

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи



Дмитриев Никита Викторович

**ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНЫХ ДОБАВОК НА
ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ
ВЕЩЕСТВ К УДАРУ**

2.6.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва – 2025

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» на кафедре техносферной безопасности

Научный руководитель: доктор технических наук,
профессор, заведующий кафедрой техносферной безопасности, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»
Акинин Николай Иванович

Официальные оппоненты: доктор технических наук, ведущий научный сотрудник
отдела № 5 «Отдел проблем геомеханики и разрушения горных пород» федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова Российской академии наук (ИПКОН РАН)
Франтов Александр Евгеньевич

кандидат технических наук, ведущий сотрудник ООО «ТЕХНЭ ГРУПП»
Старшинов Александр Васильевич

Ведущая организация АО «Государственный научно-исследовательский институт Кристалл»

Защита состоится «29» мая 2025 г. в 12:30 на заседании диссертационного совета РХТУ 2.6.02 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (125047, г. Москва, Миусская пл., 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», а также на официальном сайте:

https://www.muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/

Автореферат разослан « ____ » _____ 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета РХТУ 2.6.02

доктор химических наук, профессор



Козловский Р.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы работы

Высокоэнергетические вещества активно используются как в оборонной промышленности, так и в гражданском секторе, прежде всего в горной промышленности и строительстве. При этом активное применение энергонасыщенных веществ непосредственно сопряжено с постоянной опасностью нежелательного срабатывания, которое может привести к крупным чрезвычайным ситуациям. С начала предыдущего века в связи с недостаточной изученностью высокоэнергетических материалов (тротил, октоген и др.) или основных компонентов взрывчатых составов (аммиачная селитра) неоднократно происходили аварии, связанные с производством, хранением, транспортировкой, эксплуатацией и утилизацией веществ. Изучение влияния внешних воздействий стало необходимым для обеспечения безопасности и разработки правил использования энергонасыщенных веществ и материалов. Чувствительность к данным воздействиям является качественным и количественным показателем безопасности веществ и материалов. Чувствительность к удару, как к наиболее распространенному внешнему механическому воздействию, требует особого внимания.

С развитием потребности в получении более эффективных для человеческих потребностей высокоэнергетических материалов стали использовать добавки, в том числе и дисперсные, способные существенно поднять энергетический потенциал основных веществ, среди которых наиболее широкое применение приобрел алюминий, что также привело к увеличению аварий из-за возросшей опасности таких составов. В настоящее время в области промышленных взрывчатых веществ растет доля применения вторичного алюминия, обусловленная экономической выгодой. В качестве модификаторов горения для твердых ракетных топлив активно используются различные углеродные добавки. В качестве новых перспективных модификаторов горения рассматриваются как порошки различных металлов, так и их оксидов. В то же время стоит помнить, что каждая добавка вносит свой вклад и в чувствительность к удару с учетом присущих ей физико-химических и морфологических свойств.

На сегодняшний день в нормативных документах ООН (рекомендации по перевозке опасных грузов и приложения к ним), Евросоюза (ДОПОГ) указаны требования безопасности для взрывчатых веществ, в том числе чувствительность к механическим воздействиям. в статье 5 Техническом регламента Таможенного союза 028/2012 «О

безопасности взрывчатых веществ и изделий на их основе» говорится о классификации веществ по опасности и требованиях безопасности при транспортировке, производстве и применении веществ. Нормативным документом предписывается вносить в техническую документацию вещества или изделия показатели взрывобезопасности, к которым непосредственно относится чувствительность к удару.

Степень разработанности темы.

Впервые целенаправленно изучать чувствительность к механическим воздействиям принялись Ф. Боуден и А. Иоффе. Одним из первоначальных суждений являлось мнение о соотношении к каждому энергонасыщенному веществу своей чувствительности к удару, которая может быть количественно определена. Данная оценка и будет считаться мерой опасности вещества при хранении, транспортировке и эксплуатации. В ходе многочисленных экспериментов был выявлен опорный ряд чувствительности, из которого могли быть взяты реперные точки для исследований новых веществ и составов. Данный ряд мог служить мерой проверки адекватности новых предлагаемых методов определения чувствительности к удару: если последовательность веществ не выдерживается, то метод не может считаться пригодным для определения чувствительности.

Помимо накопленных экспериментальных данных ходили мысли о взаимосвязи чувствительности к удару с другими свойствами вещества. Предполагалось, что должна быть зависимость чувствительности к удару с другими характеристиками, что, при ее нахождении, позволило бы производить расчеты, предсказывать чувствительность новых веществ. Проводились попытки соотнести чувствительность к удару с прочностью химических связей, с теплотой образования и теплотой разложения вещества, но при этом полной картины данные способы не отображали.

Большое влияние на изучение вопроса чувствительности оказали советская и немецкая школы. В своих работах Н.А. Холево, К.К. Андреев, Ю.Б. Харитон, Г.Т. Афанасьев, В.К. Бобылев, А.В. Дубовик развивают теорию, постулирующую что причиной инициирования взрывной реакции являются локальные разогревы, так называемые «горячие точки», размер которых составляет примерно 10–0,1 мкм. В момент прочностного разрушения упругая энергия, находящаяся в испытуемом заряде, преобразуется в работу деформации на разрыве. На поверхности образовавшегося разрыва из-за трения возникает локальный очаг разогрева.

В ходе развития изучения вопросов чувствительности возникло большое количество способов оценивания характеристики. Зачастую в различных методах для оценивания чувствительности к механическим воздействиям используются различные параметры. В своей работе Б.Н. Кондриков проводит анализ существующих отечественных методик определения и приходит к выводу, что результаты в принципе коррелируют между собой.

В настоящее время предлагаются новые экспериментальные методы определения чувствительности к механическим воздействиям. В институте химической физики РАН под руководством А.Н. Пивкиной предложен метод определения чувствительности к удару исходя из энергии, поглощаемой веществом в ходе испытания, а не полной энергии удара.

Индивидуальные вещества широко и досконально изучены всеми возможными способами, в работах Афанасьева, Бобылева, Дубовика можно найти исчерпывающую информацию по мощным высокоэнергетическим материалам, в трудах В.А. Соснина есть подробная информация по безопасности аммиачной селитры разных марок. Однако исследования, направленные на вопросы чувствительности смесевых составов, недостаточно широко освещены.

Цель работы: изучить влияние различных добавок на чувствительность к удару высокоэнергетических веществ

Задачи:

Сравнить результаты исследования чувствительности к удару, полученные методом критического давления, с методами ГОСТ 4545-88;

Определить влияние размера частиц и способа производства алюминиевого порошка на чувствительность к удару высокоэнергетических веществ;

Изучить влияние микроструктуры аммиачной селитры на ее чувствительность к удару;

Изучить влияние аллотропных модификаций углерода на параметры инициирования смесевых взрывчатых веществ;

Определить чувствительность к удару составов модельного ракетного топлива, в состав которого входят оксиды переходных металлов и алюминий.

Методология и методы исследования:

В работе использовались методы, описанные в ГОСТ 4545-88, и разработанный в Институте химической физики имени Н.Н. Семенова Российской академии наук метод критических давлений. Эксперименты проводились на вертикальном копре марки К-44-2, как с применением прибора с затрудненным истечением вещества (№ 1 по классификации Холево), так и с применением прибора со свободным истечением вещества (№ 2 по классификации Холево). Прибор №2 представлен в двух вариациях: стандартный прибор, представляющий собой железную муфту со специальной канавкой и модифицированный прибор, где железная муфта заменена на муфту из кальки с целью обеспечения фиксации момента вспышки фотодиодом без существенной задержки, так как время взрыва ориентировочно составляет 150–300 мкс, то задержка фотодиода может являться причиной неточного определения взрыва. Данные о давлении, возникающем при ударе, а также сигнал фотодиода передаются сначала на осциллограф, а в дальнейшем – на персональный компьютер, где обрабатываются в специальной программе. Электрическая схема подключения тензометрического датчика и фотодиода к персональному компьютеру представлена на рисунке 1.

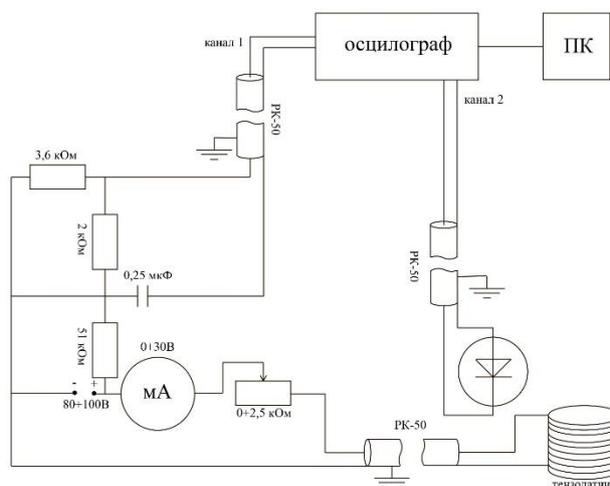


Рисунок 1 – Электрическая схема подключения тензометрического датчика к компьютеру

Научная новизна. Экспериментально установлено отсутствие (нивелирование) влияния флегматизирующей составляющей окфола-3,5 на чувствительность к удару смесей на его основе с горючими добавками.

Установлено, что нанодисперсные порошки алюминия оказывают качественно схожее сенсibiliзирующее воздействие, как в смесях «окислитель – горючая добавка», так и в смесях без окислителя.

Впервые определены показатели чувствительности к удару составов промышленных ВВ с добавлением вторично произведенного алюминия марки АГП.

Впервые определено влияние оксидов переходных металлов, рассматриваемых в качестве возможных катализаторов горения, на чувствительность к удару высокоэнергетических веществ.

Практическая и теоретическая значимость работы. В настоящее время наблюдается большая востребованность в алюминизированных промышленных высокоэнергетических веществах, а также в использовании мощных высокоэнергетических веществ в гражданской сфере. Сведения о чувствительности к удару высокоэнергетических веществ и составов на их основе способны положительно повлиять на снижение числа и последствий аварий при производстве промышленных и конверсионных взрывчатых веществ.

Положения, выносимые на защиту:

1. Применимость метода критических давлений для исследования чувствительности к удару на основании высокого показателя корреляции пересчета нижнего предела чувствительности к удару по ГОСТ 4545-88 с результатами экспериментальных исследований методом критических давлений;

2. Результаты исследования влияния дисперсности алюминиевых добавок на чувствительность к удару взрывчатых смесей.

3. Результаты исследования влияния микроструктурных особенностей аммиачной селитры на чувствительность к удару промышленных взрывчатых составов на ее основе.

4. Результаты исследования влияния оксидов переходных металлов как модификаторов горения на чувствительность к удару высокоэнергетических веществ.

5. Результаты исследования влияния добавок высокоэнергетических веществ на чувствительность к удару модельных составов ракетных топлив.

Достоверность результатов обеспечивалась четкой постановкой исследовательских задач, тщательным планированием экспериментов, использованием адекватных целям и задачам исследования надежных методов и методик и современных средств обработки полученных данных. Для проверки каждого из выделенных положений применялся критерий научности Поппера, также каждый постулат выдвигался на основе применения не менее двух методик.

Личный вклад автора

Участие автора состоит в литературном поиске и анализе литературных источников. Автором собственноручно получена основная часть экспериментальных данных, проведена их необходимая обработка, подготовка публикаций. Обсуждение результатов и написание научных публикаций проведено автором при участии научного руководителя

Апробация работы: Полученные данные докладывались и обсуждались на международных конференциях и конгрессах: III, V, VI, Международных научно-практических конференциях молодых ученых по проблемам техносферной безопасности (г. Москва, 2018, 2022, 2024 гг.); Europyro – 44th International Pyrotechnics Society Seminar (Франция, 2019 г.); 23rd Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials (Чехия, 2020 г.); XXIII Международной научно-практической конференции по взрывному и горному делу (г. Москва, 2023 г.); XIX Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии (г. Москва, 2023 г.).

Публикации:

Непосредственно по теме диссертационной работы опубликовано 12 работ. Основные положения диссертации получили полное отражение в 4 публикациях в рецензируемых изданиях, в том числе в 3 статьях в изданиях, индексируемых в международных базах данных Scopus, Chemical Abstracts, GeoRef. Результаты научного исследования подтверждены участием на научных мероприятиях всероссийского и международного уровня: опубликовано 6 работ в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов

Объем и структура диссертации.

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, методической части, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы. Работа изложена на 240 страницах, содержит 137 рисунка и 129 таблиц. Список литературы включает 216 источников.

Основное содержание работы

Во введении затрагивается вопрос необходимости изучения чувствительности на примере рассмотрения крупнейших аварий, связанных с высокоэнергетическими веществами и материалами.

В первой главе рассмотрены методы изучения чувствительности к удару. Дана историческая справка, о том, как менялось представление о данным вопросе, указаны

основные теории, которые используются на данный момент. Описаны попытки при помощи полуэмпирических расчетных методов описать чувствительность к удару.

Во второй главе описаны вещества, с которыми проводились опыты, оказаны их основные свойства, область применения и степень использования в высокоэнергетических составах. Рассмотрены уже известные данные о чувствительности к удару для данных веществ.

В третьей главе представлена методическая часть.

В четвертой главе представлены результаты исследования и их обсуждение:

Среди отечественных и зарубежных методик испытаний метод критических давлений, активно использующийся в данной работе, не является стандартизированным. На основе экспериментальных данных с индивидуальными веществами (аммиачная селитра, тротил, окфол-3,5) определено критическое давление инициирования – один из показателей чувствительности к удару, и нижний предел чувствительности согласно методике ГОСТ.

При сравнении полученных показателей чувствительности к удару необходимо перейти к общей величине. Принято решение вести пересчет на единицы давления. Согласно общему представлению в мире: давление представляет собой единицу силы, приложенную перпендикулярно к единице площади. Площадь поверхности роликов известна и составляет 78,5 мм². Силу, действующую на вещество, можно выразить как произведение энергии удара (E) на жесткость копра (k). Для используемого копра значение жесткости составляет 0,33 ГН/м рассчитываем по формуле давление удара, реализуемое при сбрасывании груза с высоты нижнего предела чувствительности:

$$P_{\text{нп}} = \frac{(E_{\text{нп}} \cdot k)^{1/2}}{S}. \quad (1)$$

При сравнении полученных значений заметно, что полученные значения по пересчету исходя из данных, полученных по стандартизированному методу, практически полностью совпадают с критическими давлениями инициирования. Погрешности рассчитывались с условиями, что данные, полученные по ГОСТ, являются более точными и составляют 1,39 % для окфола-3,5 и 1,79 % для тротила.

Основным компонентом составов на основе мощных высокоэнергетических веществ является октоген. Окфол-3,5 представляет собой его флегматизированную вариацию. Для подтверждения того, что в смесях с горючими добавками качественное

влияние флегматизирующей добавки незначительно, и данные, полученные при работе с окфолом-3,5, справедливы и для октогена, проводились исследования смесей октогена и окфола-3,5 с оксидом меди (II). Данный оксид по сравнению с остальными, рассматриваемыми в качестве модификаторов горения, оксидами металлов обладает наименьшей теплоемкостью и наибольшей теплопроводностью при высоких температурах.

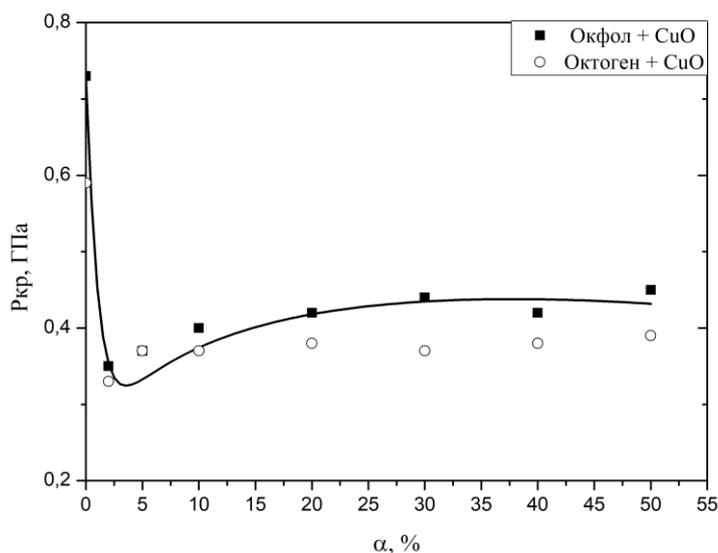


Рисунок 2 – Зависимость критического давления от содержания оксида меди (II) в смеси

При сравнении полученных данных заметно, что критические давления инициирования чистых веществ существенно отличаются между собой, что согласуется с литературными данными. В то время как при добавлении оксида меди с учетом погрешности экспериментов разница в показателях чувствительности незначительна. Это может быть вызвано тем, что жиросодержащие вещества, являющиеся флегматизирующей добавкой в окфоле-3,5, под воздействием высоких температур, возникающих во время взрывной реакции и сгорания оксида меди, расплавляются и теряют свои флегматизирующие свойства.

В пятой главе говорится о чувствительности промышленных взрывчатых веществ с использованием алюминиевого порошка. Основной компонент промышленных ВВ – аммиачная селитра (нитрат аммония). Для потребностей горной промышленности энергии взрыва индивидуального нитрата аммония недостаточно. Наиболее распространённые составы ВВ содержат нефтепродукты (НП), которые отличаются

дешевизной и доступностью, например, дизельное топливо (ДТ, соответственно – смесь АСДТ). В то же время данный состав имеет ограниченную мощность, что особенно важно при использовании смеси в подземной выработке. Для увеличения энергии взрыва используют различные энергетические добавки, среди которых наиболее распространённой является дисперсный алюминий (порошки, пудры), что позволяет приблизиться к мощности сопоставимой с мощностью тротила. Алюминизированные гранулиты производятся как предварительно на специализированных заводах, так и непосредственно на местах ведения взрывных работ. В обоих случаях первично происходит механическое смешение аммиачной селитры с жидким НП (ДТ, масла минеральные), а затем с алюминиевым порошком. Зарядание таких ВВ во взрывные полости (шпуры) осуществляют, как правило, с помощью сжатого воздуха – пневмозарядания, при котором в результате соударений происходит частичное разрушение исходных гранул ВВ и увеличение плотности заряда. Взрывчатые вещества при пневмозарядании подвергается дополнительным внешним воздействиям, наиболее проблемными из которых являются соударение гранул между собой и стенками шпура, трение и электризация, что может приводить к возникновению аварийных ситуаций. Соответственно в рамках задач представляемой работы выполнена оценка влияния дисперсных добавок на чувствительность смесей типа АСДТ к механическим воздействиям, в частности, к удару.

Для повышения эффективности взрыва смесей АСДТ в них взамен гранулированной АС по ГОСТ 2-2013 могут использовать пористую АС (ПАС). Для избежание нежелательных аварий в аппаратах смешения, а также при зарядании необходимо знать пределы использования, которые напрямую зависят от чувствительности к ударному воздействию. Чистая аммиачная селитра, а также смеси, содержащие до 15 % алюминия, не взрываются в условиях проводимых экспериментов, что делает невозможным определение критических параметров, поскольку энергии удара недостаточно для возбуждения взрывной реакции. Мы можем только утверждать, что значение критического давления превышает 2,5 ГПа. Заметна существенная инициация смесей при приближении к стехиометрической смеси компонентов ($\approx 18\%$).

При анализе полученных зависимостей становится очевидно, что качественного изменения хода зависимостей при изменении размера частиц нет, что говорит об однотипности механизмов сенсibilизации аммиачной селитры. Механизм возбуждения

аммиачной селитры не так однозначен, поскольку аммиачная селитра за счет положительного кислородного баланса в своей структуре является окислителем, а алюминий – топливом. При обычных условиях реакция между ними не будет бурно протекать, за счет оксидной пленки, покрывающей частицы металлического порошка. Однако во время процессов, происходящих в момент удара и, в его последствии, механическая энергия от удара, трения вещества о поверхности роликов переходит в тепловую энергию, которая хоть и частично, но разрушает оксидную пленку. В то же время аммиачная селитра распадается не только на азот и пары воды, но и на различные радикалы, в том числе и большое количество кислородосодержащих радикалов, к которым можно отнести ионизированные оксиды, обладающие небольшой энергией активации. В результате активный алюминий вступает в химическое взаимодействие с данными радикалами, в следствии чего выделяется дополнительная тепловая энергия, позволяющая продолжить протекание реакции на протяжении всего заряда смеси. При этом возможен и другой механизм возбуждения взрыва, а именно фрикционный разогрев частиц, что свидетельствует о том, что в ходе трения о твердые механические поверхности во время радиального разлета вследствие удара происходит сильный разогрев частиц алюминия, создающий большое количество «горячих точек», где возникает большое количество тепловой энергии, передающейся аммиачной селитре, что в разы увеличивает скорость ее разложения. В таком случае, в отличие от основных представлений о протекании процессов «окислитель-горючее» инициирующее воздействие оказывает не селитра, являющаяся окислителем, а топливная добавка, представленная алюминием в данной смеси.

Поскольку при рассмотрении вопроса об использовании аммиачной селитры важно обращать внимание на структуру гранулы, помимо гранулированного нитрата аммония особого внимания требует и ее пористый аналог. В взрывчатых составах такая селитра проявляет себя эффективнее по сравнению с гладкой. На основе простейших гранулитов (АС+АI) были рассмотрены их чувствительность к удару по ГОСТ 4545-88. Выбраны смеси с 15 и 18 % содержанием металлической добавки. Дальнейшее увеличение содержания алюминия в данных экспериментах не проводилось, поскольку на практике дальнейшее увеличение не применяется. В составах использовался алюминий марки Alex из-за наибольшей сенсibiliзирующей способности. Данные по частоте взрывов представлены в таблице № 1.

Таблица 1 – Частота взрывов смесей аммиачной селитры с наноразмерным алюминием

Состав	Частота взрывов, %
АС (гр.)+н-Al (15 %)	0
АС (пор.)+ н-Al (15 %)	0
АС (гр.)+ н-Al (18 %)	8
АС (пор.)+ н-Al (18 %)	44

Нулевая частота при 15 % содержании у обоих типов селитры подтверждает полученные ранее результаты о чувствительности по методу критических давлений. При этом заметна существенная сенсibilизация при стехиометрических концентрациях компонентов, что говорит о ключевой роли влияния структуры селитры на чувствительность простейших алюминизированных составов. Частота взрывов в этом случае возрастает в 5,5 раз.

Для возможного объяснения природы такой существенной сенсibilизации были сделаны микрофотографии составов с гранулированной и пористой аммиачной селитрой с алюминием. На них заметно, что частицы гранулированной селитры с алюминием на два порядка крупнее по сравнению с смесями, где использована пористая селитра. При механическом смешении компонентов, наноразмерный алюминий создает большую площадь контакта с пористой аммиачной селитрой за счет более развитой структуры нитрата аммония. Это приводит к образованию большей площади контактов горючего и окислителя, способствующего более активной передаче энергии, направленной на возбуждение взрывной реакции (рисунки 3 и 4).

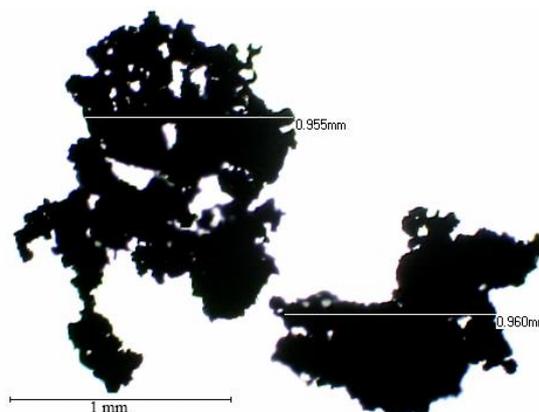


Рисунок 3 – Микрофотография смесей аммиачной селитры с алюминием марки АСД-4

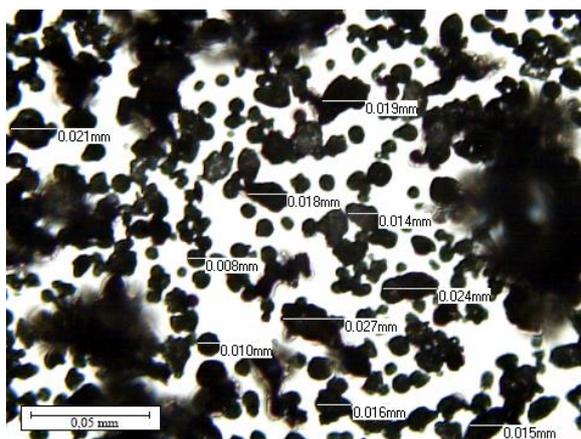


Рисунок 4 – Микрофотография смесей аммиачной селитры с алюминием марки Alex

Текущие мировые тенденции в использовании алюминия в промышленных взрывчатых составах ведут к использованию вторичного алюминия, что позволит снизить стоимость их производства. Существует несколько методов производства вторичного алюминия: дроблением лома алюминия (АПВ) и порошки алюминия, получаемые путем механического измельчения лома вторичной алюминиевой фольги и алюминия пищевого (АГП). Преимущество порошков АГП состоит в более развитой поверхности частицы, за счет чего ее разогрев происходит более оптимально, что позволяет повысить теплоту взрыва. При этом данных о том, насколько составы с применением данных порошков чувствительны к удару, недостаточно.

При рассмотрении влияния на чувствительность к удару гранулитов рассматривались три марки порошков: АГП 450, АГП 250 и АГП 80. Для рассмотрения чувствительности к удару был выбран состав гранулита АС-8. Чувствительность к удару определялась на основе частоты взрывов, поскольку этот параметр представлен в ГОСТ 21987-76 Вещества взрывчатые промышленные. Гранулиты. Технические условия. Для гранулита, в котором использовался порошок марки АГП-450, частотность составила 0 %, с маркой АГП-250 – 16 %, с маркой АГП-80 – 20 %. С учетом погрешности эксперимента можно говорить об одинаковой чувствительности для гранулитов АГП-250 и АГП-80. При этом параметр, установленный ГОСТ, составляет 0–12 %. Превышение относительно стандартного состава может быть вызвано более развитой структурой частиц алюминия, за счет чего происходит более активный разогрев частиц, что может привести к более интенсивному разрушению пассивированной оксидной пленки, за счет чего образующиеся кислородосодержащие радикалы лучше вступают в реакцию с образовавшимся активным алюминием.

Для проверки влияния пассивированной оксидной пленки проводилась активация алюминия растворением порошков в сантимольном растворе серной кислоты. Полученные данные по сравнению с неактивированными порошками представлена в таблице 2:

Таблица 2 – Сравнение частоты взрывов алюминиевых порошков с различным характером

Характер алюминия	Частость гранулита АС-8, %		
	АГП-450	АГП-250	АГП-80
Неактивированный	0	16	20
Активированный	0	20	20

Из данных, приведённых в таблице, видно, что активированные порошки показывают аналогичную частоту по сравнению с теми же марками с оксидной пленкой. Это может говорить о том, что пассивированная оксидная пленка практически полностью разрушается при разогреве частиц и контакт продуктов распада аммиачной селитры возникает с активным алюминием.

Шестая глава посвящена безопасности составов на основе мощных высокоэнергетических веществ, которые могут использоваться не только в оборонно-промышленном комплексе, но и после конверсионного перехода с последующим применением в гражданских целях и последующем применении в гражданских целях.

Чувствительность к удару смесей окфола-3,5 с алюминием различной дисперсности

Алюминий в качестве высокоэнергетической добавки активно используется не только для ПВВ, но и с мощными веществами. Исследовались влияние различной дисперсности на чувствительность окфола-3,5. Зависимость критического давления инициирования от количества алюминиевой добавки в составе представлена на рисунке 5:

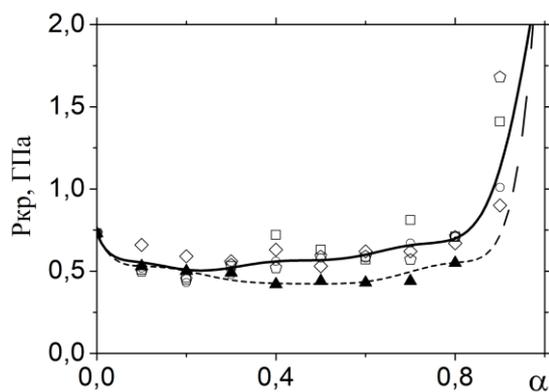


Рисунок 5 – Параметры инициирования смесей октогена с алюминием различной дисперсности (▲ – 0,1 мкм; □ – 8 мкм; ○ – 15 мкм; ◇ – 160 мкм) и октогена с оксидом алюминия (△)

При сравнении полученных результатов можно говорить о том, что при небольших концентрациях алюминия в смесях ($\alpha \leq 30\%$) критические давления инициирования сопоставимы друг с другом с учетом погрешности эксперимента. При увеличении содержания алюминия заметно, что в смесях с микроразмерным алюминием данные практически совпадают и образуется минимум при массовом содержании 20–30 % алюминия, в то время как в смесях октогена с НРА критическое давление инициирования меньше на 30 % и четко выраженного минимума не наблюдается на протяжении всего диапазона концентраций веществ.

Для получения качественной определенности относительно механизма ударного возбуждения взрывной реакции в смесях октогена с алюминием проведено сравнение критических давлений инициирования смесей октогена с алюминием и с оксидами алюминия. Данные приведены на рисунке 5. Из сравнения представленных зависимостей $P_{кр}(\alpha)$ видно, что давления инициирования смесей октогена с Al_2O_3 ($d \approx 30$ мкм) практически совпадают с данными по давлениям инициирования смесей с алюминием, что может наглядно свидетельствовать об однотипном механизме инициирования рассматриваемых смесей.

Оксиды переходных металлов могут использоваться в качестве модификаторов горения в составах твердых ракетных топлив, за счет их добавления возможно повышать скорость горения. При этом безопасность обращения с новыми рецептурами стоит крайне остро. Необходимо учитывать влияние добавок на чувствительность к удару

рассматриваемых составов. Первоначально оценивалось влияние оксидов металлов на базовый высокоэнергетический компонент, в данном случае окфол-3,5. Результаты приведены на рисунке 6:

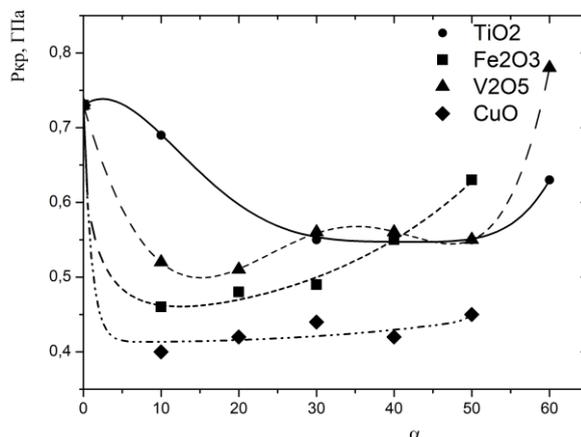


Рисунок 6 – Зависимость критического давления инициирования от содержания оксидов

При анализе заметно, что различия в чувствительности для всех оксидов металлов кроме оксида меди наблюдается только в области $\alpha \leq 20$ %. На данном отрезке наименее чувствительным является диоксид титана, а наиболее – оксид железа (III). При этом по законченности d-оболочки металлы располагаются в той же последовательности. При дальнейшем увеличении содержания добавки показатели чувствительности постепенно выравниваются. Причем у наиболее сенсibiliзирующего оксида железа (III) снижение чувствительности к удару наблюдается раньше остальных оксидов, в то время как диоксид титана, практически не оказывающий никакого воздействия на базовое ВВ при содержании 0–20 % сохраняет сенсibiliзирующий эффект дольше всех.

Оксид меди (II) в исследуемом диапазоне концентраций компонентов постоянно проявляет наибольшую чувствительность к механическому воздействию. При этом увеличение добавки не оказывает существенного влияния на параметры инициирования.

Чувствительность модельного состава ракетных топлив

Помимо использования во взрывчатых составах мощные высокоэнергетические вещества активно используются в качестве компонентов ракетных топлив, где одним из катализаторов горения служат углеродные модификации, среди которых наиболее распространены сажа и углеродные нанотрубки. Помимо этого, используют энергетические добавки, к которым относят алюминий, а также различные модификаторы

горения, среди которых интересны оксиды переходных металлов. При изготовлении твердых ракетных топлив необходимо понимать опасность, как промежуточных стадий производства, так и уже непосредственно конечного продукта.

Первым шагом в изучении безопасности модельных составов ракетных топлив стало определение влияния аморфных углеродных добавок на чувствительность окфола-3,5. Данные представлены в таблице 3:

Таблица 3 – Чувствительность к удару смесей окфола-3,5 с аллотропными модификациями углерода

Вещество	$P_{кр}$, ГПа	Разница $P_{кр}$ относительно окфола-3,5, ГПа
Окфол-3,5+сажа 2 %	0,51	0,22
Окфол-3,5+нанотрубки 2 %	0,56	0,17
Окфол-3,5+графен 2 %	0,54	0,19
Окфол-3,5 + сажа 5 %	0,50	0,23
Окфол-3,5+нанотрубки(Fe_2O_3) 1 %	0,57	0,16
Окфол-3,5+нанотрубки(Fe_2O_3) 2 %	0,57	0,16
Окфол-3,5+нанотрубки(Fe_2O_3) 5 %	0,52	0,21
Окфол-3,5+нанотрубки (Mn-Ni) 1 %	0,55	0,18
Окфол-3,5+нанотрубки (Mn-Ni) 2 %	0,55	0,18
Окфол-3,5+нанотрубки (Mn-Ni) 5 %	0,55	0,18

При рассмотрении бинарных смесей типа «окфол-3,5 – углеродная добавка» заметно, что с учетом погрешности эксперимента критическое давление инициирования для каждой из 3 добавок идентично. При этом по своим физическим характеристикам аллотропные модификации углерода значительно отличаются, что не сказывается на их сенсibiliзирующей способности. Данный факт позволяет свободно выбирать наиболее подходящую добавку, исходя из требований к составам, не боясь излишнего сенсibiliзирующего эффекта. Возможно, схожесть чувствительности к удару всех трех добавок связана со схожестью их строения, которое не зависит от размера частиц.

Помимо «чистых» нанотрубок, использовались их модифицированные версии, в состав которых внедрялись оксид железа (III) или сплавы металлов, оказывающие каталитическое воздействие в процессе горения. Результаты не отличаются от базовых

углеродных компонентов, что может быть объяснено тем, что молекулы катализаторов горения, находящиеся непосредственно внутри углеродных нанотрубок, передают свою тепловую энергию непосредственно молекулам углерода и никак не взаимодействуют с молекулами высокоэнергетического материала. В свое же время внешняя поверхность добавки разогревается от энергии удара достаточно, чтобы вклад внутренней передачи энергии был незначительным.

Чувствительность модельного состава ракетного топлива. В качестве модельного состава ракетных топлив было предложено два варианта: в качестве окислителя использовался перхлорат аммония (40 %), высокоэнергетическим веществом выбран окфол-3,5 (20 %), связующей добавкой – эпоксидная смола ЭД-20 (20 %), для усиления каталитического эффекта использовалась сажа (1 %). Различие составов заключалось в энергетической добавке: в первом варианте в состав вводилось 19 % алюминиевого порошка, во втором 6 % алюминия заменялись на аналогичное количество оксида меди (II). Результаты чувствительности к удару представлены на рисунке 7.

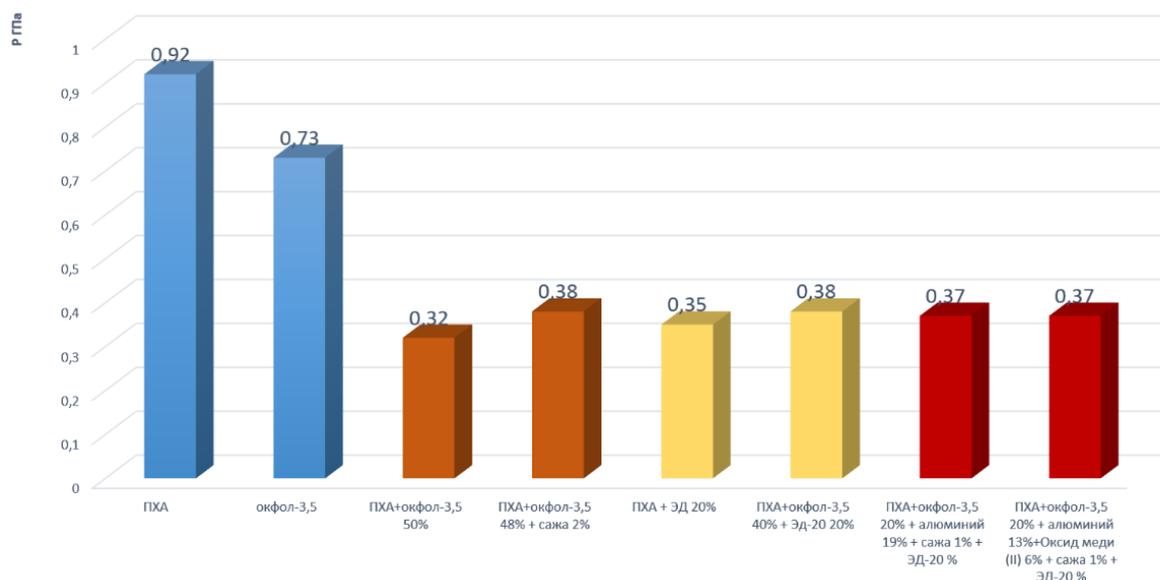


Рисунок 7 – Критическое давление инициирования составов модельного ракетного топлива

При смешении окислителя с высокоэнергетическим веществом существенно увеличивает чувствительность обоих компонентов. По значениям критического давления эти смеси находятся вблизи со значениями свойственными инициирующим веществам. При этом добавление углеродной добавки не влияет на чувствительность системы. При рассмотрении ситуации с добавлением эпоксидной смолы к перхлорату аммония, также

наблюдается существенную сенсбилизацию состава, которая не изменяется с добавлением окфола-3,5. Энергетические добавки также не оказывают никакого сенсбилизующего эффекта на предложенный модельный состав ракетного топлива. В данном случае основной сенсбилизующий эффект оказывает наличие смолы в качестве связующего, что может быть обусловлено пониженной механической прочностью состава по сравнению с каждым компонентом по отдельности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам выполненных исследований сформулированы следующие **выводы:**

1. Проведено экспериментальное сравнение методик ГОСТ 4545-88 и метода критического давления для окфола-3,5, тротила и аммиачной селитры. Выявлена сходимость критического давления инициирования и давления, возникающего при ударе с высоты нижнего предела чувствительности веществ.

2. Наноразмерные частицы алюминия в смесях с высокоэнергетическими материалами оказывают больший сенсбилизующий эффект по сравнению с микроразмерными частицами.

3. Применение пористой аммиачной селитры по сравнению с гранулированной в смесях с алюминием существенно сенсбилизует состав. Частота взрывов возрастает с 8 % до 44 %.

4. Чувствительность к удару высокоэнергетических веществ на примере окфола-3,5 не зависит от аллотропной модификации углеродной добавки. Их добавление снижает критическое давление инициирования на $0,2 \pm 0,02$ ГПа.

5. Для бинарных систем с добавлением оксидов Fe_2O_3 , CuO , V_2O_5 наблюдается сенсбилизация при содержании добавок от 10 до 40 %. В свою очередь для TiO_2 увеличение чувствительности начинается с 20 %. Наиболее сенсбилизует окфол-3,5 оксид меди (II).

6. Установлено на примере смесей октогена с оксидом меди и окфола-3,5 с данным оксидом отсутствие влияния флегматизатора на чувствительность к удару при добавлении топливных добавок.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ**Публикации в изданиях, индексируемых в международных базах данных:**

1. Дубовик А.В. Чувствительность к удару смесей октогена с алюминием различной дисперсности / А.В. Дубовик, **Н.В. Дмитриев** // Безопасность труда в промышленности. – 2020. – № 7. – С. 87-91. – DOI 10.24000/0409-2961-2020-7-87-91. (**Scopus, Chemical Abstracts, GeoRef**)
2. Дмитриев Н.В. Исследование чувствительности к удару смесей октогена с оксидами металлов / **Н.В. Дмитриев**, Н.И. Акинин, Н.О. Мельников // Безопасность труда в промышленности. – 2022. – № 3. – С. 73-77. – DOI 10.24000/0409-2961-2022-3-73-77. (**Scopus, Chemical Abstracts, GeoRef**)
3. Дубовик А.В. О механической чувствительности смесей взрывчатых веществ с твердыми компонентами / А.В. Дубовик, **Н.В. Дмитриев**, В.О. Леонтьев // Горение и взрыв. – 2019. – Т. 12, № 1. – С. 129-133. – DOI 10.30826/CE19120116. (**Scopus**)

Публикации в рецензируемых изданиях:

1. Дмитриев Н.В. Исследование чувствительности к удару смесей окфола-3,5 с некоторыми углеродными добавками / **Н.В. Дмитриев**, Н.И. Акинин, В.А. Сизов, М.А. Ефремов // Химическая промышленность сегодня. – 2023. – № 1. – С. 52-56. – DOI 10.53884/27132854_2023_1_52. (**ВАК**)

Публикации в прочих изданиях:

1. Дубовик А.В. Чувствительность к удару смесей ВВ с твердыми компонентами / А.В. Дубовик, **Н.В. Дмитриев**, В.О. Леонтьев // Взрывное дело. – 2018. – № 120-77. – С. 54-66.
2. Дмитриев Н.В. Чувствительность к удару составов аммиачной селитры с алюминием различной дисперсности / **Н.В. Дмитриев**, Н.И. Акинин // Взрывное дело. – 2024. – № 143-100. – С. 110-121.

Публичные доклады на всероссийских и международных научных мероприятиях (конференциях, съездах, симпозиумах, конгрессах):

1. Дмитриев Н.В. Закономерности инициирования ударом смесей октогена с алюминием АСД-4 / **Н.В. Дмитриев**, А.В. Дубовик // III Международная научно-практическая конференция молодых ученых по проблемам техносферной безопасности :

материалы конференции, Москва, 24-25 апреля 2018 года. – Москва: Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 2022. – С. 15-18.

2. Dmitriev N.V. Sensitivity to impact of mixes HE with solid components / **N.V. Dmitriev**, A.V. Dubovik, V.O. Leontiev // *Europyro. 44th International Pyrotechnics Society Seminar. France, Palais des Congres – Le Vinci Tours, June, 3 – 7, 2019. Proceedings.* Pp. 809-815.

3. Dmitriev N.V. Impact Sensitivity for Mixtures of Okfol 3.5 with Aluminum of Various Dispersion / **N.V. Dmitriev**, A.V. Dubovik // *Proceedings of the 23rd Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials / Ed. by Jiri Pachman, Jakub Selesovsky. – University of Pardubice, 2020. – Pp. 347-351.*

4. Дмитриев Н.В. Результаты исследования чувствительности к удару смесей аммиачной селитры с наноразмерным алюминием / **Н.В. Дмитриев**, И.А. Ларионов, Н.И. Акинин // V Международная научно-практическая конференция молодых ученых по проблемам техносферной безопасности: материалы конференции, Москва, 17-18 мая 2022 года. – Москва: Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 2022. – С. 12-15.

5. Дмитриев Н.В. Влияние оксида меди (II) на чувствительность к удару окфола-3,5 / **Н.В. Дмитриев**, Н.И. Акинин // *Успехи в химии и химической технологии. – 2023. – Т. 37, № 10 (272). – С. 70-71.*

6. Дмитриев Н.В. Сравнение чувствительности к удару бинарных смесей октоген/CuO и ОКФОЛ-3,5/CuO / **Н.В. Дмитриев**, Н.И. Акинин // VI Международная научно-практическая конференция молодых учёных по проблемам техносферной безопасности: материалы конференции. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2024. – С. 98-101.