

УТВЕРЖДАЮ

Директор  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Института проблем химико-энергетических технологий  
Сибирского отделения Российской академии наук  
(ИПХЭТ СО РАН)  
чл.-корр. РАН



/ С.В. Сысолятин /

«22» Сентября 2022 г.

## ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН) на диссертационную работу Сорокина Ивана Викторовича **«Зажигание высокоэнергетических материалов, содержащих биметаллические энергоемкие горючие»**, представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

### 1. Актуальность диссертационной работы

Диссертация Сорокина И. В. посвящена экспериментальному исследованию характеристик окисления биметаллических порошковых систем, разложения и зажигания высокоэнергетических материалов (ВЭМ), содержащих окислитель, горючее-связующее вещество и биметаллические энергоемкие горючие.

Металлические компоненты добавляются в состав ракетных топлив для увеличения температуры и общей теплоты сгорания, что обеспечивает прирост удельного импульса двигателя по сравнению с безметалльными топливами. Бор часто используется в качестве энергоемкого горючего в специализированных топливных композициях. Бор имеет высокое значение удельной теплоты сгорания (58.1 МДж/кг). Однако образующийся при нагреве расплавленный оксидный слой на поверхности частиц снижает скорость диффузии окислителя и химических реакций, что приводит к замедлению процесса воспламенения и неполному сгоранию бора. В связи с этим практический интерес представляют энергоемкие горючие на основе алюминия (Al-Me, Al-B) в виде сплавов или механосмесей разной дисперсности (от микро- до наноразмерных частиц), которые могут быть использованы в различных компонентных составах ВЭМ. Анализ известных данных показал, что борсодержащие горючие, в частности бориды алюминия, обладают высокой плотностью и удельной теплотой сгорания (на уровне бора). Частицы боридов алюминия AlB<sub>x</sub> и механосмесей Al и B легче воспламеняются и сгорают с большей полнотой по сравнению с частицами бора.

Характеристики окисления и зажигания металлических горючих и ВЭМ являются определяющими факторами для осуществления устойчивого и полного сгорания топлива, анализа и обеспечения оптимальных режимов работы различных двигательных установок и газогенераторов. Зажигание служит начальной стадией работы газогенерирующего устройства, и в соответствии с техническим регламентом и назначением данного устройства возникают требования по обеспечению соответствующих характеристик процесса. В частности, для ракетных систем устанавливают требования минимизации массы поджигающего состава, а для других применений важно обеспечить минимальную или, наоборот, увеличенную по времени задержку воспламенения заряда. Такого рода задачи



решаются путем детального изучения механизма зажигания конкретным тепловым воздействием на варьруемый по компонентному составу ВЭМ.

## **2. Теоретическая и практическая значимость работы**

Полученные в диссертационной работе Сорокина И. В. результаты дают основу для расширения фундаментальных знаний о горении твердотопливных композиций, содержащих биметаллические порошки, и для решения математических задач, моделирующих нестационарные процессы зажигания и горения конденсированных систем. Кроме того, полученные результаты могут быть использованы для решения ряда практических задач, связанных с оценкой взрывобезопасности, расчетом переходных процессов в энергоустановках различного назначения (ракетно-космические технологии, средства вооружения, пиротехника, газогенераторы, двигатели на твердом и пастообразном топливах) и разработкой лазерных систем инициирования.

## **3. Научная новизна работы**

В диссертационной работе Сорокина И. В. получен ряд результатов, обладающих научной новизной. Наиболее важные результаты состоят в следующем:

- 1) С помощью термоаналитического исследования получены характеристики окисления порошковых систем металлического горючего на воздухе и разложения металлизированных твердотопливных композиций в аргоне в диапазоне температур 30–1300 °С, демонстрирующие повышенную реакционную способность смеси УДП Alex/B, микроразмерного порошка  $AlB_{12}$  и ВЭМ, содержащего ПХА, бутадиеновый каучук и смесь УДП 13.7%Alex/2%Fe.
- 2) С помощью экспериментального исследования процесса зажигания металлизированных ВЭМ при нагреве  $CO_2$ -лазером установлено существенное снижение времени задержки зажигания топливной композиции (на 30–50 %) при замене микроразмерного порошка алюминия на смесь УДП 10.7%Alex/5%B, 13.7%Alex/2%Fe или 10.8%Ti/4.9%B в составе ВЭМ, содержащего ПХА и бутадиеновый каучук, а также при замене порошка Al на  $AlB_2$  или  $AlB_{12}$  в составе ВЭМ, содержащего ПХА, НА и тетразольный каучук.
- 3) На основе тепловизионных измерений и высокоскоростной визуализации определены стадии реагирования и развития пламенных процессов на поверхности металлизированных ВЭМ, построены представления о физических механизмах зажигания исследованных металлизированных составов при лучистом нагреве. Замена микроразмерного алюминия на ультрадисперсные порошки алюминия или биметаллического горючего (Me/B) приводит к повышению однородности реагирования на поверхности топлива, снижению времени образования вспышки и формирования зоны видимого пламени, увеличению скоростей окислительно-восстановительных реакций и распространения зоны пламени от поверхности образца.

## **4. Достоверность результатов и обоснованность выводов**

Достоверность полученных в работе Сорокина И. В. результатов подтверждается использованием классических экспериментальных методов термического анализа и измерения времени задержки зажигания, удовлетворительной повторяемости экспериментальных данных, качественном и количественном соответствии с результатами, полученными другими авторами в пересекающихся областях исследований, и использовании классических методов статистического анализа экспериментальных данных.

## **5. Общая характеристика работы**

Диссертационная работа Сорокина И. В. включает в себя введение, четыре главы, заключение и библиографический список. Материал работы изложен на 197 страницах,



включая 52 иллюстрации, 23 таблиц и 4 приложения. Библиографический список включает 139 источников.

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследований, отражены научная новизна, теоретическая и практическая значимость, а также степень достоверности и положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** приведены данные об основных компонентах современных ВЭМ. Представлен анализ полученных результатов и обзор существующих экспериментальных работ термического окисления порошков металлов и неметаллов, зажигания и горения ВЭМ, содержащих различные биметаллические и энергоемкие горючие.

**Во второй главе** приведены результаты теоретического исследования влияния одно- и двухкомпонентных металлических горючих на характеристики горения модельных составов ВЭМ. С использованием лицензионной термодинамической программы «Терра» определены основные параметры горения топливных композиций в камере сгорания (при давлении 4 МПа) и на срезе сопла двигателя (0.1 МПа), а также массовая доля и равновесный фазовый состав КПГ для двух модельных составов ВЭМ на основе ПХА и инертного горючего связующего (ИГСВ) и ПХА/НА и активного горючего связующего (АГСВ). В качестве металлического горючего рассматривались порошки алюминия, железа, меди, бора, магния, титана, никеля, а также их смеси.

**В третьей главе** представлены методика и результаты экспериментального исследования процессов окисления порошков металла и аморфного бора, термического разложения составов ВЭМ, содержащих энергоемкое металлическое горючее, при постоянной скорости нагрева.

**В четвертой главе** приводятся основные результаты работы – экспериментальное исследование процесса зажигания ВЭМ при лучистом нагреве. Расчет формальных кинетических параметров зажигания ВЭМ (энергии активации, произведения теплового эффекта реакции на частотный фактор) осуществлялся на основе полученных экспериментальных значений времени задержки зажигания от плотности теплового потока. С использованием высокоскоростной видео- (1920 кадров/с) и тепловизионной (50 кадров/с) съемки изучены физическая картина реагирования на поверхности и развитие пламенных процессов при зажигании постоянным лучистым потоком ВЭМ с варьируемым составом металлического горючего. На основе обработки совокупной информации получены данные о влиянии компонентного состава и дисперсности металлического горючего на период времени прогрева топлива и интенсивности оттока продуктов газификации с частицами металла от поверхности реакционного слоя, скорость распространения зоны пламени, а также на время задержки зажигания ВЭМ.

**В заключении** изложены основные результаты диссертационного исследования и сформулированы выводы.

Автореферат соответствует диссертации и в полной степени отражает основные разделы и положения выполненной работы. Язык и стиль изложения в диссертации и автореферате не вызывает нареканий.

## 6. Замечания к работе

По диссертации имеются следующие замечания:

- 1) Оформление подписей к иллюстрациям 3.1 – 3.3 не соответствует принятым стандартам. Указанные иллюстрации содержат рисунки а), б), в), и т.д., содержание которых необходимо перечислить после 3.1 – 3.3.
- 2) С. 83, рисунки 3.6 (а), 3.6 (б). В тексте отсутствуют пояснения параметров на осях ординат:  $m$ ,  $m_0$ ,  $q_s$ ,  $q_{max}$ . В списке обозначений (С. 170) расшифровка не приводится. Таким образом, необходимо уточнить, что за процессы изображены на рисунках. Данное замечание относится также к рисункам 3.7 (а, б), 3.8 (а, б), 3.10 (а, б) и 3.11 (а, б).
- 3) С.84, рисунок 3.7 (а). Согласно тексту, на рисунке изображены ТГ-кривые (результаты термогравиметрических измерений). Численные значения, указанные на оси ординат,



представляют соотношения  $m/m_0$ , то есть соотношение массы образца при любой температуре (в диапазоне измерений  $30\text{ }^\circ\text{C} \div 1200\text{ }^\circ\text{C}$ ) к исходной массе. Следовательно, в начале эксперимента эти параметры должны быть равны друг другу, величина соотношения может меняться только при нагреве. Однако, на рисунке 3.7 (а) этому критерию удовлетворяет только ТГ-кривая 1 ( $\mu\text{Al}$ ). Для остальных ТГ-кривых величина соотношения  $m/m_0$  в начальной точке эксперимента варьируется от 1.2 до 2.2. Данное замечание относится также к рисункам 3.8 (а), 3.10 (а) и 3.11 (а).

- 4) С.84, рисунок 3.7 (б), на котором представлены (согласно тексту) ДСК-кривые. Численные значения, указанные на оси ординат, представляют соотношения  $q_s/q_{max}$ . Для ДСК-кривой 1 ( $\mu\text{Al}$ ) это соотношение равно нулю в исходной точке эксперимента, что возможно лишь в случае если,  $q_s = 0$ . Для остальных ДСК-кривых соотношения  $q_s/q_{max}$  варьируется от 0.2 до 1.2. Если параметр  $q_s$  соответствует тепловому потоку в начальной точке эксперимента, то эта величина является постоянной (константой) для любого измерения и приравнивается к нулю в случае правильно настроенного (откалиброванного) термоанализатора. Данное замечание относится также к рисункам 3.8 (а), 3.10 (а) и 3.11 (а).
- 5) С.86, таблицы 3.3 и 3.4. Таблицы содержат противоречивые данные. Так в таблице 3.3 приводятся значения температуры начала окисления  $\mu\text{Al}$  (99.1%Al)  $T_{on} = 830\text{ }^\circ\text{C}$ , однако в таблице 3.4 показано увеличение массы образца в температурном диапазоне  $400\text{ }^\circ\text{C} - 660\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\Delta m = 0.4\%$ ). Данное замечание относится также к порошкам АСД-4 (98.5%Al)  $T_{on} = 800\text{ }^\circ\text{C}$ , а  $\Delta m = 2.2\%$ ;  $\text{AlB}_{12}$ (55.5/44.5)  $T_{on} = 876\text{ }^\circ\text{C}$ , а  $\Delta m = 1.3\%$ ;  $\text{AlB}_{12}$ (17.22/82.78)  $T_{on} = 747\text{ }^\circ\text{C}$ , а  $\Delta m = 0.6\%$ .
- 6) С.87, некорректная ссылка на рисунок 3.7 и таблицу 3.3. Приводится следующее утверждение: «УДП Alex начинает окисляться...Максимальная скорость тепловыделения на данной стадии составляет  $Q_{max} = 14.6\text{ Вт/г}$  при температуре  $600\text{ }^\circ\text{C}$  (см. рисунок 3.7, таблицу 3.3)». Однако на рисунке 3.7 (б) ДСК-кривая Alex (линия 3) при  $600\text{ }^\circ\text{C}$  имеет безразмерное значение 0,9 (т.е. высоте пика = 1,5-0,6 по шкале  $q_s/q_{max}$ ); в таблице 3.3 приводится другой параметр  $Q_p = 3.02\text{ кДж/г}$ . Аналогичные некорректные ссылки имеются на с. 88 и с.89, касающиеся порошков АСД-4 и аморфного бора.
- 7) С.87, ошибка в анализе ДСК-кривой Alex на рисунке 3.7. В тексте имеется утверждение: «При температуре  $\sim 660\text{ }^\circ\text{C}$  происходит эндотермическое плавление алюминия с резким увеличением массы образца Alex ( $\sim 30\%$ )». При этом присутствует ссылка на рисунок 3.7, на котором ДСК-кривая имеет два экзотермических эффекта с экстремумами  $\approx 600\text{ }^\circ\text{C}$  и  $\approx 800\text{ }^\circ\text{C}$ , которые иллюстрируют два этапа окисления упомянутого порошка и соответствуют двум ступеням на ТГ- кривой. Эндотермический эффект (плавление Alex  $\approx 660\text{ }^\circ\text{C}$ ) на ДСК- кривой на рисунке 3.7 отсутствует. Кроме того, возникает вопрос, каким образом была определена величина увеличения массы на  $30\%$  (в таблице 3.3 приводится значение  $\Delta m = 29,5\%$  в температурном диапазоне  $400\text{ }^\circ\text{C} - 660\text{ }^\circ\text{C}$ ), если согласно ссылке на рисунок 3.7 изменение соотношения  $m/m_0 = 0,2$  (т.е. 1,6-1,4). Аналогичные ошибки имеются на с. 89 и с.91 при описании ДСК-кривой аморфного бора (В) и порошка  $\text{Al/Mg/V}$ . В тексте упоминаются эндотермические эффекты, которые отсутствуют на термограммах.
- 8) С. 90, ошибка в анализе ТГ-кривой Alex на рисунке 3.6 (а). В тексте утверждается: «Процесс окисления нанопорошка титана начинается при относительно низкой температуре  $\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$  (см. рисунок 3.6)...». Однако, согласно рисунку 3.6 (а) температура начала окисления равна  $\approx 200\text{ }^\circ\text{C}$ . Какая методика использовалась при определении значения этого параметра? Аналогичная ошибка допущена при анализе ТГ-кривой смесей порошков  $\text{Ti/V}$  (68.9/31.1). Согласно ссылке (в тексте) на рисунок 3.8, начало окисления данного порошка  $T_{on} = 498\text{ }^\circ\text{C}$ , а порошка  $\text{Ti/V}$  (76.9/23.1)  $T_{on} = 168\text{ }^\circ\text{C}$ . Те же значения указаны в таблице 3.3. Однако на рисунке 3.8 хорошо видно, что начало окисления  $\text{Ti/V}$  (68.9/31.1) происходит гораздо раньше  $\approx 180\text{ }^\circ\text{C}$ , т.е. смеси порошков  $\text{Ti/V}$  (68.9/31.1) и  $\text{Ti/V}$  (76.9/23.1) начинают окисляться при приблизительно равных температурах. Таким



образом, сравнительный термический анализ порошков титана и его смесей с бором нельзя считать корректным.

## 7. Заключение

Указанные выше замечания не снижают высокой оценки представленной работы. Диссертационная работа Сорокина И. В. является законченным научным трудом и содержит ценные результаты, которые могут быть использованы для развития теории горения гетерогенных конденсированных систем, а также для решения ряда практических задач, связанных с оценкой взрывобезопасности, расчетом переходных процессов в энергоустановках различного назначения и разработкой лазерных систем инициирования.

Можно заключить, что диссертационная работа Сорокина Ивана Викторовича «Зажигание высокоэнергетических материалов, содержащих биметаллические энергоемкие горючие» по уровню выполнения и актуальности представляет собой полное законченное научное исследование, соответствующее требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, в том числе соответствует пункту 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (в действующей редакции), а автор работы, Сорокин Иван Викторович, заслуживает присуждения ему искомой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Отзыв на диссертационную работу заслушан и утвержден на совместном научном семинаре Лаборатории физико-химических основ создания энергетических конденсированных систем и Лаборатории физики преобразования энергии высокоэнергетических материалов (Протокол № 7 от 21.09.2022).

Отзыв подготовил:

Главный научный сотрудник,  
доктор технических наук по специальности  
05.17.07 - Химическая технология топлива  
и высокоэнергетических веществ

/Н.В. Козырев/

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН)

Адрес: 659322, Россия, Алтайский край, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1.

Телефон: (3854) 30-59-55

Электронная почта: admin@ipcet.ru, ipcet@mail.ru

Сайт: www.ipcet.ru

Подпись г.н.с., д.т.н. Николая Владимировича Козырева удостоверяю.

Учёный секретарь Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук



/А.Г. Суханова/

(М.П.)

«22» 09 2022 г.