

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ГИДРОДИНАМИКИ
ИМ. М.А. ЛАВРЕНТЬЕВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Рыбин Денис Константинович

НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИМПУЛЬСНОГО
ГАЗОДЕТОНАЦИОННОГО АППАРАТА ЗА СЧЕТ ПРИМЕНЕНИЯ ПРОДОЛЬНО
СТРАТИФИЦИРОВАННЫХ ЗАРЯДОВ ВЗРЫВЧАТОЙ СМЕСИ

1.1.9 – Механика жидкости, газа и плазмы

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
д.т.н. Ульяницкий В.Ю.

Новосибирск – 2024 год

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	14
ГЛАВА 2. УСТРОЙСТВО ИГДА С ПРОТОЧНОЙ ПОДАЧЕЙ КОМПОНЕНТОВ ВЗРЫВЧАТОЙ СМЕСИ	26
2.1. Система подачи газовых компонентов в ствол ИГДА	29
2.2. Система смешения газовых компонентов	34
2.3. Системы управления и инициирования.....	38
ВЫВОДЫ.....	48
ГЛАВА 3. СТРАТИФИЦИРОВАННЫЙ ЗАРЯД ВЗРЫВЧАТОЙ СМЕСИ В ИГДА	49
3.1. Граница между стратами заряда.....	50
3.1.1. Возбуждение детонации с применением зарядов-бустеров: зона размытия и верификация расходных коэффициентов газов.....	50
3.1.2. Возбуждение детонации с применением зарядов-бустеров: критическая энергия прямого инициирования	56
3.2. Управление воздействием продуктов детонации на дисперсные частицы за счет стратификации заряда	59
3.2.1. Программные пакеты «DETON» и «LH» для расчета параметров газовой детонации и параметров частиц порошка в процессе детонационного напыления.	60
3.2.2. Дополнительное динамическое воздействие на частицы порошка в распадающейся детонационной волне	63
3.2.3. Определение параметров частиц порошка, метаемых стратифицированным зарядом взрывчатой смеси.....	65
ВЫВОДЫ.....	69
ГЛАВА 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГАЗОВОЙ ДЕТОНАЦИИ СТРАТИФИЦИРОВАННЫХ ТОПЛИВО-КИСЛОРОДНЫХ И ТОПЛИВО- ВОЗДУШНЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ СМЕСЕЙ.....	71
4.1. Исследование детонации этилен- и пропилен-кислородных взрывчатых смесей .71	
4.1.1. Расчет параметров детонации взрывчатых смесей.....	71

4.1.2. Экспериментальное исследование процесса газовой детонации взрывчатых смесей	74
4.2. Исследование детонации топливовоздушных и топливо-кислород-азотных взрывчатых смесей на основе ацетилена, этилена и пропилена.....	80
4.2.1. Расчет параметров детонации топливо-кислород-азотных взрывчатых смесей	80
4.2.2. Расчет параметров детонации топливовоздушных смесей.....	82
4.2.3. Экспериментальное исследование процесса газовой детонации топливно-воздушных и топливо-кислородных взрывчатых смесей с разбавлением азотом.....	84
4.3. Исследование газовой детонации переобогащенных взрывчатых смесей.....	88
4.3.1. Расчет параметров детонации переобогащенных взрывчатых смесей.....	89
4.3.2. Экспериментальное исследование процесса газовой детонации переобогащенных взрывчатых смесей	89
ВЫВОДЫ.....	95
ГЛАВА 5. РАСШИРЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ИГДА ЗА СЧЕТ ПРИМЕНЕНИЯ СТРАТИФИЦИРОВАННЫХ ЗАРЯДОВ ВЗРЫВЧАТОЙ СМЕСИ	97
5.1. Получение наноразмерного детонационного углерода (НДУ) при детонационном сжигании богатых ацетилен-кислородных взрывчатых смесей в ИГДА	99
5.1.1. Материалы и методы исследования.....	99
5.1.2. Исследование и анализ свойств НДУ	103
5.2. Исследование детонации ацетилена в присутствии малых добавок кислорода...111	
5.2.1. Расчет параметров детонации и состава продуктов детонации смесей ацетилена с кислородом.....	111
5.2.2. Параметры детонации ацетиленокислородных смесей с малым содержанием кислорода	114
5.2.3. Обсуждение результатов.....	120
ВЫВОДЫ.....	123
ГЛАВА 6. ПРАКТИЧЕСКИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СТРАТИФИЦИРОВАННЫХ ЗАРЯДОВ В ИМПУЛЬСНЫХ ГАЗОДЕТОНАЦИОННЫХ АППАРАТАХ ДЛЯ ДЕТОНАЦИОННОГО НАПЫЛЕНИЯ.....	125
6.1. Формирование детонационных покрытий из чистого вольфрама.....	125

6.1.1.	Материалы и методы исследования.....	127
6.1.2.	Численный расчет параметров вольфрамовых частиц в процессе напыления	128
6.1.3.	Экспериментальное напыление и исследование свойств детонационных покрытий из вольфрама	130
6.2.	Формирование керамических покрытий при помощи суспензий наноразмерных порошковых материалов детонационным способом	139
6.2.1.	Оценка возможности применения суспензий из наноразмерных частиц керамических порошковых материалов в технологии детонационного напыления	140
6.2.2.	Разработка и оценка характеристик устройства для подачи суспензии в ствол детонационной установки.....	149
	ВЫВОДЫ	161
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	162
	СПИСОК ОСНОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	166
	СПИСОК ОСНОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ.....	168
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	169
	Приложение 1. Список опубликованных работ по теме диссертации	185
	Приложение 2. АКТЫ о практическом использовании материалов диссертационного исследования.....	190

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. В настоящее время актуальными исследованиями в области газовой детонации являются работы, напрямую связанные с технологическими процессами в промышленности, использующими данный процесс как основной механизм превращения энергии. Одним из таких процессов является технология детонационного напыления (ДН) различных порошковых материалов [1].

В последнее время для данной технологии, одним из основных направлений исследований является оптимизация существующих технологий формирования покрытий, распространенных для данного процесса, порошковых материалов. К таким материалам можно отнести металлокерамический композит карбида вольфрама с различными связующими добавками, применяющийся, главным образом, в нефтегазодобывающей промышленности, а также в авиадвигателестроении для упрочнения и повышения износостойкости элементов конструкции различных установок [2]. Другим распространенным порошковым материалом является оксид алюминия, покрытия из которого обладают хорошими изоляционными свойствами [3, 4, 5].

Другим перспективным направлением развития является поиск новых способов получения покрытий, а также поиск и изучение альтернативных газовых топлив, которые могут использоваться взамен взрывоопасного, но широко распространенного ацетилена. К новым способам получения покрытий можно отнести, рассмотренный в данной работе, способ получения покрытий и суспензий наноразмерных порошков. Нужно отметить, что данная технология получения покрытий имеет хорошие перспективы и хорошо развита для других методов газотермического напыления, например для плазменного или высокоскоростного напыления [6].

К приоритетным направлениям, определяющим развитие самой технологии ДН, можно отнести направление по получению покрытий из материалов, которые до сегодняшнего момента было невозможно использовать в данной технологии, ввиду ее ограниченных возможностей в плане управления процессом детонации. Наиболее важным результатом в данном направлении можно считать, рассмотренный в данной работе, способ получения низкопористых покрытий из чистого вольфрама.

Также актуальной, является задача, которая рассматривает процесс газовой детонации с точки зрения синтеза новых материалов. Например, относительно недавно, были проведены исследования по получению графеновых нанолитов при помощи детонационного разложения ацетилена в стационарной взрывной камере [7]. К данному направлению можно также отнести работы, в которых процесс детонационного напыления

сопровождается реакцией частиц порошка с продуктами детонации, в результате чего получают покрытия с уникальным составом и свойствами [8, 9]. В данной работе будут рассмотрены результаты по направлению исследований, суть которых заключается в использовании импульсного газодетонационного аппарата с проточной подачей компонент взрывчатой смеси как генератора наноразмерного детонационного углерода (НДУ).

Как было сказано выше, наиболее объемным и обладающим большим количеством экспериментальных данных, на сегодняшний день, остаются исследования, посвященные изучению свойств покрытий на основе различных металлокерамических и керамических порошковых материалов, применяющихся в различных отраслях промышленности. Учитывая разнообразный инструментарий для проведения исследований различных научных и производственных коллективов, а именно оборудование для детонационного напыления, в работах зачастую упускаются различные технологические тонкости организации процесса детонационного напыления и в частности, процесса газовой детонации, а общий вектор исследований направлен именно на изучение свойств самих покрытий. Кроме того, исследования практически не затрагивают область изучения газовой детонации различных углеводородных топлив, так как, в основном, используются устоявшиеся топливные технологии, например, такие как «D-Gun» [10] и «Super D-Gun» [11]. Но, несмотря на более чем полувековую историю указанных топливных технологий, на сегодняшний день имеются определенные предпосылки к новым исследованиям. Например, недостаточно изучена возможность использования ингибирующих компонентов в качестве основного топлива, которые используются в технологии «Super D-Gun». Кроме того, из ряда газообразных углеводородов можно выделить несколько топлив, по своим детонационным свойствам близких к ацетилену. К таким можно отнести этилен, процесс детонации которого и применение в качестве основного топлива для детонационного напыления был относительно недавно изучен в работе [12]. Помимо этилена для реализации процесса детонационного напыления может успешно применяться пропилен [13].

Из коммерчески доступного оборудования для технологии ДН на сегодняшний день, заметно выделяется комплекс детонационного напыления CCDS2000, благодаря своей прецизионной системе газопитания с компьютеризированным управлением. Первое упоминание об этом комплексе в научной литературе было датировано более пятнадцати лет назад, однако непрерывающийся процесс модернизации конструкции установки, большое количество исследований и поисковых работ по детонационному напылению, сопровождающихся регулярным внедрением на производство, позволяет говорить о нем как о наиболее современном и универсальном оборудовании для детонационного

напыления с широкими возможностями для синтеза различных покрытий, которые, в свою очередь, могут обладать уникальными функциональными свойствами.

Основным способом управления энергетикой процесса газовой детонации является подготовка взрывчатой смеси в рабочем объеме установки заданного состава и количества. При выборе взрывчатой смеси учитывается также и молекулярный состав топлива. Наиболее подходящим для данного процесса среди углеводородных топлив является ацетилен из-за слабой тройной углеродной связи, что обуславливает его выбор в качестве основного топлива в технологии ДН. Как правило для напыления используются смеси ацетилена с кислородом от эквимольного до стехиометрического составов, которые хорошо детонируют от искрового источника зажигания, но при этом образуют продукты детонации (ПД) с чрезмерно высокой температурой. Для снижения температуры ПД применяют разбавление основной взрывчатой смеси различными добавками из ряда инертных газов или углеводородов с пониженной энергетикой процесса детонации. Однако, в режимах детонации с добавкой к основному заряду ингибитора как при малых, так и при практически равных по отношению к топливу концентрациях кислорода, детонационный процесс может сменяться на дефлаграционный или протекать через протяженный переход горения в детонацию из-за недостаточной энергии инициирования искрового разряда свечи зажигания. Данный переход может составлять несколько десятков калибров ствола, в зависимости от концентрации исходных компонентов в смеси, что делает применение данных смесей в технологии нецелесообразным. Очевидно также и то, что данные переходные процессы снижают общий потенциал выделяемой энергии заряда, и, следовательно, эффективность самого процесса детонации. Все вышеперечисленное характерно как для импульсных газодетонационных аппаратов с проточной подачей компонент взрывчатой смеси при атмосферном давлении, так и для стационарных взрывных камер. Для устойчивого инициирования смесей во взрывных камерах процесс детонации запускают при давлениях выше атмосферного. В случае импульсных аппаратов с проточной подачей компонент смеси, такой прием невозможен, ввиду особенностей конструкции. Для устройств, работающих при атмосферном давлении, существует несколько способов инициирования труднодетонирующих смесей. Среди них наиболее удобным и эффективным является применение бустерных зарядов, формируемых вблизи источника зажигания. Бустерный заряд и заряд основной ВС в данном случае представляют собой продольно стратифицированные заряды вдоль оси канала ствола, то есть распределенные по длине ствола порции взрывчатой смеси, обладающие различными детонационными свойствами с характерной границей размытия между стратами, длиной до нескольких калибров ствола. Применительно к установке CCDS2000 данный способ

интенсификации процесса детонации применялся с момента создания первого образца установки. Однако, систематизации накопленных знаний в данном направлении не было выполнено. Отсутствуют также данные по характеристикам стратифицированного заряда – одной из важнейших является величина протяженности границы размытия между стратами. При этом, стоит отметить, что возможность формирования стратифицированного заряда является одним из основных преимуществ и особенностей данного оборудования.

В данной работе будут рассмотрены основные достижения по применению стратифицированных зарядов в импульсных аппаратах с проточной подачей компонентов взрывчатой смеси на примере установки детонационного напыления CCDS2000.

Цель диссертационной работы заключается в исследовании процесса газовой детонации продольно стратифицированных зарядов взрывчатой смеси в канале импульсного газодетонационного аппарата (ИГДА) с целью оптимизации технологии ДН и расширения возможностей ИГДА.

Задачи исследования:

1. Исследование процесса формирования стратифицированного заряда взрывчатой смеси в стволе ИГДА с проточной подачей компонентов взрывчатой смеси.
2. Исследование процесса газовой детонации смесей ацетилена, этилена и пропилена с окислителем воздушного состава и чистым кислородом в широком диапазоне концентрационных соотношений, включая смеси с повышенным содержанием топлива в смеси.
3. Изучение возможности генерации НДУ и оценка одновременной генерации водорода в ИГДА с проточной подачей компонентов взрывчатой смеси в процессе детонационного разложения ацетилена в присутствии малых добавок кислорода.
4. Изучение возможности формирования покрытий из тугоплавких металлов при помощи технологии ДН.
5. Изучение возможности формирования детонационных покрытий из суспензий наноразмерных порошковых материалов при помощи ИГДА с проточной подачей компонентов взрывчатой смеси.

Научная новизна работы:

1. Применительно к ИГДА с проточной подачей компонентов взрывчатой смеси впервые изучены характеристики стратифицированного заряда:
 - установлено существование границы между стратами заряда, определена ее протяженность для различной геометрии ствола ИГДА. Установлена прямая зависимость между величиной объема смесителя камеры смешения-зажигания и объемом зоны размытия;
 - выполнена оценка энергии прямого инициирования зарядом-бустером труднодетонируемых взрывчатых смесей;
 - выполнена коррекция численной модели процесса воздействия продуктов детонации на дисперсные частицы порошкового материала внутри ствола ИГДА;
 - изучена особенность дополнительного динамического воздействия на частицы порошка, вызванное распадом детонационной волны на границе между стратами заряда.
2. На ИГДА с проточной подачей компонентов взрывчатой смеси проведено исследование газовой детонации смесей этилена и пропилена с кислородом, и получены новые экспериментальные данные по скорости детонации и размеру ячейки.
3. Впервые исследован процесс газовой детонации топлива воздушных взрывчатых смесей на основе ацетилена, этилена и пропилена в аппарате с проточной подачей компонент взрывчатой смеси, и получены новые экспериментальные данные по скорости детонации, размеру ячейки; определены пределы распространения детонации.
4. В экспериментах по исследованию детонации переобогащенных взрывчатых смесей ацетилена, этилена и пропилена с кислородом получены новые экспериментальные данные о скорости детонации и размере детонационной ячейки. Определены предельные концентрации кислорода во взрывчатой смеси для верхнего предела детонации при различном калибре ствола ИГДА.
5. Впервые в аппарате с проточной подачей компонент взрывчатой смеси, который использовался в качестве синтез-реактора углеродных частиц, были получены образцы наноразмерного детонационного углерода (НДУ).
6. Получены данные о структуре и свойствах НДУ. Установлены особенности трансформации частиц углерода от полностью аморфного до графитизированного состояния, когда структура углерода представляет собой графеноподобные пластинки толщиной до 20 нм.

7. В работе предложен способ генерации водорода в импульсном газодетонационном аппарате в виде непрерывного цикла с сопутствующей генерацией НДУ.
8. В работе предложен способ получения детонационных покрытий из чистого вольфрама.
9. Впервые детонационным способом были получены детонационные покрытия из суспензий на основе наноразмерных порошковых материалов.

Научная значимость работы заключается в том, что процесс газовой детонации стратифицированных зарядов на основе различных углеводородных топлив впервые изучен применительно к ИГДА, в котором взрывчатая смесь формируется внутри реакционного объема в проточном режиме при атмосферном давлении. При этом получены новые данные о характеристиках стратифицированного заряда, которые позволяют усовершенствовать существующую численную модель процесса воздействия потока продуктов детонации на дисперсные частицы порошка внутри ствола ИГДА.

Практическая значимость работы состоит в применении стратифицированных взрывчатых смесей в ИГДА, как основного инструмента для совершенствования технологии детонационного напыления, и для создания основ новых направлений технологического применения ИГДА с проточной подачей компонентов взрывчатой смеси.

Исследование детонации смесей этилена, пропилена с кислородом и их применение в технологии ДН показало, что данные смеси можно рассматривать как альтернативу для традиционных топливных технологий, используемых для данного процесса, где основным топливом является ацетилен. Полученные экспериментальные данные по детонации топливовоздушных смесей в широком диапазоне содержания топлива в смеси представляют собой ценный экспериментальный материал, который можно использовать при обеспечении безопасности технологических процессов, где в качестве сырья используются данные топлива. Полученные результаты по детонации переобогащенных смесей ацетилена, этилена и пропилена с кислородом, в первую очередь могут быть полезны при оценке и корректировке существующих теоретических моделей, определяющих параметры детонационного процесса для смесей с низким содержанием окислителя. Разработанный способ получения наноразмерного детонационного углерода, и проведенные исследования его свойств, будут полезны для предприятий и научных организаций, занимающихся синтезом и производством перспективных материалов на основе различных аллотропных форм углерода. Детонационные покрытия из чистого вольфрама представляют собой уникальную альтернативу покрытиям, получаемым при помощи вакуумного осаждения или плазменного напыления, которые, главным образом,

используются в экспериментальных установках для ядерного синтеза. Данные покрытия обладают улучшенными характеристиками по сравнению с покрытиями, которые получают традиционными способами, а именно лучшей адгезией к подложке и низкой пористостью. Разработанный способ получения детонационных покрытий при помощи суспензий наноразмерных порошковых материалов, открывает собой новое направление в технологии ДН.

Личный вклад автора состоит в совершенствовании конструкции ИГДА и разработке узлов аппарата для реализации новых технологических процессов, а также в постановке задач, предложенных способах их решения, обработке и анализе полученных при этом основных научных результатов. Подготовка и проведение экспериментов по исследованию процесса детонации и детонационному напылению проводилась лично автором или при его непосредственном участии. Разработка плана исследования, подготовка публикаций по теме диссертации, формулировка выводов выполнены совместно с научным руководителем. Представление материалов диссертации согласовано с соавторами.

Достоверность полученных в работе результатов обеспечивается использованием в работе традиционных в эксперименте по газовой детонации и хорошо апробированных методов измерения скорости и структуры ячеистого фронта детонации. Использованием для расчетов верифицированных численных моделей. Также достоверность подтверждается практическим применением разработанных методов, реализацией этих методов в действующих устройствах, допускающих прямые проверки и испытания в реальных условиях, результатами испытаний и сравнением экспериментальных данных с данными других авторов, полученными другими методами.

На защиту выносятся следующие научные положения:

1. В ИГДА в процессе заполнения ствола стратифицированной взрывчатой смесью между стратами формируется переходная зона протяженностью от 4 до 6 калибров ствола, объем которой определяется объемом смесителя камеры смешения-зажигания.
2. Возбуждение детонации труднодетонирующих смесей в ИГДА без протяженного участка перехода горения в детонацию возможно только с использованием зарядов-бустеров. При этом энергию прямого инициирования заряда-бустера можно оценить при помощи теории сильного точечного взрыва.

3. Верифицированное значение объема зоны смешения между стратами позволяет наиболее адекватно воспроизводить режимы напыления в расчетной программе «ЛН», которая, в свою очередь, позволяет дать оценку дополнительного динамического воздействия на частицы порошка ударной волной с повышенным динамическим напором, образующейся в зоне смешения двух страт при срыве детонации.

4. Для технологии детонационного напыления возможно применение этилена и пропилена в качестве основного топлива, используя заряды-бустеры для возбуждения детонации в основной смеси.

5. В процессе детонационного разложения ацетилена в присутствии малых добавок кислорода образуется наноразмерный детонационный углерод, свойства которого зависят от содержания окислителя в исходной взрывчатой смеси. Помимо генерации НДУ в процессе разложения ацетилена образуется также водород. Непрерывный процесс одновременной генерации НДУ и водорода можно реализовать в технологической цепочке с использованием ИГДА в качестве синтез-реактора.

6. Детонационным способом можно получать низкопористые покрытия из чистого вольфрама, применяя стратифицированную взрывчатую смесь в ИГДА.

7. Используя суспензии наноразмерных порошковых материалов и специальное дозаторное устройство, возможно получение покрытий при помощи технологии суспензионного детонационного напыления.

Апробация работы:

Результаты представлялись на российских и международных конференциях, симпозиумах и семинарах, в том числе на Русско-Японской конференции «Advanced Materials: Synthesis, Processing and Properties of Nanostructures2» (Новосибирск, 2016), Японско-Русской конференции «Annual Meeting of Excellent Graduate Schools for Materials Integration Center and Materials Science Center in conjunction with 2017 Russia-Japan Conference "Advanced Materials: Synthesis, Processing and Properties of Nanostructures"» (Сендай, 2017), Всероссийской конференции с международным участием "Современные проблемы механики сплошных сред и физики взрыва" посвященная 60-летию Института гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН (Новосибирск, 2017), Русско-Японской конференции «Russia-Japan Joint Seminar Non-Equilibrium Processing of Materials: Experiments and Modelling» (Новосибирск, 2018), Всероссийской конференции «Физика взрыва: теория, эксперимент, приложение» (Новосибирск, 2018), XVI Всероссийском симпозиуме по горению и взрыву (Черноголовка, 2022), Всероссийской конференции «Физика взрыва: теория, эксперимент, приложение» (Новосибирск, 2023).

Структура диссертации:

Диссертация состоит из введения, шести глав с изложением результатов проведенных исследований, заключения и списка литературы из 203 наименований. Общий объем диссертационной работы составляет 191 страницу, включая 15 таблиц и 99 рисунков.

Во введении обоснована актуальность, сформулированы цели работы, задачи и научная новизна. Описаны научная и практическая ценность и основные положения диссертационной работы, выносимые на защиту. Дана общая структура диссертационной работы.

В первой главе дается обзор методов изучения процесса газовой детонации и приоритетных направлений в технологии детонационного напыления.

Во второй главе представлено описание и принцип действия основных узлов промышленного ИГДА, который использовался в данной работе.

В третьей главе рассмотрены особенности работы ИГДА в процессе формирования стратифицированного заряда и изучены характеристики стратифицированных зарядов. Представлено краткое описание математических моделей и расчетных программ на их основе для определения параметров газовой детонации различных смесей и определения параметров частиц порошка внутри ствола детонационной установки в процессе детонационного напыления.

В четвертой главе представлены результаты экспериментального исследования процесса газовой детонации топливо-кислородных и топливовоздушных взрывчатых смесей на основе ацетилена, пропилена и этилена в аппарате с проточной подачей компонент взрывчатой смеси. Также представлены результаты экспериментального исследования по возбуждению детонации в переобогащенных взрывчатых смесях ацетилена, пропилена и этилена с кислородом, когда в продуктах детонации возможна конденсация углерода.

В пятой главе представлены результаты по изучению свойств наноразмерного детонационного углерода (НДУ), полученного при детонационном сжигании переобогащенных ацетилен-кислородных смесей в ИГДА с проточной подачей компонент взрывчатой смеси.

В шестой главе представлены результаты экспериментального исследования по формированию покрытий из чистого вольфрама. Представлены результаты исследования возможности формирования детонационных покрытий при помощи суспензий на основе наноразмерных порошковых материалов.

В заключении сформулированы основные выводы по данной работе.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Несмотря на хорошую изученность процесса газовой детонации, как экспериментально, так и теоретически, исследования, связанные с изучением этого процесса актуальны и по сей день [14, 15]. С точки зрения практического применения наиболее востребованным становится процесс управляемой газовой детонации. К таким процессам можно отнести исследования по созданию детонационного двигателя [16, 17, 18, 19], а также одно из важнейших и хорошо развитых приложений газовой детонации – технологию детонационного напыления [1].

Основы технологии ДН были заложены еще в середине прошлого века [10] и на сегодняшний момент, данная технология хорошо освоена и используется, главным образом, в авиадвигателестроении и нефтегазодобывающей промышленности для упрочнения деталей конструкций сложных, высоконагруженных узлов и агрегатов. Также данную технологию можно рассматривать как основу для новых направлений и исследований в области получения новых материалов и покрытий с уникальными свойствами. К таким новым направлениям можно отнести, рассмотренные в данной работе, способы получения наноразмерного детонационного углерода (НДУ) и получения детонационных покрытий при помощи суспензий наноразмерных порошковых материалов.

В основе каждого из рассмотренных в данной работе исследований, лежит способ заполнения ствола газодетонационного аппарата взрывчатой смесью, при котором формируется заряд с послойно меняющейся вдоль ствола концентрацией компонентов смеси. Компонентами являются окислитель, одно или два топлива и инертный газ, а слои различаются детонационными свойствами и, как правило, заканчиваются инертной «пробкой», по которой распространяется интенсивная ударная волна. Например, для интенсификации инициирования от маломощного электрического разряда вблизи источника зажигания формируется заряд с высокой детонационной способностью, который обеспечивающий возбуждение детонации труднодетонирующей взрывчатой смеси.

Подобное разделение заряда можно охарактеризовать таким термином как стратификация - от лат. *stratum* и *facio*, букв. — «расслаивание». При этом, стоит отметить, что между стратами формируется область размытия протяженностью до десятка калибров ствола, которая до сегодняшнего момента оставалась неопределенным параметром как в эксперименте, так и при работе в расчетных программах, предназначенных для оптимизации технологии ДН.

Устройством, при помощи которого можно реализовать технологию ДН, является импульсный газодетонационный аппарат (ИГДА) [10, 20, 21, 22]. С момента появления

первых покрытий, полученных с помощью этой технологии, данные аппараты претерпели серьезные изменения в конструкции и на сегодняшний день являются, достаточно проработанными и технологичными с точки зрения изготовления и работы, устройствами [22]. Одной из отличительных особенностей данных аппаратов, является возможность формировать заряд при помощи проточной подачи компонентов взрывчатой смеси как при атмосферном, так и при избыточном давлении и работать в импульсном режиме с частотой до 10 циклов в секунду.

Основными топливами в технологии ДН являются углеводороды ацетилен [1] и пропан-бутан [23]. При этом, как отмечено в [24], 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 в процессе реализации технологии, ацетиленокислородную взрывчатую смесь разбавляют азотом, либо менее активным углеводородом, например, пропаном, пропиленом, бутаном или инертным азотом [2, 25, 11]. Существуют также готовые композиционные топлива с энергетикой эквивалентной энергетике смеси ацетилен-пропана. Таким топливом является МАФ-газ (метилацетилен-алленовая фракция), детонация которого детально изучена в [24], а в [26], а также представлены результаты использования его для детонационного напыления широкого спектра порошковых материалов.

Однако для смесового топлива существует риск неконтролируемого изменения режима из-за изменения соотношения компонентов смеси в процессе напыления. Например, при интенсивном отборе из пропан-бутана, в первую очередь, будет извлекаться легкая фракция (пропан) и в ствол детонационной установки будет поступать 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 в изучении 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). Из этого следует, что детонация их кислородных смесей возбуждается не хуже, чем в ацетиленокислородных и температура продуктов детонации (ПД) существенно превышает температуру ПД для смесей пропана или бутана.

Кроме ДН пропилен широко используется в качестве топлива при высокоскоростном (HVOF) напылении [27]. В литературе имеются лишь ограниченные данные по параметрам детонации этилен-, пропилен-кислородных смесей

стехиометрического состава, причем эксперименты были выполнены в закрытых камерах с предварительной подготовкой взрывчатой смеси в стационарных условиях [28, 29]. При этом, исследование детонации пропилен-воздушных смесей было изучено при помощи численных методов в работах [14, 15] Поэтому экспериментальное исследование процесса детонации взрывчатых смесей на основе этилена и пропилена, а также проведение расчетов параметров детонации этих топлив, с широкой вариацией соотношения топливо-кислород, представляются актуальной задачей. Стоит отметить, что возможность использования этилена в технологии детонационного напыления уже изучалась в работе [12]. Помимо этого, на сегодняшний день существуют готовые коммерческие продукты, использующие пропилен в качестве основного топлива для технологии детонационного напыления [13].

Стоит отметить, что в технологии ДН практически не используются труднодетонирующие метан и этан, ограниченно применяются водород [30] (из-за низкого динамического напора) и пропанобутановая смесь [23] (из-за затрудненного возбуждения детонации и относительно низкой температуры ПД).

Помимо технологии ДН упомянутые выше горючие газы широко используются в современной промышленности: в энергетике, на транспорте, в химической промышленности и т. д. и газовая детонация, как наиболее разрушительная стадия любых газовых взрывов, изучалась в значительной степени для обеспечения необходимых мер взрывобезопасности при производстве. Информация о детонационных характеристиках взрывчатых смесей на основе этилена, пропилена и ацетиленов будет полезной при оценке взрывобезопасности процессов химической промышленности, в которых эти компоненты используются в качестве исходного материала или промежуточного компонента.

Как было отмечено выше, для уменьшения активности смеси применяются инертные газы, например, азот или аргон. Однако, разбавление азотом топливо-кислородных смесей при детонационном напылении до сих пор не исследовалось, причем целесообразным представляется изучение с разбавлением до топливовоздушных концентраций.

Важным аспектом в технологии ДН, как и, впрочем, для всех остальных технологий газотермического напыления (ГТН), является выбор порошкового материала необходимый для формирования покрытия. Как правило, для продуктивного напыления требуется порошок сверхмикронных размеров, размер частиц которого обычно лежит в пределах от 10 до 100 мкм. Использование порошковых материалов с размером частиц ниже 10 мкм, а также наноразмерных ($d < 1$ мкм) ограничено способностью таких порошков к агрегации, что исключает возможность подачи в ствол при помощи газа-носителя. Другой проблемой использования таких порошковых материалов является их низкая инерционность, что сказывается на ухудшении формирования покрытия из-за эффекта

«обтекания» расплавленных частиц вместе с газовым потоком поверхности подложки. Чем меньше размер частиц порошка, тем более явным становится данный эффект. Однако покрытия из наночастиц, как и объемные наноструктурные материалы, привлекают внимание специалистов благодаря своим особым свойствам, отличающим их от микрокристаллических материалов.

В последние десятилетия (с середины 1990-х) растет объем исследований, связанных с разработкой методов, в которых в поток горячего газа инжектируется суспензия – взвесь частиц порошка в жидкости определенного состава. Этот метод получил название Суспензионное Газотермическое Напыление (СГН). Подробный обзор по СГН представлен в [6]. В отличие от традиционных технологий, СГН позволяет наносить покрытия из наноразмерных порошков. Судя по публикациям, среди других СГН-технологий наиболее часто используется суспензионное плазменное (СПН) [31, 32, 33, 34, 35, 36] и суспензионное HVOF (S-HVOF) напыление [37, 38, 39]. СПН покрытия обычно имеют высокую пористость, хотя соответствующим подбором плазменной горелки и параметров напыления удастся получить хорошие прочностные характеристики и необходимую микроструктуру. Например, в [36] с применением специального плазматрона (hybrid water-stabilized plasma torch (WSP-H torch) получили алюмооксидное покрытие с пористостью 6.5%, адгезией 51 ± 6 МПа и твердостью 1211 ± 96 HV0.3. Перспективы применения методов СГН весьма широки, начиная от нанесения термобарьерных покрытий на детали авиационных двигателей [40] и заканчивая биокерамическими покрытиями, которые можно наносить на медицинские имплантаты [41, 42].

В отличие от технологии ДН, технология суспензионного детонационного напыления (СДН) пока что находится на самом начальном этапе разработки и изучения и проведение работ по данной тематике является перспективной и важной задачей. Однако исследователями уже предпринимались попытки получения покрытий из мелкодисперсных порошковых композиций [43].

Свойства покрытий зависят не только от исходного порошкового материала и размера напыляемых частиц, но и от параметров процесса напыления. В технологиях ГТН основными параметрами, влияющими на свойства покрытий, являются температура и скорость частиц порошка, сталкивающихся с подложкой. Среди процессов термического напыления плазменное напыление (ПН) позволяет достичь самой высокой температуры частиц, холодное газодинамическое напыление (ХГН) позволяет разогнать частицы до максимальной скорости, а HVOF и ДН обеспечивают высокую температуру частиц и высокую скорость [44, 45, 46, 47]. В настоящее время процессы HVOF и ДН, вероятно, являются наиболее эффективными для получения металлокерамических и керамических

покрытий с низкой остаточной пористостью, высокой плотностью и высокой механической прочностью [48, 49, 50, 51, 52, 53]. ПН, HVOF и ДН широко используются в промышленности для нанесения износостойких покрытий на основе карбида вольфрама WC и карбида хрома Cr₃C₂ [54-57]. Из всего спектра газотермических покрытий данные покрытия имеют наилучшие показатели по износостойкости. Существует мнение, что ПН является наиболее гибким методом нанесения покрытия среди методов газотермического напыления. [58-61]. Возможность применения метода ХГН для этих материалов изучалась в работе [62]. В работах [50, 63, 64] изучалось улучшение свойств покрытий за счет термической постобработки, в частности путем лазерного оплавления.

Упрочнение деталей газотурбинных двигателей является одной из важнейших современных технологических задач для отечественной авиационной промышленности. Широкое применение специальных алюминиевых, титановых, железоникелевых и других сплавов, обладающих хорошей жаропрочностью, как правило, требует упрочнения поверхности изготовленных из них деталей, особенно, работающих в узлах трения. Один из путей решения этой задачи – нанесение износостойких покрытий из металлокерамических композитов, упомянутых выше. В работе [65] представлен обзор по применению методов ГТН для формирования данных покрытий на различных деталях ГТД.

Первые исследования, проведенные в 1970-х годах [66, 67, 68], показали высокую эффективность защитных покрытий из карбида вольфрама с кобальтовой связкой, полученных, в первую очередь, методом детонационного напыления. С тех пор, уже десятки лет, на отечественных предприятиях (ПАО «УМ-ПО», ПАО «Кузнецов», ПАО «ПМЗ» и др.) детонационное напыление безальтернативно применяется для нанесения покрытий на детали авиационного двигателя. Например, детонационное покрытие WC-Co обеспечивает (наряду с ионно-плазменным покрытием TiN) на порядок более высокую износостойкость титанового сплава BT23M, чем анодное оксидирование или гальваническое покрытие из хрома, а также покрытия полученные другими методами термической обработки [69]. Отметим, что технические условия (ТУ) для нанесения покрытий остаются неизменными, хотя за прошедшие 40 лет технология ДН была существенно усовершенствована. Достаточно долго для нанесения покрытий из металлокерамики использовался монотопливный технологический процесс «D-Gun» [10]. Однако данный процесс имел ряд недостатков. В частности, возникала необходимость в уменьшении температуры ПД путем разбавления взрывчатой смеси азотом, из-за ухудшения свойств получаемых покрытий на основе карбида вольфрама вследствие его декарбидизации при высоких температурах. Однако, из-за уменьшения температуры ПД снижалась и скорость ПД, что негативно сказывалось на величине динамического напора G

и плотности упаковки частиц в покрытии, и как следствие, приводило к увеличению его пористости и снижению твердости покрытия. Оптимальным решением проблемы использования ацетилена в качестве основного топлива стала более эффективная технология «Super D-Gun», использующая для формирования заряда ВС связку из двух топлив – ацетилена и пропана/пропилена [11], где менее активное топливо используется в качестве ингибитора процесса детонации и позволяет выдерживать оптимальный баланс параметров процесса.

Помимо совершенствования процесса с точки зрения формирования заряда взрывчатой смеси, были также разработаны композитные порошковые материалы с улучшенными характеристиками, получаемые по технологиям «*sintered&crashed*» и «*Spray-Dry agglomerated*» [70]. Подобные улучшения не могли не сказаться на увеличении номенклатуры деталей с детонационными покрытиями. На сегодняшний момент, в отечественных и зарубежных двигателях, количество деталей с последующей обработкой газотермическими способами приближается к сотне [71].

Существенный вклад в развитие отечественной технологии ДН был внесен коллективом Института гидродинамики им. М. А. Лаврентьева. Была разработана численная модель процесса газовой детонации [72, 73, 74] и создан расчетный код «ЛН», позволяющий проводить предварительную оценку процесса напыления какого-либо материала [75]. Выполнен большой объем экспериментальных исследований [22, 2, 76] в которых наряду с расширением спектра применения детонационного напыления по формированию защитных покрытий разнообразного назначения, показана возможность значительного повышения износостойкости покрытий из композитов на основе карбидов [2]. На основе проведенных исследований было разработано оборудование нового поколения – компьютеризированный детонационный комплекс ССДС2000 [45], которым на сегодняшний момент, заменено большинство образцов оборудования прошлого поколения на предприятиях, входящих в Объединенную двигателестроительную корпорацию (ОДК).

Если технология получения металлокерамических и керамических покрытий достаточно хорошо проработана для всех технологий ГТН, то такое направление как получение покрытий из тугоплавких металлов практически не изучено. В литературе достаточно мало сведений о получении покрытий из таких металлов с помощью технологии ДН. В работе [81] изучалась возможность формирования покрытий из тантала и молибдена. А возможность получения таких покрытий методом HVOF не изучалась вовсе, ввиду невозможности разогрева тугоплавких частиц порошка продуктами непрерывного горения. Однако подобные материалы находят свое применение для решения уникальных задач, где покрытию необходимо одновременно находить баланс между температуростойкостью и

пластичностью. Так металлический вольфрам является привлекательным материалом для тепловой защиты элементов конструкций реакторов, работающих при экстремально высоких температурах; это материал-кандидат для обращенных к плазме компонентов дивертора и первых стенок термоядерных реакторов. [82, 83, 84, 85]. Вольфрамовые покрытия устраняют необходимость изготовления объемного структурного элемента полностью из вольфрама, представляя собой лучшее решение, исходя из экономических соображений. Во многих случаях для защиты элемента конструкции, подвергающегося интенсивному тепловому потоку, достаточно слоя толщиной менее 1 миллиметра.

Обзор методов осаждения и характеристик вольфрамовых покрытий можно найти в [86]. Тонкие пленки вольфрама получают химическим осаждением из паровой фазы [87], физическим осаждением из паровой фазы [88] и магнетронным распылением [89]. Толщина пленок, полученных такими способами, составляет менее 10 мкм, а прочность сцепления не превышает 30 МПа. Среди технологий газотермического напыления плазменное напыление демонстрирует потенциал для получения вольфрамовых покрытий [90, 91]. Плазменные вольфрамовые покрытия имеют толщину в несколько сотен микрометров и обладают прочностью сцепления около 40 МПа. Первоначально покрытия отличались высокой остаточной пористостью, которая составляла 10–15 % [90]. По мере развития методов плазменного напыления стало возможным на порядок снизить пористость [91].

В технологии ДН ацетилен как топливо имеет преимущество в том, что образует продукты детонации с более высокими температурами, чем у других топлив [24]. Максимальная температура продуктов детонации соответствует эквимолярному составу взрывчатой смеси $C_2H_2 + O_2$ и составляет 4515 К, что выше температуры плавления вольфрама более чем на 1000 градусов. Такой запас по термическому воздействию на частицы порошка может говорить о перспективности применения метода ДН для формирования покрытий из чистого вольфрама.

Беря во внимание импульсный характер процесса детонационного напыления и ограниченное время высокотемпературного воздействия на частицы порошка, для эффективного напыления порошка необходимо очень тщательно регулировать параметры напыления. К таким параметрам напыления относятся диаметр и длина ствола, объем взрывчатой смеси (обычно представляется в процентном выражении относительно общего объема ствола), состав взрывчатой смеси, расположение точки инъекции порошка в ствол относительно дульного среза, гранулометрический состав исходного порошка и доза порошка, подаваемого в ствол за один выстрел. Скорости и температуры частиц внутри ствола и в моменте вылета из ствола, могут рассчитываться при помощи модели разработанной в [74, 75]. Температуры и скорости определяют условия формирования

покрытия [22]. Состав продуктов детонации зависит от состава топливно-кислородной смеси. Продукты детонации могут содержать атомарный кислород или углерод, в зависимости от соотношения кислорода и топлива. Таким образом, напыляемый материал может подвергаться окислению или поглощению углерода (карбидизации) при обработке в таких условиях [8, 9].

Известно, что вне зависимости от характера протекания химической реакции, будь то обычный дефлаграционный процесс или детонация, при недостаточном количестве окислителя в исходной взрывчатой смеси при определенных концентрациях в продуктах детонации образуется конденсированный углерод (сажа). По отношению к дефлаграционным процессам конденсация углерода в продуктах горения богатых углеводородных смесей хорошо исследована, однако процесс конденсации углерода недостаточно изучен применительно к режимам газовой детонации смесей с кислородом различных углеводородов, таких как ацетилен, этилен, пропилен и др. Состояние исследований в этой области, основные результаты и задачи проанализированы и обобщены в [92]. Стоит отметить, что эксперименты по изучению конденсации углерода в процессе детонации, как правило, проводятся с предварительно приготовленными в стационарных условиях смесями газовых углеводородных топлив с кислородом [93, 94, 95]. Для получения высокой однородности смешение производится в специальном резервуаре, обычно в течение десятков минут, после чего приготовленная смесь подается в предварительно вакуумированную экспериментальную камеру, в которой возбуждается детонация и регистрируются параметры процесса. Очевидно, такая методика плохо подходит для технологических применений. С этой точки зрения ИГДА с проточной подачей компонент взрывчатой смеси является наиболее подходящим инструментом для исследования.

Начиная с 60-х годов прошлого века было описано большое количество аллотропных форм углерода. Помимо известных трех- и двумерных углеродных полимеров (алмаза и графита соответственно) исследователями обнаружен одномерный полимер (карбин) и большое количество смешанных (аморфный и стеклоуглерод, сажи) и промежуточные (фуллерены, углеродные онионы, углеродные нанотрубки) формы углерода [98]. Использование различных форм углерода в промышленности постоянно расширяется. В частности, растет потребление наноразмерного углерода (НУ) для изготовления электрохимических устройств и в качестве добавки к полимерам. Традиционные методы получения НУ основаны на неполном сгорании или пиролизе углеводородов [99, 100, 101]. Передовые методы производства различных углеродных структур, а также систем, содержащих НУ, основаны на широком спектре физико-

химических процессов, таких как каталитический синтез, удаление примесей в металлическом расплаве, химическое восстановление оксида графита, электрохимические методы, электроискровое плазменное спекание, и др. [102-115].

Известно, что ацетилен, как неустойчивое соединение, способен разлагаться даже в отсутствие окислителя в режиме дефлаграции или детонации с образованием водорода и твердофазного углерода. Детонационный способ получения технического углерода известен достаточно давно, где ацетилен использовался как основной материал для протекания процесса детонации [116, 117, 118]. Однако данный способ предполагает разложение ацетилена при повышенном давлении, что снижает безопасность самого процесса.

В работах [96, 97] авторами впервые была показана возможность генерации наноразмерного углеродного конденсата при атмосферном давлении при помощи ИГДА. Установлено, что наибольшей реакционной способностью к детонационному разложению с образованием углеродного конденсата обладают алифатические углеводороды из гомологического ряда алкинов, в частности упомянутый выше ацетилен, из-за наличия слабой тройной межуглеродной связи, что позволило осуществить его детонационное разложение в малогабаритной камере – стволе диаметром 26 мм и длиной 1 м. Потенциально пригодными для получения наноразмерного углеродного конденсата могут быть и алифатические углеводороды из ряда алкенов – этилен и пропилен, имеющие относительно слабую двойную межуглеродную связь, а их смеси с кислородом также могут детонировать при отрицательном кислородном балансе.

Стимулом для новых исследований в данной области стали работы [96, 119], в которых была показана возможность получения ультрадисперсных аморфных углеродных и графеновых наночастиц, образующихся в процессе детонации ацетилен-кислородных смесей. Очевидно, что структура и свойства углеродного материала сильно зависят от способа и условий его получения. В частности, если сравнивать технологии, в основе которых лежит детонация газов, то продукт, который получали по технологии, описанной в [116, 117, 118], существенно отличается от продукта, полученного по новой технологии, которая была предложена авторами в работе [119]. А именно, метод, описанный в [119], позволяет получать как аморфные наночастицы, так и структурированные наночастицы графена, тогда как в работах [116, 117, 118] удавалось получать только наночастицы аморфного углерода.

Как было отмечено выше, вторым по практической значимости продуктом реакции ацетилен-кислородной смеси является водород. В настоящее время 80-85% всего мирового объема производства водорода получают путем паровой конверсии метана [120], хотя в

целях снижения углеродного следа наиболее предпочтительными являются технологии, основанные на разложении метана или других углеводородов в низкотемпературной плазме [121, 122, 123]. Несмотря на распространенность данной технологии, производственный процесс получения водорода сопровождается выбросом углекислого газа CO_2 , что усложняет технологию получения и вынуждает производства организовывать дополнительные технологические цепочки для организации процесса улавливания этого газа. Однако водород, полученный паровой конверсией, все же в два и более раз дешевле, чем водород, полученный электролизом. При доставке водорода потребителям значительную часть его цены (до 70%) составляют затраты на транспортировку и хранение. Стоит отметить, что обращение с водородом усложняется в связи с явлением водородного охрупчивания металлов [124] и трудностями обеспечения высокой безопасности при транспортировке, хранении и утилизации [125].

Несмотря на все преимущества в технологии получения, последующие ограничения заставляют исследователей искать более простые и безопасные пути к технологиям, которые в перспективе будут способны исключить проблемные цепочки в жизненном цикле производства и последующего использования водорода. В связи с этим могут представлять интерес технологии, позволяющие получать водород максимально близко к местам его потребления, либо из природного газа, либо из какого-либо промежуточного продукта его переработки.

В качестве одного из таких промежуточных продуктов особое внимание привлекает ацетилен, так как это вещество традиционно получают из природного газа [126, 127, 128] и угля [129], который, к тому же, широко применяется в различных отраслях промышленности [130]. Транспортировка, хранение и использование ацетилена хорошо налажены в любой стране, так как он уже давно используется во многих отраслях промышленности. Как было отмечено выше, важной особенностью ацетилена является его способность самопроизвольно разлагаться на водород и углерод даже при отсутствии окислителя в режиме дефлаграции или детонации. Такой способ получения водорода, вписывается в доктрину водородной энергетики, имеющей целью существенное уменьшение выбросов в атмосферу парниковых газов, основным из которых считается диоксид углерода (реализация углерод-нейтральных энерготехнологических циклов). В настоящее время исследователи испытывают различные способы разложения ацетилена, в том числе сжиганием в двигателе внутреннего сгорания [131].

Исследования, связанные с детонационным разложением ацетилена, представляют особую значимость, так как в будущем подобная технология даст возможность получать в

одном технологическом процессе одновременно два материала – ацетиленовую сажу с заданными свойствами и водород.

Однако проблема при получении водорода из ацетилена заключается в том, что инициировать реакцию детонационного разложения чистого ацетилена при атмосферном давлении не так просто. Так, в [132] было экспериментально показано, что для возбуждения спиновой детонации в трубе диаметром 32 мм и длиной 4 м, начальное давление в ацетилене должно быть не менее 0.3 МПа. Нужно отметить, что для инициирования ацетилена в [132] использовался заряд-бустер из смеси $C_2H_2 + O_2$, который, в свою очередь, инициировался искрой от автомобильной свечи зажигания. Этим объясняется то, что в способах аналогичных описанным в [116, 117, 118] для надежного инициирования детонации искрой начальное давление в реакторе с ацетиленом поднимается до 1 МПа и даже выше. Это существенно снижает безопасность процесса, кроме того, снижается его производительность, поскольку в каждом цикле (взрыве) нужно закрывать и открывать реактор и один цикл занимает десятки секунд.

Другой подход в разложении ацетилена заключается в добавке небольшого количества кислорода с тем, чтобы появилась возможность инициировать богатую ацетиленокислородную смесь $C_2H_2 + kO_2$ ($k < 1$) при атмосферном давлении. В этом случае требования по обеспечению безопасности работ не отличаются от требований, соответствующих обычной газовой сварке или резке металлов. Такой подход был реализован в импульсном газо-детонационном аппарате (ИГДА), описанном в [96] и позволяющем, наряду с водородом, получать наноразмерный детонационный углерод (НДУ) содержащий графеноподобные частицы. При малом количестве кислорода в смеси для инициирования детонации используется промежуточный заряд-бустер из эквимольной смеси $C_2H_2 + O_2$, детонация в которой легко возбуждается от автомобильной свечи зажигания. Недостатком этого подхода является появление в продуктах детонации некоторого количества монооксида углерода, связанного с наличием кислорода в рабочей смеси и в бустерном заряде. В связи с этим, изучение возможностей ИГДА, как генератора водорода и НДУ, представляет большой интерес с точки зрения промышленной реализации. В научном плане данные о детонации ацетилена с малыми добавками кислорода при атмосферном давлении могут быть полезны для построения теоретических моделей, относящихся к кинетике реакций за фронтом детонации.

Использование ИГДА в режиме неполного детонационного сжигания топлива ($k < 1$) не ограничивается только получением водорода и НДУ. Применительно для технологии ДН известно, что формирование покрытий в режимах с конденсацией углерода в продуктах детонации возможно, однако данное направление на сегодняшний день плохо изучено и для

данной технологии ограничена несколькими работами. Так в работе [9] было показано, что присутствие в продуктах детонации твердофазного углерода может изменять состав и свойства детонационного покрытия на основе титана. При таком режиме напыления нагрев и ускорение частиц, и последующее формирование покрытия сопровождается химическими реакциями напыляемого материала с продуктами детонации и, в частности, с конденсированным углеродом. Состав покрытия в таком случае зависит еще и от количества конденсированного углерода в ПД и чем его больше, тем выше степень карбидизации покрытия.

Из представленного обзора литературы для приведенного ниже диссертационного исследования можно выделить несколько направлений, реализация которых будет являться важным научным и практически значимым результатом в области изучения процесса газовой детонации применительно к импульсным газодетонационным аппаратам. Первым направлением будет являться изучение характеристик стратифицированного заряда в ИГДА. Вторым направлением можно обозначить изучение процесса газовой детонации альтернативных к ацетилену углеводородных топлив в ИГДА, и оценить их возможность применения в технологии детонационного напыления. При этом логично изучить применение в качестве окислителя как кислород, так и воздух. Учитывая начальное состояние исследований в области получения углерода при помощи ИГДА, имеет смысл обозначить третье направление исследований по изучению процесса газовой детонации переобогащенных взрывчатых смесей ацетилена и кислорода. Данное исследование предполагает также изучение свойств образцов получаемого материала, а также оценку возможности применения данного процесса в существующих технологических процессах по получению углеродного конденсата. Данную тематику предполагается дополнить данными по возможности получения водорода при одновременной генерации углерода, что удачно вписывается в общий вектор развития современной водородной энергетики. К четвертому направлению можно отнести исследования по получению покрытий из материалов, которые до сегодняшнего момента не использовались в технологии ДН. В частности, существенно важным является исследование по получению покрытий из чистого вольфрама. Учитывая высокую реакционную способность вольфрама, можно также сделать предположение, что для получения покрытий на его основе будет необходимо тщательно подбирать параметры процесса напыления, в частности, состав взрывчатой смеси, что определяет сложность поставленной задачи исследования, представленного в данной работе. Не менее важной является работа, посвященная получению покрытий из наноразмерных керамических порошковых материалов детонационным способом.

ГЛАВА 2. УСТРОЙСТВО ИГДА С ПРОТОЧНОЙ ПОДАЧЕЙ КОМПОНЕНТОВ ВЗРЫВЧАТОЙ СМЕСИ

За время существования технологии ДН оборудование для данного процесса претерпело значительные изменения, которые положительным образом отразились на функциональных свойствах получаемых покрытий и номенклатуре применяемых порошковых материалов. Один из первых вариантов установки детонационного напыления описан в [10]. В данном варианте установка ДН представляет собой полностью механическое устройство без возможности контроля смесеобразования в процессе напыления. Концентрационное соотношение компонентов ВС в данном устройстве варьируется при помощи соответствующих ротаметров, регулирующих подачу каждой компоненты ВС, а цикл одного выстрела установки осуществляется при помощи открытия и закрытия механических клапанов, приводимых в движение от электрического мотора через кулачковый механизм газораспределения, который также задействует систему зажигания установки. Путем увеличения количества оборотов электромотора в единицу времени, можно увеличивать частоту процесса, а увеличение давления подачи компонентов позволяет увеличивать скорость заполнения ствола взрывчатой смесью.

Спустя более полувека, на сегодняшний момент, современные аппараты сохранили лишь основные принципы работы от своих предшественников, являются совершенно новыми изделиями с точки зрения концепции построения одного цикла выстрела и имеют возможность достаточно точно варьировать каждый параметр процесса, будь то давление подачи газа, момент инициирования ВС или количество подаваемой смеси в ствол [22, 45, 22, 152, 153]. Подобный точный контроль удалось реализовать при помощи системы электронного управления, включающей в себя промышленный логический компьютер, который подает, получает и обрабатывает сигналы; исполнительные механизмы, которыми зачастую служат электромагнитные клапана в связке с механическими или пневматическими устройствами, а также различные датчики (магниторезистивные, индуктивные, пьезоэлектрические), при помощи которых осуществляется обратная связь компьютера с исполнительными механизмами.

Однако, как было отмечено выше, современные и технически сложные аппараты для ДН унаследовали лишь основы работы первых образцов оборудования. К таковым можно отнести выбор топлива для процесса детонационного напыления. На сегодняшний день основным топливом данных установок по-прежнему является ацетилен. Из-за того, что ацетилен обладает максимальной энергетикой из всех доступных газовых топлив, применение его смесей с кислородом, без разбавления, невозможно для напыления

большинства порошковых материалов ввиду высокой температуры ПД. Например, при напылении карбида вольфрама высокая температура ПД приводит к перегреву порошка, и как следствие потере функциональных свойств получаемого покрытия. Для уменьшения температурного воздействия на частицы порошка при сохранении динамического воздействия ПД на порошок, процесс ДН был модифицирован путем разбавления ацетилен-кислородной смеси инертными газами, такими как азот, аргон, гелий и др. [10, 185]. Использование ацетилен-кислородной смеси эквимолярного состава, разбавленной наполовину инертным азотом получило свое уникальное название процесса напыления – «D-Gun» процесс. Дальнейшее совершенствование технологии ДН привело к появлению более гибкого и одновременно более эффективного процесса напыления – «Super D-Gun» процесса [11]. Его особенность заключается также в разбавлении ацетилен-кислородной смеси, но уже различными углеводородами с более слабой энергетикой процесса детонации, что позволяет снизить температуру ПД до требуемых значений, и при этом увеличить динамическое воздействие ПД на частицы порошка. На сегодняшний момент на данных процессах подготовки и инициирования смеси для детонационной установки строятся практически все существующие режимы напыления для наиболее востребованных порошковых материалов.

Отличительной особенностью современных ИГДА, как было отмечено выше, является компьютеризированная система управления. Основное достоинство данной системы — это программное управление включением и выключением каждого исполнительного элемента установки. Заряд ВС в данных установках формируется при помощи определенной комбинации включений/выключений электромагнитных клапанов в различных временных интервалах, благодаря чему ВС поступает в ствол в нужном объеме. Эти комбинации задаются оператором установки, и могут иметь многочисленное множество вариаций, в зависимости от требований к режиму напыления. Соотношение компонентов в смеси, в отличие от первых образцов установок, где для этого использовались ротаметры, задаются при помощи специальных конструктивных элементов – жиклеров. Для каждой компоненты исходя из необходимого расхода в единицу времени подбирается свой размер жиклера, который характеризуется площадью поперечного сечения отверстия.

На сегодняшний день один из наиболее совершенных аппаратов для детонационного напыления является компьютеризированный комплекс детонационного напыления CCDS2000. На рис. 2.1.1 представлена принципиальная схема, а на рис. 2.1.2 общий вид устройства и вспомогательного оборудования, которые составляют комплекс детонационного напыления.

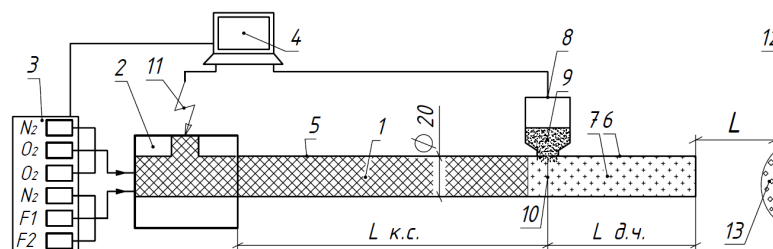
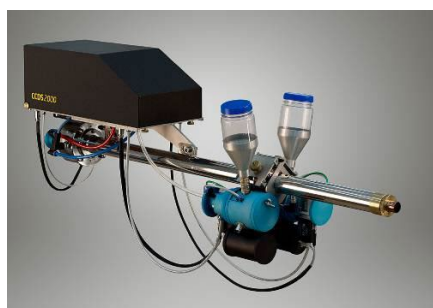


Рис. 2.1.1. Принципиальная схема установки детонационного напыления CCDS2000: 1 – взрывчатая смесь, 2 – камера смешения-зажигания, 3 – газораспределительное устройство, 4 – управляющий компьютер, 5 – камера сгорания ствола, 6 – дульная часть ствола, 7 – инертный газ, 8 – дозаторное устройство, 9 – частицы порошка, 10 – место инъекции порошка, 11 – свеча зажигания, 12 – подложка, 13 – покрытие. $F1, F2$ – подача топлива (2 порта), O_2 – подача кислорода (2 порта), N_2 – подача азота (2 порта), $L_{к.с.}$ – длина камеры сгорания, $L_{д.ч.}$ – длина дульной части, L – дистанция напыления.



а



б



в

Рис. 2.1.2. Общий вид и компоненты детонационного комплекса CCDS2000: (а) – ствол с дозирующими устройствами и коммутатор; (б) – управляющий компьютер; (в) – система охлаждения.

В данной работе представленный комплекс детонационного напыления использовался в качестве основного оборудования при проведении экспериментов. Рассмотрим работу установки на примере выполнения одного цикла выстрела.

Взрывчатая смесь 1 подается в камеру смешения-зажигания 2 при помощи газораспределительного устройства 3 на котором установлены быстродействующие

электромагнитные клапана, открывающиеся и закрывающиеся в соответствии с заданной программой-циклограммой, прописанной на управляющем компьютере 4. После камеры смешения-зажигания ВС попадает в камеру сгорания ствола 5, где формируется основной заряд взрывчатой смеси необходимого объема. В свою очередь дульная часть ствола 6 заполнена инертным газом 7. Далее при помощи специального дозаторного устройства 8 частицы порошка 9 подаются в ствол через отверстие 10, расположенное между камерой сгорания и дульной частью ствола. По команде от управляющего компьютера производится инициирование ВС при помощи свечи зажигания 11, и распространяющийся в направлении дульного среза ствола поток продуктов детонации вовлекает в движение частицы порошка, ускоряя и разогревая их. Вылетая из ствола разогретые частицы попадают на подложку 12, расположенную на определенном расстоянии L от дульного среза, формируя монослой покрытия 13. Необходимой толщины покрытия добиваются при помощи серии из нескольких выстрелов.

Резюмируя вышесказанное, можно отметить, что основными элементами управления установкой являются: система подачи газовых компонентов в ствол, которая состоит из подводящих магистралей, стабилизатора давления и жиклеров, регулирующих подачу каждой компоненты ВС в ствол; системы смешения газовых компонентов взрывчатой смеси; системы инициирования и управления процессом детонационного напыления, основным элементом которой является быстродействующий электромагнитный клапан. Каждая из этих систем будет рассмотрена ниже.

2.1. Система подачи газовых компонентов в ствол ИГДА

Система газопитания ИГДА в паре с компьютерным управлением позволяет обеспечить точный заданный расход газов и, тем самым, выдерживать заданное соотношение между топливом и окислителем при проточной подаче газовых компонентов в реакционную камеру. Основным элементом системы газопитания CCDS2000 является устройство, обеспечивающее прецизионную стабилизацию расходных характеристик по каждой газовой компоненте, основанное на звуковом истечении газа из ресивера через малое отверстие (жиклер).

На рисунке 2.1.3 изображена принципиальная схема работы устройства.

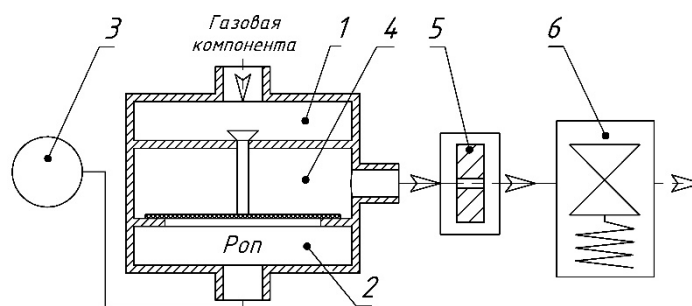


Рис. 2.1.3. Устройство для стабилизации расхода газа (пневматический стабилизатор давления): 1 - приемная полость, 2 - полость с постоянным давлением газа (опорное давление P_{0n}), 3 - управляющий редуктор, 4 - выходная полость, 5 - жиклер, 6 – быстродействующий электромагнитный клапан.

Подача каждой газовой компоненты ВС в стабилизирующее устройство происходит после прохождения через два понижающих газовых редуктора, обеспечивающих подачу газа при давлении приблизительно равном 0.2 МПа. После этого компонента смесь поступает в приемную полость 1 своего пневматического стабилизатора, действующего по принципу газового редуктора, в котором давление на выходе определяется опорным давлением в полости 2, задаваемым управляющим редуктором 3, а выходная полость 4 является ресивером, из которого газ через калиброванное отверстие жиклера 5 поступает в смеситель ИГДА при открытии электромагнитного клапана 6. В полости 2 поддерживается избыточное давление более 0.11 МПа, что при открытом клапане 6 обеспечивает звуковое истечение компоненты взрывчатой смеси через жиклер. Опорные полости 2 всех стабилизаторов объединены, благодаря чему все компоненты смеси подаются на свои жиклеры с одинаковым давлением.

Объемный расход газа через жиклер пропорционален площади его сечения S и рассчитывается для некоторого произвольного газового компонента по формуле

$$Q_v = Kd^2, \quad (2.1.1)$$

где d – диаметр жиклера, а K – индивидуальный расходный коэффициент, зависящий от свойств газа, от стабилизированного давления P_0 и, строго говоря, от температуры газа в стабилизаторе давления (ресивере) T_0 . Если расходные коэффициенты для воздуха или, например, азота можно определить, измерив расход в магистрали с помощью стандартного расходомера, то для топливных газовых компонентов градуировок в расходомерах обычно не приводится. Для определения соответствующих расходных коэффициентов ацетилена, этилена, пропилена и кислорода, а в последствии и воздуха была использована формула из [154] для расчета массового расхода при истечении газа из ресивера высокого давления через малое отверстие сечением S

$$Q_m = \rho_0 c_0 \left(\frac{2}{\gamma + 1} \right)^{\frac{\gamma + 1}{2(\gamma - 1)}} S, \quad (2.1.2)$$

где γ - показатель адиабаты соответствующего газа, ρ_0 и c_0 соответственно плотность и скорость звука газа в ресивере (стабилизаторе давления). Из (2.1.2) можно получить формулу для объемного расхода, приведенного к плотности газа ρ_n при нормальных условиях ($P_n = 0.1013$ МПа, $T_n = 293.15$ К)

$$Q_v = c_n \frac{p_0}{p_n} \sqrt{\frac{T_n}{T_0}} f(\gamma) S, \quad (2.1.3)$$

где c – скорость звука в газе, p , T – давление и температура газа соответственно. Индексы 0 и n относятся соответственно к параметрам газа в ресивере и к нормальным условиям. Функция $f(\gamma)$ описывается формулой

$$f(\gamma) = \left(\frac{2}{\gamma + 1} \right)^{\frac{\gamma + 1}{2(\gamma - 1)}}, \quad (2.1.4)$$

Поскольку $S = \pi d^2/4$, то для вычисления расходного коэффициента из (2.1.3) получаем формулу

$$K = c_n \frac{p_0}{p_n} \sqrt{\frac{T_n}{T_0}} \frac{\pi}{4} f(\gamma), \quad (2.1.5)$$

Если нет справочных данных, скорость звука при нормальных условиях рассчитывается по известной формуле

$$c_n = \sqrt{\frac{\gamma p_n}{\rho_n}} = \sqrt{\frac{\gamma R T_n}{\mu}}, \quad (2.1.6)$$

где R – универсальная газовая постоянная, μ – масса грамм-моля газа. Расчет γ выполнялся с использованием данных по теплоемкости газов, взятых из [155].

Экспериментальная проверка расчетных значений расхода воздуха, кислорода, аргона и пропана через жиклеры проводилась с применением расходомера Bronkhorst MV-106, на котором имеются шкалы для указанных газов. Проверка показала, что расхождение расчетных (по формуле 2.1.5) и экспериментальных значений не превышает 5 %, поэтому формулы 2.1.1, 2.1.5 можно использовать для подбора режимов подачи газовых компонентов при работе на ИГДА.

Из (2.1.5) очевидно, что отношение расходных коэффициентов двух газов 1 и 2 не зависит давления и температуры газов в ресивере и выражается формулой

$$\frac{K_2}{K_1} = \frac{c_{n2} f(\gamma_2)}{c_{n1} f(\gamma_1)}, \quad (2.1.7)$$

Поэтому, даже при изменении p_0 и T_0 , выбранные жиклеры обеспечивают постоянство пропорций газовых компонент в смеси.

В таблице 2.1.1 приведены некоторые параметры и расходные коэффициенты ряда газов, которые можно использовать в работах на ИГДА. Параметры газов: μ – молярная масса, ρ_n и c_n – плотность и скорость звука при нормальных условиях, γ – показатель адиабаты, K – расходный коэффициент.

Таблица 2.1.1. Параметры газов и расходные коэффициенты.

	μ , Г/МОЛЬ	ρ_n , КГ/М ³	γ	c_n , М/С	K , СМ ³ /МС·ММ ²
воздух	28.960	1.1887	1.40	345	0.3375
кислород	32.000	1.3137	1.40	326	0.3186
азот	28.016	1.1497	1.40	349	0.3411
аргон	39.944	1.6399	1.66	319	0.3029
гелий	4.003	0.1641	1.67	1014	0.9633
водород	2.016	0.0827	1.40	1304	1.2736
ацетилен	26.036	1.0761	1.23	341	0.3393
этилен	28.052	1.1578	1.25	330	0.3284
пропилен	42.078	1.7491	1.15	258	0.2594
пропан	44.094	1.8382	1.13	249	0.2515
бутан	58.120	2.4157	1.09	214	0.2169
МАФ	40.929	1.7011	1.15	261	0.2629

После прохождения газовой компоненты через жиклер, газ попадает в приемную полость электромагнитного пневмораспределителя. По команде от управляющего компьютера пневмораспределитель открывается в заданное время, тем самым обеспечивая прецизионную по времени подачу компоненты в смесительную камеру и ствол установки. Легко догадаться, что основными характеристиками пневмораспределителей являются размер проходного сечения и их быстродействие. Быстродействие электромагнитного клапана является важным параметром процесса газопитания установки, который должен сохраняться постоянным на протяжении нескольких миллионов циклов работы детонационной пушки. Наиболее подходящими по своим характеристикам для процесса детонационного напыления с частотой работы 4-5 Гц, оказались электромагнитные пневматические распределители фирмы Festo (Германия) серии МН. Минимальное время включения/выключения для данной серии пневматических распределителей в зависимости

от типоразмера составляет всего 2 мс, тогда как максимальное время включения/выключения составляет 6 мс. При этом максимальная пропускная способность данных пневмораспределителей составляет 400 л/мин, а проходное сечение составляет 3.2 мм. На рис. 2.1.4 представлен общий вид и осциллограмма работы данного клапана.

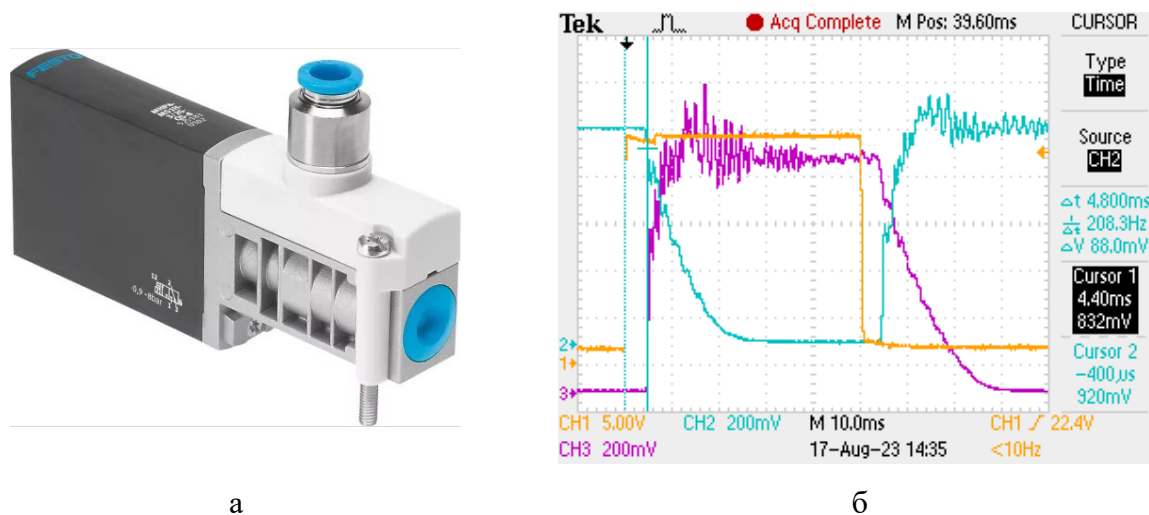


Рис. 2.1.4. Общий вид электромагнитного клапана (а) и осциллограмма включения/выключения данного клапана (б).

Экспериментально установлено, что при использовании в процессе формирования взрывчатой смеси жиклеров с диаметрами до 2.5 мм пневматическое сопротивление клапанов пренебрежимо мало, что гарантирует заданный объемный расход газа через жиклер. Система подачи газовых компонент установки состоит из 6 пневмораспределителей, которые смонтированы на специальной плите-газораспределителе, которая соединяется с камерой смешения-зажигания через систему каналов (демпферный объем) и ствольный клапан, преграждающий выход продуктов детонации в обратном направлении движения подачи газа.

2.2. Система смешения газовых компонентов

Камера смешения-зажигания установки детонационного напыления выполняет функцию смешения газовых компонент перед подачей в ствол и является одновременно устройством, в котором происходит инициирование газовой детонации [152]. В описываемом в данной работе ИГДА применялись два типа смесительных устройств.

Первый тип смесителя основан на смешении компонентов смеси в продольно чередующихся кольцевых каналах, которые соединяются между собой диаметрально противоположными тремя переборками. Количество точек смешения встречных потоков в данной конструкции равно трем. В тоже время данный тип смесителя является и устройством по интенсификации процесса детонации в момент инициирования, так как свеча зажигания для возбуждения детонации располагается перед каналами смесителя, что в процессе инициирования приводит к встречному движению фронтов детонации и, как следствие, локальному увеличению давления во фронте. Данный тип устройства использовался на ранних образцах установки детонационного напыления и обладал рядом недостатков, к которым можно отнести сложность в изготовлении и низкий ресурс в процессе эксплуатации установок, ввиду эрозионного и абразивного износа. Общий вид данного смесительного устройства изображен на рис. 2.2.1.

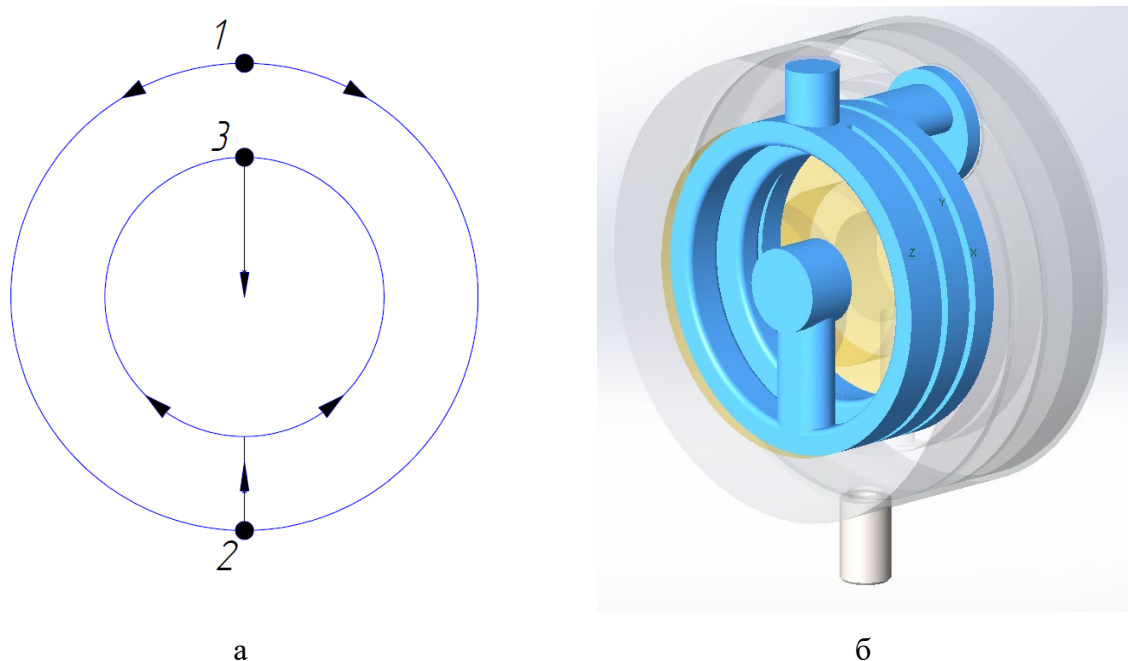


Рис. 2.2.1. Схема движения газовых потоков (а) и изометрическое изображение проточных каналов смесителя камеры зажигания ранних серий (б).

Визуализация траектории движения газа, а также поле скоростей в проточной области смесителя камеры зажигания выполнено при помощи программного пакета SolidWorks FlowSimulation и представлено на рис. 2.2.2.

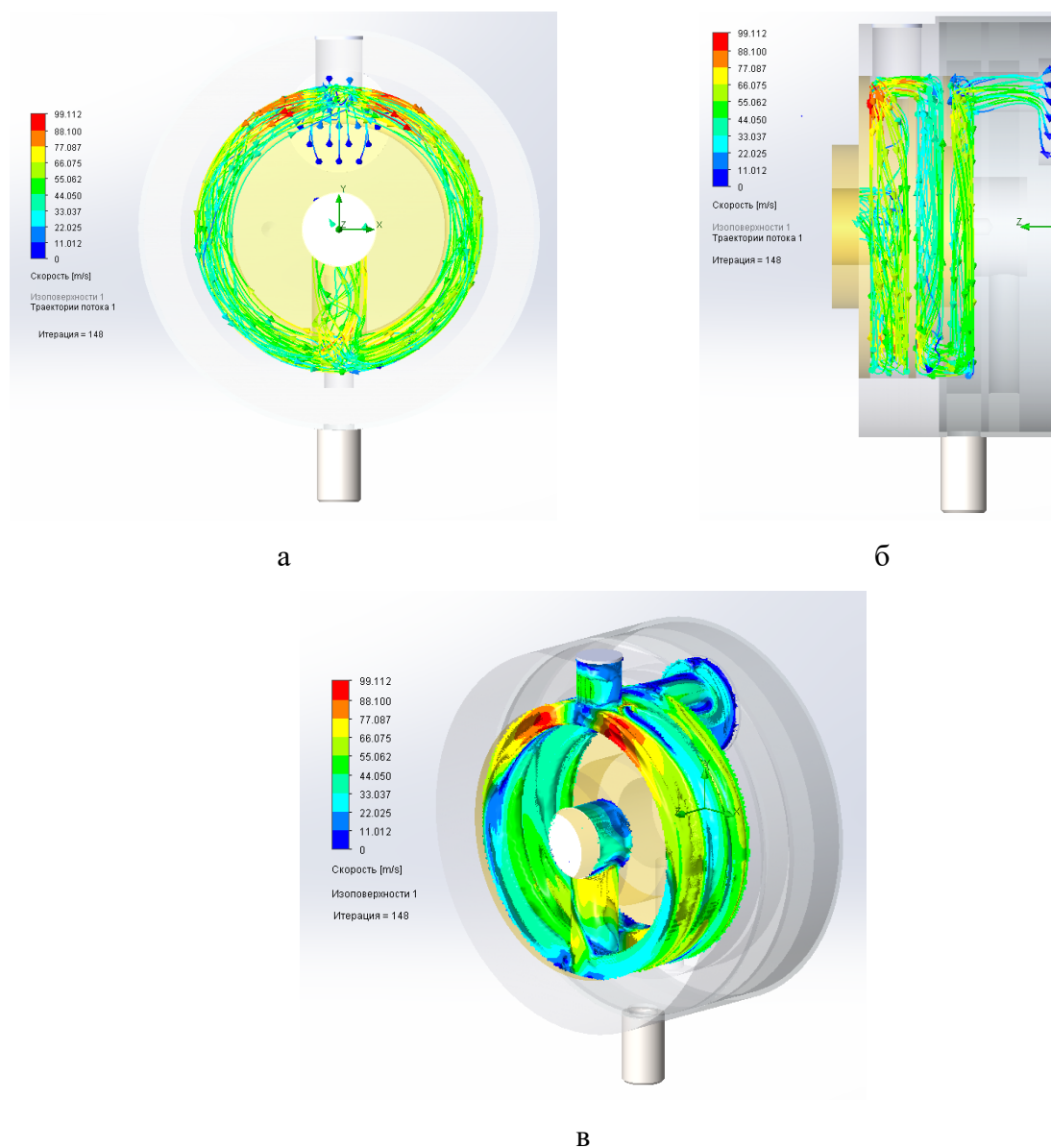


Рис. 2.2.2. Траектория движения газа (а) и (б) и визуализация поля скоростей (в) в смесителе камеры зажигания.

Применение смесителя в ИГДА объясняется необходимостью подачи в ствол однородно перемешанной взрывчатой смеси. При этом для области смешивания желательно задействовать минимально возможный объем. В отличие от смесителя первого типа, разработанного в самом начале данного исследования, второй тип смесительного устройства конструктивно представляет собой систему из двух параллельных каналов,

которые объединяются в вихревой камере, обеспечивая подачу смеси в ствол в виде вихря, движущегося по спиралевидной траектории. Вихревая камера представляет собой кольцевой канал с двумя тангенциальными прорезями, который соединяет каналы подачи компонентов с основным каналом, ось которого совпадает с осью ствола. Для стабилизации по длине переходных процессов в момент инициирования на выходе из основного канала допускается расположить острый выступ, выполняющий роль генератора поперечных детонационных волн.

В отличие от смесителя ранней конструкции, в данном устройстве конструктивно был достигнут, более чем в два раза, меньший объем ($\sim 21 \text{ см}^3$) смесительной камеры при уменьшенных габаритных размерах самого изделия. При этом данная конструкция практически не требует обслуживания и не подвержена эрозионному и механическому износу. Таким образом обеспечивается хорошее смешение компонент взрывчатой смеси. Изометрическое изображение проточных каналов смесителя камеры зажигания показано на рис. 2.2.3.

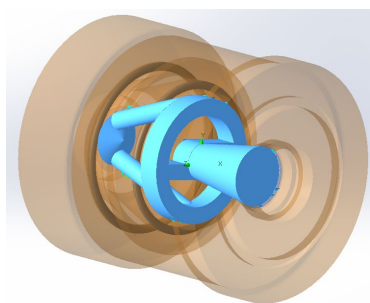


Рис. 2.2.3. Изометрическое изображение проточных каналов смесителя камеры зажигания

Траектория движения газа в смесителе ИГДА представлено на рис. 2.2.4.

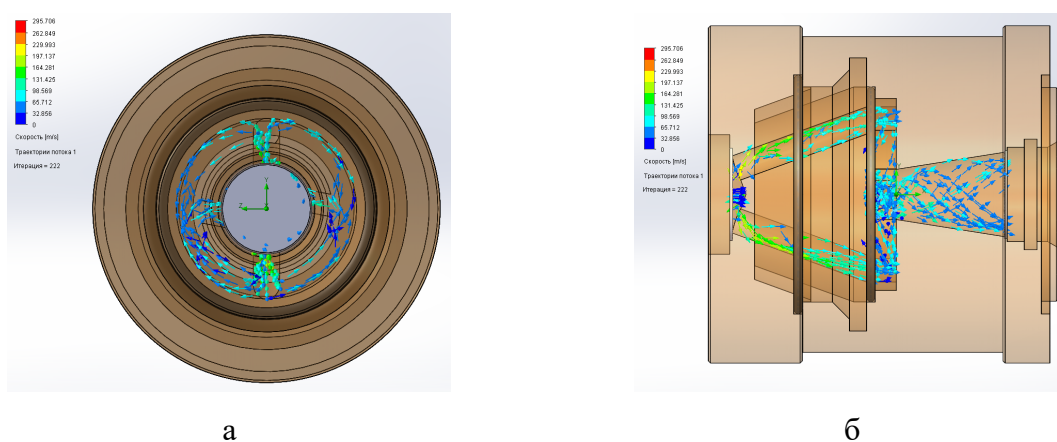


Рис. 2.2.4. Визуализация траектории движения газа в смесителе ИГДА: а – вид перпендикулярный оси ствола, б – вид параллельный оси ствола.

Как было отмечено выше, объем пневматических магистралей, соединяющих между собой газораспределитель и камеру смешения зажигания называют демпферным. Свое название он получил благодаря своему функциональному назначению. После подачи компонентов ВС в ствол, перед ее иницированием, необходимо заполнить подводящие магистрали инертным газом во избежание протекания процесса термического разложения газообразного углеводородного топлива, а в случае подачи топлива и окислителя по одному каналу - для предотвращения реакции между окислителем и горючим вне объема ствола. Для этого осуществляют продувку магистралей азотом, воздухом или другим инертным газом. Таким образом, в процессе иницирования ВС, даже при неплотном прилегании ствольного клапана к седлу, детонационная волна будет затухать и вырождаться в ударную затухающую волну по мере распространения в инертной среде, не оказывая существенного влияния на исполнительные механизмы детонационной установки. Стоит отметить, что для подачи топлива и окислителя в камеру сгорания, с целью повышения безопасности процесса, используется несколько каналов, каждый из которых предназначен для подачи только одного из составляющих компонентов смеси. Упомянутый выше ствольный клапан конструктивно представляет собой двухседельный клапан. В полностью закрытом состоянии (рис. 2.2.5 (а)), клапан отделяет объем ствола от объема подводящих магистралей и осуществляет сброс продувочного газа в окружающую атмосферу через специальные отверстия. В положении напуска в ствол газовых компонент ВС клапан открыт (рис. 2.2.5 (б)) и подача газа осуществляется только через основной канал подачи, а продувочная камера с отверстиями закрывается специальным обратным седлом с резиновым уплотнением. Визуализация подачи газовых компонент в ствол, а также продувка демпферного объема показана на рис. 2.2.5.

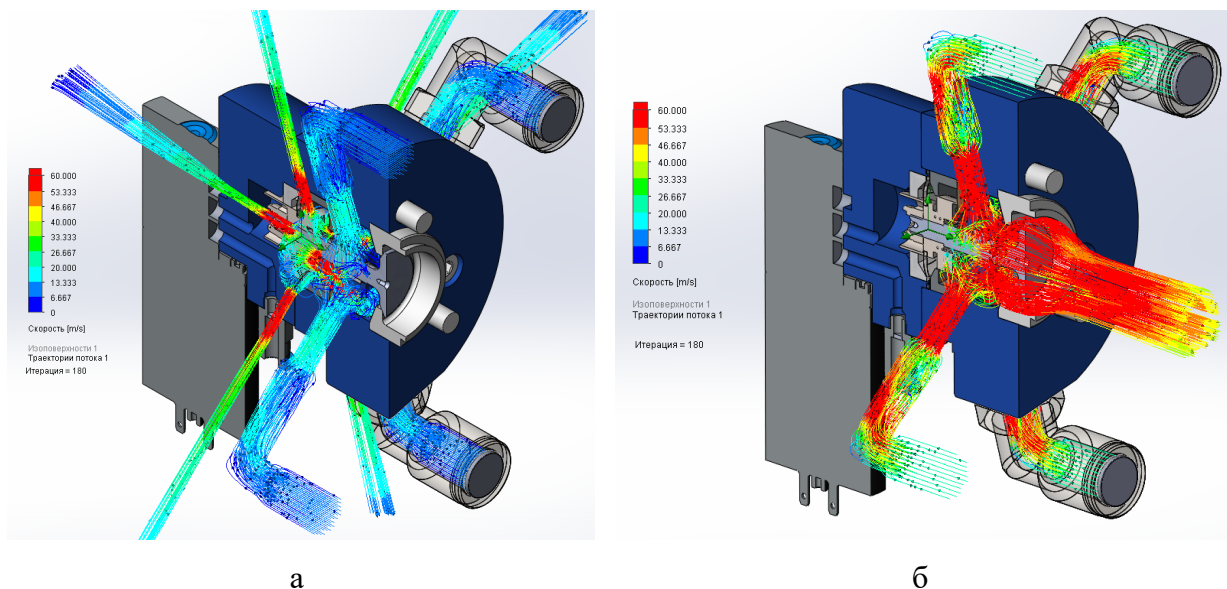


Рис. 2.2.5. Визуализация подачи газа в ствольный клапан: а – при продувке демпферного объема (ствольный клапан закрыт), б – при подаче компонентов ВС в ствол (ствольный клапан открыт).

2.3. Системы управления и инициирования

Важной частью работы установки является правильная последовательность работы исполнительных устройств, отвечающих за формирование взрывчатой смеси, подачу порошка и инициирование процесса детонации. Данная последовательность работы описывается при помощи программы-циклограммы одного выстрела. В данном программном блоке формируются временные интервалы работы каждого исполнительного элемента установки в заданной временной развертке. Наиболее простейший вариант цикла работы установки, с точки зрения последовательности работы исполнительных устройств, изображен на рис. 2.3.1, где представлено диалоговое окно программы-циклограммы для единичного выстрела промышленного комплекса детонационного напыления CCDS2000. При таком варианте осуществляется одновременная подача топлива и окислителя в равных временных интервалах. Значение кислород/углеродного баланса при этом составляет 1.07. В данном случае, геометрия ствола соответствовала общей длине 1000 мм, с диаметром ствола 20 мм. Длина дульной части (ДЧС) была равна 350 мм, а длина казенной части ствола (КЧС) 650 мм соответственно.

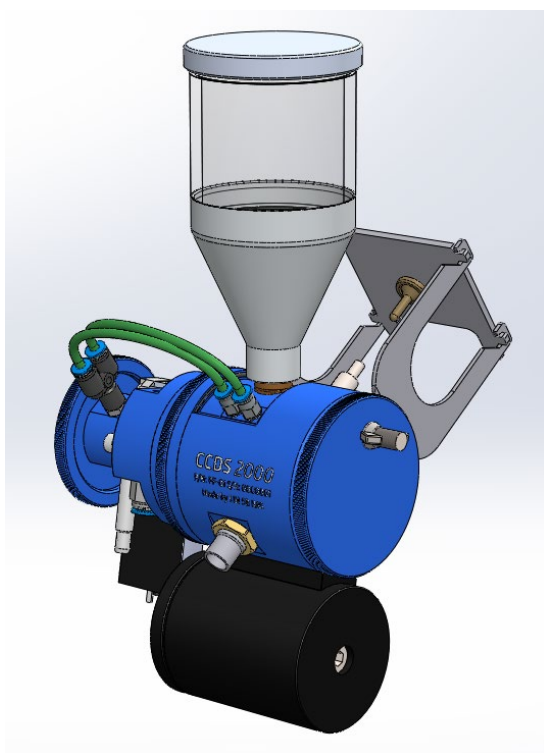
Программа Spot		Технология без имени			Ресурс: 453337
Имена циклограмм : 1→20_650i		2→пустая	3→пустая	4→пустая	5→пустая
G→параметры пушки		A→газы	S→сервис	K→клавиши	
Клапана	Парам.	Циклограмма в технологии (номер 1)			
1-Ствол	Инверс.	50-----80			
2-Ацетилен	2.0	2-----50			
3-Ацетилен	2.0	2-----50			
4-Кислород	2.1	2-----50			
5-Кислород	2.1	2-----50			
6-Азот	2.2	50-----195			
7-Азот	2.2	50-----195			
8-Дозатор1					
9-Дозатор2					
Искра	*****	60			
0.K.		1----- Длительность циклограммы -----200			
КЧС (L/D)	650/20 mm	Объем ствола, см ³	335	Заполнение	74 %
ДЧС (L/D)	350/20 mm	Объем демфера, см ³	25	Продувка	104 %
Заполнение до дозатора		67 %		О/С	1.070
F2→сохранить		F5→включить	F8→выключить	F9→локальное меню	ESC→выход

Рис. 2.3.1. Программа-циклограмма одного выстрела на установке CCDS2000.

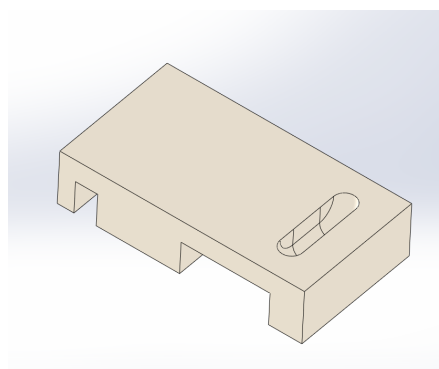
Компоненты смеси, продувочный газ и дозаторные устройства объединены в блоке «Клапана». Каждой компоненте соответствует порядковый номер электромагнитного клапана. Цифрами, расположенными в столбце справа напротив каждой компоненты ВС обозначаются размеры жиклеров. В данном примере подача ВС осуществляется при помощи четырех клапанов, а диаметр жиклеров для ацетилена равен 2.0 мм, для кислорода равен 2.1 мм соответственно. Справа от данного столбца расположено основное окно, где задаются интервалы включения и выключения электромагнитных клапанов, подающих компоненты взрывчатой смеси в ствол. В данном случае, подача ВС осуществляется при помощи четырех клапанов с временным интервалом от 2 до 50 мс.

Инициирование смеси выполняется путем подачи электрического сигнала от управляющего компьютера на блок поджигателя, а время инициирования (на 60-й мс) задается во временном диапазоне, когда ствольный клапан находится в закрытом состоянии (с 50 до 80 мс). После каждого выстрела в объем ствола импульсно подается порция инертного газа, объем которой также, как и в случае со взрывчатой смесью, задается временным интервалом в циклограмме единичного выстрела (с 50 по 195 мс).

Для подачи порошкового материала в объем ствола наполненного ВС используется специальное дозирующее устройство, общий вид которого изображен на рис. 2.3.2 (а).



а



б

Рис. 2.3.2. Устройство для подачи порошка в ствол установки CCDS2000: *а* – общий вид устройства, *б* – сменная пластина – челнок для дозированной подачи порошка в ствол.

В отличие от первых вариантов установок для ДН с осевой подачей порошка через специальный инжектор, современные аппараты имеют возможность импульсной подачи порошкового материала, при этом расположить дозатор можно на любом расстоянии от дульного среза, варьируя длины казенной и дульной частей. Подача порошка в ствол производится через радиально расположенное отверстие. Время и момент подачи также задается в циклограмме соответствующими временными интервалами. Масса вбрасываемого порошка (по аналогии с жиклерами для газов) регулируется при помощи специальных сменных пластин (рис. 2.3.2 (б)) с выполненными в них углублениями-лунками определенной ширины и глубины.

Для возбуждения детонации в установке детонационного напыления применяется система импульсного зажигания на силовых транзисторах с энергией около 30 мДж, использование которой достаточно для прямого (без перехода горения в детонацию) возбуждения детонации при содержании кислорода во взрывчатой смеси $\geq 23\%$ ($k = 0.3$). Схема зажигания представлена на рис. 2.3.3.

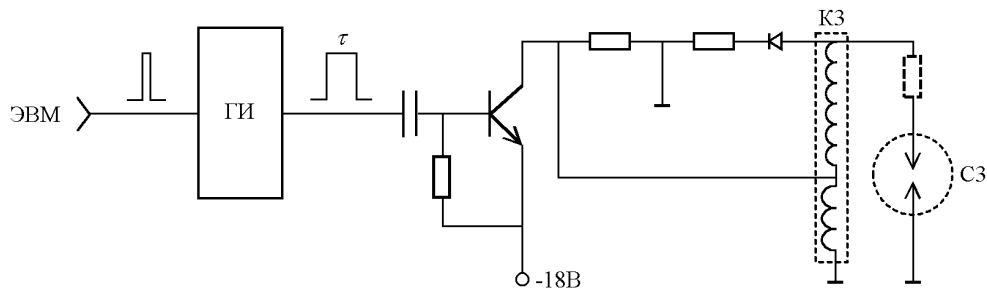


Рис. 2.3.3. Схема электронного импульсного зажигания установки ССДС2000 [142].

Несмотря на то, что в данной системе существует возможность увеличения длительности импульса накачки τ от 2 до 6 мс, что расширяет диапазон применения прямого инициирования, в пп. 3.1.2 настоящей работы будет показано, что при $k < 0.3$ энергии прямого инициирования недостаточно для устойчивого инициирования детонации без участка ПГД. В связи с этим, в данных экспериментах при $k < 0.3$ детонация возбуждалась специальным зарядом-бустером, объем которого увеличивался по мере уменьшения содержания кислорода в исследуемой смеси. Таким образом в стволе формировался продольно стратифицированный заряд из основной смеси и легкодетонирующего заряда-бустера.

Если изучение возможности применения различных топлив, а также топливных композиций для напыления различных порошковых материалов изучалась практически сразу с момента появления способа ДН, то исследования в области смесеобразования в установках ДН не получили широкого изучения и систематизации ввиду уникальности конструкции каждого из образцов установки для ДН. В имеющейся литературе, где исследователями изучается возможность применения того или иного вида топлива для напыления какого-либо порошкового материала, зачастую указывается только состав исходной взрывчатой смеси, и в лучшем случае, приводятся сведения о количестве смеси, подаваемой в ствол за один цикл. Однако, исходя из большого опыта экспериментальной работы, применительно к установке ДН ССДС2000, практически каждый режим напыления богат уникальными особенностями в смесеобразовании, и зачастую, для достижения хорошего результата по свойствам получаемого покрытия приходится прибегать к усложненной схеме подачи ВС в ствол, которая заключается в ранжировании состава компонентов вдоль оси канала ствола. В таком случае заряд ВС, по сути, можно рассматривать как несколько отдельных объемов с разной энергетикой, т.е. заряд является стратифицированным вдоль оси ствола. Для такого усложненного формирования ВС в

сравнении с упрощенным вариантом, который описан выше, может быть несколько причин. Рассмотрим каждую из них по порядку важности.

Как отмечено выше, с точки зрения обеспечения безопасности процесса, установка CCDS2000 имеет возможность продувки демпферного объема в окружающий объем при помощи порции инертного газа (воздухом, азотом или аргоном) при полностью закрытом ствольном клапане в момент инициирования ВС. При этом вблизи самого клапана внутри ствола во избежания термических и динамических нагрузок на механизм также необходимо создать слой из инертного газа, который можно рассматривать как пневматический демпфер. В практике детонационного напыления заполнение области ствола вблизи ствольного клапана инертным газом называется отдувом. Основная задача отдува сводится, в первую очередь, к термической защите ствольного клапана, у которого рабочая температура стержня при продолжительной работе установки может варьироваться от 100 - 250 °С. Если при продолжительной работе установки без использования отдува область вблизи клапана будет всегда заполнена компонентами ВС, то материал клапана (сталь, титан) способен интенсивно окисляться и разрушаться, вплоть до полного проплавления. Теплообмен клапана происходит через контактную поверхность седла, площадь которой составляет приблизительно 60 мм², что приблизительно в 6 раз меньше, площади его торцевой поверхности, на которую приходится основной тепловой поток от ПД. Охлаждение клапана осуществляется при подаче ВС и продувке ствола после выстрела, и обеспечивается в первую очередь временной разностью между самим процессом детонации (2 - 4 мкс) и заполнением и продувкой ствола (от 50 до 250 мс). Таким образом, камера зажигания ввиду особенности конструкции установки всегда остается «завоздушенной» вблизи механического клапана напуска ВС, а объем инертного газа, который подается в ствол для формирования демпфера, варьируется от 5 до 15 см³. Максимально допустимое значение объема инертного газа при отдуве ограничивается расположением свечи зажигания относительно ствольного клапана. В камерах смещения-зажигания последней ревизии это значение равно 10 см³, а в камерах устаревшей конструкции 25 см³ соответственно. Отдув является одной из модификаций процесса продувки демпферного объема, и в экспериментальных работах обычно не применяется, ввиду низкой интенсивности теплового потока на торцевую поверхность ствольного клапана.

Другой особенностью работы установки является процесс напуска ВС в ствол. Существует большое разнообразие систем газопитания, которые отличаются между собой порядком расположения основных компонентов пневматической системы и, как правило, количеством каналов для подачи компонентов ВС в ствол. Наиболее оптимальной системой подачи является такая система, у которой каждая компонента подается по отдельному

каналу, что исключает перемешивание компонентов ВС до входа в камеру смешения зажигания. Это в свою очередь благоприятно сказывается на безопасности процесса. Как было показано в пп. 2.1, каждый газ имеет свой собственный молекулярный вес и при одинаковых условиях напуска (давление, температура) имеет собственную расходную характеристику, которая влияет на объем подаваемой компоненты в единицу времени. Варьирование величины объемного расхода возможно путем изменения проходного сечения ограничивающего жиклера. В некоторых установках величину объемного расхода можно изменять путем увеличения/уменьшения давления подачи газов. Как правило, отверстия в жиклерах выполняются при помощи сверл различного диаметра. Из-за того, что шаг между диаметром каждого сверла зачастую равен 0.1 мм, то изготовить жиклеры для формирования, допустим, смеси точного эквимолярного состава достаточно затруднительно. При этом в процессе изготовления диаметр отверстия получается в положительном допуске и имеет отклонение от номинального размера от 0.02 до 0.05 мм. Исходя из вышеперечисленного следует, что при напуске ВС жиклерами с одинаковым поперечным сечением отверстия S , всегда будет наблюдаться небольшой избыток топливной компоненты, например, в случае с ацетиленом, у которого расходный коэффициент K равен 0.3393 против 0.3186 у кислорода. Также в большинстве случаев из-за особенностей конструкции смесительных камер, вблизи источника зажигания образуются зоны с недостаточно перемешанными компонентами. И, если, в случае переизбытка окислителя, это никак не влияет на процесс поджига смеси, то в случае переизбытка топлива вблизи источника зажигания, в процессе работы установки по истечению определенного количества циклов могут наблюдаться срывы или вовсе отсутствие детонации. Это объясняется частичной конденсацией углерода из продуктов детонации, который в свою очередь осаждается на электродах свечи зажигания и препятствует электрическому пробую. Для предотвращения данной особенности напуска ВС в ствол по заданной программе циклограмме в момент окончания подачи основного заряда ВС подается небольшое количество (4 - 8 см³) чистого окислителя. Этот небольшой объем окислителя смешивается с основным объемом ВС вблизи источника зажигания, что впоследствии гарантирует отсутствие процесса конденсации углерода на электродах свечи зажигания. Данный объем окислителя подбирается экспериментально, и может отличаться в зависимости от конфигурации ствола установки детонационного напыления, а также состава взрывчатой смеси. Особенно актуальной данная возможность «окислять» заряд вблизи источника зажигания становится при напылении различных карбид-содержащих порошковых материалов, для которых, зачастую, концентрация компонентов ВС имеет пограничный околоэквимолярный состав с уклоном в сторону увеличения топливной

компоненты, например, удовлетворяющего соотношению $O/C = 0.95$. Забегая вперед можно сказать, что особенно актуальной возможностью «окислить» заряд вблизи источника зажигания с последующим отдувом ВС от ствольного клапана была обнаружена в экспериментах по напылению покрытий из чистого вольфрама.

Применительно к установке детонационного напыления CCDS2000, в которой для создания заряда взрывчатой смеси используется специальное программное обеспечение и промышленный контроллер электромагнитных клапанов, организация таких особенностей формирования ВС не выглядит сложной. Для примера на рис. 2.3.4 представлена циклограмма одного выстрела для режима напыления карбида вольфрама WC12Co88 по усовершенствованной технологии «Super D-Gun».

Программа Spot		Технология без имени			Ресурс: 453337
Имена циклограмм : 1*20_650i		2*пустая	3*пустая	4*пустая	5*пустая
G→параметры пушки		A→газы	S→сервис	K→клавиши	
Клапана	Парам.	Циклограмма в технологии (номер 1)			
1-Ствол	Инверс.	120----150			
2-Ацетилен	2.1	5-----80			
3-Пропан	1.3	5-----64			
4-Кислород	1.7	5-----82			
5-Кислород	1.9	5-----82			
6-Азот	2.2	115-----248			
7-Азот	2.2	115-----248			
8-Дозатор1		90----120			
9-Дозатор2					
Искра	*****	1-----Длительность циклограммы-----250			
O.K.					
КЧС (L/D)	650/26 mm	Объем ствола, см ³	492	Заполнение	56 %
ДЧС (L/D)	400/20 mm	Объем демпфера, см ³	25	Продувка	60 %
Заполнение до дозатора	74 %			O/C	1.001

Рис. 2.3.4. Циклограмма напыления порошка WC12Co88.

В данной циклограмме реализованы отдув и разбавление кислородом зоны вблизи источника зажигания. Отдув выполняется азотом в течении 5 мс ($\sim 15 \text{ см}^3$), который подается через 6 и 7 клапан и соответствует временному интервалу с 115 по 120 мс. Добавление небольшого количества окислителя выполняется при помощи открытия 4 и 5 клапанов во временном интервале с 80 по 82 мс, и составляет приблизительно 3.9 см^3 .

Из рисунка 2.3.4 можно заметить, что топливный клапан 3, который отвечает за подачу пропана, в данном режиме выполняющую роль ингибитора для ацетилен-кислородной смеси, закрывается несколько раньше, чем 2, 4 и 5 клапана. Это можно объяснить следующей особенностью ИГДА для ДН - необходимостью «форсировать» основной заряд ВС более активной смесью, в данном варианте состоящей из чистого

ацетилена. К «форсированию» или, если сказать более развернуто, инициированию при помощи бустерного заряда прибегают тогда, когда основной заряд ВС плохо детонирует от основного источника зажигания. Плохое инициирование приводит к возникновению переходных процессов горения и детонации в камере смешения-зажигания, и как следствие приводит к нестабильности режима напыления и свойствам получаемого покрытия.

Так же, как и в экспериментах по изучению детонационных свойств различных ВС, бустерные заряды являются основным инструментом для построения режимов напыления и в технологии ДН.

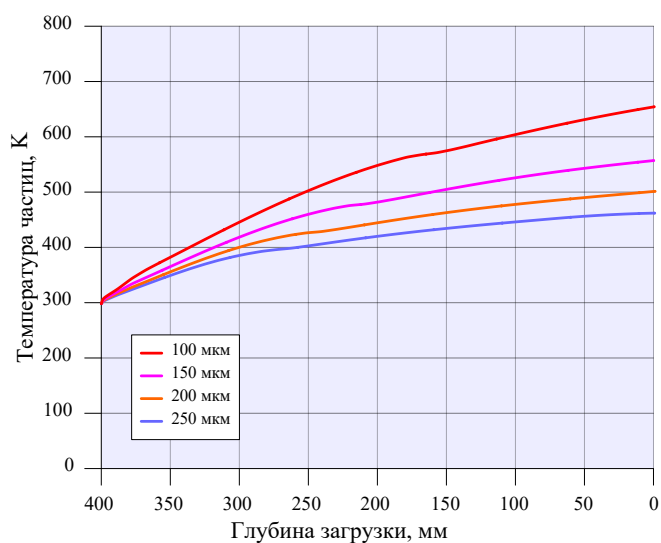
Однако существуют режимы напыления, для которых бустерные заряды вовсе не требуются, например для напыления порошка оксида алюминия Al_2O_3 . Для керамических покрытий в основном характерен режим напыления на ацетилен-кислородной ВС стехиометрического состава и выше.

В некоторых случаях бустерные заряды используются не только с целью интенсификации процесса детонации, но и становятся полноценными зарядами, занимающими значительный объем ствола, участвуя в разогреве и разгоне частиц порошка. В качестве такого примера можно привести режим предварительной подготовки поверхности подложки методом детонационной пескоструйной обработки при помощи крупных ($d = 100 - 250$ мкм) сферических частиц кварцевого стекла. Циклограмма одного выстрела представлена на рис. 2.3.5.

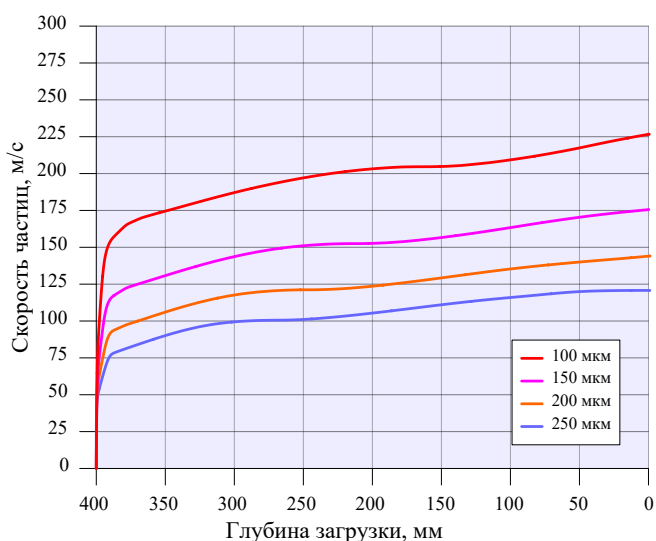
Программа Spot		Технология без имени				Ресурс: 453337
Имена циклограмм : 1*20_650i		2*пустая	3*пустая	4*пустая	5*пустая	
G→параметры пушки		A→газы	S→сервис	K→клавиши		
Клапана	Парам.	Циклограмма в технологии (номер 1)				
1-Ствол	Инверс.					193---223
2-Ацетилен	2.0	65-----105				
3-Пропан	2.0					
4-Кислород	2.1	65-----108				
5-Кислород	2.1					
6-Азот	2.2	2-----90		188-----268		
7-Азот	2.2	2-----90		188-----268		
8-Дозатор1		108-----188				
9-Дозатор2						
Искра	*****	1-----				Длительность циклограммы -----300
0.К.						
КЧС (L/D)	650/26 mm	Объем	ствола, см ³	492	Заполнение	38 %
ДЧС (L/D)	400/20 mm	Объем	демпфера, см ³	25	Продувка	27 %
Заполнение до дозатора	74 %				0/С	1.070
F2→сохранить F5→включить F8→выключить F9→локальное меню ESC→выход						

Рис. 2.3.5. Циклограмма подготовки поверхности при помощи пескоструйной обработки.

Из рис. 2.3.5 видно, что в начале ствол заполняется инертным газом азотом и с 65 мс вместе с ним в ствол начинает поступать эквимольная ацетилен-кислородная смесь. На 90-й мс подача азота прекращается и ствол заполняется чистой ацетилен-кислородной смесью в течении еще 15 мс. В конце цикла заполнения смесь разбавляется кислородом еще 3 мс. Если оценить объем ацетилен-кислородной смеси, поступивший в ствол, то получится, что он составляет 38 % от общего объема ВС. При этом, в данном случае он выполняет роль ускорителя частиц, а порция азота не допускает их нагрева выше температуры плавления, что подтверждается расчетом, выполненном при помощи программного кода ЛН (рис. 2.3.6).



а



б

Рис. 2.3.6. Результаты расчета скорости и температуры частиц кварцевого стекла: (а) – температура частиц, (б) – скорость частиц.

Из рисунка 2.3.6 (а) видно, что частицы порошка вылетают из ствола со скоростью от 125 м/с до 225 м/с, при этом температура самых мелких частиц не превышает 700 К (рис. 2.3.6. (б)).

Нужно отметить, что такое построение циклограммы, в отличие от заполнения ствола полностью однородной смесью, например сильно разбавленной азотом, позволяет достаточно точно варьировать параметры процесса дробеструйной обработки поверхности. При необходимости, допустим, уменьшение/увеличение размера фракции частиц с целью получения более тонкого/грубого профиля шероховатости поверхности, режим дробеструйной обработки легко корректируется уменьшением/увеличением бустерного заряда, что позволяет достаточно точно выдерживать параметры скорости и температуры частиц, сталкивающихся с поверхностью подложки, при этом не прибегая к изменению состава исходной взрывчатой смеси. Изменение скорости столкновения частиц с поверхностью обрабатываемой детали также влияет и на величину остаточных напряжений в приповерхностном слое. Как следствие, вариация объема бустера позволяет задавать желаемый уровень остаточных напряжений в приповерхностном слое, которые достаточно просто определяются по методике, описанной в [186].

Таким образом, вместе с возможностью импульсной дозированной подачи дробеструйного материала в ствол установки и возможности формирования продольно стратифицированных зарядов в канале ствола при этом, оперируя лишь объемами заряда-бустера и инертного заряда, можно достаточно точно влиять на широкий спектр параметров дробеструйной обработки, чего невозможно добиться при помощи ручного традиционного способа дробеструйной обработки при помощи пескоструйного аппарата.

Все выше сказанное говорит о том, что при напылении какого-либо порошкового материала оператору или исследователю приходится иметь дело с множеством параметров процесса ДН и знать особенности влияния на процесс напыления каждого из них. Если попытаться подвести некоторый итог для данного параграфа, то можно сказать, что к основным параметрам, которые вносят существенный вклад в построение режима напыления относятся: общая длина ствола, состав взрывчатой смеси, процент заполнения ствола взрывчатой смесью, глубина загрузки порошка, вид топлива и окислителя, порция вводимого в ствол порошкового материала. Наибольшее влияние на процесс, очевидно, оказывает выбор состава ВС, ее объем и концентрационное соотношение входящих в нее компонентов.

ВЫВОДЫ

В данной главе были кратко рассмотрены основные элементы конструкции и принцип действия ИГДА с проточной подачей компонентов взрывчатой смеси на примере установки детонационного напыления CCDS2000, которая как будет показано в последующем изложении основных результатов данного исследования, была основным инструментом при изучении стратифицированных зарядов в канале ствола. В частности, были описаны основные особенности системы управления газодетонационным аппаратом с компьютеризированным управлением, а на примере нескольких технологий напыления и предварительной обработки поверхностей показаны основные преимущества системы управления, основанной на базе промышленного логического компьютера.

Стоит отметить, что рассмотрение систем установки было выполнено с определенными упрощениями, так как в данной работе упор сделан в сторону изучения процесса детонации стратифицированного заряда и его потенциального применения в технологии ДН с целью ее оптимизации.

ГЛАВА 3. СТРАТИФИЦИРОВАННЫЙ ЗАРЯД ВЗРЫВЧАТОЙ СМЕСИ В ИГДА

Современная концепция работы системы управления импульсного газодетонационного аппарата позволяет формировать в стволе установки заряд взрывчатой смеси как одного состава, так и заряд взрывчатой смеси, состоящий из нескольких зарядов с различными детонационными свойствами. Общий объем взрывчатой смеси, заполняющий рабочий объем ствола, в данном случае формируется в виде слоев с различной протяженностью вдоль оси канала ствола – стратов, с характерной границей между собой, которая в первом приближении может считаться плоской, нормаль которой параллельна оси ствола. В данном случае заряд можно называть продольно стратифицированным. Во втором приближении, ввиду определенных особенностей движения газа по каналу ствола, граница между стратами представляется в виде градиентного слоя, в котором концентрация компонентов от первого (бустерного) заряда взрывчатой смеси плавно меняется до концентрации компонентов во втором (основном) заряде взрывчатой смеси. Существуют математические модели, описывающие процесс перехода детонационной волны в ударную волну [202] в стратифицированном заряде, а также при переходе детонационной волны от одной взрывчатой смеси к другой [201]. При этом учитывается размытие границ между стратами. Также в работе [201] выполнена оценка влияния протяженности границы размытия на процесс формирования пересжатой детонационной волны. Однако, экспериментального исследования данных особенностей процесса детонации в стратифицированном заряде не выполнялось.

Как правило, в технологии ДН формирование нескольких зарядов внутри ствола объясняется необходимостью интенсификации процесса детонации в основном заряде взрывчатой смеси, в котором, зачастую, возбуждение детонации при помощи искрового разряда происходит либо через неконтролируемый участок перехода горения в детонацию, либо не происходит вовсе. Стоит отметить, что данного недостатка лишены взрывчатые смеси на основе чистого ацетилена в диапазоне концентраций окислителя от эквимольной до стехиометрической. Однако, без разбавления ацетиленовые взрывчатые смеси применяются в технологии ДН разве что при получении покрытий из различных оксидов, тогда как для остального большинства порошковых материалов смесь все же необходимо разбавлять.

Формирование взрывчатой смеси с небольшим по объему зарядом-бустером вблизи источника искрового разряда для возбуждения детонации в разбавленной ацетилен-кислородной взрывчатой смеси применялся и применяется по сей день на установке детонационного напыления CCDS2000 практически во всех технологиях напыления

наиболее востребованных порошковых материалов. Однако ввиду того, что какой-либо систематизации накопленных знаний в области применения стратифицированных зарядов не выполнялось, данная глава посвящается изучению формирования стратифицированного заряда в ИГДА с проточной подачей компонентов взрывчатой смеси с современной системой управления процессом детонации на примере комплекса детонационного напыления CCDS2000.

В данной главе представлены результаты экспериментального исследования характеристик стратифицированных зарядов внутри ствола ИГДА, полученные при помощи разработанных экспериментальных методик, позволяющих определить наиболее важные параметры стратифицированной смеси с точки зрения инициирования процесса детонации – зоны смешения или размытия зарядов, а также минимальный объем заряда-бустера, необходимого для прямого инициирования детонации в основном заряде взрывчатой смеси. На примере модельных расчетов в программном пакете «ЛН» показано сравнение традиционного способа формирования взрывчатой смеси внутри ствола с модифицированным за счет стратификации способом для частиц порошка на основе карбида вольфрама и карбида хрома.

3.1. Граница между стратами заряда

Для верного представления протекающих процессов в процессе инициирования детонации в основной взрывчатой смеси при помощи заряда-бустера ниже будет рассмотрен процесс формирования стратифицированного заряда внутри ствола ИГДА и выполнена оценка энергии бустерного заряда, необходимого для возбуждения детонации в основной труднодетонирующей взрывчатой смеси.

3.1.1. Возбуждение детонации с применением зарядов-бустеров: зона размытия и верификация расходных коэффициентов газов

Энергия бустерного заряда зависит от состава компонентов ВС, их концентрационного соотношения и объема, который заполняет часть ствола установки. Наиболее подходящей смесью для «бустеризации» является легкодетонирующая эквимольная ацетиленокислородная смесь ввиду высокой энергии, выделяющейся в процессе детонации. Расчет энергосодержания процесса не является сложной задачей, если при этом знать точный объем подаваемого заряда в ствол. Выше было показано, что для определения суммарного объема смеси, подаваемой в ствол, используются расходные

коэффициенты (таблица 2.1.1) индивидуальные для каждого газа. Для проверки точности заданных расходных характеристик компонентов смеси и объема ВС подаваемого в ствол ИГДА была разработана экспериментальная методика, основанная на обратном поджиге смеси – свеча зажигания устанавливается вблизи дульного среза ствола ИГДА, а детонация распространяется в направлении закрытого конца ствола. Принципиальная схема экспериментальной установки представлена на рис. 3.1.1.

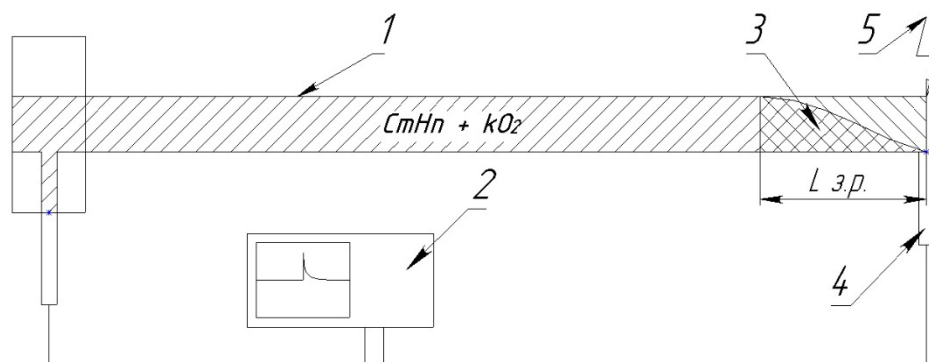


Рис. 3.1.1. Схема эксперимента с обратным инициированием смеси: 1 – ствол ИГДА, 2 – осциллограф, 3 – зона размытия, 4 – пьезодатчики давления, 5 – свеча зажигания.

По мере заполнения ствола ИГДА l взрывчатой смесью от выстрела к выстрелу при достижении определенного значения заполнения, инициирование происходит в момент, когда взрывчатая смесь находится вблизи электрического разряда на электродах свечи зажигания 2. Зная точный объем ВС подаваемый в ствол в единицу времени (объемный расход) и общее время, за которое происходит заполнение, легко определить объем взрывчатой смеси. На практике процесс заполнения ствола взрывчатой смесью обладает такой особенностью как размытие вблизи границы с вытесняемым газом. При этом зона размытия 3 имеет конечный объем, который зависит, в первую очередь, от конструктивных особенностей системы газопитания ИГДА. Учтем, что при заполнении в условиях атмосферного давления подаваемая смесь всегда вытесняет из заполняемого объема инертный газ. Учитывая время формирования заряда для одного цикла выстрела, которое составляет величину порядка ста миллисекунд, достаточно просто показать, что влиянием диффузионного перемешивания между двумя газами можно пренебречь. Известно, что время диффузионного выравнивания τ при нормальных условиях зависит от коэффициента диффузии D_{dif} и размера области среды, в которой концентрации различны. Характеристическим размером для ствола ИГДА удобно считать его калибр d . Зная значения этих величин, комбинация, соответствующая времени диффузионного

выравнивания, выглядит как соотношение d^2 / D_{dif} . При этом для большинства газов коэффициент диффузии D_{dif} составляет величину порядка $2 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$. Исходя из этого, легко определить время диффузионного выравнивания, которое в случае калибра ствола равного 26 мм составляет величину равную 34 секундам. Различие времени заполнения и времени диффузионного выравнивания, равное трем порядкам, позволяет пренебречь влиянием диффузии.

В эксперименте с обратным поджигом длина (объем) зоны размытия определяется путем порционной подачи в ствол ИГДА ВС и дальнейшим иницированием детонационного процесса вблизи открытого конца ствола. На первом этапе, по мере увеличения порции подаваемой ВС, при достаточной величине напускаемого объема происходит поджиг смеси и регистрируется время прохождения детонационной волны от открытого конца к закрытому при помощи осциллографа 4, который регистрирует сигналы от пьезодатчиков давления 5, один из которых установлен напротив электрода свечи зажигания, а другой в камере смешения-зажигания. Точность установки датчиков составляет ± 1 мм. Регистрируемое время условно обозначается как время поджига t_n , мкс. Также регистрируется временной интервал открытия/закрытия электромагнитных клапанов, который задается в программе-циклограмме для выбранных компонентов смеси. После определения времени поджига, что соответствует передней границе зоны размытия, свеча зажигания переустанавливается в камеру смешения-зажигания и иницирование производится по обычной схеме – от закрытого конца к открытому. На втором этапе ствол ИГДА заполняется ВС таким образом, чтобы объем подаваемой смеси в ствол был в полтора раза больше объема ствола, что позволяет определить скорость детонации в неразбавленной взрывчатой смеси в полностью заполненном объеме ствола. Стоит отметить, что под объемом ствола подразумевается сумма объема самого ствола и камеры смешения-зажигания. На третьем этапе ствол установки заполняется ВС порционно, при этом начальный объем смеси равен объему, который соответствовал регистрации времени обратного поджига t_n . Увеличивая объем ВС от выстрела к выстрелу и регистрируя время прохождения детонационной волны по каналу ствола, достигается выравнивание времени прохождения волны со временем прохождения детонационной волны при перезаполнении ствола, что соответствует задней границе зоны размытия. Зная величину временного интервала включения и выключения электромагнитных клапанов и суммарный объемный расход смеси, определяется длина зоны размытия. График зависимости длины области размытия L_p от времени t представляющей собой разницу времени прохождения детонационной волны при перезаполнении ствола и при текущем заполнении ствола изображен на рис. 3.1.2. Нулевая точка по оси абсцисс соответствует задней границе зоны

размытия, тогда как передняя граница отмечена крайними точками в положительном направлении оси абсцисс.

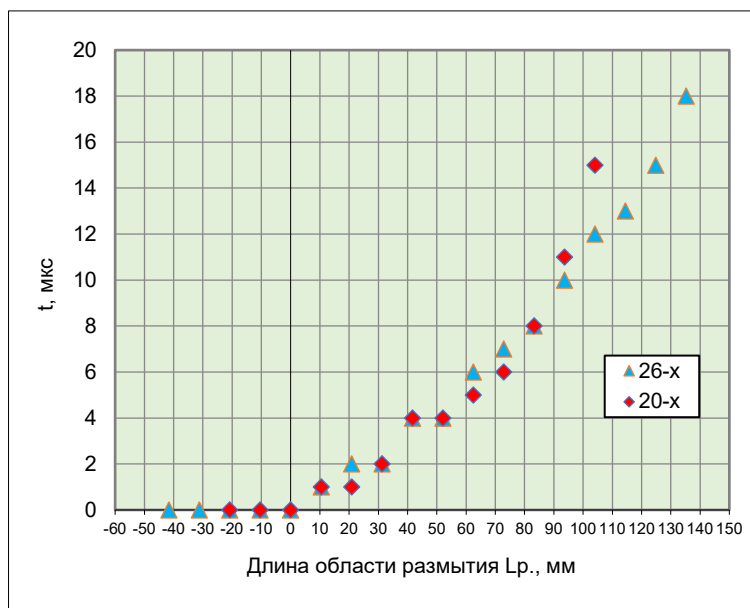


Рис. 3.1.2. Зависимость величины области размытия от величины t .

Как можно заметить в эксперименте использовались несколько стволов с различным диаметром – 20 мм и 26 мм соответственно. При этом длина каждого ствола составляла 1135 мм. Из графиков видно, что длина области размытия несущественно увеличивается в зависимости от внутреннего диаметра ствола и для ствола с внутренним диаметром 20 мм составляет 104 мм (32 см^3), а для ствола диаметром 26 мм составляет 134 мм (71 см^3) соответственно. Относительно длины ствола зона размытия составляет 9.2 % и 11.8 %.

Несущественным оказалось также и влияние длины ствола на протяженность размытия. Эксперименты, выполненные при различных длинах ствола – 420, 650 и 1135 мм, показали, что с увеличением длины ствола, зона размытия практически не изменяется, как для ствола калибром 26 мм, так и для ствола калибром 20 мм. Отсюда следует вывод о том, что зона размытия между двумя стратами, будь это страты взрывчатой смеси или граница между ВС и инертным газом зависит только от объема смесителя камеры смешения-зажигания. При этом, как было показано в главе 2 настоящей работы, разработанная камера смешения-зажигания имеет объем смесителя равный 24 см^3 в случае использования ствола калибром 26 мм, что составляет ~ 2 калибра ствола, и 21 см^3 в случае использования ствола калибром 20 мм, что составляет ~ 4 калибра ствола. Меньший объем смесителя для калибра 20 мм объясняет меньшую величину зоны размытия для данного калибра ствола. На рис.

3.1.3 представлены экспериментальные данные по изменению зоны размытия для стволов с внутренним диаметром 20 и 26 мм при увеличении длины ствола с 420 мм до 1135 мм.

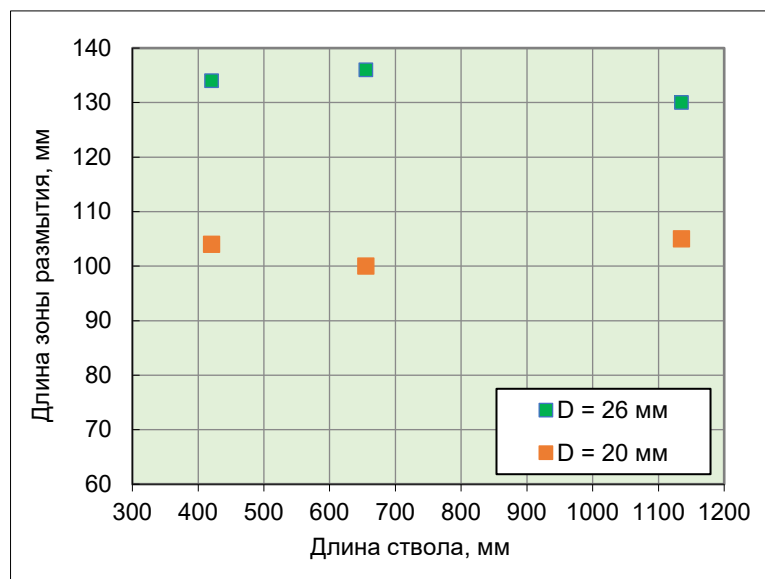


Рис. 3.1.3. Изменение длины зоны размытия в зависимости от увеличения длины ствола ИГДА калибром 20 мм и 26 мм.

Исследуемый диапазон длин и диаметров ствола обоснован применением подобной геометрии в технологии детонационного напыления для большинства порошковых материалов.

Данный эксперимент также позволяет косвенно проверить правильность задаваемых расходных коэффициентов компонент ВС, которые программируются в управляющем компьютере и служат для оценки заполнения ствола взрывчатой смесью оператором в процессе работы. Так как в эксперименте известно время подачи газа и заполняемый смесью объем, то существует возможность рассчитать суммарный объемный расход ВС Q_{Σ} ($\text{см}^3/\text{мс}$). При этом точность выбранного состава смеси оценивается при помощи сравнения экспериментального и теоретического значения скорости детонации в условиях перезаполнения ствола. Например, для ствола диаметром 20 мм и длиной 1135 мм временной интервал заполнения ВС, при котором регистрировался поджиг составлял 144 мс, что эквивалентно суммарному объемному расходу $2.47 \text{ см}^3/\text{мс}$. При этом объемный расход смеси, рассчитываемый по формуле (2.1.1), составляет $2.6 \text{ см}^3/\text{мс}$. Учитывая погрешность эксперимента $\sim 5\%$ складывающуюся из нескольких составляющих (точность установки пьезодатчиков, точность отверстий жиклеров и др.) данный эксперимент позволяет говорить о правильности подбора расходных характеристик каждого газа входящего в состав ВС.

Другим эффективным способом, и одновременно верификацией представленной выше методики для определения протяженности зоны размытия, стала методика, основанная на применении следовых отпечатков [24]. В данном эксперименте следовой отпечаток устанавливался в стволе ИГДА на предполагаемой границе между стратой ВС и стратой инертного газа, после чего возбуждалась детонация и регистрировалась картина фронта детонации. На рисунке 3.1.4 изображен следовой отпечаток, устанавливаемый вблизи дульного среза ствола длиной 1135 мм и диаметром 26 мм, с регистрируемой протяженностью зоны размытия длиной равной ~ 135 мм, которая выглядит как постепенное увеличение размера ячейки вплоть до вырождения фронта детонационной волны в ударную волну.

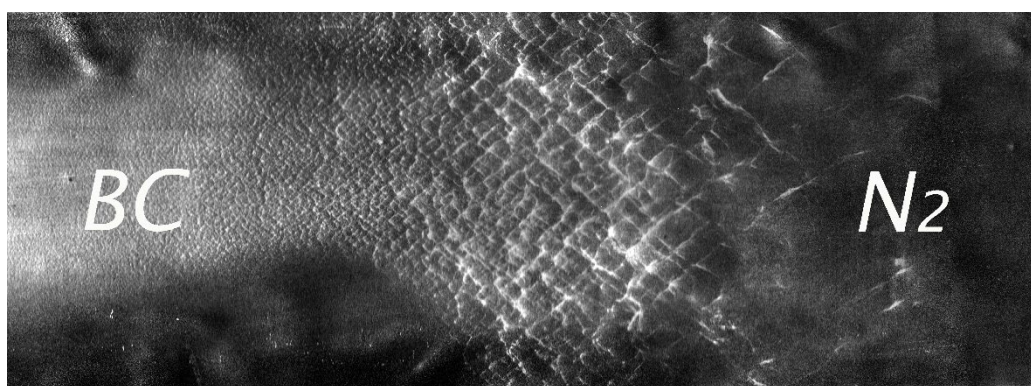


Рис. 3.1.4. Регистрируемая следовым отпечатком зона размытия вблизи дульного среза ствола: ВС – основная взрывчатая смесь, N_2 – инертный газ, вытесняемый при заполнении.

Из рисунка 3.1.4 видно, что протяженность участка, где происходит основное смешение двух страт составляет приблизительно в три раза меньшую величину всей зоны смешения. В пересчете на объем получается величина равная 25 см^3 , что коррелирует с объемом смесителя камеры смешения-зажигания для ствола калибром 26 мм. Учитывая полученные данные при помощи методики обратного поджига, можно сделать вывод о том, что для исследуемого ИГДА объем смешения между двумя стратами составляет величину равную $25 - 30 \text{ см}^3$, в зависимости от используемого калибра ствола, так как объем смесителя для ствола 26 мм и 20 мм, как было отмечено выше, различается.

В данном разделе было показано, что в процессе наполнения ствола ИГДА взрывчатой смесью при атмосферном давлении происходит смешение компонент ВС с вытесняемым инертным газом, которым заполняется ствол в процессе продувки между выстрелами или естественным путем в процессе простоя установки. Экспериментально показано, что протяженность зоны размытия составляет величину порядка пяти калибров

ствола. При этом основная зона смешения составляет величину равную 2 – 3 калибрам ствола. Забегая вперед, нужно отметить, что в рамках данной работы представленные выше данные будут полезны в эксперименте, например, при формировании режимов детонационного напыления для такого тугоплавкого металла как вольфрам, а также для коррекции численной модели, используемой в расчетном модуле ЛН, который используется для оптимизации режимов напыления различных порошковых материалов.

3.1.2. Возбуждение детонации с применением зарядов-бустеров: критическая энергия прямого инициирования

Известно, что важную роль в процессе детонации играет способ инициирования и мощность выделяемой при этом источником энергии. Как было отмечено выше, в качестве источника инициирования, в рассматриваемом ИГДА, используется высоковольтный импульсный источник напряжения с энергией около 30 мДж. Однако его использование при прямом инициировании не всегда влечет за собой устойчивый детонационный процесс – при недостаточной энергии источника возможны срывы и затухания детонации. Из возможных вариантов возбуждения детонации «слабый» поджиг с переходом горения в детонацию непригоден для детонационного напыления из-за неконтролируемой и большой протяженности переходного участка (десятки калибров ствола) и нестабильности этого процесса. Устойчиво и без заметных переходных участков детонация возбуждается в газе при инициировании сильным источником, когда за счет быстрого и концентрированного выделения энергии во взрывчатой смеси сразу возбуждается детонационная волна. Это, так называемое, прямое инициирование детонации. Характерной особенностью такого инициирования является наличие критической энергии $E_{и}^*$, без превышения которой детонация во взрывчатой газовой смеси не развивается, несмотря на возбуждение в начальный момент сильной ударной или пересжатой детонационной волны. Как известно $E_{и}^*$ зависит от времени индукции химической реакции, и как показано в [177], $E_{и}^*$ можно выразить через размер ячейки детонационного фронта $E_{и}^* \sim b^{\nu}$, где b - размер ячейки, а $\nu = 1, 2, 3$ – размерность задачи. Для стехиометрической смеси ацетилена с кислородом $b \approx 0.2$ мм, а $E_{и}^* \approx 10^{-3}$ Дж [178]. Согласно экспериментам, описание которых представлено в Главе 4 настоящего исследования в диапазоне концентраций от стехиометрической (71% кислорода) до обогащенной (30% кислорода) ацетиленокислородной смеси размер ячейки не превышает 1 мм, соответственно критическая энергия прямого инициирования детонации не превышает 0.01 Дж. Стоит добавить, что данные об энергиях инициирования

и размерах детонационных ячеек в ацетиленокислородных смесях от нижнего до верхнего (чистый ацетилен) концентрационного предела опубликованы в [92].

Рассмотренная выше схема зажигания установки ДН позволяет производить прямое инициирование для широкого диапазона концентрационных соотношений компонентов взрывчатой смеси. Однако существуют ситуации в практике детонационного напыления, когда мощности системы зажигания, используемой в установке недостаточно для прямого возбуждения газовой детонации. Например, при использовании в качестве топлива пропана, бутана или смесей на их основе, возбуждение детонации в бедных смесях (вполне пригодных для напыления легкоплавких материалов), а также возбуждение детонации в богатых смесях стандартным источником заметно отличается от прямого инициирования – протяженность переходного участка достигает нескольких калибров и нестабильность детонационного режима в коротких стволах заметна даже по факелу продуктов, вылетающих из ствола. И совсем невозможно стабильное возбуждение детонации в стволе детонационной установки стандартным источником для взрывчатых смесей природного газа с преимущественным содержанием метана и смесей углеводородов с воздухом. Выше было показано, что стратифицированный заряд может решить проблему недостаточной энергии источника зажигания, а объем данного заряда подбирается экспериментально.

Для приближенной оценки энергии инициирования при помощи бустерного заряда экспериментальная постановка, принципиальная схема которой изображена на рис. 3.1.5, заключалась в следующем.

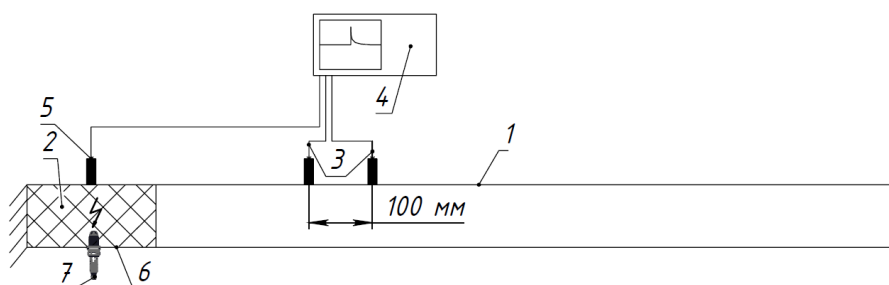


Рис. 3.1.5. Схема экспериментального стенда: 1 – ствол ИГДА, 2 – заряд-бустер смеси состава $C_2H_2 + O_2$, 3 – пара пьезодатчиков, 4 – осциллограф, 5 – датчик запуска измерений, 6 – камера смешения-зажигания, 7 – свеча зажигания.

Подача ВС в ствол ИГДА 1 осуществлялась при помощи системы газопитания установки CCDS2000 [180]. Ударная волна, возбуждаемая фиксированным по объему (160 см³) бустерным зарядом эквимольной ацетиленокислородной ВС 2, регистрировалась при помощи пары датчиков 3, которая смещалась в процессе эксперимента от выстрела к выстрелу на фиксированное расстояние (100 мм) от камеры зажигания 6 к открытому концу

ствола. Для запуска осциллографа Tektronix TDS 2004B 4 использовалась внешняя синхронизация по сигналу от пьезодатчика 5, который был установлен в камере зажигания 6 соосно к оси электрода свечи зажигания 7. При таком дискретном перемещении были получены значения скорости затухающей ударной волны V в разных точках ствола по всей длине. На рис. 3.1.6 представлены полученные экспериментальные данные зависимости скорости ударной волны, генерируемой зарядом-бустером объемом 160 см³, в модельном газе-азоте от координаты по длине ствола, а также изображена теоретическая зависимость скорости ударной волны от пройденного расстояния, которая рассчитывалась по теории сильного точечного взрыва [179] и, в случае одномерной задачи, описывалась формулой:

$$V^2 = 4E_0/(9\alpha\rho x), \quad (3.1.1)$$

где E_0 – энергия на единицу площади сечения ствола, выделяемая при взрыве заряда-бустера, ρ – начальная плотность газа, α – безразмерный коэффициент, зависящий от показателя адиабаты газа γ , x – расстояние от закрытого конца ствола. Здесь надо иметь ввиду, что в теории точечного взрыва ударная волна распространяется в обе стороны от плоскости $x = 0$, поэтому в данном случае (распространение волны в одну сторону) при расчете E_0 энергия бустера должна удваиваться. Графики функции $\alpha(\gamma)$ для сферической, цилиндрической и плоской (рассматриваемый случай) симметрий можно найти в [179]. В частности, для азота с $\gamma = 1.4$ (двухатомный газ) $\alpha = 1.1$.

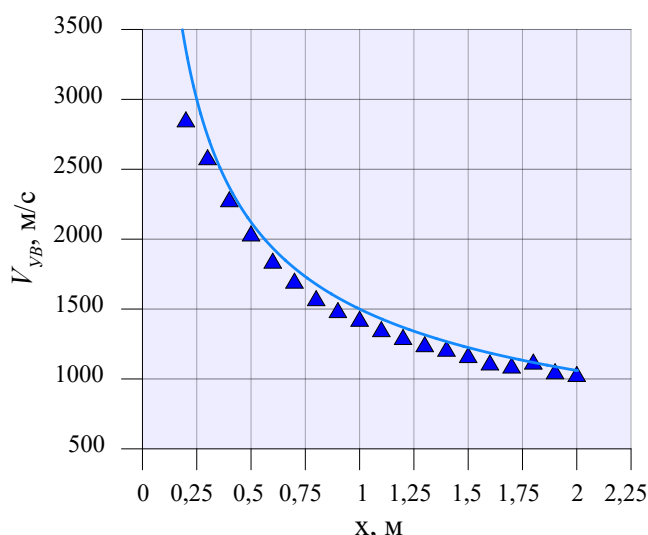


Рис. 3.1.6. Зависимость скорости ударной волны $V_{УВ}$, генерируемой бустером, от координаты вдоль ствола ИГДА: треугольники – экспериментальные точки, кривая – расчет по теории сильного точечного взрыва.

Формула (3.1.1) позволяет сопоставить энергии заряда-бустера эквивалентную энергию сильного взрыва, которую в случае возбуждения детонации, можно считать энергией прямого инициирования для соответствующей взрывчатой смеси. При построении кривой $V_T(x)$ на рис. 3.1.6 подбором была получена величина $E_0 = 6300$ кДж/м², что соответствует теоретическому значению энергии бустера $Q_T = E_0 S / 2 = 1.67$ кДж ($S = 5.31$ см² – площадь поперечного сечения ствола диаметром 26 мм). Далее можно рассчитать реальную энергию, высвобождаемую при взрыве экспериментального заряда-бустера объемом 160 см³, при котором получены значения скорости ударной волны, отображенные на рис. 3.1.6. При этом стоит отметить, что математическая модель, представленная в работе [202] также позволяет рассматривать теорию сильного точечного взрыва как инструмент при оценке энергии заряда бустера.

Реакция $C_2H_2 + O_2 \rightarrow N_2 + 2CO$ протекает с выделением 449 кДж тепла и с учетом того, что один моль газа при комнатной температуре занимает объем 24.5 литра, выделяемая энергия составляет $Q_e = 449 \cdot 160 / (2 \cdot 24500) = 1.47$ кДж. Сравнивая Q_T и Q_e , можно считать, что расчет по формуле (3.1.1) описывает экспериментальные данные с точностью 12 %.

В заключении данного параграфа нужно отметить, что вышеизложенная оценка является весьма приближенной оценкой действия зарядов-бустеров.

3.2. Управление воздействием продуктов детонации на дисперсные частицы за счет стратификации заряда

Для определения параметров процесса газовой детонации взрывчатых смесей в стволе детонационной установки как в процессе напыления частиц порошка, так и без инъекции порошкового материала, существуют математические модели, которые на практике реализованы в виде двух расчетных модулей. Данные математические модели были разработаны коллективом ученых из ИГиЛ СО РАН [136, 145, 149 - 151] и позволяют с достаточной точностью отобразить как параметры процесса детонации, так и параметры напыляемых частиц порошка. При этом время, которое требуется для выполнения полноценного расчета режима напыления с несколькими переменными или расчета процесса детонации для широкого диапазона концентрационных соотношений топлива и окислителя, занимает, как правило, не более получаса. В результате достигается общая картина процесса детонации взрывчатой смеси или режима детонационного напыления, что позволяет точно ориентировать направление поиска в процессе дальнейшей постановки и проведения эксперимента. Данные модули являются неотъемлемой частью работы любого

оператора или исследователя, изучающего процесс газовой детонации в ИГДА, так как в процессе эксперимента, зачастую, необходимо иметь возможность оперативно получить теоретические данные о том, какие значения принимают те или иные параметры продуктов детонации в зависимости от исходного состава компонентов ВС. Не менее важным является поведение самих частиц порошка в процессе их напыления: необходимо знать их главные для процесса напыления параметры – скорость и температуру на вылете из ствола, которые они приобретают в процессе воздействия на них продуктов детонации.

Вполне очевидно, что применение стратифицированного заряда, состоящего из нескольких зарядов с различной энергетикой, усложняет процесс детонационного напыления с точки зрения оптимизации процесса в эксперименте. Однако представленные ниже результаты расчетов по оптимизации режимов напыления порошковых материалов на основе карбида вольфрама и карбида кобальта показали не только преимущества такого подхода к формированию смеси внутри ствола, но и в очередной раз продемонстрировали большой потенциал расчетного модуля для расчета параметров частиц «ЛН».

3.2.1. Программные пакеты «DETON» и «ЛН» для расчета параметров газовой детонации и параметров частиц порошка в процессе детонационного напыления.

Программа расчета параметров фронта детонации «DETON» позволяет определять равновесные параметры детонации, параметры пульсационной структуры и критические параметры прямого инициирования детонации для заданной смеси по исходным данным газовых компонент, входящих в смесь.

Математическая модель, которая выполнена в одномерной постановке и подробно описана в [142] позволяет изучить сложную пульсационную структуру детонационной волны с ярко выраженной неоднородностью течения во фронте. Например, интегральное воздействие продуктов детонации на частицы можно описывать в рамках одномерных моделей, не только в качестве первого приближения, но и с хорошей точностью для практических расчетов. Решая систему уравнений, подробное описание которой представлено в [142], можно вычислить все интересующие параметры продуктов детонации самоподдерживающейся волны. При этом, зная конкретное значение скорости детонации D , легко определяются параметры соответствующей стационарной пересжатой волны. Система решается методом Ньютона. Описание вычислительной процедуры можно найти в [133].

На базе данной системы уравнений строится расчетный модуль программного обеспечения «DETON», в котором по исходным данным для газовых компонентов

взрывчатой смеси рассчитываются равновесные параметры детонации. Данная программа реализована в виде графического меню для управления пользователем в диалоговом режиме (рис.3.2.1). Банк программы содержит необходимые для равновесных расчетов индивидуальные термодинамические данные всех используемых в практике газовых топлив, кислорода, азота и всех необходимых продуктов сгорания, которые представлены в виде полиномиальных коэффициентов из [134, 135, 137 и 155]. Данные по задержкам воспламенения представлены в банке аппроксимационными формулами из [138-141].

Программа «DETON» является основным инструментом при прогнозировании режимов газовой детонации. В рамках данной работы данная программа использовалась практически во всех экспериментах по изучению стратифицированных зарядов взрывчатых смесей, что будет показано в следующих параграфах. Основная функция программы при экспериментальной работе заключалась, в основном, в получении значений скорости детонации и сопоставлении их с экспериментальными значениями. Стоит отметить, что математическая модель программы ограничена в проведении расчетов в случае использования взрывчатых смесей, обогащенных топливом, начиная от эквимольного состава ввиду невозможности учета конденсации углерода, которая так или иначе происходит в процессе детонационного разложения любого углеводородного топлива.

VARIANTS				A	B	C
INITIAL MIXTURE	Fuels gases	<input checked="" type="checkbox"/>	C2H2	1.0	1.0	
		<input checked="" type="checkbox"/>	H2			1.0
		<input checked="" type="checkbox"/>	C3H6			1.0
	Oxidizers	<input checked="" type="checkbox"/>	O2	1.05	2.05	3.0
	Inert gases	<input type="checkbox"/>	Air			
		<input type="checkbox"/>	N2			
		<input type="checkbox"/>	Ar			
	O2/(Equimolar O2)			1.05	2.05	2.0
	O2/(Stoichiom. O2)			0.42	0.6833	0.6
FINAL MIXTURE	Fuels gases	<input checked="" type="checkbox"/>	C2H2	1.0	1.0	
		<input checked="" type="checkbox"/>	C3H6	1.0	1.0	1.0
		<input checked="" type="checkbox"/>	H2			1.0
	Oxidizers	<input checked="" type="checkbox"/>	O2	2.55	3.5	10.0
	Inert gases	<input type="checkbox"/>	Air			
		<input type="checkbox"/>	N2			
		<input type="checkbox"/>	Ar			
	O2/(Equimolar O2)			1.02	1.4	6.6666
	O2/(Stoichiom. O2)			0.3642	0.4666	2.0

MIXTURE = (100-x%)*Init MIXTURE + (x%)*Fin MIXTURE ; x=0.5, 10, ..., 100%

Рис. 3.2.1. Диалоговое окно программы «DETON».

Расчетный модуль параметров газовой детонации взрывчатых смесей помимо реализации в программе «DETON» интегрирован в другой расчетный модуль – «LH», позволяющий рассчитывать параметры частиц порошка в процессе детонационного напыления. Краткое описание математической модели будет представлено ниже.

В работе [142] показано, что результат воздействия продуктов детонации, который проявляется в виде увеличения температуры и скорости частиц порошка в процессе

движения их по каналу ствола можно узнать только решая нестационарную задачу о движении двухфазного потока продуктов газовой детонации с частицами напыляемого порошка. При этом течение внутри ствола детонационной установки описывается моделью двухфазной среды: химически реагирующий газ + частицы порошка. Фронт детонационной волны, распространяющейся вдоль ствола, рассматривается как скачок уплотнения с мгновенным тепловыделением, на котором должны выполняться законы сохранения массы, импульса и энергии. Условие мгновенной химической реакции позволяет описать все течение за детонационным фронтом в виде течения с равновесными продуктами детонации (ПД) в каждой его точке. Такое предположение допустимо, когда ширина зоны основного тепловыделения мала по сравнению с характерным линейным масштабом всего течения. Для газовой детонации эта зона порядка размера ячейки. При этом практический интерес вызывают взрывчатые смеси с размером ячейки менее калибра ствола, а зачастую и на порядок меньше. Значительно упрощается газодинамический расчет течений ПД за счет использования модельной кинетики химических реакций при высоких температурах [143] и созданная на ее основе термодинамика химически равновесных газов [144]. Среднее объемное содержание частиц в процессе инжекции порошка в ствол не превышает одной тысячной, поэтому при описании движения двухфазной среды (продукты детонации + частицы порошка) система дифференциальных уравнений делится на две подсистемы, одна из которых описывает процессы в газовой фазе, а вторая – ускорение и нагрев частиц. При этом влиянием частиц на процессы в газе пренебрегают. Ряд других упрощений и подробное описание системы уравнений для расчета параметров двухфазной среды представлено в работе [142].

Расчетный код программы «ЛН» построен на базе системы уравнений из [142] и позволяет рассчитывать параметры частиц порошкового материала, которые ускоряются и нагреваются за счет воздействия продуктов детонации, и равновесные параметры детонации смеси по задаваемым исходным данным. В программе имеется возможность задания до четырех страт заряда ВС, причем обязательным условием является наличие инертной страты вблизи дульного среза ствола.

Управление программой, а также задание условий процесса напыления выполняется в диалоговом окне (рис. 3.2.2), состоящего из нескольких функциональных блоков, в которых прописываются необходимые для проведения расчета константы.

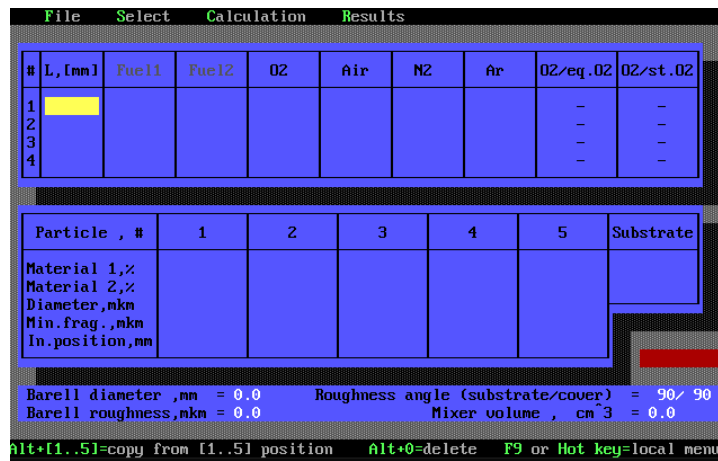


Рис. 3.2.2. Диалоговое окно программы «ЛН».

Банк программы содержит предустановленные данные для проведения термодинамического расчета параметров частиц широко распространенных порошковых материалов в виде таблицы индивидуальных механических и термодинамических свойств. Имеется возможность создания любого известного материала, используя справочные табличные данные из [134, 135].

3.2.2. Дополнительное динамическое воздействие на частицы порошка в распадающейся детонационной волне

В ранее проведенных экспериментах по измерению скорости частиц, вылетающих из ствола, была обнаружена немонотонная зависимость скорости от количества взрывчатой смеси, подаваемой в ствол ИГДА. Измерение скорости выполнялось при помощи методики высокоскоростной съемки. Определяемые при помощи протяженности трека, максимальные значения скорости частиц наблюдались при неполном заполнении ствола взрывчатой смесью до позиции вброса порошкового материала.

Объяснением дополнительного ускорения частиц послужили расчеты в программном пакете «ЛН», выполненные лично автором. При анализе параметров продуктов детонации было обнаружено, что на границе между двумя стратами – стратой взрывчатого вещества и стратой инертного газа, формируется ударная волна, динамический напор в которой в 4 - 5 раз превосходит динамический напор в истекающих продуктах детонации. Данная особенность поведения газа подробно изучена в работах [201-203]. На рисунке 3.2.3 изображены графики динамического напора на различных участках ствола. Одновременно представлена визуализация заполнения ствола ИГДА взрывчатой смесью. Ось абсцисс обозначает линейный размер ствола ИГДА с начальной координатой от закрытого конца.

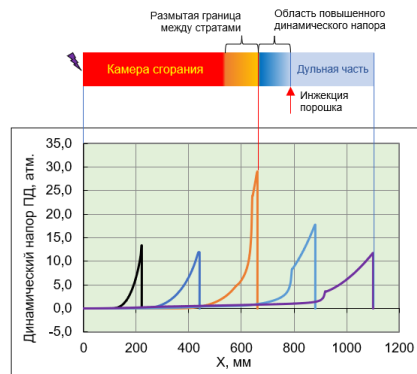
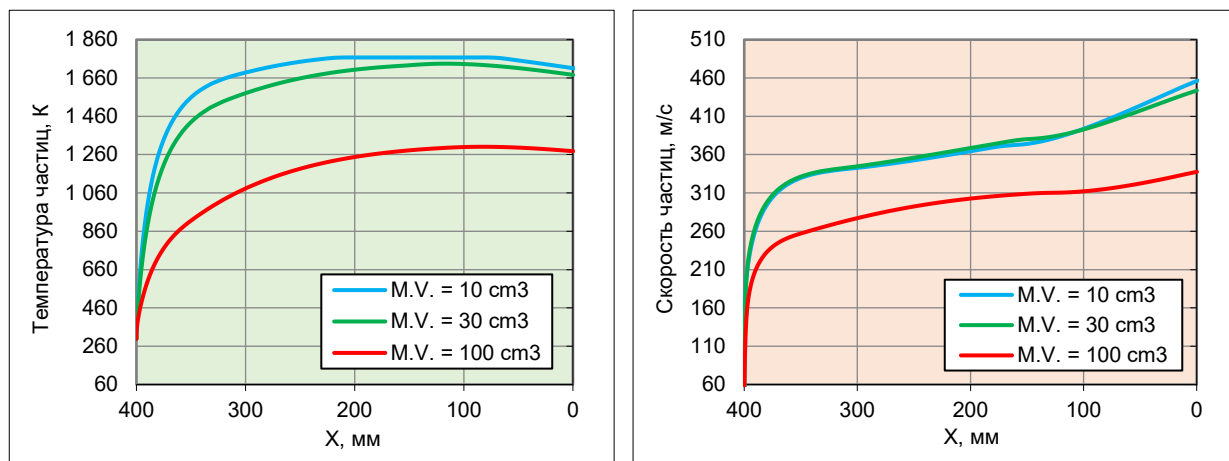


Рис. 3.2.3. Изменение динамического напора в стратифицированном заряде в стволе ИГДА.

В процессе расчета параметров частиц используемая математическая модель учитывает размытие границ между стратами, которое как показано выше, было уточнено в эксперименте и составило объем равный 30 см^3 . Используя верифицированное значение зоны размытия, можно выполнить оценку дополнительного воздействия ударной волны на метаемые частицы порошка. Для этого, в качестве сравнения с предыдущим результатом, необходимо заполнить ствол взрывчатой смесью точно до позиции вброса порошкового материала, когда воздействие ударной волны на частицы порошка будет минимально. Расчеты показали, что, используя эффект воздействия от ударной волны, прирост скорости частиц составляет от 10 до 25 % в зависимости от используемого порошкового материала – чем ниже плотность материала, тем большее ускорение получают частицы порошка.

Также в данных расчетах была выполнена оценка воздействия объема зоны размытия, который в программе указывается как «mixture volume», на параметры частиц порошка в процессе разогрева и ускорения. Было обнаружено, что если использовать произвольное значение данного параметра, например 100 см^3 , что более, чем в три раза превосходит экспериментально полученное значение, то значения параметров частиц порошка существенно изменяются. Разница может составлять от 20 до 40 % в зависимости от размера метаемой частицы, при этом нужно отметить, что скорость и температура частицы снижается. Это объясняется тем, что с увеличением границы размытия при неизменной геометрии ствола и объеме подаваемой смеси в ствол, передняя граница с инертной стратой смещается в сторону дульного среза, что приводит к тому, что граница перехода детонационной волны в ударную волну оказывается за местом вброса частиц в ствол. При этом нужно учитывать, что воздействие ударной волны на частицы носит интегральный характер и чем дольше частицы пребывают в ударной волне, тем большее ускорение они получают. Графики зависимости параметров частиц от различной величины параметра «mixture volume» представлены на рис. 3.2.4.



а

б

Рис. 3.2.4. Изменение параметров частиц WC/Co в зависимости от величины параметра «mixture volume» в программе «ЛИН».

Таким образом, используя уточненное значение границы размытия и учитывая эффект от ударной волны, достигается наиболее точное по отношению к эксперименту моделирование режимов напыления различных порошковых материалов.

3.2.3. Определение параметров частиц порошка, метаемых стратифицированным зарядом взрывчатой смеси

Ниже представлены результаты расчета параметров частиц порошковых материалов на основе карбида вольфрама и карбида хрома с использованием для ускорения и разогрева частиц стратифицированный заряд взрывчатой смеси. В качестве сравнения представлены результаты расчета режима напыления с традиционным формированием взрывчатой смеси одного состава внутри ствола установки. В расчетах использовалась взрывчатая смесь эквимольного состава ($O/C = 1.0$) на основе ацетилена с добавкой менее активного топлива пропана состава $C_2H_2 + 0.53 C_3H_8 + 1.83 O_2$. Данная смесь представляет собой широко распространенный вариант двухтопливной технологии, которая в отечественной и западной литературе имеет название «Super D-Gun». Применение двухтопливной технологии по сравнению с технологией «D-Gun», которая использует только ацетилен, а в качестве разбавителя ацетилена используются инертные газы, позволяет понижать температуру продуктов детонации, при этом использование менее активного топлива вместо инертного газа, позволяет сохранить динамическое воздействие на частицы порошка на необходимом для плотного компактирования частиц в покрытии уровне. В свою очередь это существенно сказывается на функциональных свойствах покрытия.

Однако весь потенциал данной технологии остается не раскрытым. Следующим витком в развитии данной технологии может стать применение стратифицированных зарядов взрывчатой смеси, что позволит еще более точно выстраивать режим напыления того или иного порошкового материала, за счет вариации не только количественного и качественного состава взрывчатой смеси, но и за счет вариации количества зарядов, входящих во взрывчатую смесь и обладающих различными детонационными свойствами. Модельные расчеты режимов напыления частиц карбида вольфрама и карбида хрома, представленные ниже, наглядно демонстрируют преимущества усовершенствованного принципа формирования заряда внутри ствола ИГДА.

В данной постановке стратифицированный заряд формировался из двух взрывчатых смесей, одна из которых представляла собой вышеописанную ацетилен-пропан кислородную смесь эквимольного состава, а другая пропан-кислородную взрывчатую смесь состава, удовлетворяющую соотношению $O/C = 1.2$. Исходный состав компонентов взрывчатой в случае формирования только одного заряда соответствовал выражению $C_2H_2 + 0.53 C_3H_8 + 1.83 O_2$ как в случае использования карбида хрома, так и в случае использования карбида вольфрама в качестве исходного порошкового материала.

При этом с учетом проведенных экспериментов по определению границы размытия между стратами, в программном коде ЛИН использовался верифицированный параметр «mixture volume», равный 30 см^3 , который как было сказано выше учитывает размытие границ между стратами в используемой математической модели.

В расчетах использовался ствол с внутренним диаметром 20 мм и длиной 1200 мм. Диаметр частиц порошка варьировался от 15 до 45 мкм. Инжекция частиц осуществлялась на расстоянии 400 мм от открытого конца трубы. В расчетах для однозарядного и многозарядного режима варьировалась величина общего заряда, которая лежала в диапазоне от 85% до 95% заполнения камеры сгорания для расчета частиц из композита карбида вольфрама, а в случае частиц из карбида хрома от 95% до 105% с шагом 5%. Соотношение основного и «вспомогательного» зарядов в стратифицированной взрывчатой смеси варьировалось таким образом, чтобы обеспечить оптимальные параметры частиц порошка для каждого значения заполнения камеры сгорания. При этом заряд двухтопливной композиции формировался вблизи закрытого конца трубы, а пропан-кислородная смесь располагалась между основным зарядом и инертным газом. Схема расчета представлена на рис. 3.2.5.

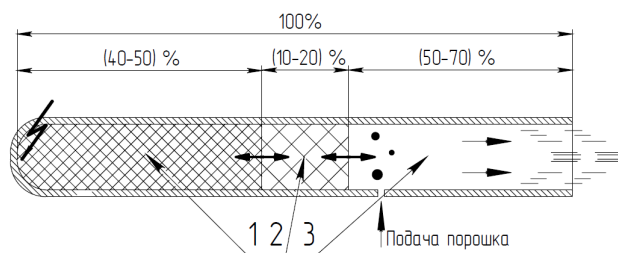


Рис. 3.2.5. Схема расчета параметров частиц порошка: 1 – основной заряд взрывчатой смеси состава $C_2H_2 + 0.53 C_3H_8 + 1.83 O_2$, 2 – вспомогательный заряд взрывчатой смеси состава $1.19 C_3H_8 + 2.18 O_2$, инертный газ N_2 .

На графиках, изображенных на рис. 3.2.6 представлены результаты расчета параметров частиц для двух вариантов: 1 – для ускорения и разогрева использовалась однозарядная взрывчатая смесь, состав которой указан выше, 2 – для ускорения и разогрева использовалась стратифицированная взрывчатая смесь.

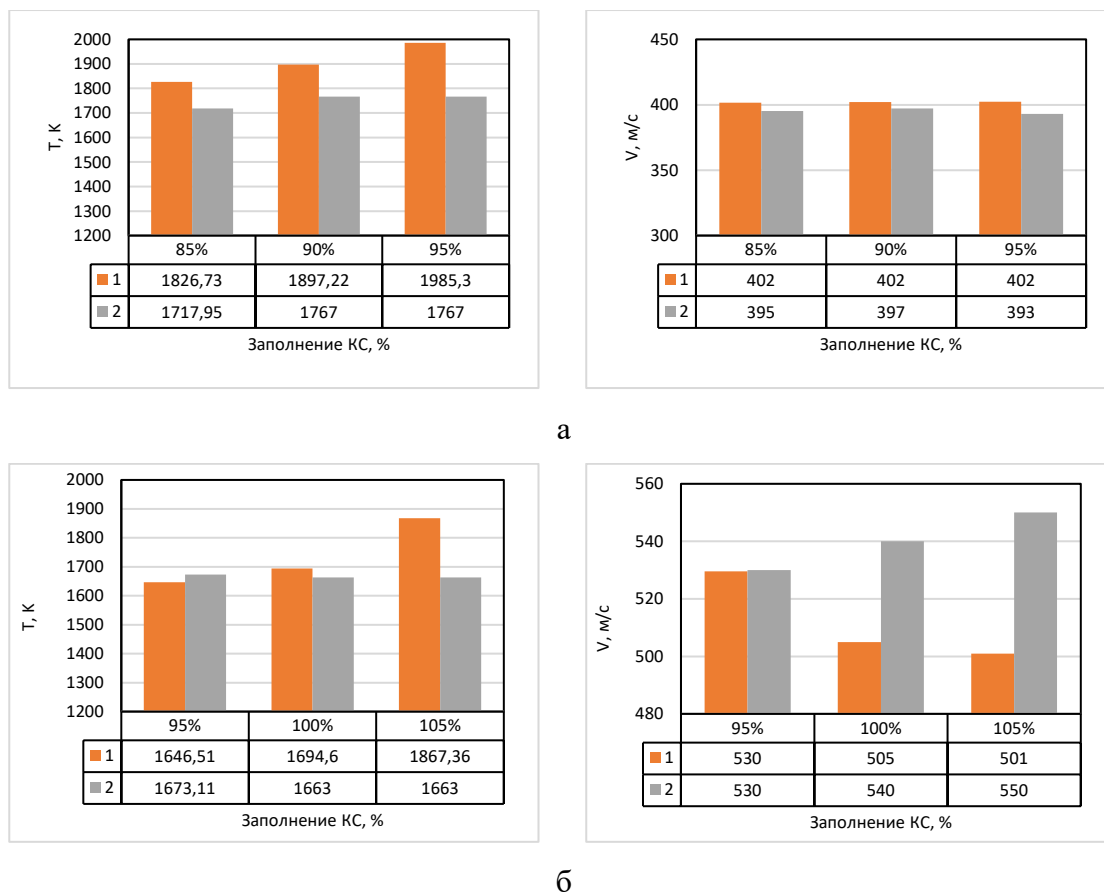


Рис. 3.2.6. Результаты расчета по оптимизации режима напыления исходных порошковых материалов: а – для частиц из карбида вольфрама с кобальтом, б – для частиц из карбида хрома с нихромовой связкой.

Из представленных данных видно, что использование нескольких зарядов в определенном соотношении между собой позволяет удерживать температуру частиц на уровне температуры плавления связки как в случае карбида вольфрама, так и в случае карбида хрома с увеличением или уменьшением количества общего заряда ВС. Одновременно для меньшего по плотности карбида хрома происходит небольшое падение скорости частиц в случае подачи в ствол смеси одного состава (вариант 1), тогда как использование добавки (вариант 2) из пропана, позволяет, опять же, незначительно (~3%) повысить скорость.

При этом, как отмечено выше, данный подход удержания температуры частиц на полке плавления связки позволяет рассчитать точный объем ВС при котором частицы окажутся в передней границе зоны размытия страт, в которой наблюдается эффект дополнительного динамического воздействия на частицы порошка за счет распадающейся детонационной волны.

Данный расчет продемонстрировал возможность гибкой настройки режима напыления в модельной постановке за счет использования стратифицированного заряда взрывчатой смеси. Альтернативой такому приему может служить традиционное для практики детонационного напыления уменьшение или увеличение количества заряда взрывчатой смеси, или изменение ее состава, в зависимости от полученного в эксперименте результата. Однако при таком традиционном подходе существенно увеличивается время, затрачиваемое на оптимизацию режима напыления, в то время как предложенный способ оптимизации подразумевает под собой изменение только самой управляющей программы-циклограммы одного выстрела. Дополнить вышесказанное можно также тем, что подобным образом можно оптимизировать уже существующие эталонные технологии напыления различных порошковых материалов, использующие заряд взрывчатой смеси однородного состава. Стоит отметить, что помимо использования дополнительного заряда взрывчатой смеси, существует возможность вариации состава продувочного газа. Используя более легкий газ, например водород или гелий, можно добиться дополнительного ускорения частиц в канале ствола, однако в рамках данной работы такое исследование не проводилось, ввиду ограниченных возможностей программного кода «LII».

В завершении данной главы нужно сказать о том, что любой анализ предполагает лишь основу для успешной реализации напыления, что подразумевает дальнейшее изучение режима детонационного напыления уже в эксперименте, где требуется учесть еще ряд нескольких важных технологических параметров процесса, которые определяют поведение частиц порошка с момента появления в стволе детонационной пушки и до попадания их на поверхность материала подложки.

ВЫВОДЫ

В данной главе был всесторонне рассмотрен предмет изучения данной работы – стратифицированный заряд в устройстве ИГДА с проточной подачей компонент взрывчатой смеси на примере установки детонационного напыления CCDS2000.

С точки зрения формирования стратифицированного заряда в стволе установки, были представлены результаты экспериментального исследования по изучению особенностей формирования стратифицированного заряда внутри ствола, изучены его характеристики, а также выполнена оценка энергии прямого инициирования на примере заряда эквимольной ацетилен–кислородной взрывчатой смеси объемом 160 см³. Данный инструментарий позволяет, хоть и приближенно, но иметь представление о необходимом количестве бустерного заряда для возбуждения детонации в труднодетонирующих смесях с избытком топливной, или наоборот, окислительной компоненты во взрывчатой смеси.

Конкретизированное значение зоны размытия между стратами в ИГДА является важным результатом как для практического применения в технологии ДН, так и для проведения расчетов по оптимизации режимов напыления в программном коде «ЛН», поскольку позволяет наиболее точно определять параметры частиц при напылении, а учитывая эффект от распадающейся детонационной волны, определять оптимальное количество ВС в стволе ИГДА для достижения максимального динамического воздействия на частицы. При этом модельный расчет параметров частиц WC/Co и Cr₃C₂/NiCr, показал, что применение стратифицированного заряда позволяет достаточно точно удерживать оптимальное температурное воздействие ПД на частицы порошка, и при этом обеспечивать максимальное динамическое воздействие ПД. Стоит отметить, что в традиционном подходе формирования смеси в стволе ИГДА, когда используется один состав ВС, подобный оптимум параметров трудноосуществим.

Представленные математические модели и описание расчетных программ для расчета параметров среды за фронтом детонации и расчета параметров частиц в процессе их ускорения и разогрева продуктами детонации, позволяют с достаточной точностью для практического применения рассчитывать температуру и скорость частиц на вылете из ствола детонационной установки, а также точно определять параметры течения за фронтом детонации. В данной работе, данные программы были основным инструментом для оценки как режимов напыления, так и режимов детонации. Забегая вперед, нужно отметить, что данные расчетные модули имели ограничение к применению только вблизи пределов распространения детонации, а также в случае переизбытка топлива во взрывчатой смеси из-

за особенностей построения математической модели. Данный недостаток был исчерпан путем применения других, более совершенных программных пакетов [176].

ГЛАВА 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГАЗОВОЙ ДЕТОНАЦИИ СТРАТИФИЦИРОВАННЫХ ТОПЛИВО-КИСЛОРОДНЫХ И ТОПЛИВО-ВОЗДУШНЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ СМЕСЕЙ

4.1. Исследование детонации этилен- и пропилен-кислородных взрывчатых смесей

В данном разделе изложены результаты по изучению процесса газовой детонации этилен- и пропилен-кислородных взрывчатых смесей в широком диапазоне концентрационных соотношений. Расчеты параметров детонации и продуктов детонации выполнены при помощи специального программного обеспечения. Экспериментальное исследование проведено на экспериментальном детонационном стенде, построенном на базе промышленного комплекса детонационного напыления CCDS2000 в основе которого лежит ИГДА с импульсной системой газопитания и проточной подачей компонент взрывчатой смеси. В данных исследованиях при проведении экспериментов по определению концентрационных пределов детонации исследуемых взрывчатых смесей в качестве основного инструмента инициирования применялись бустерные заряды формируемые вблизи источника зажигания.

4.1.1. Расчет параметров детонации взрывчатых смесей

Расчеты параметров детонации взрывчатых смесей этилена и пропилена с кислородом выполнены с помощью программного кода «DETON» созданного на основе модели идеальной детонации [133] описание которого представлено в пп. 2.3.1 настоящей работы. Данный программный пакет позволяет рассчитывать параметры детонации взрывчатой смеси в широком диапазоне концентрационных соотношений, однако не имеет возможности определения концентраций компонентов для предельных режимов детонации. Концентрационные пределы устанавливаются экспериментально, о чем будет подробно написано в пп. 3.1.2. Предел распространения детонации при максимально возможном содержании топлива в смеси называется верхним концентрационным пределом детонации. А нижнему концентрационному пределу соответствует, наоборот, наличие детонационного процесса при максимально возможном содержании окислителя в смеси. Параметром, при помощи которого можно оценить состав смеси, является число молекул кислорода k в исходной взрывчатой смеси $C_mH_n + kO_2$. Параметр k связан с процентным содержанием окислителя во взрывчатой смеси через соотношение:

$$\%O_2 = \frac{k}{(1+k)} \cdot 100 \quad (3.1.1)$$

Другим параметром, по которому оценивают состав смеси является отношение числа атомов кислорода к числу атомов углерода в исходной взрывчатой смеси. Данный параметр называется кислород-углеродным балансом смеси и обозначается как O/C . Связь двух параметров O/C и k выглядит следующим образом:

$$O/C = \frac{2k}{m}, \quad (3.2.2)$$

где m – количество атомов углерода в исходной взрывчатой смеси.

Поскольку код «DETON» не позволяет рассчитывать составы с выделением конденсированной (углеродной) компоненты в продуктах детонации, то расчеты начинались с 49.9% ($k = 1.01$) содержания топлива для этилена, и 39.9% ($k = 1.51$) - для пропилена. Минимальное содержание топлива в смеси составляло $\sim 2\%$ ($k = 50$), и является программным ограничением расчетного кода «DETON». Расчетные зависимости скорости детонации D , температуры продуктов детонации (ПД) $T_{ПД}$, и динамического напора ПД G представлены на рис. 4.1.1, 4.1.2 и 4.1.3, на которых для сравнения также приведены результаты расчета для ацетилен- и пропан-кислородных смесей. Необходимые для равновесных расчетов термодинамические данные для газовых компонент были взяты из таблиц [134].

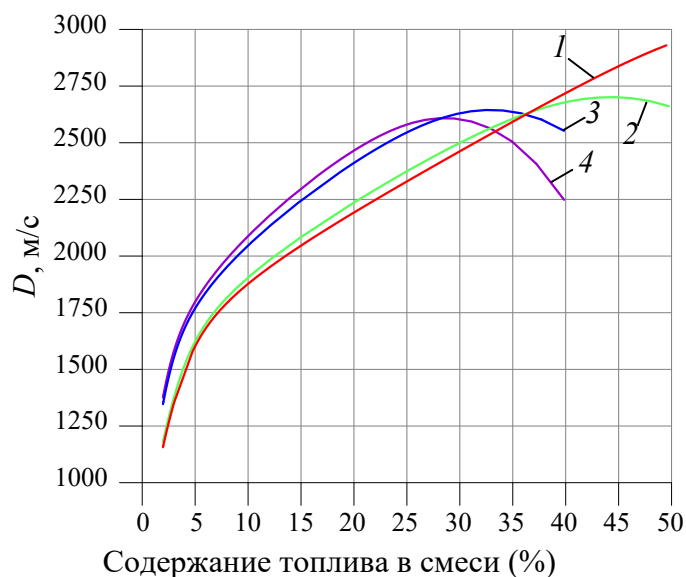


Рис. 4.1.1. Зависимость скорости детонации от содержания топлива в смеси: 1 – $C_2H_2 + kO_2$, 2 – $C_2H_4 + kO_2$, 3 – $C_3H_6 + kO_2$, 4 – $C_3H_8 + kO_2$.

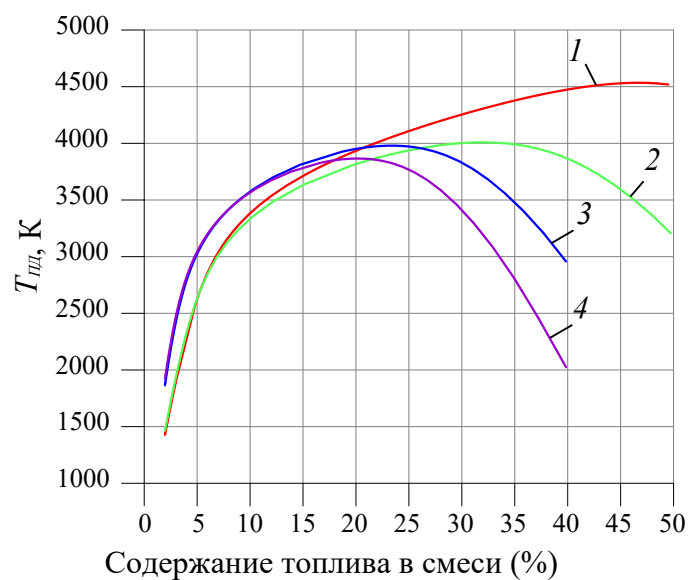


Рис. 4.1.2. Зависимость температуры продуктов детонации от содержания топлива в смеси: 1 – $C_2H_2 + kO_2$, 2 – $C_2H_4 + kO_2$, 3 – $C_3H_6 + kO_2$, 4 – $C_3H_8 + kO_2$.

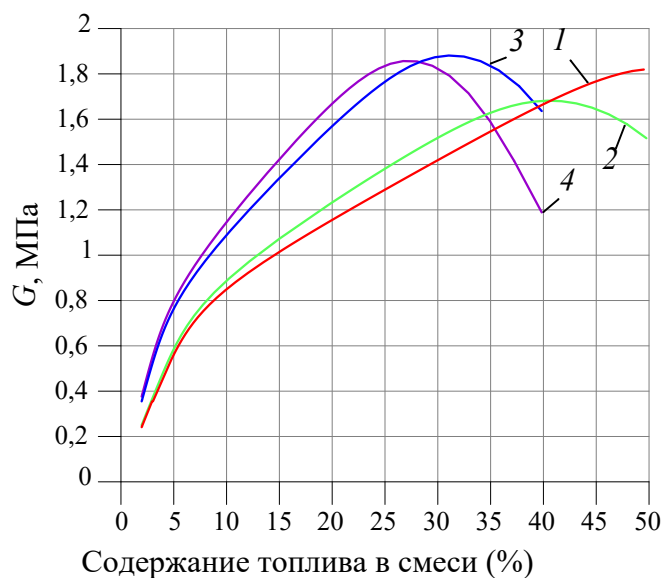


Рис. 4.1.3. Зависимость динамического напора продуктов детонации от содержания топлива в смеси: 1 – $C_2H_2 + kO_2$, 2 – $C_2H_4 + kO_2$, 3 – $C_3H_6 + kO_2$, 4 – $C_3H_8 + kO_2$.

В таблице 4.1.1 представлены максимальные значения расчетных параметров детонации исследуемых смесей, а также смесей пропана, ацетилен и МАФа с кислородом.

Таблица 4.1.1. Максимальные значения расчетных параметров детонации исследуемых смесей.

	D , м/с	$T_{пл}$, К	G , МПа
C_2H_2/O_2	2929	4534	1.82
МАФ/ O_2 [24]	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

4.1.2. Экспериментальное исследование процесса газовой детонации взрывчатых смесей

Эксперименты выполнены на усовершенствованном в сравнении с [24] экспериментальном стенде с использованием системы импульсного газопитания, разработанной в ИГиЛ СО РАН установки для детонационного напыления [22, 45, 152, 153].

В эксперименте по изучению процесса детонации измерялась скорость детонации и регистрировалась ячеистая структура детонационного фронта методом следовых отпечатков. Основное отличие стенда в отличие от того, что применялся в работе [24] – организация регистрации ячеистой структуры фронта детонации на участке вблизи камеры зажигания одновременно с регистрацией в середине ствола. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 4.1.4.

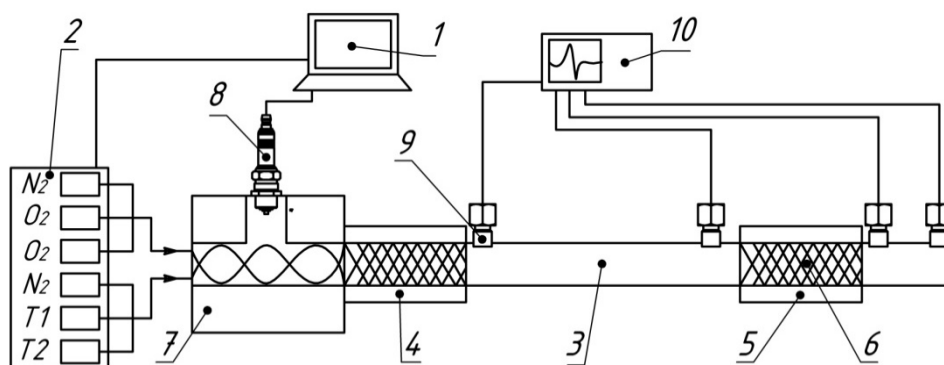


Рис. 4.1.4. Схема экспериментального детонационного стенда: 1 – управляющий компьютер, 2 – газораспределитель, 3 – трубка, 4, 5 – съемные втулки, 6 – закопченная фольга, 7 – камера смешения зажигания, 8 – свеча зажигания, 9 – пьезодатчик давления, 10 – осциллограф.

Заряд взрывчатой смеси формировался в результате проточной подачи в ствол топлива и окислителя через управляемый компьютером 1 газораспределитель 2 с двумя каналами подачи каждой газовой компоненты. Ствол диаметром 26 мм и длиной 2 м состоял из трубки 3 и двух съемных втулок 4 и 5, на стенке которых устанавливалась закопченная фольга 6 для регистрации ячеистой структуры детонационного фронта. Детонация возбуждалась с помощью камеры смешения-зажигания 7 аппарата CCDS2000 автомобильной свечей зажигания 8. Поступавшие из газораспределителя 2 газовые компоненты в результате 4-х кратного столкновения встречных струй сечением около 1 см^2 смешивались в камере 7, и полученная смесь поступала в ствол. Инициирование детонации производилось внутри камеры 7.

Для регистрации прохождения детонационного фронта на стволе устанавливались четыре пьезодатчика 9 конструкции [156], 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 $\pm 1 \text{ мм}$, что позволяет оценить максимальную погрешность измерения скорости в пределах 5 %.

Описанная система газопитания CCDS2000, с двухканальной подачей каждого из компонентов взрывчатой смеси, дает возможность формирования стратифицированного заряда с переменным составом по длине ствола путем закрытия и открытия соответствующих клапанов по заданной программе - циклограмме при подаче взрывчатой смеси в ствол установки. В частности, при исследовании подаваемой в ствол относительно труднодетонирующей смеси, камеру зажигания и начальный участок ствола можно заполнить более активной смесью того же или даже другого более активного топлива,

например, ацетилена. Такая схема наряду с оригинальной конструкцией камеры зажигания обеспечивает надежное возбуждение детонации в стволе вплоть до предельных режимов – спиновой детонации.

Ячеистая структура фронта детонации регистрировалась по традиционной методике следовых отпечатков на закопченной фольге, на которой слой «копоти» формировался по методике, описанной в [24]. При прямом инициировании от свечи зажигания детонация возбуждалась в диапазоне от 10 % до 50 % содержания топлива в этилен-кислородной смеси ($k = 1 \div 9$) и от 6 % до 40 % для пропилен-кислородной смеси ($k = 1.5 \div 15.7$). При попытке инициировать самоподдерживающуюся детонацию за пределами этих концентрационных соотношений энергии электрического разряда было 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 труднодетонирующих этилен-кислородных и пропилен-кислородных взрывчатых смесей вплоть до появления спиновой детонации применялась стратификация заряда вдоль оси канала ствола. Суть данного способа применительно для данного эксперимента заключалась в формировании вблизи свечи зажигания небольшого по объему заряда-бустера смеси $C_2H_2 + O_2$, легко детонирующего от разряда свечи зажигания, вследствие чего в основной труднодетонирующей смеси возбуждалась детонация без переходного участка горения в детонацию. На закопченной фольге *б*, которая устанавливалась в съемную втулку *4* (рис. 4.1.4) 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. Минимальный объем бустерного заряда необходимый для устойчивого возбуждения спиновой детонации как для этилен-, так и для пропилен-кислородных смесей был равен 120 мл, что было эквивалентно 226 мм длины ствола калибром 26 мм.

Возможность стратификации заряда в канале ствола позволила определить нижние пределы существования стационарной детонации в исследуемых смесях. Нижний предел существования стационарной детонации для обедненных этилен-кислородных смесей регистрировался при 5 % содержания топлива, а для пропилен-кислородных – при 4 % топлива в смеси, соответственно. Измерения производились в 12 точках интервала концентрационных соотношений. Для каждого соотношения проводилось по пять опытов

с измерением скорости детонации, по которым вычислялось среднее значение. Результаты измерений представлены на рисунке 4.1.5, где для сравнения сплошной линией отображены данные численного расчета.

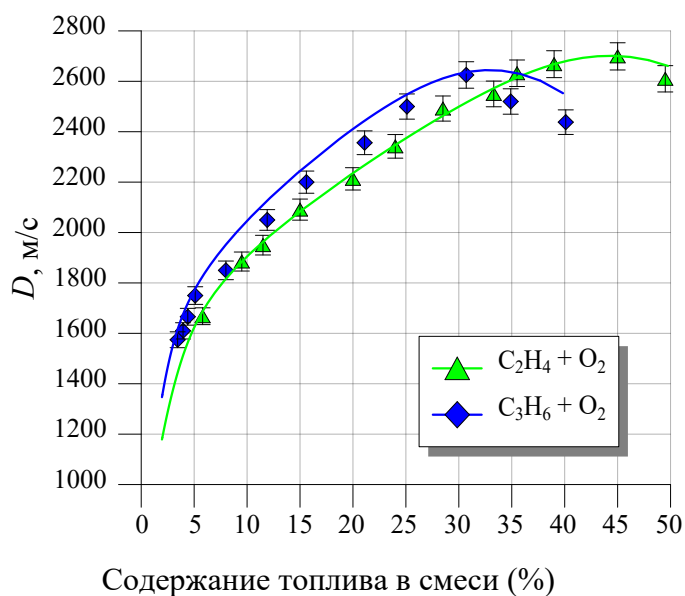


Рис. 4.1.5. Экспериментальные данные по исследованию скорости детонации для этилен-кислородных и пропилен-кислородных смесей.

Варианты переходных процессов в стратифицированном заряде из более активной в менее активную смесь при различной величине бустера иллюстрируют следовые отпечатки, представленные на рисунке 4.1.6. На отпечатке (рис. 4.1.6 (а)) зафиксирован переход детонации из бустера-заряда в труднодетонирующую смесь через фазу «пересжатия» без признаков перехода горения в детонацию (ПГД), а на другом отпечатке (рис. 4.1.6 (б)) - ПГД при отсутствии бустерного заряда у свечи зажигания.

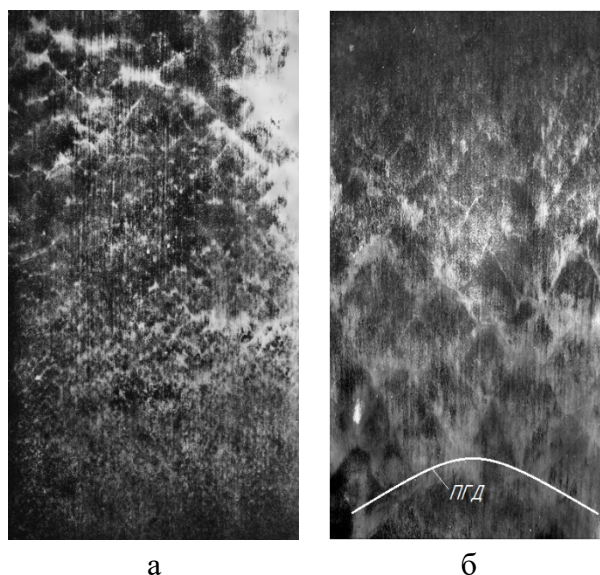


Рис. 4.1.6 Следовые отпечатки демонстрирующие различные варианты переходных процессов при инициировании детонации: (а) – переход детонации от бустерного заряда к основному без ПГД, (б) – участок ПГД между бустерным зарядом и основным зарядом.

Наиболее активной из этилен-кислородных оказалась смесь, содержащая 49 % топлива ($k = 1.04$), у которой зарегистрирован наименьший продольный размер ячейки $b \approx 0.45$ мм, а из пропилен-кислородных, содержащая 21% топлива ($k = 3.76$), с продольным размером ячейки $b \approx 0.9$ мм.

Экспериментальные данные по размерам ячейки представлены на рисунке 4.1.7. Обработка следовых отпечатков и вычисление размера ячейки производилось по общепринятой методике [2].

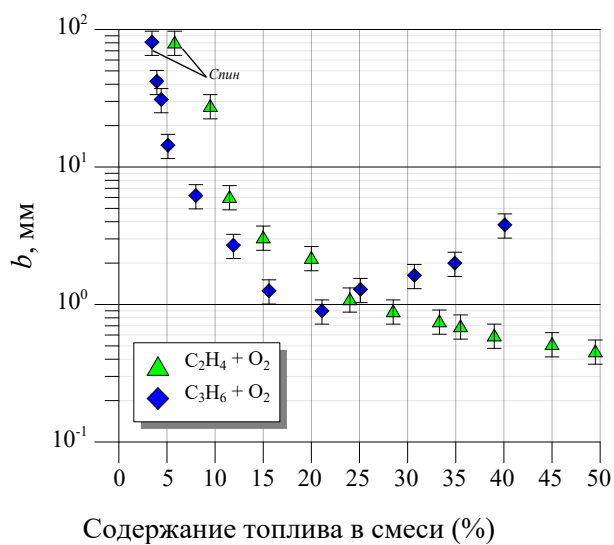


Рис. 4.1.7. Зависимость продольного размера ячейки b от содержания топлива в смеси для этилен-кислородных и пропилен-кислородных смесей.

Если сравнивать полученные расчетные данные, то можно обнаружить, что зависимости скорости детонации этилен- и пропилен-кислородных смесей мало отличаются от зависимости пропан-кислородной смеси (рис. 4.1.1), демонстрируя лишь рост максимального значения по мере уменьшения молярной массы топлива (таблица 4.1.1), еще меньше различие в зависимостях температуры продуктов детонации (рис. 4.1.2) и лишь в динамическом напоре (рис. 4.1.3) заметно существенное отставание (включая максимум) у богатых этилен-кислородных 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 около спиновых режимах.

Полученные данные по размерам ячейки (рис. 4.1.7) согласно общепринятым представлениям [2] позволяют сравнить детонационную способность изученных топлив. Минимальное значение размера ячейки этилен-кислородных смесей $b \approx 0.45$ мм позволяет говорить об их относительно лучшей детонационной способности в сравнении с пропилен-кислородными, имеющими минимум $b \approx 0.9$ мм. Косвенным подтверждением этого служит более широкий диапазон инициирования этилен-кислородных смесей без применения бустерного заряда.

Дополняя обсуждавшееся ранее, в работе [3], ранжирование топливно-кислородных смесей по энергетическому воздействию, отметим, что этилен- и пропилен-кислородные смеси имеют более чем на 100 градусов больший максимум по температуре продуктов детонации по сравнению с пропан-кислородными, но уступают практически на 100 градусов МАФ-кислородным и более, чем на 500 градусов ацетилен-кислородным смесям (таблица 4.1.1). Отдельно отметим высокое (выше, чем у ацетиленовых) значение максимума по динамическому напору пропилен-кислородных смесей.

Учитывая вышеизложенное, можно сказать, что температура и динамический напор ПД пропилен-кислородных смесей является более оптимальным по отношению к ацетилен-кислородным смесям, с точки зрения применения в технологии ДН, для нанесения различных порошковых материалов, для которых требуется одновременно сильное динамическое воздействие и умеренный температурный режим, что реализуется путем усложнения технологии за счет добавок второго топлива, например, пропана [2] В качестве альтернативы двух топливной технологии в [26] 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 баллона. По детонационной способности пропилен (с

минимальным размером ячейки 0.9 мм), практически, не уступает МАФу (минимальная ячейка 0.6 мм) и недалек от ацетилена (минимальная ячейка 0.3 мм) [2]. Таким образом, монотопливо пропилен, представляется во всех отношениях привлекательным для применения в технологии детонационного напыления.

Результаты данного исследования представлены в работе [5] (см. Приложение 1).

4.2. Исследование детонации топливовоздушных и топливо-кислород-азотных взрывчатых смесей на основе ацетилена, этилена и пропилена

Как отмечено во введении, целенаправленного изучения детонации топливо-кислородных смесей с разбавлением азотом до воздушных концентраций до сих пор не проводилось. Однако данные исследования могут быть чрезвычайно полезны при совершенствовании технологии ДН и могут использоваться при обеспечении безопасности технологических процессов на производстве, где используются исследуемые газовые топлива.

4.2.1. Расчет параметров детонации топливо-кислород-азотных взрывчатых смесей

Если говорить о параметрах детонации, то наиболее предпочтительными считаются смеси, у которых исходный состав компонентов удовлетворяет диапазону от эквимолярного до стехиометрического соотношений, где динамический напор ПД (G) достигает максимальных значений. Разбавление азотом, другими инертными газами или менее активными топливами приводит к снижению параметров процесса детонации, а чрезмерное увеличение концентрации разбавителя приводит к переходу от многофронтной детонации к спиновой детонации с последующим переходом к дефлаграционному горению.

В данном исследовании параметры детонации, как и в случае чистых топливо-кислородных смесей, которые рассматривались в предыдущем параграфе, рассчитывались при помощи программного кода «DETON». Расчетные значения параметров детонационного процесса для стехиометрических составов смесей этилена, пропилена и ацетилена с кислородом представлены в таблице 4.2.1.

Таблица 4.2.1. Состав смеси и соответствующие им скорость детонации (D), температура ($T_{ПД}$) и динамический напор (G) ПД.

Стехиометрический состав смеси	D , м/с	$T_{ПД}$, К	G , МПа
$C_2H_2 + 2.5O_2$	2424	4215	1.38
$C_2H_4 + 3O_2$	2374	3938	1.38
$C_3H_6 + 4.5O_2$	2354	3915	1.49

В первую очередь анализировались температура и динамический напор ПД – определяющие параметры для технологии детонационного напыления. Влияние разбавления азотом исследуемых смесей иллюстрируют графики на рисунке 4.2.1.

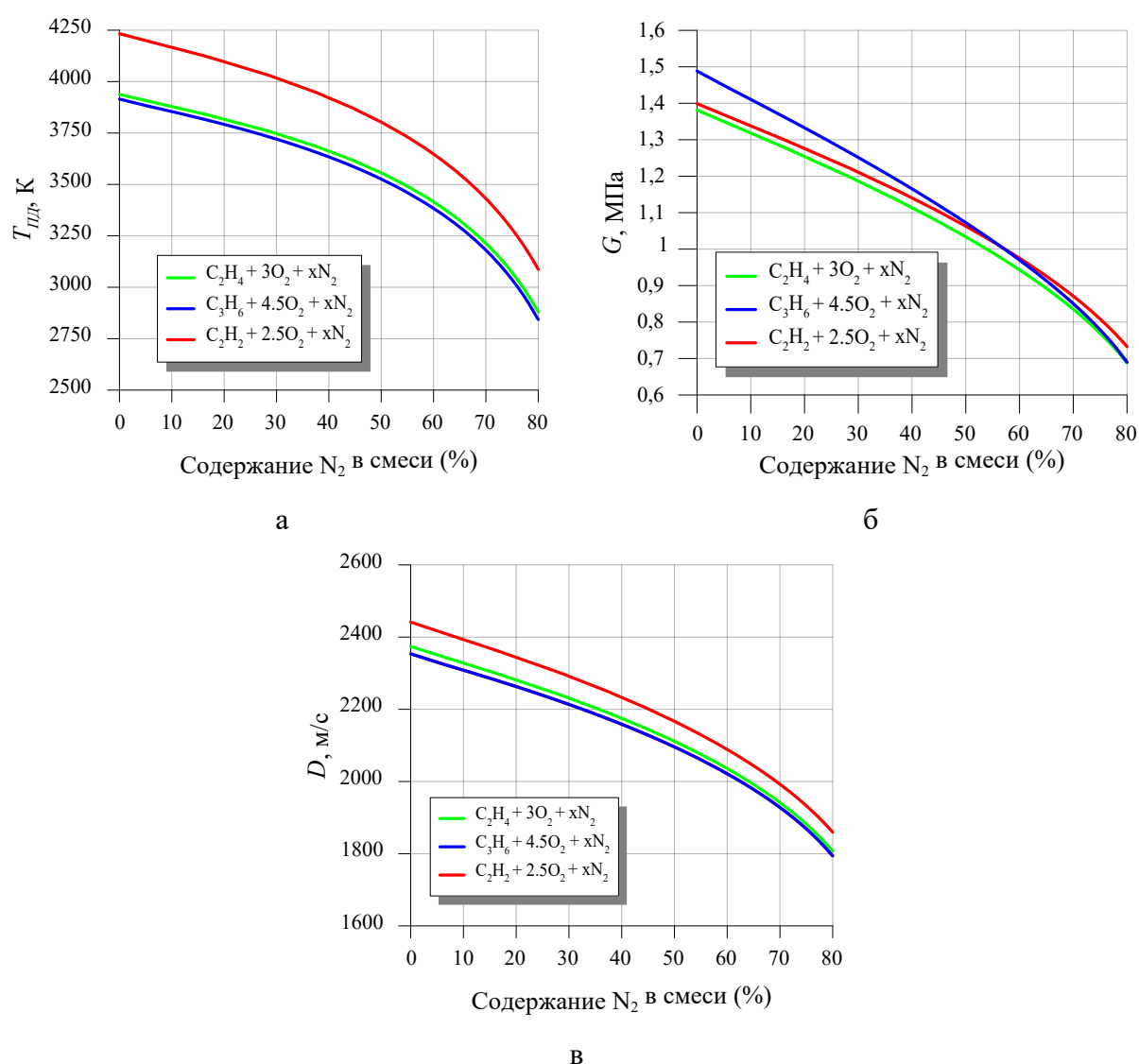


Рис. 4.2.1. Зависимости: (а) температуры, (б) динамического напора ПД и (в) скорости детонации от содержания азота в стехиометрической смеси.

Расчеты показывают, что с увеличением содержания азота во взрывчатой смеси, значения параметров детонации монотонно снижаются для всех топлив и в стехиометрических топливовоздушных смесях температура ПД примерно на 25 % (Рис. 4.2.1 (а)), а динамический напор - вдвое (Рис. 4.2.1 (б)), ниже соответствующих значений для неразбавленных смесей. В смесях ацетилена температура ПД в среднем на 7% выше в сравнении со смесями этилена и пропилена. Иной характер зависимости наблюдается в изменении динамического напора ПД. В начале разбавления динамический напор ПД на 6 % – 7 % выше для смеси пропилена относительно смесей ацетилена и этилена. С увеличением разбавления различие уменьшается и практически исчезает вблизи концентрации воздушного состава смеси.

4.2.2. Расчет параметров детонации топливовоздушных смесей

В расчетах параметров детонации топливовоздушных смесей верхний предел по концентрации топлива в смеси был ограничен содержанием ацетилена и этилена в смеси – 17.3 % ($k = 1.01$) и пропилена – 12.2 % ($k = 1.51$), ввиду невозможности проведения расчета при меньших значениях k для указанных смесей при помощи программного кода «DETON». Нижние границы концентрации топлива в смеси выбраны в соответствии с концентрационными пределами распространения детонации, которые были определены экспериментально.

Результаты расчетов для топливовоздушных смесей представлены на рисунке 4.2.2.

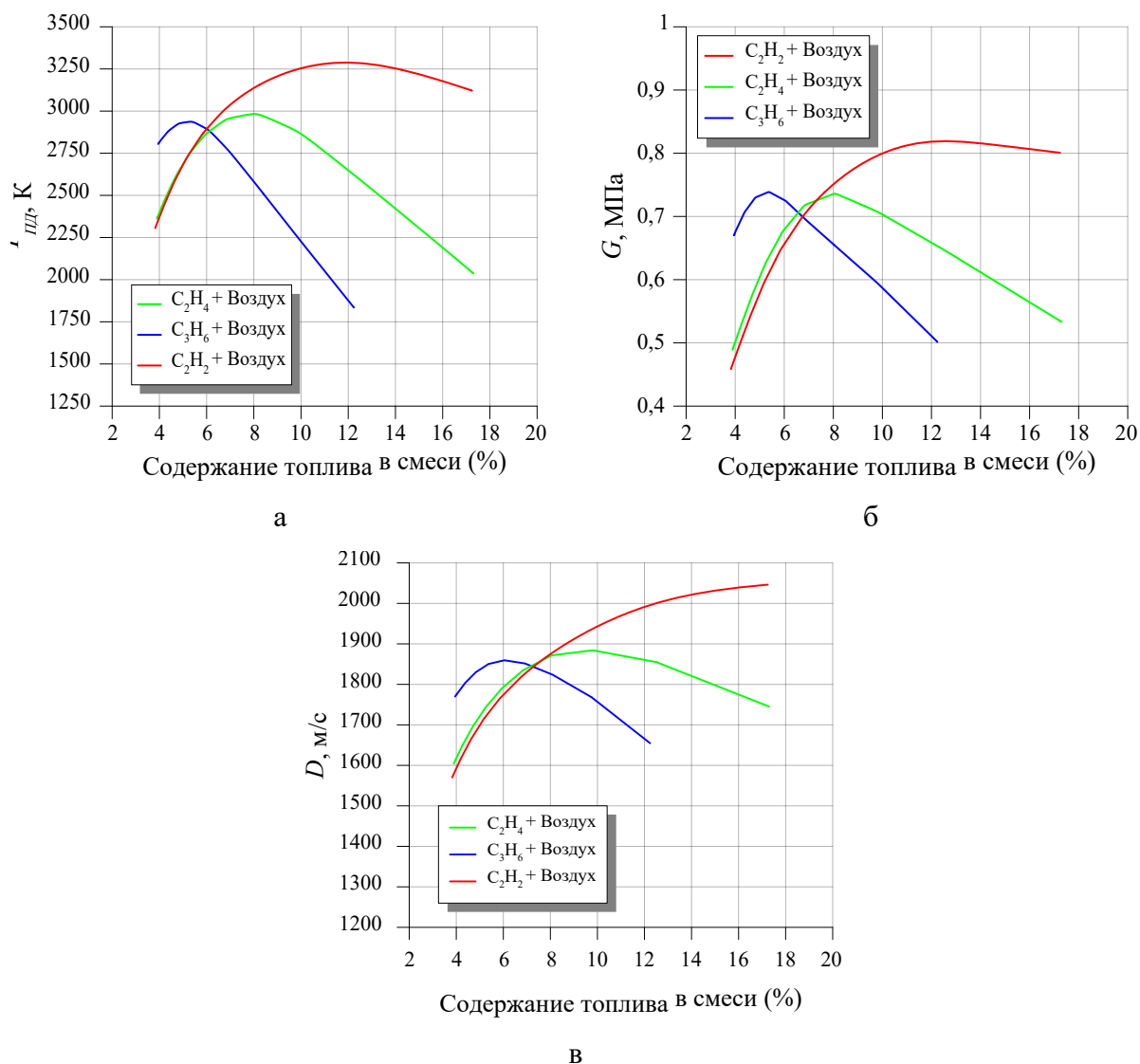


Рис. 4.2.2. Зависимости: (а) температуры, (б) динамического напора ПД и скорости детонации (в) от содержания топлива в топливовоздушной смеси.

Стехиометрическим составам соответствует содержание топлива: 7.7 %, 6.5 %, 4.5 % для ацетилена, этилена и пропилена, соответственно. Как показывают расчеты, для смесей ацетилена и этилена значения температуры и динамического напора ПД в области бедных смесей практически не отличаются. Аналогичное соотношение у смесей пропилена, при этом их различие с этиленовыми и ацетиленовыми смесями по обоим параметрам около 8 %. В богатых смесях параметры ПД для ацетилена заметно выше параметров смесей остальных топлив с их промежуточным расположением для этилена.

4.2.3. Экспериментальное исследование процесса газовой детонации топливно-воздушных и топливно-кислородных взрывчатых смесей с разбавлением азотом

Большинство известных в литературе экспериментальных данных по детонации топливовоздушных смесей, например в [158], получены в предварительно вакуумируемых камерах, где в результате длительной выдержки (до нескольких десятков минут) происходит диффузионное смешение компонентов взрывчатой смеси до однородного состава. На практике же, как отмечено в главе 1, и управляемая детонация в промышленных детонационных аппаратах или в детонационных двигателях, и самопроизвольные взрывы топливовоздушных смесей возникают в условиях кратковременного (в пределах долей секунды) смешения потоков топлива и окислителя. Эксперименты на стенде с проточной подачей компонентов взрывчатой смеси, созданном на базе промышленного ИГДА [45], позволяют воспроизвести процесс детонации в условиях более адекватных к практическим задачам. Схема экспериментального стенда и методика проведения эксперимента для измерения скорости детонации и фиксации ячеистой структуры детонационного фронта были аналогичны описанию, представленного в пп. 4.1.2.

Для исключения перехода горения в детонацию (ПГД) в разбавленных и, в особенности, в топливовоздушных смесях, так же, как и в случае с топливно-кислородными смесями, применялась стратификация заряда взрывчатой смеси. Программировалось управление подачей компонентов смеси в проточном режиме таким образом, чтобы при заполнении ствола исследуемой (разбавленной азотом) смесью его начальный участок, включая камеру зажигания, заполнялся взрывчатой смесью стехиометрического состава без содержания ингибирующей добавки.

На рисунке 4.2.3 точками представлены данные по измерению скорости детонации и для сравнения сплошными линиями соответствующие результаты расчетов для разбавления азотом стехиометрических смесей. На графиках приводится значение скорости детонации, усредненное по трем участкам измерения. Экспериментальные данные по продольному размеру ячейки детонационного фронта b в смесях, разбавленных азотом представлены на рисунке 4.2.4.

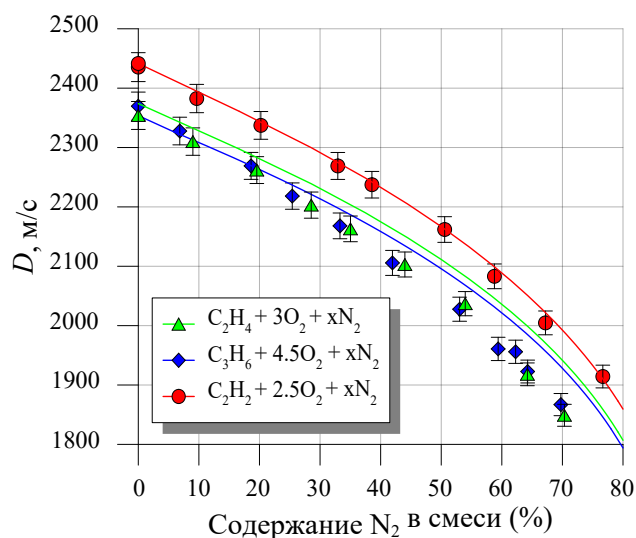


Рис. 4.2.3. Зависимость скорости детонации от разбавления смеси азотом.

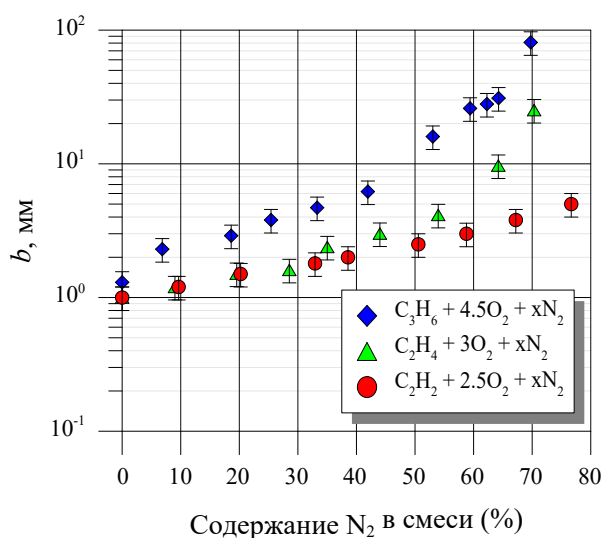


Рис. 4.2.4. Зависимость продольного размера ячейки от разбавления смеси азотом.

Результаты расчета скорости детонации хорошо согласуются с экспериментальными данными. Отклонение не более 1 % вплоть до воздушных концентраций (Рис. 4.2.3). Размер ячейки по мере разбавления азотом увеличивается во всех смесях (Рис. 4.2.4) и в ацетилен-воздушной смеси достигает 5 мм (Рис. 4.2.5), а в этилен-воздушной – 25 мм (Рис. 4.2.6). У труднодетонирующего пропилена при разбавлении окислителя до воздушной концентрации размер ячейки сопоставим с размером длины окружности внутреннего диаметра ствола (~81 мм), и многофронтная структура трансформируется в однодвухголовый спин (Рис. 4.2.7).

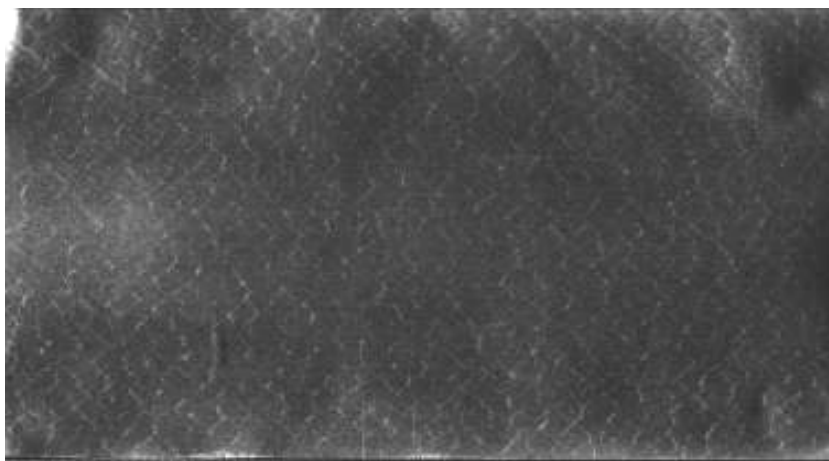


Рис. 4.2.5. Следовой отпечаток в смеси 7.7% C_2H_2 + 92.3% Воздух.

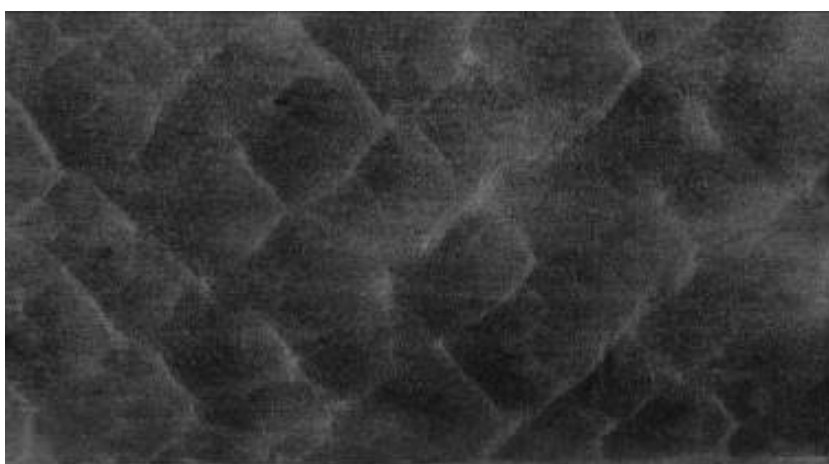


Рис. 4.2.6. Следовой отпечаток в смеси 6.5% C_2H_4 + 93.5% Воздух.

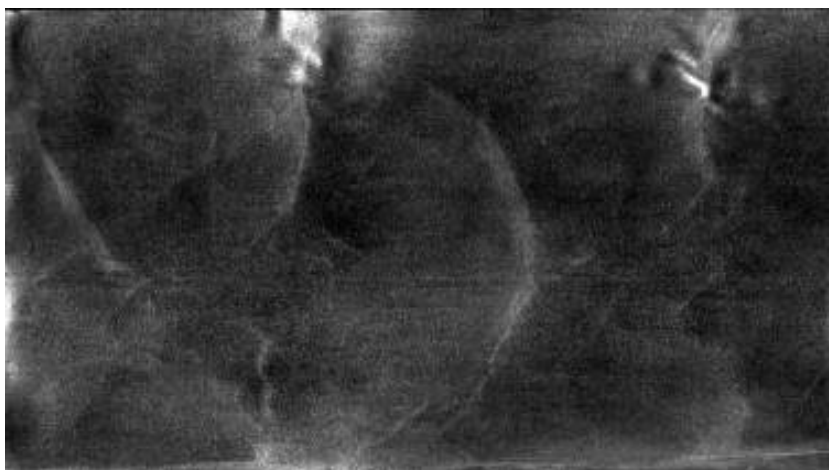


Рис. 4.2.7. Следовой отпечаток спина в смеси 4.5% C_3H_6 + 95.5% Воздух.

Отдельно следует отметить, что для прямого (без ПГД) инициирования спиновой детонации было достаточно заряда стехиометрической топливо-кислородной смеси, эквивалентного объему участка ствола длиной менее 8 калибров, что не превышало 10 % всего объема взрывчатой смеси.

На рисунке 4.2.8 фигурными символами представлены данные по измерению скорости детонации и для сравнения сплошными линиями соответствующие результаты расчетов для топливовоздушных смесей с различным содержанием топлива. Измерение параметров детонации выполнялось до достижения верхнего предела детонации. Экспериментальные данные по продольному размеру ячейки детонационного фронта b в топливовоздушных смесях с различным содержанием топлива представлены на рисунке 4.2.9.

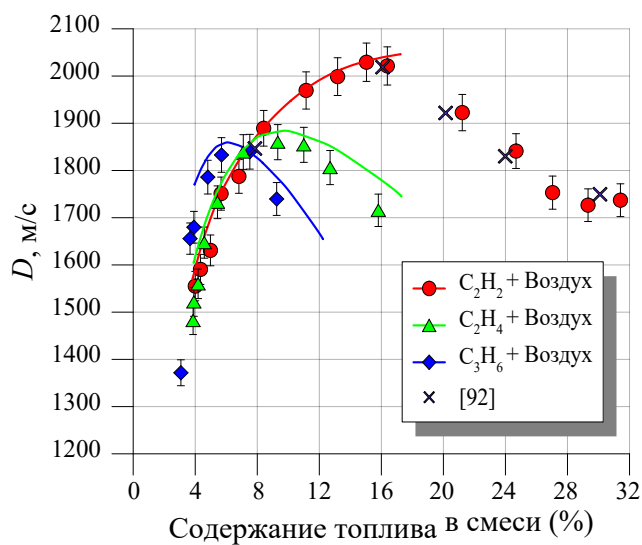


Рис. 4.2.8. Зависимость скорости детонации от содержания топлива в топливовоздушных смесях.

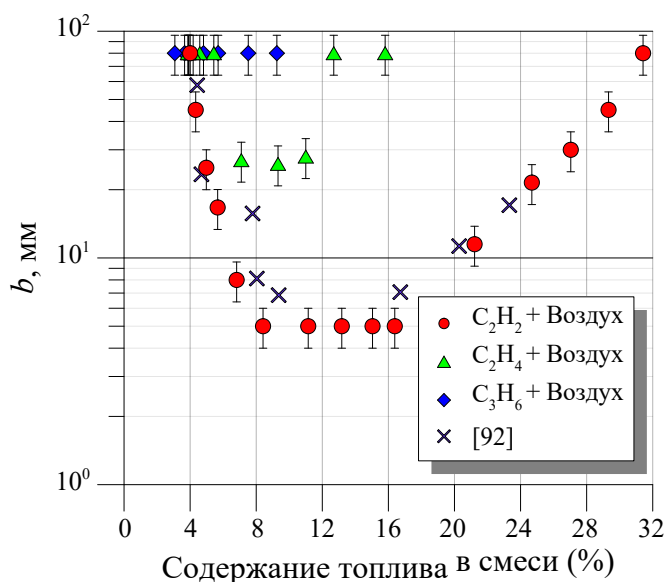


Рис. 4.2.9. Результаты экспериментов по регистрации ячейки детонационного фронта в топливовоздушных смесях.

Для ацетилена на графиках представлены результаты, полученные в экспериментах со смесями, предварительно смешанными в стационарных условиях [92]. Размер ячейки пересчитан из поперечного a в продольный b по формуле $b \approx 1.4a$. Ни по размерам ячейки, ни по скорости детонации существенного отличия между экспериментальными данными, полученными в данном исследовании и в работе [92] не наблюдается.

Полученные результаты отражают более высокую детонационную способность ацетилена. В смесях ацетилена с воздухом стационарная детонация существует в широком диапазоне концентраций – от 4 % до 32 % содержания топлива в смеси с выходом на спиновый режим в диапазоне от 4 % до 5 % на нижнем пределе и в диапазоне 30 % ÷ 32 % – на верхнем. В этилен-воздушных смесях пределы детонации сокращаются до 4 % ÷ 16 % содержания топлива в смеси. Спин фиксируется в диапазоне 4 % ÷ 6 % для нижнего и 14 ÷ 16 % – для верхнего предела соответственно. Еще более узкие пределы детонации в воздушных смесях пропилена – 4 % ÷ 10 %, в которых регистрируемый в стехиометрических составах двухголовый спин трансформируется в одноголовый в 2-х процентном интервале вблизи границ.

Характер детонационных режимов отражается и в соотношении результатов расчета с экспериментом по скорости детонации (Рис. 4.2.8). У ацетилена, имеющего детонационную волну с многофронтной структурой (ячейкой меньше диаметра ствола) в широком диапазоне концентрации топлива в смеси, различие расчета с экспериментом не выходит за пределы одного процента. У этилена на границах существования стационарной детонации в около спиновых режимах отличие по скорости достигает 3 %. В смесях пропилена, у которых во всем диапазоне регистрируется только одно- двухголовый спин, скорость везде ниже расчетной, что вполне закономерно для расчета по модели идеальной детонации с мгновенной химической реакцией на фронте плоской волны [159], которая не учитывает существенных неоднородностей спиновой структуры.

Результаты данного исследования представлены в работе [8] (см. Приложение 1).

4.3. Исследование газовой детонации переобогащенных взрывчатых смесей

Как известно, конденсация углерода в продуктах детонации происходит с выделением дополнительной энергии при фазовом переходе из газового состояния в конденсированное, что должно влиять на скорость детонации, а следовательно, и на характерный размер ячейки многофронтной детонации. Такое влияние может быть обнаружено в экспериментах по измерению скорости детонации и размера ячейки.

4.3.1. Расчет параметров детонации переобогащенных взрывчатых смесей

Ввиду того, что программный пакет «DETON» не имеет возможности расчета параметров детонации ниже эквимолярного состава смеси, в данном исследовании параметры детонации были взяты из результатов расчета, проведенного соавторами исследования при помощи компьютерной программы «Безопасность». При расчете были рассмотрены два варианта составов ПД: а) углерод остается в газовой фазе; б) углерод переходит в конденсированное состояние в соответствии с законами равновесия фаз. Подробности работы программы «Безопасность» и ее возможности изложены в [160]. Результаты расчетов приведены на рис. 4.3.1 – 4.3.3. На этих же рисунках приводятся экспериментальные данные, полученные в данном исследовании (обозначение BU), а также экспериментальные данные из [92, 161, 162, 163, 164], обозначенные, соответственно, как V , $Br-36$, $Kist$ и $Wagn$. На рисунках c обозначает мольную концентрацию топлива в смеси, D – скорость детонации, a – поперечный размер детонационной ячейки. Сплошная линия после точки разветвления соответствует присутствию в продуктах детонации конденсированного углерода, пунктирная – расчетам, в которых весь углерод рассматривается как газообразный. Из графиков хорошо видно, что конденсация углерода законами равновесия допускается начиная с молярной концентрации топлива c^* . Для ацетилена $c^* \approx 0.6$, для этилена $c^* \approx 0.5$; для пропилена в литературе недостаточно данных о кинетических параметрах реакций, поэтому на рис. 4.3.2, 4.3.3 отсутствует разветвление расчетных кривых на пунктирную и непрерывную ветви, соответствующие газофазному и твердофазному углероду.

4.3.2. Экспериментальное исследование процесса газовой детонации переобогащенных взрывчатых смесей

Постановка эксперимента для данного исследования была аналогична с рассмотренной в п. 4.1.2. Для регистрации ячеистой структуры фронта детонации использовалась классическая методика следовых отпечатков на закопченной фольге. Скорость детонации определялась по времени прохождения детонационной волны (ДВ) между датчиками, установленными на фиксированном расстоянии, друг относительно друга. В качестве горючих смесей для экспериментов выбраны топливно-кислородные композиции на основе ацетилена, этилена и пропилена.

Для прямого инициирования стационарной детонации смесей ацетилена и этилена с пограничным по выделению углерода составом было достаточно энергии стандартного

источника зажигания установки ДН (около 10 мДж). Инициирование же детонации в более богатых смесях этих топлив, начиная с пограничного состава, было реализовано при помощи бустерного заряда, который формировался вблизи источника зажигания.

Измерения размеров ячеек производились на 17-ти концентрационных соотношениях для ацетилена и на 4-х для этилена и пропилена. Для каждого соотношения проводилось по пять опытов и вычислялось среднее значение скорости детонации. Поперечный размер ячейки a вычислялся по количеству следовых линий одного направления, пересекающих поперечную линию на отпечатке.

Результаты экспериментов для смесей ацетилена, этилена и пропилена с кислородом представлены в таблицах 4.3.1 – 4.3.3.

Таблица 4.3.1. Данные для ацетилен-кислородных смесей.

O/C	D , м/сек	a , мм
0.97	2889	0.07
0.91	2782	0.1
0.81	2711	0.13
0.68	2541	0.322
0.57	2386	0.414
0.5	2301	1.7
0.45	2241	2.4
0.42	2144	3.5
0.38	2144	6.3
0.3	2158	6.7
0.26	2167	9.1
0.23	2119	11.7
0.2	2032	13
0.177	2003	31.45
0.168	1988	42
0.121	1871	81 (спин)
0.11	1871	81 (спин)

Таблица 4.3.2. Данные для этилен-кислородных смесей.

O/C	D , м/сек	a , мм
1.02	2626	0.37
0.87	2416	5.78
0.78	2265	17
0.68	2034	81 (спин)

Таблица 4.3.3. Данные для пропилен-кислородных смесей.

O/C	D , м/сек	a , мм
0.99	2438	6.7
0.92	2328	13
0.79	2058	64
0.74	1949	81 (спин)

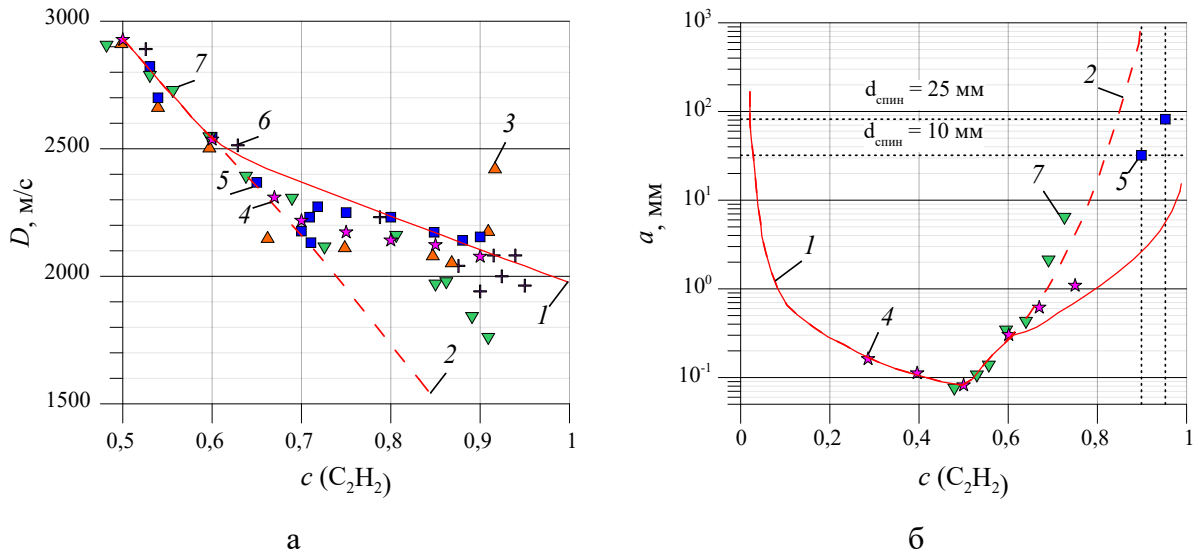


Рис. 4.3.1. (а) - зависимость скорости детонации D ацетилен-кислородных смесей от содержания топлива c ; (б) - зависимость поперечного размера ячейки a ацетилен-кислородных смесей от содержания топлива c ; 1 - C - конденсированный, 2 - C - газ, 3 - [20], 4 - [92], 5 - [163], 6 - [164], 7 - ВУ.

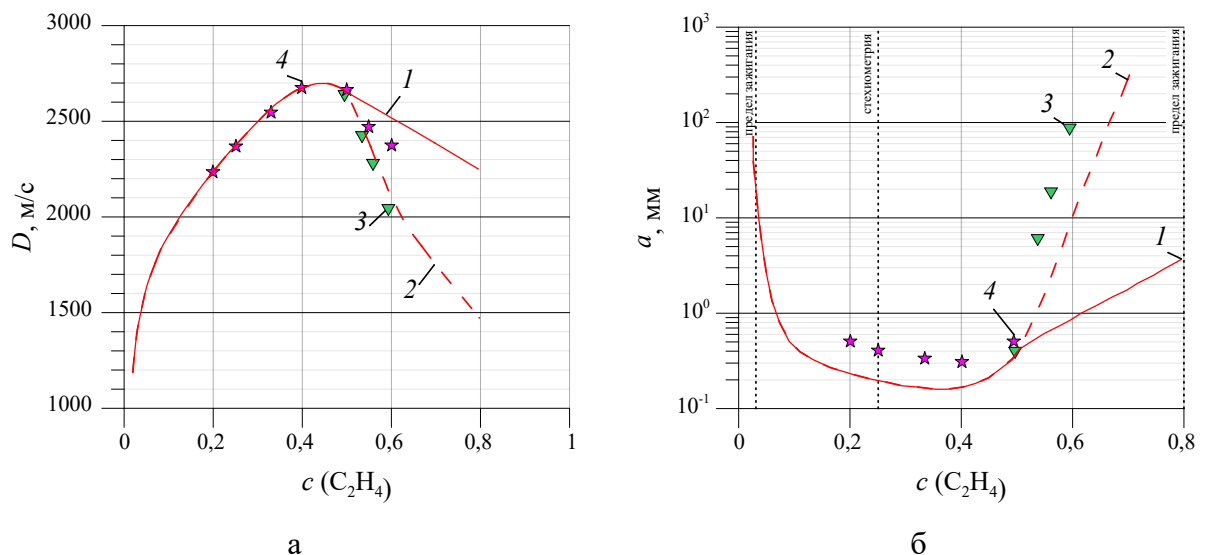
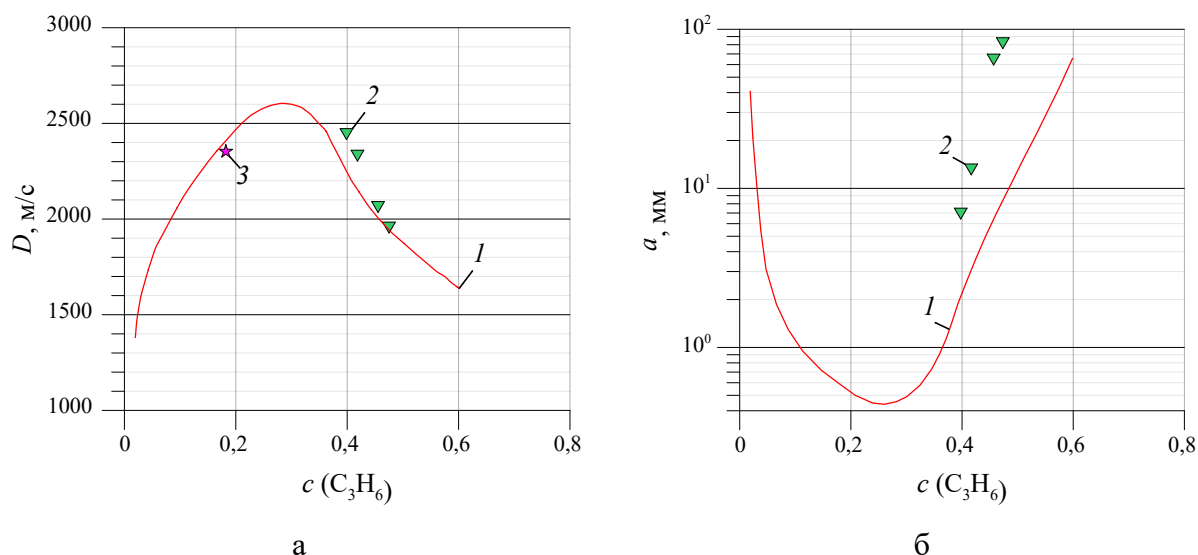


Рис. 4.3.2. (а) - зависимость скорости детонации D этилен-кислородных смесей от содержания топлива c ; (б) - зависимость поперечного размера ячейки a этилен-кислородных смесей от содержания топлива c ; 1 - C - конденсированный, 2 - C - газ, 3 - ВУ, 4 - [92].



4.3.3. (а) - зависимость скорости детонации D пропилен-кислородных смесей от содержания топлива c ; (б) - зависимость поперечного размера ячейки a пропилен-кислородных смесей от содержания топлива c . 1 - С – конденсированный, 2 – ВU, 3 – [92].

Для интерпретации экспериментальных данных, важно знать, насколько однородным было перемешивание компонентов при проточной подаче газов в реакционную камеру ИГДА, где давление равно атмосферному и была ли детонация стационарной. Однородность смешения компонентов взрывчатой смеси была протестирована на ацетилен-кислородных смесях вблизи стехиометрии: от $C_2H_2 + O_2$ до $C_2H_2 + 3O_2$. Полученные результаты по скорости детонации в пределах погрешности измерения (около 2%) не отличались от результатов для смесей соответствующего состава, предварительно смешанных в стационарных условиях [92, 162, 163]. В проведенных экспериментах детонация считалась стационарной, если скорости детонации на втором и третьем участке между датчиками 9 (см. рис. 4.1.4) не отличались в пределах погрешности измерения и размер регистрируемой ячеистой структуры существенно не менялся на длине фольги. Приведенные экспериментальные данные соответствуют этим условиям.

Известно, что энергия иницирования тесно связана с размером детонационной ячейки, что и подтверждается полученными следовыми отпечатками. Так, при прямом иницировании электрическим разрядом в смесях $C_2H_2 + O_2$ и $C_2H_4 + O_2$ в секции 4 регистрировалась однородная ячеистая структура с размерами ячеек менее 1 мм. По мере обогащения смесей с увеличением размера ячейки до 4 – 5 мм смеси 2.7 $C_2H_2 + O_2$ и 1.15 $C_2H_4 + O_2$ энергии разряда для прямого иницирования было уже недостаточно - на следовых отпечатках появлялась характерная картина перехода горения в детонацию.

Для устойчивого возбуждения самоподдерживающейся детонации всех топлив вплоть до спинового режима оказалось достаточно 70 мл (эквивалентно 130 мм длины

ствола) заряда-бустера из смеси $C_2H_2 + O_2$. Из этого объема примерно 25 мл приходилось на камеру зажигания, остальной форсажный заряд заполнял около 40 мм начального участка ствола. При этом на следовом отпечатке в секции 4 фиксировалась характерная картина инициирования «сверху» из режима пересжатой детонации с коротким (2 – 3 калибра ствола) участком увеличивающейся ячейки до размера самоподдерживающегося режима, совпадающего с размером в секции 5. У пропилена уже в смеси пограничного состава $C_3H_6 + 1.5O_2$ размер ячейки превышает 5 мм (см. таблицу 4.3.3), что потребовало форсажного инициирования для всего диапазона переобогащенных смесей этого топлива. Следует отметить, что форсаж в этилен-кислородных и пропилен-кислородных смесях можно реализовать и без использования ацетилена. Для этого пригодны смеси $C_2H_4 + 1.5O_2$ и $C_3H_6 + 3O_2$ с соотношением $O/C > 1$, у которых размер ячейки менее 1 мм.

В итоге, используя стратифицированные заряды, удалось добиться реализации стационарных режимов детонации с постоянной скоростью распространения на всех участках измерения во всех режимах вплоть до пределов, соответствующих появлению спина. Эти пределы зафиксированы при содержании топлива: 90% - для ацетилен-кислородной смеси, 60% для этилен-кислородной смеси и 47% - для пропилен-кислородной смеси.

При молярной концентрации топлива $c > c^*$, дополнительная энергия фазового перехода C (газ) $\rightarrow C$ (конденсат), казалось бы, должна поддерживать скорость ДВ и тем больше, чем больше доля сконденсировавшегося углерода. Однако рис. 4.3.1 демонстрирует большой разброс экспериментальных данных и видно, что в области с концентрацией c незначительно превышающей c^* измеренные скорости вначале не реагируют на присутствие сконденсированного углерода и скорость ДВ хорошо согласуется с линией газообразного углерода. И лишь заметно отойдя от c^* начинает сказываться влияние конденсации и экспериментальные точки начинают уходить от газовой линии к линии конденсированного углерода. Экспериментальные данные, полученные в настоящем исследовании, лежат примерно в середине между сплошной и пунктирной линиями. Касаясь размера ячейки, то из рис. 4.3.1 можно видеть, что экспериментальные данные хорошо совпадают с пунктирной линией во всем диапазоне измерений. Скорей всего это свидетельствует о том, что конденсация углерода в продуктах детонации ацетилен - кислородных смесей происходит в основном за пределами зоны реакции и оказывает небольшое влияние на процесс детонации. То же самое можно сказать и про этилен - кислородные смеси (см. рис. 4.3.2). Характерным и здесь является слабое влияние конденсации на детонационную волну, причем в области концентраций и слегка, и заметно превышающих граничное значение c^* . Соответствующие графики для пропилен-

кислородных смесей (см. рис. 4.3.3) показывают, что экспериментальные значения скорости детонации лежат близко к расчетным, чего нельзя сказать о размерах ячеек. Это, скорее всего, связано с неточностью данных о кинетических параметрах реакций, применяемых для расчетов данных смесей.

Результаты данного исследования представлены в работе [3] (см. Приложение 1).

ВЫВОДЫ

Проведено экспериментальное исследование процесса детонации смесей этилен- и пропилен-кислородных взрывчатых смесей в широком диапазоне концентрационных соотношений топлива и окислителя. Выполнены расчеты параметров детонации этилен- и пропилен-кислородных взрывчатых смесей. Благодаря возможности системы газопитания ИГДА с проточной подачей компонентов взрывчатой смеси формировать несколько зарядов с различной детонационной способностью удалось добиться прямого возбуждения детонации до границ стационарного распространения детонации без ПГД на начальном участке детонационной трубы, а также удалось определить концентрационные пределы распространения стационарной детонации в трубе диаметром 26 мм и длиной 2 м. Полученные экспериментальные данные имеют хорошее соответствие с расчетными данными. Определено положение этилена и пропилена по энергетическому воздействию ПД в ряду топлив, применяемых для технологии детонационного напыления.

Расчеты и эксперименты, которые были проведены с топливовоздушными и топливо-кислород-азотными смесями показали, что возбуждение детонации в условиях проточной подачи компонентов взрывчатой смеси для этилен- и пропилен-воздушных смесей возможно только при использовании зарядов-бустеров, формируемых вблизи источника зажигания. Ацетилен-воздушные смеси при вариации топливной компоненты имеют достаточно узкий диапазон инициирования от источника зажигания, а вблизи пределов стационарного распространения также детонируют только от заряда-бустера. Впервые полученные экспериментальные данные по скорости детонации и размеру ячейки в аппаратах с проточной подачей компонент взрывчатой смеси показали слабую детонационную способность смесей этилена и пропилена с воздухом. Этилен- и пропилен-воздушные смеси способны детонировать только при инициировании с бустерным зарядом во всем исследуемом диапазоне. Однако, применительно к технологии ДН данные топлива могут успешно применяться для напыления легкоплавких порошковых материалов, например, меди или алюминия и выступать в качестве альтернативы для технологии ХГН. Завершением данного пункта можно считать вывод, из которого следует, что возбуждение детонации топливовоздушных смесей является непростой задачей, и в данном исследовании детонацию удалось возбудить только благодаря применению бустерного заряда, являющегося легкодетонирующей стратой, формируемой вблизи источника зажигания.

Изучена детонация переобогащенных выше границы выделения углеродного конденсата смесей ацетилена, этилена и пропилена с кислородом, перемешиваемых в

процессе проточной подачи компонентов взрывчатой смеси через камеру зажигания в реакционную камеру в виде ствола диаметром 26 мм и длиной 2000 мм. Получены новые экспериментальные данные о скоростях детонации и размерах детонационной ячейки в смесях ацетилен-кислород, этилен-кислород, пропилен-кислород в области концентраций топлива, когда в продуктах детонации теоретически допустима конденсация углерода, определены пределы детонации в области переобогащенных смесей с фиксацией спинового режима при атмосферном давлении. Полученные результаты могут найти применение при разработке технологий получения наноразмерного детонационного углерода при помощи детонационного сжигания углеводородов.

ГЛАВА 5. РАСШИРЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ИГДА ЗА СЧЕТ ПРИМЕНЕНИЯ СТРАТИФИЦИРОВАННЫХ ЗАРЯДОВ ВЗРЫВЧАТОЙ СМЕСИ

В данной работе был изучен процесс детонации богатых смесей на примере газовых топлив ацетилена, этилена и пропилена с точки зрения изучения параметров самого процесса детонации. Однако, как было экспериментально установлено, за ударным фронтом протекают процессы, которые требуют дополнительного изучения и оценки. По практической значимости к таковым можно отнести процессы конденсации углерода и образования синтез-газа в продуктах детонации. В данной главе представлены результаты по изучению процесса конденсации углерода в режимах при неполном детонационном сжигании топлива. В продолжении данной тематики представлены результаты по изучению свойств углеродного конденсата, полученного при различных условиях протекания процесса детонации. В дополнении к этому была сделана оценка возможности применения ИГДА в технологическом процессе по одновременной генерации углеродного конденсата и водорода.

Традиционные способы получения технического углерода в большинстве основаны на горении или термическом разложении углеводородов [132, 166, 167]. При этом одним из наиболее ценных продуктов является углерод, получаемый из ацетилена - ацетиленовая сажа (acetylene black). В частности, сажа, производимая компанией Denka (Япония) термическим разложением ацетилена характеризуется средним размером частиц $d_v = 35$ нм, удельной поверхностью $S_{y\phi} = 68$ м²/г и плотностью $\rho = 0.04$ г/см³; а ацетиленовая сажа с высокой электропроводностью производства компании Soltex (США) имеет $d_v = 25 - 45$ нм, $S_{y\phi} = 100 - 120$ м²/г и $\rho = 0.05 - 0.09$ г/см³. Кроме традиционных способов получения технического углерода посредством сжигания существуют также методы, основанные на взрывном разложении ацетилена [166, 167], когда этот газ, обычно под давлением существенно выше атмосферного, подается в реактор и инициируется детонация. Нужно отметить, что для возбуждения детонационного режима разложения ацетилена без добавок окислителя при атмосферном давлении диаметр реактора (труба, заполняемая газом) должен быть не менее 100 мм [132]. В [7] предложен способ получения углерода детонацией смесей ацетилена с кислородом при атмосферном давлении. По утверждению авторов порошок состоит из частиц графена (*graphene particles*). В этом способе, как и в [166, 167], реактор заполняется газом, плотно закрывается и производится инициирование детонации от свечи зажигания. После этого реактор открывают и извлекают полученный продукт. В детонирующей смеси $C_2H_2 + kO_2$ содержание кислорода варьировалось от $k =$

0.4 до $k = 0.8$. По утверждению авторов производительность способа при объеме реактора (цилиндрическая камера) 16.6 литров достигает 300 граммов углерода в час. Удельная поверхность $S_{уд}$ получаемого порошка изменяется от 187 до 23 м²/г при изменении k от 0.4 до 0.8. Углеродные частицы имеют размер 35 – 55 нм при $k = 0.4$ и 0.5, растут с увеличением k и достигают $d_c = 250 – 350$ нм при $k = 0.8$. Таким образом, свойства наночуглерода, получаемого различными способами и в различных технологических режимах, значительно различаются.

В Главе 4 настоящей работы было показано, что детонация смесей ацетилена с кислородом вблизи верхнего предела детонации $C_2H_2 + kO_2$, может существовать при содержании кислорода во взрывчатой смеси не менее 10 % ($k = 0.11$). При этом, как показали эксперименты, конденсация углерода начинается приблизительно с 45 % ($k = 0.8$) содержания кислорода во взрывчатой смеси.

Помимо конденсированного углерода, в продуктах детонации образуется большое количество синтез-газа, который в зависимости от концентрации кислорода в исходной ВС представляет собой смесь монооксида углерода, двуоксида углерода, водорода и др. Концентрация молекулярного водорода в газовой фазе продуктов детонации может достигать до 95 % от всего объема синтез-газа в зависимости от содержания окислителя. Авторами работы [168] было показано, что свойства получаемого при помощи ИГДА углеродного конденсата изменяются при различных концентрациях кислорода во взрывчатой смеси.

Изучение возможности использования детонационного разложения ацетилена, с целью получения углеродного конденсата и водорода, представляется важной и перспективной задачей в рамках концепции «зеленой» энергетики, особенно, если рассматривать возможность реализации двух процессов одновременно в одной технологической цепочке.

Данный раздел будет посвящен изучению возможности применения процесса детонации богатых ацетиленокислородных смесей в различных технологиях, и является дальнейшим продолжением исследований описанных в п. 4.3 Главы 4 настоящей работы.

5.1. Получение наноразмерного детонационного углерода (НДУ) при детонационном сжигании богатых ацетилен-кислородных взрывчатых смесей в ИГДА

Возможность получения НДУ с помощью установки детонационного напыления CCDS2000 была показана в работе [168], где в качестве генератора углеродных частиц использовался ствол установки для детонационного напыления, а сбор углеродного конденсата производился после серии нескольких выстрелов в проточную емкость объемом 5 литров. Стоит обратить внимание, что процесс генерации НДУ производился при атмосферном давлении. Эта работа показала перспективность метода получения детонационного углерода. Однако, свойства получаемого материала изучались для достаточно узкого диапазона содержания окислителя во взрывчатой смеси ($k = 0.25 - 0.65$). Данный параграф настоящей диссертации является продолжением этих исследований и будет посвящен изучению процесса конденсации углерода в процессе детонации богатых ацетилен-кислородных взрывчатых смесей.

5.1.1. Материалы и методы исследования

В данном исследовании для получения образцов углерода при различных условиях протекания процесса детонации в богатых ацетилен-кислородных смесях стояла задача создать устройство для сбора углеродного конденсата. Для накопления углеродного конденсата в циклическом режиме посредством серии выстрелов был разработан ИГДА на базе комплекса детонационного напыления CCDS2000, от которого были заимствованы системы компьютеризированного управления и газопитания. В качестве реакционного объема для генерации частиц углерода использовались водоохлаждаемые стволы диаметром 26 мм с длиной 750 мм и 1500 мм. Изменение длины ствола в два раза позволило оценить влияние продолжительности присутствия углеродных частиц в продуктах детонации на их структуру и свойства. Выбранные конфигурации геометрии ствола оказались наиболее оптимальными для проведения данных экспериментов несмотря на то, что верхний предел детонации для трубы диаметром 26 мм был ограничен значением $k = 0.11$, о чем говорят данные, представленные в Главе 4 пп. 4.3.2 данной работы.

Рассмотрим работу экспериментального стенда для генерации и накопления НДУ, схематическое изображение которого представлено на рисунке 5.1.1.

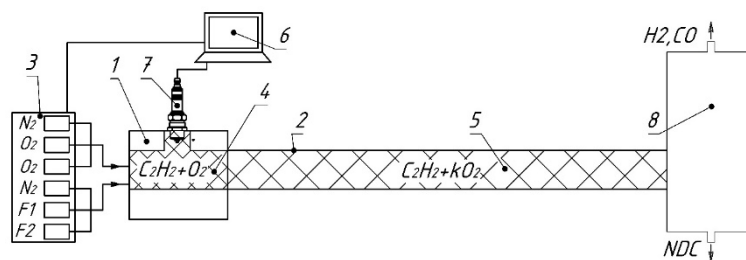


Рис. 5.1.1. Схема ИГДА для генерации и накопления углеродного конденсата: 1 – камера смешения зажигания, 2 – водоохлаждаемый ствол, 3 – газораспределительное устройство, 4 – заряд бустер ацетилен-кислородной смеси эквимольярного состава, 5 – основная ВС, 6 – управляющий компьютер, 7 – свеча зажигания, 8 – коллектор.

Рабочие газы (топливо, окислитель) подаются из баллонов в газораспределительный механизм 3. В каждом цикле, по сигналам с компьютера 6, происходит открытие клапанов газораспределителя и подача газов – компонентов детонирующей смеси в камеру смешения-зажигания 1 и далее, уже готовой смеси 5, в ствол 2, играющий роль реактора. Затем от свечи зажигания 7 производится инициирование детонации и цикл заканчивается прохождением детонационного фронта по стволу, выбросом газообразных продуктов детонации и твердофазного углерода в коллектор 8, откуда производится отвод газообразных продуктов детонации и сбор продукта после серии циклов (выстрелов). При низком содержании кислорода в основной смеси 5 ($k < 0.4$), энергии разряда автомобильной свечи 7 недостаточно для возбуждения в ней детонации. В этом случае в стволе создается продольно стратифицированный двухслойный заряд: после заполнения ствола основной смесью 5 некоторый участок казенной части ствола 2 и камера смешения-зажигания 1 заполняются зарядом-бустером 4, представляющим собой легко инициируемую смесь, например, эквимольярного состава, $C_2H_2 + kO_2$ ($k = 1.0$). Коллектор 8 выполнен в виде четырех емкостей общим объемом 150 литров.

Ввиду того, что в процессе истечения из ствола продукты детонации, содержащие твердофазный углерод представляют собой высокоскоростной и высокотемпературный поток газа с мелкодисперсными частицами, возникает проблема охлаждения ПД и улавливания углеродного конденсата. Для решения этой проблемы была разработана схема, при которой улавливание углеродного конденсата осуществлялось за счет ступенчатой турбулизации основного потока ПД при помощи введения в объем уловителя частиц встречных потоков тех же самых ПД. Рассмотрим работу ступенчатого осадителя углеродных частиц. Начальная ступень коллектора (принимающая всю энергию взрыва) была выполнена в виде водоохлаждаемого резервуара объемом 100 литров, что согласно расчетам, обеспечивало расширение объема ПД приблизительно в 100 раз и их охлаждения более чем на 1000 °С. После расширения и охлаждения ПД попадали во вторую ступень

коллектора, которая была выполнена в виде двух параллельно соединенных емкостей, работающих по типу «циклон», с общим объемом 40 литров, где при помощи специальных разветвителей, установленных в каждой емкости, формировалось два встречных тангенциальных потока газа – носителя с углеродом внутри объема каждой емкости. В результате этого частицы углерода, содержащиеся в газе – носителе, соединялись между собой и образовывали крупные агломераты диаметром от 3 до 5 мм, впоследствии осаждались, а газ – носитель уносился в третью ступень, принцип действия которой аналогичен второй, за исключением использования в 4 раза меньшего рабочего объема. Стоит отметить, что перед проведением эксперимента по генерации НДУ рабочий объем емкостей было необходимо заполнять инертным газом для избежания возникновения объемной детонации, так как в случае присутствия воздуха в рабочем объеме в процессе работы ИГДА образуется взрывоопасная смесь водорода и кислорода. Это обеспечивалось продувкой рабочего объема продувочным газом в течении 3 – 5 минут. После выполнения заданного количества циклов, емкости с осажденным углеродом вскрывались и продукт пересыпался, в предварительно взвешенный, контейнер. Зная массу образующегося углерода в процессе реакции и массу взвешенного углерода, приходящуюся на один цикл, подсчитывалась эффективность улавливания аппарата по формуле:

$$E_c = m_{\text{reac}} / m_{\text{weight}}, \quad (5.1.1)$$

где m_{reac} – масса углерода, образующаяся в процессе реакции, а m_{weight} – масса взвешенного углерода.

Было установлено, что эффективность улавливания конденсированного углерода таким способом составляла не менее 90 %. Однако, для реализации более продуктивной сепарации дисперсного потока с эффективностью улавливания от 90 % и выше, использование многоступенчатых установок типа «циклон» недостаточно. Для увеличения эффективности улавливания углеродных частиц существует возможность применения электростатических фильтров, принцип действия которых описан в [169, 170], что создает задел для модернизации технологии улавливания частиц в следующих исследованиях.

Данный ИГДА, по аналогии с установкой детонационного напыления, может работать в непрерывном циклическом режиме с автоматическим повторением циклов. Цикл одного выстрела формируется при помощи программы-циклограммы. В качестве примера рабочего цикла на рис. 5.1.2 изображена циклограмма работы включения и выключения электромагнитных клапанов. На рис. 5.1.3 изображен лабораторный вариант ИГДА для генерации и накопления конденсированного углерода.

Программа Spot		Технология без имени			Ресурс: 453337
Имена циклограмм : 1-26_16w		2-пустая	3-пустая	4-пустая	5-пустая
G→параметры пушки		A→газы	S→сервис	K→клавиши	
Клапана	Парам.	Циклограмма в технологии (номер 1)			
1-Ствол	Инверс .			383-413	
2-Ацетилен	2.0	2-----		383	
3-Ацетилен	1.7				
4-Кислород	2.1			353-383	
5-Кислород	0.7	2-----		353	
6-Воздух	2.5			383-----	495
7-Воздух	2.5			383-----	495
8-Дозатор1	1.8x1.8				
9-Дозатор2					
Искра	*****			398	
0. K.		1-----		Длительность циклограммы	-----500
KЧС (L/D) 1000/26 mm	Объем ствола, см ³	556	Заполнение	101 %	
дЧС (L/D) 0/26 mm	Объем демфера, см ³	25	Продувка	57 %	
Заполнение до дозатора	100 %		0/С	1.189	
Carbon generation cycle					
F2→сохранить		F5→включить	F8→выключить	F9→локальное меню	ESC→выход

Рис. 5.1.2. Циклограмма работы электромагнитных клапанов для режима генерации углерода.



Рис. 5.1.3. Общий вид лабораторного ИГДА: 1 – газораспределитель, 2 – ствол, 3 – первая ступень уловителя частиц, 4 – вторая ступень уловителя частиц.

В экспериментах по получению НДУ использовались взрывчатые смеси ацетилена с кислородом с вариацией параметра k от 0.82 до 0.11. Известно, что при $k \geq 1.0$ твердый и газообразный углерод в продуктах детонации не образуется. Следует отметить, что при $k \geq 0.7$ выход твердого углерода очень мал, а при $k < 0.1$ ацетилен-кислородная смесь при заданной конфигурации ствола не детонирует. Одним из преимуществ разработанного ИГДА является возможность работы при атмосферном давлении (0.1 МПа). По аналогии с экспериментами, представленными в Главе 4 пп. 4.3.2 настоящей работы, для возбуждения детонации в околокритических режимах (при $k < 0.3$) использовался небольшой заряд

эквимольярной взрывчатой смеси, определенного объема, который был необходим для устойчивого возбуждения детонации в циклическом режиме для каждого состава взрывчатой смеси, используемой в эксперименте.

В качестве продувочного газа, в процессе работы установки, использовался азот и аргон. Также же были получены образцы НДУ с добавлением аргона в детонирующую смесь с целью определения влияния инертной добавки на образование углеродного продукта. Доля аргона во взрывчатой смеси составляла 10, 15 и 20 об. %.

Свойства полученных образцов НДУ изучались при помощи методов рентгеновской дифрактометрии (Rigaku Ultima IV с Cu-K α излучением), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (Ultra 55 (ZEISS)), просвечивающей электронной микроскопии (ЕМ-002В (ТОРCON) 200 kV), Рамановской спектроскопии (конфокальный рамановский микроскоп Reinshaw InVia с длиной волны возбуждения 532 нм) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (Axis-Ultra DLD (Shimadzu), оснащенная монохроматизированным излучением Al K α). Удельная поверхность образцов определялась на основании данных, полученных при помощи изотермической адсорбции-десорбции азота N₂ (БЭТ метод).

5.1.2. Исследование и анализ свойств НДУ

Экспериментальные данные по производительности ИГДА при темпе работы 5 выстрелов в секунду и плотности получаемого НДУ представлены в таблице 5.1.1 и на рис. 5.1.4.

Таблица 5.1.1. Зависимость производительности ИГДА Q и плотности НДУ ρ от состава ацетиленокислородной смеси (k – отношение числа атомов кислорода к атомам углерода, η – молярное содержание кислорода).

k	0.11	0.18	0.26	0.30	0.42	0.57	0.68
η , %	9.9	15.0	20.6	23.1	29.6	36.2	40.4
Q , кг/ч	1.80	2.25	2.70	1.80	1.26	0.26	0.07
ρ , г/см ³	0.013	0.014	0.020	0.041	0.055	0.024	0.020

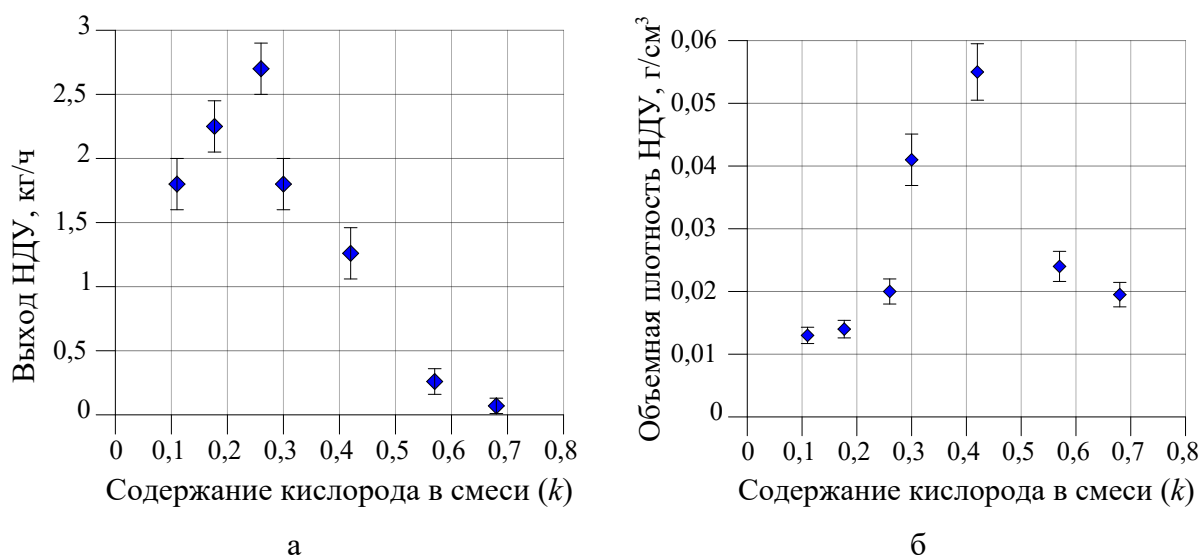


Рис. 5.1.4. Зависимость производительности ИГДА (а) и плотности получаемого продукта (б) от k при темпе работы 5 выстрелов в секунду.

По представленным данным видно, что зависимость выхода НДУ от k носит не монотонный характер и наблюдается максимум производительности 2.7 кг/ч при $k = 0.26$. Поскольку в каждом выстреле объем детонирующей смеси был одинаков, и с ростом k уменьшалось количество углерода в смеси и увеличивалась его окисленная доля, то подобный экстремум, который наблюдается при $k = 0.26$ вызывает вопросы. С одной стороны, данную зависимость можно объяснить большей долей газовой фазы углерода при $k = 0.11$ относительно конденсированной фазы. Также на это может влиять еще более низкая плотность получаемого углеродного конденсата, что хуже сказывается на процессе его улавливания в уловителе-осадителе частиц, т.е. выход углеродного конденсата возможно был и больше, однако ввиду несовершенства конструкции, часть получаемого конденсата уносилась за пределы уловителя-осадителя. Расчеты, которые бы показали количественное соотношение газовой и конденсированной фаз в данном исследовании не проводились, ввиду ограниченных возможностей разработанной математической модели, применяемой в расчетной программе «Безопасность». Однако, полученная информация будет весьма полезна для исследователей, разрабатывающих теоретические модели детонации переобогащенных газовых смесей, когда в продуктах реакции имеется твердофазный углерод.

Зависимость плотности НДУ ρ от k также не монотонна, имеется максимум $\rho = 0.055$ г/см³ при $k = 0.42$ и минимум $\rho = 0.013$ г/см³ при $k = 0.11$. Такое большое различие в плотности (почти в 5 раз) может свидетельствовать о различии в морфологии частиц НДУ, получаемого при разном концентрационном соотношении топлива и окислителя в детонирующей смеси. Снимки углеродных частиц, которые были получены при помощи

СЭМ подтверждают данное предположение. Учитывая большую разницу в плотности НДУ и продуктов, выпускаемых компаниями «Denka» и «Soltex», можно предположить, что и другие свойства (удельная поверхность, электросопротивление, электрохимические показатели и др.) будут также отличаться. Стоит отметить, что в экспериментах измерялась насыпная плотность.

На снимках, полученных при помощи СЭМ (рис. 5.1.4) видно, что частицы углерода, которые образуются в ПД в диапазоне от $k = 0.11$ до $k = 0.51$, имеют округлую форму и размер в десятки нанометров. В частности, при $k = 0.3$ размер составляет от 20 нм до 100 нм, а при $k = 0.51$ диаметр отдельных частиц сферической формы достигает 200 нм (рис. 5.1.5 (а)). При $k = 0.68$ и более (рис. 5.1.5 (б)) морфология частиц существенно изменяется, и они приобретают форму сложно искаженной плоской поверхности (по аналогии со смятым листом бумаги) и размером более 100 нм с толщиной порядка 10 нм. Углеродные частицы, полученные при данном соотношении и выше, можно охарактеризовать как графеновые листы неправильной формы со сложной поверхностной конфигурацией, по аналогии с углеродным продуктом, описанным в работе [7]. На рисунке 5.1.5 (б) белой стрелкой показана возможная графеновая частица. При этом большинство частиц на рис. 5.1.5. (б) имеют тенденцию к сворачиванию, что объясняется их стремлением к уменьшению поверхностной энергии.

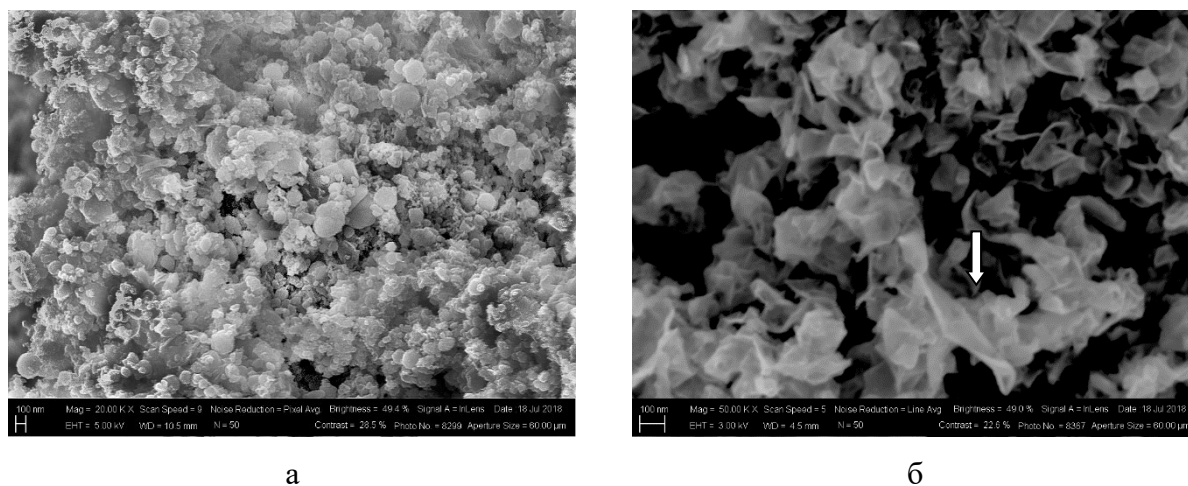


Рис. 5.1.5. СЭМ снимки углеродных частиц полученные в стволе 1500 мм и $k = 0.51$ (а) и $k = 0.82$ (б). Белая стрелка указывает на частицу напоминающую графеновый лист (продувочный газ азот).

Исследования свойств НДУ, при помощи просвечивающей электронной микроскопии показали, что образцы полученные при $k < 0.68$ содержат округлые полые частицы со стенками, построенными из графитовых слоев толщиной до 20 нм, которые внешне напоминают наноллисты графена (рис. 5.1.6). Увеличение k до значения, равного или превышающего 0.68, приводит к образованию чешуйчатых частиц толщиной до 20 нм, внешне напоминающих многослойные наноллисты графена (рис. 5.1.7).

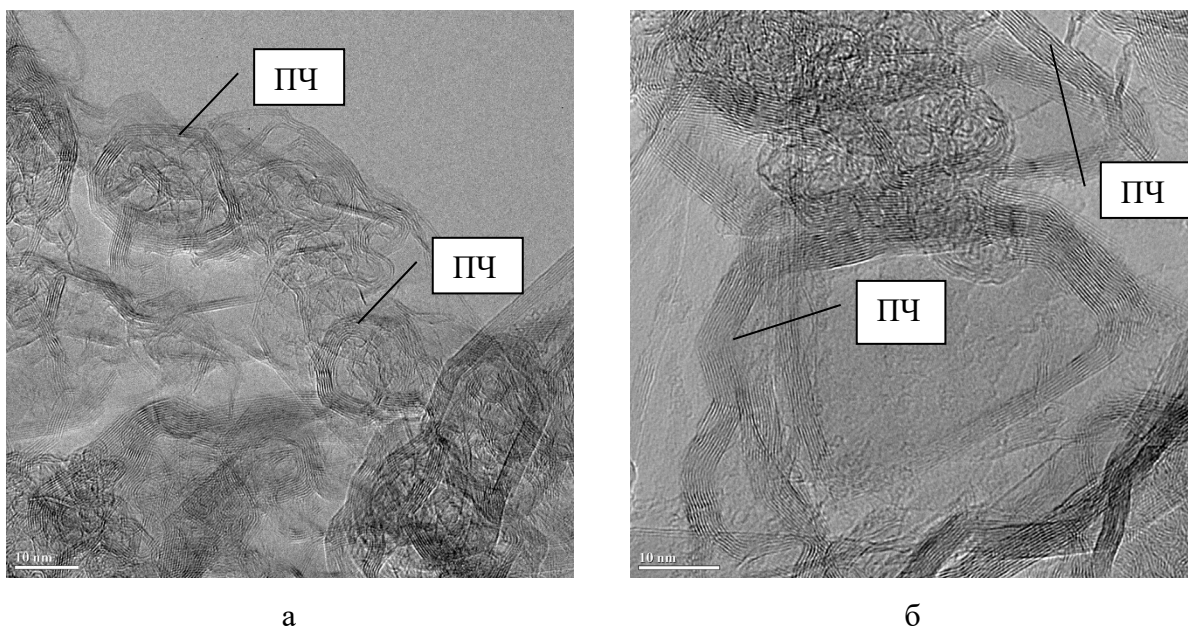


Рис. 5.1.6. ПЭМ снимки графеноподобных полых частиц НДУ полученных при $k = 0.26$ (а) и $k = 0.42$ (б). ПЧ – полая частица (продувочный газ азот).

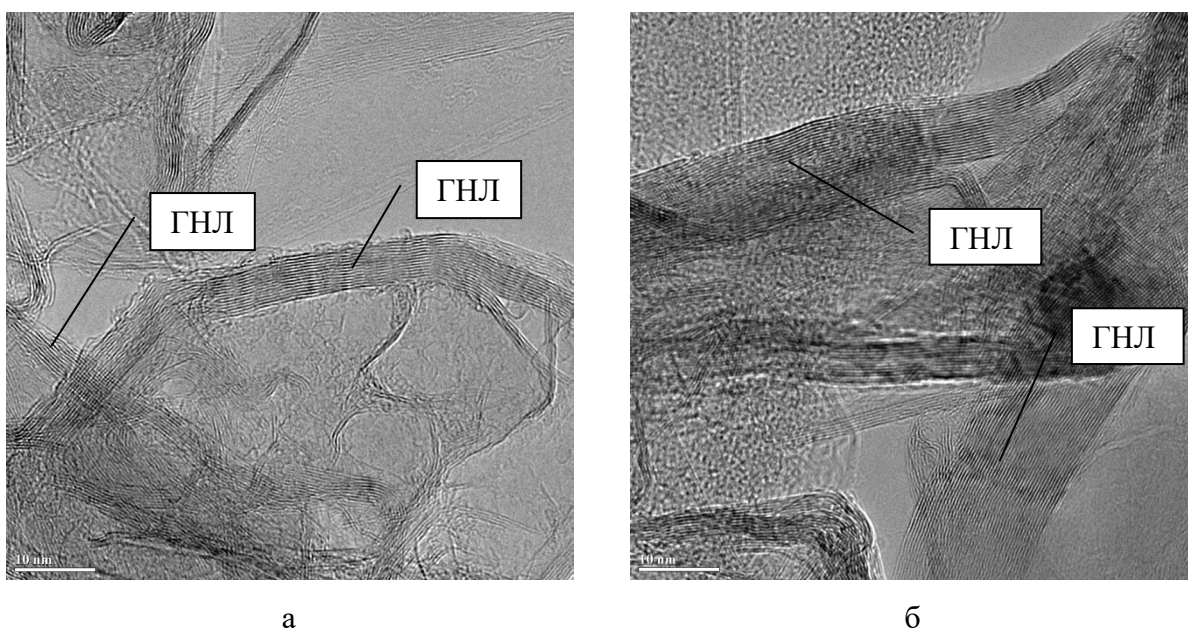


Рис. 5.1.7. ПЭМ снимки НДУ, который был получен в стволе длиной 1500 мм при $k = 0.68$ (продувочный газ - азот). ГНЛ – графеновые наноллисты.

Рентгенофазовый анализ (рис. 5.1.8) и анализ при помощи спектроскопии комбинационного рассеивания (КР) (рис. 5.1.9 и рис. 5.1.10) свидетельствуют о том, что с увеличением содержания кислорода во взрывчатой смеси до $k = 0.51$ степень графитизации НДУ возрастает. Образец, полученный при $k = 0.51$ имеет наибольшее содержание графитизированного углерода. Установлено, что при $k \geq 0.42$ степень графитизации углерода, полученного при использовании ствола длиной 1500 мм, выше, чем у образца НДУ, полученного при использовании ствола длиной 750 мм. При меньших значениях k влияние длины ствола незначительно (рис. 5.1.11). Использование аргона, в качестве продувочного газа и как добавки к основной взрывчатой смеси, способствовало усилению графитизации образца НДУ при $k = 0.42$. Однако, при $k < 0.3$ аргон оказывал противоположное действие (рис. 5.1.12).

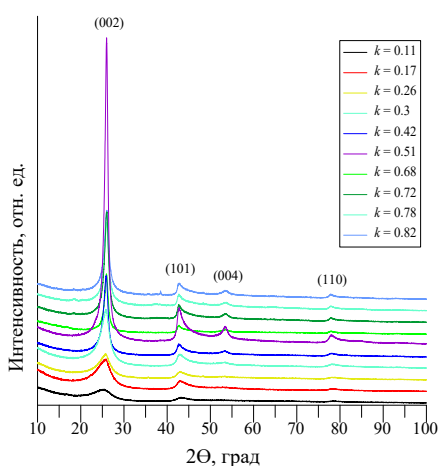


Рис. 5.1.8. Диаграмма РФА анализа НДУ, полученного в 1500-мм стволе при различных значениях k (от 0.11 до 0.82) с использованием азота в качестве продувочного газа.

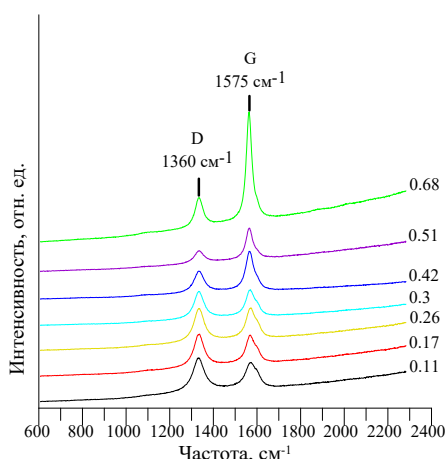


Рис. 5.1.9. КР спектры образцов НДУ, полученных в 1500-мм стволе при различных значениях k (от 0.11 до 0.68) с использованием азота в качестве продувочного газа.

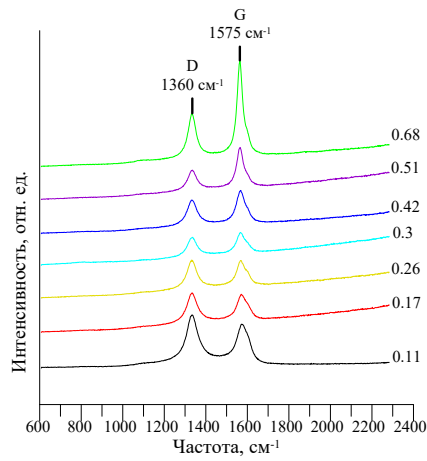


Рис. 5.1.10. КР спектры образцов НДУ, полученных в 750-мм стволе при различных значениях k (от 0.11 до 0.68) с использованием азота в качестве продувочного газа.

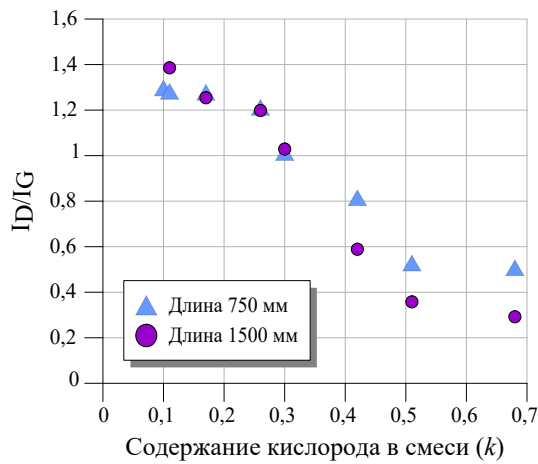


Рис. 5.1.11. Зависимость отношения I_D/I_G от значений k для образцов НДУ, полученных при длине ствола 750 мм и 1500 мм соответственно.

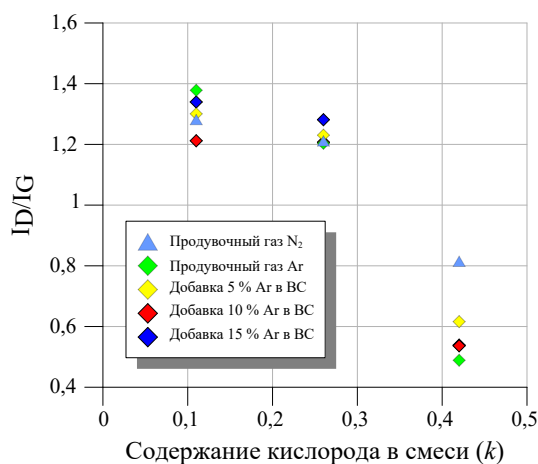


Рис.5.1.12. Влияние природы продувочного газа и добавки аргона к ВС на отношение I_D/I_G для образцов НДУ, которые были получены в 750-мм стволе.

Может возникнуть вопрос, почему все наноллисты графена не сворачиваются в трубочки под действием поверхностного натяжения. Причина этого может заключаться в структуре поверхности наноллистов, а именно в наличии на поверхности кислородсодержащих групп. Действительно, частицы НДУ образуются в атмосфере продуктов детонации смесей $C_2H_2 + kO_2$. Продукты детонации содержат углеводородные радикалы и молекулы воды. Так как чистая поверхность углеродных частиц очень активна, она притягивает к себе гидроксильные и карбонатные группы, которые далее связываются углеводородными радикалами. Кроме того, на поверхности могут адсорбироваться молекулы воды.

Образцы НДУ, полученные в настоящем исследовании, были исследованы при помощи метода РФЭС. Для анализа свойств были выбраны образцы, полученные при $k = 0.11$ и $k = 0.82$. Результаты анализа сведены в таблицу 5.1.2 и показывают, что поверхностные слои НДУ содержат кислород в виде гидроксильных и карбонатных групп, и молекул адсорбированной воды. Видно, что содержание гидроксильных и карбонатных групп (O 1s A) выше в углероде, который был получен при $k = 0.82$, а количество воды (O 1s B) и число связей C-O (C 1s C-O) ниже.

Продукты детонации смесей $C_2H_2 + kO_2$ всегда содержат некоторое количество ацетилена C_2H_2 , не подвергшегося разложению, и других углеводородов. Можно сделать предположение, что углеводороды связывают гидроксильные и карбонатные группы, образуя «оболочки» на поверхности углеродных частиц. Функциональные группы также могут быть обнаружены на поверхности nanoалмазов, при взрыве бризантных веществ, содержащих углерод. Как показано в [171], к таким группам относятся кислородсодержащие группы (гидроксил, карбонил, эфир, ангидрид) и азотсодержащие группы (амин, амид, циано, нитро).

Таблица 5.1.2. Результаты РФЭС образцов НДУ полученных при $k = 0.11$ и $k = 0.82$.

k	Атомные % химических связей						
	C 1s: C-C, C-H	O 1s A	O 1s B	C 1s C-O	C 1s C=O	C 1s COO	C 1s pi-pi satellite
0.11	80.05	2.38	2.06	7.04	2.54	3.89	2.05
	75.71	2.71	2.62	10.05	2.93	3.59	2.39
0.82	81.75	4.54	1.02	4.34	1.85	2.57	3.59
	82.11	3.92	1.63	4.12	2.56	2.04	3.37

Примечание: O 1s A – кислород гидроксильной и карбонатной групп; O 1s B – кислород в адсорбированной воде.

Удельная поверхность $S_{уд}$ образцов НДУ, полученных при $k = 0.11, 0.25, 0.43$ и 0.68 оказалась равной 230, 158, 120 и 107 м²/г соответственно. Это подтверждает, что с ростом параметра k увеличивается и размер частиц НДУ.

Способы производства углерода, описанные в [117, 167, 118] основаны на взрывном разложении ацетилена без доступа кислорода при повышенных давлениях в несколько атмосфер. Высокие давления необходимы ввиду того, что без добавления кислорода ацетилен не способен надежно детонировать при атмосферном давлении. Продукты, полученные этими методами, аналогичны НДУ, который был получен в ИГДА при низком содержании кислорода во взрывчатой смеси ($k = 0.11$). Данное исследование показало, что, в отличие от [117, 167, 118], в ИГДА возможно получение разнообразных углеродных продуктов при начальном давлении во взрывчатой смеси, равном атмосферному, а при изменении содержания кислорода во взрывчатой смеси $C_2H_2 + kO_2$, структурные характеристики НДУ существенно изменяются.

Исследованный в данной работе НДУ может найти множество применений. Например, такой материал можно использовать в качестве добавки к полимерам для придания им электропроводности, аналогично используемому в настоящее время техническому углероду, который производится такими компаниями как «Denka», «Orion Engineering Carbons», «AkzoNobel» и др. Кроме того, существует возможность его применения в электротехнических устройствах, например, при производстве электродов для двухслойных конденсаторов. Однако, для этого, возможно, потребуется дополнительная обработка продукта, аналогичная обработке ацетиленовой сажи, описанной в [172]. Наноллисты графена могут использоваться в качестве сухой смазки в покрытиях, получаемых методами газотермического напыления [173]. В данном направлении у НДУ получаемого в ИГДА есть неоспоримые преимущества, так как установка для генерации углерода практически полностью повторяет промышленный аппарат для детонационного напыления. Для того, чтобы реализовать режимы напыления различных порошковых материалов, используя обогащенные топливом взрывчатые смеси, нет никаких препятствий. Так как основная проблема реализации данных режимов заключается в сложности инициирования труднодетонирующих смесей, данная работа и это исследование, в частности, показали, что, используя продольно стратифицированные заряды в стволе с учетом высокой детонационной способности одного из них, удается достигать устойчивой работы ИГДА даже в критических режимах газовой детонации. Такой подход уже был реализован в [174] и позволил получать метастабильные ОЦК - и ГЦК - формы никеля в покрытии из никеля. В завершении можно сказать, что НДУ может иметь перспективу применения в качестве материала для производства костных имплантов,

так как уже имеется опыт получения трехмерного пористого материала из графеновых наноллистов методом искрового плазменного спекания [175].

Результаты данного исследования опубликованы в работах [1, 2, 6] (см. Приложение 1).

5.2. Исследование детонации ацетилена в присутствии малых добавок кислорода

Как было сказано выше, помимо конденсации углерода в процессе детонации богатых ацетилен-кислородных смесей в продуктах детонации образуется синтез-газ, состоящий из водорода и монооксида углерода. Концентрация водорода в ПД при разложении смеси ацетилена и кислорода с уменьшением k возрастает вплоть до получения из исходных продуктов чистого водорода и НДУ ($k = 0$). На сегодняшний день режим детонационного разложения чистого ацетилена при атмосферном давлении в аппаратах с проточной подачей компонент взрывчатой смеси до настоящего момента не изучался. Наиболее известные экспериментальные данные в данном направлении были получены при детонации богатых взрывчатых смесей, находящихся под давлением. Так, в работе [132] было экспериментально показано, что для возбуждения спиновой детонации в трубе диаметром 32 мм и длиной 4000 мм начальное давление в чистом ацетилене должно быть не менее 0.3 МПа. В этой работе также было показано, что для инициирования детонационного разложения чистого ацетилена было необходимо использовать заряд-бустер эквимольной смеси ацетилена и кислорода, который в свою очередь инициировался автомобильной свечей зажигания.

Описанное выше создает предпосылки для представленного ниже исследования.

5.2.1. Расчет параметров детонации и состава продуктов детонации смесей ацетилена с кислородом

Расчеты количества водородосодержащих и углеродсодержащих компонентов в ПД ацетиленокислородных смесей $C_2H_2 + kO_2$ выполнены с использованием разработанного в ИГиЛ СО РАН программного комплекса, базирующегося на теоретическом подходе, изложенном в [176]. В этом подходе предполагается, что компоненты продуктов детонации находятся в химическом равновесии за фронтом детонационной волны. Для поиска равновесного химического состава продуктов детонации используется численный алгоритм итеративного улучшения химического состава, в котором методом последовательных приближений определяются концентрации компонентов, соответствующие минимуму

свободной энергии системы. Данный алгоритм хорошо работает при наличии и газовых, и конденсированных фаз в продуктах детонации в широком диапазоне температур. В данном исследовании в продуктах детонации, наряду с такими газовыми компонентами, как H_2 , H , CO , H_2O , CH и др., содержится конденсированный C_{cond} газообразный C_{gas} углерод. Используемый алгоритм позволяет найти равновесное соотношение между C_{cond} и C_{gas} . В качестве газообразного углерода рассматривается суммарная концентрация углеродных полимеров C , C_2 , C_3 , C_4 и C_5 . Описанный подход совместно с построением детонационной адиабаты на основе уравнений газовой динамики позволил разработать программный комплекс в виде библиотеки на языке программирования C++ и утилит с веб-интерфейсом для расчета параметров детонационных волн.

С использованием данного программного комплекса рассчитывалась также и температура продуктов детонации. Результаты расчета представлены на рис. 5.2.1, 5.2.2, 5.2.3. Стоит отметить, что на рисунках на оси абсцисс откладывается содержание кислорода в смеси, выраженное через параметр k , который соответствует процентному содержанию кислорода во взрывчатой смеси определяющемуся по формуле: $k \cdot 100 \% / (1+k)$.

На рис. 5.2.1 и 5.2.2 показано изменение числа молей компонентов ПД по мере увеличения доли кислорода в исходной взрывчатой смеси вплоть до стехиометрического состава $C_2H_2 + 2.5O_2$. При нулевом содержании кислорода ПД чистого ацетилена включают атомарный углерод (см. рис. 5.2.1), преимущественно молекулярный водород и незначительное количество атомарного водорода (см. рис. 5.2.2). При остывании ПД, углерод выпадает в виде наноразмерного конденсата, а атомарный водород рекомбинирует в молекулы водорода.

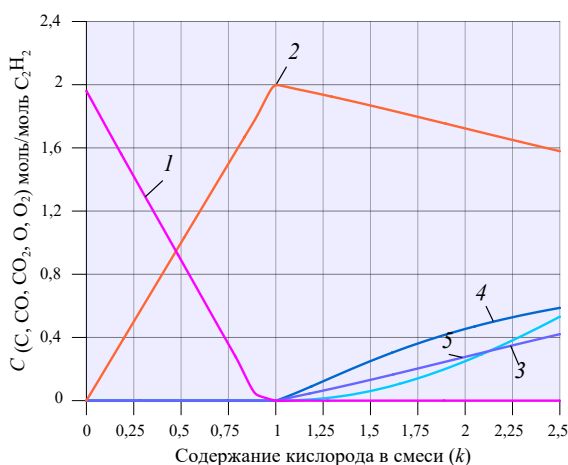


Рис. 5.2.1. Зависимость содержания углеродосодержащих компонентов и кислорода в ПД от содержания кислорода во взрывчатой смеси: 1- конденсированный углерод, 2- CO, 3- CO_2 , 4-O, 5- O_2 .

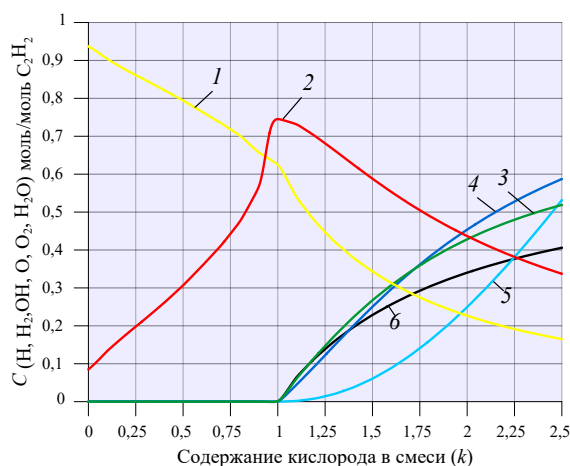


Рис. 5.2.2. Зависимость содержания водородосодержащих компонентов и кислорода в ПД от содержания кислорода во взрывчатой смеси: 1- H_2 , 2- H , 3- OH , 4- O , 5- O_2 , 6- H_2O .

По мере увеличения доли кислорода в смеси в ПД появляется окись углерода, а количество атомарного углерода снижается, уменьшаясь до нуля в ПД смеси эквимольного состава $C_2H_2 + O_2$. При этом из-за увеличения температуры ПД (см. рис. 5.2.3) увеличивается диссоциация водорода (см. рис. 5.2.2) без изменения суммарного его количества благодаря отсутствию его окисления вплоть до эквимольного состава.

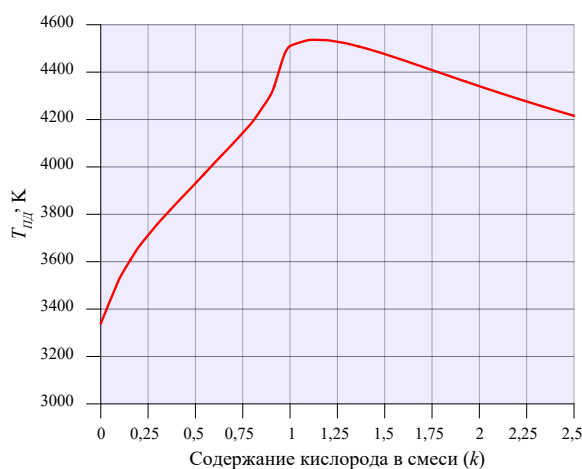


Рис. 5.2.3. Зависимость температуры ПД от содержания кислорода во взрывчатой смеси.

При остывании ПД эквимольной смеси образуется синтез газ $2CO + H_2$ со стопроцентным выходом содержащегося в ацетилене водорода. С дальнейшим увеличением содержания кислорода в исходной смеси при $k > 1$ в ПД появляется двуокись углерода и начинается окисление водорода с резким увеличением содержания окислов по мере достижения стехиометрического состава при $k = 2.5$. При охлаждении ПД смеси стехиометрического состава в результате рекомбинации ряда компонентов конечными продуктами являются углекислый газ и вода. Таким образом, максимальная и постоянная,

независимо от содержания кислорода, генерация водорода путем детонационного разложения взрывчатой смеси $C_2H_2 + kO_2$ реализуется при условии $k \leq 1$. При этом уменьшение содержания кислорода позволяет минимизировать «углеродный след» в виде выделяемых окислов углерода, сводя его до нуля при разложении чистого ацетилена. И лишь незначительный выброс CO остается от заряда-бустера из эквимольной ацетиленокислородной смеси $C_2H_2 + O_2$.

5.2.2. Параметры детонации ацетиленокислородных смесей с малым содержанием кислорода

На втором этапе исследований изучался процесс детонации богатых смесей в стволах с различными диаметром и длиной с целью определения предельной концентраций кислорода в смеси для критического режима детонации. В эксперименте использовались стволы диаметром 14 мм и длиной 5 м, диаметром 26 мм и длиной 5 м, диаметром 46 мм и длиной 2 м, и диаметром 104 мм и длиной 2 м. Исследование детонации во всем диапазоне составов переобогащенных ацетиленокислородных смесей было проведено со стволом диаметром 26 мм. В остальных конфигурациях регистрировались и фиксировались только критические режимы детонации.

Схема проведения эксперимента по исследованию детонации ацетиленокислородных смесей представлена на рис. 5.2.4.

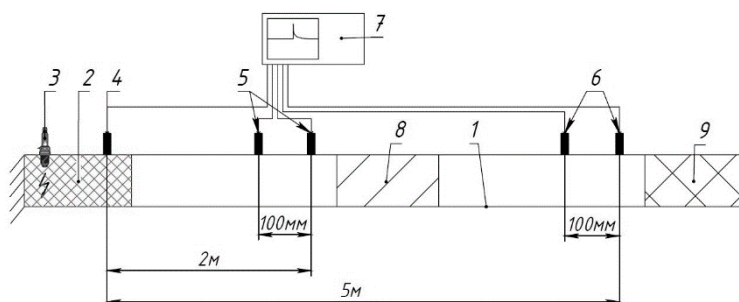


Рис. 5.2.4. Схема экспериментального стенда: 1- ствол ИГДА, 2 – камера смешения-зажигания (заряд-бустер), 3 – свеча зажигания, 4 – датчик запуска измерений, 5 – первая пара датчиков, 6 – вторая пара датчиков, 7 - осциллограф Tektronix TDS 2004B, 8, 9 – разъемные секции.

Скорость и давление во фронте детонации определялось следующим образом. Стратифицированная ВС подавалась в объем ствола ИГДА 1 при помощи прецизионной системы газопитания CCDS2000 [180] таким образом, чтобы вблизи свечи зажигания 3 формировался заряд-бустер из эквимольной взрывчатой смеси ацетилена и кислорода 2, а

остальной объем ствола заполнялся основной взрывчатой смесью. При помощи датчика 4, в момент инициирования ВС, производился запуск осциллографа Tektronix TDS 2004B 7. По аналогии с экспериментом по изучению ударной волны датчик 4 устанавливался соосно оси электрода свечи зажигания 3. Две пары пьезодатчиков 5 и 6 были расположены на расстоянии 2 и 5 метров соответственно от датчика 4 и регистрировали прохождение фронта детонации. При этом расстояние между парными датчиками составляло 100 мм. В случае, если величина заряда-бустера была велика и пара датчиков 5 попадала в его объем, то параметры смеси определялись по показаниям датчиков 6. Для измерений применялись датчики РСВ Piezotronics 113B26, которые поставляются в тарированном виде и обеспечивают точность измерения по давлению 5%. Погрешность измерения скорости детонации определялась точностью расположения пьезодатчиков (± 2 мм) и не превышала 2%. Для каждой смеси с заданным значением k проводилось по шесть опытов, в которых парами датчиков 5 и 6 измерялась скорость детонации и давление. Значения скорости детонации и давления при одном измерении вычислялись как среднее значение данных, полученных с используемых пар датчиков. При этом разброс экспериментальных данных по скорости детонации в шести экспериментах для каждой исследуемой смеси не превышал 3 %, а по давлению 8 %.

Структура фронта детонации регистрировалась при помощи методики, описанной в п. 4.1.2 настоящей работы. На рис. 5.2.5 в качестве примера показана структура фронта детонации в смеси, содержащей 12.5 % кислорода ($k = 0.13$).

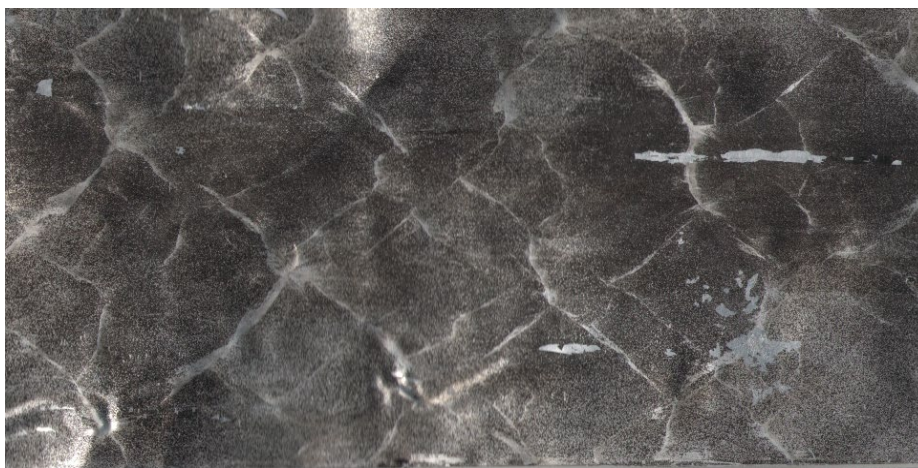


Рис. 5.2.5. Следовой отпечаток ячеистой структуры фронта детонации для смеси, содержащей 12.5% O_2 . Диаметр ствола 26 мм.

По мере уменьшения содержания кислорода во взрывчатой смеси размер ячейки увеличивался, и при содержании кислорода 7% ($k = 0.073$) регистрировалась спиновая детонация. При дальнейшем уменьшении содержания кислорода до 5.3% ($k = 0.056$)

регистрировался самоподдерживающийся процесс со средней скоростью распространения 1300 м/сек, что на 60 % ниже расчетной скорости идеальной детонации 2150 м/сек для смеси такого состава. При этом на среднем участке ствола на закопченной фольге характерных следов структуры фронта не наблюдалось, и датчики 5 фиксировали скорость 1500 м/сек, а на конце ствола следовой отпечаток регистрировал спин и датчики 6 фиксировали скорость 1850 м/сек. Такой процесс имеет явные признаки галолирующей детонации [181], которая распространяется в виде продольных пульсаций из затухающих детонационных волн, периодически регенерируемых ударно сжатой взрывчатой смесью. В экспериментах, описанных в [181] протяженность одной пульсации галопа в трубе диаметром 12 мм составляла около 2 м. Поскольку с увеличением сечения трубы, аналогично размеру спина, протяженность пульсации увеличивается пропорционально ее диаметру, то при диаметре 26 мм протяженность должна быть около 5 м и в данном эксперименте регистрировалась одна пульсация галопа. При содержании кислорода в смеси менее 5% ($k = 0.053$), даже при увеличении бустера в пять раз (до 1 м длины ствола) самоподдерживающуюся детонацию в стволе диаметром 26 мм возбудить не удалось.

Полученные данные по регистрации верхнего предела детонации на первый взгляд имеют некоторое расхождение с полученными ранее в данной работе данными, представленным в пп. 4.3.2. В частности, для переобогащенных ВС ацетилена и кислорода спиновая детонация регистрировалась при $k = 0.11$. Однако, учитывая конфигурацию экспериментального ствола предыдущих исследований, а именно то, что длина ствола составляла всего 2 метра можно сделать вывод о том, что в прошлых экспериментах данного расстояния от точки инициирования было недостаточно для точного определения концентрационного соотношения компонентов предела детонации в трубе диаметром 26 мм. Это подтверждается экспериментальными данными по регистрации структуры фронта детонации. При $k = 0.11$ следовой отпечаток, установленный в разъемной секции 8, которая в свою очередь располагалась на расстоянии 2.5 метра от точки инициирования, регистрировал однофронтную спиновую детонацию, тогда как на разъемной секции 9 уже регистрировался многофронтный процесс.

В стволе диаметром 14 мм вблизи пределов регистрировался и спин, и галоп, длина пульсации которого была не более 2.5 метров. В стволе диаметром 46 мм длина пульсации галопа должна увеличиться до 10 м, а в стволе диаметром 104 мм – до 20 м. При габаритных размерах стенда, в данных экспериментах, до 4 м пришлось ограничиться генерацией спинового режима в качестве предельного для заданных конфигураций. В стволе с диаметром 14 мм спиновая детонация устойчиво возбуждалась при содержании кислорода в смеси 12.3% ($k = 0.13$), на диаметре 26 мм при содержании кислорода 7% ($k = 0.073$), на

диаметре 46 мм при содержании кислорода 5% ($k = 0.056$), а в стволе с диаметром 104 мм – при содержании кислорода 2% ($k = 0.021$). Длина минимального бустерного заряда для возбуждения детонации составляла 46, 16.5, 29.3 и 114 см и объем 71, 88, 487 и 9684 см³ для диаметров стола 14, 26, 46 и 104 мм, соответственно. Результаты эксперимента по определению предельных концентраций кислорода, при которых возбуждается самоподдерживающийся процесс детонации представлены на рис. 5.2.6.

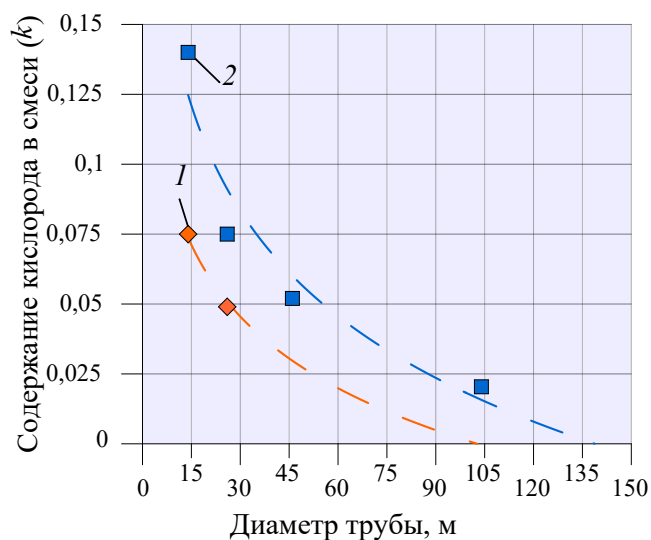


Рис. 5.2.6. Предельная концентрация кислорода во взрывчатой смеси в зависимости от диаметра ствола: 1 – галопирующая детонация, 2 – спиновая детонация.

Если экстраполировать представленную на рис. 5.2.6 зависимость предельной концентрации для спинового режима, то можно спрогнозировать возбуждение спиновой детонации в чистом ацетилене при атмосферном давлении в стволе диаметром около 140 мм, а полагая подобную зависимость для галопирующей детонации, можно ожидать ее генерации в чистом ацетилене в стволе диаметром около 105 мм, но для регистрации этого режима понадобится ствол длиной не менее 20 м.

Экспериментальные данные по скорости детонации, давлению на фронте детонационной волны и размеру детонационной ячейки в переобогащенных смесях представлены на рис. 5.2.7, 5.2.8 и 5.2.9 соответственно. Для сравнения, на рис. 5.2.7, 5.2.8 приведены также результаты расчетов с использованием упомянутого выше компьютерного кода, основанного на теоретической модели, изложенной в [176].

Как видно на рис. 5.2.7 отличие расчетных данных от экспериментальных по скорости детонации не превышает 5 % при содержании кислорода в смеси более 30%, когда еще нет существенной конденсации углерода, а размер ячейки (рис. 5.2.9) существенно меньше диаметра ствола. Однако в диапазоне от 20 до 30%, где ячейка все еще меньше

диаметра ствола, появляется заметное отклонение, связанное с интенсивной конденсацией углерода.

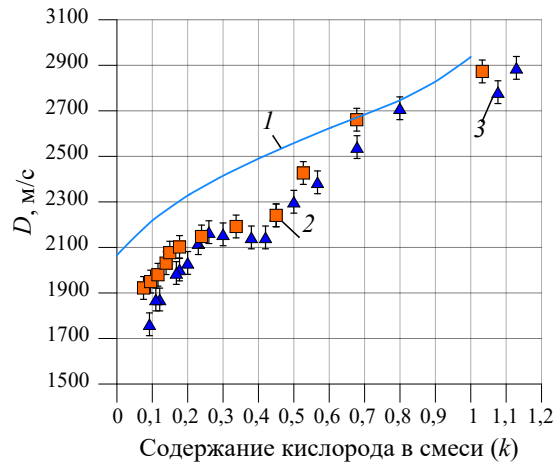


Рис. 5.2.7. Зависимость скорости детонации от содержания кислорода в ацетиленокислородной смеси: 1 – расчеты по [176], 2 - эксперимент, 3 - данные из пп. 4.1.2. Диаметр ствола ИГДА 26 мм.

В экспериментальной зависимости скорости детонации фиксируется явное плато, не отражаемое расчетом – от 20 % до 30 % содержания O_2 в смеси. Это связано с тем, что расчетная модель [176] не учитывает особенности, связанные с интенсификацией конденсации углерода в ПД. И заметно более сильное (около 15 %) отклонение экспериментальной скорости от расчетной в околопредельных режимах, скорее всего, связано с отсутствием в расчетах по [176] с мгновенной химической реакцией учета теплопотерь в стенки ствола, которые становятся заметными в спиновых режимах детонации [182].

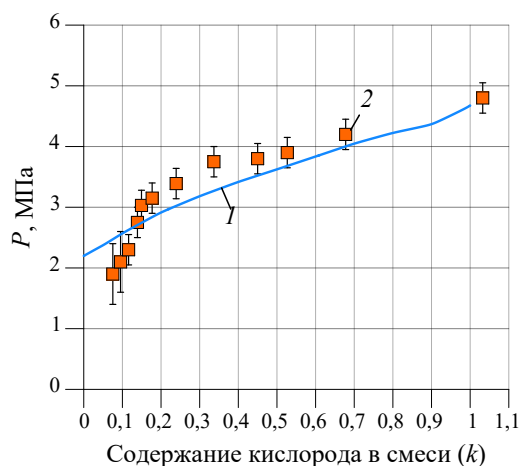


Рис. 5.2.8. Зависимость давления в детонационной волне от содержания кислорода во взрывчатой смеси: 1 – расчетное давление в точке Чепмена-Жуге, 2 – эксперимент. Диаметр ствола ИГДА 26 мм.

Расчет давления с достаточной точностью согласуется с экспериментом, вдали от пределов детонации, когда размер ячейки существенно меньше диаметра ствола (содержание кислорода более 30%), а в зоне плато скорости детонации, в диапазоне от 20 до 30 % содержания кислорода, также заметно отклонение по давлению (рис. 5.2.8). Вполне закономерен сильный разброс экспериментальных значений давления в режимах около пределов детонации, поскольку из-за сильной кривизны переднего фронта двух- и одноголового спина давление на фронте в различных его точках может различаться в разы, что определяют большой разброс измеряемых значений в зависимости от места измерения.

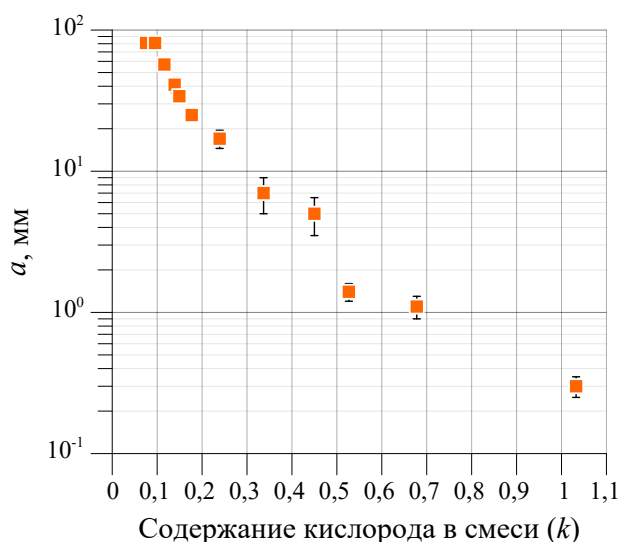


Рис. 5.2.9. Зависимость размера детонационной ячейки от содержания кислорода во взрывчатой смеси. Диаметр ствола ИГДА 26 мм.

В экспериментах с возбуждением детонации зарядом-бустером для каждой смеси определялся минимальный размер бустера, величина которого увеличивалась по мере уменьшения содержания кислорода. Результаты экспериментов для ствола диаметром 26 мм представлены на рис. 5.2.10.

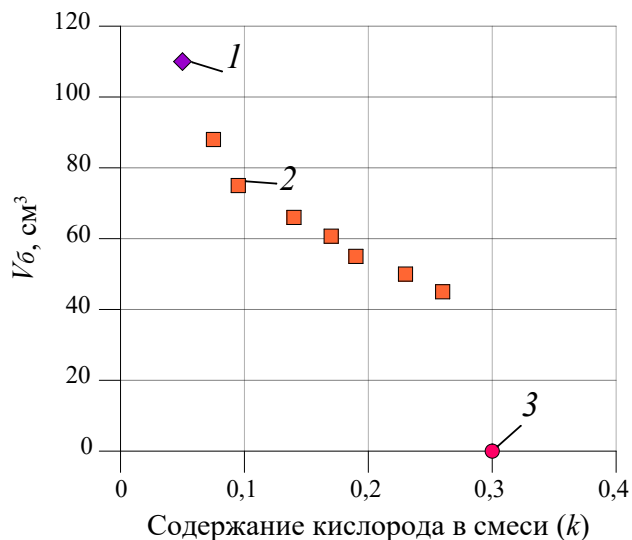
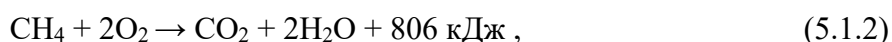


Рис. 5.2.10. Зависимость объема бустера V_b от содержания кислорода во взрывчатой смеси. Диаметр ствола ИГДА 26 мм: 1– галопирующая детонация, 2- спиновая детонация, 3- прямое инициирование от свечи зажигания.

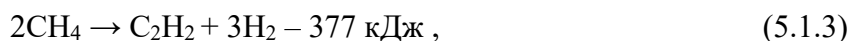
5.2.3. Обсуждение результатов

Проведенные исследования показывают, что стабильное инициирование детонации ацетиленокислородных смесей с малым содержанием кислорода при атмосферном давлении требует применения достаточно больших по объему бустерных зарядов. По этой причине свести выброс CO до нуля в технологии получения водорода путем детонационного разложения ацетилена с использованием бустера невозможно.

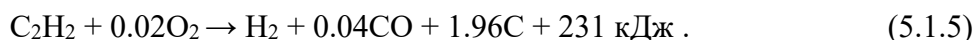
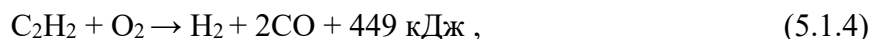
Рассмотрим характеристики ИГДА со стволом диаметром 104 мм, в котором можно инициировать детонацию в смеси $C_2H_2 + 0.02O_2$. Как указано выше, для инициирования детонации, в данном случае, необходим бустерный заряд из эквимольной смеси длиной 114 см. Если сравнивать технологию прямого сжигания метана, описываемую уравнением:



с предложенной в данном исследовании технологией, в которой сначала разложением метана в низкотемпературной плазме получают ацетилен [183, 184, 185] по реакции



затем в ИГДА путем детонационного сжигания полученного ацетилена генерируется водород и НДУ. Реакции в стволе ИГДА описываются для бустерного и основного заряда уравнениями



Согласно (5.1.2) при сжигании одного моля метана в атмосферу выбрасывается один моль CO_2 , а согласно (5.1.3), разложением в плазме из двух молей метана получают один моль ацетилена и три моля водорода. Таким образом водород генерируется уже на стадии получения ацетилена. Пользуясь уравнениями (5.1.4) и (5.1.5), можно для заданной длины ствола определить количество производимого монооксида углерода и НДУ в расчете на один моль исходного сырья – метана. Касаемо водорода, независимо от длины ствола и используемой рабочей смеси, из одного моля метана, в результате его плазменного разложения с получением ацетилена и последующего детонационного разложения ацетилена, получается два моля водорода. Результаты расчетов приведены в таблице 5.2.1. Там же указан тепловой эффект E рассмотренной технологической цепочки с учетом сжигания полученного водорода по реакции:

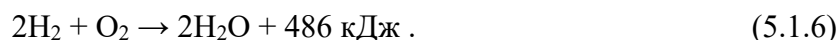


Таблица 5.2.1. Количество генерируемого монооксида углерода, НДУ и тепловой эффект E в расчете на один моль исходного сырья – метана: L – длина ствола ИГДА при диаметре 104 мм, L_b – длина бустерного заряда (114 см), K_l – коэффициент снижения углеродного следа, N – коэффициент снижения теплового эффекта.

L , см	СО, моль	НДУ, моль	E , кДж	K_l	N
200	0.42	0.58	458	2.4	1.76
300	0.25	0.75	439	3.9	1.84
400	0.19	0.81	432	5.4	1.87
500	0.15	0.85	427	6.7	1.89
600	0.12	0.88	425	8.0	1.90
700	0.11	0.89	423	9.2	1.91
800	0.10	0.90	422	10.4	1.91
900	0.09	0.91	421	11.4	1.91
1000	0.08	0.92	420	12.4	1.92
$L \gg L_b$	0.02	0.98	413	50.0	1.95

Кроме того, в таблице 5.2.1 приведен коэффициент снижения углеродного следа K , определяемый как отношение числа молей выбрасываемого CO_2 при сжигании одного моля метана к числу молей CO , генерируемого при детонации бустерного и основного заряда в стволе ИГДА. Также в последней колонке даны значения коэффициента снижения теплового эффекта N , показывающего во сколько раз меньше выделяется тепла в технологической цепочке, описываемой уравнениями (5.1.3) - (5.1.6) в сравнении с теплом, получаемым при сжигании одного моля метана в соответствии с уравнением (5.1.2).

Из таблицы 5.2.1 можно видеть, что технология, включающая получение из метана ацетилена и его последующее детонационное разложение, по тепловому эффекту почти в два раза уступает технологии прямого сжигания метана. Преимущество же «водородной» технологии состоит в значительном снижении углеродного следа и в получении твердофазного углерода в виде НДУ, который востребован в электротехнике, электронике и других отраслях промышленности. Например, при использовании ИГДА со стволом длиной десять метров, что вполне приемлемо для промышленной установки, углеродный след снижается более чем в двенадцать раз, а количество производимого НДУ составляет 0.88 моль на один моль CH_4 .

Производительность ИГДА зависит от системы газопитания. В наших экспериментах применялся газораспределитель от установки детонационного напыления CCDS2000, устройство которого описано в [180] и обеспечивающего подачу газовой смеси в объеме до 10 литров в секунду. При такой производительности время заполнения ствола длиной 10 м и диаметром 104 мм составляет 8.5 с и ИГДА может совершать около 420 выстрелов в час. Расход ацетилена за один выстрел составляет 3.21 моль, соответственно расход ацетилена будет 1348 молей в час. Отсюда следует, что производительность ИГДА составляет 1348 молей (2.7 кг) водорода и 2482 моля (29.8 кг) НДУ в час.

Результаты данного исследования опубликованы в работе [10] (см. Приложение 1).

ВЫВОДЫ

В данной работе наноразмерный детонационный углерод (НДУ) был получен в ИГДА в импульсном режиме работы путем разложения ацетилена при детонации смесей $C_2H_2 + kO_2$ при этом значения k основной взрывчатой смеси лежали в диапазоне от 0.11 до 0.82. Для инициирования детонации и устойчивой работы ИГДА применялась продольная стратификация заряда взрывчатой смеси. Данный метод формирования смеси являлся фактором положительного результата для данного исследования.

Установлено, что с увеличением k от 0.11 до 0.51 степень графитизации углерода увеличивается. НДУ, полученный при $k = 0.51$, имеет наибольшую степень графитизации в ряду углеродных материалов, полученных в данной работе.

При $k > 0.4$ использование более длинного ствола (1500 мм) и добавление аргона во взрывчатую смесь приводят к образованию НДУ с более высокой степенью графитизации.

Электронно-микроскопические исследования показали, что морфология частиц НДУ значительно меняется с изменением k . При низких k продукт состоит из полых частиц размером до 200 нм. При $k = 0.68$ происходит переход: исчезают сферические частицы и появляются графеноподобные частицы сложной (изогнутой) формы толщиной до 20 нм. Дальнейшее увеличение содержания кислорода во взрывчатой смеси не приводит к существенным изменениям морфологии НДУ.

РФЭС-анализ показал, что частицы НДУ покрыты оболочками из гидроксильных и карбонатных групп и молекул адсорбированной воды.

Предложенный способ получения и сбора НДУ имеет хорошие перспективы для организации полноценного высокопроизводительного технологического процесса. Стоит отметить, что процесс генерации НДУ происходит при начальном давлении в реакторе равном атмосферному, что по уровню безопасности соответствует проведению обычных газосварочных работ, при этом производительность предложенного метода выше, чем в традиционных способах с повышенным давлением [117, 118].

В результате исследований по изучению процесса детонации смесей ацетилена с малыми добавками кислорода были получены новые экспериментальные данные о параметрах детонации вблизи верхнего предела детонации, характеризующегося распространением спина. В экспериментах использовались стволы диаметром 14 мм и длиной 5 м, диаметром 26 мм и длиной 5 м, диаметром 46 мм и длиной 2 м, и диаметром 104 мм и длиной 2 м. На стволе диаметром 26 мм измерения параметров детонации производились в широком диапазоне содержания кислорода от эквимолярной смеси (50% O_2) до верхнего предела (7% O_2). Проведено сравнение экспериментальных данных с

расчетными. Для стволов диаметром 14, 46 и 104 мм на верхнем пределе детонации содержание кислорода составляло соответственно 12.3%, 5% и 2%. Установлено, что инициирование детонации на предельных режимах возможно только с применением бустерных зарядов из эквимолекулярной смеси достаточно большого объема, который составляет 71, 88, 487 и 9684 см³ для стволов диаметром 14, 26, 46 и 104 мм соответственно.

Применительно к водородной энергетике рассмотрена технологическая цепочка метан → ацетилен → водород + наноразмерный детонационный углерод (НДУ) и сделана оценка производительности ИГДА со стволом диаметром 104 мм и длиной 10 м, согласно которой аппарат может производить до 2.7 кг водорода и 29.8 кг НДУ в час. Данная технологическая цепочка позволяет снизить более чем в 12 раз углеродный след по сравнению с традиционным сжиганием метана.

ГЛАВА 6. ПРАКТИЧЕСКИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СТРАТИФИЦИРОВАННЫХ ЗАРЯДОВ В ИМПУЛЬСНЫХ ГАЗОДЕТОНАЦИОННЫХ АППАРАТАХ ДЛЯ ДЕТОНАЦИОННОГО НАПЫЛЕНИЯ

В данной главе было проведено исследование по формированию покрытий из чистого вольфрама при помощи технологии детонационного напыления, используя стратификацию заряда как основной инструмент воздействия на фазовый состав получаемого покрытия. До сегодняшнего момента покрытие из вольфрама можно было получить только используя технологии плазменного напыления или вакуумного осаждения. Основываясь на результатах предыдущей главы по изучению конденсации НДУ было проведено исследование по формированию покрытий в присутствии конденсированного углерода в продуктах детонации. Также была рассмотрена совершенно новая технология получения детонационных покрытий из суспензий наноразмерных порошковых материалов на примере керамических покрытий из оксида алюминия и оксида титана.

6.1. Формирование детонационных покрытий из чистого вольфрама

В предыдущем параграфе были рассмотрены основные моменты касающиеся смесеобразования в современных ИГДА на примере установки CCDS2000. Изложенный выше инструментарий применялся при проведении исследований по получению покрытий из чистого вольфрама.

Применение покрытий на основе металлокерамических композиционных материалов и различных оксидов обусловлено свойствами и параметрами сред, в которых данные покрытия выполняют защитные и упрочняющие (повышение износостойкости, увеличение электрического сопротивления) функции для определенных деталей узлов и механизмов. Однако как было отмечено в Главе 1 существуют области применения, в которых невозможно применение данных распространенных материалов, несмотря на превосходные характеристики покрытий на их основе. В качестве примера можно рассмотреть термоядерные реакторы конструкции типа токамак, где к некоторым элементам конструкции предъявляются требования по высокой стойкости к мощным плазменно-тепловым нагрузкам с одновременно высокой теплопроводностью, стабильностью при нейтронном облучении и высокой коррозионной стойкостью в среде

теплоносителя. Одним из таких важных элементов конструкции является элемент защиты внутренних стенок дивертора токамака. В данном случае тепловые нагрузки на элемент-пластину могут достигать до $10 \text{ МВт}\cdot\text{м}^{-2}$ и выше, что приводит к повышению температуры материала пластин от $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ до $1500 \text{ }^\circ\text{C}$. При этом контактирующий с плазмой приповерхностный слой пластины может прогреваться выше $3500 \text{ }^\circ\text{C}$, что выше температуры плавления всех известных и наиболее распространенных в природе материалов. На сегодняшний день для защиты стенок дивертора применяются пластины из чистого вольфрама – наиболее распространенного тугоплавкого металла в промышленности, благодаря своей самой высокой (3695K) температуре плавления из встречающихся в природе материалов. Несмотря на то, что поведение вольфрама в диверторе достаточно хорошо изучено [82], применение чистых вольфрамовых пластин является экономически невыгодным. Стоит отметить, что существуют синтетические материалы и с более высокой температурой плавления, например карбид тантала TaC (4041K) или карбид гафния $\text{HfC}_{0.98}$ (4178K). Однако ввиду того, что они являются соединениями, и их синтез на данный момент возможен только в лабораторных условиях, говорить об их широком применении в промышленности преждевременно. К тому же процесс синтеза подобных композитов значительно дороже получения вольфрамового порошка. Оптимальным вариантом замены пластин из чистого вольфрама видится применение биметаллических пластин с покрытием из тугоплавкого вольфрама на поверхности из хорошо зарекомендовавшей себя в качестве подложки для вольфрамовых пластин бронзой марки БрХЦр. Имеющая место быть проблема соединения вольфрама и бронзовой подложки, заключающаяся в большой разнице коэффициентов линейного термического расширения (КЛТР) достаточно хорошо изучена и для устранения дефектов связанных с разницей КЛТР применяется тонкая прослойка бескислородной меди [188]. Однако технологии по соединению данных материалов, опять же, не выдерживают критики с точки зрения экономической эффективности.

В данном параграфе будет изучена возможность формирования детонационных покрытий из чистого вольфрама с целью предоставления альтернативы получаемым по традиционным технологиям биметаллическим пластинам W/БрХЦр, которые применяются в качестве облицовок дивертора для термоядерных реакторов.

6.1.1. Материалы и методы исследования

По аналогии с предыдущим параграфом, эксперименты по напылению проводились на установке детонационного напыления CCDS2000. С целью имитации материала диверторной подложки, покрытия наносились на медные пластины с размерами 50 x 70 x 2 мм³. Подбор оптимальных параметров процесса напыления проводился на основе расчетных данных по температуре и скорости частиц вольфрама, полученных при помощи уже знакомого по данной работе программного пакета LН. В процессе экспериментального исследования варьировалась дистанция напыления – расстояние от дульного среза до поверхности мишени–подложки – от 20 мм до 150 мм.

В качестве исходного порошкового материала был использован порошок марки ПВТ-1, с чистотой 99.5% ТУ 48-19-72-92. В экспериментах по напылению использовалась фракция порошка, полученная при помощи просева через сито с размером ячейки 20 мкм. Размер частиц также измерялся при помощи лазерного анализатора размера частиц LS 13 320 (Beckman Coulter, Inc., США).

Микроструктуру порошка и покрытий изучали при помощи СЭМ с использованием микроскопа Hitachi Tabletop TM-1000 (Япония). Использовался режим визуализации обратно рассеянных электронов. Для наблюдения за микроструктурой покрытий стандартными металлографическими методами были приготовлены полированные шлифы образцов. Пористость покрытий измерялась при помощи программного обеспечения OLYMPUS Stream Image Analysis Stream Essentials 1.9.1 (Япония). Оптические изображения образцов получали при помощи металлографического микроскопа OLYMPUS GX-51 (Япония).

Рентгенограммы исходного порошкового материала и образцов покрытий регистрировались на дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker AXS, Германия) в Cu K α – излучении. Размер кристаллитов вольфрама в покрытиях определялся при помощи анализа Ритвельда в программе TOPAS 4.2 (Bruker AXS, Германия).

Прочность сцепления покрытия с подложкой (адгезия) измерялась двумя способами. На первом этапе использовался клеевой метод по стандарту ASTM C633 с использованием клея «Ultra Bond 100» с пределом прочности при растяжении 80 – 90 МПа. Если разрыв происходил внутри клеевого слоя, то производилось испытание при помощи штифтовой методики, описанной в [189]. В данном эксперименте диаметр штифта был равен 1.6 ± 0.5 мм, а необходимая толщина покрытия должна была составлять не менее 700 мкм. Испытания проводились на машине «Zwick Roell Z100» (Германия).

Для оценки остаточных напряжений в покрытии применялся метод Альмена [187, 190]. Известно, что напряжения возникающие в покрытии в процессе осаждения и при увеличении толщины покрытия меняются со временем [191]. Также известно, что большое влияние на срок службы покрытий, подвергающихся механическим нагрузкам в процессе эксплуатации, оказывают остаточные напряжения. Метод Альмена прост и позволяет измерить усредненное остаточное напряжение после нанесения покрытия. В этом методе на специальную калиброванную по толщине (0.76 – 0.81 мм) стальную полосу (твердость $H_{Ra} = 72.5 - 76$) марки «N1» (размеры полосы $19 \times 76 \times 0.75 \text{ мм}^3$) напыляется слой покрытия толщиной (100 ± 20) мкм, после чего анализируется прогиб полосы с покрытием. При растягивающих напряжениях в покрытии полоса деформируется таким образом, что покрытие прогибается внутрь. При сжимающих напряжениях покрытие выгибается наружу. Схема измерения прогиба после нанесения покрытия представлена на рис. 6.1.1. В данном исследовании определялся сравнительный уровень напряжений в детонационных покрытиях путем измерения значения прогиба полосы Альмена h .

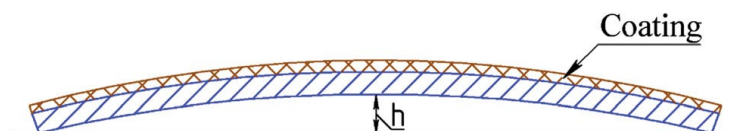


Рис. 6.1.1. Схематическое изображение полосы Альмена иллюстрирующее возникновение сжимающих напряжений в покрытии.

6.1.2. Численный расчет параметров вольфрамовых частиц в процессе напыления

Как в расчете параметров частиц порошка, так и в эксперименте по получению детонационных покрытий использовалась идентичная геометрия ствола детонационной установки.

В отличие от результатов исследования по напылению тугоплавких металлов, представленных в [81], где для разогрева, например, тантала или молибдена требуется заполнять камеру сгорания (КС) на 80% – 90%, в данном исследовании расчеты показали, что для разогрева частиц вольфрама до температуры плавления необходимо заполнять весь объем ствола с длиной 1500 мм и внутренним диаметром 20 мм. Важным параметром процесса напыления является глубина загрузки порошка. В соответствии с рисунком 6.1.2, в зависимости от глубины загрузки порошка изменяются температурные профили частиц. При глубине загрузки порошка равной 100 мм частицы вольфрама диаметром 10 мкм имеют ограниченное время для нагрева и покидают ствол в нерасплавленном виде. При глубине загрузки равной 300 мм частицы практически на всем разгонном участке движения

разогреты до температуры плавления, однако при достижении дульного среза из-за воздействия области пониженного давления, в которой температура продуктов детонации ниже 3500К, они охлаждаются и затвердевают. Следовательно, и в данном случае частицы покидают ствол в нерасплавленном состоянии. Оптимальной глубиной загрузки порошка, согласно расчетам, является глубина равная 200 мм.

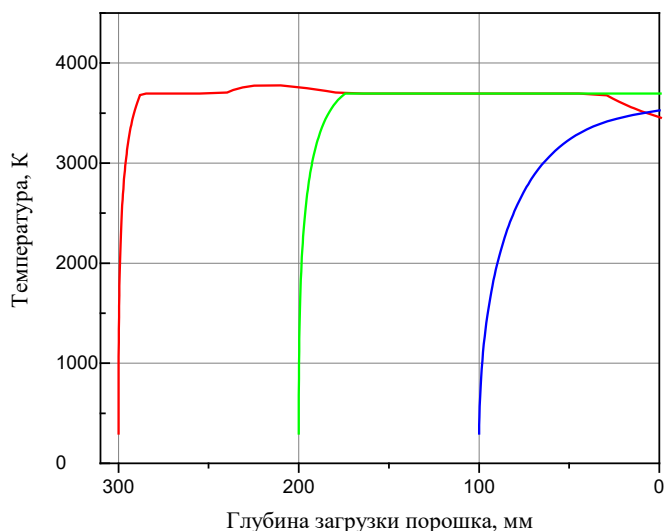


Рис. 6.1.2. Разогрев 10-ти микронных частиц вольфрама при различной глубине загрузки порошка (300 мм, 200 мм и 100 мм).

При расчетах температуры и скорости частиц была выбрана эквимольная топливная композиция ацетилена и кислорода ($O/C = 1.0$) для избежания окисления или карбидизации напыляемого материала. Профили температуры и скорости, представленные на рис. 6.1.3 относятся к частицам разного размера при глубине загрузки равной 200 мм и заполнению ствола на 100%. Расчеты показывают, что при выбранной геометрии ствола ($\varnothing 20$ мм, $L = 1500$ мм) частицы вольфрама при диаметре от 5 мкм до 20 мкм нагреваются до температуры плавления (рис. 6.1.3 (а)). Частицы диаметром от 5 до 10 мкм нагреваются выше точки плавления на 300 – 400 °С, и покидают ствол в расплавленном виде. Частицы с диаметрами от 15 мкм до 20 мкм нагреваются до точки плавления, но не полностью проплавляются, в результате чего покидают ствол в полурасплавленном виде. Важно отметить, что нерасплавленные частицы в процессе ускорения в стволе установки могут также участвовать в формировании покрытия из-за преобразования их кинетической энергии в тепловую в момент соударения с подложкой. Действительно, согласно расчетам, частицы вольфрама диаметром от 5 мкм до 20 мкм разгоняются до скоростей 400 – 750 м/с (рис. 6.1.3 (б)). Для частицы, которая движется со скоростью 400 м/с при полном

преобразовании кинетической энергии частицы в тепловую энергию, температура частицы увеличивается, приблизительно, на 500 °С.

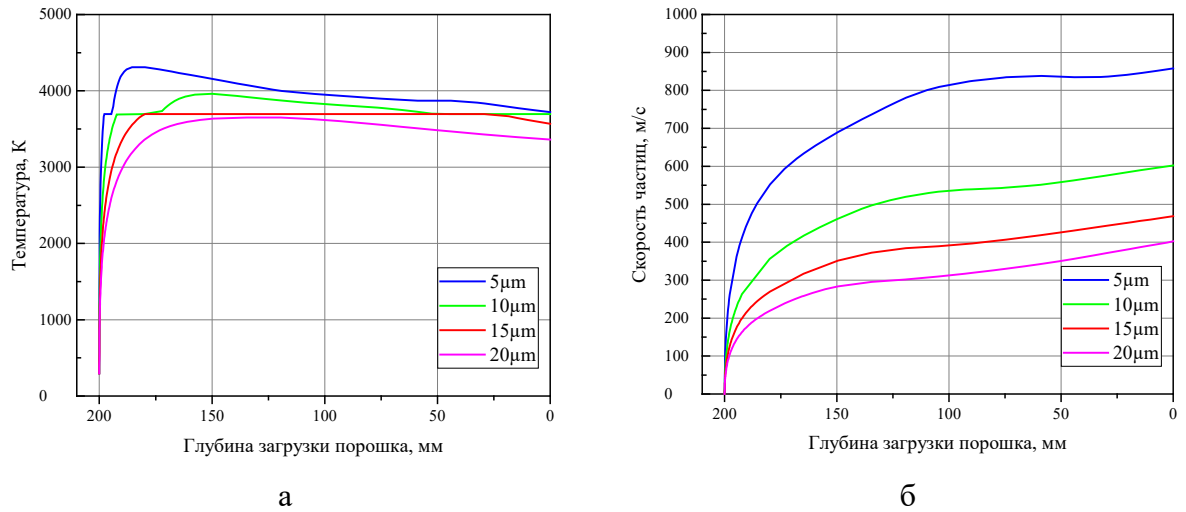
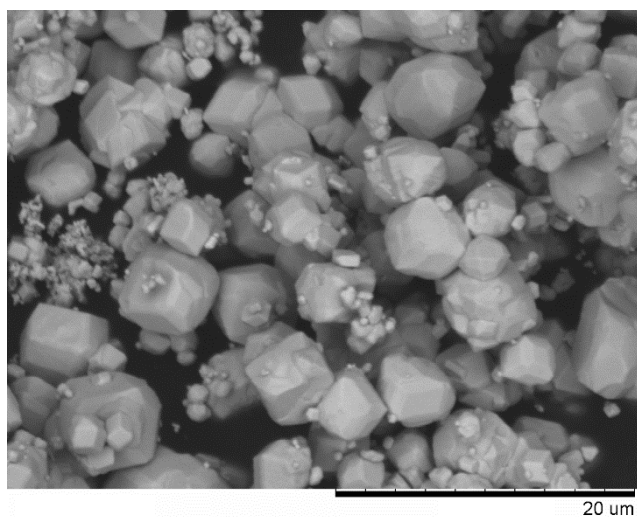


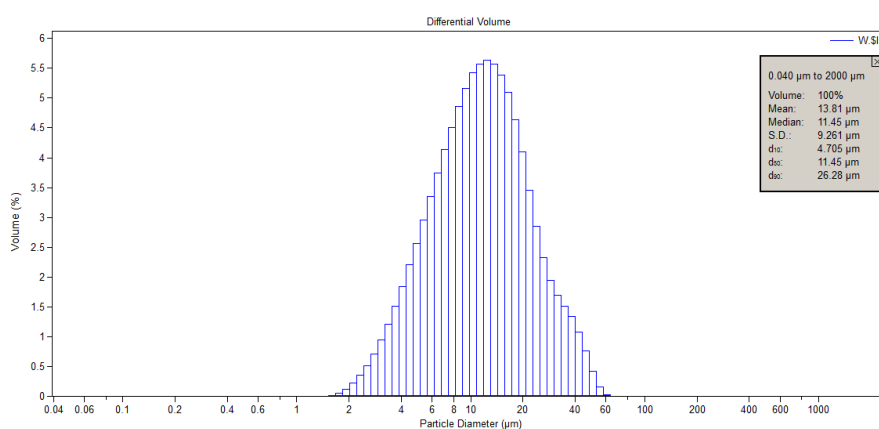
Рис. 6.1.3. Температура (а) и скорость (б) частиц вольфрама в процессе их ускорения в канале ствола при глубине загрузки порошка 200 мм.

6.1.3. Экспериментальное напыление и исследование свойств детонационных покрытий из вольфрама

Морфология исходного порошкового материала представлена на рис. 6.1.4 (а). Гистограмма распределения частиц по размерам (рис. 6.1.4 (б)) показывает, что в исходном порошке имеется небольшое количество частиц с размером более 20 мкм. Такое несовпадение с результатами просева через сито может свидетельствовать о наличии агломератов частиц, которые не являются равноосными.



а



б

Рис. 6.1.4. Морфология (а) и гистограмма распределения частиц по размерам (б) исходного порошка вольфрама после просева через сито 20 мкм.

Эксперименты по детонационному напылению проводились с использованием параметров процесса, которые были определены в пп. 6.1.2 (диаметр ствола 20 мм, длина ствола 1500 мм, заполнение ствола 100%, глубина загрузки порошка 200 мм). Принципиальная схема проведения эксперимента по нанесению покрытий на мишени-подложки представлена на рис. 6.1.5.

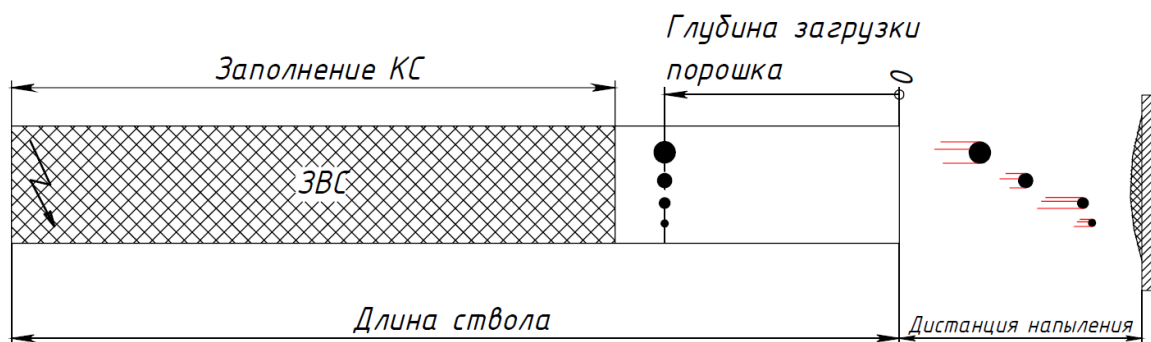


Рис. 6.1.5. Схема эксперимента по нанесению детонационных покрытий.

При предварительном напылении образцов было обнаружено, что вольфрам достаточно реакционноспособный металл, а состав покрытия сильно зависит от состава продуктов детонации и, как следствие, состава исходной взрывчатой смеси. При заданных начальных параметрах покрытие формировалось с явными признаками окисления и эрозии: по периметру пятна покрытия отчетливо наблюдалась тонкая кромка ярко синего цвета, что указывало на то, что в процессе напыления частицы вольфрама окисляются и часть из них осаждается на подложке уже в виде оксида вольфрама. Также в центре пятна наблюдались многочисленные каверны. Известно, что на точный состав компонентов ВС, подаваемых в ствол, влияет точность изготовления отверстий жиклеров, которые как известно определяют расходные характеристики газовых компонентов. На первом этапе решение проблемы окисления порошка выполнялось путем подбора имеющихся жиклеров для топлива и окислителя, с целью удовлетворения соотношения $O/C = 0.98 \div 1.0$. Точное значение объемного расхода каждого жиклера определялось при помощи продувки через термально-массовый расходомер Bronkhorst MV-106.

Однако, даже при точно подобранной паре жиклеров, обеспечивающих требуемое соотношение компонентов взрывчатой смеси, покрытие продолжало формироваться с эрозионным эффектом. Подобный эффект, несмотря на то, что использовалась смесь эквимолярного состава, исключая окислительные процессы частиц порошка, можно объяснить смешиванием небольшого объема исходной ВС, находящийся вблизи дульного среза, с воздухом из окружающей атмосферы в процессе заполнения ствола, что приводит к смещению кислород-углеродного баланса смеси в данном объеме. Экспериментально было установлено, что этот объем составляет приблизительно 10 % от всего объема ствола. Также на окисление частиц порошка может влиять окружающая атмосфера за дульным срезом в момент их полета до поверхности подложки.

Для реализации режима напыления без окисления частиц вольфрама был реализован способ формирования взрывчатой смеси в канале ствола, при котором вблизи дульного среза формировался небольшой объем чистого ацетилена (около 5 см^3 – 7 см^3), который в процессе напыления частично сгорал, и частично разлагался на углерод и водород. При этом конденсированный углерод впоследствии вступал в реакцию с кислородом из воздуха, обеспечивая при этом восстановительную область в форсе пламени за дульным срезом, что позволяло частицам вольфрама попадать на подложку без образования оксидов. Подобная реализация стала возможной благодаря системе газопитания комплекса CCDS2000. На рисунке 6.1.6 изображена циклограмма одного выстрела для режима напыления чистого вольфрама. Как видно из рисунка, сформированная смесь представляет собой продольно стратифицированный заряд взрывчатой смеси.

Программа Spot		Технология без имени		Ресурс: 453337	
Имена циклограмм : 1:26_26_wa 2:26_26_w4 3:26_26_w5 4:26_26_w6 5:пустая					
G*параметры пушки		A*газы		S*сервис	
K*клавиши					
Клапана	Парам.	Циклограмма в технологии (номер 4)			
1-Ствол	Инверс.	270-295			
2-Ацетилен	2.1	2-----201			
3-Пропан	1.7	114-----203			
4-Кислород	2.2	7-----114			
5-Кислород	2.0	263-----390			
6-Воздух	2.2	263-----390			
7-Воздух	2.0	204-----274			
8-Дозатор1	2.0x1.7	285			
9-Дозатор2	****	1----- Длительность циклограммы -----400			
Искра	****				
0.К.					
КЧС (L/D)	1300/20 mm	Объем ствола, см ³	521	Заполнение	101 %
ДЧС (L/D)	200/20 mm	Объем демфера, см ³	25	Продувка	50 %
Заполнение до дозатора		88 %		О/С	1.945
stvol 20 1300 200; L=50; N2; N=50; 2,0x1,7barb; 90msec-buster; 100% zap; 70 m					
dozik; m=66mg shot t=1,5-2,5mkm; poroshok PUT <20mkm proseen sukhoi; KIP=60;					
F2*сохранить F5*включить F8*выключить F9*локальное меню ESC*выход					

Рис. 6.1.6. Циклограмма одного выстрела для режима напыления вольфрама.

Стоит отметить, что смещение кислород-углеродного баланса смеси в восстановительную область приводит к улучшению параметров напыления, в частности увеличивается КИП. Одновременно увеличение объема вспомогательного заряда из чистого ацетилена, даже с перезаполнением ствола более 100% также приводит к улучшению режима напыления с точки зрения эффективности осаждения порошка. Однако исследования свойств полученных детонационных покрытий при помощи метода рентгенофазового анализа показали, что покрытие, полученное при таком режиме напыления, является металл-углеродным композитом и состоит из вольфрама и карбида вольфрама W_2C в соотношении $\sim 80 / 20$. Это указывает на перспективность данного способа формирования взрывчатой смеси с точки зрения формирования новых материалов, однако в рамках данного исследования стояла задача получения покрытия из чистого

вольфрама. Исходя из этих наблюдений добавочный объем ацетилена подбирался эмпирически, исходя из данных РФА-анализа полученных покрытий, при этом соотношение О/С основной взрывчатой смеси оставалось неизменно равным значению 0.98.

Оптимальная дистанция напыления была выбрана на основе следующих экспериментальных результатов. Было установлено, что коэффициент использования порошка (КИП) изменялся с изменением дистанции напыления как показано на рис. 6.1.7. При этом максимальная эффективность осаждения (~60%) наблюдалась при дистанции напыления равной 50 мм. По мере выхода детонационной волны из ствола пушки в открытое пространство температура продуктов детонации снижается, и на расстоянии, превышающем три диаметра пушки (~100 мм), давление уменьшается на порядок. На больших расстояниях температура напыляемых частиц снижается настолько, что это приводит к значительному снижению эффективности осаждения. На расстоянии 200 мм частицы вольфрама затвердевают, что делает невозможным процесс напыления. Погрешность определения эффективности осаждения не превышает 7 % и напрямую связана с измерением массы вбрасываемого порошка в ствол установки.

Дальнейшее изучение свойств покрытий на основе вольфрама выполнено для образцов, полученных на дистанции напыления 50 мм.

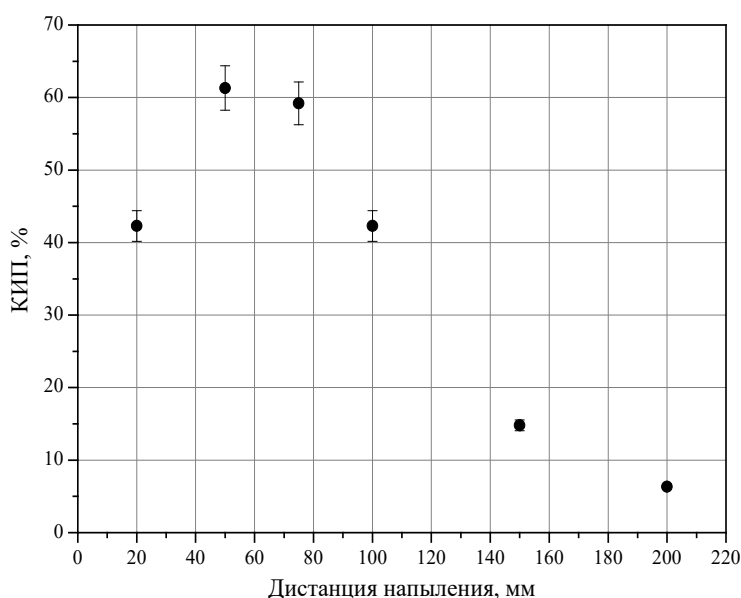


Рис. 6.1.7. Коэффициент использования порошка вольфрама в зависимости от дистанции напыления.

РФА диаграммы исходного порошкового материала и покрытия представлены на рис. 6.1.8. Как порошок, так и покрытие состоят из чистого вольфрама. Поскольку оксидная

и карбидная фазы в покрытии не обнаружены, можно сделать вывод, что процесс напыления для выбранного режима напыления не сопровождался химическим взаимодействием напыляемого материала с продуктами детонации. Расчетный размер кристаллитов вольфрама в покрытии составил 40 ± 1 нм.

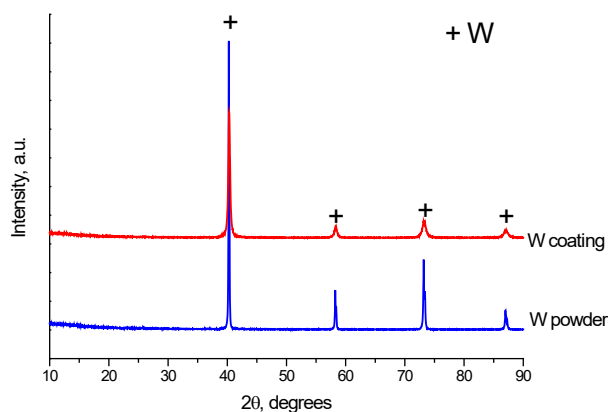


Рис. 6.1.8. РФА-диаграммы исходного порошкового материала и покрытия.

Поскольку порошок состоит из крупных (микрометрового размера) кристаллитов, как видно на рисунке 6.1.4 (а), размер кристаллитов исходного порошка нельзя было рассчитать по уширению пика рефлекса. На этом основании можно сделать вывод о том, что в процессе детонационного напыления размер кристаллитов вольфрама существенно уменьшился. Общий вид покрытия и его микроструктура представлены на рис. 6.1.9.

Видно, что граница раздела покрытие/подложка не имеет трещин и других дефектов (рис. 6.1.9 (а)). Микроструктура покрытия однородная, однако можно заметить, что присутствуют небольшие контрастные различия на изображении (рис. 6.1.9 (б)), что может быть обусловлено наличием повторно затвердевших частиц и частиц, не подвергшихся плавлению. Также стоит отметить достаточно низкую пористость покрытия, которая оценивается менее 1 %.

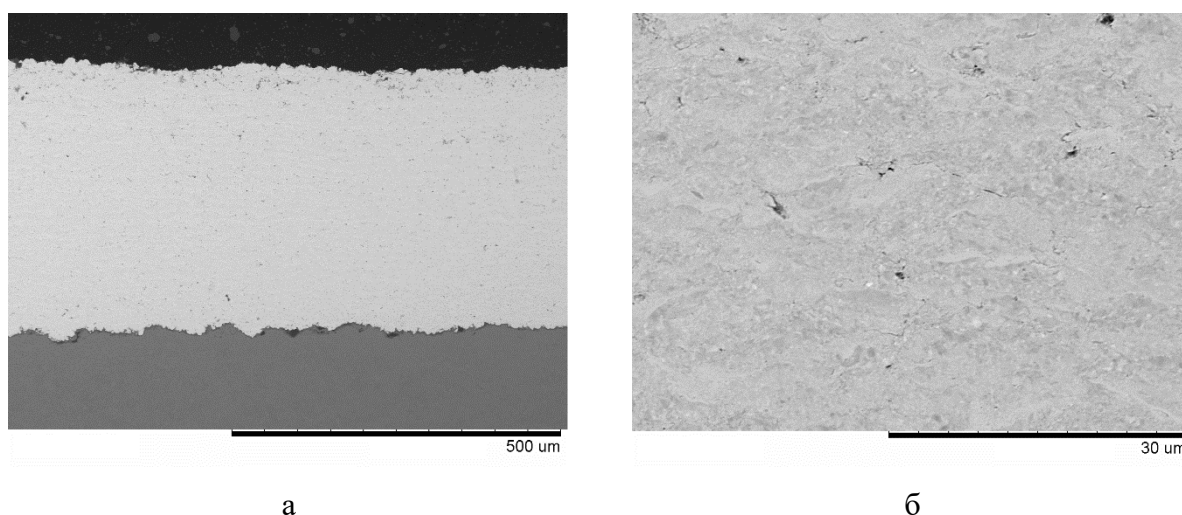


Рис. 6.1.9. Общий вид покрытия (а) и микроструктура покрытия из вольфрама (б).

Известно, что покрытия из тугоплавких металлов сильно подвержены расслаиванию из-за накопления растягивающих остаточных напряжений. Это объясняется изменениями в микроструктуре покрытий в процессе напыления, которые впоследствии влияют на их когезию и твердость. По этой причине, в данной работе было исследовано напряженное состояние покрытий, с целью определения характера остаточных напряжений в покрытии. В процессе напыления в детонационных покрытиях при остывании расплавленного материала происходит термическая усадка материала, вследствие чего в покрытии образуются остаточные растягивающие напряжения. Накопление растягивающих остаточных напряжений при формировании покрытия крайне нежелательно, так как они не только снижают срок службы детали, но и вызывают разрушение и расслоение при формировании покрытия.

Средний уровень остаточных напряжений можно оценить по формуле (6.1.1) [189]:

$$\sigma = \frac{4E_0\delta_0^2h}{3\delta(1-\nu_0)(4h^2+l^2)}, \quad (6.1.1)$$

где E_0 – модуль Юнга, ν_0 – коэффициент Пуассона, δ_0 – толщина и l – длина пластины Альмена. Величине h приписывается положительный знак, если покрытие выгибается наружу (поверхность покрытия выпуклая), и отрицательный знак, если покрытие изгибается внутрь (поверхность покрытия вогнутая). Соответственно сжимающие напряжения в покрытии имеют в формуле (1) положительный знак, а растягивающие – отрицательный. В нашем случае $E_0 = 2 \cdot 10^5$ МПа (сталь SAE 1070), $\nu_0 = 0.3$, $\delta_0 = 0.75$ мм, $l = 76$ мм и $\delta = 0.1$ мм. В таблице 3.2.6 представлены значения напряжений, рассчитанных по формуле (6.1.1).

Растягивающие напряжения можно компенсировать при помощи дробеструйной обработки нерасплавленными частицами вплоть до образования сжимающих напряжений в покрытии. Помимо изменения вида остаточных напряжений, дробеструйная обработка приводит к дополнительному упрочнению приповерхностного слоя покрытий, вследствие эффекта наклепа от воздействия нерасплавленных частиц. В технологии ДН данное явление называется пининг-эффектом. Как правило, основной вклад в образование пининг-эффекта вносят нерасплавленные частицы крупной фракции (в данном случае $d_{\text{ч}} > 40$ мкм). Обычно умеренный уровень сжимающих остаточных напряжений, не превышающих прочности материала покрытия, повышает усталостную прочность покрытия, увеличивая срок его службы.

В процессе детонационного напыления приемлемый уровень остаточных напряжений достигается, в основном, увеличением скорости частиц или уменьшением температуры продуктов детонации при сохранении объема ВС. Зачастую варьируются оба этих параметра, а подбор оптимального режима напыления с точки зрения остаточных напряжений имеет эмпирический характер.

На рисунке 6.1.10 изображена пластина Альмена с вольфрамовым покрытием толщиной 100 ± 5 мкм. Прогиб, который был зафиксирован после напыления покрытия составил 400 ± 10 мкм. Положительный прогиб свидетельствует о том, что покрытие сохраняет значительные сжимающие напряжения, что благоприятным образом сказывается на целостности толстых ($t > 100$ мкм) покрытий. При этом покрытия толщиной около 500 мкм, полученные в данном исследовании, не имели дефектов и отслоений.

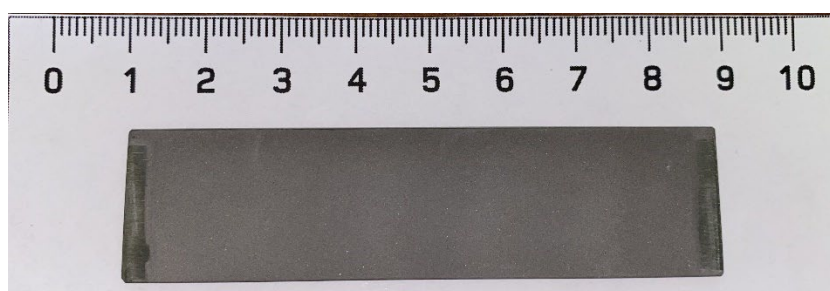


Рис. 6.1.10. Пластина Альмена с покрытием из чистого вольфрама.

В таблице 6.1.1 приведены свойства вольфрамового покрытия характеристики, которого были определены выше. Установлено, что твердость детонационного покрытия (850 HV_{300}) выше, чем у покрытия из вольфрама, которое получают при помощи плазменного напыления ($260 - 320 \text{ HV}_{100}$ [81]). Значительная разница в твердости покрытия может быть объяснена тем, что в процессе детонационного напыления формируемое

покрытие имеет более мелкий размер зерна, чем при ПН. При этом нужно учитывать, что для плазменного покрытия значения твердости были получены при нагрузке 100 г. Размер зерна вольфрама с твердостью 850 HV должен быть порядка ~ 0.4 мкм [192]. При детонационном напылении образуются мелкозернистые покрытия из-за высоких скоростей охлаждения в процессе столкновения частиц с подложкой, о чем говорит измерение уширения пика рефлекса на РФА-диаграмме. Зная толщину сплэта и коэффициент температуропроводности материала можно оценить скорость охлаждения сплэта. Температуропроводность вольфрама вблизи его точки плавления составляет $a \approx 2 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$.

Для вольфрамовых сплэтов с толщиной порядка 5 мкм время тепловой релаксации составляет:

$$h^2/a \approx (5 \cdot 10^{-6} \text{ м})^2 / (2 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}) \approx 10^{-6} \text{ с}.$$

Для охлаждения на 1000 °С скорость охлаждения составляет 10^9 К с^{-1} .

Таблица 6.1.1. Свойства вольфрамового покрытия.

КИП, %	Адгезия, МПа	Прогиб, мкм	Твердость, HV ₃₀₀	Пористость, %
60 ± 3	100 ± 5	400 ± 20	850 ± 57	1.0 ± 0.1

При измерении прочности сцепления по методике ASTM C633 не наблюдалось разрушения покрытий или отделения покрытий от подложки. Разрушение тестового образца происходило в клеевом слое, прочность которого составляет 75 – 80 МПа. Для того, чтобы дополнить эти данные и получить значение более близкое к реальной прочности сцепления покрытия с подложкой, была использована штифтовая методика определения адгезии. При оценке поверхности штифта, которая была получена после измерения прочности сцепления (рис. 6.1.11) было показано, что разрушение покрытия имело когезионный характер. Основное разрушение происходило преимущественно в пределах слоя покрытия и только лишь небольшая часть поверхности медного штифта была видна сквозь слой вольфрама. Из этого рассуждения следует, что прочность сцепления с подложкой превышает измеренное значение (100 МПа). При этом последнее можно рассматривать как меру когезионной прочности материала покрытия. Опять же, если сравнивать с покрытиями вольфрама, которые были получены при помощи ПН на медные подложки, прочность составляла всего 36 МПа [193].

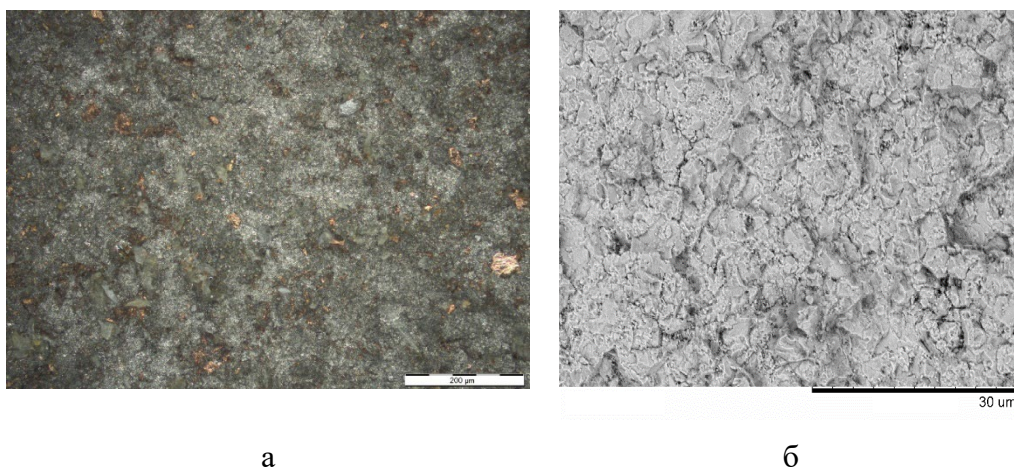


Рис. 6.1.11. Поверхность разлома вольфрамового покрытия, нанесенного на плоский конец медного штифта для измерения прочности сцепления: а – оптическое изображение, б – изображение, полученное при помощи СЭМ.

Результаты данного исследования представлены в работе [9] (см. Приложение 1).

6.2. Формирование керамических покрытий при помощи суспензий наноразмерных порошковых материалов детонационным способом

Последний раздел данной работы будет посвящен изучению процесса формирования детонационных покрытий при помощи суспензий наноразмерных порошковых материалов. Известно, что для подачи достаточно мелкого порошка ($d_p < 1$ мкм) в ствол установки, традиционные способы подачи и дозировки порошкового материала не работают ни для одной из технологий ГТН. В качестве среды носителя в данном случае зачастую используются жидкости: дистиллированная вода, различные спирты, этиленгликоль. При помощи специальных устройств атомизации суспензии (инжекторы, эжекторы), в стволе образуется облако из мелких капель, состоящих из мелких частиц порошка и жидкостиносителя. Такое облако суспензии в некотором приближении можно расценивать как небольшой заряд, состоящий более чем на 50 % об. из жидкого топлива (на примере спиртовой суспензии), что в свою очередь позволяет говорить о том, что в данном случае в стволе формируется стратифицированный многофазный заряд взрывчатой смеси. Забегая вперед, можно сказать, что процесс смесеобразования в процессе детонационного суспензионного напыления был достаточно сложным, с точки зрения формирования основного заряда взрывчатой смеси и облака суспензии внутри ствола установки, и был осуществлен благодаря возможностям компьютеризированного управления комплекса детонационного напыления CCDS2000, на базе которого была разработана технология СДН.

6.2.1. Оценка возможности применения суспензий из наноразмерных частиц керамических порошковых материалов в технологии детонационного напыления

На первом этапе исследований, на имеющемся оборудовании для детонационного напыления, были выполнены предварительные эксперименты по нанесению керамических покрытий из наноразмерных порошковых материалов. В экспериментах использовались наноразмерные порошковые материалы на основе оксида алюминия Al_2O_3 , оксида титана TiO_2 и гидроксиапатита $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. Для общего сравнения методов ДН и СДН использовался порошок оксида титана TiO_2 с размером частиц от 30 мкм до 90 мкм.

Схема экспериментальной установки показана на рис. 6.2.1. Нужно отметить, что, по сути, экспериментальный стенд в данном случае полностью повторял лабораторный вариант установки CCDS2000.

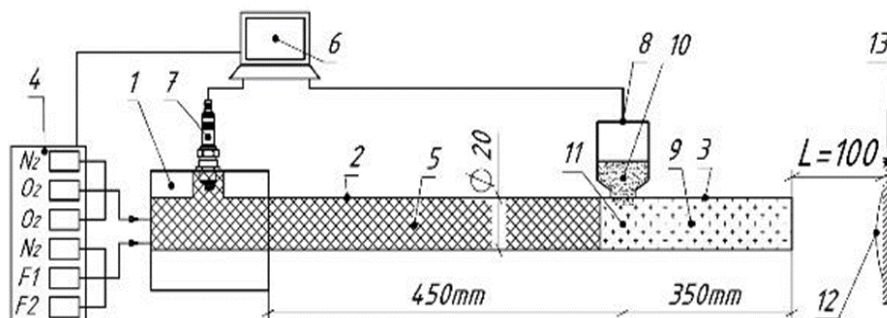


Рис. 6.2.1. Схема экспериментальной установки: 1- камера смешения-зажигания, 2- казенная часть ствола, 3- дульная часть ствола, 4- газораспределитель, 5- детонирующая газовая смесь топливо + окислитель, 6- управляющий компьютер, 7- свеча зажигания, 8- устройство подачи суспензии, 9- нейтральный газ, 10- суспензия, 11- место подачи суспензии, 12- покрытие, 13- подложка. $F1$, $F2$ – подвод топлива (2 порта), O_2 – подача кислорода (2 порта), N_2 – подача азота (2 порта).

Использовался ствол с внутренним диаметром 20 мм, длиной дульной части 350 мм и длиной казенной части 450 мм. Мишень (подложка) устанавливалась на дистанции 100 мм. В качестве устройства для подачи суспензии использовался порошковый дозатор установки CCDS2000, а также аэрограф JAS 1124, устанавливающийся по месту крепления порошкового дозатора. Выбор таких вариантов подачи суспензии в ствол был обусловлен рамками поставленной задачи на данном этапе исследований, а именно оценки возможности получения покрытий из суспензий порошковых материалов.

Для приготовления суспензий использовались следующие материалы: 1) порошок γ - Al_2O_3 (рис. 6.2.2), изготовленный в ИФПМ СО РАН (г. Томск). Это экспериментальный продукт, его свойства еще подробно не изучены. Порошок состоит из непрочных агрегатов,

составленных из частиц Al_2O_3 размером около 100 нм. Размер агрегатов – от микрон до десятков микрон; 2) порошок гидроксиапатита (рис. 6.2.3), изготовлен в ИХТТМ СО РАН механохимическим синтезом на планетарной мельнице АГО-2. Начальные реагенты CaHPO_4 и CaO . Это также экспериментальный продукт, его свойства еще подробно не изучены. Порошок состоит из агрегатов, составленных из частиц $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ размером около 100 нм. Размер агрегатов от микрон до сотен микрон; 3) коммерческий порошок TiO_2 (рис. 6.2.4) высокой чистоты (99.999%), выпускаемый компанией УНИХИМ (г. Санкт-Петербург) согласно ТУ 6-09-3811-79. Используется в производстве стекла. Порошок состоит из трещиноватых частиц TiO_2 размером 30 – 90 мкм; 4) порошок TR-92 (rutile), выпускаемый компанией HUNTSMAN (Великобритания) и используется, например, в производстве акриловых эмульсионных красок. Содержание TiO_2 – 92.596 %. Размер кристаллитов 0.24 мкм. По классификации ISO 591 обозначается R2. Порошок состоит из округлых частиц TiO_2 (рис. 6.2.5); 5) порошок R-FC5 (rutile) выпускается компанией HUNTSMAN (Великобритания). Это мелкокристаллический пигмент, используемый для добавок в полимеры с целью придания им яркости, с содержанием TiO_2 – 97.5 %. По классификации ISO 591 он обозначается R2, по ASTM D476 обозначается как «rutile» и состоит из округлых частиц TiO_2 со средним размером 0.19 мкм (рис. 6.2.6).

Суспензия приготавливалась путем смешивания порошков с этиловым спиртом. В первых опытах в смесь добавлялся дисперсант Sorbitan Monooleate. В последующих опытах дисперсант не добавлялся (ниже описано почему), и суспензия состояла только из порошка и этанола.

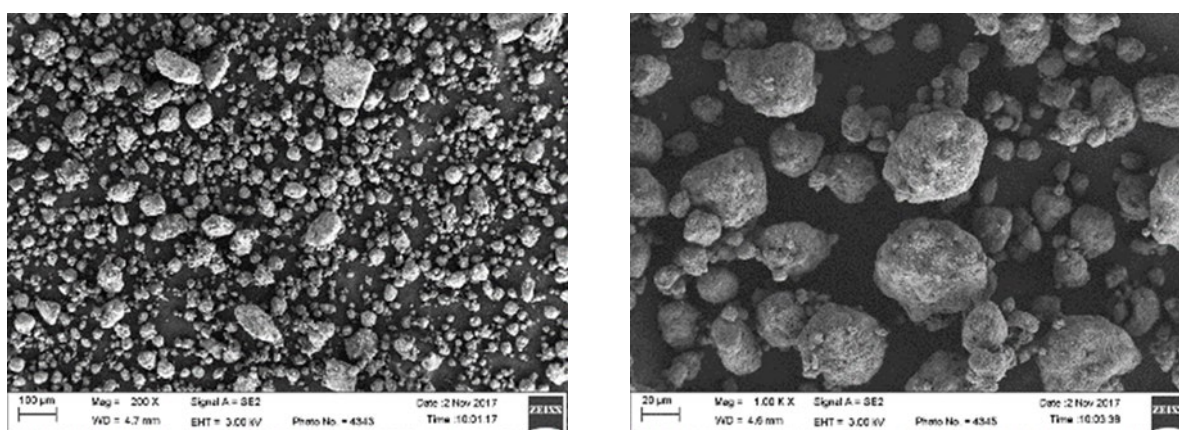


Рис. 6.2.2. Нанопорошок $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с размером кристаллитов около 100 нм.

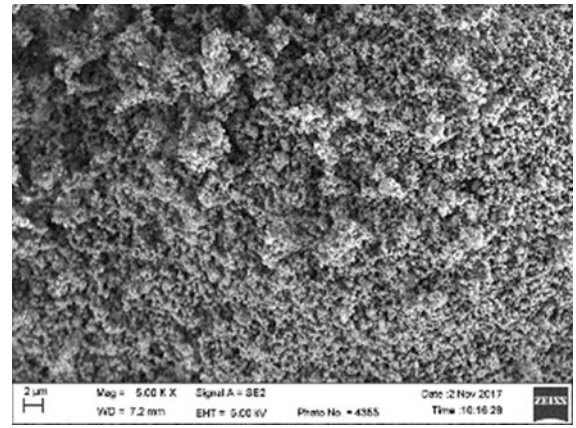
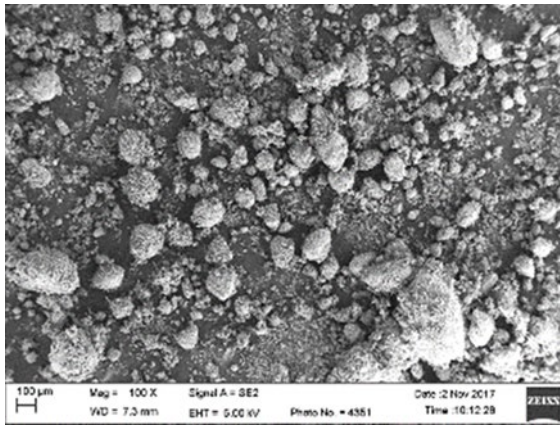


Рис. 6.2.3. Нанопорошок гидроксиапатита с размером кристаллитов около 100 нм.

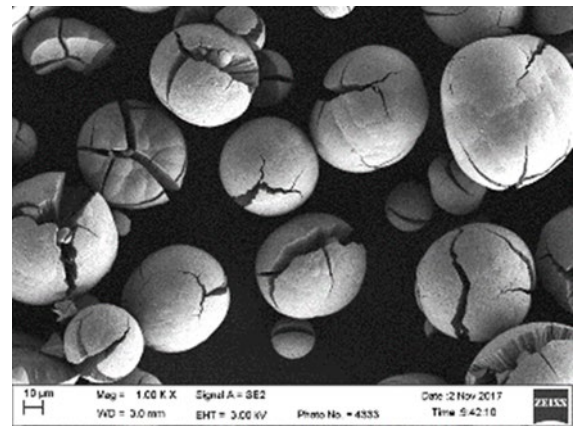
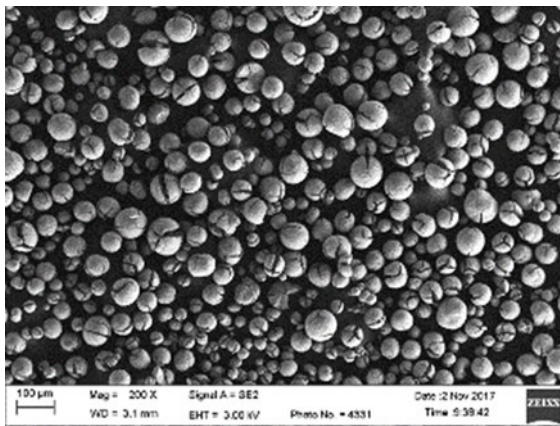


Рис. 6.2.4. Микропорошок TiO₂ с размером частиц 30-90 мкм.

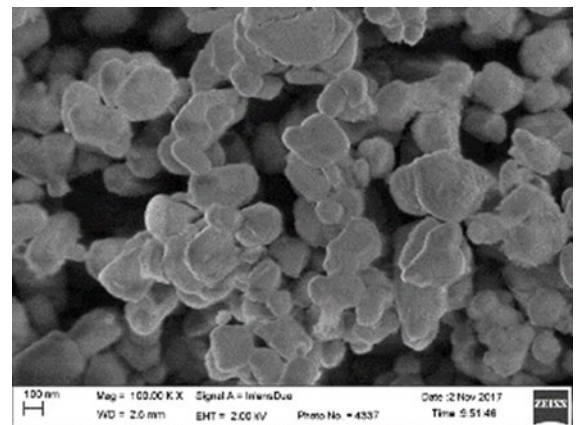
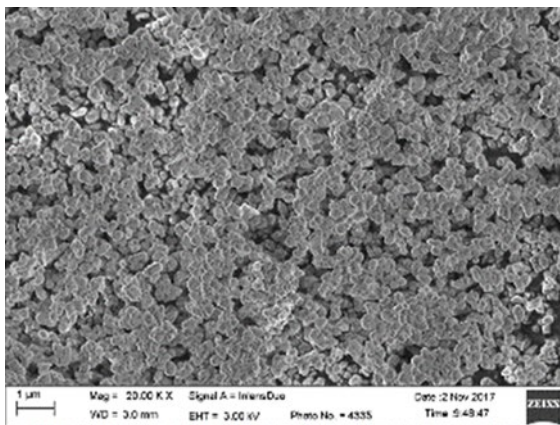


Рис. 6.2.5. Нанопорошок TiO₂ марки TR-92 с размером кристаллитов 240 нм.

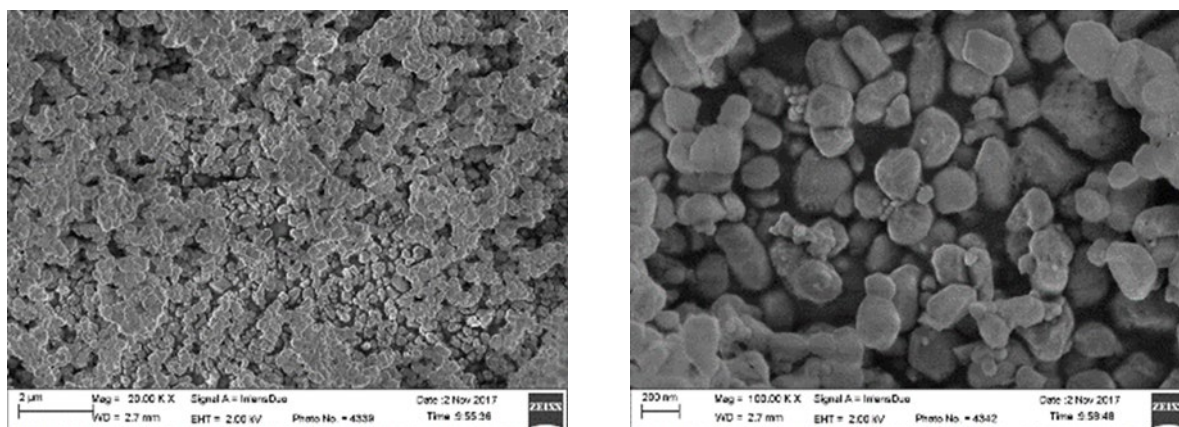


Рис. 6.2.6. Нанопорошок TiO₂ марки R-FC5 с размером кристаллитов 190 нм.

Соотношение компонентов суспензии в объемной пропорции составляло 60% спирта и 40% порошка (насыпной плотности); в таблице 6.2.1 представлены объемные и массовые содержания жидкой и твердой фаз в суспензиях: ρ_s – плотность материала порошка; ρ_0 – насыпная плотность порошка; плотность этилового спирта $\rho_e = 0.79$ г/см³; μ_e , μ_s – массовые доли жидкой (спирт) и твердой компонент суспензии; v_e , v_s – объемные доли жидкой и твердой компонент в суспензии; d_c – средний размер частиц порошка.

Таблица 6.2.1. Состав применявшихся суспензий.

Материал	ρ_s , г/см ³	ρ_0 , г/см ³	d_c , мкм	μ_e	μ_s	v_e	v_s
γ -Al ₂ O ₃ , нанопорошок	3.68	0.79	0.10	0.60	0.40	0.87	0.13
Гидроксиапатит, нанопорошок	3.16	1.01	0.10	0.54	0.46	0.82	0.18
TiO ₂ , микропорошок	4.24	1.85	60	0.39	0.61	0.77	0.23
TR-92 (TiO ₂), нанопорошок	4.24	0.86	0.24	0.58	0.42	0.88	0.12
R-FC5 (TiO ₂), нанопорошок	4.24	1.01	0.19	0.54	0.46	0.86	0.14

В первой серии опытов по СДН суспензия из этанола, порошкового материала и дисперсанта Sorbitan Monooleate инжесктировалась в ствол при помощи аэрографа, который работал в импульсном режиме в соответствии с заданным временным интервалом в управляющей циклограмме. В процессе эксперимента было реализовано два варианта подачи суспензии как во внутренний объем ствола, так и снаружи за дульным срезом. Однако, несмотря на достаточно однородную атомизацию суспензии на достаточно мелкие капли (~ 20 мкм – 30 мкм), порции суспензии, подаваемой за один цикл выстрела, было недостаточно для формирования покрытия на подложке. Стоит отметить, что объем

суспензии, подаваемый в ствол, напрямую зависит от расходных характеристик аэрографа. К тому же применяемый дисперсант внес прямо противоположный эффект, который проявлялся в ухудшении сепарации твердых частиц в суспензии, также использование аэрографа без возможности барботажа суспензии – перемешивания за счет пузырьков воздуха, приводило к постепенному выпадению в осадок твердых частиц и как следствие засорению канала подачи жидкости.

Для оценки времени испарения жидкости-носителя, в данном случае спирта, были выполнены расчеты при помощи программного кода ЛН, где был смоделирован процесс напыления суспензии. Так как данный программный код имеет возможность расчета композиционных материалов, то в качестве матрицы (например, по аналогии с металлокерамическим композитом карбида вольфрама с кобальтом) был задан спирт (его физические свойства были прописаны в отдельном файле), а в качестве основного материала применяемый порошковый материал Al_2O_3 . Размер частиц был задан исходя из предварительных экспериментов по определению размеров капель суспензии в процессе напыления, а именно 20 мкм, 30 мкм и 40 мкм соответственно. График, показывающий изменение температуры частиц от времени нахождения в потоке продуктов детонации в процессе их ускорения по каналу ствола представлен на рис. 6.2.7.

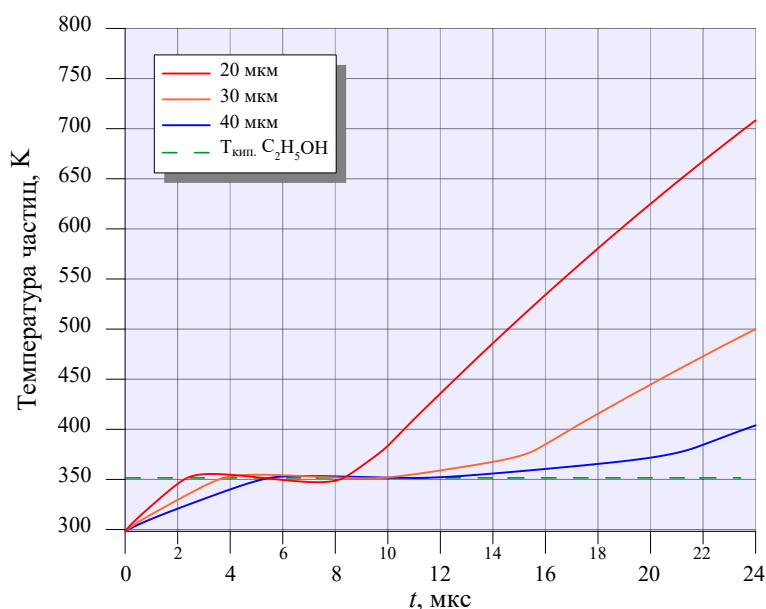


Рис. 6.2.7. Нагрев и испарение капель суспензии в процессе ускорения от времени нахождения в ПД.

Из графика видно, что время, которое затрачивается на нагрев спирта до температуры кипения и его последующего испарения (сгорания) в продуктах детонации

составляет приблизительно 6 микросекунд, что составляет, в данном случае, всего ~ 1.5 % от общего времени нахождения частиц в канале ствола. Это позволяет утверждать то, что всю дистанцию частицы преодолевают в виде агломератов из мелких частиц, без присутствия в них жидкости носителя.

По окончанию первого этапа эксперимента стало очевидным, что для формирования покрытия необходимо использовать суспензии без лишних поверхностно активных добавок, что имеет преимущества при напылении, так как в данном случае спирт достаточно быстро испаряется (~ 2 мкс – 6 мкс) в процессе разгона капель суспензии внутри ствола и расплавленные частицы представляют собой агломераты из исходного порошкового материала, которые ускоряются и нагреваются в стволе до температуры плавления. В случае использования различных ПАВ возможно загрязнение покрытий продуктами их термического разложения в продуктах детонации, что неприемлемо для применения покрытий в таких областях как, например, прототипирование медицинских имплантов, где требуется стерильная чистота изделий, а покрытия должны состоять из исходного порошка без изменения состава и структуры.

Вторая серия опытов по получению покрытий из суспензий состояла в том, чтобы попытаться устранить недостатки подхода в подаче суспензии в ствол, описанного выше, а именно увеличить объем подаваемой в ствол суспензии. Для решения этой задачи был использован импульсный порошковый дозатор челночного типа [198]. Это устройство обеспечивает точную дозировку порошкового материала, а конструкция выполнена таким образом, что челнок скользит по постели с направляющей, обеспечивая плотное прилегание поверхностей. В процессе предварительных испытаний с суспензиями были установлено, что данный дозатор вполне пригоден для их подачи в ствол. Однако, ввиду конструкции он не обеспечивал равномерной и достаточной атомизации капель суспензии, однако подаваемый в ствол объем был сопоставим с величиной объема вбрасываемого порошка при обычном детонационном напылении. Другим преимуществом данного устройства была возможность барботажа жидкости, что обеспечивало постоянное перемешивание суспензии в емкости в процессе проведения экспериментов.

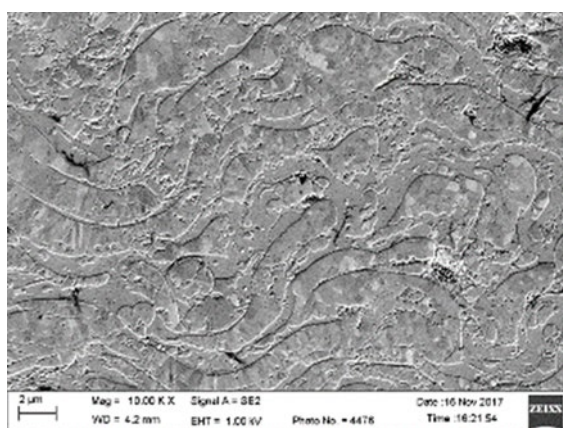
СДН было реализовано на ацетиленовых взрывчатых смесях $C_2H_2 + kO_2$. Для каждого состава суспензии экспериментально подбирался состав компонентов взрывчатой смеси (коэффициент k) и заряд детонирующей смеси (заполнение ствола), при которых обеспечивался максимальный перенос напыляемого материала на подложку (табл. 6.2.2). В результате экспериментов были успешно получены образцы покрытий из используемых в исследовании порошковых материалов. Для оценки влияния жидкости-носителя на процесс разогрева частиц были получены покрытия из порошка TiO_2 с размером частиц от 30 мкм

до 90 мкм, как с помощью технологии СДН, так и с помощью традиционной технологии ДН при одинаковых параметрах процесса напыления.

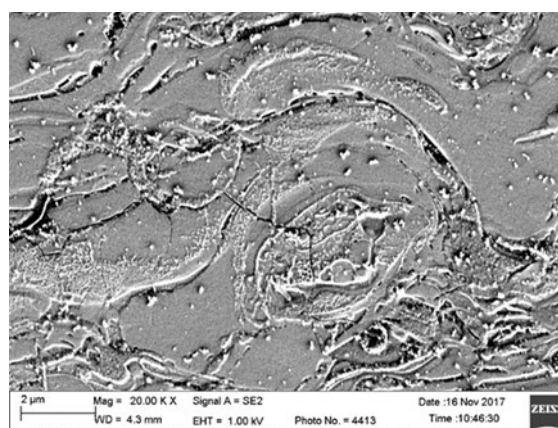
Микроструктура покрытий была исследована при помощи электронного микроскопа Merlin VP Compact (Zeiss). Микротвердость измерялась при помощи оборудования Emco Test Dura Scan, на предварительно подготовленных поперечных шлифах покрытий. Пористость измерялась при помощи специального программного обеспечения на металлографическом оптическом микроскопе Olympus GX51. Полученные данные представлены в таблице 6.2.2. На рис. 6.2.8, 6.2.9 и 6.2.10 представлены снимки микроструктуры покрытий.

Таблица 6.2.2. Параметры напыления и свойства покрытий.

Материал	Микротвердость, HV _{0.05}	Пористость, %	Размер частиц, мкм	k	Объем взрывчатой смеси, см ³	Заполнение ствола смесью, %
Покрытия, полученные методом СДН						
Al ₂ O ₃	916	< 1	0.1	2.5	188	75
TiO ₂	1102	1.6	30-90	3.0	150	60
TiO ₂	816	< 1	0.24	3.0	150	60
TiO ₂	671	< 1	0.19	3.0	125	50
Гидроксиапатит	383	1.6	0.1	3.0	150	60
Покрытия, полученные методом ДН						
TiO ₂	1182	3.5	30-90	3.0	150	60
Al ₂ O ₃	> 1500	< 1	20-30	2.5	данные [199]	данные [199]

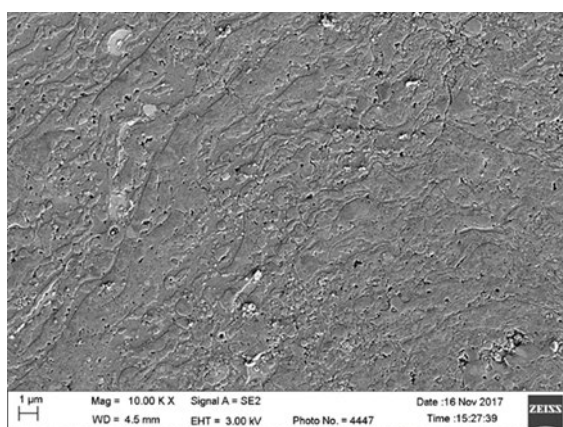


а

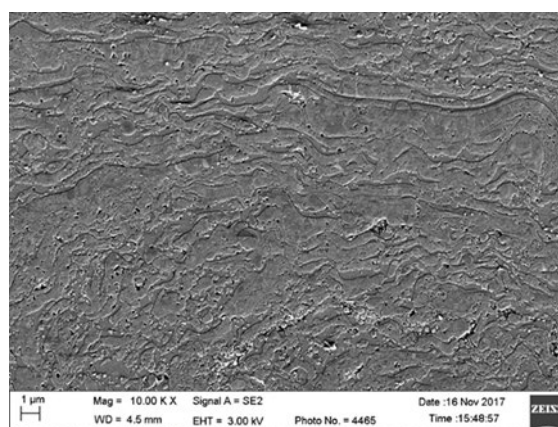


б

Рис. 6.2.8. Микроструктура покрытий, полученных методом СДН из нанопорошков Al₂O₃ (а) и гидроксиапатита (б).

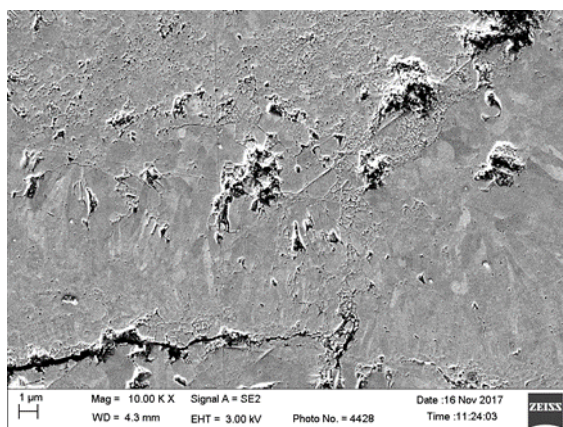


а

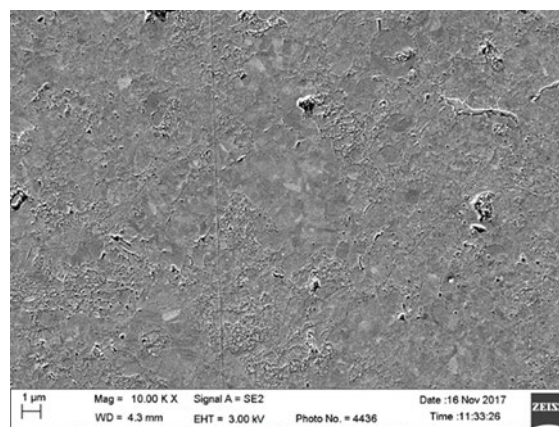


б

Рис. 6.2.9. Микроструктура покрытий, полученных методом СДН из нанопорошков TiO₂ марки R-FC5 (а) и марки TR-92 (б).



а



б

Рис. 6.2.10. Микроструктура покрытий, полученных из порошка TiO_2 с размером частиц 30-90 мкм методом ДН (а) и СДН (б).

Из табл. 6.2.2, в частности, видно, что покрытия из микропорошка TiO_2 , полученные методами ДН и СДН с применением одинаковых зарядов детонирующей смеси и с использованием одного и того же челночного дозатора [198], мало отличаются по твердости, но довольно существенно по пористости. Причем у «суспензионного» покрытия пористость ниже.

Используемый в экспериментах метод подачи суспензии при помощи челночного дозатора [198] показал принципиальную возможность получения детонационных покрытий при помощи суспензий наноразмерных порошковых материалов. Однако, как с точки зрения способа атомизации суспензии внутри ствола, так и с точки зрения обеспечения максимальных прочностных характеристик покрытия данный способ подачи суспензии не является оптимальным.

Поскольку, как упоминалось выше, использовать наноразмерные порошки для напыления в традиционной технологии ДН не удастся, то сравнить покрытия, полученные методом ДН и СДН из одного и того же нанопорошка нет возможности. Касаемо микропорошков, то на примере TiO_2 с размером частиц 30 - 90 мкм видно, что ДН и СДН в одних и тех же условиях напыления (одинаковый состав и заряд детонирующей смеси) обеспечивают получение покрытия с примерно одинаковой микротвердостью (см. табл. 6.2.2). Диагональ отпечатка пирамиды при измерении микротвердости имеет размер порядка 10 мкм, поэтому близкие значения этого параметра в данном случае могут быть связаны с тем, что индентор внедряется в материал в пределах объема одной частицы. Поскольку в ДН и СДН использовался один и тот же порошок, то и твердость частиц оказалась близкой. Полученные же методом СДН покрытия из нанопорошков TiO_2 имеют микротвердость в 1.4 – 1.6 раз ниже, чем покрытия из микропорошка (см. табл. 6.2.2). В

данном случае размер отпечатка индентора во много раз больше, чем размер частиц, поэтому микротвердость здесь в некоторой степени характеризует когезию покрытия. Что касается алюмооксидных покрытий, то из табл. 6.2.2 видно, что микротвердость ДН покрытия из микропорошка более чем в 1.6 раз превышает этот параметр у СДН покрытия из нанопорошка.

Ввиду того, что суспензионное детонационное напыление реализовано впервые, то сравнивать характеристики полученных покрытий уместно с покрытиями, которые получали при помощи суспензий используя другие технологии ГТН. В [44] плазменным напылением получали алюмооксидные покрытия на подложках из нержавеющей стали. Суспензия приготавливалась из этанола и порошка Al_2O_3 (10 % масс.) с размером частиц 0.3 – 0.66 мкм. Средняя твердость покрытий составила 1211 $HV_{0.3}$ при пористости 4.5 %. В данном исследовании твердость аналогичного покрытия из порошкового материала схожего гранулометрического состава твердость покрытия получилась несколько ниже (916 HV_{50}), при этом пористость оказалась менее 1 % (табл. 6.2.2). В [42] на подложки из титана методом HVFS (High-Velocity Suspension Flame Spraying) наносили покрытия из гидроксиапатита. Использовались готовые суспензии от производителя (Ce.Ri.Col. Centro Ricerche Colorobbia — Италия), на основе воды и диэтиленгликоля. Порошковая компонента суспензий представляла собой прочные агломераты размером в несколько микрон из кристаллитов размером менее 50 нм. Максимальная микротвердость покрытий, полученных из суспензий на основе воды и диэтиленгликоля составила 283 и 389 $HV_{0.1}$, а пористость 4.1 и 4.5 % соответственно. В данном же исследовании микротвердость покрытия составила 383 $HV_{0.05}$ и пористость 1.6 % соответственно (табл. 6.2.2).

6.2.2. Разработка и оценка характеристик устройства для подачи суспензии в ствол детонационной установки

В предыдущем разделе было показано, что возможность инъекции суспензии в ствол при помощи челночного дозатора возможна, однако образования облака капель при этом не происходит. В других методах СГН, в основном, используются инжекторы струйного типа, а также распылители, по принципу действия схожие с аэрографом, который использовался в первой части исследования. Однако, для работы подобных изделий необходим умеренный температурный режим (до 60 °С). При работе свыше заданной температуры резиновые уплотнения, зачастую выполненные из синтетического каучука, являющиеся обязательным конструктивным элементом подобных изделий, теряют свои свойства и под продолжительным действием высокой температуры «спекаются»,

полностью теряя эластичность. Это приводит к потере герметичности устройства и выходу его из строя. Существует вариант использования уплотнений из фтористого каучука, с рабочей температурой до 250 °С. Однако, для работы «изнутри» установки, т.е. располагая инжектор внутри ствола установки, данный типа уплотнений все же не подходит, так как температура устройства может достигать 500 – 600 °С, что было экспериментально доказано в данном исследовании. Именно по этой причине в других технологиях СГН инжекторы устанавливаются за дульным срезом, вне зоны воздействия продуктов горения и плазмы. Это существенно снижает технологичность метода, а определение оптимальных параметров напыления какой-либо порошковой суспензии является чисто эмпирической задачей. К тому же произвольное положение инжектора в пространстве, угол факела подачи суспензии относительно оси ствола/сопла еще более усложняет задачу.

В данном исследовании был предложен вариант подачи суспензии, основанный на эффекте эжекции. С точки зрения общей концепции конструктивного исполнения, устройство по-прежнему устанавливалось между казенной и дульной частями ствола установки. Впоследствии это существенно упростило оптимизацию режимов напыления наноразмерных порошковых материалов. Ввиду отсутствия мелких конструктивных элементов и ограниченного количества уплотнений, максимально отнесенных от зоны воздействия продуктов детонации, устройство получило заданный уровень надежности при работе установки с частотой до 5 Гц. Продольное сечение вдоль оси устройства представлено на рис 6.2.11.

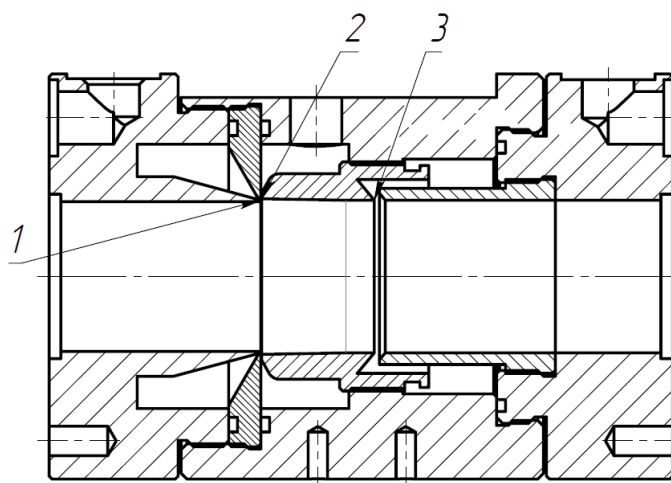


Рис. 6.2.11. Схематическое изображение устройства для эжекции суспензии в ствол детонационной установки: 1 – канал подачи воздушного эжектора, 2 – канал подачи эжектируемой суспензии, 3 – канал подачи воздуха для распыления суспензии.

Принцип действия устройства заключается в эжекции суспензии через канал 2 при помощи сжатого воздуха, подаваемого через канал 1. Оба канала выполнены в виде тонких кольцевых щелей, при этом «вытягивание» пленки жидкости обеспечивается за счет выступания канала 1 относительно канала 2 ближе к оси ствола, таким образом вблизи канала 2 в процессе истечения сжатого воздуха из канала 1 образуется область пониженного давления, обеспечивающая истечение суспензии. Более подробно область сопряжения каналов 1 и 2 изображена на рис. 6.2.12. Количество суспензии, вытекающей через щель, может варьироваться при помощи увеличения/уменьшения ширины щели, подающей суспензию h_c , выступа A (см. рис. 6.2.12) и ширины щели для подачи воздуха h_b через канал 1. В данном исследовании данные параметры были определены экспериментально. При этом ширина щели для подачи суспензии должна быть не более 0.2 мм из-за низкой вязкости суспензии. При увеличении зазора выше установленного предела наблюдалось произвольное вытекание суспензии под действием силы тяжести. Очевидно, что величина силы поверхностного натяжения суспензии в данном случае была меньше силы тяжести.

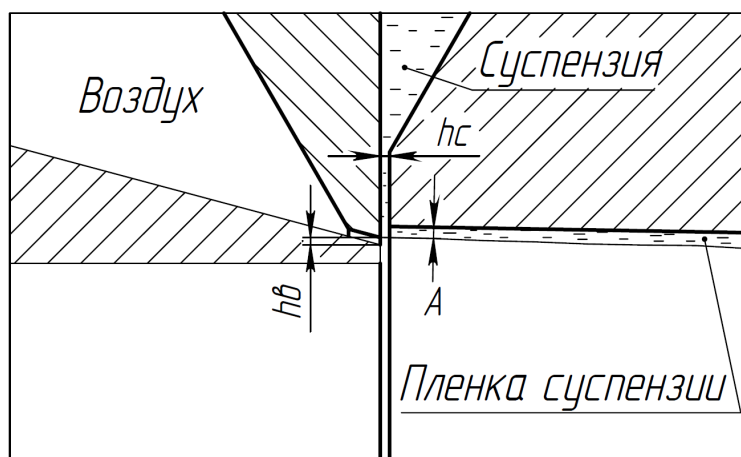


Рис. 6.2.12. Увеличенный фрагмент сопряжения кольцевых щелей: h_b – ширина щели для подачи воздуха, h_c – ширина щели для подачи суспензии, A – высота выступа.

По мере истечения эжектируемого объема жидкости из щели 2 вдоль канала ствола при приближении к каналу 3 (конструктивно выполненный по типу воздушного ножа) под действием сжатого воздуха происходит дробление пленки на мелкие капли. Поочередность подачи сжатого воздуха в каналы осуществляется при помощи пневматических быстродействующих (~ 6 мс) электромагнитных клапанов фирмы FESTO (Германия) модели МНР4, открывающихся и закрывающихся в соответствии с заданной циклограммой управляющего компьютера. При этом подача суспензии осуществляется также при помощи электромагнитного клапана, что обеспечивает дозированную подачу и отсутствие вытекания жидкости под действием силы тяжести в объем ствола через щель при простое

установки. На рисунке 6.2.13 показано облако микрокапель суспензии, генерируемое описанным устройством.

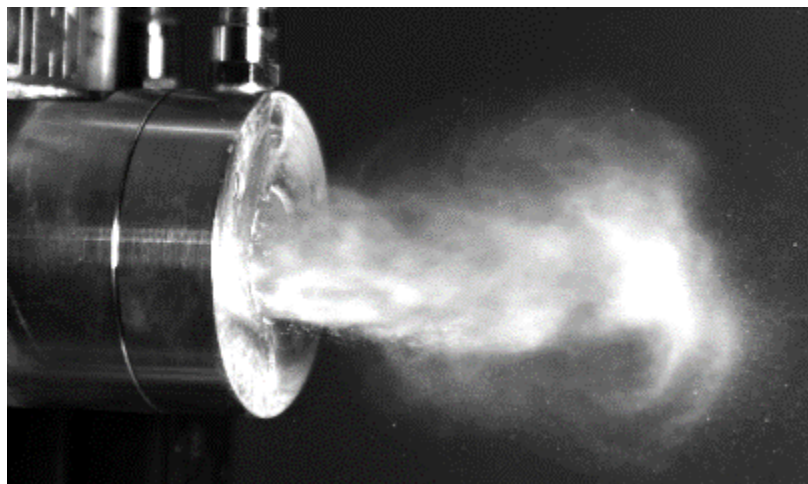
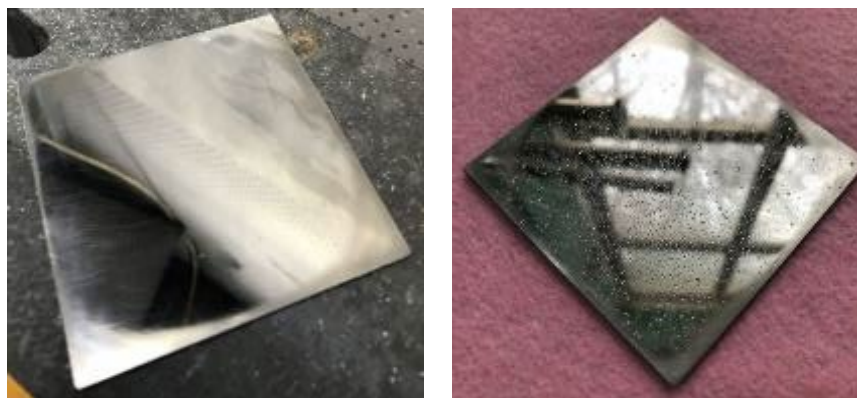


Рис. 6.2.13. Облако микрокапель из распыленной суспензии.

Таким образом в стволе, заполненном определенным объемом детонирующей смеси, перед выстрелом создается облако из распыленной на мелкие капли суспензии. При детонации заряда горячие продукты взрыва, вылетая из ствола, разгоняют и разогревают микрокапли, в которых содержатся частицы напыляемого материала. Для оценки размера микрокапель суспензии были выполнены эксперименты по их осаждению на гидрофобную плоскую поверхность за один цикл подачи. В качестве подложки была использована плоская стальная пластина со шлифованной поверхностью ($Ra\ 0.1$). Для создания гидрофобного эффекта на пластину наносился специальный состав на основе карнаубского воска (King of Gloss, Soft99 Япония), который создает глянцевую поверхность (рис. 6.2.14). В качестве материала для осаждения, имитирующей суспензию, использовалась дистиллированная вода.



а

б

Рис. 6.2.14. Демонстрация гидрофобности покрытия из воска: пластина с гидрофобным покрытием до нанесения капель воды (а) и после нанесения капель воды (б).

В эксперименте варьировалось входное давление в полостях *1* и *3* при помощи прецизионного регулятора давления пилотного типа марки LRP ¼-8 фирмы FESTO (Германия). Величина зазора в канале *2* была выбрана таким образом, чтобы не допустить произвольного вытекания суспензии под действием силы тяжести.

Для получения зависимости среднего размера капель от величины подаваемого избыточного давления P_{ex} были произведены измерения на давлениях 0.2, 0.4, 0.6 и 0.8 МПа. На рисунке 6.2.15 иллюстративно представлены полученные результаты измерения капель при помощи металлографического микроскопа Olympus и программного обеспечения (ПО) Stream Essentials. Размер капель определялся по 50 измерениям на поверхности пластины. Крупные капли, которые являются результатом слияния более мелких капель, не учитывались при подсчете среднего значения. За реальный размер капель суспензии были взяты данные равномерно распределенных мелких капель с размером от 50 до 120 мкм. График зависимости размера микрокапель от избыточного давления в полости *3* (см. рис. 6.2.11) показан на рисунке 6.2.16.

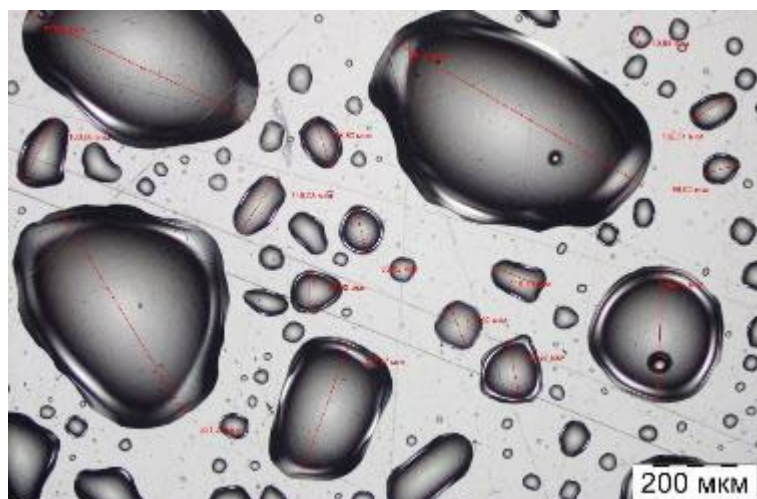


Рис. 6.2.15. Снимок капель воды на гидрофобной поверхности, полученный при помощи металлографического микроскопа OLYMPUS GX51.

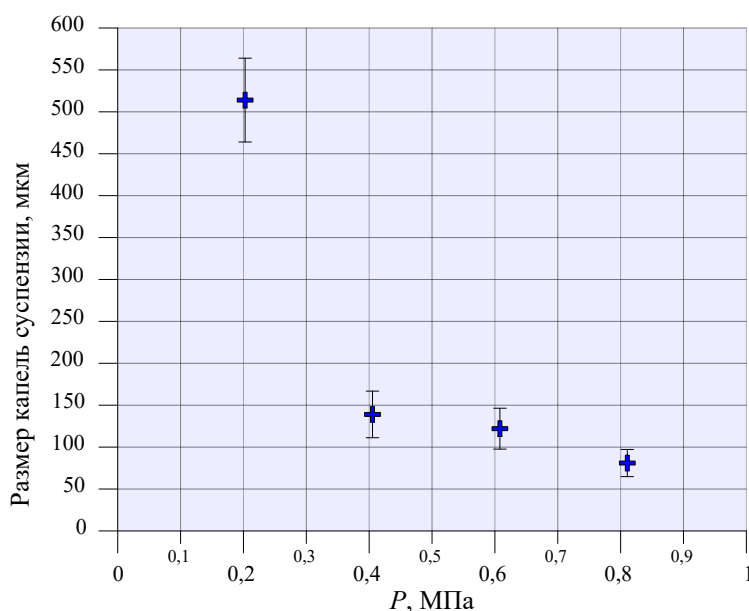


Рис. 6.2.16. Зависимость размера капель суспензии от величины избыточного давления P_{ex} в воздушных каналах устройства.

Из графика на рисунке 6.2.16 видно, что рабочий диапазон устройства по давлению, при котором обеспечивается дробление капель жидкости в пределе до 200 мкм находится в промежутке от 0.4 до 0.8 МПа. При этом, как видно из рисунка 6.2.15, добиться полного эффекта гидрофобности на поверхности подложки не получилось, так как капли имеют отчетливые рваные границы с поверхностью подложки, что свидетельствует о достаточной силе поверхностного натяжения. В связи с этим можно предположить, что реальный размер капель жидкости, формируемый в рабочем диапазоне давления будет еще меньше. Измерения также показали, что изменение величины пневматических каналов подачи воздуха в ствол (зазоры), а также величины зазора канала подачи жидкости (суспензии) не

оказывало существенного влияния на размер капель жидкости. Во всех вариантах наблюдалось только увеличение расходных характеристик устройства.

Далее был изучен процесс суспензионного детонационного напыления, используя устройство подачи суспензии, описанное выше. Применяемые порошковые материалы были аналогичны тем, что применялись в первой части исследования. Основная задача состояла в сравнении расчетных параметров частиц, которые были получены при помощи программного пакета LII с экспериментальными данными. Экспериментально определялась скорость частиц при помощи камеры для высокоскоростной съемки Photron Fastcam SA-Z с возможностью регистрации до 1 миллиона кадров в секунду. Ввиду того, что в процессе напыления частицы нагреваются до температуры плавления, при съемке они представляются на изображении в виде треков, длина которых сопоставима с расстоянием, которое преодолевает частица за время выдержки кадра. Регистрация треков проводилась в режиме 100 тыс. кадров в секунду, а выдержка кадра составляла 1/119149 сек. Измерение скорости частиц было выполнено при помощи программного обеспечения PFV4. Для освещения использовались два осветительных устройства Professional Quartz Light QL-1000. Скорость частиц измерялась по измерению длины их треков. Схема регистрации частиц показана на рисунке 6.2.17.

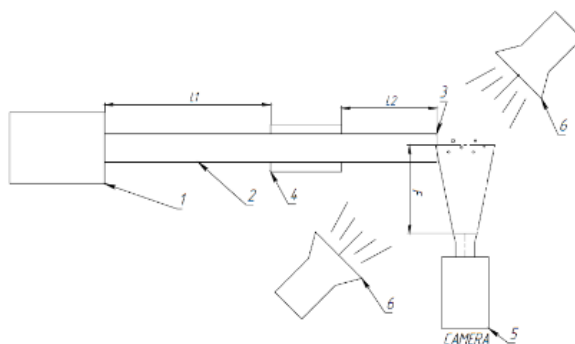


Рис. 6.2.17. Схема регистрации треков, вылетающих из ствола микрокапель суспензии:
 1 – блок смещения-зажигания установки CCDS2000, 2 – составной ствол (l_1 – длина казенной части ствола, l_2 – длина дульной части), 3 – срез ствола, 4 – вставка с устройством подачи суспензии в ствол, 5 – камера для фоторегистрации частиц, 6 – два осветительных устройства.

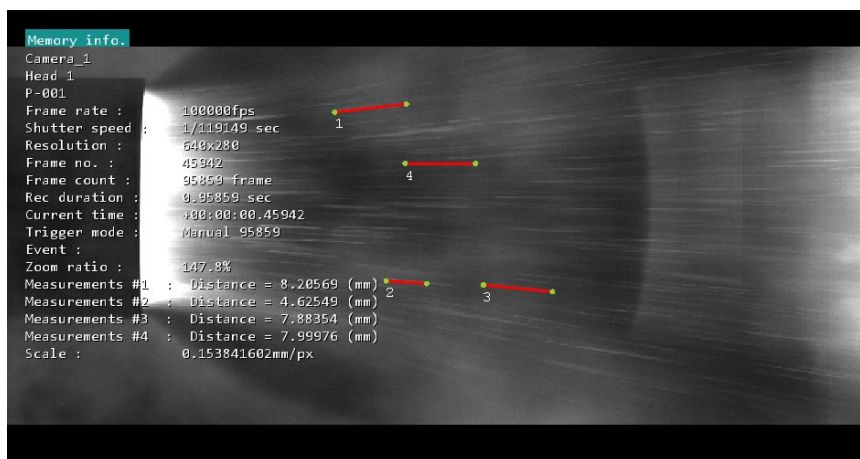
Для расчета параметров частиц в процессе напыления были использованы экспериментальные данные по размеру капель суспензии, образующиеся в процессе подачи суспензии в ствол. Размер частиц составлял 90, 120 и 150 мкм, при этом возможность учета дробления частиц в процессе полета, основанная на критерии Вебера не учитывалась.

Состав частицы задавался в объемной пропорции 60/40, где большее значение соответствует содержанию спирта в суспензии. Расчетные данные по скорости и температуре частиц при достижении дульного среза ствола представлены в таблице 6.2.3.

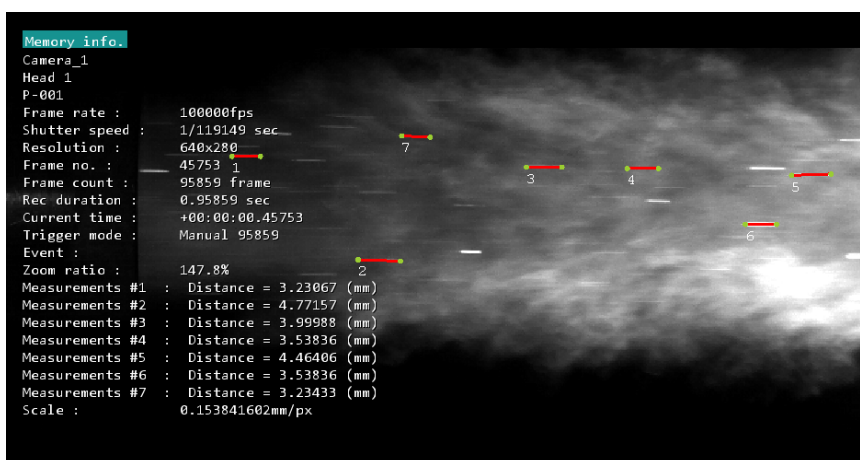
Таблица 6.2.3. Расчет параметров частиц Al_2O_3 и TiO_2 .

Материал	Скорость частиц V , м/с			Температура частиц T , К		
	90 мкм	120 мкм	150 мкм	90 мкм	120 мкм	150 мкм
Al_2O_3	618	632	617	620	632	618
TiO_2	682	604	541	666	678	661

Так как облако суспензии состоит из капель различного размера, то в процессе их ускорения продуктами детонации, более высокую скорость будут иметь агломераты, образовавшиеся из капель меньшего размера. Такие мелкие расплавленные частицы первыми достигают дульного среза ствола. Более крупные частицы достигают дульного среза заметно позже и имеют меньшую скорость. Для измерения скоростей мелких, средних и крупных частиц съемка выполнялась во всем временном промежутке выстрела с измерением скоростей в начале «пакета» расплавленных частиц, середине и в конце. На рисунке 6.2.18 изображены треки частиц оксида алюминия.



а



б

Рис. 6.2.18. Измерение скорости частиц: (а) – вылет из ствола мелких частиц (начало пакета частиц), (б) – вылет из ствола крупных частиц (конец пакета частиц).

В таблице 6.2.4 представлены данные скоростей частиц, измеренные на трех временных интервалах для суспензий из оксида титана и оксида алюминия.

Таблица 6.2.4. Экспериментально полученные значения скорости частиц.

Материал	Скорость частиц V , м/с		
	Начало заряда	Середина заряда	Конец заряда
Al_2O_3	956	455	201
TiO_2	789	544	427

Наблюдаемая разница между расчетными и экспериментальными данными по температуре частиц, в первую очередь, указывает на неверно заданные размеры частиц для расчета, так как в процессе эксперимента наблюдалось образование покрытия из напыляемых материалов, что является косвенным признаком того, что частицы достигали

подложки в расплавленном состоянии. Очевидно, в процессе прохождения ударного фронта через облако суспензии в процессе выстрела с последующим быстрым испарением спирта происходит дополнительное дробление частиц и сливание их в агломераты. При этом скорость частиц, измеренная в эксперименте, также отличается от расчетных значений, имея при этом более широкий диапазон значений, что также же может указывать на присутствие в стволе частиц с размером более 150 мкм. При попытке сопоставить экспериментальные данные по скорости и температуре размер частиц был итеративно подобран, при этом был задействован параметр дробления. При дроблении частиц до размеров 1 мкм, 2 мкм и 3 мкм, на дульном срезе температура частиц составляла 2850, 2975 и 3030 К соответственно. Скорость частиц при этом лежала в диапазоне от 580 до 750 м/с. При дроблении частиц до 10 мкм, 20 мкм и 30 мкм средние и крупные частицы достигают полки плавления и вылетают из ствола в расплавленном виде. Подробные данные представлены в таблице 6.2.5.

Таблица 6.2.5. Расчет параметров частиц с учетом параметра дробления.

Материал	Скорость частиц, м/с			Температура частиц, К		
	90 –> 10 мкм	120 –> 20 мкм	150 –> 30 мкм	90 –> 10 мкм	120 –> 20 мкм	150 –> 30 мкм
Al ₂ O ₃	658	677	636	2764	2319	2115
TiO ₂	659	675	631	2793	2123	2123
Материал	Скорость частиц, м/с			Температура частиц, К		
	90 –> 1 мкм	120 –> 2 мкм	150 –> 3 мкм	90 –> 1 мкм	120 –> 2 мкм	150 –> 3 мкм
Al ₂ O ₃	696	754	780	2885	2971	3012
TiO ₂	740	785	795	2884	2975	3016

Ввиду того, что в процессе эксперимента удалось получить покрытия из данных наноразмерных порошковых материалов, существуют основания полагать, что программа ЛН пусть и с невысокой точностью, но все же позволяет проводить оценку параметров частиц наноразмерных порошковых материалов с полным моделированием состава суспензии. При этом необходимо задействовать параметр дробления частиц, который строится на критерии подобия Вебера, что предполагает дробление капель при определенном значении числа Вебера, который прописан в виде условия дробления в исходном коде программы ЛН. Согласно расчету, можно заключить, что в процессе

эжекции капли имеют достаточно крупный размер, при этом в процессе вовлечения в высокотемпературный скоростной поток капли дробятся до размеров от десятков до нескольких микromетров. При этом мелкие частицы из-за своего размера разгоняются до скоростей порядка 900 м/с и не успевают разогреться до температуры плавления в продуктах детонации, огибая напыляемую подложку. Последнее было основной проблемой при использовании наноразмерных порошковых материалов в первых экспериментах по напылению. Средние частицы, с размерами в несколько десятков микрон успевают прогреться до температуры плавления и вылетают из ствола со скоростями от 400 до 600 м/с. По сути, данный механизм дробления трансформирует субмикронные частицы через фазу испарения жидкости-носителя в частицы с размером до нескольких десятков микрон, которые являются наиболее подходящими для любой технологии ГТН. Из этого также следует сделать вывод о том, что дробление капель суспензии в процессе эжекции до размеров порядка нескольких десятков микрон также не требуется, так как при таких размерах капель суспензии, последующее дополнительное дробление в ударном фронте приведет к измельчению агломератов до микронного размера, что вызовет обратный эффект при формировании покрытия, а именно огибания высокоскоростных мелких частиц поверхности подложки.

Учитывая вышеизложенное, были выполнены эксперименты по формированию покрытий из порошка оксида алюминия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с размером частиц около 100 нм синтезированный в ИФПМ СО РАН, и порошок TiO_2 с размером частиц около 190 нм марки R-FC5 (рутил), выпускаемый компанией «Huntsman» (Великобритания). Морфология частиц порошков была указана выше на рис. 6.2.2. и рис. 6.2.6.

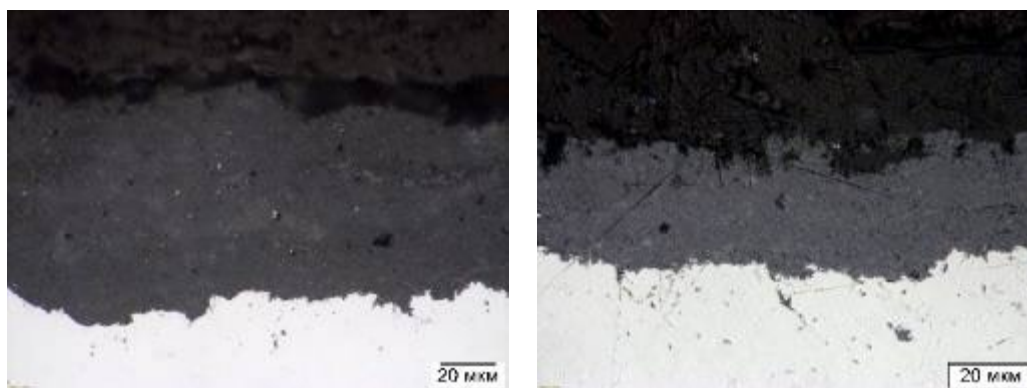
Для напыления использовался ствол диаметром 26 мм с длиной казенной части 700 мм (включая устройство подачи суспензии длиной 105 мм) и длиной дульной части 550 мм. Расстояние между дульным срезом и мишенью составляло 400 мм. Такой выбор дистанции напыления был связан с тем, что одновременно производилось измерение скорости частиц по схеме, показанной на рисунке 6.2.17 и уменьшить дистанцию не представлялось возможным. С другой стороны, представляло интерес выяснить возможность суспензионного детонационного напыления на большой дистанции. В качестве взрывчатой смеси использовалась ацетилен-кислородная смесь эквимолярного состава. Заполнение ствола смесью составляло 50% от общего объема ствола. При этом формирование заряда ВС и облака суспензии происходило в обратном порядке в отличии от традиционного подхода в технологии ДН, когда в начале цикла сначала подается ВС, а затем в объем ствола вбрасывается порошковый материал. На рис. 6.2.19 показана циклограмма работы электромагнитных клапанов эжектора суспензии. Клапан 3 в данном случае управляет

каналом 2, подающему суспензию в ствол. Клапан 5 отвечает за подачу сжатого воздуха в канал 1 для эжекции суспензии, а клапан 7 за работу канала 3, выполняющего роль атомайзера капель суспензии внутри ствола.

Клапана	Парам.	Циклограмма в технологии (номер 1)	
1-Ствол	Инверс.		
2-Ацетилен	2.0		
3-Ацетилен	2.4	10-----55	
4-Кислород	2.1		
5-Кислород	2.5	5-----55	
6-Азот	2.2		
7-Азот	2.15	30-----55	
8-Доза тор1			
9-Доза тор2			
Искра	*****		
О.К.		1----- Длительность циклограммы -----100	
КЧС (L/D) 0/0 mm		Объем ствола, см ³	144
ДЧС (L/D) 300/20 mm		Объем демфера, см ³	25
Заполнение до дозатора	35 %	Заполнение	146 %
		Продувка	0 %
		О/С	1.053

Рис. 6.2.19. Циклограмма работы электромагнитных клапанов эжекторного устройства.

В результате экспериментов по напылению суспензий были получены покрытия из вышеуказанных порошков оксида алюминия и оксида титана. Микроструктура полученных покрытий представлена на рисунке 6.2.20. Микротвердость покрытий по Виккерсу при нагрузке 100 г составила $HV = 820 \pm 80$ и $HV = 527 \pm 150$ для Al_2O_3 и TiO_2 соответственно.



а

б

Рис. 6.2.20. Покрытия из Al_2O_3 (а) и TiO_2 (б).

Результаты проведенного исследования представлены в работе [4] (см. Приложение 1).

ВЫВОДЫ

При помощи технологии детонационного напыления и применения стратификации заряда ВС впервые были получены низкопористые вольфрамовые покрытия, не содержащие других фаз. Расчеты температуры и скорости частиц при помощи программного кода «ЛН» позволили подобрать оптимальные параметры напыления, которые впоследствии существенно сократили объем экспериментальной работы по поиску оптимальных режимов, обеспечивающих формирование качественных покрытий. Высокий КИП (60%) был достигнут благодаря правильному выбору дистанции напыления и добавки чистого ацетилена к основному заряду смеси в виде небольшой «пробки» вблизи дульного среза. Было показано, что покрытия накапливают сжимающие напряжения, которые способствуют целостности покрытий большой толщины ($> 500\text{ мкм}$). Измеренная твердость покрытий составила 850 HV, что выше твердости вольфрама, получаемого при помощи плазменного напыления. Прочность сцепления покрытий с медными подложками превышала 100 МПа. Измеренное значение можно рассматривать как когезионную прочность материала покрытия.

Впервые реализовано Суспензионное Детонационное Напыление. Используя возможности программного управления процессом напыления комплекса детонационного напыления CCDS2000 показана возможность получения таким методом покрытий из Al_2O_3 , TiO_2 и гидроксиапатита со свойствами сопоставимыми с покрытиями, полученными при помощи традиционной подачи материала в ствол. Разработано устройство дозированной подачи суспензии в ствол детонационной установки, позволяющее создавать облако микрокапель размером 50-120 мкм и имеющее гибкие настройки процесса подачи и дробления суспензии в стволе установки. СДН представляется перспективным способом для получения покрытий с использованием суспензий, содержащих частицы субмикронного размера, что существенно расширяет возможности технологии детонационного напыления и открывает путь к формированию биоактивных керамических покрытий, применение которых в последнее время таком направлении медицины как имплантация существенно возросло.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучен процесс стратификации заряда в ИГДА с проточной подачей компонентов взрывчатой смеси. Разработаны методика регистрации переходной зоны между стратами с помощью следовых отпечатков и методика регистрации зажигания взрывчатой смеси на границе с инертным газом. Реализовано вихревое смешение компонентов смеси в малообъемном смесителе. Установлено, что протяженность зоны смешения между стратами заряда зависит от объема смесителя камеры зажигания, при этом увеличение длины ствола ИГДА не оказывает влияния на границу между стратами. Полученные экспериментальные данные позволили конкретизировать объем смешения как для натурального ИГДА, так и для расчетной модели, используемой в коде «LH». По затуханию ударной волны от заряда-бустера выполнена оценка энергии инициирования детонации в труднодетонируемых взрывчатых смесях. Объяснена немонотонность зависимости ускорения частиц от величины заряда в стволе ИГДА. Модельными расчетами показана возможность эффективного управления параметрами частиц порошка за счет стратификации заряда взрывчатой смеси.

На ИГДА с проточной подачей компонентов взрывчатой смеси при атмосферном давлении выполнено исследование процесса газовой детонации этилен- и пропилен-кислородных взрывчатых смесей. Благодаря системе газопитания экспериментального стенда, созданного на базе комплекса детонационного напыления CCDS2000, удалось реализовать процесс детонации исследуемых смесей в широком диапазоне концентрационных соотношений топлива и окислителя. Установлено, что при прямом иницировании от источника зажигания детонация этилен-кислородных смесей возбуждалась в диапазоне от 10 % до 50 % содержания топлива в смеси. Для пропилен-кислородных смесей диапазон возбуждения детонации при прямом иницировании составлял от 6 % до 25 % содержания топлива в смеси. Для возбуждения самоподдерживающегося детонационного процесса в смесях этилена и пропилена с кислородом от пределов прямого иницирования до критических спиновых режимов детонации применялась продольная стратификация заряда взрывчатой смеси вдоль оси ствола, заключающаяся в использовании зарядов-бустеров. Возможность точной подачи компонент взрывчатой смеси позволила формировать продольно стратифицированные заряды заданного объема, при этом объем бустерного заряда, необходимый для возбуждения самоподдерживающейся детонации в основном заряде определялся экспериментально с точностью до 5 см³. Полученные экспериментальные и расчетные данные указывают на возможность применения пропилена в качестве основного топлива в

технологии детонационного напыления, при этом его использование может существенно упростить данную технологию, в которой на сегодняшний момент для нанесения различных металлокерамических композиционных материалов используется двухтопливный процесс с разбавлением ацетилена менее активными топливами (например, пропаном). Помимо этого, использование пропилена можно считать полноценной альтернативой многокомпонентным топливам (МФ-газ), которые, в свою очередь, выступают в качестве альтернативы классической двухтопливной технологии. Использование этилена в качестве основы для взрывчатых смесей в технологии ДН нецелесообразно из-за детонационных свойств данного газа.

Изучен процесс газовой детонации топливовоздушных смесей ацетилена, этилена и пропилена. Полученные экспериментальные данные говорят о высокой детонационной способности ацетилен-воздушных смесей. Установлено, что только смеси на основе ацетилена способны детонировать напрямую от источника зажигания, при этом диапазон прямого инициирования достаточно узкий ($0.3 \leq k \leq 5$). Вблизи пределов стационарного распространения детонации ацетилен-воздушные смеси детонировали только при помощи заряда бустера. Возбуждение стационарной детонации смесей на основе этилена и пропилена было реализовано только с использованием зарядов бустеров. Применительно к технологии детонационного напыления данные топливные композиции могут использоваться при напылении легкоплавких материалов, например меди, алюминия, бронзовых сплавов и др. Данный процесс напыления может выступать в качестве альтернативы для технологии ХГН. Полученные экспериментальные данные по изучению процесса детонации при атмосферном давлении топливовоздушных смесей являются важным экспериментальным материалом, который можно использовать при оценке безопасности различных производственных процессов, где возможно использование данных газов в качестве исходного сырья.

Изучение процесса детонации переобогащенных взрывчатых смесей на основе ацетилена, этилена и пропилена продемонстрировало новые возможности ИГДА с проточной подачей компонентов взрывчатой смеси. В частности, имея унифицированную с комплексом детонационного напыления ССДС2000 систему газопитания, экспериментальный ИГДА можно рассматривать как генератор частиц НДУ. Наиболее подходящим топливом для данного процесса оказался ацетилен ввиду возможности инициирования стационарной детонации при содержании кислорода в смеси около 10% и ниже. При этом, свойства получаемого НДУ (насыпная плотность, площадь удельной поверхности) можно изменять за счет вариации концентрационного соотношения топлива и окислителя в исходной взрывчатой смеси k . В частности установлено, что структура НДУ

изменяется при уменьшении k от 1.0 до 0.1. При $k = 0.51$ полученный материал имел наиболее высокую степень графитизации. При $k = 0.68$ сферические агломераты, образующийся при более низких значениях k преобразовывались в графеноподобные пластинчатые частицы сложной формы. При этом толщина таких пластинчатых частиц не превышала 30 нм.

Реализация непрерывного циклического процесса по генерации НДУ с частотой до 4 выстрелов в секунду была реализована благодаря системе газопитания с проточной подачей компонентов смеси. В частности, время формирования заряда-бустера, обеспечивающего стабильное возбуждение стационарной детонации в основной труднодетонирующей взрывчатой смеси составляло от 10 до 15 мс. При этом время продувки между циклами было ограничено значением в 40 мс. Подобная минимизация времени для подготовительных операций цикла выстрела является несомненным преимуществом при построении потенциальных технологических процессов по генерации НДУ и водорода.

Последующие эксперименты по изучению детонации ацетилена в присутствии малых добавок кислорода показали, что стационарный детонационный процесс возможен даже при 98 % содержания ацетилена во взрывчатой смеси. Это в свою очередь позволяет рассматривать экспериментальный ИГДА еще и как энергоэффективный генератор водорода. По предварительным оценкам данный ИГДА позволяет получать до 2.7 кг водорода, при этом процесс также сопровождается и получением вышеупомянутого НДУ в количестве 29.8 кг в час. Стоит отметить, что при использовании детонационного разложения ацетилена предложенная технологическая цепочка метан \rightarrow ацетилен \rightarrow водород + наноразмерный детонационный углерод (НДУ) позволяет снизить более чем в 12 раз углеродный след по сравнению с традиционной технологией получения водорода путем пиролиза метана.

Применительно к технологии детонационного напыления использование стратифицированных зарядов совместно с системой газопитания комплекса CCDS2000 позволили реализовать режимы напыления для получения низкопористых вольфрамовых покрытий. Подобные покрытия получают и с помощью других газотермических технологий, в частности при помощи плазменного напыления. Однако в данном исследовании было показано, что пористость и адгезивные свойства покрытий, полученных при помощи ДН существенно выше, чем у покрытий, получаемых при помощи технологии ПН. Стоит отметить, что прочность сцепления с подложкой вольфрамового покрытия была выше 100 МПа. При этом фазовый состав покрытия представлял собой чистый вольфрам. На сегодняшний день подобные покрытия успешно применяются в экспериментальных

работах по созданию облицовок дивертора в установках термоядерного синтеза типа ТОКАМАК.

Эксперименты по детонационному напылению покрытий из суспензий наноразмерных порошковых материалов показали чрезвычайную перспективность данного способа формирования покрытий. В частности, было установлено, что пористость покрытий, получаемых детонационным способом существенно ниже, чем у покрытий полученных из суспензий при помощи других газотермических технологий. Для подачи суспензии в ствол детонационной установки было разработано специальное устройство, принцип действия которого основан на эффекте эжекции. Устройство позволяет получать облако суспензии с каплями заданного размера от нескольких единиц до сотен микрон. Данный способ получения может быть востребован при получении биосовместимых покрытий на поверхностях различных имплантов, где основным материалом покрытия на сегодняшний день выступает гидроксиапатит, чрезвычайно склонный к термическому разложению, вблизи точки температуры плавления материала.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- O/C – кислород-углеродный баланс исходной взрывчатой смеси,
 k – молярное отношение кислорода к углероду в исходной взрывчатой смеси,
 D – скорость детонации,
 $T_{ПД}$ – температура продуктов детонации,
 P – давление в детонационной волне,
 U – массовая скорость продуктов детонации,
 G – динамический напор продуктов детонации,
 Q_v – объемный расход газа,
 K – индивидуальный расходный коэффициент,
 d – диаметр жиклера/ствола,
 S – площадь поперечного сечения отверстия жиклера/ствола,
 $P_{оп}$ – опорное давление пневматического стабилизатора,
 γ – показатель адиабаты соответствующего газа,
 P_n – давление при нормальных условиях,
 T_n – температура газа при нормальных условиях,
 ρ_n – плотность газа при нормальных условиях,
 c_n – скорость звука газа при нормальных условиях,
 R – универсальная газовая постоянная,
 μ – масса грамм-моля газа,
 a – поперечный размер ячейки,
 b – продольный размер ячейки,
 c – молярная концентрация топлива,
 η – молярная концентрация кислорода,
 d_c – диаметр частицы,
 $S_{уд}$ – удельная поверхность частицы,
 ρ – плотность вещества,
 E_c – эффективность улавливания аппарата,
 Q – производительность ИГДА,
 $E_{и}^*$ – критическая энергия прямого инициирования,
 $V_{УВ}$ – скорость ударной волны,
 V_b – объем бустерного заряда,
 $L_{к.с.}$ – длина камеры сгорания,

$L_{д.ч.}$ – длина камеры сгорания,

L – дистанция напыления,

T – температура частиц порошка,

V – скорость частиц,

h – прогиб пластины Альмена,

σ – средний уровень остаточных напряжений в покрытии.

СПИСОК ОСНОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ

В настоящей работе применяются следующие термины с соответствующими сокращениями:

ВС – взрывчатая смесь,
ГТН – газотермическое напыление,
ДВ – детонационная волна,
ДН – детонационное напыление,
ДЧ – дульная часть ствола,
ИГДА – импульсный газодетонационный аппарат,
КИП – коэффициент использования порошка,
КР – спектроскопия комбинационного рассеивания,
КС – камера сгорания ствола,
НДУ – наноразмерный детонационный углерод,
НУ – наноразмерный углерод,
ПГД – переход горения в детонацию,
ПД – продукты детонации газовой взрывчатой смеси,
ПН – плазменное напыление,
ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия,
РФА – рентгенофазовый анализ,
РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия,
СГН – суспензионное газотермическое напыление,
СДН – суспензионное детонационное напыление,
СПН – суспензионное плазменное напыление,
СЭМ – сканирующая электронная микроскопия,
ХГН – холодное газодинамическое напыление,
HVOF – High Velocity Oxy Fuel,
HVSFS – High-Velocity Suspension Flame Spraying,
SHVOF – Suspension High Velocity Oxy Fuel.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ю.А. Николаев, А.А. Васильев, В.Ю. Ульяницкий. Газовая детонация и ее применение в технике и технологии (Обзор) // Физика горения и взрыва. 2003, Т. 39, №. 4, С. 382-410.
2. V. Ulianitsky, I. Batraev, D. Dudina, I. Smurov. Enhancing the properties of WC/Co detonation coatings using two-component fuels // Surface & Coatings Technology. V. 318, (2017). P. 244–249.
3. Ульяницкий, В. Ю. Детонационные покрытия из оксидов / В. Ю. Ульяницкий, И. С. Батраев, А. А. Штерцер // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2015. – № 9(129). – С. 37-44. – EDN UHXSGF.
4. Ульяницкий, В. Ю. Электроизоляционные свойства алюмооксидных детонационных покрытий / В. Ю. Ульяницкий, А. А. Штерцер, И. С. Батраев // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2018. – Т. 20, № 4. – С. 83-95. – DOI 10.17212/1994-6309-2018-20.4-83-95. – EDN YPOIXR.
5. Электропроводность алюмооксидных детонационных покрытий / В. Ю. Ульяницкий, А. А. Штерцер, И. С. Батраев, А. А. Жданов // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2019. – Т. 15, № 6(174). – С. 276-280. – EDN STSKHZ.
6. Fauchais P., Montavon G., Lima R.S., Marple B.R. Engineering a new class of thermal spray nano-based microstructures from agglomerated nanostructured particles, suspensions and solutions: an invited review // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2011. – V. 44, No. 9. - 093001.
7. Sorensen C., Nepal A., Singh G.P. Process for high-yield production of graphene via detonation of carbon-containing material. US Patent No. 9440857. Sept. 13, 2016.
8. D.V. Dudina, I.S. Batraev, V.Yu. Ulianitsky, M.A. Korchagin, Possibilities of the computer-controlled detonation spraying method: a chemistry viewpoint, Ceramics International 40 (2014) 3253–3260.
9. V.Yu. Ulianitsky, D.V. Dudina, I.S. Batraev, A.I. Kovalenko, N.V. Bulina, B.B. Bokhonov, Detonation spraying of titanium and formation of coatings with spraying atmosphere-dependent phase composition, Surface & Coating Technology 261 (2015) 174–180.
10. Poorman R., Sargent H., and Lamprey H. Method and Apparatus Utilizing Detonation Waves for Spraying and other Purposes: U.S. Patent No. 2714563. – Patented Aug. 2, 1955.
11. Gill, B.J. Super D-Gun / B.J. Gill // Aircraft Engineering and Aerospace Technology – 1990. – V.62. – P.10–33.
12. Endo, Takuma & Obayashi, R. & Tajiri, T. & Kimura, K. & Morohashi, Y. & Johzaki, Tomoyuki & Matsuoka, Ken & Hanafusa, T. & Mizunari, S.. (2015). Thermal Spray Using

- a High-Frequency Pulse Detonation Combustor Operated in the Liquid-Purge Mode. *Journal of Thermal Spray Technology*. 25. 10.1007/s11666-015-0354-8.
13. Integrating Advanced Thermal Spray Processes into the new KONBUS + equipment. www.tecnalia.com. Electronic brochure. 2018.
 14. Fedorova N., Fomin P., and Valger S. Propagation of shock waves formed by explosion of the air-propylene mixture in a T-pipeline. *Journal of Physics: Conference Series* 1404(1), p.012057, 2019.
 15. Valger S., Fomin P., and Fedorova N. Numerical study of explosion of “propylene-air” mixture cloud in recessed cavity located near complex of bluff bodies. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 456(1), p.012031, 2018.
 16. С.М. Фролов. Импульсные детонационные двигатели. Москва. Изд-во ТОРУС ПРЕСС, 2006. 592 с.
 17. Ф.А. Быковский, С.А. Ждан. Непрерывная спиновая детонация. Новосибирск. Изд-во СО РАН, 2013, 423 с.
 18. Фролов С.М., Аксенов В.С., Басевич В.Я. Макет-демонстратор импульсного детонационного двигателя на жидком топливе // *ДАН*. - 2005. -Т. 402, № 4. - С. 500-502.
 19. Ульяницкий В.Ю., Штерцер А.А., Злобин С.Б., Кирякин А.Л. Способ получения тяги: пат. РФ № 2330979. - Оpubл. 10.08.08; бюл. № 22.
 20. Kadyrov E. and Kadyrov V. Gas Dynamical Parameters of Detonation Powder Spraying // *J. Therm. Spray Technol.* – 1995. – V. 4, Issue 3. - P 280-286.
 21. Pierre L. Fauchais, Joachim V.R. Heberlein, Maher I. Boulos. *Thermal Spray Fundamentals. From Powder to Part.* - New York: Springer Science + Business Media, 2014.
 22. Ulianitsky V., Shtertser A., Zlobin S. and Smurov I. Computer-Controlled Detonation Spraying: From Process Fundamentals Toward Advanced Applications // *J. Therm. Spray Technol.* – 2011. - V. 20, Issue 4. - P. 791-801.
 23. Гавриленко Т.П., Ульяницкий В.Ю. Использование пропан-бутана в установках детонационного напыления // *Физика горения и взрыва*. 2011. № 1. С. 1-8.
 24. Ульяницкий В.Ю., Батраев И.С., Штерцер А.А. Исследование детонации газового топлива на основе метилацетилена и аллена // *Физика горения и взрыва*. 2015, №2, С. 118-124.
 25. Jackson, J. E. Fuel-oxidant mixture for detonation gun flame-platig / J. E. Jakson // US Patent 4902539, 1990.

26. И.С. Батраев. Использование многокомпонентного топлива метилацетилен-алленовая фракция (маф) при детонационном напылении // Упрочняющие технология и покрытия. № 1, 2017, С. 14-19.
27. 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 // *Journal of Materials Processing Technology*, 213 (10), (2013), pp. 1653-1660.
28. Rocourt X., Sochet I., Gillard P., Faubert F., Dagaut P. Detonability of simple and representative components of pyrolysis products of kerosene: pulsed detonation engine application // *Shock Waves*, (2005), 14(4): 283–291.
29. Vasil'ev A.A. Cell size as the main geometric parameter of multifront detonation wave // *Journal of Propulsion and Power*, 2006, vol.22, No.6, P. 1245-1260.
30. K. Yushehenko, E. Astakhov, Y. Borisov, G. Holmberg, P. Kaski. Application of detonation spraying in Scandinavia // *Proceedings of the 14th ITSC'95 22-26 may, 1995, Kobe, Japan* P.137-140.
31. Gitzhofer F., Bouyer E., Boulos M. I. Suspension plasma spray: U.S. Pat. 5609921. - Published March 11, 1997.
32. Fauchais P., Etchart-Salas R., Rat V., Coudert J.F., Caron N., Wittman-Teneze K. Parameters controlling liquid plasma spraying: solutions, sols, or suspensions // *J. Therm. Spray Technol.* – 2008. – V. 17, iss. 1. – P. 31-59.
33. Kassner H., Siegert R., Hathiramani D., Vassen R., Storver D. Application of suspension plasma spraying (SPS) for manufacture of ceramic coatings // *J. Therm. Spray Technol.* – 2008. – V. 17, iss. 1. – P. 115-123.
34. Fauchais P., Vardelle A. Innovative and emerging processes in plasma spraying: from micro- to nano-structured coatings // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2011. – V. 44, no. 19. -194011.
35. Mavier F., Rat V., Bienia M., Lejeune M., Coudert J-F. Suspension and precursor solution plasma spraying by means of synchronous injection in a pulsed arc plasma // *Surf. Coat. Technol.* – 2017. – V. 318. P. 18-27.
36. Musalek R., Medricky J., Tesar T., Kotlan J., Pala Z., Lukac F., Chraska T., Curry N. Suspensions plasma spraying of ceramics with hybrid water-stabilized plasma technology // *J. Therm. Spray Technol.* – 2017. – V. 26, iss. 1-2. – P. 37-46.
37. Pawlowski L. Suspension and solution thermal spray coatings // *Surf. Coat. Technol.* – 2009. – V. 203, iss. 19. – P. 2807-2829.
38. Killinger A., Müller P., Gadow R. What do we know, what are the current limitations of suspension HVOF spraying // *J. Therm. Spray Technol.* – 2015. – V. 24, iss. 7. – P. 1130-1142.

39. Toma F-L., Potthoff A., Berger L.-M., Leyens Ch. Demands, potentials, and economic aspects of thermal spraying with suspensions: a critical review // *J. Therm. Spray Technol.* – 2015. – V. 24, iss. 7. – P. 1143-1152.
40. Ganvir A., Kumara C., Gupta M., Nylen P. Thermal conductivity in suspension sprayed thermal barrier coatings: modelling and experiments // *J. Therm. Spray Tech.* – 2017. – V. 26, iss. 1-2. – P. 71-82.
41. Cañas E., Vicent M., Orts M.J., Sánchez E. Bioactive glass coatings by suspension plasma spraying from glycoether-based solvent feedstock // *Surface & Coatings Technology.* – 2017. – V. 318. - P. 190-197.
42. Gadow R., Killiger A., Stiegler N. Hydroxyapatite coatings for biomedical applications deposited by different thermal spray techniques // *Surface & Coatings Technology.* – 2010. – V. 205, iss. 4. P. 1157-1164.
43. Shtertser A., Muders C., Veselov S., Zlobin S., Ulianitsky V., Jiang X., Bataev V. Computer controlled detonation spraying of WC/Co coatings containing MoS₂ solid lubricant // *Surf. Coat. Technol.* – 2012. – V. 206, iss. 23. – P. 4763-4770.
44. Ulianitsky V., Shtertser A., Batraev I., Smurov I. Deposition of dense ceramic coatings by detonation spraying // *Proc. Intern. Thermal Spray Conf. & Exposition (ITSC-2014), May 21-23, 2014, Barcelona/Spain.* - DVS-Berichte Volume 302, DVS Media GmbH, Düsseldorf – 2014, P. 349 – 352. ISBN 978-3-87155-574-9.
45. Ульяницкий В.Ю. CCDS2000 – оборудование нового поколения для детонационного напыления // *Упрочняющие технологии и покрытия.* - 2013. - № 10. - С. 36-41. [Ulianitsky V.Yu. CCDS2000 – new generation installation for detonation spraying // *Strengthening technologies and coatings*, 2013, no. 10, pp. 36-41(in Russian)].
46. L.-M. Berger, V.K. Sarin, D. Mari, L. Llanes, C. Nebel, *Coatings by thermal spray*, *Comprehensive Hard Materials*, Volume 1, Elsevier, 2014, 471–506.
47. Lutz-Michael Berger, Application of hardmetals as thermal spray coatings, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 49 (2015) 350–364, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2014.09.029>.
48. Leo Janka, Jonas Norpoth, Richard Trache, Lutz-Michael Berger, Influence of heat treatment on the abrasive wear resistance of a Cr₃C₂ -NiCr coating deposited by an ethene-fuelled HVOF spray process, *Surf. Coat. Technol.* 291 (2016) 444–451. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.02.066>
49. D. Toma, W. Brandl, G. Marginean, Wear and corrosion behaviour of thermally sprayed cermet coatings, *Surf. Coat. Technol.* 138 (2–3) (2001) 149–158.

50. P. H. Suegama, N. Espallargas, J. M. Guilemany, J. Fernández, and A. V. Benedetti, Electrochemical and Structural Characterization of Heat-Treated Cr₃C₂–NiCr Coatings, *J. Electrochem. Soc.* 153 (10) (2006) B434-B445.
51. J.M. Guilemany, N. Espallargas, P.H. Suegama, A.V. Benedetti, Comparison of the Corrosion Resistance Between Cr₃C₂-NiCr Obtained by HVOF and Hard Chromium, ASM International, ISBN 3-87155-792-7, ASM Thermal Spray Society, USA (2004).
52. V. Matikainen, S. R. Peregrina, N. Ojala, H. Koivuluoto, J. Schubert, Š. Houdková, et al., Erosion wear performance of WC-10Co₄Cr and Cr₃C₂ -25NiCr coatings sprayed with high-velocity thermal spray processes, *Surf. Coat. Technol.* 370 (2019) 196-212.
53. S. Houdkova, F. Zaha'lka, M. Kas'parova, L. -M. Berger, Comparative Study of Thermally Sprayed Coatings under Different Types of Wear Conditions for Hard Chromium Replacement, *Tribol. Lett.* 43 (2011) 139–154.
54. Marcus Riedel, Thomas Duda, Manufacturing of Thick, Crack-Free Wear Protective Coatings on Complex Geometries for Gas Turbine Parts, ITSC 2015—Proceedings of the International Thermal Spray Conference held on May 11–14, 2015, Long Beach, California, USA. - A. McDonald, A. Agarwal, G. Bolelli, A. Concustell, Y.-C. Lau, F.-L. Toma, E. Turunen, C. Widener, editors. - Published by ASM International, Materials Park, Ohio 44073-0002, P. 129-134, eISBN 978-1-62708-093-4.
55. L.-M. Berger, Hardmetal Coatings – History and Perspective, Conf. Proceedings of the 11. Kolloquium on Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen / HVOF Spraying held on October 25-26, 2018, Erding, Germany. - Gemeinschaft Thermisches Spritzen e.V., 2018, P. 57-72, ISSN 1612-6750.
56. D. Srinivasa Rao, G. Sivakumar, D. Sen, S.V. Joshi, Detonation Sprayed Coatings and their Tribological Performances, Chapter 10 in: *Thermal Sprayed Coatings and their Tribological Performances*, M. Roy and J.P. Davim – editors, an imprint of IGI Global, 2015, P. 294-327.
57. V. Shibe, V. Chawla, Erosion Studies of D-Gun-Sprayed WC-12%Co, Cr₃C₂ -25%NiCr and Al₂O₃ -13%TiO₂ Coatings on ASTM A36 Steel, *J. Therm. Spray Technol.* 28 (2019) 2015-2028.
58. M.H. Staia, M. Suarez, D. Chicot, J. Lesage, A. Iost, E.S. Puchi-Cabrera, Cr₃C₂–NiCr VPS thermal spray coatings as candidate for chromium replacement, *Surf. Coat. Technol.* 220 (2013) 225-231.
59. S. Kamal, R. Jayaganthan, S. Prakash, Characterisation of detonation gun sprayed Cr₃C₂–25NiCr coatings on Ni and Fe based superalloys, *Surf. Eng.* 25(4) (2009) 287-294.

60. M. Kaur, H. Singh, S. Prakash, Role of detonation gun spray Cr₃C₂-NiCr coating in improving high temperature corrosion resistance of SAE-213-T22 and SAE-347H steel in presence of Na₂SO₄-82%Fe₂(SO₄)₃ salt deposits, Surf. Eng. 26(6) (2010) 428-439.
61. P. Fauchais, G. Montavon, M. Vardelle, J. Cedelle, Developments in Direct Current Plasma Spraying, Surf. Coat. Technol. 201 (2006) 1908-1921.
62. A. Goral, W. Zorawski, M. Makrenek, The effect of the standoff distance on the microstructure and mechanical properties of cold sprayed Cr₃C₂-25(Ni20Cr) coatings, Surf. Coat. Technol. 361 (2019) 9-18.
63. Kai Chong, Yong Zou, Dongting Wu, Yingwen Tang, Yongang Zhang, Pulsed laser remelting supersonic plasma sprayed Cr₃C₂-NiCr coatings for regulating microstructure, hardness and corrosion properties, Surf. Coat. Technol. 418 (2021) 127258.
64. Ji-yu Du, Fang-yi Li, Yan-le Li, Li-ming Wang, Hai-yang Lu, Xue-ju Ran, et al., Influences of plasma arc remelting on microstructure and service performance of Cr₃C₂-NiCr/NiCrAl composite coating, Surf. Coat. Technol. 369 (2019) 16-30.
65. Александров Д.А., Артеменко Н.И. Износостойкие покрытия для защиты деталей трения современных ГТД // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2016. №10. Ст. 6. DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-10-6-6
66. Зверев А.И., Шаривкер С.Ю., Астахов Е.А. Детонационное напыление покрытий. Л.: Судостроение, 1979. 232 с.
67. Бартедьев С.С., Федько Ю.Р., Григорьев А.И. Детонационные покрытия в машиностроении. Л.: Машиностроение, 1982. 215 с.
68. Шоршоров М.Х., Харламов Ю.А. Физико-химические основы детонационно-газового напыления покрытий. М.: Наука, 1978. 224 с.
69. Путьрский С.В., Арисланов А.А., Артеменко Н.И., Яковлев А.Л. Различные методы повышения износостойкости титановых сплавов и сравнительный анализ их эффективности применительно к титановому сплаву ВТ23М // Авиационные материалы и технологии. 2018. №1 (50). С. 19-24.
70. Powder Solutions Catalog // Praxair Surface Technologies. <https://www.praxairsurfacetechologies.com>
71. Coating Applications for Gas Turbine Engines // Praxair Surface Technologies. <https://www.praxairsurfacetechologies.com>
72. Gavrilenko T.P., Grigoriev V.V., Zhdan S.A., Nikolaev Yu.A., Boiko V.M., and Papyrin A.N. Acceleration of Solid Particles by Gaseous Detonation Products // Combustion and Flame. 1986. Vol. 66. Issue 2. P. 121-128.

73. Гавриленко Т.П., Николаев Ю.А., Прохоров Е.С., Ульяницкий В.Ю. О механизмах образования покрытий при газотермическом напылении // Физика горения и взрыва. 1990. №2 (26). С. 110-123.
74. Гавриленко Т.П., Николаев Ю.А. Расчет процесса детонационно-газового напыления // Физика горения и взрыва. 2007. №6 (43). С. 112-120.
75. Gavrilenko T.P., Nikolaev Yu.A., Ulianitsky V.Yu., Kim M. and Hong J. Computational Code for Detonation Spraying Process // Thermal Spray: Meeting the Challenges of the 21st Century, C. Coddet, Ed., May 25-29, 1998 (Nice, France), ASM International. 1998. P. 1475-1483.
76. Злобин С.Б., Ульяницкий В.Ю., Штерцер А.А. Сравнительный анализ свойств наноструктурных и микроструктурных керметных детонационных покрытий // Упрочняющие технологии и покрытия. 2009. №3. С. 3-11.
77. Фарафонов Д.П., Лещев Н.Е., Афанасьев-Ходыкин А.Н., Артеменко Н.И. Абразивно-износостойкие материалы для уплотнений проточной части ГТД // Авиационные материалы и технологии. 2019. №3 (56). С. 67-74.
78. Davenport J.R., Mendez-Garcia L., Purkayastha S., Hancock M.E., Stearn R.J, Clegg W.J. Material needs for turbine sealing at high temperature // Materials Science and Technology. 2014. Vol. 30. Issue 15. P. 1877-1883.
79. Tamura, Takeo & Urata, Yasuhiro. (2016). Decomposition Behavior of Tungsten Carbide in Cemented Carbide Machined by EDM. Journal of The Japan Society of Electrical Machining Engineers. 50. 205-211. 10.2526/jseme.50.205.
80. Decarburized tungsten carbide. WO1992004280A1 1992.
81. V. Yu. Ulianitsky, I. S. Batraev, A. A. Shtertser, D. V. Dudina, N. V. Bulina, I. Smurov, Detonation spraying behavior of refractory metals: Case studies for Mo and Ta-based powders, Advanced Powder Technology 29 (2018) 1859–1864.
82. V.P. Budaev, Results of high heat flux tungsten divertor target tests under ITER and reactor tokamak-relevant plasma heat loads (review), Problems Atom. Sci. Technol.: Thermonuclear fusion, V. 38, iss. 4, 2015, pp. 5–33.
83. G.V. Sergienko, A.V. Nedospasov, N.M. Zykova, Investigations of refractory metals in tokamak TEXTOR, Problems Atom. Sci. Technol.: Thermonuclear fusion, V. 30, iss. 3, 2007, pp. 10–18.
84. C. Yin, D. Terentyev, T. Pardoen, R. Petrov, Z. Tong, Ductile to brittle transition in ITER specification tungsten assessed by combined fracture toughness and bending tests analysis, Materials Science & Engineering A 750 (2019) 20–30.

85. T. Hirai, S. Panayotis, V. Barabash, C. Amzallag, F. Escourbiac, A. Durocher, M. Merola, J. Linke, Th. Loewenhoff, G. Pintsuk, M. Wirtz, I. Uytendhouwen, Use of tungsten material for the ITER divertor, *Nuclear Materials and Energy* 9 (2016) 1–7.
86. J. Matějček, P. Chráska, J. Linke, Thermal spray coating for fusion applications—Review, *Journal of Thermal Spray Technology* 16 (2007) 64–83.
87. T. Hirai, A. Kreter, J. Linke, J. Malzbender, T. Ohgo, V. Philipps, G. Pintsuk, A. Pospieszczyk, Y. Sakawa, G. Sergienko, T. Tanabe, Y. Ueda, M. Wada, Critical heat flux loading experiments on CVD-W coating in the TEXTOR tokamak, *Fusion Engineering and Design* 81 (2006) 175–180.
88. S. Deschka, C. García-Rosales, W. Hohenauer, R. Duwe, E. Gauthier, J. Linke, M. Lochter, W. Malltner, L. Plijchl, P. Rgdhammer, A. Salito, Manufacturing and high heat flux loading of tungsten coatings on fine grain graphite for the ASDEX-upgrade divertor, *Journal of Nuclear Materials* 233–237 (1996) 645–649.
89. H. Maier, J. Luthin, M. Balden, S. Lindig, J. Linke, V. Rohde, H. Bolt, Development of tungsten coated first wall and high heat flux components for application in ASDEX Upgrade, *Journal of Nuclear Materials* 307–311 (2002) 116–120.
90. X. L. Jiang, R. Tiwari, F. Gitzhofer, M. I. Boulos, On the induction plasma deposition of tungsten metal, *Journal of Thermal Spray Technology* 2 (1993) 265–270.
91. S. Y. Moon, C. H. Choi, H. S. Kim, P. Oh, B. G. Hong, S. K. Kim, D. W. Lee, Thick tungsten coating on ferritic–martensitic steel applied with a vacuum plasma spray coating method, *Surface and Coatings Technology* 280 (2015) 225–231.
92. Васильев А.А., Пинаев А.В. Образование углеродных кластеров в волнах горения и детонации газовых смесей // *Физика горения и взрыва*. – 2008. – т. 44, № 3. - С. 96-101.
93. Васильев А.А. Детонационные свойства синтез-газа // *Физика горения и взрыва*. – 2007. - т. 43, № 6. - С. 90-96.
94. Cheng R. K. and Oppenheim A. K. Autoignition in methane-hydrogen mixtures // *Combust. Flame*. - 1984. - V. 58. - P. 125–139.
95. Vasil'ev A. A. Determination of induction time in multi-fuels systems // *Proc. of the Third Asia–Pacific Conf. on Combustion (ASPACC-2001)*. Seoul National Univ., Seoul (2001). P. 493–496.
96. Штерцер А.А., Ульяницкий В.Ю., Батраев И.С., Громилов С.А., Окотруб А.В., Сапрыкин А.И. Диагностика структуры и состава ультрадисперсного углерода, получаемого детонационным способом // *Журнал структурной химии*. - 2014. -Т. 55, № 5. - С. 1031-1034.

97. Ulianitsky V Yu, Shtertser A, Batraev I S, Shaitanov A G, Surovikin Yu V and Likholobov V A. Detonating combustion of gaseous hydrocarbons in the pulse gas-detonation apparatus producing nano-globular carbon // Proceed. of the All-Russian School-Conference with International Participation "Chemistry and Physics of Combustion and Dispersed Systems" dedicated to 110th anniversary of corresponding member of Academy of Sciences of the USSR A.A. Kovalsky. Novosibirsk, ICKC SB RAS, September 19-20, 2016. - Electronic publication, http://www.kinetics.nsc.ru/kovalsky_110/proc_e.htm, paper 04.
98. Heimann RB, Evsvukov SE, Koga Y. Carbon allotropes: a suggested classification scheme based on valence orbital hybridization. *Carbon* 1997; 35(10-11): 1654-1658.
99. Mansurov ZA. Producing nanomaterials in combustion. *Combust Explos Shock Waves* 2012; 48(5): 561-569.
100. Endo M, Nishimura K, Kim YA, Hakamada K, et al. Raman spectroscopic characterization of submicron vapor-grown carbon fibers and carbon nanofibers obtained by pyrolyzing hydrocarbons. *J Mater Res* 1999; 14(12): 4474-4477.
101. Carbon black / Edited by J-B Dounet, RC Bansal, M-J Wang. 2nd ed., rev. & expanded. New York: Marcel Dekker, Inc.; 1993.
102. Anderson PE, Rodriguez NM. Growth of graphite nanofibers from the decomposition of CO/H₂ over silica-supported iron-nickel particles. *J Mater Res* 1999; 14(07): 2912-2921.
103. Carneiro OC, Kim MS, Yim JB, Rodriguez NM, Baker RTK. Growth of graphite nanofibers from the iron-copper catalyzed decomposition of CO/H₂ mixtures. *J Phys Chem B* 2003; 104(18): 4237-4244.
104. Helveg S, Lopez-Cartes C, Sehested J, Hansen PL, Clausen BS, Rostrup-Nielsen JR, Abild-Pedersen F, and Norskov JK. Atomic scale imaging of carbon nanofiber growth. *Nature* 2004; 427 (6973): 426-429.
105. Yu S-G, Yubuta K, Wada T, Kato H. Three-dimensional porous graphite generated in low temperature metallic liquid. *Carbon* 2016; 96: 403-410.
106. Stankovich S, Dikin DA, Piner RD, Kohlhaas KA, Kleinhammes A, Jia Y, Wu Y, Nguyen ST, Ruoff RS. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon* 2007; 45 (7): 1558-1565.
107. Emiru TF, Ayele DW. Controlled synthesis, characterization and reduction of grapheme oxide: A convenient method for large scale production. *Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences* 2017; 4: 74-79.
108. Bokhonov BB, Dudina DV, Ukhina AV, Korchagin MA, Bulina NV, Mali VI, Anisimov AG. Formation of self-supporting porous graphite structures by Spark Plasma Sintering of nickel-amorphous carbon mixtures. *J. Phys. Chem. Solids* 2015; 76: 192-202.

109. Bokhonov BB. Deposition of platinum on the outer surface of carbon-encapsulated silver nanoparticles. *Carbon* 2011; 49 (7): 2444-2449.
110. Sedelnikova OV, Fedoseeva YuV, Romanenko AI, Gusel'nikov AV, Vilkov OYu, Maksimovskiy EA, Bychanok DS, Kuzhir PP, Bulusheva LG, Okotrub AV. Effect of boron and nitrogen additives on structure and transport properties of arc-produced carbon. *Carbon* 2019; 143: 660-668.
111. Singh M, Sengupta A, Zeller K, Skoptsov G, Vander Wal RL. Effect of hydrogen concentration on grapheme synthesis using microwave-driven plasma-mediated methane cracking. *Carbon* 2019; 143: 802-813.
112. Johns S, Poulsen T, Kane JJ, Windes WE, Ubic R, Karthik C. Formation of carbon nanostructures in nuclear graphite under high-temperature in situ electron-irradiation. *Carbon* 2019; 143: 908-914.
113. Tang H, He P, Huang T, Cao Z, Zhang P, Wang G, Wang X, Ding G, Xie X. Electrochemical method for large size and few-layered water-dispersible grapheme. *Carbon* 2019; 143: 559-563.
114. Zhao T, Li X, Yan H. Metal catalyzed preparation of carbon nanomaterials by hydrogen-oxygen detonation method. *Combustion and Flame* 2018; 196: 108-115.
115. Dudina DV, Ukhina AV, Bokhonov BB, Korchagin MA, Bulina NV, Kato H. The influence of the formation of Fe₃C on graphitization in a carbon-rich iron-amorphous carbon mixture processed by Spark Plasma Sintering and annealing. *Ceram Intl* 2017; 43 (15): 11902-11906.
116. Kistiakovskiy GB, Halsey GD, Malin ME, and Knight HT. Detonation process of making carbon black. US patent 2690960, 1954.
117. Knorre VG, Snegireva TD, Tekunova TV, Chulkov AV. A study of the thermal decomposition of acetylene and the properties of the soot formed under the conditions of a constant volume bomb. *Combust Explos Shock Waves* 1972; 8 (4): 437- 439.
118. Knorre VG, Kopylov MS, Tesner PA. Formation of carbon black with the detonation of acetylene. *Combust Explos Shock Waves* 1974; 10 (5): 690–694.
119. Sorensen C, Nepal A, Singh GP. Process for high-yield production of graphene via detonation of carbon-containing material. US patent 9440857, 2016.
120. Zhoufeng Bian, Wenqi Zhong, Yang Yu, Zhigang Wang, Bo Jiang, Sibudjing Kawi. Dry reforming of methane on Ni/mesoporous-Al₂O₃ catalysts: Effect of calcination temperature. *International Journal of Hydrogen Energy* 2021; 46: 31041-1053.
121. Гарифзянова Г.Г. Некоторые аспекты получения ацетилена из метана с использованием низкотемпературной плазмы // *Химия и химическая технология*. – 2008. - Т. 51, вып. 11. - С. 98-100.

122. Лавренов А.В., Булучевский Е.А., Лихолобов В.А., Попов М.П., Бычков С.Ф., Немудрый А.П., Ляхов Н.З. Способ получения ацетилена из метана: пат. РФ № 2575007. - Оpubл. 10.02.2016; бюл. № 4.
123. El-Shafie M, Kambara S, Hayakawa Y. Hydrogen production technologies overview // J. Power Energy Eng. – 2019. – V.7. – P.107-154.
124. Burak Bal, Baris Cetin, Ferdi C. Bayram, Eren Billur. Effect of hydrogen on fracture locus of Fe-16Mn-0.6C-2.1Al TWIP steel. International Journal of Hydrogen Energy 2020; 45: 34227-34240.
125. F. Yang, T. Wang, X. Deng, J. Dang, Z. Huang, S. Hu, Y. Li, M. Ouyang. Review on hydrogen safety issues: Incident statistics, hydrogen diffusion, and detonation process. International Journal of Hydrogen Energy 2021; 46: 31467-31488.
126. A. V. Porsin, A. V. Kulikov, Yu. I. Amosov, V. N. Rogozhnikov, and A. S. Noskov. Acetylene Synthesis by Methane Pyrolysis on a Tungsten Wire. Theoretical Foundations of Chemical Engineering 2014; 48: 397-403.
127. A.V. Lavrenov, Bulushevkiy E.A., Likholobov V.A., Popov M.P., Bychkov S.F., Nemudryj A.P., Ljakhov N.Z. Method for obtaining acetylene from methane. RF Patent No. 2575007. Patented Feb. 10, 2016, Bull. No. 4.
128. Duy Khoe Dinh, Dae Hoon Lee, Young-Hoon Song, Sungkwon Jo, Kwan-Tae Kim, Muzammil Iqbal and Hongjae Kang. Efficient methane-to-acetylene conversion using low-current arcs. RSC Advances 2019; 9: 32403-32413.
129. Вынту В. Технология нефтехимических производств / Под ред. Исангулянц В.И. - М.: Химия, 1968.
130. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. Acetylene. - Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012.
131. M. S. Vlaskin, V. M. Zaichenko, P. V. Belov, A. V. Grigorenko, A. I. Kurbatova, A. V. Eremin, and V. E. Fortov. Decomposition of Acetylene into Hydrogen and Carbon: Experiments with Internal Combustion Engines and Experiments with a Flow Reactor. Theoretical Foundations of Chemical Engineering 2021; 55 (2): 315-324.
132. Манжалеу В.И. О детонации ацетилена вблизи предела // ФГВ. – 1975. - № 1. - С. 146-149.
133. Топчиян М.Е., Николаев А.А. Расчет равновесных течений в детонационных волнах в газах // Физика горения и взрыва. 1977, Т.13, № 3, С. 393-404.
134. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. В.П. Глушко. Т. 2. – М.: Изд-во АН СССР, 1962.

135. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. В.П.Глушко. Т.1, кн.2. – М.: Наука, 1978.
136. Ждан С.А. Моделирование двухфазного потока за детонационной волной // Динамика сплошной среды (Механика быстропротекающих процессов). – Новосибирск, 1983, – Вып. 62. – С. 39-48.
137. Вукалович М. П., Кириллин В. А. и др. Термодинамические свойства газов.– М.: Машгиз, 1953.
138. Glass G.P., Kistiakowsky G.B., Michael J.V., Niki H. // The Journal of Chemical Physics. – 1965. – V. 42, No. 2. – P. 114-123.
139. White D.R. // 11-th Symp. (Inter.) on Combustion. – 1966, Berkeley.
140. Strehlow R.A., Maurer R.E., Rajan S. // AIAA Journal. – 1965. – V. 7, No. 2. – P. 13-19.
141. Burcat A., Lifshitz A., Scheller K., Shiwner G.B. // 13-th Symp. (Inter.) on Comb. – Pittsburgh, 1971.
142. Ульяницкий В.Ю. Физические основы детонационного напыления. // Диссертация на соискание степени доктора технических наук. Новосибирск. 2001.
143. Николаев Ю.А. Модель кинетики химических реакций при высоких температурах. // Физика горения и взрыва. – 1978, – Т. 14, № 4. – С. 73-76.
144. Николаев Ю.А., Фомин П.А. О расчете равновесных течений химически реагирующих газов // Физика горения и взрыва. – 1982. – Т. 18, № 1. – С. 66-72.
145. Ждан С.А., Феденок В.И. Параметры газового потока в стволе детонационной установки // Физика горения и взрыва. – 1982 – Т. 18, № 6. – С. 103-107.
146. Henderson S. B. // AIAA Journal. – 1976. – V. 14, No. 6.
147. Lees L. // Combustion and Propulsion, Third AGARD Colloquium. – N.Y., USA, 1958. – P. 451-498.
148. Численные методы для многомерных газодинамических задач. // Под ред. С.К. Годунова. – М.: Наука, 1976.
149. Бойко В.М., Гавриленко Т.П., Григорьев В.В., Карнаухов А.А., Николаев Ю.А., Папырин А.Н. Быстродействующая лазерная визуализация частиц, метаемых детонационной волной // Физика горения и взрыва. – 1983. – Т. 19, № 3. – с. 126-133.
150. Gavrilenko T.P., Grigoriev V.V., Zhdan S.A., Nikolaev Yu.A., Boiko V.M., Papyrin A.N. Acceleration of solid particles by gaseous detonation products // Combustion and Flame. – 1986. – V. 66. – P. 121-128.
151. Бойко В.М., Григорьев В.В., Ждан С.А., Карнаухов А.А., Папырин А.Н. Исследование динамики ускорения и нагрева металлических частиц за детонационной волной // Физика горения и взрыва. – 1983. – Т. 19, № 4. – С. 133-136.

152. Ульяницкий В.Ю., Кирякин А.Л., Штерцер А.А., Злобин С.Б. Установка для детонационного напыления покрытий: пат. РФ № 2 399 430. - Оpubл. 20.09.2010; бюл. № 26.
153. Ульяницкий В.Ю., Кирякин А.Л., Штерцер А.А., Злобин С.Б. Установка для детонационного напыления покрытий: пат. РФ № 2 399 431. - Оpubл. 20.09.2010; бюл. № 26.
154. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Гидродинамика. Изд. 4-е, стереотип. – М.: Наука, 1988.
155. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. - М: ООО «Старс», 2006.
156. Т.П. Гавриленко, Ю.А. Николаев. Пьезодатчик давления // Физика горения и взрыва. 1982. —Т. 18, №3. — С. 127-129.
157. А. А. Васильев, В. В. Митрофанов, М. Е. Топчийн. Детонационные волны в газах // ФГВ. 1987, № 5, С. 109-131.
158. А.А. Борисов, С.А. Лобань. Пределы детонации углеводородно-воздушных смесей в трубах // Физика горения и взрыва. №5. (1977) С.729-733.
159. T. Gavrilenko, Yu. Nikolaev, V. Ulianitsky, M. Kim, and J. Hong, Computational Code for Detonation Spraying Process, Thermal Spray: Meeting the Challenges of the 21st Century, C. Coddet, Ed., May 25-29, 1998 (Nice, France), ASM International, 1998, p 1475-1483.
160. Vasil'ev A.A., Valishev A.I., Vasil'ev V.A., Panfilova L.V., Topchiyan M.E. Method and calculation code «SAFETY» for determination of detonation hazards // Proceed. of the Second Asia-Pacific Conference on Combustion (ASPACC-99). National Cheng Kung University, Tainan, Taiwan. May 9-12, 1999. P. 594-597.
161. Breton J. Recherches sur la Detonation des Melanges Gazeux. - Univ. Nancy, 1936 (Theses Faculte des Sciences).
162. Dorge K. J., Stephan F., and Wagner H. Gg. Acetylene Detonations near the Upper Limit of Detonability // Proceed. of the 17-th International Colloquium on the Dynamics of Explosion and Reactive Systems (ICDERS-1999). July 25-30, 1999. Universitat Heidelberg IWR. Paper 13.
163. Kistiakowsky G. B., Knight H. T., and Malin M. E. Gaseous Detonations. IV. The Acetilene-Oxigen Mixtures // J. Chem. Phys. – 1952. -V. 20, issue 5. – P. 884-887.
164. H. Gg. Wagner. Soot formation in combustion // Proceed. of the Seventeenth Symp. (International) on Combustion. – Pittsburgh: The Combustion Institute, 1979. P. 3-19.
165. Мансуров З.А. // Физика горения и взрыва. 2012. Т. 48. № 5. С. 77 – 86.
166. Зуев В. П., Михайлов В.В. Производство сажи. М.: Химия, 1970.

167. Kistiakovsky G.B., et al. Detonation process of making carbon black. US Patent No. 2690960. Oct. 5, 1954.
168. Shtertser AA, Ulianitsky VY, Batraev IS, Gromilov SA, Okotrub AV, Saprykin AI. Diagnostics of the structure and composition of ultrafine carbon obtained by detonation. *J Struct Chem* 2014; 55 (5): 986-989.
169. Очистка промышленных газов электрофильтрами. В.Н. Ужов. – М.: Издательство «Химия», 1967г.
170. Техника пылеулавливания и очистки промышленных газов. Г.М.-А. Алиев. – М.: Metallurgy, 1986г.
171. Kulakova II. Surface Chemisry of Nanodiamonds. *Phys Solid State* 2004; 46 (4): 636-643.
172. Kim T, Ham C, Rhee CK, Yoon SH, Tsuji M, Mochida I. Effects of oxidation and heat treatment of acetylene blacks on their electrochemical double layer capacitances. *Carbon* 2009; 47: 226-233.
173. Xu Y, Zhang B, Wu S, Liu Y, Suo X, Li H. Enhanced Lubricant Property of Flame-Sprayed Aluminum Coatings Additivated by Reduced Graphene Oxide Nanosheets. *J Therm Spray Tech* 2018; 27(5): 1643–1651.
174. Ulianitsky VYu, Dudina DV, Batraev IS, Rybin DK, Bulina NV, Ukhina AV, Bokhonov BB. The influence of the in-situ formed and added carbon on the formation of metastable Ni-based phases during detonation spraying. *Mater Lett* 2016; 181: 127–131.
175. Chakravarty D, Tiwary CS, Woellner CF, Radhakrishnan S, Vinod S, Ozden S, Autreto PAdS, Bhowmick S, Asif S, Mani SA, Galvao DS, and Ajayan PM. 3D porous graphene by low-temperature plasma welding for bone implants. *Advanced Materials* 2016; 28: 8959-8967.
176. Прууэл Э.Р., Васильев А.А. Уравнение состояния продуктов газовой детонации. Учет формирования конденсированной фазы углерода // *Физика горения и взрыва*. - 2021. - Т. 57, № 5. - С. 74-85.
177. Васильев А. А., Николаев Ю. А., Ульяницкий В. Ю. Критическая энергия инициирования многофронтной детонации // *Физика горения и взрыва*. - 1979. - Т. 15, № 6. - С. 94–104.
178. Ульяницкий В.Ю. Замкнутая модель прямого инициирования газовой детонации с учетом неустойчивости. I. Точечное инициирование // *Физика горения и взрыва*. – 1980. – Т. 16, № 3. – С. 101–113.
179. Седов Л. И. Методы подобия и размерности в механике. – М.: Наука, 1972.
180. В.Ю. Ульяницкий. Новое поколение оборудования для детонационного напыления // *Упрочняющие технологии и покрытия*. - 2013. - № 10. - С. 36-41.

181. Ульяницкий В.Ю. Исследование галопирующего режима газовой детонации // Физика горения и взрыва. - 1981. - Т. 17, № 1. - С. 118–124.
182. Ульяницкий В.Ю. Экспериментальное исследование объемной структуры спиновой детонации // Физика горения и взрыва. - 1980. - Т. 16, № 1. - С. 105–111.
183. El-Shafie M, Kambara S, Hayakawa Y. Hydrogen production technologies overview // J. Power Energy Eng. – 2019. – V.7. – P.107-154. <https://doi.org/10.4236/jpee.2019.71007>.
184. Petitpas G, Rollier J-D, Darmon A, Gonzales-Aguilar J, Metkemeijer R, Fulcheri L. A comparative study of non-thermal plasma assisted reforming technologies // Int. J. Hydrogen Energy. – 2007. – V.32. – P. 2848-2867.
185. Dinh Duy Khoe, Lee Dae Hoon, Song Young-Hoon, Jo Sungkwon, Kim Kwan-Tae, Iqbal Muzammil, Kang Hongjae. Efficient methane-to-acetylene conversion using low-current arcs // RSC Adv. – 2019. – V. 9. – P. 32403-13.
186. Pelton J.F. Flame Plating Using Detonation Reactants: U.S. Patent No. 2972550. -Patented Feb. 21, 1961.
187. M. Guagliano, Relating Almen intensity to residual stresses induced by shot peening: a numerical approach, J. Mater. Process. Technol. 110 (2001) 277–286.
188. Маханьков Алексей Николаевич. Вольфрамовая облицовка диверторной мишени для термоядерного реактора токамак: Дис. ... канд. техн. наук: 01.04.13, 05.02.01: Санкт-Петербург, 2003 125 с. РГБ ОД, 61:04-5/1261.
189. V.Yu. Ulianitsky, A.A. Shtertser, I.S. Batraev, D.K. Rybin, Fabrication of layered ceramic-metal composites by detonation spraying, Ceram. Int. 46 (2020) 27903-27908.
190. W. Tillmann, L. Hagen and W. Luo, Process parameter settings and their effect on residual stresses in WC/W₂C reinforced iron-based arc sprayed coatings, Coatings 7 (2017) 125.
191. S. Kuruda, T. Fukushima, S. Kitahara, Simultaneous measurement of coating thickness and deposition stress during thermal spraying, Thin Solid Films 164 (1988) 157-163.
192. A. Kobayashi, J. Puric, Microstructure and hardness of tungsten coating for high heat resistant material produced by means of gas tunnel type plasma spraying, Transactions of JWRI 38 (2009) 57–62.
193. Z.C. Cordero, B.E. Knight, C.A. Schuh, Six decades of the Hall–Petch effect – a survey of grain-size strengthening studies on pure metals, International Materials Reviews 61 (2016) 495–512.
194. S.-X. Song, Z.-J. Zhou, J. Du, Z.-H. Zhong, C.-C. Ge, Microstructure and bonding strength of tungsten coating deposited on copper by plasma spraying, 2006 Powder Metallurgy World Congress, pp. 511–512.

195. E.A. Borisova, N.G. Vernikova, B.G. Efimov, L.A. Zaklyaz'minskii, S.S. Klyukin, and P.N. Kyzyaev, Influence of composition of titanium alloys on nature of burning in air stream, *Combust. Expl. Shock Waves* 27 (1991) 294–298.
196. B.G. Efimov and L.A. Zaklayz'minskii, Initiation of combustion of titanium plates in an air stream by pulsed radiation, *Combust. Expl. Shock Waves* 30 (1994) 178–182.
197. D. V. Dudina, I. S. Batraev, V. Yu. Ulianitsky, Microstructure formation of particle-reinforced metal matrix composite coatings produced by thermal spraying. In: *Metal Matrix Composites: Materials, Manufacturing and Engineering*. Ed. J. Paulo Davim, De Gruyter, Berlin, Germany, 2014, pp.103–122.
198. E. A. Brandes, G. B. Brook GB (Eds.) *Smithells Metal Reference Handbook*. 7th Edition, Butterworth-Heinemann, 1998.
199. Ульяницкий В.Ю., Кирякин А.Л., Штерцер А.А., Злобин С.Б. Импульсный дозатор порошка: пат. РФ 2400310. - Оpubл. 27.09.2010. Бюл. №27. [Ul'janitskij V., Kirjakin A., Shtertser A., Zlobin S. Powder pulsed proportioner: R.F. Pat. 2400310. - Published September 27, 2010. Bul. 27].
200. Musalek R., Medricky J., Tesar T., Kotlan J., Pala Z., Lukac F., Chraska T., Curry N. Suspensions plasma spraying of ceramics with hybrid water-stabilized plasma technology // *J. Therm. Spray Technol.* – 2017. – V. 26, iss. 1-2. – P. 37-46.
201. Прохоров Е.С. Моделирование распространения газовой детонации в среде с переменным химическим составом // *Инженерно-физический журнал.* – 2017. – Т. 90, № 1, С. 159-167.
202. Прохоров Е.С. Возбуждение ударных волн при переходе детонации через область перемешивания реагирующего и инертного газов // *Инженерно-физический журнал.* – 2018. – Т. 91, № 1, С. 162-171.
203. Прохоров, Е. С. Нестационарные детонационные процессы в газах и разреженных газовзвесах: специальность 01.04.17 "Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества»: диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук / Прохоров Евгений Степанович. – Новосибирск, 2005. – 247 с. – EDN NNQCTB.

Приложение 1. Список опубликованных работ по теме диссертации

Публикации в рецензируемых журналах

1. Получение наноразмерного детонационного углерода на импульсном газодетонационном аппарате / А. А. Штерцер, В. Ю. Ульяницкий, И. С. Батраев, Д. К. Рыбин // Письма в Журнал технической физики. – 2018. – Т. 44. – № 9. – С. 65-72. – DOI 10.21883/PJTF.2018.09.46067.17165. – EDN YUVBHD.
2. Investigation of Gas Detonation in Over-Rich Mixtures of Hydrocarbons with Oxygen / I. S. Batraev, A. A. Vasil'ev, V. Y. Ul'yanitskii [et al.] // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 2018. – Vol. 54. – No 2. – P. 207-215. – DOI 10.1134/S0010508218020107. – EDN YBYGRN.
3. Shtertser, A. A. Suspension Detonation Spraying of Ceramic Coatings / A. A. Shtertser, V. Y. Ul'yanitskii, D. K. Rybin // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 2019. – Vol. 55. – No 4. – P. 483-490. – DOI 10.1134/S0010508219040166. – EDN QNPTKJ.
4. Rybin, D. K. Detonation of Ethylene– and Propylene–Oxygen Explosive Mixtures and Their Use in Detonation Spraying Technology / D. K. Rybin, V. Y. Ul'yanitskii, I. S. Batraev // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 2020. – Vol. 56. – No 3. – P. 353-360. – DOI 10.1134/S0010508220030120. – EDN ADRXIS.
5. Characterization of nanoscale detonation carbon produced in a pulse gas-detonation device / A. A. Shtertser, D. K. Rybin, V. Y. Ulianitsky [et al.] // Diamond and Related Materials. – 2020. – Vol. 101. – P. 107553. – DOI 10.1016/j.diamond.2019.107553. – EDN HRUGOT.
6. Metal–Nanocarbon Composite Coatings Produced by Detonation Spraying with In Situ Carbon Generation / A. A. Shtertser, D. V. Dudina, V. Y. Ulianitsky [et al.] // Journal of Thermal Spray Technology. – 2021. – Vol. 30. – No 7. – P. 1837-1849. – DOI 10.1007/s11666-021-01264-1. – EDN GNDDMI.
7. Батраев, И. С. Параметры детонации смесей, создаваемых при инъекции газовых компонентов в ствол импульсного газодетонационного аппарата / И. С. Батраев, Д. К. Рыбин, В. Ю. Ульяницкий // Физика горения и взрыва. – 2021. – Т. 57. – № 1. – С. 27-33. – DOI 10.15372/FGV20210103. – EDN WXKKTG.
8. Deposition of tungsten coatings by detonation spraying / D. K. Rybin, I. S. Batraev, D. V. Dudina [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2021. – Vol. 409. – P. 126943. – DOI 10.1016/j.surfcoat.2021.126943. – EDN EUTKJS.
9. Production of hydrogen and carbon black by detonation of fuel-rich acetylene-oxygen mixtures / A. A. Shtertser, V. Y. Ulianitsky, D. K. Rybin [et al.] // International Journal of

Hydrogen Energy. – 2022. – Vol. 47. – No 30. – P. 14039-14043. – DOI 10.1016/j.ijhydene.2022.02.164. – EDN UYLIVS.

Патенты:

1. Патент № 2641829 С1 Российская Федерация, МПК С01В 32/15, В01J 3/08, В05В 7/20. Способ получения наноуглерода : № 2016132962 : заявл. 09.08.2016 : опубл. 22.01.2018 / И. С. Батраев, А. А. Васильев, А. В. Пинаев [и др.] ; заявитель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук (ИППУ СО РАН), Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева Сибирского отделения Российской академии наук (ИГиЛ СО РАН). – EDN XVLCIF.

Публикации в материалах научных мероприятий

1. Детонационное разложение газообразных углеводородных топлив с получением водорода / А. А. Штерцер, И. С. Батраев, Д. К. Рыбин, В. Ю. Ульяницкий // Физика взрыва: теория, эксперимент, приложения : Тезисы докладов, Новосибирск, 18–21 сентября 2023 года / Федеральное государственное бюджетное учреждение «Сибирское отделение Российской академии наук»; Сибирское отделение РАН институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева. – Новосибирск: Федеральное государственное бюджетное учреждение «Сибирское отделение Российской академии наук», 2023. – С. 147-148. – DOI 10.53954/9785604990025_147. – EDN HRJNVU.
2. Ульяницкий, В. Ю. Остаточные напряжения в детонационных покрытиях, обусловленные наклепом / В. Ю. Ульяницкий, Д. К. Рыбин, А. Ю. Ларичкин // Физика взрыва: теория, эксперимент, приложения : Тезисы докладов, Новосибирск, 18–21 сентября 2023 года / Федеральное государственное бюджетное учреждение «Сибирское отделение Российской академии наук»; Сибирское отделение РАН институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева. – Новосибирск: Федеральное государственное бюджетное учреждение «Сибирское отделение Российской академии наук», 2023. – С. 179-180. – DOI 10.53954/9785604990025_179. – EDN KBFRJL.
3. Получение водорода в импульсном газодетонационном аппарате / А. А. Штерцер, В. Ю. Ульяницкий, Д. К. Рыбин, И. С. Батраев // Тезисы XVI Всероссийского симпозиума по горению и взрыву : Тезисы докладов, Суздаль, 04–09 сентября 2022 года. – Черноголовка: Институт проблем химической физики РАН, 2022. – С. 265-266. – EDN DPVONR.
4. Батраев, И. С. Исследование детонации топливовоздушных смесей в канале ствола импульсного газодетонационного аппарата / И. С. Батраев, Д. К. Рыбин // Наука. Технологии. Инновации : Сборник научных трудов XVI Всероссийской научной конференции молодых ученых. В 11-и частях, Новосибирск, 05–08 декабря 2022 года / Под редакцией А.С. Казьминой. Том Часть 11. – Новосибирск: Новосибирский государственный технический университет, 2022. – С. 134-136. – EDN QUUYTT.
5. Металлические покрытия, армированные наноразмерным детонационным углеродом / А. А. Штерцер, В. Ю. Ульяницкий, И. С. Батраев [и др.] // Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы. Сварка : Сборник докладов 12-го Международного симпозиума. В 2-х частях, Минск, 07–09

апреля 2021 года / Редколлегия: А.Ф. Ильющенко (гл. ред.) [и др.]. Том Часть 2. – Минск: Республиканское унитарное предприятие "Издательский дом "Белорусская наука", 2021. – С. 307-312. – EDN XBENUS.

6. Rybin, D. K. Structural investigation of nanoscale detonation carbon obtained using a pulse gas-detonation device / D. K. Rybin, H. Kato, A. A. Shtertser // Non-equilibrium processing of materials: experiments and modeling : Abstracts of the Russia-Japan Joint Seminar, Новосибирск, 01–03 октября 2018 года / Lavrentyev Institute of Hydrodynamics SB RAS, Novosibirsk State University, Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, Tohoku University. – Новосибирск: Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, 2018. – P. 76. – EDN VKDLKO.
7. Explosive synthesis of nanoscale detonation carbon / A. A. Shtertser, V. Yu. Ul'yanitskii, I. S. Batraev, D. K. Rybin // Explosive Production of New Materials: Science, Technology, Business, and Innovations : 14th International Symposium, Saint Petersburg, Russia, 14–18 мая 2018 года / Edited by M.I. Alymov, O.A. Golosova. – Saint Petersburg, Russia: Общество с ограниченной ответственностью "ТОРУС ПРЕСС", 2018. – P. 254-257. – DOI 10.30826/EPNM18-089. – EDN XMKKXZ.
8. A.Shtertser, V.Ulianitsky D.Rybin, I.Batraev. Nanoscale Detonation Carbon made on the Pulse Gas-Detonation Device // In: Abstracts of 2018 Japan-Russia Joint Seminar “Advanced Materials Synthesis Process and Nanostructure”, 22-23 March, 2018, Sendai, Japan. – Tohoku University, 2018, p.14.
9. А. А. Штерцер, В.Ю. Ульяницкий, И.С. Батраев, Д.К. Рыбин. Импульсный газодетонационный аппарат как генератор наноглобулярного углерода (графена) // Всероссийская конференция с международным участием "Современные проблемы механики сплошных сред и физики взрыва" посвященная 60-летию Института гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, 4 - 8 сентября 2017, Новосибирск.
10. D. K. Rybin, I. S. Batraev, V. Yu. Ulianitsky, Investigation of gas detonation of propylene-oxygen and ethylene-oxygen explosive mixtures and the formation of detonation coatings by a detonation gun // 2017 Annual Meeting of Excellent Graduate Schools for Materials Integration Center and Materials Science Center in conjunction with 2017 Russia-Japan Conference "Advanced Materials: Synthesis, Processing and Properties of Nanostructures", г. Сендай, Япония, 21-22 марта 2017 г.

11. I. S. Batraev, D. V. Dudina, D. K. Rybin. CCDS facilities as dynamic chemical reactors // Abstracts of the Russia-Japan Conference “Advanced Materials: Synthesis, Processing and Properties of Nanostructures”, NSU, Novosibirsk, Oct 30-Nov 3, 2016, p.21.

Приложение 2. АКТЫ о практическом использовании материалов диссертационного исследования

УТВЕРЖДАЮ:

Директор
ООО «Сибирские Технологии
Защитных Покровтий»
Е.С. Шер



УТВЕРЖДАЮ:

Заместитель директора по научной работе
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института гидродинамики им.
М.А. Лаврентьева
д.ф.-м.н. Прууэл Э.Р.



АКТ

использования результатов научно-исследовательской работы

ООО «Сибирские Технологии Защитных Покровтий» производит оборудование для детонационного напыления и занимается нанесением защитных покрытий на детали машин и механизмов, работающих в условиях воздействия агрессивных сред, абразивного изнашивания и экстремальных нагрузок. Основные направление деятельности - упрочнение деталей авиационных двигателей и нефтегазового оборудования, нанесение керамических электроизоляционных покрытий.

Исследования особенностей процесса в импульсном газодетонационном аппарате со стратифицированными зарядами, проведенное Д.К. Рыбиным, открывают возможности совершенствования технологии детонационного напыления и расширения номенклатуры обрабатываемых деталей.

Полученные Д.К. Рыбиным результаты по конкретизации варьируемых параметров кода L1H существенно сокращают затраты на отработку режимов напыления новых материалов на производящихся нашей компанией установках CCDS2000. Применение стратификации зарядов в двухтопливных смесях позволяет снизить нежелательные растягивающие остаточные напряжения в покрытиях и получать покрытия с сжимающими напряжениями, обеспечивающими увеличение ресурса работы изделий с покрытиями.

От ООО «Сибирские
Технологии Защитных Покровтий»

Технолог

А. И. Коваленко

ООО «НПО Спецпокрытие»

Российская Федерация, 446204, Самарская обл.,
г. Новокуйбышевск, ул. Дзержинского, д. 29.
ИНН 6330031713, КПП 633001001,

УТВЕРЖДАЮ:

Начальник производства
ООО «НПО Спецпокрытие»

П.В. Рогожин

«19» февраля 2024 г.



УТВЕРЖДАЮ:

Заместитель директора по научной работе
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института гидродинамики им.

М.А. Лаврентьева

д.ф.-м.н. Фрууэл Э.Р.

202 г.



АКТ

использования результатов научно-исследовательской работы

ООО «Спецпокрытие» занимается нанесением покрытий методом детонационного напыления. Напыляются упрочняющие и другие защитные покрытия на детали машин и механизмов, а также выполняется широкий спектр работ по восстановлению изношенных деталей различного оборудования.

Исследования по расширению технологических возможностей импульсного газодетонационного аппарата, проведенные Д.К. Рыбиным, открывают возможности совершенствования технологии детонационного напыления и расширения номенклатуры обрабатываемых деталей.

Применение стратификации газовой смеси в стволе детонационной пушки, изученное Д.К. Рыбиным, позволило увеличить ресурс работы износостойкого покрытия на шарошках бурового оборудования, за счет снижения уровня остаточных напряжений. За счет снижения остаточных напряжений также увеличивается толщина напыляемого слоя покрытия, что позволило существенно расширить номенклатуру восстановления.

От ООО «НПО Спецпокрытие»
Ведущий инженер

К.П. Якунин