

КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ И ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ

© Н. Н. Волкова¹, В. А. Дубовицкий¹, А. Ф. Жолудев¹, Г. Е. Заславский¹, А. И. Казаков¹,
М. Б. Кислов¹, А. В. Набатова¹, И. В. Пучковский¹, Л. С. Яновский^{1,2}

¹ Институт проблем химической физики РАН,
142432, г. Черноголовка Московской обл., пр. Академика Семенова, д. 1

² Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 51

E-mail: nvolkova@icp.ac.ru

Поступила в Редакцию 14 февраля 2018 г.

После доработки 23 июня 2019 г.

Принята к публикации 20 августа 2019 г.

Изучены кинетические закономерности потери массы, тепло- и газовыделения при термическом разложении твердого топлива, состоящего из алюминия, перхлората аммония и полимерного связующего. Показано, что при разогреве от 40 до 340°C в условиях непрерывного вакуумирования образцы топлива разлагаются без возгорания, предельное уменьшение массы при разложении составляет 48%. При проведении экспериментов в атмосфере воздуха разложение топливного состава сопровождается резким возгоранием, причем температура воспламенения (270–287°C) и количество летучих продуктов, выделившихся к этому моменту (10–16 мас%), зависят от скорости нагрева. Для описания кинетических закономерностей уменьшения массы при разложении твердого топлива использована модель полихроматической кинетики, предполагающая наличие в конденсированной реакционной системе семейства ансамблей частиц, различающихся реакционной способностью. Рассчитаны функции распределения массовых долей топлива по энергиям активации разложения. Кинетика тепловыделения при разложении топливной композиции в интервале температур 153–270°C в закрытой вакуумированной системе описывается суммой уравнений для двух параллельных реакций: 1-го порядка с тепловым эффектом $Q_1 = 200 \pm 5$ кДж·кг⁻¹ и автокатализа 1-го порядка с тепловым эффектом $Q_2 = 1900 \pm 50$ кДж·кг⁻¹. Определены константы скорости и активационные параметры процесса.

Ключевые слова: твердое ракетное топливо; кинетика потери массы; скорость тепловыделения; полихроматическая кинетика

DOI: 10.1134/S0044461819110136

Стабильность характеристик — одно из важнейших требований, предъявляемых к твердым топливам летательных аппаратов. Существенные изменения в структуре и свойствах твердого топлива для ракетных двигателей могут происходить в процессе его

эксплуатации — транспортирования, подготовки к применению, полета совместно с самолетом-носителем [1]. В последнем случае возможны аэродинамический нагрев или охлаждение, ударное или циклическое изменение температуры изделия. Необходимо

учитывать также последствия несанкционированной разгерметизации, воздействие пониженного давления и радиации [2].

Изменение свойств топлива высокоскоростных летательных аппаратов может быть следствием как физических процессов (диффузия отдельных компонентов, возникновение напряжений в результате вибрации или при циклических сменах температуры), так и химических — разложения и окисления компонентов, деструкции или сшивания полимерного связующего и т. д. Роль последних возрастает при повышении температуры, поскольку даже частичное разложение компонентов топливной композиции может вызвать существенное изменение скорости горения и величины удельного импульса. Кроме того, выделение газов, связанное с термическим распадом, даже при достаточно низкой глубине разложения топлива, практически не влияющей на энергетику, как правило, приводит к увеличению пористости изделия, что может изменить закон горения, причем неконтролируемым образом.

Наиболее эффективным способом определения условий и сроков безопасного и эффективного функционирования топливных композиций является моделирование. Для создания физико-химических и математических моделей в свою очередь необходимо экспериментально выявить основные факторы и параметры, определяющие изменение практически важных свойств топлива, к таким параметрам, несомненно, относятся кинетические характеристики термического разложения топлива.

Если анализу изменения свойств твердого ракетного топлива (ТРТ) в условиях ускоренного старения, т. е. при температурах 50–90°C, посвящено достаточно большое количество работ [3–8], то данные по кинетике разложения реальных составов при повышенных температурах немногочисленны [9–12]. Так, в [9] наблюдали изменение кинетических параметров и тепловых эффектов термического разложения твердого топлива на основе перхлората аммония (ПХА) и бутадиендиола, было обнаружено, что тепловой эффект разложения искусственно состаренного топлива снизился с 2.56 до 1.15 Дж·г⁻¹. В [10] с помощью термогравиметрического анализа (ТГА) получены эффективные значения кинетических параметров разложения горючего-связки полибутадиен-акрилонитрил и трех видов твердых топлив на основе ПХА, алюминия и полимерного связующего. В работе [11] показано влияние Fe₂O₃, являющегося катализатором горения, на скорость термического разложения твердого топлива на основе ПХА, алюминия и полимерного связующего. Кинетика газовой выделенной при

разложении твердотопливного состава в закрытом сосуде исследована в [12].

Значительно большее число работ посвящено изучению механизма и кинетики термического разложения отдельных компонентов ТРТ. Так, в обзоре [13] критически проанализирован большой массив данных по этой теме. Подчеркивается, что, несмотря на большое количество публикаций, сведений о механизме и константах скорости элементарных стадий разложения взрывчатых веществ и окислителей ТРТ в твердой фазе относительно мало. Указаны недостатки некоторых методов исследования кинетики разложения (например, манометрического и гравиметрического), которые не учитывают образование газов, заключенных в объеме кристаллов. Вместе с тем в обзоре [13] дается высокая оценка работам по исследованию механизма и кинетики термодеструкции полимерных связующих, выполненным с помощью современных методик ЯМР [14, 15].

Из всех возможных компонентов топливных композиций наиболее детально изучен термораспад ПХА. В монографии [16] отмечено значение сублимации ПХА, обсуждены топохимические аспекты разложения его кристаллов. Установлено, что в микрополостях кристалла ПХА давление газообразных продуктов разложения достигает 2–3 МПа, что приводит к значительным напряжениям химических связей в кристалле и возникновению точечных дефектов, которые способны инициировать разложение и возникновение распространяющегося реакционного фронта. На большом числе примеров показано, что разложение ПХА при температурах менее 290°C протекает в автокаталитическом режиме и сопровождается фазовым переходом. Механизм и кинетика тепло- и газовой выделенной при взаимодействии ПХА с полимерной связкой и другими компонентами топливных композиций исследованы в [17–19].

Достаточно подробно исследована термостабильность полимеров, используемых в качестве связующих топливной композиции. Так, в [8], как уже упоминалось выше, основное внимание уделено изменению свойств топлива при невысоких температурах, а именно сделан обзор методов и математических подходов, используемых для прогнозирования изменения свойств полимерной связки под воздействием старения, массопереноса и действия внутренних напряжений, существующих и возникающих в готовых блоках твердого ракетного топлива. При этом критически рассматривается ряд методов прогнозирования свойств полимеров — метод эквивалентной температуры, так называемый графоаналитический метод и другие способы аппрокси-

мации экспериментально полученных кинетических данных.

В [20] исследовано влияние внешнего давления на кинетику разложения полимерных связующих и предложено скорость диффузии испаряющихся продуктов разложения связующих, зависящую от давления, описывать уравнением Стефана. Отмечается, что при низких давлениях скорость деструкции полимера, как правило, намного ниже скорости испарения продуктов разложения, поэтому скорость термораспада будет лимитироваться скоростью химической реакции. При увеличении давления испарение продуктов с высокой молекулярной массой резко замедляется и становится лимитирующей стадией газификации полимера.

В [21] проведен комплексный численный анализ термического разложения более сложной смеси октоген/глицидил-азидный полимер для моделирования детальной структуры волны и скорости горения в широком диапазоне составов горючего. Работа представляет собой достаточно редкий случай моделирования детальной схемы химической кинетики из 532 реакций разложения 74 веществ. В конденсированной фазе учитываются четыре брутто-реакции разложения предложенного состава.

Достаточно хорошо исследованы процессы, связанные с окислением и горением металлического компонента топлив — алюминия и бора. Так, в работе [22] с помощью метода резонансной люминесценции исследован механизм и кинетика реакции атомарного алюминия с кислородом $Al + O_2 \rightarrow AlO + O$, которая протекает в твердых топливах на основе дисперсного алюминия и окислителя (ПХА). Получены кинетические данные в широком интервале температур (298–1093 К) при давлениях от 10 до 100 торр. Кроме того, в [22] приведен обширный список работ по исследованию механизма и кинетики этой реакции, что важно для понимания механизма горения алюминия в твердых ракетных топливах.

В [23] проведено исследование порошков бора и его соединений, полученных различными методами — металлотермическим, электролитическим и крекингом борводородов. Детально исследованы кристаллическое состояние, размер и микроструктура частиц, наличие и состав примесей, а также химический состав оксидного слоя частиц бора. Проведен анализ влияния указанных характеристик на закономерности окисления частиц при нагревании с постоянной скоростью. Установлено определяющее влияние химического состава поверхностного слоя частиц на интервал температур, в котором происходит интенсивное окисление. Показано также, что

окисление частиц бора, сопровождаемое приростом массы, происходит только при температурах выше 600°C, причем при 700°C скорость окисления резко снижается.

Таким образом, несмотря на важность проблемы, ее нельзя считать решенной. Механизм и кинетика термического разложения в достаточной степени изучены только для отдельных компонентов твердого топлива, кинетика термораспада реальных топливных композиций практически не исследована.

В настоящей работе исследованы кинетические закономерности потери массы, газо- и тепловыделения модельной топливной композиции на основе алюминия, ПХА и полимерного связующего.

Экспериментальная часть

В состав образцов модельного топлива входили следующие основные ингредиенты: 30 мас% ПХА с размером частиц менее 50 мкм, порошок алюминия АСД-4 (40 мас%) и пластифицированное полимерное связующее (26 мас%). Различные добавки (катализатор горения, модификаторы) составляли 4 мас%.

Экспериментальные методы. Кинетику уменьшения массы топлива при термическом разложении в интервале температур 40–340°C исследовали как при непрерывном вакуумировании реактора до остаточного давления 0.13 Па, так и при атмосферном давлении в среде воздухе. Образцы топлива в виде пластинчатых частиц размером около 1×3×5 мм имели начальную массу 20–60 мг. Измерения проводили с помощью автоматических электронных вакуумных термовесов АТВ-14. Исследование проводили в изотермических условиях и при линейном нагреве со скоростями подъема температуры 0.8, 1.6, 2.5 и 4.5 град·мин⁻¹.

Скорость тепловыделения при разложении твердого топлива в интервале температур 160–273°C определяли с помощью дифференциального автоматического микрокалориметра ДАК-1-2, позволяющего измерять скорость тепловыделения в пределах 10⁻⁵–1 Вт в интервале температур 25–400°C [24]. Калориметрические исследования проводили в изотермическом режиме в закрытой системе: стеклянные ампулы с навеской ~20 мг предварительно вакуумировали до остаточного давления 1.3 Па, затем герметизировали и помещали в калориметр. Ампулы с образцом топлива не имеют холодных частей, что позволяет сохранять все продукты превращения в зоне реакции. Объем ампул составлял ~2 см³, величина отношения массы к свободному объему ампулы — около 9·10⁻³ г·см⁻³.

Измерение скоростей горения модельного состава твердого топлива проводили в стандартной бомбе Кроуфорда — бомбе постоянного давления (БПД) емкостью 3 л. Образцы топлива в виде цилиндров диаметром 8 мм и высотой 10 мм для обеспечения торцевого горения бронировали по боковым поверхностям эпоксидной смолой (отверждение смолы проводили при 25°C в течение 2 ч). Подготовленный образец помещали в бомбу, после чего установку заполняли азотом до определенного давления. Воспламенение проводили с помощью нихромовой спирали при подаче на спираль переменного тока с напряжением 5–10 В. Давление в бомбе регистрировали с помощью индуктивных датчиков давления ДД-10.

Линейную скорость горения u рассчитывали по формуле $u = h/t$, где h — высота цилиндрического образца, t — время горения, которое находили из зависимости давление–время как разность между временем начала роста давления в бомбе и временем достижения его максимального значения.

Все экспериментальные установки разработаны и изготовлены в Институте проблем химической физики РАН.

Модель полихроматической кинетики газообразования при термическом разложении конденсированного вещества. Для химических превращений конденсированных веществ характерна дисперсия составляющих его молекул по реакционной способности. Особенности кинетики таких реакций впервые в литературе обстоятельно были рассмотрены в [25–28], а само явление названо в [27] термином «полихроматическая кинетика». Рассмотрим твердое топливо как гомогенную конденсированную систему, в которой молекулы переходят в газообразное состояние либо целиком (испарение, сублимация), либо в результате термораспада с индивидуальными кинетическими параметрами этого перехода. Для необратимых процессов газообразования при разложении

твердого топлива естественно предполагать первый порядок реакции. При построении математической модели в соответствии с концепцией полихроматической кинетики постулируем:

а) молекулы вещества распределены по непере-секающимся ансамблям, различающимся по реакционной способности и занимающим определенные места;

б) внутри ансамблей изменение концентрации молекул описывается уравнением для реакции первого порядка;

в) начальный состав и температура ансамблей одинаковы, причем закон изменения температуры задан.

Отметим, что эти предположения позволяют единообразно описать образование летучих продуктов разложения для смеси нескольких веществ, в том числе для молекул, которые, разлагаясь, образуют не только летучие молекулы, но и фрагменты, неспособные перейти в газовую фазу. В этом случае нелетучий остаток можно включить в ансамбль инертных в данных условиях молекул. Для построения модели необходимо задать некую параметризацию ансамблей, которая, вообще говоря, неоднозначна. В данном случае вполне адекватным оказался простейший вариант параметризации, в котором ансамбль определяется параметром энергии активации, а предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса одинаков для всех ансамблей. Обозначим через $x(E, t)$, $y(E, t)$, $T(t)$ условную (относительно объема ансамбля) мольную концентрацию реагента, летучего продукта и температуру. Через $P(E_0)$ обозначим долю объема, занимаемого ансамблями с $E < E_0$, т. е. интегральную функцию распределения объемов в образце топлива по энергии активации ансамблей. По определению $P(E)$ монотонно не убывает и $P(\infty) = 1$. Введенные обозначения приводят к кинетическим дифференциальным уравнениям для условных концентраций:

$$\dot{x}(E, t) = -k[E, T(t)]x(E, t), \quad \dot{y}(E, t) = k[E, T(t)]x(E, t), \quad (1)$$

где $k(E, T) = k_0 \exp(-E/RT)$, и при всех E выполнены начальные условия $x(E, 0) = x_0$, $y(E, 0) = 0$.

Интегрируя (1), получим

$$x(E, t) = x_0 \exp\left\{-\int_0^t k[E, T(\tau)]d\tau\right\}, \quad y(E, t) = x_0 \left[1 - \exp\left\{-\int_0^t k[E, T(\tau)]d\tau\right\}\right]. \quad (2)$$

Следовательно, общая относительная мольная доля образующегося газообразного продукта или общая массовая доля убыли реагента c выражаются интегралом Стилтеса по функции распределения объема ансамблей:

$$c[t, T(\cdot)] = \int_0^{\infty} \left[1 - \exp\left\{-\int_0^t k[E, T(\tau)]d\tau\right\}\right] dP(E). \quad (3)$$

Обозначение $c[t, T(\cdot)]$ указывает на то, что убыль исходного реагента является функцией времени и закона изменения температуры. Соотношение (3) можно трактовать как линейное интегральное уравне-

ние первого рода, связывающее монотонные функции распределения $P(E)$ с убылью исходного вещества для времени t и набора режимов изменения температуры $T(\cdot) \in \hat{T}$. Можно доказать, что если \hat{T} содержит не менее двух режимов нагрева, то связь функций $c[t, T(\cdot)]$ и параметров модели $k_0, P(E)$ взаимно однозначна и непрерывна. Таким образом, обратная задача восстановления предэкспоненциального множителя уравнения Аррениуса и интегральной монотонной функции распределения математически условно корректна. Это принципиально отличает ее от некор-

ректных обратных задач восстановления точечной функции плотности распределения при традиционной постановке, которая приводит к неустойчивости и неоднозначности решения.

Будем далее рассматривать только режим линейного по времени нагрева $T(t) = T_0 + wt$, где T_0, w — начальная температура образца и скорость нагрева. В этом случае ядро интегрального уравнения (3) явно вычисляется при помощи неполной гамма-функции $\Gamma(\alpha, x)$, которая является стандартной спецфункцией:

$$\int_0^t \exp[-E / RT(\tau)] d\tau = \frac{E}{Rw} \left[\Gamma\left(-1, \frac{E}{RT(t)}\right) - \Gamma\left(-1, \frac{E}{RT(0)}\right) \right],$$

где $\Gamma(\alpha, x) = \int_x^\infty t^{\alpha-1} \exp(-t) dt$.

Поэтому уравнение (3) записывается как

$$c(t, T_0, w) = \int a(k_0, T_0, w, E, t) dP(E), \quad (4)$$

где $a(k_0, T_0, w, E, t) = 1 - \exp\left\{-\frac{k_0 E}{wR} \left[\Gamma\left(-1, \frac{E}{RT(0)}\right) - \Gamma\left(-1, \frac{E}{RT(t)}\right) \right]\right\}$.

В приложениях описанной кинетической модели необходимо знать ее параметры, что приводит к обратной задаче восстановления предэкспонента и функции распределения $k_0, P(E)$ по экспериментальным значениям убыли исходного реагента по интегральному уравнению первого рода (4). Решение (4) мы производим на основе устойчивого метода широкого класса обратных задач спектроскопии — так называемого метода оптимальных интегральных представлений [29]. В рамках этого метода уравнение (4) дискретизируется на заданной густой сети узлов $E_i, i = 1, \dots, m$ энергий активации, сосредоточенных

в предполагаемом диапазоне $[E_{\min}, E_{\max}]$, при этом искомая функция $P(E)$ приближается ступенчатой функцией $P(E) = \sum_{i=1}^m \rho_i \eta(E - E_i)$, где $\eta(E)$ — ступенчатая функция Хевисайда, с неизвестными неотрицательными коэффициентами ρ_i . Пусть есть экспериментальные данные $c_{\text{экс}}^{(l)}(t_j^{(l)})$, $1 \leq j \leq n^{(l)}$ для набора нескольких режимов нагрева $T^{(l)}(t) = T_0^{(l)} + tw^{(l)}$ при $l = 1, \dots, L$. Тогда приходим к задаче минимизации функции суммарного квадратичного отклонения теоретической модели от экспериментальных значений:

$$J(k_0, \rho) = \sum_{l=1}^L \sum_{i=1}^{n^{(l)}} \sum_{j=1}^m [\rho_i a(k_0, T_0^{(l)}, w^{(l)}, E_i, t_j^{(l)}) - c_{\text{экс}}^{(l)}(t_j^{(l)})]^2 \rightarrow \min. \quad (5)$$

Минимум в (5) ищется с учетом ограничения неотрицательности переменных k_0, ρ . Специфика нелинейной экстремальной задачи (5) такова, что при фиксированном k_0 целевая функция J есть квадратичная функция ошибок линейного метода наименьших квадратов. Используем это обстоятельство, сведя в реализующей расчеты компьютерной программе минимизацию по ρ при фиксированном k_0 к известному конечно-шаговому алгоритму NNLS [30]. Оптимальное значение k_0 определяется путем минимизации значения $\min_{\rho > 0} J(k_0, \rho)$ во внешнем цикле сканирования для логарифмически равномерной сетки значений k_0 в заданном широком диапазоне.

Обсуждение результатов

Кинетика уменьшения массы при термическом разложении топлива. Термогравиметрический анализ (ТГА) топлива, выполненный при непрерывном вакуумировании системы, показал (рис. 1, где m_t/m_0 — отношение массы разложившегося топлива к ее первоначальному значению), что выделение летучих продуктов можно разделить на две стадии. В интервале температур 40–160°C происходит резкое уменьшение массы топлива на 15%, по-видимому, преимущественно в результате испарения низкомолекулярных фракций пластификатора и сублимации

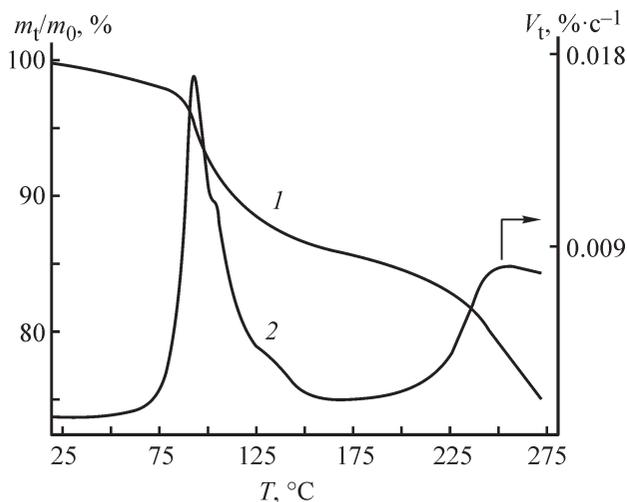


Рис. 1. Температурные зависимости потери (1) и скорости потери (2) массы твердого топлива при разложении в условиях непрерывного вакуумирования и роста температуры со скоростью $2.5 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$.

ПХА. Дальнейшая потеря массы при температурах $200\text{--}270^\circ\text{C}$ обусловлена в основном протеканием химических реакций разложения.

Кинетические наблюдения за уменьшением массы топлива в результате его разложения при температуре 270°C в изотермических условиях показали, что при непрерывном вакуумировании реактора выделение летучих продуктов достигает предельного значения уже после 4–5 ч термостатирования (рис. 2, кривая 1). Термораспад топлива в вакууме даже при существен-

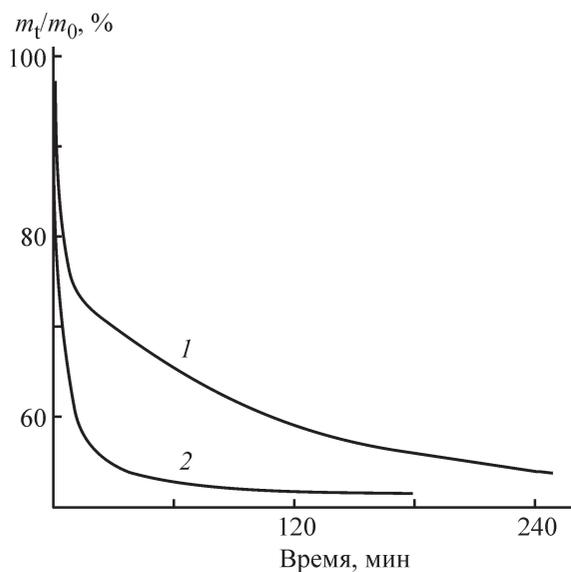


Рис. 2. Кинетические кривые потери массы твердого топлива при температурах 271 (1) и 340°C (2) в условиях непрерывного вакуумирования.

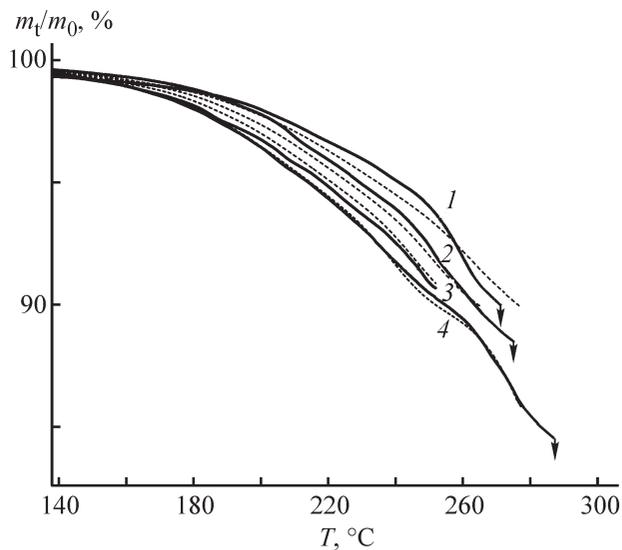


Рис. 3. Температурные зависимости потери массы твердого топлива при разложении в условиях роста температуры со скоростью 4.5 (1), 2.5 (2), 1.6 (3) и $0.8 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$ (4) при атмосферном давлении.

Пунктиром показаны расчетные кривые.

но более высокой температуре 340°C (рис. 2, кривая 2) не приводит к увеличению предельной степени разложения и составляет $\sim 48\%$.

Разложение топлива при атмосферном давлении (в присутствии воздуха) не удается провести на глубину, большую чем 16% , из-за резкого возгорания образующихся летучих продуктов (рис. 3). Температура, при которой происходит возгорание и количество летучих, выделившихся до вспышки, определяются скоростью подъема температуры: при нагреве со скоростью $0.8 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$ возгорание происходит при 287°C и 16% потери массы, а при скорости нагрева $4.5 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$ — уже при 270°C и 10% превращения.

При быстром нагреве испаряющиеся и сублимирующиеся компоненты и продукты разложения топлива, по-видимому, не успевают диффундировать в более холодную зону и воспламеняются раньше, чем при медленном нагреве. Форма образца при этом изменяется: толщина пластинки в центральной части существенно увеличивается, но на более мелкие фрагменты топливо все-таки не распадается, т. е. воспламеняются газообразные продукты разложения и компоненты топлива, способные к испарению и сублимации в этих условиях.

Важно отметить, что возгорание при атмосферном давлении происходит не только в присутствии воздуха, но и в среде инертного газа, например азота.

При всех условиях кинетика разложения твердого топлива имеет сложный характер и не может быть

описана простым кинетическим уравнением. В изотермических условиях глубина разложения топливной композиции быстро достигает определенного значения, зависящего от температуры эксперимента, после чего процесс происходит чрезвычайно медленно. В дальнейшем при каждом новом подъеме температуры разложение возобновляется с заметной скоростью, и величина потери массы образца выходит на новый предел. Такая особенность характерна для так называемых полихроматических реакций [26–28].

Применяя описанную выше модель полихроматической кинетики, мы обработали гравиметрические экспериментальные данные для четырех экспериментов по термическому разложению топливного образца при различных режимах линейного нагрева, упомянутых выше. При постановке (5) был взят диапазон энергий активации $E_{\min} = 10\,000$, $E_{\max} = 500\,000$ (Дж·моль⁻¹) и в нем выбрана равномерная сеть узлов для $m = 500$. При решении задачи (5) было получено значение $k_0 = 7.5 \cdot 10^{16}$ с⁻¹. Точность (относительная) квадратичной аппроксимации модели с распределением по E составляет около 4.5% для совокупности рассмотренных независимых экспериментов с различными скоростями линейного нагрева.

На рис. 3 приведены экспериментальные и полученные с применением модели расчетные зависимости относительного изменения массы топлива от температуры для различных скоростей линейного нагрева. В модели полихроматической кинетики m_i/m_0 соответствует выражению $(1 - c)$.

Восстановленная ступенчатая интегральная функция распределения имеет скачки в узлах E_i . Поскольку привычной характеристикой распределений является функция плотности, приблизим исходную ступенчатую функцию гладкой, сворачивая ее со сглаживающим ядром:

$$P_s(E) = \int_0^{\infty} P(E-z)\psi_s(z)dz = \sum_{i=1}^m \rho_i \Psi_s(E - E_i).$$

Здесь $\psi_s(E) = \frac{15}{16s} \{[(\frac{E}{s})^2 - 1]^+\}^2$, $\Psi_s(E) = \int_{-\infty}^E \psi_s(z)dz$, причем в качестве параметра полуширины интервала сглаживания взято $s = 5000$ (~1% ширины заданного диапазона по E). Плотность (производная) сглаженного распределения $\rho_s(E) = dP_s(E)/dE = \sum_{i=1}^m \rho_i \psi_s(E - E_i)$.

На рис. 4 приведены графики сглаженной интегральной функции распределения $P_s(E)$ и ее плотности $\rho_s(E)$.

Из интегральной функции распределения (рис. 4, кривая 1) следует, что сумма долей восстановленных компонент составляет 0.28 (28 мас%), а остаток 0.72

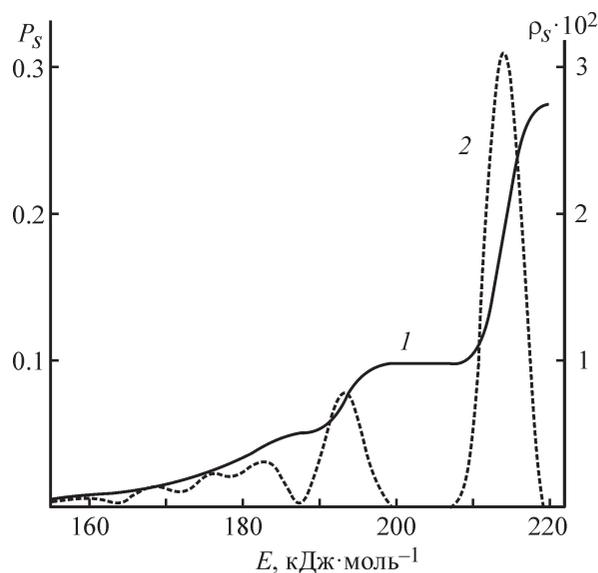


Рис. 4. Интегральная (1) и дифференциальная (2) функции распределения массовых долей топлива по энергиям активации разложения.

(72 мас%) относится к доле инертного компонента, т. е. к неразлагаемому в этих условиях остатку топлива. В этот «инертный» компонент входят как исходные молекулы стабильных в этих условиях ингредиентов топливного состава (например, алюминий и бор), так и образовавшиеся в результате твердофазных превращений нелетучие продукты реакций (оксиды металлов, полимерные сетки, образовавшиеся в результате реакций между линейными цепями). Из вида дифференциальной функции распределения массовых долей летучих продуктов по энергиям активации разложения топлива следует, что образец твердого топлива можно представить в виде спектра ансамблей частиц с разной реакционной способностью, из которого четко выделяются два типа частиц с очень узким распределением по энергиям активации (рис. 4, кривая 2, два пика справа) и широкий непрерывный спектр ансамблей с плавно изменяющейся энергией активации разложения (рис. 4, кривая 2, широкий пик слева).

По-видимому, левый широкий пик (рис. 4) относится к испарению различающихся по молекулярной массе фрагментов разлагающегося полимерного связующего и молекул пластификатора. Такому предположению несколько противоречат завышенные для испарения значения энергии активации E ($147-187 \pm 4$ кДж·моль⁻¹), что, возможно, связано с затрудненной диффузией больших молекул к поверхности образца и уменьшением скорости их испарения при невысоких температурах и нормальном давлении. Как уже отмечалось [20], при низких давлениях ско-

рость испарения продуктов разложения, как правило, намного выше скорости разрыва связей в полимере. При снижении температуры и увеличении давления испарение продуктов с высокой молекулярной массой резко замедляется и становится лимитирующей стадией процесса.

Зависимость скорости выделения летучих продуктов разложения топлива от давления следует и из результатов, представленных на рис. 1 и 3. При низком остаточном давлении 0.13 Па (рис. 1) уменьшение массы топлива с заметной скоростью происходит уже при температурах 40–100°C, а при атмосферном давлении — только при температурах выше 160°C (рис. 3). Одной из причин существования зависимости скорости испарения с поверхности твердого образца от общего давления в системе является уменьшение длины свободного пробега испаряющихся молекул при росте давления.

Таким образом, расчет кинетических параметров разложения твердого топлива с использованием модели полихроматических реакций позволяет заключить следующее.

Распределение массовых долей летучих продуктов по энергиям активации разложения ансамблей частиц твердого топлива имеет два отчетливо выраженных компонента с узким распределением по энергиям активации разложения. Этим компонентам соответствуют значения $E = 193 \pm 4$ (4.9 мас%) и 214 ± 5 кДж·моль⁻¹ (18.2 мас%). Непрерывному распределению по значениям E , равным $147\text{--}187 \pm 4$ кДж·моль⁻¹, соответствует 4.9 мас% летучих продуктов. Суммарная массовая доля летучих продуктов, образовавшихся в результате разложения, испарения и сублимации компонентов топлива при атмосферном давлении, составляет 28 мас% от начальной массы исследуемого состава.

Отметим, что сделать вполне определенное отнесение полученных активационных параметров к конкретным ингредиентам твердого топлива пока нельзя, для этого необходимо провести сравнение с результатами по кинетике разложения отдельных компонентов и по возможности выполнить химический анализ летучих продуктов. Имеющиеся в литературе данные по кинетике и механизму разложения твердых ракетных топлив, как уже отмечалось, немногочисленны. В [10] авторы учли тот факт, что эффективная энергия активации процесса изменяется на разных глубинах превращения исследуемой системы. Отмечено, что значения энергии активации разложения топливных составов могут изменяться от 60 до 230 кДж·моль⁻¹ по мере разложения полимерной связки. Авторы [10] считают, что уменьшение

массы при разложении топлива в основном происходит за счет разложения перхлората аммония и лишь частично — в результате деструкции полимерной связки.

Влияние продуктов разложения окислителей ТРТ на деструкцию полимерного связующего обсуждается в [9, 13, 17–19]. Показано, что при высоких температурах окислительный пиролиз полимерной связки в парах хлорной кислоты и в смеси с ПХА становится доминирующим процессом, протекающим с энергией активации 200–240 кДж·моль⁻¹, т. е. большей, чем при разложении чистого ПХА (140 кДж·моль⁻¹) [13]. Авторы [9] также обратили внимание на тот факт, что кинетика потери массы в результате поверхностного пиролиза топливного состава определяется реакцией между связкой и продуктами разложения перхлората аммония.

Отметим, что перспектива применения кинетических моделей, учитывающих дисперсию реакционной способности при анализе термохимических данных, кратко обсуждается в [31]. Но анализ данных с точной постановкой и решением обратной кинетической задачи с учетом распределения кинетических параметров для термического разложения топлива, по-видимому, выполнен впервые именно в представленной статье.

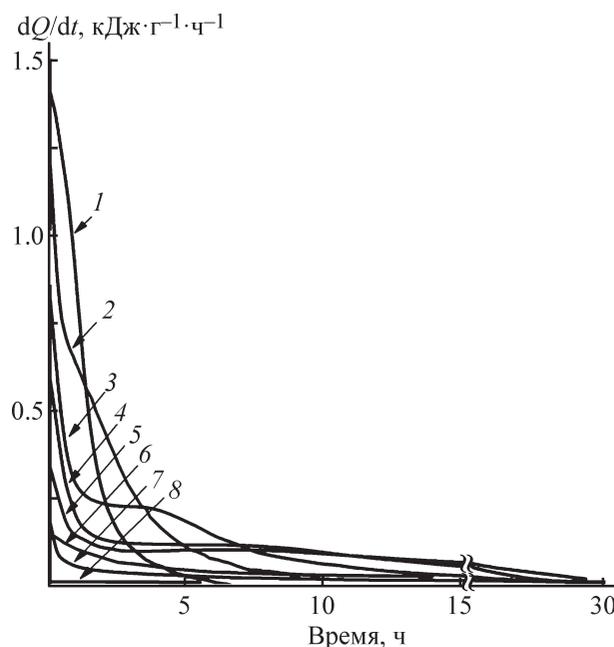


Рис. 5. Зависимости скорости тепловыделения от времени разложения твердого топлива. Температура (°C): 1 — 273, 2 — 264, 3 — 252.2, 4 — 246.4, 5 — 239.4, 6 — 223.2, 7 — 212, 8 — 180.

Кинетика тепловыделения. На рис. 5 приведены зависимости скорости тепловыделения топлива dQ/dt от времени при разных температурах.

Численным интегрированием кривых скоростей тепловыделения от нулевого значения времени до текущего момента и до времени завершения процесса разложения найдено значение количества тепла, выделившегося к данному моменту Q_t , и полная теплота разложения Q_0 соответственно.

$$Q_t = Q_{1,0}[1 - \exp(-k_1t)] + (Q_{2,0}k_2/k_3)\{\exp[(k_2 + k_3)t] - 1\}\{1 + (k_2/k_3)\exp[(k_2 + k_3)t]\}^{-1}. \quad (6)$$

В этом случае зависимость скорости тепловыделения от глубины разложения описывается уравнением

$$dQ/dt = Q_{1,0}k_1(1 - \eta_1) + Q_{2,0}k_3(1 - \eta_2)(\eta_2 + k_2/k_3),$$

где $\eta_1 = Q_{1,t}/Q_{1,0}$ — глубина реакции 1-го порядка, $\eta_2 = Q_{2,t}/Q_{2,0}$ — глубина автокаталитической реакции 1-го порядка.

С использованием найденных констант скоростей реакций построены аррениусовские зависимости $\lg k_i(1/T)$ (рис. 6) и определены активационные параметры реакций. Выражения для соответствующих констант получены в следующем виде:

$$k_1 = 10^{8.4 \pm 0.5} \exp[(-117.2 \pm 10.4) \cdot 10^3/RT], \text{ c}^{-1};$$

$$k_2 = 10^{10.0 \pm 0.4} \exp[(-144.3 \pm 4.2) \cdot 10^3/RT], \text{ c}^{-1};$$

$$k_3 = 10^{7.8 \pm 0.4} \exp[(-123.0 \pm 4.2) \cdot 10^3/RT], \text{ c}^{-1},$$

$$\eta = (V_{1,0}/V_\infty)[1 - \exp(-k_1t)] + (V_{2,0}/V_\infty)(k_2/k_3)\{\exp[(k_2 + k_3)t] - 1\}\{1 + (k_2/k_3)\exp[(k_2 + k_3)t]\}^{-1}. \quad (7)$$

В табл. 1 приведены найденные по уравнению (7) величины соответствующих констант скоростей и предельных объемов газов, выделившихся в процессе разложения твердого топлива.

Представляет интерес сравнить приведенные константы скоростей реакций с константами скоростей тепловыделения, при этом ожидать полного совпадения этих величин, конечно, не следует, так как процессы, идущие с выделением тепла, могут не сопровождаться газовой выделением, и наоборот. Тем не менее величины констант скоростей некаталитической реакции k_2 , найденные обеими методиками, близки между собой. Это свидетельствует о том, что образование низкомолекулярных газообразных продуктов в этой реакции протекает с соответствующим тепловыделением. Напротив, величина константы

Установлено, что кинетические кривые тепловыделения топлива $Q(t)$ в интервале температур 239.4–273°C достаточно хорошо описываются суммой уравнений для двух параллельных реакций: 1-го порядка с тепловым эффектом $Q_{1,0} = 200 \pm 5$ кДж·кг⁻¹ и константой скорости k_1 и автокаталитической, также 1-го порядка, с тепловым эффектом $Q_{2,0} = 1900 \pm 50$ кДж·кг⁻¹ и константами скорости некаталитической, мономолекулярной реакции k_2 и каталитической реакции k_3 :

где R — газовая постоянная, равная 8.314 Дж·моль⁻¹·град⁻¹.

Известно, что кинетика разложения одного из основных компонентов состава — ПХА в интервале температур 200–315°C описывается уравнением для автокаталитической реакции [13, 16, 32]. По-видимому, кинетика тепловыделения определяется прежде всего закономерностями разложения ПХА и полимерного связующего. Дополнительную информацию о закономерностях разложения твердого смешанного топлива можно получить при исследовании кинетики газовой выделения и потери массы образцов топлива в разных условиях.

Кинетика газовой выделения. Экспериментальные данные по кинетике газовой выделения описывали, как и при тепловыделении, суммой уравнений двух параллельных реакций — первого порядка с выделением $V_{1,0}$ см³ газа и автокаталитической реакцией первого порядка с выделением $V_{2,0}$ см³ газа:

k_1 , найденная манометрическим методом, намного превышает соответствующую величину, определенную с помощью калориметрии. Возможное объяснение состоит в том, что вклад в газовой выделение, которому соответствует уравнение первого порядка с константой скорости k_1 , дает не только экзотермическая реакция разложения компонентов топлива, но и эндотермические процессы, связанные с испарением пластификатора и деструкцией полимерного связующего.

Скорость горения твердого топлива. Скорость горения — одна из важнейших характеристик состава, необходимая для расчета времени горения твердого топлива и давления в камере сгорания двигателя, а также веса заряда и критического диаметра сечения сопла.

Таблица 1

Кинетические характеристики газо- и тепловыделения твердого топлива при температурах соответственно 270 и 273°C

$V_{1,0}$	$V_{2,0}$	$k_1 \cdot 10^4, \text{c}^{-1}$		$k_2 \cdot 10^4, \text{c}^{-1}$		$k_3 \cdot 10^4, \text{c}^{-1}$	
		газовыделение	тепловыделение	газовыделение	тепловыделение	газовыделение	тепловыделение
85	130	88.0	14.0	1.3	1.3	1.4	0.9

Таблица 2

Условия проведения эксперимента и характеристики горения твердого топлива

№ опыта	Масса заряда, г	Начальное давление, МПа	Скорость горения u , мм·с ⁻¹	Доля твердого остатка, мас%
1	0.93	0.5	3.1 ± 0.3	46
2	0.91	1	3.3 ± 0.3	64
3	0.88	2	3.9 ± 0.4	66
4	0.98	2	4.3 ± 0.4	68

Обнаружено, что при начальном давлении 2 МПа давление в бомбе с началом горения образца растет линейно со временем практически до максимального значения. Это свидетельствует о том, что линейная скорость горения топлива в этих условиях постоянна и определение скорости процесса по формуле $u = h/t$ вполне корректно. При более низких начальных значениях (0.5 и 1 МПа) в начале процесса давление также повышается линейно со временем, но по мере

догорания состава скорость повышения давления плавно уменьшается, достигая максимума, а затем падает. В этих условиях точность определения средней скорости горения снижается. Отметим, что при увеличении начального давления в бомбе растет и его максимальное, достигаемое в результате выделения газообразных продуктов сгорания, значение.

После окончания каждого эксперимента собирали и взвешивали твердый остаток горения. Данные, полученные при сжигании образцов топлива, представлены в табл. 2.

Исходя из полученных данных, можно отметить следующие закономерности: скорость горения топлива мало зависит от начального давления, слабо возрастая при его изменении от 0.5 до 2 МПа; доля несгоревшего остатка в опытах, выполненных при начальных давлениях 1 и 2 МПа, равная 65 и 68 мас% (табл. 2, опыты № 2–4), близка к доле твердого остатка термораспада топлива, рассчитанной с помощью модели полихроматических реакций и составляющей 72 мас%. Последний результат свидетельствует о том, что горение твердого топлива, по-видимому, включает и реакции термического разложения. Следовательно, при моделировании горения топлива необходимо учитывать кинетику термораспада соответствующей топливной композиции.

Таким образом, полученные кинетические характеристики термического разложения могут быть использованы при прогнозировании термостабильности твердого топлива, для анализа тепловых режимов процессов, протекающих при циклическом аэроди-

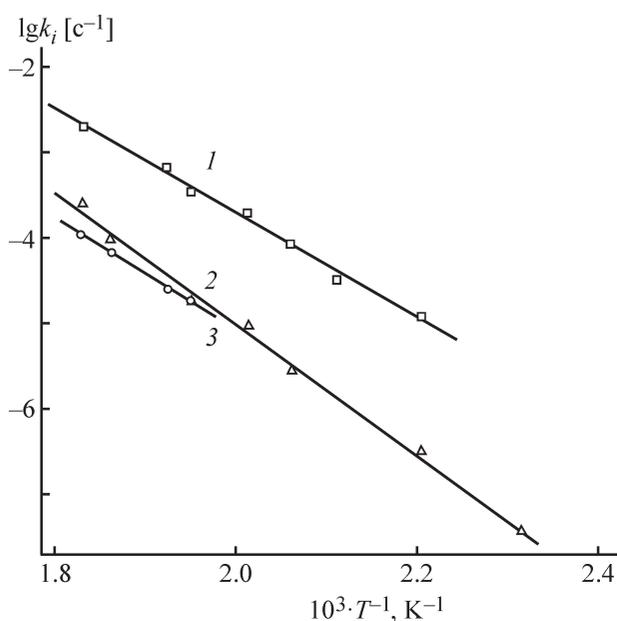


Рис. 6. Аррениусовские зависимости констант скоростей реакций: k_1 (1), k_2 (2) и k_3 (3).

намическом нагреве, и при моделировании горения твердотопливных композиций.

Выводы

В результате исследования кинетических закономерностей термического разложения твердотопливной композиции на основе алюминия и перхлората аммония установлено следующее.

1. При проведении экспериментов как в атмосфере воздуха, так и в инертной среде разложение топливного состава сопровождается резким возгоранием, причем температура воспламенения и количество летучих продуктов, выделившихся к этому моменту, зависят от скорости нагрева. При повышении скорости разогрева от 0.8 до 4.5 град мин⁻¹ температура возгорания снижается с 287 до 270°C, а потери массы составляют соответственно 16 и 10%.

2. В условиях непрерывного вакуумирования разложение топлива происходит без возгорания. Предельное значение глубины разложения, определяемое по потере массы, составляет 48%.

3. Предложена кинетическая модель полихроматических реакций, с помощью которой определена функция распределения массовых долей топлива по энергиям активации разложения. Показано, что разложению топлива, протекающему в условиях атмосферного давления, соответствует функция распределения с двумя отчетливо выраженными компонентами с массовыми долями 4.9 и 18.2% и энергиями активации $E_a = 193 \pm 4$ и 214 ± 5 кДж·моль⁻¹. Непрерывному распределению E_a в интервале $147-187 \pm 4$ кДж·моль⁻¹ соответствует 4.9 мас% летучих продуктов.

4. Кинетика тепловыделения при разложении топливной композиции в закрытой системе в интервале температур 153–270°C описывается уравнением для двух параллельных реакций: 1-го порядка с тепловым эффектом $Q_1 = 200 \pm 5$ кДж·кг⁻¹ и автокатализа 1-го порядка с тепловым эффектом $Q_2 = 1900 \pm 50$ кДж·кг⁻¹. Определены константы скорости и активационные параметры сопровождающихся тепловыделением процессов.

5. Определены скорости горения топливной композиции в атмосфере азота в интервале давлений 0.5–2 МПа. Показано, что скорость горения исследуемого топлива мало зависит от начального давления, слабо повышаясь при его росте.

Финансирование работы

Работа выполнена на средства Института проблем химической физики РАН по теме: «Создание

высокоэнергетических материалов и технологий для разрабатываемых и перспективных систем», № гос. регистрации 008920140019; при финансовой поддержке программой Президиума РАН № 56 «Фундаментальные основы прорывных технологий в интересах национальной безопасности».

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Волкова Нина Николаевна, к.х.н., старший научный сотрудник ИПХФ РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6834-3649>

Дубовицкий Владимир Абрамович, к.ф.-м.н., заведующий лабораторией ИПХФ РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6856-9592>

Жолудев Анатолий Федорович, к.т.н., старший научный сотрудник ИПХФ РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6537-9846>

Заславский Глеб Евгеньевич, младший научный сотрудник ИПХФ РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8428-4183>

Казаков Анатолий Иванович, д.х.н., заведующий лабораторией ИПХФ РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3760-7514>

Кислов Михаил Борисович, научный сотрудник ИПХФ РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7058-3369>

Набатова Альбина Валентиновна, младший научный сотрудник ИПХФ РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1602-9380>

Пучковский Игорь Владиславович, инженер 1-й категории ИПХФ РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1726-4304>

Яновский Леонид Самойлович, д.т.н., проф., заведующий отделом горения и взрыва ИПХФ РАН, начальник отдела «Специальные авиационные двигатели и химмотология» Центрального института авиационного моторостроения им. П. И. Баранова, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2603-6795>

Список литературы

- [1] Обносов Б. В., Сорокин В. А., Яновский Л. С., Ягодников Д. А., Францкевич В. П., Животов Н. П., Суриков Е. В., Кобко Г. Г., Тихомиров М. А., Шаров М. С. Конструкция и проектирование комбинированных ракетных двигателей на твердом топливе /

- Под ред. В. А. Сорокина. М.: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2014. С. 223.
- [2] *Hedman T. D.* Radiation-induced pyrolysis of solid fuels for ramjet application // *Propulsion & Power Research*. 2016. V. 5. N 2. P. 87–96. <https://doi.org/10.1016/j.jprr.2016.04.002>
- [3] *Cerri S., Bohn M. A., Menke K., Galfetti L.* Ageing behaviour of HTPB based rocket propellant formulations // *Central Eur. J. Energetic Mater.* 2009. V. 6. N 2. P. 149–165.
- [4] *Bihari B. K., Rao N. P., Gupta M., Murthy K. P. S.* Assessment of Mechanical Properties of Aged Composite Propellant by Indentation Method // *Proceedings of the 11th Int. High Energy Materials Conf. & Exhibits, HEMCE-2017*. Pune, India, 23–25 November 2017. P. 386–389.
- [5] *Prasula P., Czerwińska M.* Influence of accelerated ageing on thermo-mechanical properties of selected homogeneous solid rocket propellants // *Proceedings of the 20 Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials*, Pardubice, 18–20 April, 2017. P. 916–926.
- [6] *Musanic S., Suceska M.* Dynamic mechanical properties of artificially aged double base rocket propellants and the possibilities for the prediction of their service lifetime // *Central Eur. J. Energetic Mater.* 2013. V. 10. N 2. P. 225–244.
- [7] *Biggs G. L.* Solid Propellant Aging Kinetics // *45th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conf.* Denver, Colorado, 2–5 August 2009. P. 2009–5423.
- [8] *Гойхман Б. Д., Смахунова Т. П.* Прогнозирование изменений свойств полимерных материалов при длительном хранении и эксплуатации // *Успехи химии*. 1980. Т. 49. С. 1554–1574 [*Goikhman B. D., Smekhunova T. P.* Prediction of the variation of the properties of polymeric materials after prolonged storage and use // *Russ. Chem. Rev.* 1980. V. 49. N 8. P. 748–758].
- [9] *Gonçalves R. F. B., Silva R. P., Rocco J. A., Iha K.* Thermal decomposition kinetics of aged solid propellant based on ammonium perchlorate — AP/HTPB binder // *44th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conf.* Hartford, CT, 21–23 July 2008. P. 4959–4966.
- [10] *Sell T., Vyazovkin S., Wight C. A.* Thermal decomposition kinetics of PBAN-binder and composite solid rocket propellants // *Combust. and Flame*. 1999. N 119. P. 174–181. [https://doi.org/10.1016/S0010-2180\(99\)00036-X](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(99)00036-X)
- [11] *Almeida L. E. N., Martins A. F., Gomes S. R., Cunha F. A.* Thermal decomposition kinetics studies of ammonium perchlorate — HTPB /Al/AP solid propellants formulated with iron oxide burning rate catalyst in nano and micro scale // *49th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conf.* San Jose, CA, 14–17 July, 2013. P. 4088–5006. <https://doi.org/10.2514/6.2013-4088>
- [12] *Mezroua A.* Formulation and determination of thermo-kinetic properties and stability study of composite solid propellants: using the technique combining closed vessel and Crawford tests: Phd. Ecole Militaire Polytechnique, Algiers, Algeria, 2015. 170 p.
- [13] *Смирнов Л. П.* Химическая физика разложения энергетических материалов. Проблемы и перспективы // *Успехи химии*. 2004. Т. 73. № 11. С. 1210–1231 [*Smirnov L. P.* Chemical physics of decomposition of energetic materials. Problems and prospects // *Russ. Chem. Rev.* 2004. V. 73. N 11. P. 1121–1141].
- [14] *Sandakov G. I., Smirnov L. P., Sosikov A. I., Summanen K. T., Volkova N. N.* NMR analysis of distribution of chain lengths between crosslinks of polymer networks // *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 1994. V. 32. P. 1585–1592. <https://doi.org/10.1002/polb.1994.090320901>
- [15] *Волкова Н. Н., Тарасов В. П., Ерофеев Л. Н.* Изменение структуры полимерных сеток в условиях деформации // *Высокомолекуляр. соединения*. 2008. Т. 50А. № 6. С. 1060–1066. [*Volkova N. N., Tarasov V. P., Erofeev L. N.* // *Polym. Sci. Ser. A*. 2008. V. 50. N 6. P. 698–703].
- [16] *Манелис Г. Б., Назин Г. М., Рубцов Ю. И., Струнин В. А.* Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов. М.: Наука, 1996. 218 с. [*Manelis G. B., Nazin G. M., Rubtsov Yu. I., Strunin V. A.* Thermal Decomposition and Combustion of Explosives and Propellants. London & New York, Taylor & Francis Group, 2003. 362 p.].
- [17] *Eslami A., Hosseini G., Bazrgary M.* Improvement of thermal decomposition properties of ammonium perchlorate particles using some polymer coating agents // *J. Thermal Anal. and Calorim.* 2013. V. 113. P. 721–730.
- [18] *Hori K., Iwata A.* FTIR spectroscopic study on the interaction between ammonium perchlorate and bonding agents // *Propellant, Explosives, Pyrotechnics*. 1990. V. 15. P. 99–102. <https://doi.org/10.1002/prep.19900150307>
- [19] *Дьяков А. П., Николаева Л. И., Струнин В. А., Манелис Г. Б.* Термическое разложение слоевых систем, состоящих из перхлората аммония и органических горючих // *Хим. физика*. 2003. Т. 22. № 5. С. 70–73.
- [20] *Коптелов А. А., Корязов С. В.* Влияние давления на процессы термического разложения полимеров // *ДАН*. 2003. Т. 389. № 5. С. 643–647 [*Koptelov A. A., Koryazov S. V.* Effect of pressure on the thermal decomposition of polymers // *Dokl. Phys. Chem.* 2003. V. 389. N 4–6. P. 101–105].
- [21] *Kim E. S., Yang V.* Modeling of HMX/GAP pseudo-propellant combustion // *Combust. and Flame*. 2002. V. 131. P. 227–236. [https://doi.org/10.1016/S0010-2180\(02\)00411-X](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(02)00411-X)

- [22] *Garland N. L., Nelson H. H.* Temperature dependence of the kinetics of the reaction $\text{Al} + \text{O}_2 \rightarrow \text{AlO} + \text{O}$ // *Chem. Phys. Lett.* 1992. V. 191. N 3, 4. P. 269–272. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(92\)85299-P](https://doi.org/10.1016/0009-2614(92)85299-P)
- [23] *Пивкина А. Н., Муравьев Н. В., Моногаров К. А., Мееров Д. Б., Фоменков И. В., Скрялева Е. А., Пресняков М. Ю., Васильев А. Л., Шишов Н. И., Милехин Ю. М.* Сравнительный анализ порошков бора, полученных различными методами. I. Микроструктура и параметры окисления при нагревании // *Физика горения и взрыва*. 2018. Т. 54. № 4. С. 73–83 [*Pivkina A. N., Murav'yov N. V., Monogarov K. A., Meerov D. B., Fomenkov I. V., Skryleva E. A., Presnyakov M. Yu., Vasil'ev A. L., Shishov N. I., Milyokhin Yu. M.* Comparative analysis of boron powders obtained by various methods. I. Microstructure and oxidation parameters during heating // *Combust., Explosion and Shock Waves*. 2018. V 54. N 4. P. 450–460. DOI: 10.15372/FGV20180409].
- [24] *Галюк О. С., Рубцов Ю. И., Малиновская Г. Ф., Манелис Г. Б.* Микрокалориметр для исследования кинетики химических реакций // *ЖФХ*. 1965. Т. 39. С. 2319–2322.
- [25] *Михайлов А. И., Лебедев Я. С., Бубен Н. Я.* Ступенчатая рекомбинация свободных радикалов в облученных органических веществах. Экспериментальное изучение кинетики рекомбинации // *Кинетика и катализ*. 1964. Т.5. № 6. С. 1020–1027.
- [26] *Лебедев Я. С.* Применение ЭПР в химической кинетике // *Успехи химии*. 1968. Т. 37. С. 934–946.
- [27] *Лебедев Я. С.* Кинетика химических реакций с широкой дисперсией реакционной способности // *Кинетика и катализ*. 1978. Т. 19. № 6. С. 1367–1377.
- [28] *Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л.* Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982. 359 с. [*Emanuel N. M., Buchachenko A. L.* Chemical physics of polymer degradation and stabilization. Utrecht, The Netherlands: VNU Science Press, 1987. 339 p.].
- [29] *Дубовицкий В. А., Иржак В. И.* К вопросу об устойчивом определении релаксационного спектра из данных по механической релаксации полимеров // *Высокомолекуляр. соединения*. 2005. Т. 47. № 1. 121–143 [*Dubovitskii V. A., Irzhak V. I.* On the problem of consistent construction of relaxation spectra from the data of mechanical relaxation of polymers // *Polym. Sci. Ser. B*. 2005. V. 47. N 1–2. P. 22–41].
- [30] *Лоусон Ч., Хенсон Р.* Численное решение задач методом наименьших квадратов / Пер. с англ. под ред. Е. Е. Тыртышниковой. М.: Наука, 1986. 236 с. [*Lawson C. L., Hanson R. J.* Solving Least Squares Problems. Revised republication. Philadelphia: SIAM (Society for Industrial and Applied Mathematics), 1995. 352 p.].
- [31] *Vyazovkin S., Burnham A. K., Criado J. M., Pérez-Maqueda L. A., Popescu C., Sbirrazzuoli N.* ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data // *Thermochim. Acta*. 2011. V. 520. P. 1–19. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.03.034>
- [32] *Манелис Г. Б., Рубцов Ю. И.* Кинетика термического распада перхлората аммония // *ЖФХ*. 1966. Т. 40. № 4. 770–774.