

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу НГУЕН Зюи Туан на тему «Изучение закономерностей и механизма горения энергонасыщенных систем на основе нитратов различных металлов», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.07 «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ»

Диссертационная работа З.Т. Нгуен посвящена изучению процессов горения систем на основе нитратов различных металлов. Нитраты металлов широко используются в фейерверочных изделиях, в различных пиротехнических составах, в частности, в составах, генерирующих инфракрасные помехи. Нитрат калия входит в состав дымного пороха и большинства аэрозолеобразующих топлив (АОТ) для тушения пожаров. В то же время систематические исследования горения многочисленных составов АОТ и систем на основе нитратов других металлов не проводились.

В связи с этим, диссертационная работа З.Т. Нгуен, посвященная детальному изучению закономерностей и механизма горения энергонасыщенных систем, содержащих в качестве окислителя нитраты различных металлов, в широком диапазоне давления и разработка на их основе быстрогорящих АОТ с высокой огнетушащей способностью (ОТС), несомненно, является **актуальной**.

Диссертационная работа написана в традиционном стиле: она состоит из введения, литературного обзора, методической части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы (147 наименований).

В литературном обзоре диссертант последовательно рассмотрел область применения нитратов различных металлов, закономерности горения смесевых энергонасыщенных материалов, в том числе горение систем на основе неорганических нитратов, а также механизм горения смесевых систем от баллистического пороха до твердых топлив на основе перхлората аммония и неорганических нитратов. На основании литобзора автор приходит к выводу о том, что горение систем на основе нитратов различных металлов изучено недостаточно, в основном имеются лишь данные для двойных смесей «окислитель/металл». В этой связи автор ставит своей целью

систематическое исследование закономерностей и механизма горения систем на основе нитратов металлов.

В методической части автор приводит свойства исходных компонентов и описывает методы исследования, которые включают определение скорости горения систем при различном давлении, их термогравиметрический анализ, установление распределения температуры в волне горения, а также определение огнетушащей способности пожаротушащих композиций.

Автор начинает свои исследования с определения зависимости скорости горения от давления и коэффициента избытка окислителя (α) систем на основе нитратов металлов и фенолформальдегидной смолы, пластифицированной дибутилфталатом. Оказалось, что характерная зависимость скорости горения от давления $u(p)$ состоит из двух участков: на первом участке значение v значительно меньше (в 2 и более раз в зависимости от состава образцов), чем на втором участке.

Сравнение скоростей горения смесей показало, что с наибольшей скоростью при всех давлениях горят образцы на основе KNO_3 и $CsNO_3$. Скорости горения при $P > 3 \text{ МПа}$ ($\alpha \sim 0,72$) падают в следующем ряду: $K^+ > Cs^+ > Ba^{2+} > Pb^{2+} > Sr^{2+} > Na^+$. При сравнении образцов по массовой скорости горения образцы располагаются в ряд: $Cs^+ > K^+ > Na^+ \sim Ba^{2+} > Pb^{2+} > Sr^{2+}$. При этом максимальная массовая скорость в ряду оказывается выше минимальной в 5,8 раза.

Зависимость скорости горения u от α для всех образцов имеет обычный для смесей окислитель-горючее экстремальный характер, однако практически для всех образцов максимальная скорость (u_{max}) горения смещена в область $\alpha = 0,7-0,8$. Автор предположил, что это связано с испарением пластификатора из реакционной зоны к-фазы при горении, в результате чего соотношение между горючим и окислителем становится выше, чем в исходном образце.

Термопарные измерения температуры горения образцов диссертант проводил при атмосферном давлении с помощью П-образных вольфрам-рениевых термопар ($W+20\%Re$ и $W+5\%Re$) толщиной 50 мкм на зарядах, бронированных в трубке из плексигласа. Для образцов с избытком горючего была зафиксирована структура волны горения, характерная для низкокалорийных порохов: сначала фиксируется температура T_{max} ,

превышающая расчётное адиабатическое значение, и тем значительнее, чем ниже α , а затем происходит её снижение до постоянной величины, близкой к расчётной. Превышение экспериментальной температуры над расчётной автор объяснил образованием в пламени неравновесного количества углеродистых частиц, которые в дальнейшем постепенно эндотермически реагируют с CO_2 и H_2O .

Для систем с более высоким содержанием окислителя ($\alpha > 0,7$) наблюдается обратная картина: температура горения меньше расчетного значения, причем, чем выше α , тем больше разница. Диссертант объясняет этот факт незавершённостью реакций с участием монооксида азота $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{N}_2$.

Для установления механизма горения систем на основе нитратов щелочных и щелочноземельных металлов автор исследовал поведение составов с $\alpha = 0,72$ с помощью метода термогравиметрии и провел измерения профиля температуры в волне горения образцов с помощью термопар толщиной 5-7 мкм. Исследования ТГА показали, что смеси горючего с нитратами металлов резко (видимо в режиме теплового взрыва) теряют массу при 400-460 °С. Важнейшим результатом работы является установление температуры поверхности смесевых композиций с помощью термопарных измерений. Оказалось, что температуры поверхности в волне горения образцов очень высоки и близки к температурам кипения нитратов металлов. По полученным параметрам в волне горения автор составил тепловой баланс к-фазы, который показал, что основное количество тепла (более 79%), необходимого для распространения горения изученных образцов, выделяется в реакционном слое к-фазы.

Исследование влияния размера частиц окислителя на скорость образцов показало, что наиболее сильно (~1,8-2 раза) это происходит для смесей на основе $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и CsNO_3 . Дисперсность других нитратов слабо влияет на скорость горения их композиций (в 1,1-1,4 раза).

Влияние добавок порошков алюминия марки АСД-4 и сплава ПАМ-4 наиболее сильно проявляется при высоких давлениях, когда улучшаются условия для воспламенения и сгорания частиц металла вблизи поверхности горения, и для систем с большим содержанием окислителя, в которых добавка металла приводит к увеличению температуры горения.

Очень большой объем исследований диссертант провел, изучая

влияние катализаторов, сажи и углеродных нанотрубок на скорость горения систем на основе нитратов металлов. Оказалось, что все известные катализаторы горения (салицилат меди, салицилат никеля, фталат меди свинца и фталат никеля свинца) увеличивают в той или иной мере скорость горения нитратных составов стехиометрического состава. Интересно отметить, что для смесей с кислородным коэффициентом $\alpha = 0,72$ катализаторы не только увеличивают скорость горения, но и меняют зависимость скорости горения от давления, убирая излом на зависимости. Диссертант также изучил влияние сажи УМ-76 и углеродных нанотрубок УНТ марки ТМД на горения смесей на основе нитратов металлов. Сажа и УНТ увеличивают скорость горения смесей с $\alpha=0,72$ в широком диапазоне давления, причем УНТ оказывают более сильное влияние на скорость горения образца, чем сажа. Это отличает смеси на основе нитратов от баллистических порохов, где роль углеродистых материалов заключается в формировании сажистого каркаса над поверхностью. Более того, на некоторых смесях эффект увеличения скорости горения сажи и катализатора является аддитивной величиной.

Найденные диссертантом закономерности горения смесей на основе нитратов металлов позволили ему разработать быстрогорящие АОТ, обладающие высокой огнетушащей способностью, регулируемой в широких пределах скоростью горения при атмосферном давлении (от 8 до 18 мм/с) и низкой зависимостью ее от давления в интервале до 1-2 МПа. Их применение в генераторах обеспечит быстрое заполнение аэрозолем защищаемых объектов, в том числе продуваемых воздухом. Разработка пожаротушащих композиций обуславливает **практическую значимость** проведенных исследований.

Научная новизна диссертационной работы З.Т. Нгуен определяется полученными закономерностями горения композиций нитратов металлов, экспериментально измеренными температурами горения и распределением температуры в волне горения этих систем, найденными эффектами влияния добавок металлических порошков, катализаторов горения и углеродсодержащих материалов.

Достоверность полученных результатов подтверждается сходимостью теоретических и экспериментальных результатов, современным уровнем проведенных теоретических исследований, согласованностью с

литературными данными. Результаты работы в достаточной степени представлены на научных конференциях и опубликованы в журналах, входящих в список рекомендованных ВАК (3 публикации).

По работе следует сделать ряд замечаний:

1. Автор объясняет смещение максимума скорости горения смесей нитратов металлов с горючим в область избытка горючего испарением пластификатора из реакционной зоны в к-фазе. Однако при высоких давлениях максимальная скорость для смесей нитратов бария и стронция наблюдается при стехиометрическом соотношении (Рис. 1б автореферата). Однако этому автор не дает объяснения.

2. Во многих таблицах в диссертации автор подписывает колонки таблицы сокращенными названиями (V_0 , T_i , T_j , $T_э$, T_p), расшифровки которых разбросаны по тексту работы, что затрудняет чтение.

3. При термогравиметрии составов в интервале температур 50-1000 °С автор установил, что общая потеря массы для составов на основе нитратов калия и натрия близка к 100%, в то же время для образцов с солями стронция и бария потери составляют всего 53 и 45%, соответственно. Автор только фиксирует этот факт, но не дает никаких объяснений таким различиям в поведении смесей при термолизе.

Сделанные выше замечания не снижают научной и практической ценности диссертационной работы З.Т. Нгуена, которая выполнена на хорошем теоретическом и экспериментальном уровне. Ее результаты могут быть использованы при создании аэрозольных пожаротушащих композиций, а также в учебных курсах по химической физике энергонасыщенных материалов в РХТУ им. Д.И. Менделеева, КНИТУ (г. Казань) и других университетов и ВУЗов страны.

Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации. По актуальности, объему проведенных исследований, а также по значимости полученных результатов диссертационная работа З.Т. Нгуена соответствует критериям Положения о присуждении ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «РХТУ им. Д.И. Менделеева» в части требований, предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени кандидата технических наук и отвечает паспорту специальности 05.17.07 «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ» по формуле и области

исследований.

Работа является законченным исследованием, в которой изложены научно обоснованные решения по регулированию баллистических характеристик энергетических систем на основе нитратов металлов, имеющие большое значение для технической химии, а ее автор, НГУЕН Зюи Туан, заслуживает присуждения ему искомой степени кандидата технических наук.

Официальный оппонент

Заместитель генерального

директора по НИР

ФГУП «Федеральный центр
двойных технологий «Союз»

доктор технических наук



Матвеев Алексей Алексеевич

Подпись Матвеева А.А. заверяю:

Ученый секретарь ФЦДТ «Союз»

/К.А. Быкова/

Адрес: Московская область, г. Дзержинский,

ул. Академика Жукова, д.42

Тел.: (495) 551-76-00

Факс: (495) 551-11-44

E-mail: www.fcdt.ru