

ЧАСТЬ 4

ПЛЕНАРНАЯ ДИСКУССИЯ

ТЕРМОЛИЗ ПРИ ВЫСОКИХ
ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ:
ТРЕБУЕМЫЕ И ДОСТИГНУТЫЕ УРОВНИ ИЗУЧЕНИЯ

А. С. Штейнберг

Кинетика и горение: нерешенные проблемы

Я глубоко признателен за предложение выступить на дискуссии, посвященной сегодняшнему состоянию проблемы «Кинетика и горение». Значительная часть моего доклада на открытии нашей конференции была связана с кинетикой и макрокинетикой горения компонентов и составов гомогенных и гетерогенных конденсированных ЭМ. Поэтому, и чтобы не повторяться, я хочу обсудить то, что относится к наиболее острым и почти совсем не решенным вопросам этой проблемы.

Тем, кто в XX в. получил образование горельщика в СССР и в России, конечно, очень повезло. В отличие от многих других областей науки, пострадавших от грубого вмешательства и постоянного безграмотнейшего давления со стороны властей, специалисты-горельщики работали, в широком смысле этого слова, почти свободно. И, несмотря на ГУЛАГ и шараги, в теорию и практику горения советские ученые внесли гигантский вклад, признаваемый во всем мире. Имена Франк-Каменецкого и Зельдовича, Семёнова и Беляева, Колмогорова и Щёлкина, Солоухина и Глушко мы и сегодня произносим с волнением и благодарностью. А справочник Кондратьева по кинетическим константам газовых реакций до сих пор востребован и не имеет себе равных! Несомненно, не будь в нашей стране такого мирового уровня научных исследований фундаментальных и прикладных аспектов горения, не было бы у нас ни артиллерии, не авиации, ни боевых и гражданских «изделий», обеспечивших запуск первого в мире спутника, полеты Юрия Гагарина, да и «Бурана». Но все это — прошлые успехи, и необходимо откровенно признать, что сегодня налицо торможение в отечественной науке по горению.

Между тем острота задач, стоящих перед учеными-горельщиками, очевидна. Проводить исследования методом «тыка» недопустимо: конкуренция огромна, и результаты таких исследований будут никому не нужны. Спрашивается: где искать выход?

Каждый настоящий специалист знает, что универсального ответа нет. Однако многолетний (давний и сегодняшний) опыт — и мой, и уважаемых мною коллег — по исследованию некоторых важнейших разделов науки и практики горения позволяет ясно сформулировать полезные конкретные ответы. Я их здесь сжато перечислю и в случае необходимости отвечу на возникающие вопросы.

1. Наука о горении более чем наполовину — наука экспериментальная. Это обусловлено нелинейной физикой горения как природного явления и связанной с этой нелинейностью сложностью составления и решения уравнений, описывающих и отдельные стадии, и суммарный процесс горения. Главная причина нелинейности — химическая кинетика реакций горения. Применительно к газам методы исследования кинетики быстропротекающих высокотемпературных реакций (прежде всего, метод кинетической ударной трубы — КУТ) детально разработаны. Они уже давно успешно используются для решения большого числа фундаментальных и прикладных задач газового горения. Диаметрально противоположным является положение с исследованиями кинетики аналогичных, т. е. высокотемпературных, быстропротекающих реакций в конденсированной фазе природных и искусственных топлив, а также многочисленных ЭМ, к которым относятся взрывчатые вещества (ВВ), твердые и жидкие ракетные топлива (ТРТ и ЖРТ), артиллерийские пороха, пиротехнические смеси и термиты, составы для рализации самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и др. По моему глубокому убеждению, необходимо остро поставить вопрос о форсировании создания специализированных кинетических приборов для исследования кинетики быстропротекающих высокотемпературных реакций в конденсированной фазе горючих материалов. Я имею в виду весь комплекс этих материалов: природных и искусственных. Именно такие данные остро необходимы для решения широкого круга фундаментальных и прикладных задач во всех направлениях гражданской и новой техники.
2. Важнейшее направление исследований в области нестационарного горения и взрыва конденсированных ЭМ — исследование механизма взрыва при ударе. Речь идет, прежде всего, о качественных и количественных исследованиях кинетики в условиях высокоскоростной деформации образца ЭМ. Исследования, которые мы с А. А. Берлиным проводили в тесном творческом контакте с блестящим ученым-экспериментатором Александром Александровичем Денисаевым, показали, что опирающаяся на аррениусовскую кинетику классическая модель инициирования взрыва при ударе, развитая Ю. Б. Харитоном, не может объяснить некоторые важнейшие особенности этого процесса. Стало ясно, что механохимическая реакция (и механохимическая кинетика) является ведущим процессом при инициировании ударом, по крайней мере, для уже исследованных гомогенных и гетерогенных ЭМ (перекись ацетона, по-

рошковая и многослойная смесь тефлона с алюминием, перхлоратные смесевые ТРТ и др.). Однако кинетических методов исследования указанных механохимических процессов сегодня вообще нет. Много ценного в изучение процессов ударного инициирования ЭМ внесли такие замечательные отечественные ученые, как Г. Т. Афанасьев. За неимением специализированных методов и приборов для исследования кинетики механохимического превращения ЭМ исследователи продолжают широко использовать аррениусовскую модель реакции. Актуальность проблемы и возрастающее расхождение соответствующих теоретических и экспериментальных данных требуют срочной постановки методических, конструкторских и экспериментальных исследований, направленных на исследование кинетики механохимического превращения образца ЭМ.

3. Есть еще несколько очень острых вопросов, относящихся к проблеме «Кинетика и горение конденсированных ЭМ», и я планирую перечислить их в своем выступлении на дискуссии. Однако и тех задач, о которых написано выше, достаточно, чтобы констатировать неблагоприятное состояние данной проблемы и необходимость ее решения в сжатые сроки.

В. П. Синдицкий

Кинетика термолита в волне горения энергетических материалов

Получение кинетических параметров термолита энергетических материалов (ЭМ) при температурах, превышающих 300–350 °С, традиционными методами, основанными на изменении массы, тепловыделения или газовой выделении, как правило, невозможно из-за очень малых времен превращений. В последние годы в РХТУ им. Д. И. Менделеева разработан метод, позволяющий извлекать кинетику ведущей реакции горения из данных по скорости горения и параметров самой волны горения [1]. Знание кинетики ведущей реакции необходимо не только для установления механизма горения, корректного прогнозирования поведения вещества в волне горения, но и с фундаментальной точки зрения.

При горении энергетический материал в конденсированной фазе нагревается до температур 250–1000 °С, которые можно измерить с использованием микро-термопарной методики с точностью 5–20 °С в зависимости от природы вещества и опыта экспериментатора. Измерение скорости горения обычно осуществимо с экспериментальной погрешностью менее 5%. Все это позволяет, используя экспериментальные данные о скорости горения, температуры поверхности и адекватную модель горения, определять константы скорости ведущей реакции горения. Наилучшие результаты дает модель с ведущей реакцией в конденсированной фазе [2].

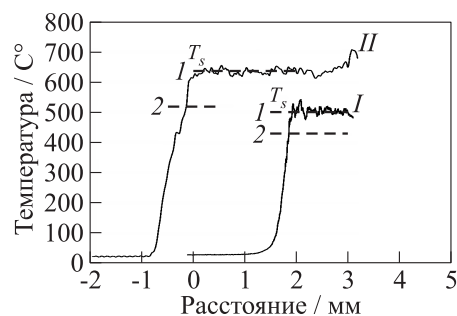


Рис. 1 Сравнение температур поверхности и температур испарения (диссоциации) НА при 3 (I) и 20 (II) МПа. Пунктирные линии — температура диссоциации НА без учета (1) и с учетом парциального давления (2)

В случае к-фазной модели значительная доля вещества распадается в конденсированной фазе и только часть вещества испаряется с поверхности. Предполагая наличие равновесия на поверхности, во многих моделях горения глубина разложения и температура поверхности связывается уравнением Клаузиса–Клайперона. Анализ результатов многочисленных термодинамических исследований горения энергетических материалов, выполненных в РХТУ им. Д. И. Менделеева, показывает, что в динамических условиях в волне горения вещество в к-фазе прогревается до максимально возможной температуры — температуры кипения (в случае солей — до температуры диссоциации) при данном давлении вне зависимости от глубины разложения его в к-фазе и, соответственно, парциального давления над поверхностью [3, 4].

Прекрасный пример дает нитрат аммония (НА), который имеет относительно низкие скорости горения, что позволяет использовать термодинамическую методику до очень высоких давлений в 20 МПа. На рис. 1 приведены типичные профили НА с добавкой 4% $K_2Cr_2O_7$ при 3 и 20 МПа. Для сравнения там же приведены температуры испарения (диссоциации) НА, рассчитанные без учета и с учетом парциального давления. Хорошо видно, что температуры испарения НА, рассчитанные по уравнению Клаузиса–Клайперона с учетом того, что парциальное давление продуктов диссоциации НА ниже общего давления в силу разложения значительной части НА в расплаве, не согласуются с измеренной температурой поверхности. В то же время температуры поверхности прекрасно совпадают с температурами диссоциации в предположении, что давление над поверхностью обеспечивается только продуктами диссоциации НА.

Установленный факт равенства температуры поверхности горящего по к-фазной модели ЭМ его температуре кипения при данном давлении позволяет использовать для описания изменения температуры с давлением не только измеренные с помощью термодинамической температуры поверхности, но и

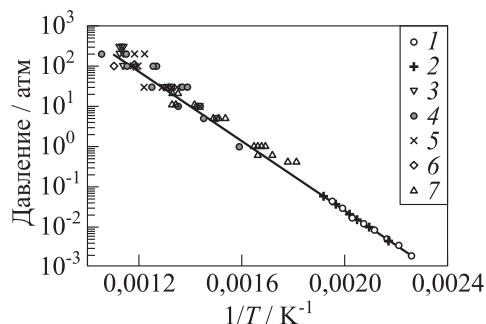


Рис. 2 Связь между давлением и температурой диссоциации НА. Давление газов над расплавленным НА (1 [5] и 2 [6]), температуры поверхности при горении НА (3) и топлив на основе НА: НА/НТРВ (4), НА/ПА/НТРВ (5), и НА/ПА/АІ/НТРВ (6) при различных давлениях [7]. Точки (7) относятся к температуре поверхности при горении ADN [8]

данные по давлению паров, измеренные при значительно более низких температурах другими методами. Описание температур в очень широком интервале давлений позволяет значительно уменьшить ошибку в измерении температуры поверхности (рис. 2).

Определение кинетических данных ведущей реакции горения позволяет понять, какова природа этой реакции. Известно, что А. Ф. Беляев [9] рассчитал абсолютную величину скорости горения нитрогликоля, приняв, что скорость реакции равна скорости распада, и получил очень хорошее соответствие с опытными данными. Однако К. К. Андреев [10] считал, что процессы горения и медленного гомогенного распада не могут определяться одной и той же реакцией. Его ученик и последователь Б. Н. Кондриков с сотрудниками показал, что на скорость горения традиционных С-нитросоединений при высоких давлениях решающее влияние оказывает температура горения. Однако оказалось, что для большого круга веществ (5-замещенные тетразолы, ароматических азидобензолы, циклические нитрамины) прослеживается влияние строения исходных соединений на скорость горения, что однозначно указывает на лимитирующую роль реакций распада.

Выбор между кинетикой реакции первоначального эндотермического распада исходного вещества на активные частицы и кинетикой последующих вторичных реакций, приводящих к выделению тепла, зависит от температуры, при которой протекает ведущая стадия горения. Распад исходного вещества, протекающий с высокой энергией активации, является лимитирующим при относительно низких температурах, в то время как последующие вторичные реакции с низкой энергией активации становятся лимитирующими при высоких температурах. Температура перехода ведущей роли от одного процесса к другому зависит от стабильности исходного

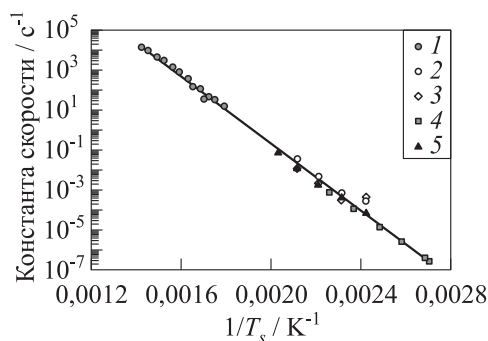


Рис. 3 Сравнение констант скорости ведущей реакции горения ADN (1) в интервале 0,06–2 МПа и кинетики распада ADN, определенной из скоростей исчезновения аниона динитрамида и катиона аммония (2 и 3 [13]) и из скоростей образования газообразных продуктов разложения (4 [14] и 5 [13]). Описывающая линия проведена через все точки

вещества и реакционной способности образующихся вторичных продуктов. Чем стабильнее вещество и более активные продукты его распада, тем до более высоких температур остается ведущей кинетика распада вещества. И наоборот: чем менее стабильно вещество, тем при меньших температурах ведущую роль берут на себя вторичные реакции.

К настоящему времени накоплен большой материал по горению ЭМ с ведущей реакцией в конденсированной фазе. Наши исследования показывают, что ведущей реакцией таких органических солей, как перхлорат, нитрат, динитромидат, нитроформат [4], хлорат и нитрит аммония [11], а также нитроформат гидразина [4] и нитрат триаминогуанидина [12] в определенных областях давлений является реакция разложения этих соединений. В качестве примера на рис. 3 приведено сравнение констант скорости ведущей реакции горения ADN в интервале 0,06–2 МПа и кинетики распада ADN. Как видно, наблюдается очень хорошее согласие между константами, извлеченными из данных по горению при высоких температурах и определенными другими методами.

Реакция разложения является ведущей в широком интервале давлений (до 10 МПа) при горении циклических нитраминов (октогена НМХ, гексогена RDX, бициклооктогена, гексанитрогексаазоизовюрцитана CL-20) [3], некоторых фуразанов [15], фуроксанов [16], тетразолов [17], триазолов [18] и тетразинов [19]. Сравнение констант скорости ведущей реакции горения НМХ и RDX с кинетикой распада соответствующих соединений приведено на рис. 4.

Определение кинетических параметров из данных по горению позволяет значительно расширить температурный интервал, уточнить параметры уравнения Аррениуса для реакций разложения. В свою очередь,

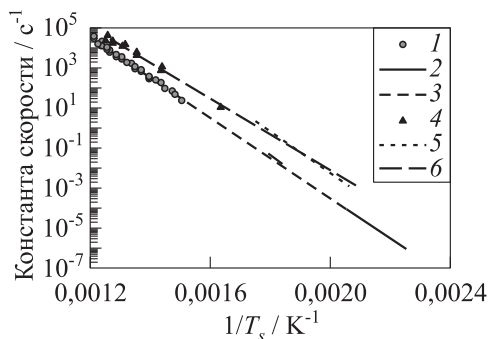


Рис. 4 Сравнение констант скорости ведущей реакции горения HMX (1) и RDX (4) с кинетикой распада HMX (2 [20] и 3 [21]) и RDX (5 [22] и 6 [23])

корректные кинетические данные повышают прогностическую ценность разрабатываемых моделей горения ЭМ, которые позволяют с хорошей точностью предсказывать, например, скорость горения веществ при разных начальных температурах.

А. А. Зенин

О факторах, влияющих на горение конденсированных энергоемких материалов

Жаль, что в целом хорошие и содержательные статьи [24, 25] завершаются выводами о ведущей роли газовой фазы при горении изучаемых веществ. В них приемлемая часть исследований горения в бомбе постоянного давления ограничивается измерениями только скорости горения. Дальнейшие рассуждения о роли различных частей волны горения недостаточно серьезны. Так, все оценки степени разложения веществ в реакционном слое (РС) к-фазы при горении основываются на предположении, что макрокинетика в этом слое может описываться макрокинетикой термоллиза этих веществ. Это предположение, на мой взгляд, неверно. В прошлогодних дискуссиях [26] я пытался показать ошибочность экстраполяции данных медленного и низкотемпературного термического разложения в область высоких температур и огромных скоростей, типичных для РС к-фазы волн горения. Но, как видно, напрасно.

Можно долго дискутировать и по пунктам объяснять ошибки рассуждений авторов [24, 25], однако лучше на простом примере показать ошибочность выводов из этих рассуждений. В ответе на замечания рецензента Синдицкий пишет, что, согласно его формуле для глубины разложения η ок-

тогена в к-фазе при горении, эта глубина в интервале 0,1–10 МПа составляет $\eta = 60\%–80\%$. Однако прямая оценка этой глубины на основании опубликованных данных по тепловым эффектам в зонах горения октогена, т. е. по значениям тепловыделения в к-фазе (поделенным на суммарное тепловыделение), показывает, что при 0,5, 1 и 10 МПа величины η равны 5%, 7% и 12% соответственно. Вот такая точность оценок у авторов [25]. Впрочем, использование даже правильной макрокинетики даст серьезные ошибки. К тому же останется проблема нахождения протяженности РС к-фазы (ее невозможно решить без измерения тепловых эффектов в зонах). Поэтому полноту реакции в к-фазе следует определять другими способами, в частности прямым определением тепловыделения в к-фазе.

Из сказанного можно сделать простой вывод: статьи [24, 25] следовало бы принимать к публикации с оговоркой, что вывод о ведущей роли газовой фазы при горении требует более серьезного обоснования.

Необходимо сказать в заключение, что употребляемые в статьях фразы о ведущей фазе при горении того или иного вещества являются жаргонными, введенными в обиход в середине прошлого столетия, когда структура зон горения была неизвестна. При горении конденсированных энергоемких материалов скорость всегда определяется совместным действием тепловых эффектов в к-фазе и обязательно присутствующим теплоподводом из газа. Соотношение этих двух факторов может быть различным, однако опыт показывает, что в подавляющем большинстве случаев тепловыделение в к-фазе более существенно.

Н. М. Кузнецов

Нужно ли вычислять теплоту сгорания как функцию высокотемпературных равновесных продуктов химических и электронно-ионных процессов в гидродинамических расчетах?

С увеличением температуры в равновесных средах обычно возрастает теплоемкость. Соответственно, рост температуры отстает от роста внутренней энергии. В научных публикациях иногда эту закономерность объясняют уменьшением теплоты сгорания исходного горючего за счет диссоциации и/или ионизации. Качественно это верно, но нужно иметь в виду и другие эндотермические процессы, например возрастание теплоемкости внутримолекулярных колебаний, возрастание потенциальной энергии отталкивания молекул при сильном сжатии вещества.

Понятно, что температура будет тем меньше, чем меньше тепловыделение $Q(T)$. Но перед тем как вычислять эту теплоту, нужно условиться, какую энергию отнести к $Q(T)$, а какую — к энергии теплового движения

молекул. Все это можно сделать, но не нужно, поскольку данные о теплоте $Q(T)$ становятся излишними, если до решения газодинамических задач получить термическое и калорическое уравнения состояния.

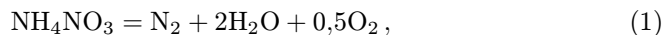
В уравнении состояния учитывается энергетика химических и электронно-ионных реакций, кинетическая энергия атомов и молекул и потенциальная энергия их взаимодействия. Знание уравнения состояния достаточно для того, чтобы решать гидродинамические задачи при условии полного или локального термодинамического равновесия. Единственная теплота исходного неравновесного вещества (горючего и окислителя), данные о которой нужны в таких расчетах — это скрытая теплота исходного неравновесного вещества Q_0 (например, топлива и окислителя) в стандартных условиях (обычно при температуре 298 К и давлении 1 атм). Во многих случаях такие данные можно найти в справочниках. Если исходное вещество находится не в стандартных условиях, а в некоторой другой точке T_1, P_1 , то Q_0 следует заменить на другую скрытую теплоту Q_1 , которую можно вычислить по данным о Q_0 и о теплоемкости C_P исходного вещества.

В качестве примера укажем на уравнение детонационной адиабаты. Теплота (или внутренняя энергия E_1), которая входит в уравнение детонационной адиабаты, — это параметр исходного вещества, а не продуктов сгорания (как иногда полагают).

К справочным данным о теплоте взрыва

В термохимии существуют понятия теплоты образования, теплоты полного сгорания и теплоты взрыва (обозначим их для краткости $Q_{\text{обр}}$, $Q_{\text{пс}}$ и $Q_{\text{в}}$ соответственно). Между $Q_{\text{обр}}$ и $Q_{\text{пс}}$ существует простая связь, позволяющая вычислять одну из этих величин через другую. Величина $Q_{\text{в}}$, определяемая экспериментально в калорической бомбе, зависит от того, устанавливается в продуктах взрыва термодинамическое равновесие или нет. Если измеряемый химический состав равновесный, то $Q_{\text{обр}} = Q_{\text{пс}}$. Если же продукты взрыва остаются неравновесными по химическому составу, то вместе со справочными данными о $Q_{\text{в}}$ желательно знать, к какому составу продуктов такие данные относятся. Однако это делается не всегда.

Для НА (аммиачной селитры) в Химической энциклопедии [27, с. 153], в курсе общей химии Некрасова [28] и на сайтах Интернета даются значения $Q_{\text{в}} \approx 1500$ кДж/кг, но при этом без всяких оговорок приводят реакцию полного сгорания



а не ту реакцию, которой может соответствовать $Q_{\text{в}}$. Расчет $Q_{\text{пс}}$ по данным о $Q_{\text{обр}} = 366$ кДж/моль, т. е. 4570 кДж/кг, приведенным в [27, с. 153], в [29, с. 348] и в других солидных справочниках, дает 2600 кДж/кг в случае

воды и 2300 кДж/кг в случае водяного пара в продуктах. Этот результат согласуется в пределах погрешности со значением $Q_{\text{пс}} = 2625$ кДж/кг, приведенным в книге [30, с. 414]. Большое различие между $Q_{\text{в}}$ и $Q_{\text{пс}}$ (в 1,7 раза) указывает на то, что справочные данные о теплоте взрыва ($Q_{\text{в}}$) не соответствуют реакции (1). В связи с этим при решении гидродинамических задач с химическим превращением аммонийной селитры нужно иметь в виду, что реальная теплота реакции может существенно отличаться от $Q_{\text{в}}$ (от 1500 кДж/кг).

Г. Т. Афанасьев, С. И. Постнов

Зажигание твердых взрывчатых веществ при высоких температурах и давлениях

Любые выводы о процессах горения и взрыва могут делаться только при знании кинетики превращения реагентов при температурах и давлениях, ведущих эти процессы, например для горения — при температуре зоны T_* , контролирующей горение. Нами разработана методика импульсного зажигания, основанная на разделении стадий граничного воспламенения: ниже и выше T_* [31, 32]. Нижняя, индукционная, служит для определения кинетических параметров термоллиза ВВ, верхняя с наименьшей и постоянной задержкой, с одной стороны, отсекает область измерений, а с другой, в силу постоянства задержки зажигания, определяет саму величину T_* . С этой величины и формально найденных кинетических параметров начинается диагностика превращения в ведущей стадии.

Диагностика горения применена нами к двум нитроэфирам — тэну и пироксилину — и двум нитраминам — гексогену и октогену. Для выигрыша во времени метод использует разрыв на 2 порядка между адиабатическим периодом индукции $\tau_{\text{ад}}$ и задержкой зажигания накалившимся телом t_3 [33]: $t_3 = \tau_{\text{ад}}\vartheta^2/(2\pi)$, где ϑ — безразмерный температурный напор.

Измерены параметры зажигания названных ВВ в диапазоне температур 600–1000 К и давлений 0,05–1 ГПа. Результаты измерений времен задержек представлялись ранее в виде зависимостей от обратной температуры поверхности нагревателя (границы нихромовой проволоочки и ВВ в камере высокого давления), определяемой по соотношению тепловых активностей ВВ и нихрома. Ввиду их огромной разницы температура поверхности очень близка к начальной температуре проволоочки, нагреваемой конденсаторным разрядом. Статистика опытов принята соответствующей точности изотермических измерений. По индукционной части зависимостей по методу [33] были рассчитаны энергии активации E и произведения теплового эффекта реакции на предэкспонент: Qk_0 . Первая при экстраполяции к низкому давлению оказалась близкой к прочности химической связи $\cong 40$ –42 ккал/моль

и данным низкотемпературных изотермических измерений. В рамках радикального механизма термолитиза обсуждается роль давления и приводится измеренный объемный эффект активации $\cong 20 \text{ см}^3/\text{моль}$. Вторая величина, $\lg(Qk_0) \cong 19\text{--}20$ ($[Q] = \text{кал}$; $[k_0] = \text{с}^{-1}$), не зависит от давления, как и предполагается частотному фактору, но сильно превосходит низкотемпературные данные. Согласовать эти величины удается при переходе к истинным температурам приграничного воспламенения, которые, согласно Франк-Каме-нецкому [34], выше температуры поверхности T_S на предвзрывной разогрев $1,2RT_S/E$. Использование известной формулы Зельдовича [2] для скорости горения дает хорошее согласие с экспериментом в том диапазоне давлений, где она измерялась.

Все попытки проникновения в область повышенных температур при атмосферном давлении приводили к сильно завышенным предэкспонентам и снижающимся $E(T_S)$ без резкой границы индукционного и высокотемпературного конвективного зажигания в газовой фазе (С. З. Рогинский — 1930-е гг.; В. С. Козлов — 1950–1960-е гг.; О. Ф. Шленский — 1990-е гг. и др.). Эти выполаживающиеся зависимости времени задержки от $1/T$ при увеличении T хорошо повторяются у всех ВВ при нахождении $T_{\text{всп}}$ при 5-секундной задержке (лабораторный практикум), если не останавливаться на 1 с. Причудливые зависимости $t_3(T_S)$ наблюдаются для ВВ, помещенных в импульсно-накаливаемые трубки (разрывающиеся через t_3): зависимости немонотонны (Venograd — 1960-е гг. и др.) и имеют участок отрицательного коэффициента, а когда он положителен, то $E \cong 20$ ккал/моль, что близко к теплоте испарения. Изменение внутреннего диаметра трубок и плотности заряжания не влияет на общую картину. Механизмами разрыва и зажигания ВВ авторы и пользователи данных не занимались. Какое было в каждом случае — неизвестно. В наших опытах давление задается, а образец герметизирован вокруг проволочки, накаливаемой за 8 мкс в условиях пресс-формы. Конвекция исключена окружением из порошка тефлона, сжатого тем же давлением. Резкость границы области индукционного зажигания обеспечивается, видимо, экранировкой продуктами горения.

Не менее многочисленны попытки нагрева поверхности тепловым потоком (школа А. А. Ковальского и С. С. Хлевног). Здесь объектами изучения были баллиститные пороха, и все температуры зажигания были ниже температуры поверхности пороха, горящего при атмосферном давлении. Аналогичные зависимости времени задержки вспышки от мощности теплового лазерного излучения получены в [35] для гексогена и октогена. У октогена выше некоторого уровня зависимость плавно оборачивается без явной точки, которую надо объяснять, а причина ясна: пары и продукты разложения движутся навстречу излучению и поглощают его. По той же причине воздействие проникающим излучением, например пучком лазера ГОР-1000, не вызывает воспламенения, а оставляет на голой поверхности заряда кратер. Совсем другое дело, если всесторонне сжать заряд и облучить импульсом

лазера через стеклянную стенку. Уже прикидочные опыты подтвердили возможность возбуждения взрыва. Затем по этому принципу была разработана измерительная методика с юстировкой источника, заряда и измерительных приборов на оптической скамье [36]. Измерялись критические энергии инициирования названных выше ВВ моноимпульсом излучения длительностью 40 нс при двух длинах волн (0,69 и 1,06 мкм) в диапазоне давлений 2–20 кбар. Разогрев ВВ по расчету температур ничтожен. Остается остановиться на фотохимическом разложении оптически неоднородного ВВ до критических температур очагового теплового взрыва, а сильное влияние давления видеть в зависимости воспламеняемости окружающего ВВ от очага перегретых продуктов взрыва. Такой же мезомеханизм предложен ранее для инициирования гетерогенных ВВ в ударной [37] и детонационной [38] волнах.

В настоящее время нами дополняются и уточняются данные по высокотемпературному зажиганию под давлением для ПХА и аммиачной селитры (АС). Как и в бомбе постоянного давления, в диапазоне 0,15–0,8 кбар для ПХА и до 1,0 кбар для АС зажигания не получено ни при какой температуре источника, несмотря на замкнутость объема.

Изложенный вариант методики импульсного зажигания под давлением для твердых ВВ и времен (10^{-3} – 10^{-6} с) в масштабе адиабатического периода индукции превосходит на порядок известный метод ударных труб для газов и лучше в области малых времен, а в области больших времен его довольно просто модифицировать до 10^{-4} с.

Литература

1. Sinditskii, V. P., V. Yu. Egorshchev, V. V. Serushkin, A. I. Levshenkov, M. V. Berezin, S. A. Filatov, and S. P. Smirnov. 2009. Evaluation of decomposition kinetics of energetic materials in the combustion wave. *Thermochim. Acta* 496:1–12.
2. Зельдович Я. Б. Теория горения порохов и взрывчатых веществ // Ж. эксп.-теорет. физики, 1942. Т. 12. № 11–12. С. 498–524.
3. Sinditskii, V. P., V. Yu. Egorshchev, V. V. Serushkin, A. I. Levshenkov, M. V. Berezin, and S. A. Filatov. 2010. Combustion of energetic materials governed by reactions in the condensed phase. *J. Energ. Mater. Chem. Propul.* 9(2):147–192.
4. Синдицкий В. П., Егоршев В. Ю., Серушкин В. В., Филатов С. А. Горение энергетических материалов с ведущей реакцией в конденсированной фазе // ФГВ, 2012. Т. 48. № 1. С. 89–109.
5. Feick, G. 1954. The dissociation pressure and free energy of formation of ammonium nitrate. *J. Amer. Chem. Soc.* 76(22):5858–5860.
6. Brandner, J. D., N. M. Junk, J. W. Lawrence, and J. Robins. 1962. Vapour pressure of ammonium nitrate. *J. Chem. Eng. Data* 7(2):227–228.
7. Sinditskii, V. P., V. Yu. Egorshchev, D. Tomasi, and L. T. DeLuca. 2008. Combustion mechanism of AN-based propellants. *J. Propul. Power* 24(5):1068–1077.

8. Sinditskii, V. P., V. Yu. Egorshchev, A. I. Levshenkov, and V. V. Serushkin. 2006. Combustion of ammonium dinitramide. Pt. 2: Combustion mechanism. *J. Propul. Power* 22(4):777–785.
9. Беляев А. Ф. О горении взрывчатых веществ // *Ж. физ. химии*, 1938. Т. 12. С. 93–99.
10. Андреев К. К. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. — М.: Наука, 1966. 346 с.
11. Sinditskii, V. P., and V. Yu. Egorshchev. 2010. Combustion mechanism and kinetics of thermal decomposition of ammonium chlorate and nitrite. *Central European J. Energ. Mater.* 7(1):61–75.
12. Serushkin, V. V., V. P. Sinditskii, V. Yu. Egorshchev, and S. A. Filatov. 2013. Combustion mechanism of triaminoguanidine nitrate. *Propell. Explosives Pyrotechn.* 38(3):345–350.
13. Oxley, J. C., J. L. Smith, W. Zheng, E. Rogers, and M. D. Coburn. 1997. Thermal decomposition studies on ammonium dinitramide (ADN) and 15N and 2H isotopomers. *J. Phys. Chem. A* 101:5646–5652.
14. Manelis, G. B. 1995. Thermal decomposition of dinitramide ammonium salt. *26th Ann. Conference (International) ICT Proceedings*. Karlsruhe. Paper 15:1–17.
15. Sinditskii, V. P., M. C. Vu, A. B. Sheremetev, and N. S. Alexandrova. 2008. Study on thermal decomposition and combustion of insensitive explosive 3,3'-diamino-4,4'-azofurazan (DAAzF). *Thermochim. Acta* 473(1-2):25–31.
16. Синдицкий В. П., Хэ В. Д., Ву М. К., Серушкин В. В., Егоршев В. Ю., Шереметев А. Б., Махова Н. Н., Александрова Н. С., Куликов А. С. Горение фуразанов и фуроксанов // *Химическая и радиационная физика / Под ред. И. Г. Ассовского, А. А. Берлина, Г. Б. Манелиса, А. Г. Мержанова. Сер. Космический вызов XXI века.* — М.: ТОРУС ПРЕСС, 2011. Т. 4. С. 339–343.
17. Sinditskii, V. P., A. I. Levshenkov, and L. E. Levshenkova. 2013. Study of combustion mechanism of guanidine salt of 5,5'-azotetrazole. *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 10(4):419–438.
18. Sinditskii, V. P., S. P. Smirnov, and V. Yu. Egorshchev. 2007. Thermal decomposition of NTO: Explanation of high activation energy. *Propell. Explosives Pyrotechn.* 32(4):277–287.
19. Sinditskii, V. P., V. Yu. Egorshchev, G. F. Rudakov, A. V. Burzhava, S. A. Filatov, and L. D. Sang. 2012. Thermal behavior and combustion mechanism of high-nitrogen energetic materials DHT and BTATz. *Thermochim. Acta* 535:48–57.
20. Максимов Ю. Я. Термическое разложение гексогена и октогена // *Теории взрывчатых веществ: Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева.* — М.: Высш. школа, 1967. Вып. 53. С. 73–84.
21. Бон С. *Химия твердого состояния / Под ред. В. Е. Гарнера.* — М.: ИЛ, 1961. С. 335–353.
22. Robertson, A. I. B. 1949. The thermal decomposition of explosives. II: Cyclotrimethylenetrinitramine and cyclotetramethylenetetranitramine. *Trans. Faraday Soc.* 45:85–93.
23. Oxley, J. C., A. B. Kooh, R. Szekers, and W. Zhang. 1994. Mechanism of nitramines thermolysis. *J. Phys. Chem.* 98(28):7004–7008.

24. Е Зо Тве, Денисюк А. П. Температурные профили в волне горения жидких нитроэфиров // Горение и взрыв / Под общ. ред. С. М. Фролова. — М.: ТОРУС ПРЕСС, 2014. Вып. 7. С. 339–345.
25. Синдицкий В. П., Буржава А. В., Дашко Д. В., Шишов Н. И. Исследование термического распада и горения 4,4''-динитро-трис-фуразана (NTF) // Горение и взрыв / Под общ. ред. С. М. Фролова. — М.: ТОРУС ПРЕСС, 2014. Вып. 7. С. 346–350.
26. Зенин А. А. Задачи моделирования процессов горения конденсированных материалов // Горение и взрыв / Под общ. ред. С. М. Фролова. — М.: ТОРУС ПРЕСС, 2013. Вып. 6. С. 332–335.
27. Химическая энциклопедия. Т. 1. — М.: Советская энциклопедия, 1988. С. 153.
28. Некрасов Б. В. Курс общей химии. — Госхимиздат, 1952. 971 с.
29. Hodgman, C. D., ed. 1951. Handbook of physics and chemistry. 33rd ed. Cleveland, Ohio: Chemical Rubber Publishing Co. 2894 p.
30. Андреев К. К., Беляев А. Ф. Теория взрывчатых веществ. — М.: Оборонгиз, 1960. 597 с.
31. Муратов С. М., Афанасьев Г. Т., Постнов С. И. Исследование кинетики теплового разложения перхлората аммония при высоких давлениях и температурах // Горение конденсированных и гетерогенных систем.— Черногловка, 1980. С. 21–24.
32. Afanas'ev, G. T., and S. I. Postnov. 1997. High-temperature ignition as a method of explosive combustion diagnostics and prognostics for HMX example. *28th Annual Conference (International) of ICT Proceedings*. Karlsruhe, Germany. 96.1–96.6.
33. Merzhanov, A. G., and A. E. Averson. 1971. The present state of the thermal ignition theory: An invited review. *Combust. Flame* 16(1):89–124.
34. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Изд-во АН СССР, 1947. 370 с.
35. Страковский Л. Г., Уляков П. И., Фролов Е. И. Воспламенение некоторых вторичных ВВ лазерным излучением // Горение конденсированных систем. — Черногловка, 1977. С. 8–12.
36. Карабанов Ю. Ф., Афанасьев Г. Т., Боболев В. К. Зажигание твердых вторичных ВВ коротким импульсом ОКГ // Горение конденсированных систем. — Черногловка, 1977. С. 5–8
37. Афанасьев Г. Т. Кинетический критерий инициирования гетерогенных ВВ ударной волной // XIII Симпозиум по горению и взрыву: Тезисы докладов. — Черногловка, 2005. С. 159.
38. Афанасьев Г. Т. Адекватность моделей Чепмена–Жуге и Зельдовича–Неймана–Деринга реальным процессам детонации // Горение и взрыв / Под общ. ред. С. М. Фролова. — М.: ТОРУС ПРЕСС, 2010. Вып. 3. С. 254–260.