

УДК УДК 534.222.2:662.2-391.4:544.454.3

ВЛИЯНИЕ ИСКУССТВЕННЫХ ПОР НА ПАРАМЕТРЫ ДЕТОНАЦИИ ЭМУЛЬСИОННОГО ВЗРЫВЧАТОГО ВЕЩЕСТВА

А. С. Юношев^{1,2}, В. В. Сильвестров¹, А. В. Пластинин¹, С. И. Рафейчик¹¹Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН, 630090 Новосибирск, yunoshev@hydro.nsc.ru²Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск

Приведены результаты исследования влияния характеристик пористых включений на параметры детонации эмульсионного взрывчатого вещества (ЭмВВ). В качестве сенсibilизаторов использовались микробаллоны из стекла и полимера, гранулы перлита, пустотелые пеносферы и газогенерирующая добавка. Показано, что полимерные микробаллоны с ультратонкой стенкой, наполненные изобутаном, являются наиболее эффективным сенсibilизатором, позволяющим практически полностью реализовать потенциальные возможности ЭмВВ.

Ключевые слова: эмульсионное взрывчатое вещество, полимерные микробаллоны, сравнительное исследование.

DOI 10.15372/FGV20170211

ВВЕДЕНИЕ

Традиционные эмульсионные взрывчатые вещества (ЭмВВ) состоят из двух основных компонентов: эмульсионной матрицы, способной к экзотермическому разложению, и поробразующего сенсibilизатора, назначение которого — сделать матрицу способной к детонации. В качестве сенсibilизаторов используются микропузырьки азота, полые микросферы из стекла, гранулы перлита, пористый полистирол и другие высокопористые материалы. В результате мощность ЭмВВ снижается, так как уменьшаются плотность композиций (до $1 \div 1.2 \text{ г/см}^3$), скорость и давление детонации [1, 2]. Происходит это не только по причине уменьшения объемной концентрации энергетического компонента, но и ввиду химической инертности материала сенсibilизаторов и потери части детонационной энергии на увлечение и нагрев массы сенсibilизатора.

В конце прошлого века был проанализирован способ увеличения мощности ЭмВВ путем введения в их состав химически активных добавок, мелкозернистых включений из конверсионных пороха или тротила [3–5]. В результате расчетов показано, что при условии полного реагирования этих добавок в пределах зоны

реакции равновесные скорость и давление детонации могут быть существенно увеличены [3]. Но в экспериментах оказалось, что, во-первых, без пористого сенсibilизатора (полых микросфер из стекла до $1.5 \div 3$ (масс.) % или вспененного полистирола $1 \div 2$ (масс.) %) подобные композиции не детонируют [4, 5]; во-вторых, скорость детонации композиций с включениями пороха или тротила не увеличивается, а на $10 \div 20$ % уменьшается по сравнению с композициями только с пористым сенсibilизатором [4, 5]. Причина заключается в относительно невысокой температуре детонации ЭмВВ, около 2000 К [6, 7], и поэтому добавки пороха и тротила в пределах зоны реакции практически не реагируют, в отличие от предположений, принимаемых в теории.

Интересный способ повышения мощности ЭмВВ предложен в [8], в котором для создания искусственных микропор использован гидролиз гидрида магния, в результате чего в объеме эмульсионной матрицы образуется множество микроскопических пузырьков, наполненных водородом. За фронтом ударной волны, которая ведет детонацию, водород окисляется с дополнительным выделением энергии. В результате в пределах зоны реакции возрастает степень реагирования ВВ и примерно на 25 % увеличивается скорость детонации сравнительно с композициями с микробаллонами из стекла. Но гидриды магния/алюминия с высоким содержанием водорода очень дороги, и сегодня в Рос-

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 15-03-00883).

© Юношев А. С., Сильвестров В. В., Пластинин А. В., Рафейчик С. И., 2017.

Таблица 1

Характеристики используемых сенсibilизаторов

Сенсibilизатор	ρ_{tr} , г/см ³	Размер включений, мкм	Структура / толщина стенки / газ внутри
Ценоферы	0.6	70 ÷ 100	Моноячейка, 5 ÷ 10 мкм, воздух
Мелкодисперсный перлит	0.35	100 ÷ 1 000	Многоячейчатая структура, 0.5 мкм, водяной пар
Микробаллоны из стекла МС-В, тип 1	0.23	30 ÷ 100	Моноячейка, 0.5 ÷ 0.7 мкм, азот
Полимерные микробаллоны Expancel 461 DET 40 d25	0.025	≈40	Моноячейка, ≈0.1 мкм, изобутан
Газогенерирующая добавка — нитрит натрия	≈0.001	—	Монопузырьки азота

сии практически не выпускаются.

В [9] проведено сравнительное исследование детонационных характеристик ЭМВВ на основе АС-эмульсии (водный раствор аммиачной селитры) при сенсibilизации микробаллонами из стекла и полимера. Показано, что зависимость скорости детонации от плотности (так же, как и для стеклянных микробаллонов) является нелинейной. В координатах скорость детонации — пористость разницы между стеклянными и полимерными микробаллонами не наблюдается, если пористость определить как $\varphi = \frac{\rho_m - \rho_0}{\rho_m - \rho_{tr}}$, где ρ_m — плотность матрицы, ρ_{tr} — истинная плотность включений, ρ_0 — плотность ЭМВВ.

Таким образом, поиск сенсibilизатора, который позволяет в максимальной мере реализовать потенциальные возможности ЭМВВ и сделать его применение экономически оправданным, остается актуальной задачей.

Цель работы — получить ответ на вопрос, как влияют характеристики сенсibilизатора на скорость и давление детонации, на параметры зоны реакции ЭМВВ. Рассмотрено пять высокопористых материалов, различающихся структурой включений и истинной плотностью ρ_{tr} , которая определяется как плотность материала без зазоров между отдельными частицами: 1) отечественные микробаллоны из стекла МС-В со средним размером 80 мкм и толщиной стенки ≈1 мкм; 2) пустотелые ценоферы, выделенные из зольных отходов Новосибирской ТЭЦ-5, со средним размером также

≈80 мкм, но толщиной стенки ≈10 мкм; 3) мелкодисперсный перлит — дробленая вулканическая порода, вспученная при нагревании, представляющая собой гранулы (до 1 мм), разделенные внутри тонкими стенками на множество ячеек; 4) полые микросферы из полимера Expancel 461 DET 40 d25 со средним размером 40 мкм и тонкой (0.1 мкм) полимерной стенкой; 5) пузырьки азота, образующиеся при гидролизе нитрита натрия, имеющие значительный разброс по размерам вплоть до единиц миллиметров. В табл. 1 приведены сведения о структуре включений, их характерном размере и газе внутри них. Полимерные микробаллоны представляют особый интерес, так как и материал оболочки, и горючий газ внутри, изобутан (СН₃)₃СН, являются углеводородами и могут участвовать в химической реакции за фронтом детонационной волны.

ПОСТАНОВКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Состав АС/НС эмульсионной матрицы: окислитель — водный раствор смеси аммиачной и натриевой селитры, 94 (масс.) %; горючее — индустриальное масло и эмульгатор, 6 %. Плотность эмульсии — 1.4 ± 0.01 г/см³. Сверх массы эмульсии в состав ЭМВВ вводился пористый сенсibilизатор в количестве, необходимом для получения взрывных композиций плотностью $\rho_0 = 1.0 \div 1.1$ г/см³.

Схема эксперимента приведена на рис. 1. Все исследуемые композиции инициировались однотипным боевиком из ЭМВВ (давление детонации $p \approx 6$ ГПа), который подрывался от

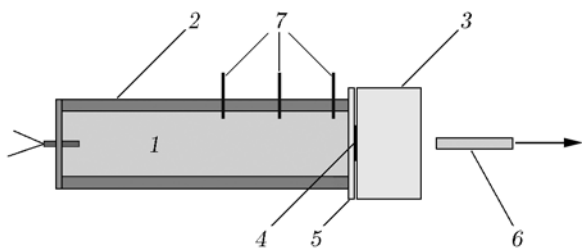


Рис. 1. Схема постановки опытов:

1 — исследуемое ЭМВВ, 2 — стальная труба, внутренний диаметр 30 мм, толщина стенки 5 мм, длина 300 мм, 3 — преграда из 20-миллиметрового плексигласа, 4 — датчик давления или 10-микронная фольга из алюминия, 5 — защитная пластинка из 2-миллиметрового оргстекла, 6 — пробник интерферометра VISAR с оптоволоконном, 7 — контактные датчики для измерения скорости детонации

электродетонатора ЭДВ-1. С помощью трех контактных датчиков на базе 60 мм измерялась скорость детонации D . Временной профиль давления $p(t)$ вблизи поверхности раздела ЭМВВ/плексиглас определялся при помощи манганинового датчика, защищенного 2-миллиметровой пластиной, также из оргстекла. В ряде опытов датчик давления заменялся зеркалом — фольгой из 10-микронного алюминия и при помощи лазерного интерферометра Valyn VISAR регистрировался профиль массовой скорости $u(t)$. Точность определения скорости детонации составляла 2 %, давления — около 6 %, массовой скорости — 3 %.

На рис. 2 приведены характерные профили $p(t)$ и $u(t)$ в преграде из плексигласа, соответствующие профилям за фронтом детонационной волны в ЭМВВ с различными используемыми сенсibilизаторами. На профилях давления $p(t)$ (рис. 2,а) перед основным сигналом наблюдается «предвестник» длительностью около 0.4 мкс, вызванный ударной поляризацией 2-миллиметровой защитной пластины из плексигласа и не связанный с профилем давления за фронтом детонационной волны. Эта особенность может внести ошибку в определение давления в химпике (до 8 %), однако практически не отражается на определении давления в точке Чепмена — Жуге: в [10] показано, что время релаксации поляризационного сигнала для плексигласа составляет ≈ 1 мкс.

Точки на профилях в плексигласе, соответствующие химическому пику и точке Чепмена — Жуге, пересчитывались методом

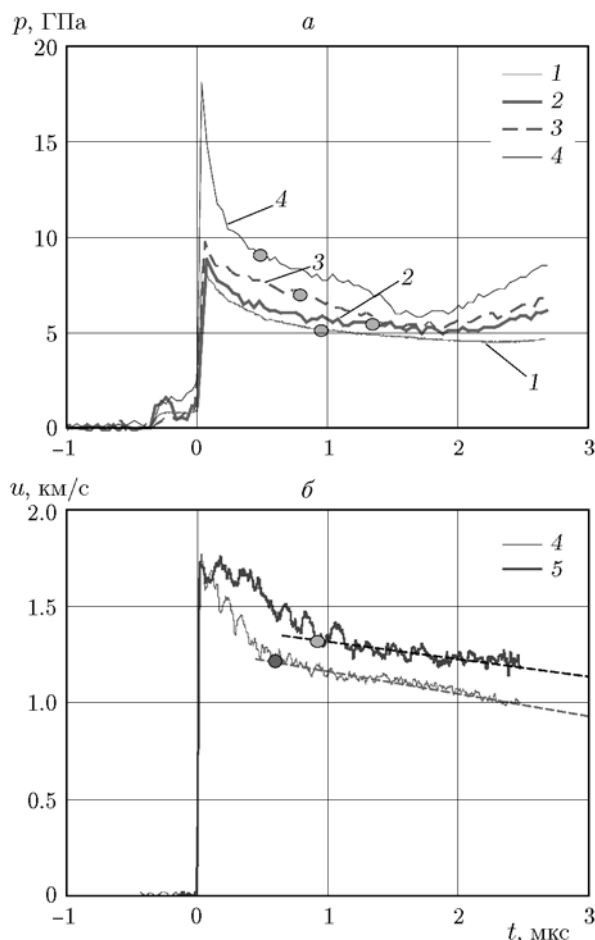


Рис. 2. Профили давления (а) и массовой скорости (б) в преграде из плексигласа:

а: 1 — пеносферы, 2 — перлит, 3 — микробаллоны из стекла и 4 — из полимера ($\rho_0 = 1.1$ г/см³); б: 4 — микробаллоны из полимера ($\rho_0 = 0.99$ г/см³), 5 — газогенерирующая добавка ($\rho_0 = 1.06$ г/см³); кружками отмечены точки, предположительно соответствующие положению поверхности Чепмена — Жуге

p - u -диаграмм в давление и массовую скорость за фронтом детонации аналогично, например, [11]. Следует заметить, что эта поправка в оценку давления невелика и для давления Чепмена — Жуге составляет около 5 %.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Первое, что обращает на себя внимание, это более высокий уровень давления (как в точке Чепмена — Жуге, так и в химпике) в случае полимерных микробаллонов (см. рис. 2,а, профиль 4, табл. 2). Второе, по мере роста истинной плотности сенсibilизатора скорость и

Таблица 2

Результаты экспериментов

Сенсибилизатор	ρ_0 , г/см ³	φ	D , км/с	p , ГПа	$u_{чж}$, км/с	t_r , мкс	a_r , мм	n
Ценосферы	1.05	0.44	4.2	5.3	1.20	0.99	2.67	2.49
Перлит	1.01	0.35	4.4	5.2	1.14	1.4	4.17	2.86
МС-В	1.01	0.35	4.7	5.9	1.26	0.8	2.50	2.73
ГГД	1.06	0.25	4.72	6.9	—	1.01	3.15	—
ГГД	1.125	0.2	5.05	7.4	1.30	—	—	2.93
Expancel	1.01	0.3	5.2	6.7	1.41	0.5	1.72	2.69
Expancel	1.1	0.22	5.52	8.8	1.45	0.6	2.23	2.81

Примечание. ρ_0 — начальная плотность, φ — пористость ЭмВВ, D — скорость детонации, p — давление, $u_{чж}$ — массовая скорость в точке Чепмена — Жуге, t_r — длительность зоны реакции, a_r — ее ширина, n — показатель политропы.

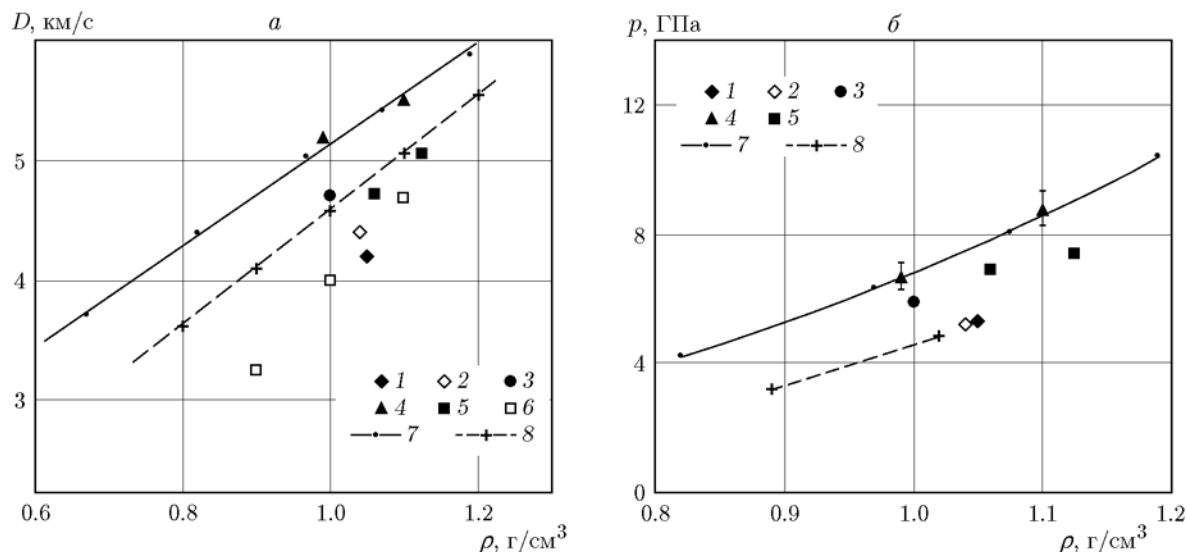


Рис. 3. Сопоставление значений скорости (а) и давления детонации (б) при использовании различных сенсибилизаторов:

1 — ценосферы; 2 — перлит; 3 — микробаллоны из стекла, 4 — из полимера; 5–8 — газогенерирующая добавка: 5 — эксперименты авторов, 6 — эксперименты [13], 7 — расчет [6], 8 — расчет [12]

давление детонации уменьшаются (рис. 3), а время реакции увеличивается, что указывает на уменьшение скорости реакции в детонационной волне. На примере включений близкой плотности — перлита и МС-В (см. табл. 1) — видно, что существенным фактором является структура частиц сенсибилизатора. При близких значениях детонационного давления ($p = 5.3$ и 5.8 ГПа) и скорости детонации ($D = 4.33$ и 4.59 км/с) длительность зоны реакции t_r при включениях гранул мелкодисперсного перлита

примерно в два раза выше, чем для микробаллонов МС-В, — 1.4 и 0.8 мкс соответственно (рис. 4, 5). Ширина зоны реакции $a_r \approx 0.75Dt_r$ для исследуемых ЭмВВ также зависит от сенсибилизатора и изменяется от 1.7 мм (полимерные микробаллоны) до 4 мм (перлит).

На рис. 3 представлены результаты независимых расчетов [6, 12] для ЭмВВ на основе АС/НС-эмульсии (линии). В расчетах [6] учитывалась только пористость ЭмВВ, а потери, связанные с сенсибилизатором, микро-

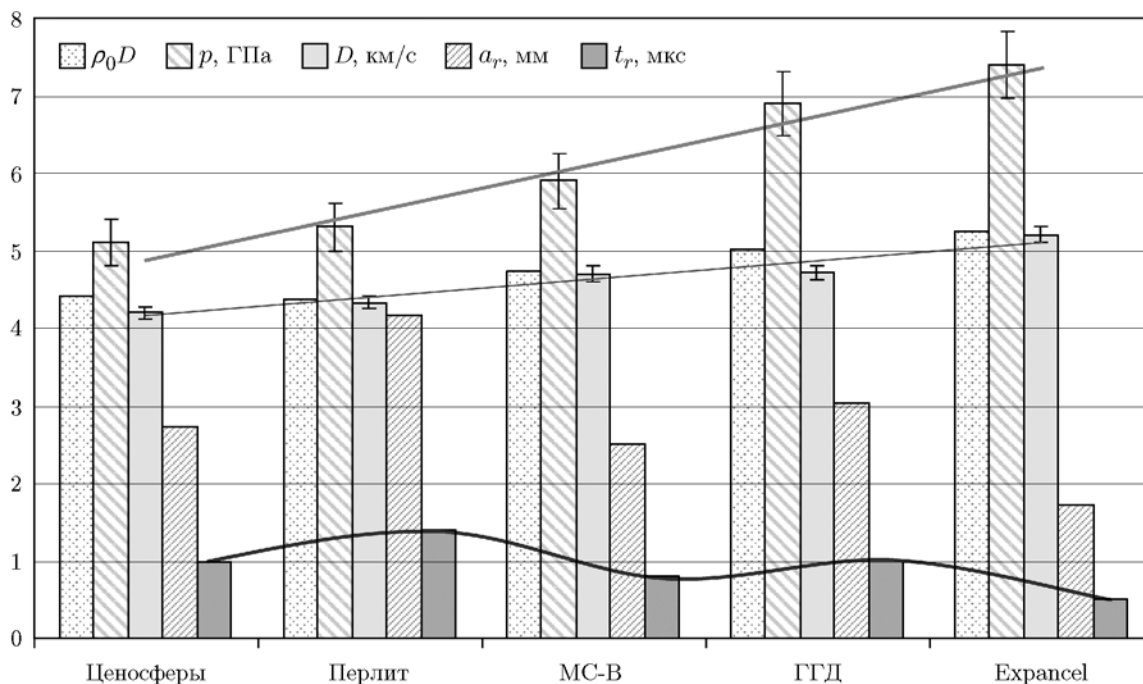


Рис. 4. Гистограмма параметров исследуемых ЭМВВ (удельный импульс $\rho_0 D$, давление p и скорость D детонации, ширина зоны реакции a_r и ее время t_r):

ценосферы — 1.05 г/см^3 , перлит — 1.01 г/см^3 , микробаллоны из стекла — 1.01 г/см^3 , газогенерирующая добавка (ГГД) — 1.06 г/см^3 , микробаллоны Expancel — 0.99 г/см^3

баллонами из стекла, не рассматривались. В [12] авторы учли дополнительное выделение энергии при сгорании микробаллонов БВ-01 из формальдегидной смолы размером 110 мкм и истинной плотностью 0.22 г/см^3 . Налицо значительное различие результатов расчета, связанное, по-видимому, с различием плотностей включений, моделирующих сенсibilизатор. Результаты наших экспериментов для сверхлегких полимерных микробаллонов Expancel по скорости и давлению детонации лучше соответствуют расчету [6].

Максимальные параметры детонации реализуются при использовании микробаллонов из полимера в качестве сенсibilизатора. При плотности $1.0 \div 1.1 \text{ г/см}^3$ и равных диаметрах заряда включение микробаллонов Expancel в ЭМВВ увеличивает скорость и давление детонации соответственно на $0.5 \div 0.8 \text{ км/с}$ и $0.5 \div 1.5 \text{ ГПа}$ по сравнению с микробаллонами из стекла и с газогенерирующей добавкой. Регистрируемые скорости и давления детонации близки к расчетным значениям для одномерного случая, полученным при 100%-м химическом превращении ЭМВВ на основе АС/НС-эмульсии [6]. Возможны следующие объясне-

ния: 1) сведены к минимуму потери на нагрев и увлечение материала сенсibilизатора, 2) «горючий» материал сенсibilизатора, полимерных микробаллонов Expancel с ультратонкой стенкой ($\approx 0.1 \text{ мкм}$) и газом изобутаном внутри оболочки из термопластичной смолы, полностью состоит из углеводородов, которые могут окисляться в пределах зоны реакции. В результате возможны увеличение температуры в окрестности горячих точек и более высокая скорость реакции. Наблюдаемое значительное повышение скорости и давления детонации (см. рис. 3) и уменьшение времени реакции прямо указывают на это (см. рис. 4, кривая).

Другие пористые сенсibilизаторы: микробаллоны из стекла, гранулы перлита и ценосферы — приводят, конечно, к формированию горячих точек, необходимых для возбуждения экзотермической реакции в эмульсионной матрице, но при этом детонационные параметры меньше, так как вещество сенсibilизатора является «инертным материалом». Часть детонационной энергии при этом теряется на дробление и нагрев частиц инертного сенсibilизатора, а также на их ускорение за фронтом детонации. Эти потери и являются основной при-

чиной уменьшения детонационных параметров ЭмВВ с физическим сенсibilизатором.

В случае газогенерирующей добавки потерь на разрушение инертного материала нет, но реализуется, по-видимому, слишком широкое распределение по размеру пузырьков азота — зародышей будущих горячих точек, а также неравномерный нагрев эмульсии по объему до меньшей температуры, что снижает эффективность взрывного превращения. На это указывают результаты работы [14], в которой показано, что при изменении размера пор (размера микробаллонов из полимера) от ≈ 0.1 до 2.4 мм параметры детонационной волны значительно снижаются и увеличивается характерное время реакции, вплоть до исчезновения области повышенных параметров (химпика) за фронтом детонации.

На рис. 4 приведены для сравнения данные для всех исследуемых ЭмВВ при их плотности $0.99 \div 1.06$ г/см³. Данные представлены в порядке увеличения удельного импульса, определяемого как произведение начальной плотности ВВ на скорость детонации ($\rho_0 D$) и применяемого в промышленности для характеристики ВВ в целом. Очевидно, что при использовании микробаллонов Extrapcel все параметры ЭмВВ существенно улучшаются.

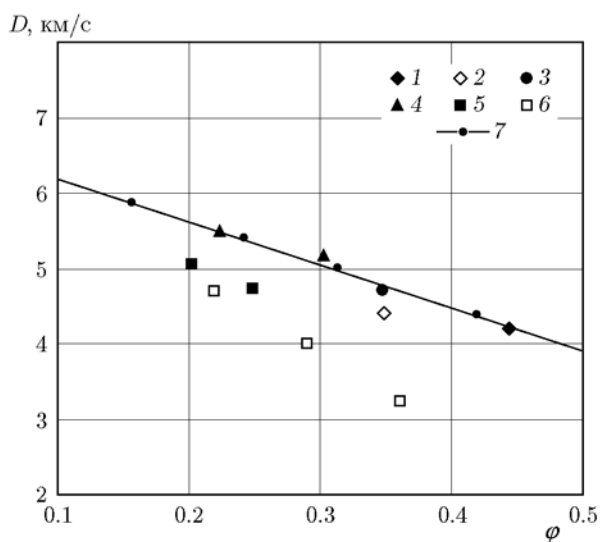


Рис. 5. Зависимость скорости детонации от пористости:

1 — цеосферы; 2 — перлит; 3 — микробаллоны из стекла и 4 — из полимера; 5, 6 — газогенерирующая добавка; 5 — эксперименты авторов, 6 — эксперименты [13], 7 — расчет [6]

На рис. 5 представлена зависимость скорости детонации ЭмВВ от безразмерной пористости, аналогично работе [9]. Так же как и в [9], в таких координатах нет различия между стеклянными и полимерными микробаллонами и даже тяжелыми цеосферами. Выпадают из общих закономерностей только точки, соответствующие перлиту и пузырькам азота (газогенерирующая добавка). Для этих сенсibilизаторов характерен очень большой физический размер — до нескольких миллиметров в случае газогенерирующей добавки. По нашему мнению, при их использовании не происходит полного взрывного превращения материала матрицы. Вероятно, это связано с сильным влиянием боковой разгрузки на зону реакции, которая в этих составах самая большая.

Полное сравнение составов ЭмВВ с различными сенсibilизаторами, конечно, не ограничивается приведенными в данной работе основными детонационными характеристиками, а включает в себя множество других характеристик, таких как стойкость ЭмВВ при хранении, бризантность, фугасность, чувствительность к механическим и тепловым воздействиям и т. д. Из возможных направлений дальнейших исследований наибольший интерес представляет определение зависимостей глубины инициирования от давления. Предварительно можно сказать, что все исследованные в настоящей работе составы инициируются стандартным промышленным электродетонатором, а ЭмВВ, сенсibilизированные стеклянными и полимерными микросферами, подрываются не только от детонатора, но и от весьма короткого импульса, генерируемого маломощным ДШ $\varnothing 2$ мм (5 г/м, на основе тэна).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полимерные полые микросферы с ультратонкой стенкой и горячим газом внутри являются наиболее эффективным сенсibilизатором, позволяющим практически полностью реализовать потенциальные возможности ЭмВВ по детонационному энерговыделению. Для получения взрывчатого вещества плотностью $1.0 \div 1.1$ г/см³ достаточно в состав ЭмВВ ввести $0.5 \div 0.7$ (масс.) % полых полимерных микробаллонов сверх массы чистой эмульсии. При этом скорость увеличивается на 10 %, давление детонации — на 20 % по сравнению с использованием газогенерирующей добавки или микробаллонов из стекла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wang Xuguang. Emulsion Explosives. — Beijing: Metallurgical Industry Press, 1994.
2. Колганов Е. В., Соснин В. А. Эмульсионные промышленные взрывчатые вещества. Кн. 1 (Составы и свойства). — Дзержинск Нижегород. обл.: ГосНИИ «Кристалл», 2009.
3. Одинцов В. В., Пепекин В. И., Кутузов Б. Н. Оценка параметров детонации нового класса эмульсионных ВВ // Хим. физика. — 1994. — Т. 13, № 12. — С. 121–140.
4. Мендонса М., Плаксин И., Кампуш Ж., Гойис Ж. С. Водно-эмульсионные ВВ с тротилом // Хим. физика. — 1998. — Т. 17, № 1. — С. 103–112.
5. Биганска И. Использование нитроцеллюлозного пороха в эмульсионных взрывчатых веществах // Физика горения и взрыва. — 2011. — Т. 47, № 3. — С. 132–134.
6. Yoshida M., Iida M., Tanaka K., Fujiwara S. Detonation behavior of emulsion explosives containing glass microballoons // Proc. 8th Symp. (Intern.) on Detonation. — 1985. — P. 993–1000.
7. Сильвестров В. В., Бордзиловский С. А., Караханов С. М., Пластинин А. В. Температура детонационного фронта эмульсионного взрывчатого вещества // Физика горения и взрыва. — 2015. — Т. 51, № 1. — С. 135–142.
8. Чэн Я.-Ф., Ма Х.-Х., Шень Чж.-У. Детонационные характеристики эмульсионных взрывчатых веществ, сенсibilizированных гидридом магния // Физика горения и взрыва. — 2013. — Т. 49, № 5. — С. 120–125.
9. Mendes R., Ribeiro J., Plaksin I., Campos J., Tavares B. Differences between the detonation behavior of emulsion explosives sensitized with glass or with polymeric microballoons // 2013 Joint APS-SCCM/AIRAPT Conf. J. Phys.: Conf. Ser. — 2014. — V. 500. — 052030. — DOI: 10.1088/1742-6596/500/5/052030.
10. Якушев В. В., Розанов О. К., Дремин А. Н. Об измерении времени релаксации поляризации в ударной волне // ЖЭТФ. — 1968. — Т. 54, № 2. — С. 396–400.
11. Юношев А. С., Пластинин А. В., Сильвестров В. В. Исследование влияния плотности эмульсионного взрывчатого вещества на ширину зоны реакции // Физика горения и взрыва. — 2012. — Т. 48, № 3. — С. 79–88.
12. Алымова Я. В., Анников В. Э., Власов Н. Ю., Кондриков Б. Н. Детонационные характеристики эмульсионного взрывчатого состава // Физика горения и взрыва. — 1994. — Т. 30, № 3. — С. 86–91.
13. Соснин В. А., Колганов Е. В. Исследование процесса детонации в эмульсионных промышленных взрывчатых веществах // Хим. физика. — 2003. — Т. 22, № 8. — С. 100–107.
14. Hirosaki Y., Murata K., et al. Detonation characteristics of emulsion explosive as function of void size and volume // Proc. 12th Intern. Detonation Symp. — 2002.

Поступила в редакцию 31/V 2016 г.