

УДК 534.222.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕТОНАЦИИ ЭТИЛЕН- И ПРОПИЛЕНОКИСЛОРОДНЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ СМЕСЕЙ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ТЕХНОЛОГИИ ДЕТОНАЦИОННОГО НАПЫЛЕНИЯ

Д. К. Рыбин, В. Ю. Ульяницкий, И. С. Батраев

Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН, 630090 Новосибирск, rybindenis1990@gmail.com

Исследовался процесс газовой детонации этилен- и пропиленокислородных взрывчатых смесей в широком диапазоне соотношений концентраций топлива и окислителя. С помощью программного кода DETON рассчитаны параметры детонации. Эксперименты проведены на усовершенствованном детонационном стенде, в котором проточная подача компонентов взрывчатой смеси и интенсификация перехода горения в детонацию за счет стратификации зарядов организована в протяженном цилиндрическом канале с использованием систем компьютеризированного детонационного комплекса CCDS2000. Получены экспериментальные данные по скорости детонации и размеру ячейки детонационного фронта. Установлены концентрационные пределы существования стационарной детонации в цилиндрическом канале диаметром 26 мм. С использованием пропилена и этилена в качестве топлива для детонационного напыления реализовано формирование покрытий из карбида вольфрама с кобальтовой связкой и оксида алюминия и исследованы их свойства. Покрытия, полученные на пропилене со стратификацией заряда взрывчатой смеси, по свойствам и эксплуатационным характеристикам не уступают напыляемым по двухтопливной (ацетилен/пропан) технологии, что позволяет рассматривать пропилен в качестве приемлемого топлива для детонационного напыления.

Ключевые слова: газовая детонация, параметры детонации, ячеистая структура фронта детонации, этилен, пропилен, детонационное напыление.

DOI 10.15372/FGV20200312

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее востребованными топливами для реализации технологии детонационного напыления являются ацетилен [1] и пропан-бутан [2]. При этом, как отмечалось в [3], смесь пропан — бутан обладает недостаточной энергетикой для напыления твердосплавных материалов, а ацетилен, наряду с избыточной энергетикой, является наиболее взрывоопасным топливом. Для снижения термического воздействия на напыляемый порошок при реализации технологии ацетиленокислородную взрывчатую смесь разбавляют азотом либо менее активным углеводородом, например пропаном или пропиленом [4–6]. Готовой смесевой композицией с энергетикой, эквивалентной смеси ацетилен — пропан, оказалась метилацетилен-алленовая фракция (МАФ), детонация которой детально изучена в [3], а в [7] представлены результаты ее использования

для детонационного напыления широкого спектра порошковых материалов.

Однако для смесевого топлива, как пропан-бутана, так и МАФ, существует риск неконтролируемого изменения режима из-за изменения соотношения компонентов смеси в процессе напыления. При интенсивном отборе из смесевого топлива в первую очередь выделяется более летучий компонент, например пропан из смеси пропан — бутан, и в ствол детонационной установки подается более активная взрывчатая смесь, а по мере расходования топлива его состав смещается в сторону бутана с соответствующим уменьшением активности взрывчатой смеси. В связи с этим представляет интерес изучение пригодности для детонационного напыления газовых монотоплив — этилена и пропилена, занимающих, благодаря относительно слабой двойной углеродной связи, промежуточное по энергетике положение между ацетиленом и предельными углеводородами (пропаном или бутаном).

Кроме детонационного напыления, пропилен широко используется в качестве топлива при высокоскоростном (HVOF) напылении [8]. Информация о детонационных характеристиках взрывчатых смесей на основе этилена и пропилена будет полезной и при оценке взрывобезопасности процессов в химической промышленности, в которых эти компоненты используются в качестве сырья. В литературе имеются лишь ограниченные данные по параметрам детонации этилен- и пропиленокислородных смесей стехиометрического состава, причем эксперименты выполнялись в закрытых камерах с предварительной подготовкой взрывчатой смеси в стационарных условиях [9, 10]. Поэтому расчеты параметров детонации этих топлив с широкой вариацией соотношения топлива/кислород и эксперименты в канале с точной подачей компонентов взрывчатой смеси представляются актуальной задачей. Логичным завершением таких исследований будет реализация режимов напыления широко востребованных покрытий из оксида алюминия и металлокерамического композита на основе карбида вольфрама.

РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ ДЕТОНАЦИИ

Параметры детонации взрывчатых смесей этилена и пропилена с кислородом рассчитывались с помощью программного кода DETON, созданного на основе модели идеальной детонации [11]. Поскольку код DETON не позволяет рассчитывать составы с выделением конденсированного (углеродного) компонента в продуктах детонации, расчеты начинались с содержания этилена в смеси 49.9 % и пропилена 39.9 %, а заканчивались при содержании топливного компонента 3 % в обеих смесях. Расчетные зависимости скорости детонации D , температуры продуктов детонации T и динамического напора продуктов детонации G от содержания топлива в смеси C_{fuel} представлены на рис. 1, где для сравнения приведены также результаты расчета для ацетилен- и пропанокислородных смесей. Необходимые для равновесных расчетов термодинамические данные для газовых компонентов взяты из таблиц [12].

В табл. 1 представлены максимальные значения расчетных параметров детонации исследуемых смесей, а также смесей пропана, ацетилена и МАФ с кислородом.

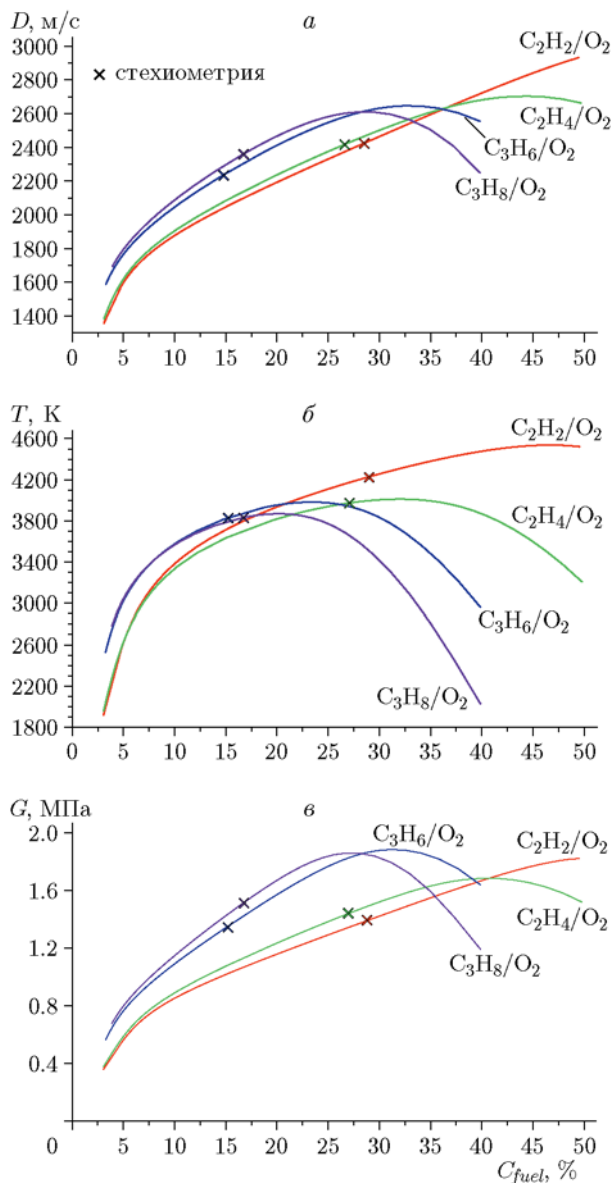


Рис. 1. Зависимости скорости детонации (а), температуры продуктов детонации (б) и динамического напора продуктов детонации (в) от содержания топлива в смеси

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГАЗОВОЙ ДЕТОНАЦИИ

Эксперименты выполнены на усовершенствованном в сравнении с [3] экспериментальном стенде, схема которого представлена на рис. 2. Измерялась скорость детонации, и методом следовых отпечатков регистрировалась ячеистая структура детонационного фронта. Основное усовершенствование стенда — регистрация ячеистой структуры фронта детонации одновременно на участке вблизи камеры

Таблица 1
Результаты расчета
максимальных параметров детонации
и продуктов детонации исследуемых смесей

Смесь	D , м/с	T , К	G , МПа
C_2H_2/O_2	2929	4534	1.82
МАФ/ O_2 [3]	2714	4100	1.95
C_2H_4/O_2	2701	4008	1.68
C_3H_6/O_2	2644	3979	1.88
C_3H_8/O_2	2608	3866	1.86

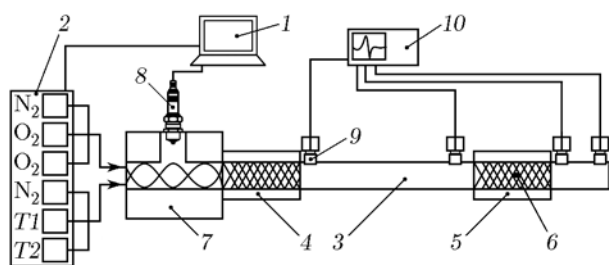


Рис. 2. Схема экспериментального детонационного стенда:

1 — управляющий компьютер, 2 — газораспределитель, 3 — труба, 4, 5 — съемные втулки, 6 — закопченная фольга, 7 — камера смешения и зажигания, 8 — свеча зажигания, 9 — пьезодатчик давления, 10 — осциллограф

зажигания и в середине ствола. Помимо этого, конструкция стенда позволяла получить следовой отпечаток на длине ствола до 1 м для более полной информации о процессе распространения детонации.

Заряд взрывчатой смеси формировался в результате проточной подачи в ствол топлива и окислителя через управляемый компьютер 1 газораспределитель 2 с двумя каналами подачи каждого газового компонента. Ствол диаметром 26 мм и длиной 2 м состоял из трубы 3 и двух съемных втулок 4, 5, на стенке которых устанавливалась закопченная фольга 6 для регистрации ячеистой структуры детонационного фронта. Детонация возбуждалась в камере смешения — зажигания 7 аппарата CCDS2000 автомобильной свечой зажигания 8.

Для регистрации прохождения детонационного фронта на стенде устанавливались четыре пьезодатчика 9 конструкции [13], сигнал от которых записывался четырехканальным осциллографом Tektronix TDS 2004B 10, что позволяло в одном эксперименте измерять

скорость детонации на трех участках ствола.

Погрешность определения положения чувствительных элементов датчиков составляла ± 1 мм, что позволяет оценить максимальную погрешность измерения скорости в пределах 5 %.

Ячеистая структура фронта детонации регистрировалась по традиционной методике следовых отпечатков на закопченной фольге, на которой слой «копоти» формировался по модифицированной методике [3]. Типичные фотографии отпечатков представлены на рис. 3. Прямым инициированием от свечи зажигания детонация возбуждалась в диапазоне содержания топлива 10 ÷ 50 % в этиленокислородной смеси и 6 ÷ 25 % в пропиленокислородной смеси. При инициировании самоподдерживающейся детонации за пределами этих концентрационных соотношений оказалось, что энергии электрического разряда недостаточно, о чем свидетельствовало существенное падение средней скорости процесса (менее 1 км/с) и характерная для дефлаграционного горения картина на закопченной фольге на обоих участках. Для возбуждения детонации слабоактивных этилен- и пропиленокислородных взрывчатых смесей вплоть до спина применялась стратификация заряда вдоль ствола аналогично [14]. Суть метода заключается в формировании вблизи свечи зажигания небольшого по объему высокоактивного заряда-бустера смеси $C_2H_2 + O_2$, легко детонирующего от разряда свечи зажигания, при этом детонация передается слабоактивной смеси без дефлаграционного перехода. На закопченной фольге отчетливо регистрировался переход детонации бустерного заряда к стационарной детонации в основной смеси через фазу пересжатой детонации. Эти эксперименты позволили определить оптимальный объем бустера, обеспечивающий прямое возбуждение детонации основного заряда. Кроме того, оказалось, что зарядом-бустером может быть и активная смесь исследуемых топлив с кислородом, например смесь стехиометрического состава.

Варианты переходных процессов в стратифицированном заряде из более активной в менее активную смесь при различной величине бустера иллюстрируют следовые отпечатки, представленные на рис. 4. На отпечатке 4,а зафиксирован переход детонации из форсажной в слабоактивную смесь через фазу пересжатия без признаков перехода горения в детонацию,

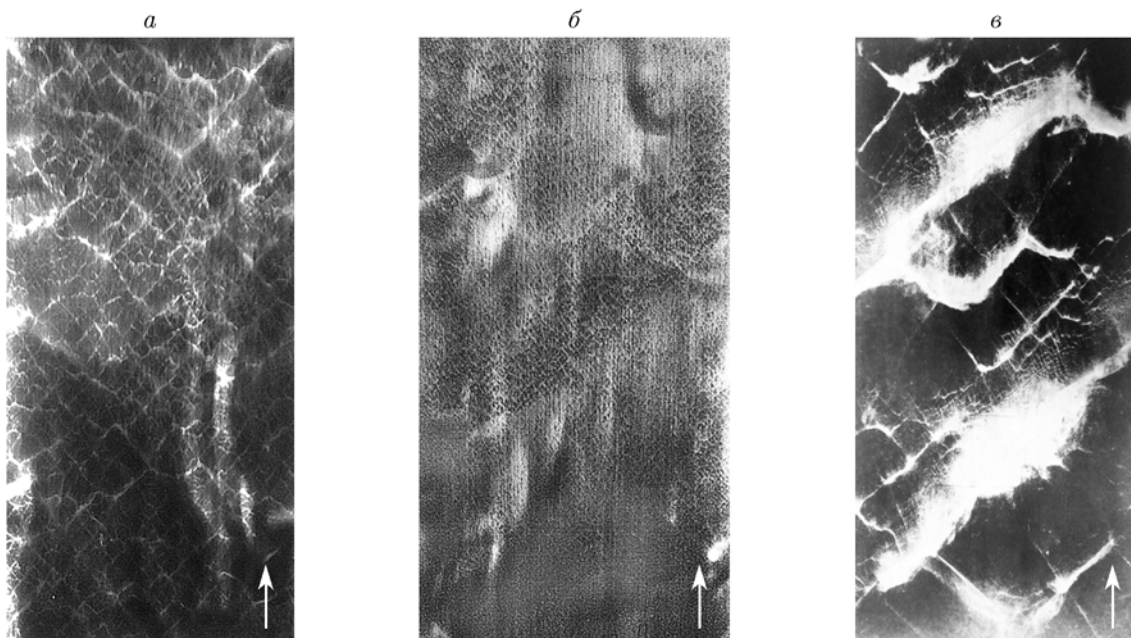


Рис. 3. Следовые отпечатки, полученные при различных концентрационных соотношениях компонентов исследуемых смесей:

a — $C_3H_6 + 1.5O_2$, *б* — $C_2H_4 + 0.97O_2$, *в* — $C_3H_6 + 28O_2$

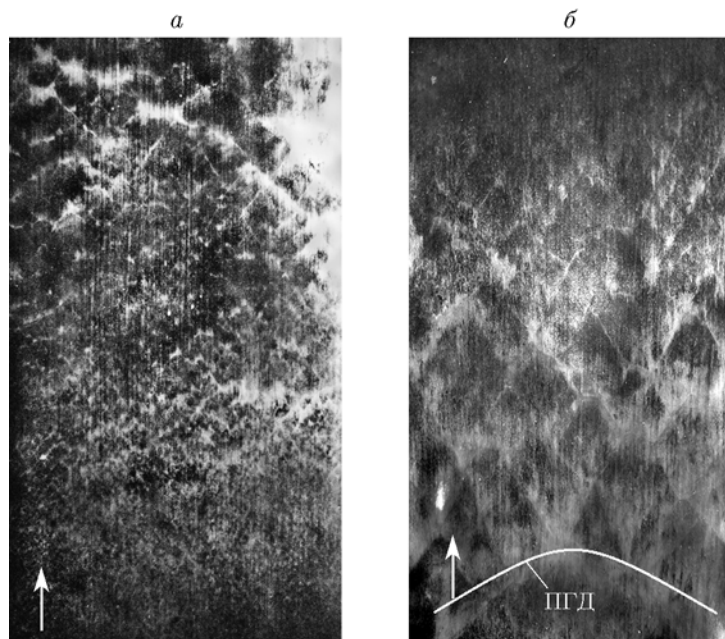


Рис. 4. Следовые отпечатки, демонстрирующие различные варианты переходных процессов при инициировании детонации

на отпечатке 4,б — наличие перехода горения в детонацию в отсутствие бустерного заряда у свечи зажигания.

Наиболее активной из этиленокислородных оказалась смесь, содержащая 49 % топлива, у которой зарегистрирован наименьший

продольный размер ячейки $b \approx 0.45$ мм. Из пропиленокислородных наиболее активна смесь, содержащая 21 % топлива, с продольным размером ячейки $b \approx 0.9$ мм. Минимальный объем бустерного заряда, необходимый для устойчивого возбуждения спиновой детонации как для

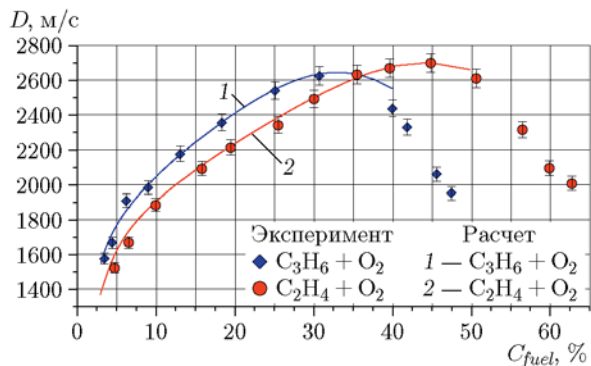


Рис. 5. Данные экспериментов по скорости детонации этилен- и пропиленокислородных смесей

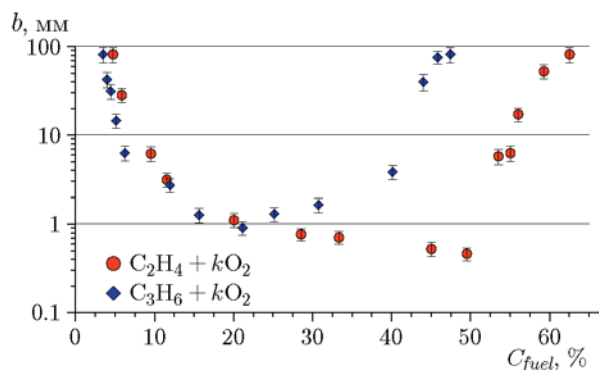


Рис. 6. Зависимость продольного размера ячейки от содержания топлива в этилен- и пропиленокислородных смесях

этилен-, так и для пропиленокислородных смесей, приблизительно 120 мм, что эквивалентно 90 мм длины ствола. С помощью стратификации были установлены пределы существования стационарной детонации в исследуемых смесях. Концентрационный предел существования стационарной детонации в обедненных смесях составил: этиленокислородных — 5% содержания топлива, в пропиленокислородных — 4% топлива, а в обогащенных смесях — это соответственно 62 и 47%. Измерения проводились в 14 точках интервала концентрационных соотношений. Для каждого соотношения выполнено по пять опытов с измерением скорости детонации и вычислено ее среднее значение. Результаты измерений представлены на рис. 5, где для сравнения сплошной линией отображены данные численного расчета.

Экспериментальные данные по размеру ячейки представлены на рис. 6. Для обработ-

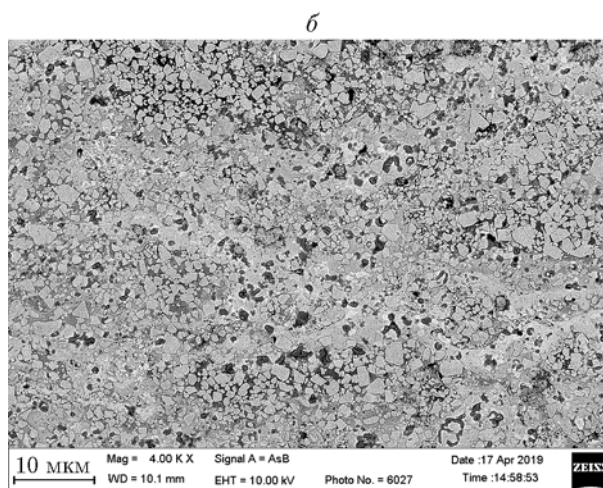
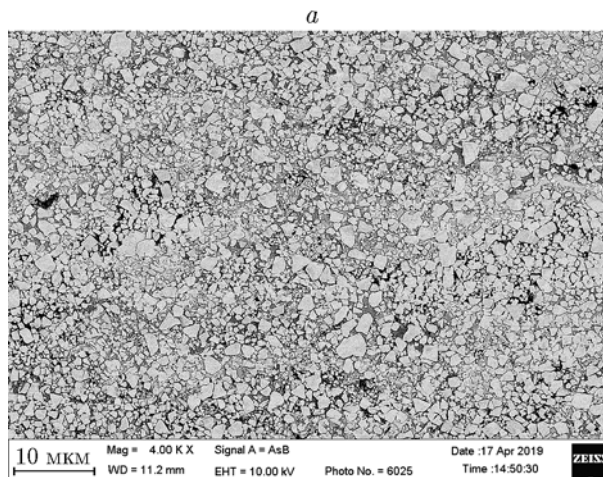


Рис. 7. Микроструктура покрытий из WC/Co: а — $C_3H_6 + 1.76O_2$, б — $C_2H_4 + 1.07O_2$

ки следовых отпечатков и вычисления размера ячейки использовалась общепринятая методика [15].

ФОРМИРОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ ИЗ WC/Co и Al_2O_3 МЕТОДОМ ДЕТОНАЦИОННОГО НАПЫЛЕНИЯ

Эксперименты проведены на детонационном комплексе CCDS2000 с порошковыми материалами — карбидом вольфрама с кобальтом и электрокорундом, напыление которых ранее оптимизировано в двухтопливной технологии на ацетилене/пропане [4] и на комплексном топливе МАФ [7, 16]. Для напыления металло-керамических материалов выбраны этилен- и пропиленокислородные смеси $C_2H_4 + 1.07O_2$ и $C_3H_6 + 1.76O_2$, аналогичные по термическому воздействию режиму ацетилен/пропан-

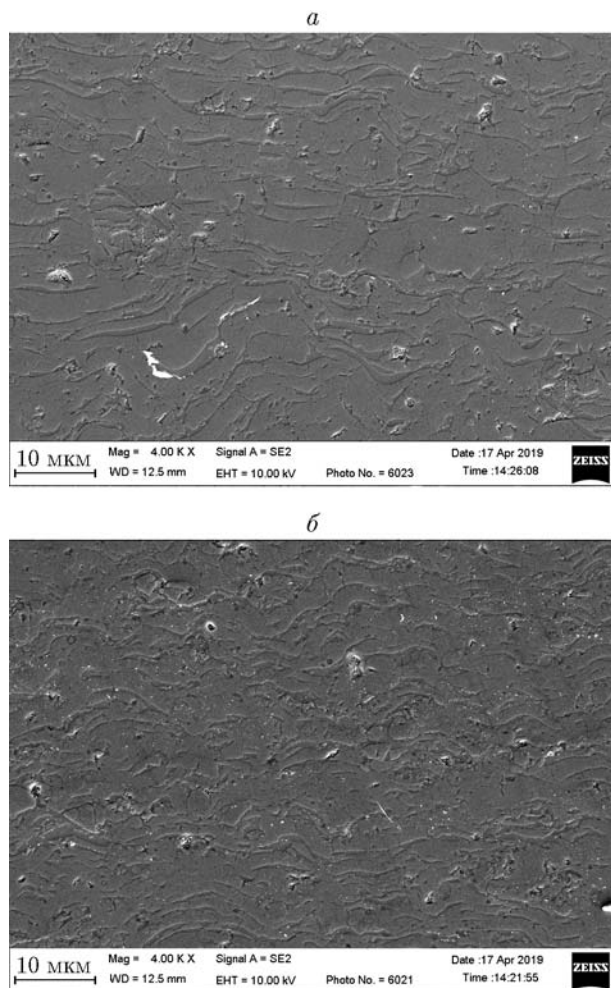


Рис. 8. Микроструктура покрытий из Al_2O_3 :
 а — $\text{C}_3\text{H}_6 + 3.3\text{O}_2$, б — $\text{C}_2\text{H}_4 + 2.1\text{O}_2$

кислородной смеси [4]. Для напыления электрокорунда, имеющего температуру плавления выше 2000°C , выбраны смеси с максимально возможным термическим воздействием: $\text{C}_2\text{H}_4 + 2.1\text{O}_2$ и $\text{C}_3\text{H}_6 + 3.3\text{O}_2$.

Микроструктуры полученных покрытий представлены на рис. 7, 8, их основные физические свойства и эксплуатационные характеристики — в табл. 2, где для сравнения приведены ранее полученные данные для этих порошков.

АНАЛИЗ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сравнение расчетных данных показывает, что скорости детонации этилен- и пропиленокислородных смесей мало отличаются от пропанокислородной смеси (см. рис. 1,а), демонстрируя лишь рост максимального значения по

мере уменьшения молярной массы топлива (см. табл. 1). Еще меньше различаются температуры продуктов детонации (см. рис. 1,б). И лишь в динамическом напоре (см. рис. 1,в) заметно существенное отставание (включая максимум) у богатых этиленокислородных смесей из-за существенно меньшей плотности смесей «легкого» этилена, даже несмотря на большую скорость детонации.

Полученные экспериментальные значения скорости детонации хорошо согласуются с результатами расчета вдали от пределов детонации, максимальное отклонение (порядка 5 %) регистрируется лишь вблизи пределов в околоспиновых режимах.

Полученные данные по размеру ячейки (см. рис. 6), согласно общепринятым представлениям [15], позволяют сравнить детонационную способность изученных топлив. Минимальный размер ячейки этиленокислородных смесей $b \approx 0.45$ мм свидетельствует об их лучшей детонационной способности в сравнении с пропиленокислородными, имеющими минимум $b \approx 0.9$ мм. Косвенным подтверждением этого служит более широкий диапазон инициирования этиленокислородных смесей без применения бустерного заряда.

Дополняя обсуждавшееся ранее [16] ранжирование топливно-кислородных смесей по энергетическому воздействию, отметим, что этилен- и пропиленокислородные смеси имеют больший чем на 100 К максимум по температуре продуктов детонации по сравнению с пропанокислородными, но уступают практически на 100 К МАФ-кислородным и более чем на 500 К ацетиленокислородным смесям (см. табл. 1). Отдельно отметим высокое (выше, чем у ацетиленовых) значение максимума динамического напора пропиленокислородных смесей.

Учитывая вышеизложенное, можно сказать, что температура и динамический напор продуктов детонации пропиленокислородных смесей являются более оптимальными по отношению к параметрам ацетиленокислородных смесей. Это обусловлено тем, что в технологии детонационного напыления используются порошковые материалы, которым требуются одновременно сильное динамическое воздействие и умеренный температурный режим, что в случае применения ацетиленокислородных смесей реализуется путем усложнения технологии за счет добавок второго топлива, например пропана [4]. В качестве альтернати-

Таблица 2

Основные физические свойства и эксплуатационные характеристики полученных покрытий

Номер образца	Взрывчатая смесь	Материал	Пористость, %	Микротвердость		Износ, мм ³ /1 000 об.
				HV 300	HV 200	
1	0.76C ₂ H ₂ + 1.0C ₃ H ₈ + 2.32O ₂ [4]	WC/Co (88/12)	<1	1 400	—	0.76
2	C ₃ H ₆ + 1.76O ₂	WC/Co (88/12)	<1	1 400	—	0.83
3	C ₂ H ₄ + 1.07O ₂	WC/Co (88/12)	≈1.5	1 200	—	1.66
4	C ₂ H ₂ + 2.5O ₂ [16]	Al ₂ O ₃	<1	—	1 200	—
5	C ₃ H ₆ + 3.3O ₂	Al ₂ O ₃	≈1.5	—	1 200	—
6	C ₂ H ₄ + 2.1O ₂	Al ₂ O ₃	<1	—	1 250	—

вы двухтопливной технологии в [7] предложено использовать комплексное топливо — МАФ. Однако в этом случае появляется неопределенность, связанная как с неоднозначностью исходного состава топлива, так и с риском вариации состава при интенсивном отборе топлива из баллонов. По детонационной способности пропилен (с минимальным размером ячейки 0.9 мм) практически не уступает МАФ (минимальная ячейка 0.6 мм) и недалеко от ацетилена (минимальная ячейка 0.3 мм) [15]. Таким образом, монотопливо пропилен представляется во всех отношениях привлекательным для реализации детонационного напыления.

Монотопливо этилен, имея высокую детонационную способность, существенно уступает другим газовым топливам по динамическому напору, что может оказаться отрицательным фактором при детонационном напылении «тяжелых» композитов на основе карбида вольфрама. Эксперимент по реализации детонационного напыления с использованием в качестве топлива пропилена и этилена подтвердил вышеизложенные предположения.

Так, при напылении на пропилене твердого сплава WC/Co (88/12) получено покрытие, сопоставимое по механическим свойствам с покрытием, получаемым на ацетиле/пропане или МАФ, а на этилене достичь соответствующих параметров пока не удалось (см. табл. 2).

Из оксида алюминия на пропилене также получено покрытие, не уступающее напыляемому на ацетиле. И даже на этилене из относительно «легкого» оксида алюминия удастся сформировать плотное покрытие при заполнении ствола до 90 %. Причем по плотности и микротвердости полученное покрытие даже несколько превосходит результат напы-

ления на пропилене.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучена детонация этилен- и пропиленокислородных смесей в широком диапазоне концентрационных соотношений. За счет стратификации заряда взрывчатой смеси в аппарате с проточной подачей компонентов взрывчатой смеси удалось добиться прямого, без перехода горения в детонацию, возбуждения детонации до границ стационарного распространения. Измерены скорости детонации, получены данные по размеру ячейки и определены концентрационные пределы существования стационарной детонации в трубе диаметром 26 мм и длиной 2 000 мм.

С помощью программного кода DETON рассчитаны основные параметры детонации этилен- и пропиленокислородных смесей. Получено хорошее соответствие расчета с экспериментом по скорости детонации. Определено положение этилена и пропилена по энергетическому воздействию продуктов детонации в ряду топлив, применяемых для детонационного напыления.

Реализовано напыление детонационных покрытий из порошков карбида вольфрама с кобальтом и оксида алюминия с использованием этилена и пропилена в качестве топлива на детонационном комплексе CCDS2000. Исследованы характеристики полученных покрытий. Покрытия, полученные на пропилене со стратификацией заряда взрывчатой смеси, по свойствам не уступают напыляемому по двухтопливной (ацетилен/пропан) технологии, что позволяет рассматривать пропилен в качестве приемлемого топлива в детонационном напылении.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Николаев Ю. А., Васильев А. А., Ульяницкий В. Ю.** Газовая детонация и ее применение в технике и технологиях (Обзор) // Физика горения и взрыва. — 2003. — Т. 39, № 4. — С. 22–54.
2. **Гавриленко Т. П., Ульяницкий В. Ю.** Использование пропан-бутана в установках детонационного напыления // Физика горения и взрыва. — 2011. — Т. 47, № 1. — С. 92–98.
3. **Ульяницкий В. Ю., Штерцер А. А., Батраев И. С.** Исследование детонации газового топлива на основе метилацетилена и аллена // Физика горения и взрыва. — 2015. — Т. 51, № 2. — С. 118–124.
4. **Ulianitsky V., Batraev I., Dudina D., Smurov I.** Enhancing the properties of WC/Co detonation coatings using two-component fuels // Surf. Coat. Technol. — 2017. — V. 318. — P. 244–249.
5. **Jackson J. E.** Fuel-oxidant mixture for detonation gun flame-plating: US Pat. 4902539. — 1990.
6. **Gill B. J.** Super D-Gun // Aircraft Eng. Aerospace Technol. — 1990. — V. 62, N 8. — P. 10–33.
7. **Батраев И. С.** Использование многокомпонентного топлива метилацетилен-алленовая фракция (МАФ) при детонационном напылении // Упрочняющие технологии и покрытия. — 2017. — № 1. — С. 14–19.
8. **Wang Q., Xiang J., Chen G., Cheng Y., Zhao X., Zhang S.** Propylene flow, microstructure and performance of WC–12Co coatings using a gas-fuel HVOF spray process // J. Mater. Process. Technol. — 2013. — V. 213, N 10. — P. 1653–1660.
9. **Rocourt X., Gillard P., Faubert F., Sochet I., Dagaut P.** Detonability of simple and representative components of pyrolysis products of kerosene: pulsed detonation engine application // Shock Waves. — 2005. — V. 14, N 4. — P. 283–291.
10. **Vasil'ev A. A.** Cell size as the main geometric parameter of multifront detonation wave // J. Propul. Power. — 2006. — V. 22, N 6. — P. 1245–1260.
11. **Топчиян М. Е., Николаев Ю. А.** Расчет равновесных течений в детонационных волнах в газах // Физика горения и взрыва. — 1977. — Т. 13, № 3. — С. 393–404.
12. **Термодинамические свойства индивидуальных веществ** / под ред. Н. П. Глушко. — М.: Изд-во АН СССР, 1967.
13. **Гавриленко Т. П., Николаев Ю. А.** Пьезодатчик давления // Физика горения и взрыва. — 1982. — Т. 18, № 3. — С. 127–129.
14. **Батраев И. С., Васильев А. А., Ульяницкий В. Ю., Штерцер А. А., Рыбин Д. К.** Исследование газовой детонации переобогащенных смесей углеводородов с кислородом // Физика горения и взрыва. — 2018. — Т. 54, № 2. — С. 89–97.
15. **Васильев А. А., Митрофанов В. В., Топчиян М. Е.** Детонационные волны в газах // Физика горения и взрыва. — 1987. — Т. 23, № 5. — С. 109–131.
16. **Ульяницкий В. Ю., Батраев И. С., Штерцер А. А.** Детонационные покрытия из оксидов // Упрочняющие технологии и покрытия. — 2015. — № 9. — С. 37–44.

Поступила в редакцию 16.04.2019.

После доработки 08.07.2019.

Принята к публикации 28.08.2019.