thakre, P. Modeling of ammonium dinitramide (ADN) monopropellant combustion with coupled condensed and gas phase kinetics / P. Thakre, Yi Duan, V. Yang // Combustion and Flame. – 2014. - Vol. 161. - P. 347–362.

Шу, Ю. Механизм термического разложения вторичных нитраминов / Ю. Шу,
 Б.Л. Корсунский, Г.М. Назин // Успехи химии. – 2004. – Т. 72, №3. – С. 320-335.

6) Liau, Y.-C. Modeling of RDX/GAP Propellant Combustion with Detailed Chemical Kinetics / Y.-C. Liau, V. Yang, S.T. Thynell // Solid Propellant Chemistry, Combustion, and Motor Interior Ballistics. - Vol. 185. – Eds. V. Yang, T.B. Brill, W.-Z. Ren. - Progress in Astronautics and Aeronautics, AIAA, Reston, VA. – 2000. – P. 477-500.

7) Kim, E. S. Modeling of HMX/GAP Pseudo-Propellant Combustion / E. S. Kim, V. Yang, Y.-C. Liau // Combustion and Flame. – 2002. - Vol. 131. – P. 227–245.

8) Yetter, R.A. Development of Gas-Phase Reaction Mechanisms for Nitramine Combustion / R.A.
Yetter, F.L. Dryer, M.T. Allen, J.L. Gatto // Journal of Propulsion and Power. – 1995. – Vol. 11, Is. 4. – P. 683-697.

9) Ward, M.J. Steady Deflagration of HMX With Simple Kinetics: A Gas Phase Chain Reaction Model / M. J. Ward, S. F. Son, M. Q. Brewster // Combustion and Flame. – 1998. – Vol. 114. – P. 556–568.

Ермолин, Н.Е. Моделирование горения циклических нитраминов / Н.Е. Ермолин, В.Е.
 Зарко // Физика горения и взрыва. – 1998. - Т. 34, №5. – С. 3-22.

11) Pak, Z.P. Some Ways to Higher Environmental Safety of Solid Rocket Propellant Application /
Z.P. Pak // AIAA. – 1993. - Paper №1755.

12) Chan, M.L. ADN Propellant Technology / M.L. Chan, A. Turner, L. Merwin, G Ostrom, C. Mead,
St. Wood // In: Challenges in Propellant and Combustion. – Ed. K.K. Kuo. - Begell House, 1997. - P.
616-626.

13) Chan, M.L. Advances in Solid Propellant Formulations / M.L. Chan, Jr. R. Reed, D.A. Ciaramitaro // in: Solid Propellant Chemistry, Combustion, and Motor Interior Ballistics. – Ed. V. Yang, T.B. Brill, Wu-Zhen Ren. - Vol. 185. - Progress In Astronautics and Aeronautics, Published by the American Institute of Aeronautics and Astronautics, Inc. – 2000. - P. 185-206.

14) Лукьянов, О.А. Динитрамид и его соли. Сообщение 1. Получение солей динитрамида реакцией децианэтилирования N,N-динитро-β-аминопропионитрила / О.А. Лукьянов, В.П. Горелик, В.А. Тартаковский // Известия Академии наук, Серия химическая. – 1994.- № 1. - С. 94-97.

15) Палецкий, А.А. Исследование структуры пламени динитрамида аммония: дис. ...канд. физ. – мат. наук: 01.04.17 / Палецкий Александр Анатольевич. – Новосибирск, 2002. – С. 150.

16) Schmidt, R.J. Dinitramide Salts and Method of Making Same / R.J. Schmidt, J.C. Bottaro, D.S. Ross, P.E. Penwell // International Patent Application WO91/19669. - June 1990. - U.S. Patent 5,254,324. - Oct. 1993.

17) Strunin, V.A. Combustion of Ammonium Dinitramide / V.A. Strunin, A.P. D'yakov, G.B. Manelis // Combustion and Flame. – 1999. – Vol. 117. – P. 429-434.

18) Fogelzang, A.E. Combustion Behavior and Flame Structure of Ammonium Dinitramide / A.E. Fogelzang, V.P. Sidnitskii, V.Y. Egorshev, A.I. Levshenkov, V.V. Serushkin, V.I. Kolesov // Combustion and Detonation, 28th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Federal Republic of Germany. – 1997. - P.99-1 - 99-14.

19) Zenin, A.A. Physics of ADN Combustion / A.A. Zenin, V.M. Puchkov, S.V. Finjakov // AIAA. –
1999. - Paper № 0595.

20) Beckstead, M.W. Overview of Combustion Mechanisms and Flame Structure for Advanced Solid Propellants / M.W. Beckstead // In: "Solid Propellant Chemistry, Combustion, and Motor Interior Ballistics. – Eds. V. Yang, T.B. Brill, Wu-Zhen Ren. - Vol. 185. - Progress In Astronautics and Aeronautics, Paul Zarchan, Editor-in-Chif, Published by the American Institute of Aeronautics and Astronautics, Inc., 2000. - P. 270.

21) Fetherolf, B.L. Physical and Chemical Processing Governing the CO₂ Laser-Induced Deflagration of Ammonium Dinitramide (ADN) / B.L. Fetherolf, T.A. Litzinger // Proceeding of the 29th JANNAF Combustion Meeting, CPIA PUBL., 1992. - P. 329-338.

22) Fetherolf, B.L. CO₂ Laser-Induced Combustion of Ammonium Dinitramide (ADN) / B.L. Fetherolf, T.A. Litzinger // Combustion Flame. – 1998. – Vol. 114. - P. 515-530.

23) Brill, T.B. Surface Pyrolysis Phenomena and Flame Diagnostics by FTIR Spectroscopy / T.B. Brill
// In: Non-Intrusive Combustion Diagnostics. – Ed. K.K. Kuo, T.P. Parr. - Begell House, N.Y, 1994. P. 191-208.

24) Sinditskii, V.P. Combustion of Ammonium Dinitramide, Part 2: Combustion Mechanism / V.P. Sinditskii, V.Y. Egorshev, A.I. Levshenkov, V.V. Serushkin // Journal of Propulsion and Power. – 2006. - Vol. 22, Is. 4. - P. 777-785.

25) Fujisato, K. Role of additives in the combustion of ammonium dinitramide / K. Fujisato , H. Habu, A. Miyake, K. Hori, A.B. Vorozhtsov // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 2014. - Vol. 39, Is.4. – P. 518-525.

26) Sinditskii, V.P. Combustion of Ammonium Dinitramide, Part 1: Burning Behavior / V.P. Sinditskii, V.Y. Egorshev, A.I. Levshenkov, V.V. Serushkin // Journal of Propulsion and Power. – 2006. - Vol. 22, No. 4. - P. 769-776.

27) Weiser, V. Burning Behavior of ADN Formulations / V. Weiser, N. Eisenreich, A. Baier, W. Eckl // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 1999. - Vol. 24, No. 3. - P. 163-167

28) Parr, T. Solid Propellant Flame Chemistry and Structure / T. Parr and D. Hanson-Parr // In: Non-Intrusive Combustion Diagnostics. – Eds. K.K. Kuo, T.P.Parr. - New York, Wallingford (UK): Begell House, Inc. - 1994. - P. 571-599.

29) Kelzenberg, S. Burning Mechanisms of New Energetic Compounds / S. Kelzenberg, V. Weiser, N. Eisenreich, A. Baier, W. Eckl // Energetic Materials/Modeling of Phenomena, Experimental Characterization, Environmental Engineering, Proceedings of 30th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Federal Republic of Germany. - 1999. - P. 14.1-14.12

30) Chan, M.L. Advances in Solid Propellant Formulations / M.L. Chan, R. Reed, D.A. Ciaramitaro //
In: Solid Propellant Chemistry, Combustion, and Motor Interior Ballistics. –Eds. V. Yang, T.B. Brill,
W.-Z. Ren. - Vol. 185. - Progress in Astronautics and Aeronautics, AIAA, Reston, VA. – 2000. - P. 185-206.

31) Рамасвами, А.Л. Исследование горения энергетических материалов на топливных составах, содержащих гранулированный АДНА / А.Л. Рамасвами // Физика горения и взрыва. – 2000. - Т.
36, №1. - С. 131-137.

32) Chan, M.L. Properties of ADN Propellants / M.L. Chan, R. Reed, A. Turner, A. Atwood, P. Curran // Proceedings of the 5-th International Symposium on Special Topics in Chemical Propulsion, Combustion of Energetic Materials, Stresa. - 2000. - P. 492-501.

33) Parr, T. Solid Propellant Diffusion Flame Structure / T. Parr, D.M. Hanson-Parr // Proceedings of the Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh. - 1996. - P. 1981-1987.

34) Sinditskii, V.P. Combustion Peculiarities of ADN and ADN-based Mixtures / V.P. Sinditskii, A.E. Fogelzang, V.Y. Egorshev, et al. // Proceedings of the 5-th International Symposium on Special Topics in Chemical Propulsion, Combustion of Energetic Materials, Stresa – 2000. - P. 502-512.

35) Коробейничев О.П. Исследование химической структуры пламени октогена / О.П.
Коробейничев, Л.В. Куйбида, В.Ж. Мадирбаев // Физика горения и взрыва. - 1984. - Т. 20, №3. - С. 43-46.

36) Куйбида, Л.В. Исследование структуры пламени нитраминов методом зондовой массспектрометрии с молекулярным пучком: дис. ...канд. физ. – мат. наук: 01.04.17 / Куйбида Леонид Васильевич. – Новосибирск. - 1988.

37) Korobeinichev, O.P. Study of Solid Propellant Flame Structure by Mass-Spectrometric Sampling / O.P. Korobeinichev, L.V. Kuibida, A.A. Paletsky, A.A. Chernov // Combustion, Science and Technology. - 1996. - V. 113-114. - P. 557-571.

38) Zenin, A.A. HMX and RDX: Combustion Mechanism and Influence on Modern Double-Base Propellant Combustion / A.A. Zenin // Journal of Propulsion and Power. - 1995. - Vol. 11, No. 4. - P. 752-758.

39) Зенин, А.А. Характеристики волн горения октогена при различных давлениях и начальных температурах / А.А. Зенин, В.М. Пучков, С.В. Финяков // Физика горения и взрыва. - 1998. - Т.
34, №2. - С. 59-66.

40) Zenin, A. Characteristics of Octogen and Hexogen Combustion: A Comparison / A. Zenin, S. Finjakov // Proceedings of the 37th International Annual Conference of ICT, Fraunhofer Institut Chemische Technologie, Karlsruhe. - 2006. - P. 118.1-118.18.

41) Kubota, N. Combustion Mechanism of HMX / N. Kubota, S. Sakamoto // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. - 1989. - V.14, No.1. - P. 6-11.

42) Sinditskii, V.P. Study on Combustion of New Energetic Nitramines / V.P. Sinditskii, V.Y. Egorshev, M.V. Berezin // Proceedings of 32th International Annual Conference of ICT, Fraunhofer Institut Chemische Technologie, Karlsruhe, Germany. - 2001. - P. 59.1-59.13.

43) Parr, T.P. Solid Propellant Flame Structure / T.P. Parr, D.M. Hanson-Parr // Symposium Proceedings of Materials Research Society. - V. 418. - Pittsburgh, Pennsylvania. - 1996. - P. 207-219.

44) Tang C.-J. A Study of the Gas-Phase Chemical Structure During CO₂ Laser Assisted Combustion of HMX / C.-J. Tang, Y.J. Lee, G. Kudva, T.A. Litzinger // Combustion and Flame. - 1999. - Vol. 117, No. 1-2. - P. 170-188.

45) Parr, T. Solid Propellant Flame Chemistry and Structure / T. Parr, D. Hanson-Parr // Non-Intrusive Combustion Diagnostics. - Eds. K.K. Kuo, T.P. Parr. - Begell House, Inc., New York, Wallingford (UK). - 1994. - P. 571-599.

46) Parr, T. Optical Spectroscopic Measurements of Energetic Material Flame Structure / T. Parr, D. Hanson-Parr // Overviews of Recent Research on Energetic Materials, Advanced Series in Physical Chemistry. - V. 16. - Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. - 2005. - Chapter 4.

47) Lengelle, G. Physico-Chemical Mechanisms Of Solid Propellant Combustion / G. Lengelle, J. Duterque, J.F. Trubert // Solid Propellant Chemistry, Combustion, and Motor Interior Ballistics. Eds. V. Yang, T.B. Brill, W.-Z. Ren. – 2000. - V. 185. - Progress in Astronautics and Aeronautics, AIAA, Reston, VA - P. 287-332.

48) Mitani, T. A Model for the Deflagration of Nitramines / T. Mitani, F.A. Williams // The 21th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA. - 1986. - P. 1965-1974.

49) Davidson, J.E. A Three-Phase Model of HMX Combustion / J.E. Davidson, M.W. Beckstead // The 26th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA. - 1996.
- P. 1989-1996.

50) Симоненко, В.Н. Особенности горения нитраминов при атмосферном давлении / В.Н.
Симоненко, А.Б. Кискин, В.Е. Зарко, А.Г. Свит // Физика горения и взрыва. - 1997. - Т. 33, № 6.
- С. 68-71.

51) Simonenko, V.N. Characterization of self-sustain combustion of cyclic nitramines / V.N. Simonenko, V.E. Zarko, A.B. Kiskin // Proceedings of 29th International Annual Conference of ICT. Fraunhofer Institut Chemische Technologie, Karlsruhe, Germany. - 1998. - P.169.1-169.14.

52) Синдицкий В.П. Механизм горения октогена в широком интервале давлений / В.П. Синдицкий, В.Ю. Егоршев, М.В. Березин, В.В. Серушкин // Физика горения и взрыва. – 2009. - Т.45, №4. – 2009. - С. 128-146.

53) Boggs, T.L. The Thermal Behavior of Cyclotrimethylenetrinitrate (RDX) and Cyclotetramethylenetetranitrmine (HMX) / Boggs T.L.// Fundamentals of Solid-Propellant
Combustion. –Eds. K.K. Kuo, M. Summerfield. - Progress in Astronautics and Aeronautics. - V. 90. - New York: Acad. Press. - 1984. - P.121-175.

54) The Fundamental Study of HMX Composite Propellant and Its Practical Application : Technical Report of National Aerospace Laboratory. TR-875. / HMX Propellant Research Group. - National Aerospace Laboratory. - 1985.

55) Brill, T.B. Pyrolysis of Energetic Materials in Inert vs. Reactive Atmospheres / Brill T.B., Hiyoshi R.I. // Proceedings of 32nd International Annual Conference of ICT, Fraunhofer Institut Chemische Technologie, Karlsruhe, Germany. - 2001. - P. 14.1-14.12.

56) Brill, T.B. Connecting Molecular Properties to Decomposition, Combustion and Explosion Trends / T.B. Brill // Overviews of Recent Research on Energetic Materials, Advanced Series in Physical Chemistry. - V.16. - Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2005. - Chapter 1.

57) Bernecker R.R. On the Products Formed in the Combustion of Explosives. Freeze-out the Water-Gas Reaction / R.R. Bernecker, L.C. Smith // The Journal of Physical Chemistry. - 1967. - V. 71, No. 8.- P. 2381-2390.

58) Зенин А.А. Исследование механизма горения гексогена и октогена различными экспериментальными методиками / А.А. Зенин, С.В. Финяков // Физика горения и взрыва. – 2009. - Т.45, №5. - С. 60-81.

59) Палецкий А.А. Структура пламени октогена при горении в воздухе при давлении 1 атм / А.А. Палецкий, Е.Н. Волков, О.П. Коробейничев // Физика горения и взрыва. – 2008. - Т. 44, №6. - С. 26-43.

60) Коробейничев, О.П. Масс-спектрометрическое зондовое исследование структуры пламени и кинетики химических реакций в пламенах / О.П. Коробейничев, Л.В. Куйбида, В.Н. Орлов, А.Г. Терещенко, К.П. Куценогий, Р.В. Мавлиев, Н.Е. Ермолин, В.М. Фомин, И.Д. Емельянов // Масс-спектрометрия и химическая кинетика. - Ред. В.Л. Тальрозе - Наука, Москва, 1985. - С. 73-93.

61) Lee, Y.J. A Study of the Chemical and Physical Processes Governing CO₂ Laser-Induced Pyrolysis and Combustion of RDX / Y.J. Lee, C.-J. Tang, T.A. Litzinger // Combustion and Flame. - 1999. - V. 117. - P. 600-628.

62) Homan, B.E. Absorption Diagnostics and Modeling Investigations of RDX Flame Structure / B.E. Homan, M.S. Miller, J.A. Vanderhoff // Combustion and Flame. - 2000. - V. 120. - P. 301-317.

63) Ben-Reuven, M. Nitramine Flame Chemistry and Deflagration Interpreted in Terms of Flame Model / M. Ben-Reuven, L.H. Caveny // AIAA Journal. - 1981. - V. 19, No. 10. - P. 1276-1285.

64) Ермолин, Н.Е. Исследование кинетики и механизма химических реакций в пламени гексогена / Н.Е. Ермолин, О.П. Коробейничев, Л.В. Куйбида, В.М. Фомин // Физика горения и взрыва. - 1986. - Т. 22, №5. - С. 54-64.

65) Ермолин, Н.Е. Анализ химических процессов в пламени гексогена / Н.Е. Ермолин, О.П. Коробейничев, Л.В. Куйбида, В.М. Фомин // Физика горения и взрыва. - 1988. - Т. 24, №4. - С. 21-29.

66) Liau, Y.-C. Analysis of RDX Monopropellant Combustion with Two-Phase Subsurface Reactions
/ Y.-C. Liau, V. Yang // Journal of Propulsion and Power. - 1995. - V. 11, No. 4. - P. 729-739.

67) Cor, J.J. Structure and Chemical Kinetics of Flames Supported by Solid Propellant Combustion / J.J. Cor, M.C. Branch // Journal of Propulsion and Power. - 1995. - V. 11, No. 4. - P. 704-716.

68) Prasad, K. An Eigenvalue Method for Computing the Burning Rates of RDX Propellants / K.
Prasad, R.A. Yetter, M.D. Smooke // Combustion, Science and Technology. - 1997. - V. 124. - P. 35-82.

69) Parr, T. Optical Diagnostics of Solid-Propellant Flame Structure / T. Parr, D. Hanson-Parr // Solid Propellant Chemistry, Combustion, and Motor Interior Ballistics. - Eds. V. Yang, T.B. Brill, and W.-Z. Ren. –V.185. - AIAA, Reston, VA.: Progress in Astronautics and Aeronautics, 2000. - P. 381-411

70) Hanson-Parr, D. RDX Flame Structure / D. Hanson-Parr, T. Parr // The 25th Symposium (International) on Combustion. – Pittsburgh, PA.: The Combustion Institute, 1994. - P. 1635-1643.

71) Glotov, O.G. Burning of Single Crystals and Pressed Tablets of RDX / O.G. Glotov, V.V. Karasev, V.E. Zarko, A.G. Svit // Proceedings of the 34th International Annual Conference of ICT. - Karlsruhe: Fraunhofer Institut Chemische Technologie, 2003. - P. 47.1-47.15.

72) Aleksandrov, V.V. Mechanism of Catalytic Additive Effects on Diethylnitramine Dinitrate Combustion Rates / V.V. Aleksandrov, R.K. Tukhtaev, V.V. Boldyrev, A.V. Boldyreva // Combustion and Flame. - 1979. - V. 35, No.1. - P. 1-15.

73) Fogelzang, A.E. «Flame», Combustion of Explosives and Propellants Database Version 2.43. /A.E. Fogelzang. - Moscow: Mendeleev Chemical Technology University, 1995.

74) Schedlbauer F. LOVA Gun Propellants with GAP Binder / F. Schedlbauer // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 1992. - Vol. 17. - P. 164-171

75) Kubota, N. Burning Rate Catalysis of Azide/Nitramine Propellants / N. Kubota, T. Sonobe // Proceedings of Twenty-third Symposium (International) on Combustion. - Pittsburgh, PA: Combustion Inst., 1990. - P. 1331-1337.

76) Zenin, A.A. Physics of Combustion of Energetic Binder-Nitramine Mixtures / A.A. Zenin, S.V.
Finjakov // Proceedings of the 33rd International Annual Conference of ICT. – Karlsruhe: Fraunhofer
Institut Chemische Technologie, 2002. - P. 6.1-6.14.

77) Zenin, A.A. Physics of Combustion of Energetic HTPB/Nitramine Compositions / A.A. Zenin,
S.V. Finjakov // Proceedings of the 32nd International Annual Conference of ICT. – Karlsruhe:
Fraunhofer Institut Chemische Technologie, 2001. - P. 8.1-8.24.

78) Litzinger, T.A. Experimental Studies of Nitramine/Azide Propellant Combustion / T.A. Litzinger,
Y. Lee, C-J. Tang // Solid Propellant Chemistry, Combustion, and Motor Interior Ballistics. – Eds. V.
Yang, T.B. Brill, and W.-Z. Ren. - Vol. 185. - AIAA, Reston, VA: Progress in Astronautics and
Aeronautics, 2000. - P. 355-379.

79) Brill T.B. Chemical Speciation and Dynamics in the Surface Combustion Zone of Energetic Materials / T.B. Brill, M.C. Beckstead, J.E. Flanagan, M.C. Lin, T.A. Litzinger, R.H.W. Waesche, C.A. Wight // Journal of Propulsion and Power. – 2002. - Vol. 18, No. 4. - P. 824-834.

80) Ермолин Н.Е. Механизм и кинетика химического разложения циклических нитраминов /
Н.Е. Ермолин, В.Е. Зарко // Физика горения и взрыва. – 1997. - Т.33, №3. – С. 10-31.

81) Brill T.B. Thermal Decomposition of Energetic Materials 58. Chemistry of Ammonium Nitrate and Ammonium Dinitramid Near the Burning Surface Temperature / T.B. Brill, P.J. Brush, D.G. Patil // Combustion and Flame. – 1993. – Vol. 92. – P. 178-186.

82) Vyazovkin S. Ammonium Dinitramide: Kinetics and Mechanisms of Thermal Decomposition / S.
Vyazovkin, C.A. Wight // J. Phys. Chem. A. – 1997. - Vol. 101. P. 5653-5658.

83) Löbbecke, S. Thermal Analysys of Ammonium Dinitramide Decomposition / S. Löbbecke, H.H. Krause, A. Pfeil // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 1997. - Vol. 22.- P. 184-188.

84) Langelet, A. ADN: A new and promising oxidizer for solid propellants. / A. Langelet, N. Wingborg, H. Ostmark // In: "Challenges in Propellants and Combustion. /100 years after Nobel/" – Ed. Kenneth K. Kuo; New York, Wallingford (U.K.): Begell House Inc., 1997. - P.14.

85) Oxley J.C. Thermal Decomposition Studies on Ammonium Dinitramide (ADN) and 15N & 2H
Isotopomers / J.C. Oxley, J.L. Smith, W. Zheng, E. Rogers, M.D. Coburn // J. Phys. Chem. A. – 1997.
Vol. 101. - P. 5646-5652.

86) Павлов А.Н. Термическое разложение аммоний динитрамида и механизм аномального распада солей динитрамида / А.Н. Павлов, В.Н. Гребенников, Л.Д. Назина, Г.М. Назин, Г.Б. Манелис // Известия Академии наук. Серия химическая. – 1999. - №1. - С. 50-54.

87) Mebel A.M. Theoretical Study of the Gas-Phase Structure, Thermochemistry, and Decomposition Mechanism of NH₄NO₂ and NH₄N(NO₂)₂ // A.M. Mebel, M.C. Lin, K. Morokuma, C.F. Melius // J. Phys. Chem. – 1995. – Vol. 99, No 18. - P. 6842-6848.

88) Park, J. Thermal Decomposition of Gaseous Ammonium Dinitramide at Low Pressure: Kinetic Modelling of Product formation with *ab initio* MO/cVRRCM Calculations / J. Park, D. Chakraborty, M.C. Lin // Twenty-Seventh Symposium on Combustion. – 1998. - P. 2351-2357.

89) Rossi M.J. The Thermal Decomposition of the New Energetic Material Ammoniumdinitramide (NH₄N(NO₂)₂) in Relation to Nitramide (NH₂NO₂) and NH₄NO₃ / M.J. Rossi, J.C. Bottaro, D.F. Mc.Millen // Inter. J. of Chemical Kinetics. – 1993. - Vol. 25. - P. 549-570.

90) Шмаков А. Г. Исследование кинетики и механизма термического разложения динитрамида аммония и полиглицидилазида методом динамической масс-спектрометрии: дис. ... канд. хим. наук: 01.04.17 / Шмаков Андрей Геннадьевич. - Новосибирск, 2001.

91) Persenaire, O. Mechanisms and Kinetics of Thermal Degradation of Poly(E-caprolactone) / Olivier
Persenaire, Michael Alexandre, Philippe Degee, and Philippe Dubois // Biomacromolecules. – 2001.
Vol. 2. - P. 288-294.

92) Unger, M. Molecular Weight Dependence of the Thermal Degradation of Poly(e-caprolactone): A Thermogravimetric Differential Thermal Fourier Transform Infrared Spectroscopy Study // M. Unger, C. Vogel, and H.W. Siesler. // Applied Spectroscopy. – 2010. - Vol. 64, Is. 7. - P. 805-809.

93) Kimura, J. Thermal Decomposition Process of HMX / J. Kimura, N. Kubota // Propellants and Explosives. – 1980. - Vol. 5, No. 1. - P. 1–8.

94) Cosgrove, J. D. The Thermal Decomposition 1,3,5-Trinitro Hexahydro 1,3,5-Triazine (RDX)— Part I: The Products and Physical Parameters / J. D. Cosgrove, A.J. Owen // Combustion and Flame. – 1974. - Vol. 22, No. 1. - P. 13–18.

95) Cosgrove, J. D. The Thermal Decomposition of 1,3,5-Trinitro Hexahydro 1,3,5-Triazine (RDX)— Part II: The Effects of the Products / J. D. Cosgrove, A.J. Owen // Combustion and Flame. – 1974. -Vol. 22, No. 1. – P. 19–22.

96) Boggs, T.L. The Thermal Behavior of Cyclotrimethylenetrinitramine (RDX) and Cyclotetramethylenetetranitramine (HMX) / T.L. Boggs // In: Fundamentals of Solid Propellant Combustion. - New York: AIAA, 1984. - P. 121–175.

97) Fifer, R.A. Chemistry of Nitrate Ester and Nitramine Propellants / R.A. Fifer // Fundamentals of Solid Propellant Combustion. - New York: AIAA, 1984. - P. 177–237.

98) Behrens, R., Jr. Thermal Decomposition of Energetic Materials: Temporal Behaviors of the Rates of Formation of the Gaseous Pyrolysis Products from Condensed-Phase Decomposition of Octahydro–1,3,5,7–tetranitro–1,3,5,7–tetrazocine / R. Behrens Jr. // Journal of Physical Chemistry. – 1990. - Vol. 94, No. 17. – P. 6706–6718.

99) Behrens, R., Jr. Thermal Decomposition of Energetic Materials. 2. Deuterium Isotope Effects and Isotopic Scrambling in Condensed-Phase Decomposition of Octahydro–1,3,5,7–tetranitro–1,3,5,7–tetrazocine / R. Behrens Jr., S. Bulusu // Journal of Physical Chemistry. – 1991. - Vol.95, No. 15. – P. 5838–5845.

100) Behrens Jr., R. Thermal Decomposition of Energetic Materials. 3. Temporal Behaviors of the Rates of Formation of the Gaseous Pyrolysis Products from Condensed-Phase Decomposition of 1,3,5–Trinitrohexahydro–s–triazine / R. Behrens Jr., S. Bulusu // Journal of Physical Chemistry. – 1992. - Vol. 96, No. 22. – P. 8877–8891.

101) Behrens Jr., R. New Simultaneous Thermogravimetry and Modulated Molecular Beam Mass Spectrometry Apparatus for Quantitative Thermal Decomposition Studies / R. Behrens Jr. // Review of Scientific Instruments. – 1987. - Vol. 58, No. 3. – P. 451–461

102) Behrens Jr., R. Thermal Decomposition of HMX: Low Temperature Reaction Kinetics and their use for Assessing Response in Abnormal Thermal Environments and Implications for Long-Term Aging / R. Behrens Jr., S. Bulusu // Materials Research Society Symposium Proceedings. - Vol. 418. - Pittsburgh, PA: Materials Research Society, 1996. - P. 119–126.

103) Botcher, T. R. Transient Thin Film Laser Pyrolysis of RDX / T.R. Botcher, C.A. Wight // Journal of Physical Chemistry. – 1993. - Vol.97, No. 36. – P. 9149–9153.

104) Botcher, T.R. Explosive Thermal Decomposition Mechanism of RDX / T.R. Botcher, C.A. Wight // Journal of Physical Chemistry. – 1994. - Vol. 98, No. 26. P. 5441–5444.

105) Krause, H.H. High Rate Decomposition of Cyclotrimethylenetrinitramine (RDX) / H.H. Krause,
N. Eisenreich, A. Pfeil // Propellants, Explosive, Pyrotechnics. – 1992. – V. 17. - P. 179-181.

106) Thynell, S.T. Condensed-Phase Kinetics of Cyclotrimethylenetrinitramine by Modeling the T-Jump/Infrared Spectroscopy Experiment / S.T. Thynell, P.E. Gongwer, T.B. Brill // Journal of Propulsion and Power. – 1996. - Vol. 12, No. 6. – P. 933–939.

107) Brill, T.B. T-Jump/FTIR Spectroscopy: A New Entry into the Rapid Pyrolysis of Solids and Liquids / T.B. Brill, P.J. Brush, K.J. James, J.E. Shepherd, K.J. Pfeiffer // Applied Spectroscopy. – 1992. - Vol. 46, No. 6. - P. 900–911.

108) Roos, B.D. Thermal Decomposition of Energetic Materials 75. T-Jump/Raman Spectroscopy and its Application to High-Nitrogen Compounds / B.D. Roos, T.B. Brill // Applied Spectroscopy. – 2000.
Vol. 54, No. 7. – P. 1019–1026.

109) Brill, T.B. Multiphase Chemistry Considerations at the Surface of Burning Nitramine Monopropellants / T.B. Brill // Journal of Propulsion and Power. – 1995. - Vol. 11, No. 4. – P. 740-751.

110) Kee, R.J. Fortran Program for Modeling Steady Laminar One-dimensional Premixed Flames. /R.J. Kee, J.F. Grcar, M.D. Smooke, J.A. Miller // Sandia Rept. SAND85-8240, Livermore, CA, 1989.

111) Ермолин, Н.Е. Численное моделирование химических процессов в пламенах газофазных и конденсированных систем: дис. ... док. физ.-мат. наук: 01.02.05 / Ермолин Николай Егорович. – Новосибирск, 2007.

112) Velardez, G.F. Molecular Dynamics Study of Melting and Liquid Properties of Ammonium Dinitramide / G.F. Velardez, S. Alavi, D.L. Thompson // J. Chem. Phys. – 2003. – V.119. – P. 6698-6708.

113) Rahm M. Dinitraminic acid (HDN) Isomerization and Self-Decomposition Revisited / M. Rahm,
T. Brinck // Chem. Phys. - 2008. - V. 348. - P. 53-60.

114) Green Energetic Materials, First Edition. / Ed. T. Brinck. - John Wiley & Sons, Ltd., 2014.

115) Kuklja, M.M. Quantum-Chemical Modeling of Energetic Materials: Chemical Reactions Triggered by Defects, Deformations, and Electronic Excitations / Maija M. Kuklja // In: Advances in Quantum Chemistry. - Vol. 69. - Elsevier Inc., 2014. - P. 71-133.

116) Ермолин, Н.Е. Моделирование процесса пиролиза продуктов сублимации динитрамида аммония в условиях низких давлений / Н.Е. Ермолин // Физика горения и взрыва. – 2004. - Т. 40 №1. – С. 103-121

117) Ермолин Н.Е. О механизме тепловыделения в пламени динитрамида аммония / Н.Е.
 Ермолин // Физика горения и взрыва. – 2007. - Т.43, №5. – С. 64-76.

118) Korobeinichev, O.P. Modeling the chemical reactions of ADN in a flame / O.P. Korobeinichev,
T.A. Bolshova, A.A.Paletsky // Combustion and Flame. – 2001. - V. 126. - P. 1516–1523

119) Korobeinichev, O.P. Development and application of molecular beam mass-spectrometry to the study ADN combustion chemistry / O.P. Korobeinichev, L.V. Kuibida, A.A. Paletstky, A.G. Shmakov // J Propulsion Power. – 1998. - Vol. 14 №6. P. 991–1000.

120) Melius, C.F. Thermochemical Modeling: II. Application to Ignition and Combustion of Energetic Materials // Chemistry and Physics of Molecular Processes in Energetic Materials. – Ed. S. Bulusu, Boston: Kluwer, 1990. - P. 51-78.

121) Davidson, J.E. Improvements to Steady-State Combustion Modeling of Cyclotrimethylenetrinitramine / J.E. Davidson, M.W. Beckstead // Journal of Propulsion and Power. - 1997. - V. 13, No. 3. - P. 375-383.

122) Thynell S., Gongwer P.E., Brill T.B. // Proc. 31st JANNAF Combustion Meeting, Vol. 2, Chemical Propulsion Information Agency, 1994. P. 221.

123) Miller, M.S. Energetic Material Combustion Modeling with Elementary Gas-Phase Reactions: A Practical Approach / M.S. Miller, W.R. Anderson // Solid Propellant Chemistry, Combustion and Motor Interior Ballistics. - V. 185. - Reston (USA): AIAA, 2000. - P. 501.

124) Anderson, W.R. Comparison of gas-phase mechanisms applied to RDX combustion model / W.R. Anderson, C.B. Conner // Proceedings of the Combustion Institute. – 2009. – Vol. 32. – P. 2123–2130

125) Prasad, K. An Eigenvalue Method for Computing the Burning Rates of HMX Propellants / K. Prasad, R. A. Yetter, M.D. Smooke // Combustion and Flame. – 1998. - Vol. 115. P. 406-416.

126) Eltenton, G.C. The study of reaction intermediates by means of a mass spectrometer / G.C. Eltenton // J. Chem. Phys. – 1947. - Vol. 15, №7. - P. 455-481.

127) Hastie, J.W. Sampling reactive species from flames by mass spectrometry / J.W. Hastie // Intern.
J. Mass Spectrometry and Ion Physics. – 1975. - Vol.16, №1. - P. 89-100.

128) Dayton, D.C. Flame Structure Study of Lean H2/N2O/Ar Flame Employing Molecular Beam Mass Spectrometry and Modeling / D.C. Dayton, C.M. Faust, W.R. Anderson, R.C. Sausa // Combustion and Flame. – 1995. - Vol.99, №2. P. 323-330.

129) Vandooren, J. Comparison of the Structure of Stoichiometric CH4-N2O-Ar and CH4-O2-Ar Flames by Molecular Beam Sampling and Mass Spectrometric Analysis // J. Vandooren, M.C. Branch, P.J. Van Tigglen // Combustion and Flame. – 1992. - Vol. 90, №3-4. - 247-258

130) Fristrom, R.M. Flame Structure and Processes / New York: Oxford University Press, 1995.

131) Fristrom, R.M. Flame structure studies: past, present and future / R.M. Fristrom // Pure and Appl. Chemistry. – 1990. - Vol. 62, №5. – P. 839-849.

132) Yang, X. Kinetic studies of methyl acetate pyrolysis and oxidation in a flow reactor and a lowpressure flat flame using molecular-beam mass spectrometry / X. Yang, D. Felsmann, N. Kurimoto, J. Krüger, T. Wada, T. Tan, E.A. Carter, K. Kohse-Höinghaus, Y. Ju // Proceedings of the Combustion Institute. – 2015. - Vol.35, №1. - P. 491-498.

133) Li, W. Multiple benzene-formation paths in a fuel-rich cyclohexane flame / W. Li, M.E. Law, P.R. Westmoreland, T. Kasper, N. Hansen, K. Kohse-Höinghaus // Combustion and Flame. – 2011. - Vol. 158, Is.11. – P. 2077-2089.

134) Вестмореланд, Ф.Р. Изучение структуры пламени методом молекулярно-пучковой массспектрометрии с применением ионизации электронным ударом и фотонной ионизации синхротронным излучением / Φ. Р. Вестмореланд, М. Е. Ло, Т. А. Кул, Цз. Ван, Э. Макилрой, К. А. Таатьес, Н. Хансен // Физика горения и взрыва. – 2006. - Т. 42, №6. – Р. 58-63

135) Хансен, Н. Исследование путей образования ароматических соединений в лабораторных модельных пламенах алифатических углеводородов / Н. Хансен, Д.А. Миллер, С.Д. Клиппенстейн, Ф.Р. Вестморлэнд, К. Косе-хлингхаус // Физика горения и взрыва. – 2012. - Т.48, №5. – С. 17-26.

136) Korobeinichev, O.P. A study of Condensed System Flame Structure / O.P. Korobeinichev // Pure and Appl. Chem. – 1993. - Vol. 65, №2. - P. 269-276.

137) Коробейничев, О.П. Обоснование метода масс-спектрометрического зондирования пламен конденсированных систем с узкими зонами горения / О.П. Коробейничев, А.Г. Терещенко, И.Д. Емельянов, Л.В. Куйбида, Р.А. Мавлиев, К.П. Куценогий, А.Л. Рудницкий, С.Ю. Федоров, Н.Е. Ермолин, В.М. Фомин // Препринт №14. - Новосибирск: ИХКиГ, ИТПМ, НГУ, 1985. – 37 с.

138) Stepowski, D. The Use of Laser-Induced Fluorescence of OH to Study the Perturbation of the Flame by a Probe / D. Stepowski, D. Puechberty, M.J. Cottereau // 18th Symposium on Combustion. – 1981. – Vol.18. – P. 1567-1573.

139) Cattolica, R.J. Concentrations in an Atmospheric Methane-Air Flame from Molecular Beam Mass Spectrometry and Laser Absorption Spectroscopy / R.J. Cattolica, S. Yoon, E.L. Knuth // Comb. Sci. Tech. – 1982. - Vol.28. - P. 225.

140) Smith, O.I. An Experimental Study of Probe Distortion to the Structure of One-Dimensional Flames / O.I. Smith, D.W. Chandler // Combustion and Flame. – 1986. - Vol.63, №1,2. – P. 19-29.

141) Yi, A.C. Probe-Induced Concentration Distortion in Molecular-Beam Mass-Spectrometer Sampling / A.C. Yi, E.L. Knuth // Combustion and Flame. – 1986.- Vol. 63, №3. - P. 369-379.

142) Дубинин, В.В. О корректности зондового отбора проб в пламенах / В.В. Дубинин, Б.Я. Колесников, Г.И. Ксандопуло // Физика горения и взрыва. – 1977. - Т.13, №6. - С. 920-924.

143) Коробейничев, О.П. К обоснованию зондового масс-спектрометрического метода исследования структуры пламен с узкими зонами горения / О.П. Коробейничев, А.Г. Терещенко, И.Д. Емельянов, А.Л. Рудницкий, С.Ю. Федоров, Л.В. Куйбида, В.В. Лотов // Физика горения и взрыва. – 1985. - Т.21, №5. С. 22-28.

144) Skovorodko, P.A. Experimental and numerical study of probe-induced perturbations of the flame structure / P.A. Skovorodko, A.G. Tereshchenko, O.P. Korobeinichev, D.A. Knyazkov and A.G. Shmakov // Combustion Theory and Modelling. – 2013. - Vol. 17, No.1. - P. 1–24

145) Коробейничев, О.П. Изучение структуры ламинарного пламени предварительно перемешанной смеси H2/O2/Ar при низком давлении / О.П. Коробейничев, В.М. Шварцберг, С.Б. Ильин, А.А. Чернов, Т.А. Большова // Физика горения и взрыва. – 1999. – Т. 35 No 3. - С. 29–34.

146) Gerasimov, I.E. Structure of atmospheric-pressure fuel-rich premixed ethylene flame with and without ethanol / I.E. Gerasimov, D.A. Knyazkov, S.A. Yakimov, T.A. Bolshova, A.G. Shmakov, and O.P. Korobeinichev // Combustion and Flame. – 2012. – Vol. 159. - P. 1840–1850.

147) Hartlieb, A.T. Effect of a Sampling Quartz Nozzle on the Flame Structure of a Fuel-Rich Low Pressure Propane Flame / A.T. Hartlieb, B. Atakan, K. Kohse-Hoingaus // Combustion and Flame. - Vol.121, №4. - P. 610-624.

148) Эдвардс, Т. Изучение химии горения твердых ракетных топлив при высоких давлениях с помощью эмиссионной спектроскопии / Т. Эдвардс, Д.П. Уивер, Д.Х. Кэмпбелл, С. Халсизер // Журнал Аэрокосмическая техника. – 1987. - №4. – С. 87-95.

149) Stufflebeam, J.H. CARS Diagnostics of Propellant Combustion at Elevated Pressure // J.H. Stufflebeam, A.C. Eckbreth // Comb. Sci and Tech. – 1989. - Vol. 66. - P. 163-179.

150) Коробейничев, О.П. Автоматизированный масс-спектрометрический комплекс для исследования структуры пламен и проведения термического анализа / О.П. Коробейничев, Л.В. Куйбида, И.Н. Сковородин, С.В. Полозов, В.И. Мальцев, А.Г. Воробьева, Л.М. Левина // Препринт №11. – Новосибирск: ИХКиГ СО АН СССР, СКБ НП СО АН СССР, НГУ, 1981.

151) Палецкий, А.А. Исследование структуры H₂/O₂/Ar пламени при давлении 10 атм методом зондовой молекулярно-пучковой масс-спектрометрии / А.А. Палецкий, Л.В. Куйбида, Т.А. Большова, О.П. Коробейничев, Р.М. Фристром // Физика горения и взрыва. – 1996. - Т.32, №3. - С. 3-10.

152) Biordi, J.C. Molecular beam mass spectrometry applied to determining the kinetics of reactions in flames.
I. Empirical characterization of flame perturbation by molecular beam sampling probes / J.C. Biordi, C.P. Lazarra, J.F. Papp // Combustion and Flame. – 1974. - V.23, №1. – P. 73-82.

153) Коробейничев, О.П. Автоматизированный времяпролётный масс-спектрометр с молекулярно-пучковым отбором пробы / О.П. Коробейничев, Л.В. Куйбида, М.Г. Марасанов, С.В. Полозов, В.Б. Быстренко // ПТЭ. – 1987. - №2. – С. 154-156.

154) Карякин, Ю.В. Чистые химические вещества / Карякин Ю.В., Ангелов И.И. – Москва: Химия, 1974. - С. 23, 21, 163.

155) Behrens Jr., R. Identification of Octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX) Pyrolysis Products by Simultaneous Thermogravimetric Modulated Beam Mass Spectrometry and Time-of-Flight Velocity-Spectra Measurements / R. Behrens Jr. // International Journal of Chemical Kinetics. -1990. - V. 22. - P. 135-157.

156) Степанов, В.Р. Масс-спектрометрическое исследование элементарных стадий термического разложения циклических нитраминов / В.Р. Степанов, А.А. Федотов, А.Н. Павлов, Г.М. Назин // Химическая физика процессов горения и взрыва. IX Симпозиум по горению и взрыву. – 1989. - С. 100-103.

157) NIST Chemistry WebBook / режим доступа: http://webbook.nist.gov/chemistry/.

158) Volk, F. Mass Spectrometric Investigation of Explosives / F. Volk, H. Schubert // Explosivstoffe.
- 1968. - No.1. - P. 2-10.

159) Зенин, А.А. Экспериментальное исследование механизма горения ТРТ и течения продуктов их сгорания: дис. ... док. физ.-мат. наук: 01.04.17 / Зенин Анатолий Афанасьевич. - Москва, 1976.

160) Терещенко, А.Г. Возмущения структуры пламени вызываемые термопарой. 1. Эксперимент / А.Г. Терещенко, Д.А. Князьков, П.А. Сковородко, А.А. Палецкий, О.П. Коробейничев // Физика горения и взрыва. – 2011. - Т.47, № 4. - С. 34-45.

161) Сковородко, П.А. Возмущения структуры пламени вызываемые термопарой. II. Моделирование / П.А. Сковородко, А.Г. Терещенко, А.А. Палецкий, Д.А. Князьков, О.П. Коробейничев // Физика горения и взрыва. – 2011. - Т.47, № 4. - С. 46-59.

162) Лабораторные работы по курсу "Избранные главы химической физики" / Редактор Б.С. Светлов. – Москва: Министерство высшего и среднего специального образования, Московский химико-технологический институт им. Д.И. Менделеева, 1983.

163) Burton, K.A. Short Communication: An Improved Noncatalytic Coating for Thermocouples / K.A. Burton, H.D. Ladoucer, J.W. Fleming // Comb. Sci & Tech. – 1992. - V.81. – P. 141-145.

164) Zenin, A.A. Thermal Structure of Solid Flames / A.A. Zenin // Pure and Appl. Chem. – 1990. - Vol.62, №5. – P. 889-897.

165) Bakhman, N.N. Investigation of the Thermal Structure of the Burning Zone in Condensed Mixture by Fine Thermocouple / N.N. Bakhman, Yu.S. Kichin, S.M. Kolyasov, A.E. Fogelzang // Combustion and Flame. – 1976. – Vol. 26. – P. 235-247.

166) Зенин, А.А. Структура температурного распределения при стационарном горении пороха /
А.А. Зенин // Физика горения и взрыва. – 1966. – Т. 3. – С. 67-76.

167) Зенин, А.А. Измерение излучения пламен микрокалориметрами / А.А. Зенин, А.П. Глазков,
О.И. Лейпунский, В.К. Боболев // Физика горения и взрыва. – 1968. - Т.4, №2. – С. 196.

168) Фристром, Р.М. Структура пламени / Р.М. Фристром, А.А. Вестенберг. – Москва: Металлургия, 1969. - С.139.

169) Kaskan, W.E. The Dependance of Flame Temperature on Mass Burning Velocity / W.E. Kaskan // Sixth Symposium (International) on Combustion. – 1957. – Vol. 6. - P. 134.

170) Терещенко, А.Г. Зондовый метод отбора продуктов сгорания твердого ракетного топлива при температурах и давлениях, типичных для камеры сгорания ракетного двигателя / А.Г. Терещенко, О.П. Коробейничев, П.А. Сковородко, А.А. Палецкий, Е.Н. Волков // Физика горения и взрыва. – 2002. - Т. 38, № 1. – С. 92-104.

171) Краткий справочник по химии / Редактор О.Д. Куриленко - Киев: Наукова думка, 1974.

172) Litzinger, T.A. Study of the Gas-Phase Chemistry of RDX: Experiment and Modeling / T.A. Litzinger, B.L. Fetherolf, Lee YoungJoo, Tang Ching-Jen // J. Propulsion and Power. – 1995. - Vol. 11, №4. - P. 698-703.

173) Казаков, А.И. Кинетика термораспада динитрамида. Сообщение 3. Кинетика тепловыделения при термическом разложении аммониевой соли динитрамида в жидкой фазе. /

А.И. Казаков, Ю.И. Рубцов, Л.П. Андриенко, Г.Б. Манелис // Известия Академии наук. Серия химическая. – 1998. - №3. - С. 395-401.

174) Kraeutle, K.J. The reaction of ammonium dinitramide under thermal load / K.J. Kraeutle, A.J. Atwood // 29th JANNAF Combustion Meeting: CPIA Publication №593. – 1993. – Vol.IV. P.157.

175) Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочное издание / Редактор Глушко В.П. - Т.1, книга 2. – Москва: Наука, 1978.

176) Kee, R.J. Fortran Program for Modeling Steady Laminar One-Dimensional Premixed Flames /
R.J. Kee, J.F. Grcar, M.D. Smooke, J.A. Miller // Sandia Natinal Laboratories, Report № SAND858240, 1994.

177) Yetter, R. Gas Phase Reaction Mechanism for Propellant Combustion. Version 1.0 / R. Yetter, F. Dryer // Distributed by Yetter at Princeton Univ., Princeton, N-J, Oct. 1992.

178) Park, J. Laser-Initiated NO Reduction by NH3: Total Rate Constant and Product Branching Ratio Measurements for the NH2+NO Reaction / J. Park, M. Lin // J. Phys. Chem. – 1997. - Vol.101, №1. - P. 5-13.

179) Tsang, W. Chemical Kinetic Data Base for Combustion Chemistry. Part I. Methane and Related Compounds / W. Tsang, J. Hampson // J. Phys. Chem. Ref. Data. -1986. – Vol. 15. – P. 1087-1279.

180) Miller, J. Mechanism and Modeling of Nitroden Chemistry in Combustion / J. Miller, C.
Bowman // Progress in Energy and Combustion Science. – 1989. - Vol. 15. - P. 287-338.

181) Константы скорости газофазных реакций / В. Кондратьев. – Москва: Наука, 1970.

182) Baulch, D.L. Evaluated Kinetic Data for Combustion Modeling / D.L. Baulch, C.J. Cobos, R.A. Cox, C. Esser, P. Frank, Th. Just, J.A. Kerr, M.J. Pilling, J. Troe, R.W. Walker, J. Warnats // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1992. - V.21, #3. - P. 411-698.

183) Engleman, V. Survey and Evaluation of Kinetic Data on Reactions in Methane/Air Combustion /
V. Engleman // EPA-600/2-76-003. – 1976. - Washington, DC 20460.

184) Заслонко, И.С. Кинетические аспекты понижения уровня окиси азота в продуктах горения путем добавления аммиака (De-NOx) / И.С. Заслонко, А.М. Тереза, О.Н. Кулин, Д.Ю. Желдаков // Хим. Физика. – 1992. - Т.11, №11. - С. 1491-1517.

185) Lin M. - Персональное сообщение, 1998.

186) Hsu, C.-C. Theoretical Study of HONO Reactions with H, OH, NO and NH2 Radicals / C.-C. Hsu, J.W. Boughton, A.M. Mebel, M.C. Lin // Challenges in Combustion and Propellants/100 Years after Nobel. - 1996. - Stockholm, Sweden.

187) Ermolin, N.E. Modeling of ADN Decomposition. / Ermolin N.E. Итоговый отчет по контракту DAAH01-95-C-R140, ИТПиМ СО РАН, 1995-1998 гг. (на анг. языке)

188) Трусов, Б. Многоцелевой программный комплекс "АСТРА" моделирования химических и фазовых равновесий при высоких температурах / Б. Трусов. - МГТУ им. Н.Э. Баумана, версия 2/24. - 1990.

189) Korobeinichev, O.P. Flame Structure of ADN/HTPB Composite Propellants / O.P.
Korobeinichev, A.A. Paletsky // Combustion and Flame. – 2001. - Vol.127. - P. 2059-2065.

190) Kuibida, L.V. Mass Spectrometric Study of Combustion of GAP- and ADN-based Propellants / L.V. Kuibida, O.P. Korobeinichev, A.G. Shmakov, E.N. Volkov, A.A. Paletsky // Combustion and Flame. – 2001. - Vol.126. – P. 1655-1661.

191) Денисюк, А.П. Ведущая зона горения баллиститных порохов с катализаторами / А.П. Денисюк, Л.А. Демидова, В.И. Галкин // Физика Горения и Взрыва. – 1995. - Т. 31, №2. - С. 32-40.

192) Krien, G. Thermochemische untersuchungen an nitraminen / Krien G., Licht H.H., Zierath J. // Thermochimica Acta. - 1973. - V. 6, No. 5. - P. 465-472.

193) Варнатц, Ю. Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ. / Варнатц Ю., Маас У., Диббл Р.М.; перевод с англ.

Warnatz J., Maas U., Dibble R.W. Combustion. Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulations, Experiments, Pollutant Formation. Springer, 2001; - Физматлит, 2003.

194) Shoemaker, R.L. Thermophysical Properties of Propellants / R.L. Shoemaker, J.A. Stark, R.E. Taylor // High Temperatures - High Pressures. - 1985. - V. 17. - P. 429-435.

195) Miller, M.S. Thermophysical Properties of Cyclotrimethylenetrinitramine / M.S. Miller // J. Thermophys. Heat Transfer. - 1994. - V. 8, No. 4. - P. 803-805.

196) Максимов, Ю.Я. Температура кипения и энтальпия испарения жидких гексогена и октогена / Ю.Я. Максимов // Журнал физической химии. - 1992. - Т. 66, вып. 2. - С. 540-542.

197) Волков, Е.Н. Структура пламени гексогена при атмосферном давлении / Е.Н. Волков, А.А. Палецкий, О.П. Коробейничев // Физика горения и взрыва. – 2008. - Т. 44, №1. - С.49-62.

198) Brill, T.B. Multiphase Chemistry Considerations at the Surface of Burning Nitramine Monopropellants / T.B. Brill // Journal of Propulsion and Power. - 1995. - Vol. 11. - P. 740-751.

199) Kubota, N. Survey of Rocket Propellants and Their Combustion Characteristics / N. Kubota // Fundamental of Solid Propellant Combustion. - Eds. K.K. Kuo and M. Summerfield. – 1984. - V. 90.
- AIAA, New York: Progress in Astronautics and Aeronautics. - Chapter 1, P. 1-52.

200) Lyman, J.L. Thermochemical Functions for Gas-Phase, 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctane (HMX), Its Condensed Phases and Its Larger Reaction Products / J.L. Lyman, Y.-C. Liau, H.V. Brand // Combustion and Flame. - 2002. - V. 130. - P. 185-203.

201) Улановский, А.А. Универсальные вольфрамрениевые термопреобразователи в высокотемпературной термометрии / А.А. Улановский, Б.Л. Шмырев, Ю.Н. Алтухов // Приборы. - 2006. - № 5. - С. 4-13.

202) Hall, P.G. Thermal Decomposition and Phase Transition in Solid Nitramines / Hall P.G. // Transactions of the Faraday Society. - 1971. - V. 67, No. 578. - P. 556-562.

203) Hanson-Parr, D.M. Thermal Properties Measurements of Solid Rocket Propellant Oxidizers and Binder Materials as a Function of Temperature / D.M. Hanson-Parr, T.P. Parr // Journal of Energetic Materials. - 1999. - V. 17, No. 1. - P. 1-48.

204) Atwood, A.I. Burning Rate of Solid Propellant Ingredients, Part 1: Pressure and Initial Temperature Effects / A.I. Atwood, T.L. Boggs, P.O. Curran, T.P. Parr, D.M. Hanson-Parr // Journal of Propulsion and Power. – 1999. - Vol. 15, No.6. - P. 740-752.

205) Zenin, A. Physics of combustion of solid mixtures with active binders and new oxidizers / A. Zenin, S. Finjakov // Energetic Materials: Structure and Properties. Fraunhofer Institut Chemische Technologie. - Karlsruhe, Germany: DWS Werbeagentur und Varlag GmbH, 2004. - P. 144.1.

206) Korobeinichev, O.P. Mass Spectrometric study of combustion and thermal decomposition of GAP / O.P. Korobeinichev, L.V. Kuibida, E.N. Volkov, A.G. Shmakov // Combustion and Flame. – 2002. - Vol. 129, N 1-2. - P. 136-150.

приложения

Приложение А. Расчет состава продуктов горения АДНА при давлении 3 атм

B качестве исходных интенсивностей пиков масс были использованы экспериментальные данные, полученные с применением зонда с диаметром отверстия 50 мкм. В расчетах использованы данные калибровочных масс-спектров (п.2.3.1., Таблица 12) и массспектр паров АДНА (п.2.3.2.1, Таблица 15). Коэффициенты чувствительности для основных газов взяты из Таблицы 13 (п.2.3.1). Коэффициент чувствительности паров АДНА (К_{АДНА(46)/Аг}) равный 1,4 (п.2.3.2.1, Таблица 15) в расчетах был увеличен в 5,8 раза и равен 8,2. Это связано с наблюдающимися процессами кластерообразования паров АДНА внутри зонда при отборе пробы вблизи поверхности горения И как следствие увеличение коэффициента чувствительности. Схема расчета увеличения коэффициента чувствительности за счет кластерообразования приведена на Рисунке 1А. Увеличение коэффициента чувствительности за счет кластерообразования было рассчитано при сравнении интенсивностей пиков масс 46, полученных в разных экспериментах при использовании зондов с разными диаметрами отверстия: кривая 1 - 20 мкм (см. Рисунок 41, п. 3.3.), кривая 2 - 50 мкм (см. Рисунок 42, п. 3.3.).





Так эксперименты как отличаются чувствительностью измерений в N раз, то на расстоянии 2-4 мм, где нет образования кластеров, значения кривой 1 были увеличены в N раз до значения кривой 2, т.е. приведены к одинаковой чувствительности. Кривая 3 представляет собой увеличенное значение кривой 1 в N раз. Интенсивность пика 46 в дальней зоне (2-4 мм) связана с HNO₃, мольная доля которой не изменяется по всей зоне пламени. Поэтому изменение интенсивности пика 46 (ΔI) в ближней зоне АДНА. связано с парами Изменение коэффициента чувствительности, связанное с кластерообразованием, определялось, как показано на рисунке, через отношение $\Delta I(50)$ и $\Delta I(20*N)$ и было равно 5,8.

Ниже в Таблице 1А в качестве примера приведена схема расчета состава продуктов горения АДНА (в мольных долях) при 3

атм в ближней зоне, начиная с первичных экспериментальных данных I_i (экс). Знак "-" перед формулой вещества означает учет вкладов масс-спектра этого вещества в соответствующие интенсивности пиков. При расчете нельзя использовать интенсивность пика i-ой массы, если из интенсивности этого пика не вычтены вклады от интенсивностей всех остальных пиков масс, которые имеют в своем масс-спектре массы, совпадающие с i-ой массой. Например, на первом шаге интенсивность пика массы 63 по таблице масс-спектров (Таблица 6) не совпадает с пиками масс других веществ кроме HNO₃. Поэтому интенсивность пика массы 63 последующем шаге. Далее представлена последовательность выполненых операций при расчете мольных долей веществ в составе продуктов. Порядковый номер действия см. в Таблице 1А.

1. По интенсивности пика массы 63 определялись вклады по масс-спектру HNO₃ в интенсивности пиков масс 30 и 46 и вычитались из первичных данных.

2. По интенсивности пика массы 18 определялся вклад по масс-спектру H₂O в интенсивность пика массы 17 и вычитался из первичных данных.

4. По интенсивности остатка пика массы 46, определенной на 3 шаге, учитывался вклад по масс-спектру паров АДНА в интенсивности пиков 17, 30 и 44.

6. По интенсивности остатка пика массы 44, определенной на 5 шаге, рассчитывался вклад по масс-спектру N₂O в интенсивности пиков масс 28 и 30.

7. На этом шаге были определены интенсивности пиков масс каждого из обнаруженных веществ за вычетом вкладов в этот пик от всех других веществ.

9. Расчет состава продуктов сгорания в относительных единицах с учетом его коэффицента чувствительности.

10 Расчет мольных долей состава продуктов горения, нормированных на 1 моль, с использованием интенсивностей пиков, полученных в строке 9, по формуле $\alpha_i = I_i / \Sigma I_i$.

			-					
Номер	m/e	17	18	28	30	44	46	63
действия								
	I _i (экс)	2125	695	1085	4536	2240	5269	25
1	-HNO ₃				-943		-1388	
2	-H ₂ O	-175						
3		1950			3593		3881	
4	-АДНА _v	-1397			-1824	-388		

Таблица 1А - Схема расчета состава продуктов горения АДНА (в мольных долях) при 3 атм в ближней зоне

5		553			1769	1852		
6	-N ₂ O			-179	-592			
7		553	695	906	1176	1852	3881	25
8	K _{i/Ar}	0,5	0,18	0,8	0,5	0,6	8,2	0,024
9	Ii	1106	3861	1132	2352	3087	473	1041
		NH ₃	H ₂ O	N_2	NO	N ₂ O	АДНА _v	HNO ₃
10	αί	0,08	0,30	0,08	0,18	0,24	0,03	0,08

Приложение Б. Реакции и константы скорости, использованные для моделирования

структуры пламени АДНА при давлении 1, 3, 6 и 40 атм

k = A T ^b exp(-E/RT), где А (моль-см-с-К), Е (кДж/моль)
--

	Реакция	Δ	h	F	Пит-па
1	$H_2+M=H+H+M$	4 57F+19	-1 40	434 72	[177]
2	$O+H_2O=OH+OH$	2 97E+06	2 02	56.01	[177]
2.	$O+H_2=H+OH$	5.06E+04	2.02	26.29	[177]
2. 4	$O+O+M=O_2+M$	6.17E+15	-0.50	0.00	[177]
5	$H+O_2=O+OH$	1.94E+14	0.00	68.72	[177]
<i>6</i>	$H+O_2(+M)=HO_2(+M)$	4.52E+13	0.00	0.00	[177]
0. 7	H+O+M=OH+M	4.72E+18	-1.00	0.00	[177]
8	$OH+H_2=H_2O+H$	2 16E+08	1.00	14 34	[177]
9.	$OH+H+M=H_2O+M$	2.10E+00 2.21E+22	-2.00	0.00	[177]
10	$HO_2+O=O_2+OH$	1 75E+13	0.00	-1.66	[177]
11	$HO_2 + H = H_2 + O_2$	6.62E+13	0.00	8 90	[177]
12	$HO_2 + H = OH + OH$	1.69E+14	0.00	3 65	[177]
13	$HO_2+OH=H_2O+O_2$	1.00E+16	-1.00	0.00	[177]
14	$HO_2 + HO_2 = H_2O_2 + O_2$	4.20E+14	0.00	50.08	[177]
15	$HO_2 + HO_2 = H_2O_2 + O_2$	1.20E + 11 1 30E+11	0.00	-6 81	[177]
16	$H_{2}O_{2}(+M) = OH + OH(+M)$	2 95E+14	0.00	202.56	[177]
17	$H_2O_2(0,H)$ $OH + OH (0,H)$ $H_2O_2+O=OH+HO_2$	9.64E+06	2.00	16 59	[177]
18	$H_2O_2+H=H_2O+OH$	1.00E+13	0.00	15.01	[177]
19	$H_2O_2+H=HO_2+H_2$	4.82E+13	0.00	33.23	[177]
20.	$H_2O_2+OH=H_2O+HO_2$	1.00E+12	0.00	0.00	[177]
21.	$H_2O_2+OH=H_2O+HO_2$	5.80E+14	0.00	39.95	[177]
22.	N+H ₂ =H+NH	1.60E+14	0.00	105.09	[177]
23.	N+O ₂ =NO+O	6.40E+09	1.00	26.25	[177]
24.	N+OH=NO+H	3.80E+13	0.00	0.00	[177]
25.	N+HO ₂ =NH+O ₂	1.00E+13	0.00	8.36	[177]
26.	N+HO ₂ =NO+OH	1.00E+13	0.00	8.36	[177]
27.	$N+NO=N_2+O$	3.27E+12	0.30	0.00	[177]
28.	N+NO ₂ =NO+NO	4.00E+12	0.00	0.00	[177]
29.	$N+NO_2=N_2O+O$	5.00E+12	0.00	0.00	[177]
30.	$N+NO_2=N_2+O_2$	1.00E+12	0.00	0.00	[177]
31.	N+HNO=NH+NO	1.00E+13	0.00	8.36	[177]
32.	N+HNO=N ₂ O+H	5.00E+10	0.50	12.54	[177]
33.	$N+N_2O=N_2+NO$	1.00E+13	0.00	83.06	[177]
34.	NO+M=N+O+M	9.64E+14	0.00	620.31	[177]
35.	NO+H(+M)=HNO(+M)	1.52E+15	-0.41	0.00	[177]
36.	NO+OH(+M)=HONO(+M)	1.99E+12	-0.05	-3.01	[177]
37.	HO ₂ +NO=NO ₂ +OH	2.11E+12	0.00	-2.00	[177]
38.	$NO_2(+M) = NO + O(+M)$	7.60E+18	-1.27	306.35	[177]
39.	NO ₂ +O=O ₂ +NO	3.91E+12	0.00	-0.99	[177]

40.	$NO_2+O(+M)=NO_3(+M)$	1.33E+13	0.00	0.00	[177]
41.	NO ₂ +H=NO+OH	1.32E+14	0.00	1.51	[177]
42.	$NO_2 + OH(+M) = HNO_3(+M)$	2.41E+13	0.00	0.00	[177]
43.	NO ₂ +NO ₂ =NO ₃ +NO	9.64E+09	0.73	87.45	[177]
44.	$NO_2 + NO_2 = 2NO + O_2$	1.63E+12	0.00	109.18	[177]
45.	NH+M=N+H+M	2.65E+14	0.00	315.63	[177]
46.	NH+O ₂ =HNO+O	3.89E+13	0.00	74.78	[177]
47.	NH+O ₂ =NO+OH	7.60E+10	0.00	6.40	[177]
48.	NH+O=NO+H	5.50E+13	0.00	0.00	[177]
49.	NH+O=N+OH	3.72E+13	0.00	0.00	[177]
50.	NH+OH=HNO+H	2.00E+13	0.00	0.00	[177]
51.	NH+OH=N+H ₂ O	5.00E+11	0.50	8.36	[177]
52.	NH+N=N ₂ +H	3.00E+13	0.00	0.00	[177]
53.	NH+NO=N ₂ O+H	2.94E+14	-0.40	0.00	[177]
54.	NH+NO=N ₂ O+H	2.16E+13	-0.23	0.00	[177]
55.	NH+NO=N ₂ +OH	2.16E+13	-0.23	0.00	[177]
56.	NH+NO ₂ =NO+HNO	1.00E+11	0.50	16.72	[177]
57.	NH+NO ₂ =N ₂ O+OH	1.00E+13	0.00	0.00	[177]
58.	NH+NH=N ₂ +H+H	5.10E+13	0.00	0.00	[177]
59.	NH ₂ +O ₂ =HNO+OH	1.78E+12	0.00	62.28	[177]
60.	NH ₂ +O=HNO+H	6.63E+14	-0.50	0.00	[177]
61.	NH ₂ +O=NH+OH	6.75E+12	0.00	0.00	[177]
62.	NH ₂ +H=NH+H ₂	6.92E+13	0.00	15.26	[177]
63.	NH ₂ +OH=NH+H ₂ O	4.00E+06	2.00	4.18	[177]
64.	$NH_2+N=N_2+2H$	7.20E+13	0.00	0.00	[177]
65.	NH ₂ +NO=NNH+OH	9.19E+22	-3.0	40.09	[178]
66.	NH ₂ +NO=N ₂ +H ₂ O	3.40E+14	-1.0	-10.88	[178]
67.	NH ₂ +NO=N ₂ O+H ₂	5.00E+13	0.00	103.00	[177]
68.	NH ₂ +NO=HNO+NH	1.00E+13	0.00	167.20	[177]
69.	NH ₂ +NO ₂ =N ₂ O+H ₂ O	3.28E+18	-2.20	0.00	[177]
70.	NH ₃ +M=NH ₂ +H+M	2.20E+16	0.00	390.70	[177]
71.	NH ₃ +O=NH ₂ +OH	9.40E+06	1.94	27.00	[177]
72.	NH ₃ +H=NH ₂ +H ₂	6.40E+05	2.39	42.51	[177]
73.	NH ₃ +OH=NH ₂ +H ₂ O	2.04E+06	2.04	2.37	[177]
177.	NH ₃ +HO ₂ =NH ₂ +H ₂ O ₂	3.00E+11	0.00	91.96	[177]
75.	NH ₂ +HO ₂ =NH ₃ +O ₂	1.00E+13	0.00	0.00	[177]
76.	NH ₂ +NH ₂ =NH ₃ +NH	5.00E+13	0.00	41.80	[177]
77.	NNH+M=N ₂ +H+M	1.00E+14	0.00	12.54	[177]
78.	NNH+O=N ₂ O+H	1.00E+14	0.00	0.00	[177]
79.	NNH+H=N ₂ +H ₂	1.00E+14	0.00	0.00	[177]
80.	NNH+OH=N ₂ +H ₂ O	5.00E+13	0.00	0.00	[177]
81.	NNH+NO=N ₂ +HNO	5.00E+13	0.00	0.00	[177]
82.	NNH+NH=N ₂ +NH ₂	5.00E+13	0.00	0.00	[177]
83.	NNH+NH ₂ =N ₂ +NH ₃	5.00E+13	0.00	0.00	[177]
84.	HNO+O ₂ =NO+HO ₂	1.00E+13	0.00	104.50	[177]
85.	HNO+O=OH+NO	1.81E+13	0.00	0.00	[177]
86.	HNO+H=H ₂ +NO	1.81E+13	0.00	4.15	[177]
87.	HNO+OH=H ₂ O+NO	1.00E+13	0.00	4.15	[177]

88.	HNO+NO=N ₂ O+OH	2.00E+12	0.00	108.68	[177]
89	HNO+NO ₂ =HONO+NO	6.02E+11	0.00	8.31	[177]
90	HNO+NH ₂ =NO+NH ₃	2.00E+13	0.00	4.18	[177]
91	$HNO+HNO=H_2O+N_2O$	8.51E+08	0.00	12.87	[177]
92	HONO+O=OH+NO ₂	1.20E+13	0.00	24.92	[177]
93	HONO+H=H ₂ +NO ₂	1.20E+13	0.00	30.73	[177]
94	HONO+OH=H ₂ O+NO ₂	1.26E+10	1.00	0.56	[177]
95	$N_2O+M=N_2+O+M$	1.30E+11	0.00	249.17	[78]
96	$N_{2}O+O=O_{2}+N_{2}$	1.00E+14	0.00	117.04	[177]
97	$N_2O+O=2NO$	1.00E+14	0.00	117.04	[177]
98	N ₂ O+H=N ₂ +OH	2.53E+10	0.00	19.02	[177]
99	N ₂ O+H=N ₂ +OH	2.23E+14	0.00	70.02	[177]
100	N ₂ O+OH=HO ₂ +N ₂	2.00E+12	0.00	167.20	[177]
101	$N_2O+NO=NO_2+N_2$	1.00E+14	0.00	209.00	[177]
102	HNO ₃ +OH=NO ₃ +H ₂ O	1.03E+10	0.00	-5.18	[88]
103	NO ₂ +HO ₂ =HONO+O ₂	4.64E+11	0.00	2.00	[180]
104	NH ₃ +NO ₂ =NH ₂ +HONO	2.45E+11	0.00	104.79	[88]
105	$NO+NO=N_2+O_2$	1.30E+14	0.00	316.13	[180]
106	$NH_3+O=H_2+HNO$	1.10E+10	0.00	2.09	[181]
107	NH ₂ +NO=N ₂ +OH+H	1.08e+11	0.00	-5.43	182
108	NH+H ₂ O=HNO+H ₂	1.00E+11	0.50	12.54	[183]
109	NH+NO=NNH+O	3.00E+13	0.00	71.06	182
110	NO+N ₂ H ₂ =HNO+NNH	5.00E+12	0.00	41.80	[184]
111	HN ₃ O ₄ =HNNO ₂ +NO ₂	9.50E+41	-8.10	178.0	185
112	HNNO ₂ +M=NH+NO ₂ +M	6.35E+18	-1.10	164.69	[88]
113	$HNNO_2 + M = N_2O + OH + M$	7.53E+24	-2.90	105.13	[88]
114	HNNO ₂ +NO ₂ =HNO+NO+NO ₂	3.00E+12	0.00	0.00	[88]
115	$HNNO_2 + OH = H_2O + 2NO$	5.00E+12	0.00	0.00	[88]
116	HNNO ₂ +OH=HNO+HONO	5.00E+12	0.00	0.00	[88]
117	NH ₂ +NO ₂ =H ₂ NO+NO	6.56E+16	-1.50	1.12	[88]
118	$H_2NO+H=HNO+H_2$	3.00E+07	2.00	8.36	[88]
119	$H_2NO+H=NH_2+OH$	5.00E+13	0.00	0.00	[88]
120	$H_2NO+M=H_2+NO+M$	7.83E+27	-4.30	252.10	[88]
121	H ₂ NO+M=HNO+H+M	1.69E+32	-5.00	260.46	[88]
122	H ₂ NO+M=HNOH+M	4.46E+30	-3.80	237.80	[88]
123	H ₂ NO+NH ₂ =HNO+NH ₃	3.00E+12	0.00	4.18	[88]
124	H ₂ NO+NO=HNO+HNO	2.00E+07	2.00	54.34	[88]
125	H ₂ NO+NO ₂ =HONO+HNO	6.00E+11	0.00	8.36	[88]
126	H ₂ NO+O=HNO+OH	3.00E+07	2.00	8.36	[88]
127	$H_2NO+O=NH_2+O_2$	4.00E+13	0.00	0.00	[88]
128	H ₂ NO+OH=HNO+H ₂ O	2.00E+07	2.00	4.18	[88]
129	$N_2H_2+OH=>H_2O+N_2+H$	2.50E+12	0.00	0.00	[88]
130	$HNNO+M = H+N_2O+M$	5.00E+15	0.00	83.60	[88]
131	HNNO+NO=N ₂ +HONO	2.60E+11	0.00	6.77	[88]
132	HNNO+NO=NNH+NO ₂	3.20E+12	0.00	2.26	[88]
133	$HNNO_2 + NH_2 = >N_2H_2 + HONO$	2.50E+12	0.00	0.00	[88]
134	HNNO ₂ +NO=HNNO+NO ₂	4.00E+12	0.00	0.00	[88]
135	HNNO ₂ +NO=HONO+N ₂ O	2.00E+12	0.00	0.00	[88]

136	HNOH+M=H+HNO+M	1.03E+04	-4.80	248.84	[88]
137	$HO_2+H=O+H_2O$	3.00E+13	0.00	7.19	[88]
138	HONO+H=HNO+OH	5.64E+10	0.90	20.77	[88]
139	HONO+H=NO+H ₂ O	8.13E+06	1.90	16.08	[88]
140	HONO+HONO=NO+NO ₂ +H ₂ O	9.69E+10	0.00	59.06	[88]
141	HONO+NH=NH ₂ +NO ₂	1.00E+13	0.00	0.00	[88]
142	$N_2H_2+H=NNH+H_2$	5.00E+13	0.00	4.18	[88]
143	N ₂ H ₂ +M=NNH+H+M	5.00E+16	0.00	209.00	[88]
144	N ₂ H ₂ +NH=NNH+NH ₂	1.00E+13	0.00	4.18	[88]
145	N ₂ H ₂ +NH ₂ =NNH+NH ₃	1.00E+13	0.00	4.18	[88]
146	N ₂ H ₂ +OH=NNH+H ₂ O	1.00E+13	0.00	4.18	[88]
147	N ₂ H ₂ +NO=N ₂ O+NH ₂	3.00E+12	0.00	0.00	[88]
148	N ₂ H ₂ +O=NH ₂ +NO	1.00E+13	0.00	4.18	[88]
149	N ₂ H ₂ +O=NNH+OH	2.00E+13	0.00	4.18	[88]
150	$N_2H_3+H=NH_2+NH_2$	1.60E+12	0.00	0.00	[88]
151	$N_2H_3+M=N_2H_2+H+M$	3.50E+16	0.00	192.28	[88]
152	$N_2H_3+NH=N_2H_2+NH_2$	2.00E+13	0.00	0.00	[88]
153	$N_2H_3+O=N_2H_2+OH$	5.00E+12	0.00	20.90	[88]
154	N ₂ H ₃ +O=NH ₂ +HNO	1.00E+13	0.00	0.00	[88]
155	N_2H_3 +OH= N_2H_2 + H_2O	1.00E+13	0.00	4.18	[88]
156	N ₂ H ₃ +OH=NH ₃ +HNO	1.00E+12	0.00	62.70	[88]
157	$N_2H_4+H=N_2H_3+H_2$	1.30E+13	0.00	10.45	[88]
158	$N_2H_4 + NH_2 = N_2H_3 + NH_3$	3.90E+12	0.00	6.27	[88]
159	$N_2H_4+O=N_2H_2+H_2O$	8.50E+13	0.00	5.02	[88]
160	N_2H_4 +OH= N_2H_3 + H_2O	4.00E+13	0.00	0.00	[88]
161	NH ₂ +HO ₂ =H ₂ NO+OH	2.50E+13	0.00	0.00	[88]
162	NH ₂ +NH=N ₂ H ₂ +H	5.00E+13	0.00	0.00	[88]
163	$NH_2+NH_2=N_2H_2+H_2$	8.50E+11	0.00	0.00	[88]
164	NH ₂ +OH+M=H ₂ NOH+M	5.00E+17	0.00	0.00	[88]
165	NH ₃ +HNO ₃ =H ₂ NO+H ₂ O+NO	2.32E+01	3.50	187.81	[88]
166	NNH=N ₂ +H	1.00E+06	0.00	0.00	[88]
167	NO ₃ +H=NO ₂ +OH	6.00E+13	0.00	0.00	[88]
168	NO ₃ +HO ₂ =NO ₂ +O ₂ +OH	1.50E+12	0.00	0.00	[88]
169	NO ₃ +NO ₂ =NO+NO ₂ +O ₂	4.90E+10	0.00	12.29	[88]
170	$NO_3+O=NO_2+O_2$	1.00E+13	0.00	0.00	[88]
171	NO ₃ +OH=NO ₂ +HO ₂	1.00E+13	0.00	0.00	[88]
172	АДНА _V +M=NH ₃ +HN ₃ O ₄ +M	3.00E+12	0.00	48.07	[90]