

УТВЕРЖДАЮ

И. о. проректора по научной
и инновационной деятельности
Национального исследовательского
Томского государственного университета,
доктор физико-математических наук,
профессор



Ворожцов Александр Борисович

«13» января 2024 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Галкиной Елены Владимировны
«Закономерности лазерного инициирования пентаэритриттетранитрата,
содержащего наночастицы металлов, в том числе со структурой
«ядро-оболочка»», представленную на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Диссертационная работа Галкиной Е. В. посвящена расчетно-теоретическому исследованию сложных физико-химических процессов при лазерном инициировании пентаэритриттетранитрата, содержащего наночастицы металлов, в частности, частицы с усложненной структурой «ядро-оболочка».

Актуальность темы диссертационного исследования

Причина многих техногенных катастроф – несанкционированное срабатывание электродетонаторов. Основным недостатком электродетонаторов и оптических детонаторов (ОД) на основе инициирующих взрывчатых веществ является высокая вероятность спонтанных взрывов.

Высокая чувствительность к лазерному импульсу уже созданных капсулей ОД на основе инициирующих взрывчатых веществ (ВВ) нивелируется опасностью взрыва к спектру возможных спонтанных воздействий, таких как удар, пробой, нагрев, трение. Задача создания капсулей, имеющих высокие пороги взрывного разложения широким спектром воздействия, кроме лазерного импульса может быть решена введением во вторичные ВВ светочувствительных добавок.

Актуальность темы диссертационного исследования определяется модернизацией микроочаговой модели теплового взрыва, развитием теоретических представлений о закономерностях процесса инициирования взрывного разложения лазерным импульсным излучением композитов на основе ВВ и светопоглощающих наночастиц, необходимых для разработки и оптимизации состава капсулей оптических детонаторов.

Научная новизна работы

В широком диапазоне изменения радиуса сенсibiliзирующих наночастиц 12 металлов рассчитаны зависимости критической плотности энергии инициирования (H_c) пентаэритриттетранитрата (PETN) при факторе эффективности поглощения $Q_{abs} = 1$. Определены рядовые и функциональные зависимости оптимальных радиусов наночастиц 12 металлов в PETN от физико-химических характеристик включений, получен инвариант модели.

Получены свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ, предназначенные для расчета оптических характеристик наночастиц со структурой «ядро-оболочка» и моделирования кинетики и расчета H_c PETN, содержащего поглощающие наночастицы. Получены численно и аналитически зависимости H_c PETN от толщины оксидной оболочки и радиуса сенсibiliзирующих наночастиц алюминия.

Основные положения, выносимые на защиту

1) Результаты расчетов критических параметров и кинетических закономерностей лазерного инициирования взрывного разложения PETN с включениями наночастиц 12 металлов при $Q_{abs} = 1$ и длительностях инициирующего импульса 12 и 14 нс.

2) Значения оптимальных радиусов наночастиц 12 металлов в PETN при длительностях инициирующего импульса 12 и 14 нс, рядовые и функциональные зависимости рассчитанных величин от теплофизических характеристик металлов.

3) Рассчитанные и аналитические зависимости критической плотности энергии инициирования Al/Al₂O₃/PETN от толщины оксидной оболочки и радиуса наночастиц.

Структура диссертации

Представленная на отзыв диссертация изложена на 122 страницах машинописного текста, состоит из введения, пяти глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка цитируемой литературы из 140 библиографических источников, содержит 8 таблиц и 36 рисунков.

Во **введении** определена разработанность и обоснована актуальность темы работы, сформулированы цель и задачи работы, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, методология и методы исследования, основные положения, выносимые на защиту, степень достоверности и апробации результатов.

В **первой главе** приведен краткий литературный обзор проблематики лазерного инициирования взрывчатого разложения чистых ВВ, а также композитов на их основе, основные результаты экспериментального исследования закономерностей взрывного разложения композитов на основе PETN и наночастиц металлов в том числе со структурой «ядро-оболочка». Приведены основные элементы методики расчета и результаты расчетов оптических характеристик наночастиц металлов в прозрачной матрице. Приведен литературный обзор методов синтеза и областей практического применения наночастиц металлов со структурой «ядро-оболочка», сформулированы выводы по главе.

Во **второй главе** приведена методика моделирования закономерностей физико-химических процессов в композитах PETN – наночастицы металлов. Представлены основные процессы, учитываемые в сформулированной ранее микроочаговой модели лазерного инициирования взрывного химического разложения PETN, содержащего наночастицы металлов. Приведена методика моделирования кинетики и критических условий быстропротекающих процессов, инициированных импульсным излучением. Описаны основные фрагменты созданного и зарегистрированного пакета прикладных программ для расчета критических параметров инициирования взрывного разложения нанокомпозитов PETN – наночастицы металлов, сформулированы выводы по главе.

В **третьей главе** приведены результаты моделирования закономерностей физико-химических процессов в композитах PETN – наночастицы металлов. Представлены основные результаты моделирования быстропротекающих процессов в композитах PETN – наночастицы металла, рассчитанные оптимальные теплофизические радиусы наночастиц ряда металлов в PETN, рядовые и функциональные зависимости рассчитанных величин от теплофизических характеристик металлов (**защищаемые положения 1 и 2**), показано существование инварианта микроочаговой модели лазерного инициирования композитов PETN – наночастицы металлов, сформулированы выводы по главе.

В **четвертой главе** представлены результаты моделирования оптических характеристик наночастиц металлов со структурой «ядро-оболочка», методика и основные элементы созданного и зарегистрированного пакета прикладных программ, результаты расчетов оптических характеристик наночастиц металлов с оксидной оболочкой. Показано, что для наночастиц структуры поглощающее ядро – прозрачная оболочка рационально ввести фактор эффективности поглощения ядра наночастицы. Сформулированы выводы по главе.

В **пятой главе** проведено моделирование закономерностей инициирования взрывного разложения композитов на основе PETN и наночастиц металлов со структурой «ядро-оболочка» лазерным импульсным излучением. Описаны дополнительные процессы, учитываемые в модернизированной микроочаговой модели лазерного инициирования взрывного разложения PETN, содержащего наночастицы металлов со структурой «ядро-оболочка», представлены результаты расчетов критических параметров инициирования взрывного разложения композитов PETN – наночастицы алюминия при варьировании толщины оксидной оболочки и радиуса наночастиц. Приведены результаты расчетов кинетических закономерностей нагревания композитов PETN – наночастицы алюминия с учетом оксидной оболочки в допороговом и самоускоряющемся режимах. Показаны основные этапы получения аналитического выражения зависимости критической плотности энергии инициирования взрывного разложения композитов на основе PETN, содержащих наночастицы алюминия со структурой ядро-оболочка от радиуса наночастиц и толщины

оксидной оболочки (**защищаемое положение 3**). Проведено сравнение экспериментальной и теоретической зависимости критической плотности энергии от массовой доли алюминия в сенсibiliзирующей наночастице.

В **заключении** проанализированы дальнейшие направления исследований в рамках темы работы и сформулированы основные результаты и выводы диссертационной работы.

Теоретическая и практическая значимость работы

Значимость работы Галкиной Е. В. для развития физической химии композиционных энергетических материалов и понимания процессов лазерного инициирования взрывных превращений определяется тем, что были установлены рядовые и функциональные зависимости оптимальных теплофизических радиусов наночастиц 12 металлов в PETN от теплофизических характеристик металлов, модернизирована микроочаговая модель инициирования теплового взрыва энергетических материалов лазерным импульсом с учетом прозрачной инертной оболочки металлической наночастицы. Практическая значимость работы определяется исследованием материалов, которые могут быть использованы в качестве капсуля оптического детонатора, установлением кинетических закономерностей и критических параметров инициирования взрывного разложения композитов на основе PETN, содержащих наночастицы алюминия со структурой «ядро-оболочка», созданием пакетов прикладных программ для моделирования кинетики и расчетом критических параметров взрывного разложения энергетических материалов, содержащих поглощающие излучение наночастицы.

Результаты исследований, представленные в диссертационной работе, могут быть использованы в научно-исследовательских организациях, занимающихся изучением лазерного инициирования взрывного разложения ВВ, содержащих светопоглощающие наночастицы, создании исполнительных устройств на их основе, а также при моделировании процессов светопоглощения в системах диэлектрик – наночастицы металла сложного строения, в частности: Национальном исследовательском Томском политехническом университете; Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова; Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (г. Москва); Национальном исследовательском Томском государственном университете, Российском Федеральном Ядерном Центре – Всероссийском научно-исследовательском институте технической физики имени академика Е.И. Забабахина (г. Снежинск), Российском Федеральном Ядерном Центре – Всероссийском научно-исследовательском институте экспериментальной физики (г. Саров), Санкт-Петербургском государственном технологическом институте, Федеральном исследовательском центре угля и углехимии СО РАН (г. Кемерово), Федеральном исследовательском центре химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (г. Москва).

Достоверность результатов исследования основана на привлечении концепции теплового взрыва в микроочаговом варианте, принятого в

научном сообществе, ее применении для исследования композитных систем PETN с включением наночастиц металлов, в том числе со структурой «ядро-оболочка», сравнении результатов моделирования с литературными данными, применении устойчивых численных методов решения «жестких» систем дифференциальных уравнений в частных производных с переменным шагом по координате и времени.

Степень обоснованности научных положений и выводов, сформулированных в диссертации

Все научные положения и выводы, представленные в диссертационной работе, сформулированы грамотно и четко и в полной мере отображают результаты диссертационной работы.

Диссертационная работа Галкиной Е. В. представляет собой законченное научное исследование, полученные результаты соответствуют поставленным задачам. Работа написана строгим научным языком, обладает единством, ее структурные части (главы) хорошо взаимосвязаны друг с другом. Выводы и положения работы основаны на результатах теоретических расчетов и анализе полученных автором аналитических выражений, хорошо систематизированы и логически связаны, не противоречат основным законам природы и экспериментальным данным. Автореферат соответствует содержанию диссертации, емко отражая ее суть.

Апробация работы и публикация результатов

Результаты диссертации докладывались на 12 конференциях различного уровня, изложены в 36 научных работах, в том числе в 10 статьях в журналах, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России для публикации основных научных результатов диссертации; получено 2 свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ. Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (№ 3.5363.2017/8.9), РФФИ №№ 14-03-00534А, 19-33-90261, гранта Президента РФ МД-3502.2021.1.2.

Диссертационная работа соответствует заявленной отрасли наук – физико-математические науки – и паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия в части развития модельных представлений о химических реакциях в реальных системах, осложненных процессами тепло-массопереноса: «Химические превращения, потоки массы, энергии и энтропии пространственных и временных структур в неравновесных системах» (п. 6 паспорта научной специальности), «Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация» (п. 7 паспорта научной специальности), «Получение методами квантовой химии и компьютерного моделирования данных об электронной структуре, поверхностях потенциальной и свободной энергии, реакционной способности и динамике превращений химических соединений, находящихся в различном окружении, в том числе в кластерах, клатратах, твердых и жидкокристаллических матрицах, в полостях конденсированных среды и белковом окружении» (п. 11 паспорта научной специальности).

По работе имеются следующие **замечания**:

1. В работе рассматривается моделирование процессов теплопроводности на малых геометрических масштабах (порядка 1 нм) для которых применимость, использованного автором, закона Фурье сомнительна.

2. В системе уравнений модели в уравнении Аррениуса используется обозначение k_B , которое не расшифровано. Если имеется в виду постоянная Больцмана, то возникает несоответствие размерностей, поскольку энергия активации приведена в кДж/моль.

3. В работе не учитывается тепловыделение при фазовом переходе металлических частиц в условиях высоких температур.

4. В работе недостаточно четко приведен алгоритм определения критерия зажигания PETN.

5. В работе рассматривается взаимодействие лазерного излучения с монодисперсными частицами. Любой реальный порошок металла, вводимый в состав PETN, является полидисперсным. Необходимо оценить погрешность расчетов за счет использования автором модели монодисперсных частиц.

6. В работе анализируется только фактор эффективности поглощения частиц. В тоже время частицы не только поглощают энергию излучения, но и рассеивают ее в пространстве. В работе не проведен анализ факторов эффективности рассеяния, индикатрисы рассеяния и влияния переизлучения совокупностью частиц. Полностью рассеяние частицами можно учесть решением уравнения переноса излучения.

7. В работе не используется основной параметр взаимодействия лазерного излучения с частицами – параметр дифракции (параметр Ми). В частности, при малых значениях этого параметра для факторов эффективности известны аналитические решения.

8. В работе нет обоснования применимости теории Ми при расчете факторов эффективности поглощения, в частности, сферичности частиц, рассеяния независимыми частицами и однократного рассеяния. В работе рассматривается массовая концентрация частиц. Целесообразно было бы привести в работе значение объемной концентрации частиц и, соответственно, безразмерного расстояния между частицами, что позволило бы оценить условия рассеяния независимыми частицами.

9. Расчеты проведены с повышенной точностью 10^{-12} , которая значительно превышает точность определения параметров модели (значения теплоемкостей, коэффициентов теплопроводности и энергии активации разложения). По этой причине высокая точность расчетов представляется избыточной.

10. В диссертации представлен большой объем результатов расчетно-теоретического исследования. Было бы желательно провести более полное сравнения с известными экспериментальными работами.

Указанные замечания не снижают высокой оценки полученных автором работы результатов и значимости диссертационной работы в целом.

Заключение

Диссертационная работа Галкиной Е. В. является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи модернизации микроочаговой модели теплового взрыва с учетом сложной структуры наночастиц – наличия оксидной оболочки, имеющей значение для развития физической химии взрывчатых веществ, и разработки материалов на их основе. По актуальности, новизне, теоретической и практической значимости, объему проведенных исследований и уровню обсуждения полученных результатов диссертационная работа «Закономерности лазерного инициирования пентаэритриттетранитрата, содержащего наночастицы металлов, в том числе со структурой «ядро-оболочка»» полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям «Положением о порядке присуждения ученых степеней» (пункты 9–11, 13, 14), утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 (в действующей редакции), а ее автор, Галкина Елена Владимировна, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Диссертация была рассмотрена и обсуждена на заседании объединенного научно-технического семинара отдела газовой динамики и физики взрыва Научно-исследовательского института прикладной математики и механики НИ ТГУ и кафедры математической физики физико-технического факультета НИ ТГУ, протокол № 1 от 11 января 2024 г.

Заведующий отделом газовой динамики
и физики взрыва Научно-исследовательского института
прикладной математики и механики
Томского государственного университета,
доктор физико-математических наук
(01.02.05 – Механика жидкости, газа и плазмы),
профессор



Архипов Владимир Афанасьевич

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский Томский
государственный университет»

Адрес: 634050, г. Томск, пр. Ленина, д.36.

Тел.: 8 (3822) 529 852

E-mail: rector@tsu.ru

<http://www.tsu.ru>