

**Федеральное
государственное унитарное предприятие
«Центральный научно-исследовательский
институт химии и механики»
(ФГУП «ЦНИИХМ»)**

ул. Нагатинская, д. 16А, Москва, 115487
Тел. (499) 611-51-29. Факс (499) 782-23-21
E-mail: mail@cniihm.ru
ОКПО 07521506, ОГРН 1037739097582
ИНН/КПП 7724073013/772401001

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Гулакова Михаила Юрьевича на тему:
«Исследование закономерностей катализа горения смесевых систем на основе различных окислителей в широком диапазоне давления», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

Для разработки эффективных образцов вооружения и военной техники, а также гражданских систем на основе высокоэнергетических материалов (газогенераторов, систем пожаротушения, подушек безопасности автомобилей, противораковых и геофизических ракет и т.п.) необходимо эффективно управлять баллистическими характеристиками высокоэнергетических материалов, в частности законом скорости горения.

Важно отметить, что к топливам для гражданских целей, в отличие от военных, предъявляются более жесткие требования по безопасности, экологичности и экономичности. При этом возникает противоречие между различными характеристиками, в результате чего необходимо решать задачу оптимизации химического состава таких топлив, частной задачей которой является обеспечение заданной скорости горения при заданном давлении в камере сгорания. В связи с тем, что компоненты смесевых систем оказывают различное взаимозависимое влияние на скорость горения необходимо иметь

возможность управлять законом горения, для чего требуется знать закономерности катализа таких систем.

Основы теории горения пироксилиновых и баллиститных порохов были заложены такими выдающимися учеными как Беляев А.Ф., Зельдович Я.Б. и др. Важно отметить, что механизм горения гомогенных систем типа баллиститных топлив несколько отличается от смесевых топлив, так как их скорость горения определяется как кинетическим, так и диффузионным факторами. Основы теории горения смесевых систем были сформулированы Беляевым А.Ф., Бахманом Н.Н., Лейпунским О.И. и др. При этом в работах ИХТ факультета РХТУ им. Д.И.Менделеева, под руководством Синдицкого В.П. и Денисюка А.П., показано, что основные принципы горения высокоэнергетических материалов, в частности индивидуальных нитросоединений, являются общими и механизм катализа таких систем тоже должен быть общим.

Поэтому диссертационная работа Гулакова Михаила Юрьевича является логичным развитием общей теории катализа горения высокоэнергетических материалов в части исследования закономерностей катализа горения смесевых систем на основе перхлората аммония (ПХА) и нитрата аммония в широком диапазоне давлений и несомненно **является актуальной**.

Целями работы Гулакова Михаила Юрьевича являлись экспериментальное подтверждение применимости условий катализа горения баллиститных топлив и нитросоединений к катализу горения смесевых систем на основе ПХА и нитрата аммония, а также разработка топлива на основе нитрата аммония для использования в гражданских целях.

Для достижения поставленных целей Гулаков Михаил Юрьевич провел исследования влияния катализатора горения и углеродных нанотрубок (УНТ) на параметры волны горения смесевых топлив на основе ПХА, установил роль сажи и УНТ в катализе горения смесевых систем с различным коэффициентом избытка окислителя (0,54 и 0,99), исследовал структуру и состав поверхности горения погашенных топлив на основе ПХА. Кроме того, в работе

Гулакова М.Ю. проведены исследования влияния УНТ на эффективность действия катализаторов горения, влияния добавок на закономерности горения топлива на основе нитрата аммония, а также исследованы возможности снижения чувствительности к механическим воздействиям указанных топлив.

Научная новизна диссертационной работы Гулакова М.Ю. заключается в следующем:

- впервые показано, что для исследованных модельных образцов, также как и для баллиститных топлив, эффективность действия катализаторов зависит от энергетики и скорости горения базового состава. Чем выше эти параметры, тем меньше влияние катализаторов и меньше диапазон давления, в котором проявляется их действие;
- впервые экспериментально установлено, что катализ горения топлив на основе ПХА происходит при таких же условиях, как и для баллиститных топлив, т.е. на поверхности горения образуется сажистый слой, на котором происходит значительное накопление частиц катализатора, которые ускоряют взаимодействие продуктов распада окислителя и горючего и повышают его коэффициент теплопроводности. Горение катализированного образца происходит по газофазной модели также, как и образца без катализатора;
- впервые показано, что добавка оксида меди может оказывать двойное влияние – при низком давлении он является катализатором горения, а с увеличением давления – теплопроводящим элементом;
- впервые исследованы закономерности катализа горения топлива на основе нитрата аммония в широком диапазоне давления от 0,1 до 200 МПа;
- впервые показано, что салицилат железа является наиболее эффективным катализатором среди изученных экологически безопасных добавок (снижает v от 0,92 до 0,43);
- впервые показано, что при введении в топливо 20% октогена за счет уменьшения количества нитрата аммония увеличивается скорость горения топлива, что приводит к снижению v от 0,92 до 0,32. Напротив, металлическое горючее снижает эффективность действия комбинированного катализатора;

– показано, что на катализ высокоэнергетического топлива с 15% металлического горючего и 20% октогена катализаторы оказывают слабое влияние из-за ухудшения возможностей образования углеродного слоя. Это происходит вследствие высокой температуры и повышенной скорости горения, а также накопления металлических частиц на поверхности горения, которые затрудняют доступ реагирующих молекул к катализатору.

На основе полученных данных о комплексе различных характеристик топлив на основе нитрата аммония **получен патент** № 2797695 С1 от 07.06.2023 г. на составы с регулируемой скоростью горения и пониженной ее зависимостью от давления, с низкой чувствительностью к механическому воздействию и с экологически чистыми продуктами горения для использования их в различных газогенераторах и ракетах гражданского применения

Теоретическая значимость работы заключается в том, что на основании ранее полученных данных по катализу горения баллиститных порохов, различных индивидуальных нитросоединений и работы Гулакова М.Ю. по катализу горения смесевых образцов на основе перхлората и нитрата аммония можно полагать, что условия, необходимые для катализа горения энергетических материалов, являются единым.

Практическая значимость заключается в возможности целенаправленно и с меньшими затратами решать вопросы по регулированию скорости горения составов и снижать зависимость ее от давления для самых различных систем. Так, например, катализаторы не оказывают влияние на скорость горения нитрогуанидина, так как в его составе всего 11,5% углерода. Добавление к катализатору УНТ позволяет увеличить скорость горения в ~4 раза.

Диссертационная работа Гулакова М.Ю. написана понятным научным языком и состоит из введения, четырех глав (литературного обзора, методической части, экспериментальной части и обсуждения результатов), выводов и списка литературы. Работа изложена на 148 страницах, содержит 86 рисунков, 46 таблиц и 99 библиографических ссылок.

Во введении подставлено обоснование актуальности темы диссертации, научная новизна представленных исследований, их теоретическая и практическая значимость, сформулированы цель и задачи работы, представлены положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен анализ отечественных и зарубежных работ по механизму и способам регулирования горения смесевых топлив, определены факторы, влияющие на их скорость горения. Особое внимание уделено влиянию углеродных материалов на закономерности горения смесевых систем. Кроме того, проведен анализ работ по исследованию механизма горения нитрата аммония и особенностей горения топлив на его основе. На основании представленного анализа сформулированы направления, которые не были изучены в достаточной мере.

Во второй главе представлена методическая часть работы. Приведены характеристики исследуемых веществ, методика изготовления образцов, а также методики исследования основных характеристик образцов, а именно скорости горения в приборе постоянного давления и манометрической бомбе, температурного профиля волны горения, морфологии, микроструктуры и элементного состава поверхности горения погашенных образцов, чувствительности к механическим воздействиям, внешнего трения и прочности на срез.

В третьей главе приведены результаты экспериментальных исследований по влиянию углеродных материалов на катализ горения смесевых систем на основе ПХА с различным коэффициентом избытка окислителя (0,54 и 0,99). Для образца с коэффициентом избытка окислителя 0,54 представлены исследования морфологии и элементного состава поверхности горения погашенных образцов и определено влияние добавок на параметры волны горения таких систем.

Установлено, что влияние ДАФ-2 на горение таких систем качественно не отличается от влияния катализаторов на горение баллиститных порохов и индивидуальных нитросоединений.

Показано, что УНТ без катализатора повышают скорость горения образца с коэффициентом избытка окислителя 0,54, при этом, в отличие от катализатора, их влияние усиливается с ростом давления, так как зона с максимальной температурой приближается к поверхности горения.

Кроме того, в третьей главе представлены результаты экспериментальных исследований по разработке образца топлива на основе нитрата аммония, в частности, исследованы влияние катализаторов на скорость горения, влияние октогена и алюминия на катализ горения. На основании проведенных исследований обосновано применение малотоксичного катализатора горения (салицилата железа) и фторопласта в составе топлива, предложен рациональный состав и представлены основные характеристики разработанного топлива на основе нитрата аммония.

В четвертой главе проведено обсуждение полученных результатов, подведены итоги проведенной работы и сформулированы основные выводы. Представленные результаты позволяют сделать вывод, что закономерности катализа горения смесевых топлив на основе ПХА и нитрата аммония качественно аналогичны катализу горения баллиститных порохов и индивидуальных нитросоединений, а именно:

- эффективность действия катализатора зависит от температуры и скорости горения образца без катализаторов, а именно чем, они выше, тем меньше эффект от введения катализатора;

- влияние катализатора увеличивается с введением углеродных материалов, при этом каталитический эффект зависит от соотношения количества катализатора и углеродных материалов.

Таким образом, условия для катализа смесевых систем на основе ПХА и нитрата аммония аналогичны условиям для катализа баллиститных топлив и индивидуальных нитросоединений, а именно:

- на поверхности горения должен образовываться сажистый каркас, на котором происходит накопление частиц катализатора;

– теплопроводность сажистого каркаса должна быть значительно выше теплопроводности газовой зоны горения и основное количество тепла, необходимое для распространения горения должно поступать в к-фазу из зоны каркаса.

Во второй части четвертой главы проанализированы результаты исследований по разработке топлива на основе нитрата аммония для гражданских целей. Подведены основные закономерности для формирования топлива с малотоксичными продуктами горения (**экологичное**), обладающего низкой чувствительностью к механическим воздействиям (**безопасное**), высоким коэффициентом технологичности (**экономичное**) и удовлетворительным удельным импульсом (**эффективное**), который, при необходимости, можно повысить путем введения октогена и металлического горючего в состав топлива.

В выводах сформулированы основные результаты диссертационной работы, указывающие на достижение поставленных целей и задач диссертационного исследования.

Сделанные выводы и рекомендации **научно обоснованы**.

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением стандартных методов испытаний, апробированных методик исследований с проведением параллельных опытов, а также современных методов анализа и обработки полученных результатов.

Автореферат в полной мере **отражает содержание диссертации**.

Апробация работы: Основные положения и результаты докладывались на 7 международных и 6 всероссийских конференциях, опубликовано 14 печатных работ, в том числе 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, 1 в журнале, индексируемом в международной базе данных Scopus, 1 патент.

К диссертации Гулакова М.Ю. можно сделать несколько **замечаний**:

1. В работе не представлены исследования по влиянию катализаторов на термическую стойкость смесевых топлив на основе ПХА и нитрата аммония. При этом ранее в различных работах других авторов было показано, что введение

высокоэффективных катализаторов в сочетании с высокодисперсными углеродными материалами приводит к повышению скорости разложения баллиститных топлив. Так как в работе показано, что закономерности катализа горения представленных систем имеют общие принципы с катализом баллиститных топлив, было бы логичным проверить предположение, что и влияние на термическую стойкость будет аналогичным.

2. В работе очень подробно исследованы процессы горения смесевых систем на основе ПХА, в том числе исследована морфология и элементный состав поверхности горения потушенных образцов и измерен температурный профиль в волне горения, однако для образцов на основе нитрата аммония такие исследования в диссертации не представлены. Проведение данных исследований могло бы помочь более полно и всесторонне описать процессы катализа смесевых систем на основе нитрата аммония.

3. В работе проведены исследования влияния металлических добавок марок АМД-10 и АСД-4 на эффективность катализа топлив на основе нитрата аммония, при этом не проводится оценка влияния магния в алюминиевом сплаве АМД-10 на процессы катализа. Кроме того, чувствительность таких топлив исследована с добавлением алюминия марки АСД-6, отличающегося по размеру частиц от АСД-4 и АМД-10.

Указанные замечания не снижают общую ценность работы, ее теоретическую и практическую значимость. Диссертационная работа Гулакова Михаила Юрьевича выполнена на высоком научном уровне, в результате работы **решена научная задача**, имеющая значение для развития теории катализа высокоэнергетических материалов, заключающаяся в установлении закономерностей катализа горения смесевых систем на основе ПХА и нитрата аммония в широком диапазоне давлений, и **достигнута поставленная цель**, а именно экспериментально доказана применимость условий катализа горения баллиститных топлив и нитросоединений к катализу горения смесевых систем на основе ПХА и разработано топливо с высоким содержанием нитрата аммония, для гражданских целей.

Диссертационная работа Гулакова Михаила Юрьевича «Исследование закономерностей катализа горения смесевых систем на основе различных окислителей в широком диапазоне давления» соответствует требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденного приказом ректора от 14.09.2023 г. № 103 ОД с учетом изменений, утвержденных Приказами № 20 ОД от 07.03.2024 г. и № 27 ОД от 15.04.2024 г., предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата технических наук, а её автор, Гулаков Михаил Юрьевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ.

Официальный оппонент:

Кандидат технических наук (20.02.21 Средства поражения и боеприпасы), начальник лаборатории № 431 43 отдела Центра боеприпасов и спецхимии ФГУП «ЦНИИХМ»

Мисюрин Юрий Александрович

12.05.2025 г.

Подпись кандидата технических наук Мисюрина Ю.А. удостоверяю

Заместитель начальника
управления по работе с персоналом

А.В.Петрова

Адрес: ФГУП «ЦНИИХМ», 115487. г. Москва, ул. Нагатинская, д. 16А

Тел. 8 (495) 93, e-mail: info@fphm.ru

Дата 12.05.2025 г.