ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА, 2012, том 31, № 5, с. 50–56

ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ
И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 629.194.632.1:536.46

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СМЕСЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ И ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА УСТОЙЧИВОСТЬ ГОРЕНИЯ

© 2012 г. В. А. Архипов[1, 2]*, С. А. Волков[3], Л. Н. Ревягин[3]

[1]Научно-исследовательский институт прикладной математики
и механики Томского государственного университета

[2]Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук, Бийск

[3]Национальный исследовательский Томский государственный университет

*E-mail: leva@niipmm.tsu.ru

Поступила в редакцию 04.07.2011

Представлены результаты экспериментального исследования акустической проводимости горящей поверхности смесевых композиций, проведенного с использованием одномерной двухконцевой камеры сгорания (Т-камеры). Проанализировано влияние компонентного состава смесевых композиций (типа горючего-связующего, содержания порошка алюминия, катализаторов горения) и облучения образцов ионизирующим гамма-излучением на величину акустической проводимости, характеризующей склонность камеры сгорания к высокочастотной неустойчивости.

Ключевые слова: смесевая композиция, ионизирующее излучение, экспериментальное исследование, Т-камера, поверхность горения, акустическая проводимость, высокочастотная неустойчивость.

ВВЕДЕНИЕ

Высокочастотная неустойчивость камеры сгорания способствует возникновению и развитию режима вибрационного, или резонансного горения, приводящего к неконтролируемому росту давления и в конечном счете к взрыву камеры [1]. Основным источником усиления акустических колебаний является поверхность горения смесевой композиции (СК). Процесс усиления малых возмущений параметров газовой фазы, которые всегда присутствуют в виде турбулентных шумов, связан с откликом поверхности горения в виде дополнительной порции продуктов сгорания и энергии. При определенном соотношении частоты возмущений и частоты, соответствующей времени релаксации волны горения, первоначальное малое возмущение давления усиливается, что приводит к возникновению режима вибрационного горения.

Количественной мерой оценки склонности СК к высокочастотной неустойчивости является акустическая проводимость горящей поверхности топлива [1], которая определяется как отношение изменения скорости оттока продуктов сгорания от поверхности СК к давлению в звуковой волне у горящей поверхности. Ввиду сложности процессов взаимодействия поверхности горения гетерогенных СК с волной давления теоретические исследования не обеспечивают получение достоверных результатов, отвечающих требованиям проектирования камер сгорания [1, 2]. Поэтому важную роль играют экспериментальные данные, полученные для реальных составов СК. На их основе возможны как дальнейшее развитие физической теории взаимодействия акустических волн с поверхностью горения, так и оптимизация компонентного состава смесевых композиций.

В настоящее время интерес к исследованиям высокочастотной неустойчивости значительно возрос [3, 4], что связано с разработкой перспективных составов СК, содержащих новые компоненты (активные горючие-связующие, нанопорошки металлов, катализаторы горения и т.д.). Скорость горения таких составов существенно выше, чем у известных композиций. При этом становится реальной возможность возникновения неустойчивых режимов горения.

Цель данной работы – исследование влияния компонентного состава смесевых композиций (типа горючего-связующего, содержания порошка алюминия, катализаторов горения), а также облучения образцов ионизирующим гамма-излучением на акустическую проводимость поверхности горения.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Для измерения акустической проводимости горящей поверхности использовался метод Т-камеры [5–7]. Схема Т-камеры, использованной в

настоящей работе, представлена на рис. 1 [8]. Внутренний диаметр камеры сгорания составляет 42 мм. Исследовались образцы СК диаметром 40 мм и толщиной 10–14 мм, объем резервуара постоянного давления равен $80 \cdot 10^{-3}$ м^3. Перед опытом установка заполнялась сжатым воздухом до заданного давления p_0. Пульсации давления регистрировались пьезодатчиком типа ЛХ-601 и системой на базе цифрового компьютерного регистратора с относительной погрешностью, равной 6%. Датчик подключался к двухканальному цифровому запоминающему осциллографу PCS-500, который в свою очередь через порт LPT соединялся с персональным компьютером. Погрешность определения частоты пульсации давления в Т-камере связана с абсолютной погрешностью измерения временны́х интервалов, которая для осциллографа PCS-500 составляет ±0.01% (паспортные данные на осциллограф).

Конструкция установки позволяет варьировать уровень среднего давления в камере p_0 до значения 10 МПа, частоту продольных колебаний давления в диапазоне $f = 500$–4000 Гц за счет изменения длины Т-камеры – L, а также площади поверхности горения образцов за счет нанесения на их торцевые поверхности продольных щелей (рис. 2). На гладкой торцевой поверхности фрезой нарезались щели прямоугольного сечения в параллельном диаметру образца направлении. Глубина щелей – h подбиралась для получения необходимого значения величины площади поверхности горения – S. Соотношение между шириной ребра щели и толщиной дна (во всех опытах она составляла 1 мм) образца было таким, чтобы обеспечивалось одновременное сгорание всего образца.

На тыльную поверхность образца наносилась бронировка толщиной 0.5 мм, а на ребристую поверхность насыпалась навеска воспламенителя, состоящая из 0.3 г дымного ружейного пороха и 0.01 г пироксилина. Высота образца выбиралась в диапазоне 10–14 мм для подбора такого значения параметра $n = S/S_{ch}$ (S_{ch} – площадь поперечного сечения камеры сгорания), чтобы реализовывалась только первая гармоника продольных колебаний.

Одновременность воспламенения поверхностей обоих образцов СК достигалась с помощью схемы цепи зажигания. Две идентичных запальных проволочки, размещенные на каждом из образцов, включались в цепь параллельно, поэтому инициирующий импульс на проволочки поступал одновременно. Кроме того, колебания давления в Т-камере развиваются не сразу после зажигания образцов, а через некоторый промежуток времени, в течение которого происходит полное их зажигание. Специальные эксперименты показали, что при неодновременном зажигании образцов колебания давления в Т-камере не развиваются.

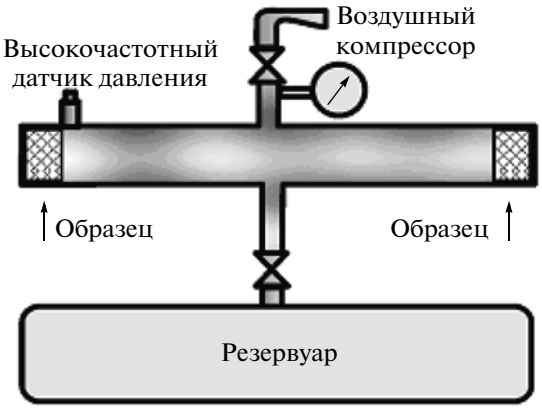

Рис. 1. Схема Т-образной камеры сгорания.

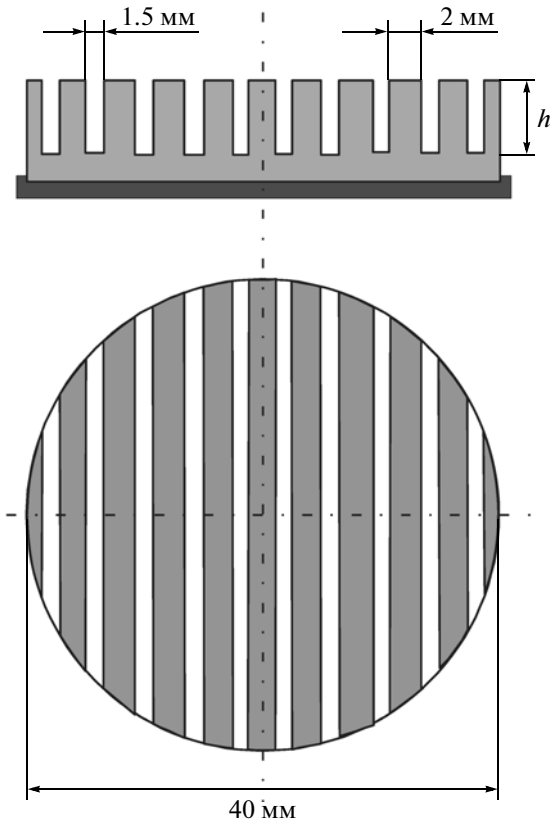

Рис. 2. Схема исследуемого образца СК.

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

При обработке результатов использовались следующие допущения, лежащие в основе теоретического описания процесса акустических колебаний в Т-камере [9].

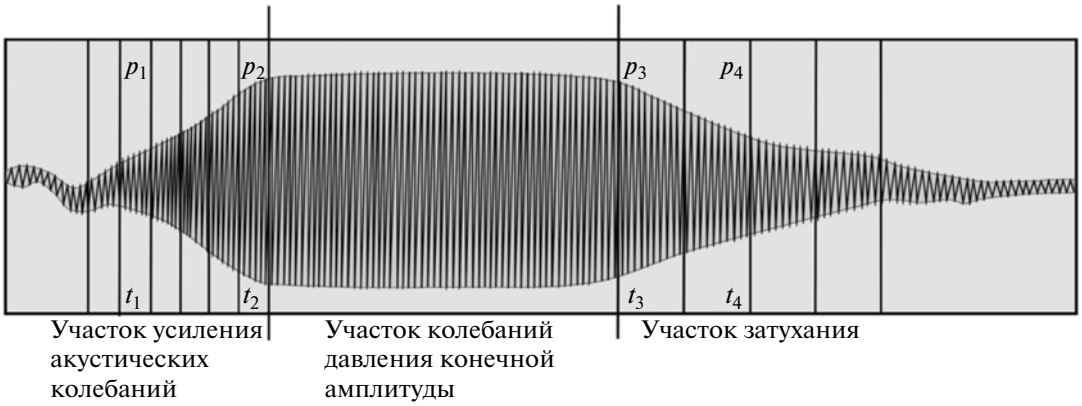

Рис. 3. Типичная осциллограмма процесса.

• Течение газа и акустические колебания одномерные, развиваются только продольные колебания.

• Колебания образцов топлива отсутствуют. Поверхность горения абсолютно жесткая.

• Влиянием осредненного поля течения продуктов сгорания можно пренебречь, а скорость диссипации (демпфирования) акустической энергии в объеме камеры сгорания одинакова в течение всего процесса.

Акустическая проводимость Y, которая является комплексной величиной, определяется формулой [1]

$$Y = -\frac{u}{p} = \frac{1}{\rho_0 c}\frac{1-R}{1+R},$$

где u и p – акустические скорость и давление на поверхности, ρ_0 – средняя плотность продуктов сгорания, c – скорость звука в продуктах сгорания, R – комплексный коэффициент отражения волны по давлению.

Безразмерная акустическая проводимость η может быть записана в виде

$$\eta = \chi + i\sigma = \rho_0 c Y = \frac{1-R}{1+R},$$

где χ и σ – действительная и мнимая части безразмерной акустической проводимости, $i = \sqrt{-1}$.

Из этого соотношения следует

$$R = \frac{1-\eta}{1+\eta} \approx 1 - 2\eta, \quad \mathrm{Re}(R) = 1 - 2\chi.$$

Если действительная часть безразмерной удельной эффективной акустической проводимости горящей поверхности отрицательна ($\chi < 0$), то $\mathrm{Re}(R) > 1$ и акустическая волна на поверхности усиливается.

Анализ типичной осциллограммы процесса (рис. 3) позволяет выделить участок роста амплитуды давления во времени,

$$p_m(t) = p_0 \exp(\alpha_g t),$$

и участок затухания колебаний после окончания горения смесевой композиции,

$$p_m(t) = p_0 \exp(-\alpha_d t).$$

Здесь p_m – амплитуда колебаний акустического давления, p_0 – среднее давление в Т-камере.

Показатели скорости нарастания (α_g) и затухания (α_d) амплитуды акустических колебаний определяются по характерным точкам (t_1–t_4, p_1–p_4) осциллограммы процесса (рис. 3):

$$\alpha_g = \frac{\ln(p_2/p_1)}{t_2 - t_1}, \quad \alpha_d = \frac{\ln(p_3/p_4)}{t_4 - t_3}.$$

Очевидно, что влияние поверхности горения на усиление колебаний (на величину α) должно быть больше измеренного значения α_g на величину затухания α_d:

$$\alpha = \alpha_g + \alpha_d.$$

Таким образом, действительная часть удельной безразмерной акустической проводимости горящей поверхности равна

$$\chi = -\frac{\alpha_g + \alpha_d}{2f}.$$

Учитывая, что в двухконцевой Т-камере находятся два горящих образца, а площадь горения S каждого из них может быть увеличена по сравнению с площадью поперечного сечения камеры S_{ch} в $n = S/S_{ch}$ раз, окончательно запишем

$$\chi = -\frac{\alpha_g + \alpha_d}{4nf}.$$

ВЛИЯНИЕ ТИПА ГОРЮЧЕГО-СВЯЗУЮЩЕГО

Исследование влияния типа горючего-связующего на акустическую проводимость горящей по-

верхности проводили для безметальных СК, содержащих в качестве окислителя бидисперсный перхлорат аммония (ПХА). Данный окислитель состоит из механической смеси порошков ПХА с дисперсностью частиц <50 мкм (50 мас. %) и 165–315 мкм (50 мас. %).

В качестве горючих-связующих использовались полиэтиленимин (ПЭИ), дивинилнитрильный каучук (ДК), карбоксилатный каучук (КК) и бутилкаучук (БК). Измерение акустической проводимости для данных составов проводили в диапазоне частот акустических колебаний $f = 0.5–4.0$ кГц при среднем давлении в камере сгорания $p_0 = 2.3$ МПа и начальной температуре образцов 18°С.

Экспериментальные данные по влиянию частоты колебаний в Т-камере на акустическую проводимость горящей поверхности для исследованных безметальных составов приведены на рис. 4. Для композиций на основе каучуков (ДК, КК, БК) величина $|\chi|$ лежит в диапазоне $|\chi| = (1\div6) \cdot 10^{-3}$ и монотонно снижается с увеличением частоты акустических колебаний от 0.5 до 4.0 кГц. Для состава с полиэтиленимином в качестве горючего-связующего величина акустической проводимости существенно выше и имеет максимум $|\chi| = 23 \cdot 10^{-3}$ в области частот $f \sim 1$ кГц.

Для объяснения склонности состава на основе ПЭИ к вибрационному горению можно воспользоваться оценками времен релаксации прогретого слоя топлива (τ_1) и низкотемпературной зоны в газовой фазе волны горения (τ_2) конденсированного вещества [10, 11]. Если в волне горения образца некоторая зона ответственна за усиление акустических колебаний, то наибольший эффект будет наблюдаться при совпадении периода колебаний $T_{max} = 1/f_{max} \sim 1$ мс (рис. 4) со временем релаксации данной зоны. Для гомогенных конденсированных систем, по оценкам из работы [11], значения характерных времен в зависимости от давления составляют $\tau_1 \sim 1–5$ мс, $\tau_2 \sim 0.1–0.2$ мс.

Следовательно, причина резкого увеличения акустической проводимости при $f_{max} \sim 1$ кГц связана с процессами, протекающими в прогретом слое конденсированной фазы. Разница в значениях $|\chi|$ для состава на основе ПЭИ и составов на основе каучуков, по-видимому, связана с разной активностью этих горючих-связующих в низкотемпературной области волны горения.

Для подтверждения этого предположения были проведены дополнительные эксперименты. Установлено, что при субатмосферном давлении ($p = 400$ Торр) скорость горения композиций на основе БК и ПЭИ составляет 0.56 и 0.72 мм/с соответственно. При начальной температуре 18°С и давлениях ниже 400 Торр составы на основе БК не горят, а состав на основе ПЭИ устойчиво горит вплоть до давления в 50 Торр. При медленном нагревании на воздухе со скоростью 20 град/мин навеска состава на основе БК воспламеняется при температуре 350°С, а на основе ПЭИ – при 260°С. Измерения температуры и визуальные наблюдения под микроскопом за поведением нагреваемых образцов показали, что интенсивные превращения состава на основе ПЭИ, сопровождающиеся разогревом и плавлением горючего-связующего, начинаются при температуре 120°С, в то время как образцы с БК не претерпевают заметных изменений вплоть до температур, близких к температуре вспышки.

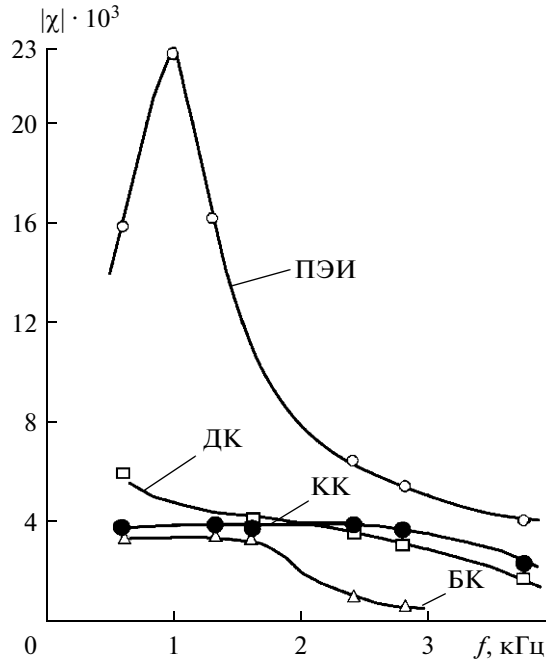

Рис. 4. Зависимость акустической проводимости от f для безметальных составов СК.

Результаты этих экспериментов свидетельствуют о значительно большей тепловой и химической активности прогретого слоя и приповерхностной зоны горения образцов на основе ПЭИ по сравнению с бутилкаучуковой композицией. С большой вероятностью это относится и к другим составам на основе каучуков (КК, ДК), что объясняет полученные для них низкие значения $|\chi|$ и, следовательно, меньшую склонность к вибрационному горению.

В табл. 1 представлены результаты измерений акустической проводимости СК на основе ПЭИ при более высоких давлениях (3.7 и 6.0 МПа) и при введении в эти составы порошка алюминия марки АСД-4. С увеличением среднего давления в Т-камере скорость горения СК увеличивается. При этом размеры прогретого и реакционного слоев конденсированной фазы уменьшаются, горение становится более устойчивым, а наибольшее значение акустической проводимости сме-

Таблица 1. **Влияние давления и содержания порошка алюминия на f_{max} и $|\chi|$ для составов на основе ПЭИ**

Содержание порошка алюминия, мас. %	f_{max}, кГц	$|\chi| \cdot 10^3$	
		$p_0 = 3.7$ МПа	$p_0 = 6.0$ МПа
–	2.3	16.2	8.4
10.0	2.0	5.9	3.5
17.5	0.25	5.4	3.5

щается в область более высоких частот f_{max}. Введение порошка алюминия в составы на основе ПЭИ (10.0 и 17.0 мас. %) снижает величину $|\chi|$, что свидетельствует о стабилизирующей роли частиц алюминия в зоне горения.

ВЛИЯНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ

Исследование влияния катализаторов на акустическую проводимость горящей поверхности проводили для базовой модельной смесевой композиции, содержащей горючее-связующее (бутилкаучук), окислитель (бидисперсный перхлорат аммония) и технологические добавки. Бидисперсный окислитель состоит из механической смеси порошков ПХА с размером частиц <50 мкм (35 мас. %) и 165–315 мкм (65 мас. %). В качестве катализаторов горения использовались порошки CuO, CuO + Cr_2O_3 в соотношении 40/60 и Fe_2O_3, которые вводились в базовую композицию в количестве 1 мас. % (CuO, CuO + Cr_2O_3) и 3 мас. % (Fe_2O_3) сверх 100% топливной массы. Кроме того, в отдельные композиции вводили порошок алюминия марки АСД-4, замещающий перхлорат аммония. Компонентные составы исследованных СК приведены в табл. 2. Измерения акустической проводимости данных составов СК проводили при температуре образцов 18°С и значении среднего давления в Т-камере $p_0 = 2.3$ МПа.

Результаты экспериментального исследования представлены на рис. 5. Для всех рассмотренных СК величина $|\chi|$ монотонно уменьшается с ростом частоты акустических колебаний. Введение катализаторов, содержащих CuO (составы А2, А3, А5), повышает величину $|\chi|$ на 50–100% по сравнению с базовым составом А1, т.е. склонность СК к вибрационному горению. Добавка 3 мас. % Fe_2O_3 практически не оказывает влияния на величину акустической проводимости. Введение порошка алюминия снижает величину $|\chi|$, что особенно заметно для состава А6 с 16 мас. % алюминия (снижение $|\chi|$ на 50%). Полученные результаты позволят предположить, что катализаторы CuO, CuO + + Cr_2O_3 активизируют реакции преимущественно в конденсированной фазе волны горения, время релаксации которой $\tau_1 \sim 1$ мс [11].

Стабилизирующее действие алюминия в зоне горения, которое наблюдается в опытах, объясняется пассивностью металла в низкотемпературной области волны горения (в приповерхностной зоне конденсированной фазы). Это подтверждается тем, что введение 3 мас. % пассивной добавки (Al_2O_3) вместо алюминия действует аналогичным образом. При большом процентном содержании алюминия (16 мас. %) горение становится устойчивым. Без добавки катализатора (CuO) такой состав ввести в режим самогенерации в Т-камере вообще не удается.

ВЛИЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Известно, что ионизирующее излучение приводит к заметным изменениям физико-механических свойств смесевых композиций. В зависимости от дозы облучения в той или иной степени изменяются термостойкость, способность к воспламенению, прочностные характеристики, плотность образца и скорость горения.

В настоящей работе экспериментально изучалось влияние ионизирующего излучения на величину $|\chi|$ состава СК на основе перхлората аммония и полиэтиленимина с добавкой 17.5 мас. % алюминия. При комнатной температуре топливо подвергалось воздействию гамма-излучения в кобальтовой установке мощностью 360 рад/с [8]. Образцы исходного и облученного составов сжигались

Таблица 2. **Компонентные составы смесевых композиций (мас. %)**

СК	БК	ПХА	Технологическая добавка	Al	Катализатор
А1	17.9	80.0	2.1	–	–
А2	17.9	80.0	2.1	–	CuO + Cr_2O_3
А3	17.9	80.0	2.1	–	CuO
А4	17.9	80.0	2.1	–	Fe_2O_3
А5	17.9	77.0	2.1	3.0	CuO
А6	17.9	64.0	2.1	16.0	CuO

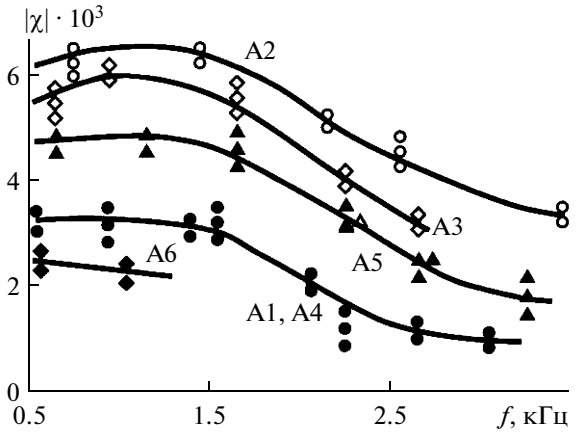

Рис. 5. Зависимость акустической проводимости от частоты для СК с катализаторами.

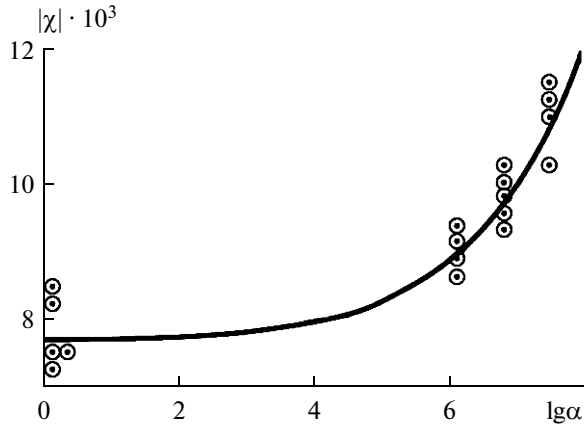

Рис. 6. Зависимость акустической проводимости от дозы облучения.

в двухконцевой Т-камере при давлении 2.3 МПа и начальной температуре 18°С. Результаты экспериментов показали, что заметное увеличение величины $|\chi|$ (на 10–15%) начинается с дозы облучения порядка $\alpha = 10^6$ рад (1 рад = 0.01 Дж/кг) и прогрессивно нарастает, увеличиваясь на 30–40% при $\alpha = 10^7$ рад (рис. 6).

Измерение скорости горения смесевых композиций в приборе постоянного давления при давлении 2.3 МПа в атмосфере азота показали, что контрольный и облученные дозами $\alpha = 1.4 \cdot 10^6$ и $\alpha = 1.4 \cdot 10^7$ рад образцы не отличаются друг от друга по скорости горения ($u \sim 0.7$ см/с). Следовательно, скорость горения не является определяющим фактором, влияющим на величину акустической проводимости, которая более чувствительна к гамма-излучению, чем к скорости горения. Особенность влияния ионизирующего излучения на горение смесевых композиций состоит в заметном изменении скорости химических превращений в конденсированной фазе. Эксперименты по изучению термостойкости и скорости горения образцов СК в вакууме при давлении 100–200 Торр подтверждают этот вывод. Термостойкость составов оценивалась по скорости их термического разложения при температуре 218°С в атмосфере подаваемого в реактор азота весовым методом. Для облученных дозой $\alpha = 1.4 \cdot 10^7$ рад образцов массовая доля разложившегося вещества $\Delta m/m$ увеличилась в 1.5 раза при t = 120 мин (рис. 7), а скорость горения в вакууме возросла на 10–15%.

Результаты проведенных экспериментов показали, что гамма-излучение интенсифицирует процессы, протекающие в конденсированной фазе, и увеличивает глубину химического превращения. Учитывая, что гамма-излучение не должно вызывать изменения газофазных реакций в волне горения, можно сделать принципиально важный вывод о существенном его влиянии на высокочастотную неустойчивость процессов, протекающих в конденсированной фазе смесевых композиций.

Активность химических превращений в зоне конденсированной фазы и прилегающей к ней поверхности горения может быть обусловлена свойствами горючего-связующего, влиянием каталитических добавок, воздействием ионизирующего излучения и дисперсностью порошка алюминия. Это подтверждают результаты работы [9], где повышенные значения акустической проводимости и склонность к высокочастотной не-

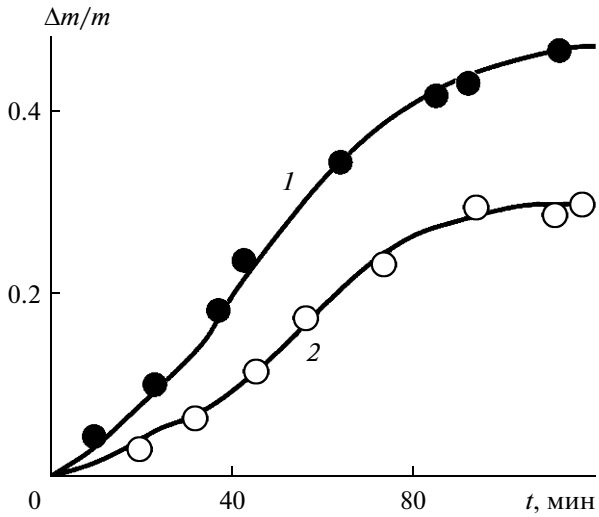

Рис. 7. Зависимость от времени степени разложения СК: *1* – облученный образец ($\alpha = 1.4 \cdot 10^7$ рад); *2* – необлученный образец.

устойчивости получены для давлений до 6 МПа и диапазона частот колебаний $f = 0.5–4$ кГц.

ВЫВОДЫ

1. Результаты экспериментального исследования влияния типа горючего-связующего на устойчивость горения показали, что для смесевых композиций на основе каучуков величина акустической проводимости лежит в диапазоне $|\chi| = (1\div6) \cdot 10^{-3}$ и монотонно снижается с увеличением частоты акустических колебаний в диапазоне 0.5–4.0 кГц. Для СК с полиэтиленимином в качестве горючего-связующего величина акустической проводимости существенно выше и имеет максимум $|\chi| = 23 \cdot 10^{-3}$ в области частот $f \sim 1$ кГц.

2. Введение в состав СК на основе бутилкаучука и перхлората аммония катализаторов, содержащих CuO в количестве 1 мас. %, приводит к увеличению $|\chi|$ на 50–100% по сравнению с базовым составом. Введение до 3 мас. % катализатора Fe_2O_3 практически не влияет на величину акустической проводимости.

3. Введение порошка алюминия АСД-4 в количестве 16 мас. % снижает величину акустической проводимости на 50%.

4. Облучение образцов смесевых композиций на основе полиэтиленимина и бутилкаучука ионизирующим гамма-излучением мощностью 360 рад/с приводит к увеличению $|\chi|$ на 10–15%, начиная с дозы облучения $\alpha = 10^6$ рад, и к дальнейшему увеличению $|\chi|$ на 30–40% при $\alpha = 10^7$ рад.

5. Анализ характерных времен релаксации конденсированной и газовой фаз в волне горения показал, что превалирующее влияние на величину $|\chi|$ оказывают процессы в приповерхностном слое конденсированной фазы.

6. Активность химических превращений в зоне конденсированной фазы и прилегающей к ней поверхности горения может быть обусловлена свойствами горючего-связующего, влиянием каталитических добавок, воздействием ионизирующего излучения и дисперсностью порошка алюминия.

Работа выполнена в рамках реализации Федеральной целевой программы “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009–2013 годы при поддержке Государственным контрактом П474 от 04.08.2009 г. “Создание и переработка высокоэнергетических наполненных полимерных композиций”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Исследование ракетных двигателей на твердом топливе / Под ред. М. Саммерфильда. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. (Solid Propellant Rocket Research / Ed. Summerfield M. New-York, London: Academic Press, 1960.)
2. *T'ien J.S.* // Fundamentals of Solid-Propellant Combustion / Eds. Kuo K.K., Summerfield M. V. 90 of Progress in Astronautics and Aeronautics. New-York, 1984. P. 791.
3. *Blomshield F.S.* // Eights (Intern.) Sympos. on Special Topics in Chemical Propulsion. Cape Town, South Africa, 2009. P. 37.
4. *Rousseau W., Knoetze H.* // Eights (Intern.) Sympos. on Special Topics in Chemical Propulsion. Cape Town, South Africa, 2009. P. 112.
5. *Хортон М.Д.* // Ракетная техника и космонавтика. 1961. № 11. С. 11.
6. *Хортон М.Д.* // Ракетная техника и космонавтика. 1964. № 6. С. 65.
7. *Коутс Р.Л., Хортон М.Д., Райэн Н.В.* // Ракетная техника и космонавтика. 1964. № 6. С. 187.
8. *Медведев Ю.И., Медведева Н.П., Ревягин Л.Н., Скорик А.И.* Исследование взаимодействия акустических волн с горящей поверхностью твердых топлив. Томск: Изд-во Том. ун-та, 2004.
9. *Архипов В.А., Волков С.А., Ревягин Л.Н.* // Физика горения и взрыва. 2011. Т. 47. №2. С.74.
10. *Новожилов Б.В.* Нестационарное горение твердых ракетных топлив. М.: Наука, 1973.
11. *Зельдович Я.Б., Лейпунский О.И., Либрович В.Б.* Теория нестационарного горения пороха. М.: Наука, 1975.