

ОТЗЫВ
ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА на диссертационную работу
ДМИТРИЕВА Никиты Викторовича
на тему «ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНЫХ ДОБАВОК НА
ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ К
УДАРУ»,

представленную на соискание учёной степени кандидата технических наук
по специальности 2.6.12 - «Химическая технология топлива и
высокоэнергетических веществ» (технические науки)

Актуальность работы

Диссертационная работа ДМИТРИЕВА Никиты Викторовича посвящена анализу и исследованию ряда задач по важнейшей для техники проблеме обеспечения безопасности изготовления, переработки и применения энергонасыщенных материалов (ЭНМ), которые обладают способностью к превращению в форме взрыва с катастрофическими последствиями в случае возникновения аварийных ситуаций. Особенностью взрывного превращения этих материалов является ударный механизм передачи энергии. Именно удар является наиболее вероятной и возможной причиной возбуждения взрыва ЭНМ. Естественно, что за весь период существования проблемы предпринимались многократные попытки создания теоретической модели определения чувствительности ЭНМ к механическим внешним воздействиям, но удовлетворительного результата не получено. Анализ этой части вопроса достаточно подробно изложен в разделе диссертации по оценке степени разработанности темы. На основании анализа автором работы выделены и чётко сформулированы цели и задачи исследований конкретных смесевых ЭНМ, используемых в промышленности, но требующих детального изучения их безопасности в части чувствительности к внешним воздействиям

В рассматриваемой работе выполнен комплекс исследований по определению чувствительности ЭНМ различных классов к удару, как к наиболее распространённому внешнему механическому воздействию в реальной жизни, что определяет **актуальность работы** уже на стадии выбора темы. Полученные в работе результаты подтверждают обоснование актуальности, особенно с учётом появления в реальных условиях новых разновидностей материалов и компонентов, используемых при компоновке состава смесевых ЭНМ. Особое место в этих исследованиях являются данные по чувствительности к удару смесей на основе одного из мощнейших представителей индивидуальных ЭНМ - октогена, и, выходящего за пределы опорного ряда по чувствительности, - нитрата аммония (НА) с добавками порошков алюминия различного происхождения и строения (структуры), а также смесей с добавками принципиально новых аллотропных модификаций

углерода (нанотрубки и др.) и/или их композиций с окислами металлов в ЭНМ специального назначения на основе октогена.

Дополнительным аргументом в подтверждение актуальности работы является заданная в законодательном порядке в «Рекомендациях ООН», «Правилах ДОПОГ» и «Техническом регламенте Таможенного союза 028/2012» необходимость проведения испытаний всех новых разновидностей ЭНМ на чувствительность к механическим воздействиям.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций

Важнейшим преимуществом рассматриваемой работы является выполнение большого числа экспериментов по общепринятой и признанной в мировой практике методике определения чувствительности к удару на вертикальном копре (копёр Каста или его модификация Куйбышевского политехнического института - К-44-2). В нашей стране этот метод выполняется на уровне государственного стандарта (ГОСТ 4545-88) с учётом отечественных разработок по конструкции измерительного узла - приборчика (Н.А. Холево). Данная методика используется для оценки чувствительности к удару более ста лет и по ней накоплен огромный массив данных, на основании которых определён опорный ряд по степени опасности ЭНМ. В этом ряду выделяются вещества известного химического состава (индивидуальные), которые определяют реперные точки ряда. Все полученные в работе результаты сопоставляются с этими данными и подтверждается их корреляция.

Более того, в работе использована параллельно методика, разработанная в ИХФ РАН, с приборной регистрацией параметров удара и расчётом критических давлений, что позволяет уменьшить субъективность оценки получаемых результатов, оцениваемых в стандартной методике преимущественно органолептически (звук, дым, запах, ожог роликов и др.)

Достоверность и новизна исследований, сформулированных выводов и рекомендаций

В настоящей работе установлено практически полное совпадение (корреляция) полученных по двум методикам результатов, что подтверждает достоверность, как результатов, так и использованных для их получения экспериментальных методов.

Для объяснения полученных результатов, особенно для новых испытанных добавок в смесевых ЭНМ, привлечены данные по химической природе, составу, физико-механическим и тепло-физическим характеристикам веществ - добавок, а также, что является оригинальным и

неожиданно важным, по строению (морфологии) твёрдых частиц - добавок(порошков) и частиц - гранул базового вещества смесей.

Результаты исследований, проведённых с добавками новых, в том числе «особенных», компонентов являются дополнением к названному выше опорному ряду по чувствительности ЭНМ и соответствуют признакам новизны уже сами по себе, как с практической, так и с научной точки зрения.

Выполненные в работе объяснения полученных результатов с использованием данных по свойствам компонентов, известным экспериментальным и расчётным (теоретическим) выкладкам других исследователей определяют достоверность и обоснованность результатов, а также выводов и рекомендаций по работе.

Значимость для науки и практики результатов работы

Полученные в работе экспериментальным путём результаты по чувствительности ЭНМ к механическим воздействиям (удару) крайне важны для практики, так как определяют допустимые пределы изменения и/или ограничения параметров ведения технологических процессов при изготовлении ЭНМ и режимов работы зарядного оборудования при использовании ЭНМ в промышленности на горных предприятиях. Значимость результатов работы для науки определяется тем, что все экспериментальные данные, полученные по проверенным и общепризнанным методикам, приближают исследователей к пониманию механизма явлений, происходящих при инициировании взрыва, и расширяют возможности создания и/или корректировки теоретических моделей. Важной составляющей результатов работы и их объяснения является подтверждение существенной роли сдвиговых явлений и радиальных смещений в веществе при ударе, приводящих к возникновению точечных «очаговых» центров возникновения реакций взрывного превращения.

По признаку практической значимости работы убедительным подтверждением является факт учёта полученных результатов по влиянию особенностей структуры дисперсных добавок (порошков алюминия) на чувствительность к удару смесей на основе нитрата аммония при разработке новой рецептуры промышленного взрывчатого вещества (ВВ) - Гранулит Х ТУ 20.51.11.-010-4533/4661-2024. Акт по использованию (учёту) результатов исследований представлен в материалах диссертации.

Общая характеристика диссертационной работы

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, методической части, экспериментальной части, обсуждения результатов,

выводов и списка литературы. Работа изложена на 240 страницах, 143 из которых - основной текст, остальное - приложения, в общем объёме содержит 133 рисунка и 125 таблиц. Список литературы включает 216 источников.

Основные положения диссертационной работы отражены в опубликованных работах. Непосредственно по теме диссертационной работы опубликовано 12 работ, в том числе в 2 публикациях в изданиях, индексируемых в международных базах данных, и 6 в публикациях рецензируемых изданий ВАК. Публикации результатов работы начаты в 2018 году и представлялись для ознакомления регулярно до момента защиты.

Текст диссертации логично подразделён на главы, начиная со введения (глава 1), в котором в сжатой, но представительной, форме дано обоснование актуальности работы и степени её разработанности на текущий период времени. Здесь следует отметить весьма корректное отношение автора к роли исследователей из нашей страны (СССР, РФ), как из предыдущих поколений, так и ныне здравствующих.

По итогам доводов во введении определены тема работы, её цель и задачи.

Глава 2 - литературный обзор так же корректный и логичный, в котором представлена историческая справка и предлагаемые различными исследователями гипотезы, направленные на создание теоретических моделей оценки чувствительности ЭНМ. На основании этого сделано предположение, что достаточного для удовлетворительного уровня безопасности обращения с ЭНМ теоретические выкладки не обеспечивают. Соответственно, основу безопасности ЭНМ определяет эксперимент с конкретными веществами и, что более актуально, с их смесями с добавками различной природы. В качестве объекта исследований выбраны два базовых вещества, располагающиеся в противоположных окончаниях опорного ряда по чувствительности: октоген, приближающийся по чувствительности к удару к инициирующим взрывчатым веществам, и нитрат аммония (аммиачная селитра), возбуждение взрыва которого по стандартной методике не происходит. Свойства веществ и добавок описаны в тексте работы.

Глава 3 посвящена описанию методов и инструментального оснащения экспериментов, которые проводились по нескольким вариантам: методикам описанным в ГОСТ 4545-88 и разработанному в ИХФ РАН методу критических давлений. По первому варианту эксперименты проводились на вертикальном копре марки К-44-2, как с применением приборчика с затрудненным истечением вещества (№ 1 по классификации Холево), так и с применением приборчика со свободным истечением вещества, который представлен в двух вариациях: стандартный приборчик, представляющий собой стальную муфту со специальной канавкой и модифицированный приборчик, где стальная муфта заменена на муфту из кальки с целью обеспечения фиксации момента вспышки фотодиодом. Такое решение по конструкции приборчика повышает объективность оценки результата опыта.

Ещё больший уровень достоверности результата эксперимента обеспечивает метод критического давления, который базируется на индивидуальных характеристиках, как индивидуальных взрывчатых веществ, так и смесевых составов. Каждое вещество обладает определенным давлением, которое необходимо создать для инициирования взрыва. Чем меньше данное давление, тем исследуемое вещество более чувствительное к механическим воздействиям. Критическое давление инициирования зависит от критической толщины заряда и прочности системы. Данный параметр, как характеристика чувствительности ЭНМ к удару, качественно отличается от первого варианта ориентацией на индивидуальные свойства веществ. Высота сбрасывания груза, соответственно, и скорость сбрасывания груза практически не оказывают влияния на критическое давление инициирования, что не характерно для частоты взрывов. Однако использование данного метода усложняет приборную базу эксперимента. Определение взрыва или его отсутствия путём визуального наблюдения за процессом недостаточно, так как необходимо фиксировать более точно момент возникновения взрывных процессов и распределения давления на заряд во время удара. Для этого используется тензометрическая методика.

В рассматриваемой работе приведено детальное описание методики всех операций по подготовке измерительного блока к испытаниям. Это является дополнительным подтверждением практической значимости работы и возможности её применения с получением воспроизводимых результатов другими исследователями. Непосредственно в рассматриваемой работе описанная методика позволила подтвердить применимость метода критических давлений для оценки чувствительности ЭНМ к удару, что вынесено в качестве одного из защищаемых положений диссертации.

В четвёртой главе представлены результаты исследований их анализ и обсуждение. Среди отечественных и зарубежных методик испытаний метод критических давлений, активно использующийся в данной работе, не признан 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 в работе принято решение вести пересчёт на единицы давления и показано, что полученные значения по пересчёту исходя из данных, полученных по стандартизированному методу, практически полностью совпадают с критическими давлениями инициирования. Детально это утверждение проработано со смесями на основе октогена, как в чистом виде, так и флегматизированным (окфол-3,5). На основе этих веществ были приготовлены и испытаны смеси с добавками твёрдых дисперсных

компонентов - оксидов металлов, которые применяются в технике в качестве модификаторов горения. Эксперименты с одним из наиболее представительных из этой группы добавок - оксидом меди (II), который отличается от других наименьшей теплоёмкостью и наибольшей теплопроводностью. При сравнении полученных данных установлено, что критические давления инициирования чистых веществ существенно отличаются между собой и это согласуется с литературными данными. В то же время, при добавлении оксида меди 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, расплавляются и их флегматизирующий эффект уменьшается. Такие объяснения результатов экспериментов с привлечением широкого круга данных по физико-механическим и теплофизическим свойствам веществ - компонентов композиционных смесей подтверждают научную значимость работы.

Глава 5 посвящена описанию экспериментов, выполненных с одним из наиболее применяемых в промышленности компонентов, нитратом аммония (аммиачная селитра - АС), который по существующим представлениям по чувствительности к удару относится к веществам малочувствительным и для него даже не задаётся конкретная величина нижнего предела чувствительности по стандартной копровой методике, который принимается достаточно условно - «не менее полуметра» (500 мм). В настоящей работе, практически впервые на систематизированной основе, показано, что такое отношение к АС не корректно. Экспериментально определено, что АС может взрываться в копровой пробе по ГОСТ при введении в неё твёрдых дисперсных добавок, в частности, порошков алюминия. При этом обнаружено, что так же является новым и достаточно неожиданным, - чувствительность смесей АС с порошками зависит от способа получения и внутреннего строения (структуры) частиц порошка, а также самих частиц - гранул АС. Смеси с частицами неоднородной (пористой) структуры, в том числе АС пористой (ПАС), обладают более высокой чувствительностью к удару. Этот факт должен учитываться при создании новых рецептур и технологических процессов переработки ВВ, как промышленного, так и специального назначения.

Шестая глава посвящена безопасности составов на основе мощных высокоэнергетических веществ, которые могут использоваться не только в оборонно-промышленном комплексе, но и после утилизации боеприпасов с высвобождением ЭНМ (конверсия) в гражданских целях. Результаты таких исследований известны, но, как указывалось выше по тексту отзыва, они получены экспериментально с новыми добавками и при новом сочетании компонентов в смесях, соответственно имеют и практическую, и научную значимость. Результаты исследований важны для всех этапов изготовления и

переработки ЭНМ, начиная с момента компоновки состава с предварительной подготовки двойных (парных) составляющих и завершая закладку (снаряжение, зарядание) во взрывную полость. При этом важно напомнить, что при работе с ЭНМ конверсионными необходимо учитывать возможность и высокую вероятность изменения их свойств при хранении (фактор «старения»), например в результате фазовых переходов в нитрате аммония и процессов перекристаллизации в связующих компонентах и др.

Исполнение и оформление диссертации и автореферата

Диссертация написана в простом, понятном для читателей стиле с использованием технических терминов химической технологии, взрывного дела и горных работ. Следует отметить оформление отдельных структурных элементов: все составляющие документа - текст, таблицы, рисунки выполнены в виде самостоятельных завершённых объектов, которые могут быть прочтены независимо друг от друга. Рисунки полученных зависимостей оформлены рационально с выделением графиков линиями различной структуры (сплошная, пунктир и др.), что обеспечивает их различие при черно-белой печати.

Автореферат диссертации полностью соответствует содержанию самой работы и оформлен в соответствии с требованиями стандартов и требований.

В качестве замечаний по работе можно отметить:

1. Представляется интересным и важным для научной значимости работы получить («отстучать») промежуточную точку на начальных участках зависимости чувствительности к удару от содержания дисперсных добавок (рис. 2 и 6 по автореферату и соответствующие им по тексту диссертации). Это позволило бы показать зависимости в полулогарифмических координатах;
2. К первому замечанию примыкает другое - не понятно изображение кривой с максимумом («горбиком») на начальном участке от 0 до 10 % по влиянию оксида титана на чувствительность окфола-3,5. (рис. 6 АР)
3. В работе получены оригинальные результаты по влиянию структуры частиц-гранул порошка вторичного алюминия и ПАС, соответственно, работа выиграла бы при наличии фото этих частиц, которые могут быть получены с помощью электронного сканирующего микроскопа.
4. Фото на рис. 3 и 4 не снабжены подробными подписями, в связи с чем недостаточно понятны и кажутся «слепыми».

Эти замечания имеют рекомендательный характер и на значимость работы в целом влияния не оказывают.

Представленная к защите диссертация является законченной научно-квалификационной работой, посвящённой решению актуальных для РФ и мирового сообщества научных и практических задач исследования факторов,

определяющих чувствительности энергонасыщенных материалов к внешним воздействиям, в первую очередь, к удару.

Рассмотренная работа на тему: «Влияние дисперсных добавок на чувствительность высокоэнергетических веществ к удару» по актуальности, объёму исследований, научной новизне и практической значимости удовлетворяет требованиям к кандидатским диссертациям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденным приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева от 14.09.2023 г. № 103 ОД», а её автор, Дмитриев Никита Викторович, заслуживает присуждения учёной степени кандидата технических наук специальности 2.6.12 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ. Работа полностью соответствует паспорту специальности.

12.05.2025 г.

Официальный оппонент - кандидат технических наук по специальности 05.17.10 «Химия и технология специальных продуктов» СТАРШИНОВ Александр Васильевич.

E-mail: sa х.ру. Тел. +7 495 790 10 71.

Ведущий сотрудник ООО «ТЕХНЭ ГРУПП»: 109147, Москва, Вн.Тер. Г.,
Муниципальный округ ТАГАНСКИЙ, ул. А. Солженицина, дом 29/18.
Тел.: +7 495 790 10 71. E-mail: tekhnogroup.msk@gmail.com/

Подпись кандидата технических наук Старшинова А.В. удостоверяю:

Генеральный директор ООО «ТЕХНЭ ГРУПП»



Фадеев В.Ю.