

ИСТОРИЯ И СУДЬБА ОТКРЫТИЯ «ТВЕРДОПЛАМЕННОГО ГОРЕНИЯ»

Физические представления о горении

Еще в древние времена люди начали использовать горение не только для обогрева и приготовления пищи, но и в технологических процессах гончарного производства, изготовления стекла, выплавки металлов. Отсюда формулировка, что «жизнь есть горение». В настоящее время процессы горения играют огромную роль в мировой энергетике и транспорте, например в двигательных устройствах. Новые возможности в использовании процессов горения открываются непосредственно для получения различных продуктов, материалов и изделий, в том числе обладающих уникальными свойствами.

Со школы нам известно, что горение — экзотермическая (с выделением энергии) химическая реакция окисления горючих веществ (*объединение атомов кислорода с другими атомами называются*

ся окислением). Иногда горение определяют как быстрое окисление. Действительно, классические примеры горения связаны с реакциями окисления органических веществ или углерода кислородом воздуха.

Однако подобное определение понятия «горение» едва ли целесообразно. Сама по себе химическая реакция окисления еще не есть горение. Можно перечислить много примеров «тихого окисления», которые никак не подходят под категорию горения, — прежде всего биохимическое окисление. В природной воде водоемов всегда присутствуют органические вещества. Их концентрации могут быть иногда очень малы (например, в родниковых и талых водах). Природными источниками органических веществ являются разрушающиеся останки организмов растительного и животного происхождения как живших в воде, так и попавших в водоем с листьями, по воздуху, с берегов и т. п.

Чтобы получился огонь, нужны три вещи (рис. 1):



Рис. 1 Что нужно для горения

- (1) топливо (то, что горит);
- (2) воздух (точнее, кислород в воздухе);
- (3) тепло.

В качестве окислителя обычно выступает кислород (но могут быть, например, хлор и фтор), а в качестве горючего — в первую очередь, вещества, содержащие водород и углерод. Обычно мы видим движущийся и изменяющий свою форму огонь и чувствуем тепло. Это результат химической реакции и переменного давления воздуха. Мы привыкли, что горение сопровождается выделением тепла и света в виде факела пламени. При этом происходит дробление горючего и переход его в газовую фазу в виде капель и частиц, поэтому такой процесс принято называть газовым горением. В обиходе горением называют распространение пламени. Изучать распространение пламени проще всего с помощью газовой горелки.

На рис. 2 показаны линии тока газовой смеси вблизи среза горелки. Пламя на рис. 2 изображено в виде поверхности, через которую течет газ. В момент, когда частицы газа пересекают эту поверхность (а точнее, тонкий приповерхностный слой), происходят химические реакции: по одну сторону пламени исходная смесь, по другую — продукты горения. Таким образом, в системе координат, связанной с газом, пламя движется, «распространяется» в сторону исходной смеси.

Внешнее проявление химической реакции быстрого окисления, сопровождающееся пламенем и дымом, называется огнем. Получить физическое представление, что такое огонь, проще всего при помощи свечи. Майкл Фарадей сказал: «Явления, наблюдающиеся при горении свечи, таковы, что нет ни одного закона природы, который при этом не

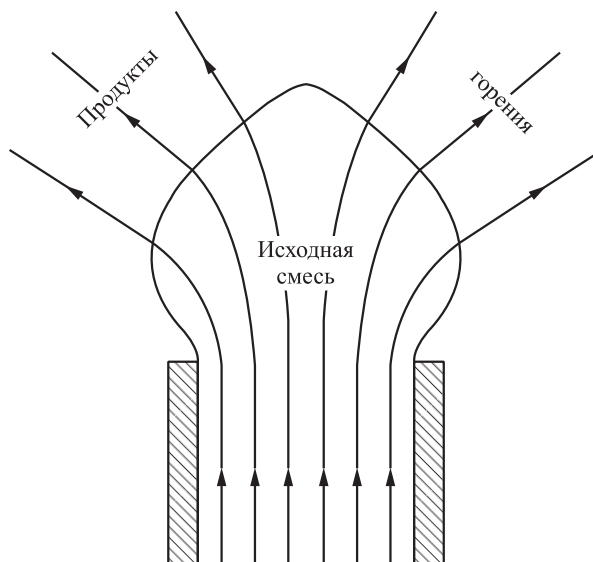


Рис. 2 Линии тока газовой смеси вблизи среза горелки

был бы так или иначе затронут». При горении свечи можно наблюдать пламя — поток раскаленных газов, вытянутый вертикально за счет силы Архимеда (горячие газы стремятся подниматься вверх). Пламя бывает разного цвета. Чтобы наглядно себе это представить, вообразите спираль электрической плитки. Если плитка выключена — витки спирали холодные и черные. При включении плитки сначала цвет спирали станет желтым, затем белым, а когда она раскалится еще больше, от нее будет исходить голубое сияние. Когда плитка разогревается до максимальной температуры, спираль становится оранжево-красной. Естественно, спираль не горит. Она просто очень горячая (рис. 3).

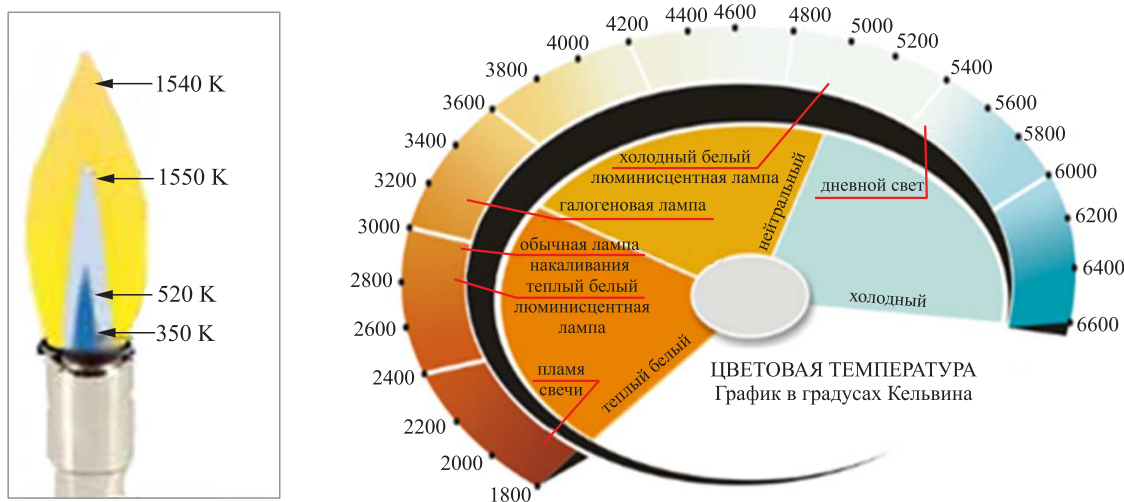


Рис. 3 Цветовая температура в источниках света

Свеча и пламя состоят из трех типов атомов — углерода, водорода и кислорода. Углерод и водород сцеплены вместе в твердых частях свечи — парафине и фитиле. Кислород — в воздухе вокруг нас. При нагревании кислород начинает более активно двигаться и начинает «трясти» углерод и водород до тех пор, пока те не «расцепятся» и не начнут уходить из свечки в виде газа и далее смешивать с кислородом. Это называется пиролизом. Пиролиз — разложение любых соединений на составляющие менее тяжелые молекулы или химические элементы под действием повышенной температуры.

Для объяснения процессов горения в 1667 г. Иоганном Бехером и в 1703 г. Георгом Шталем был введен термин флогистон (горючий, воспламеняемый) — гипотетическая «сверхтонкая материя» («огненная субстанция»), якобы наполняющая все горючие вещества и высвобождающаяся из них при горении. В то время считалось, что металл — это соединение «земли» (оксида металла) с флогистонном и при горении металл разлагается на «землю» и флогистон, который смешивается с воздухом и не может быть отделен от него. Открытое позже увеличение массы металла при прокаливании стали объяснять отрицательной массой флогистона. Способность выделять флогистон из воздуха приписывали растениям.

В середине XVIII в. двое прославленных ученых — Михаил Васильевич Ломоносов и Антуан Лавуазье — подтвердили закон сохранения массы и изгнали из науки «флогистон». Тем самым был совершен самый настоящий революционный переворот в химии.

Можно подобрать сколько угодно различных в химическом смысле реакций, которые протекают со всеми характерными особенностями горения, например водород с хлором могут гореть ярким пламенем. Очевидно, что характерные особенности процессов горения заложены не в химической природе реагирующих веществ, а в другой, физико-химической, обстановке процесса. *Поэтому горение определим как протекание химической реакции определенного типа в условиях, обеспечивающих ее прогрессивное самоускорение.* Важно не только выделение тепла при реакции, но и обратное влияние этого тепла на ход реакции — прогрессивное самоускорение реакции.

Эти условия зависят как от свойств самой реакции, так и от обстановки ее протекания. Они заключаются в способности генерировать некий активный агент, сильно интенсифицирующий процесс. Если условия для накопления агента неблагоприятны, то реакция может протекать без прогрессивного самоускорения. В этом случае горение не реализуется. Таким образом, процесс горения и ре-

акция горения — это разные, хотя и близкие понятия.

В качестве ускоряющего реакцию агента может выступать:

- реакционное тепловыделение. В этом случае горение имеет тепловую природу;
- какой-либо продукт реакции (переносчики реакционных цепей, свободные атомы, радикалы и др.). В этом случае горение имеет цепную природу.

Цепные реакции встречаются главным образом при протекании некоторых газофазных реакций при низких давлениях. Тепловые же процессы очень широко распространены и нашли широкое применение в технике. Диапазон практического использования огня весьма широк: от бытовых целей для приготовления пищи до грандиозных применений в науке и технике, например в двигательных устройствах.

Если сама реакция создает условия для своего собственного быстрого протекания, то возникает то, что в кибернетике называется обратной связью. При малом изменении внешних условий возможен переход от «спокойного» режима с малой скоростью реакции к режиму, когда скорость реакции нарастает во времени. Подобные явления резкого изменения режима протекания процесса при малом изменении внешних условий называются критическими явлениями, а условия, при которых происходит переход, носят название критических условий.

При комнатной температуре стехиометрическая смесь водорода и кислорода (гремучий газ) может храниться в закрытом сосуде неограниченно долго. Однако при повышении температуры сосуда выше некоторого критического значения, зависящего от давления, смесь воспламеняется и сгорает чрезвычайно быстро, со вспышкой или взрывом. Это явление нашло свое объяснение в теории цепных реакций, за которую Н. Н. Семёнов и С. Хиншелвуд были удостоены Нобелевской премии по химии в 1956 г.

Наибольшее значение в теории и практике горения получили два принципиально различных предельных явления: тепловой взрыв и горение. В случае теплового взрыва реакция протекает одновременно во всем объеме тела. Выделяющееся тепло только частично отводится в окружающую среду, а частично остается в теле и повышает его температуру. Если теплотери достаточно малы, то со временем возникает прогрессивный рост температуры и скорости реакции. Критическое условие теплового взрыва заключается в невозможности теплового равновесия между реагирующей системой и окружающей средой.



Рис. 4 Авторы открытия: А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская, В. М. Шкиро

Другое предельное явление горения — когда реакция протекает не во всем объеме вещества, а лишь в тонком слое. Этот слой разогревается во времени до высокой температуры и быстро выгорает, т. е. в этом случае исходные вещества быстро превращаются в продукты реакции. Благодаря теплопередаче реагирующий слой перемещается по холодному веществу с определенной линейной скоростью, охватывая реакцией все новые и новые слои вещества. Такое самопроизвольное распространение зоны химической реакции получило название волны горения.

Известны два различных режима распространения волны в пространстве: со сверхзвуковой и дозвуковой скоростями. Первый — детонационный — режим обусловлен быстрым сжатием вещества ударной волной, которая обеспечивает необходимый нагрев вещества для того, чтобы реакция пошла со значительной скоростью. В свою очередь выделение тепла за счет химической реакции поддерживает постоянную интенсивность ударной волны и тем самым обеспечивает ее распространение на большие расстояния. Второй режим распространения волны химической реакции происходит со скоростями, значительно меньшими сверхзвуковых, и связан с молекулярными процессами теплопроводности и диффузии — это режим распространения пламени.

В 1967 г. А. Г. Мержановым, И. П. Боровинской и В. М. Шкиро (рис. 4) было открыто новое явление — «твердопламенное горение» (открытие «Явление волновой локализации автотормозящихся твердофазных реакций»), при котором исходные реагенты, промежуточные и конечные продукты остаются в твердом состоянии в течение всего времени превращения (регистрация в Государственном реестре открытий СССР 7 марта 1984 г. за

№ 287 с приоритетом 6 июля 1967 г.). Особый тип горения твердых веществ был назван ТВЕРДЫМ ПЛАМЕНЕМ, так как исходные реагенты и конечные продукты реакции, даже при очень высокой температуре этого процесса, находились в твердом состоянии. Если используются чистые (без примесей) исходные реагенты, газовыделение при горении практически не наблюдается, и с этой точки зрения можно говорить о возможностях безгазового горения. Открытый процесс авторы открытия назвали самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС) (рис. 5).

История этого удивительного открытия описана в книге А. Г. Мержанова «Лучше быть нужным, чем свободным»: *«Я попросил Валю Шкиро поджечь смесь титана с бором. Хорошо помню первый удачный эксперимент. Смесь порошков титана с бором, спрессованным в цилиндрический образец, сгорела, образуя твердое пламя. Остывший образец был монолитным. Я взял его в руки, и оказалось, что он отлично царапает стекло — как алмаз. И прошу мне поверить, я сразу же понял, что держу в руках продукцию будущего завода. Иными словами, что мы имеем дело с потенциально эффективной технологией».*

Академик А. Г. Мержанов обладал удивительной способностью предвидения. Это предсказание сбылось: твердопламенное горение впоследствии было признано крупным научным открытием. Александр Григорьевич прозорливо оценил масштабы и перспективы этого открытия как основы новой экономической технологии получения неорганических соединений и композиционных материалов.

Открытие СВС коренным образом расширило ранее существовавшие представления о горении. В поисках моделей безгазового горения был обнаружен новый класс процессов горения, которые образуют полностью или преимущественно твер-



Рис. 5 Фото СВС-процесса: распространение волны твердопламенного горения (реакция $Ti + V$)

дые продукты — не газы, как, например, при горении угля и ракетных топлив, а твердые вещества. Это были смеси порошков металлов (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta и др.) и неметаллов (B, C и Si), образующих тугоплавкие вещества: бориды, карбиды, силициды.

Это открытие вызвало двойной интерес. С точки зрения науки о горении образование твердых продуктов приводило к множеству неизвестных и неизученных явлений и эффектов, а с точки зрения технологии материалов продукты горения представляли собой ценные тугоплавкие соединения, синтез которых традиционными методами связан с большими трудностями. На основе этого открытия был создан метод СВС — химический процесс, протекающий с выделением тепла в режиме распространения волны горения и приводящий к получению (синтезу) практически востребованных материалов. Это дало мощный импульс развитию широких теоретических и экспериментальных исследований и созданию ряда новых экономичных ресурсо- и энергосберегающих технологий получения порошков тугоплавких соединений, технической керамики, жаростойких изделий и покрытий, применяемых в авиационной и аэрокосмической промышленности, машиностроении и др.

Казалось, что преимущества нового способа синтеза, основанного на использовании горения, по сравнению с традиционными печными технологиями очевидны: сам процесс синтеза происходит за доли секунд (вместо часов), при этом технология существенно упрощается и отпадает необходимость в сложном и дорогом оборудовании. Все это делает заманчивым использование горения для синтеза многих тугоплавких соединений и материалов, таких как керамика, керметы, твердые сплавы, покрытия и др.

Однако новой идее СВС пришлось разделить судьбу всех принципиальных новых открытий и пройти этапы: «этого не может быть», а потом говорили так: «это все давно известно». Мно-

гие специалисты, привыкшие к традиционным технологиям, встретили новые идеи А. Г. Мержанова «в штыхы», с отчуждением и недоверием. Это было нежеланным вторжением в сферы их интересов. Сказалась и сила привычки: постоянно стремясь к новому, человек с трудом отказывается от старого. Здесь проявился редчайший талант А. Г. Мержанова как организатора, умение доходчиво и четко объяснить результаты работы ученых и связывать их с интересами производителей. Именно в это время он сформулировал основные задачи, идеи и подходы фундаментальной теории СВС, названной им структурной макрокинетикой. Ему удалось переломить ситуацию. В результате решения задач управления процессом структурообразования СВС-продуктов были определены технологические возможности СВС, создана производственная и материаловедческая базы этой технологии.

Признание российских достижений в области самораспространяющегося высокотемпературного синтеза за рубежом

В 1980-е гг. пришло признание российских достижений в области СВС за рубежом. Однако именно этот период был омрачен деятельностью наших «ответственных» чиновников, связанной с ошибочной информацией по поводу контактов ученых Черноголовки с японскими фирмами «Чори» и «Кие-рицу» по вопросам СВС. «Принятые меры» привели к разрыву всех договоренностей с японскими фирмами. Кроме разрыва контрактов были запрещены все наши открытые публикации по СВС, а ученых наказали в административном порядке, правда непонятно за что.

Постепенно скептиков и критиков СВС становилось все меньше и меньше — понадобились время, силы и нервы. А самое главное, были получены конкретные результаты и достижения. основополагающие работы в области СВС были выполнены школой академика Александра Григорьевича Мержанова, основателя Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук (ИСМАН). Эти работы дали мощный импульс теоретическим и экспериментальным исследованиям и привели к созданию ряда новых экономичных ресурсо- и энергосберегающих технологий получения порошков тугоплавких соединений, технической керамики, жаростойких изделий и покрытий, применяемых в авиационной и аэрокосмической промышленности, машиностроении и других областях. Для этого пришлось активно заниматься внедрением технологических разработок.

Одним из примеров практических результатов такой увлеченной работы является создание экологически безопасной промышленной СВС-технологии при сотрудничестве с испанской компанией ENUSA. В Испании был спроектирован и построен мощный современный завод по производству ряда керамических порошков. Этот завод обеспечен автоматическими линиями подачи шихты и выгрузки продукта с помощью регулирующего робота, ведется маркетинг продукции.

Потенциал научных работ в области СВС раскрыт еще далеко не полностью. Полученные результаты научных исследований дают базовые знания для дальнейшего развития прикладных исследований, направленных на получение новых материалов с уникальными свойствами, востребованными при создании новых образцов техники. Твердопламенное горение было признано крупным научным открытием и важным достижением Российской науки.

Использованная литература

1. Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук. — Черногловка: ИСМАН, 2014. 20 с. http://www.ism.ac.ru/n_about/booklet/booklet.pdf.
2. Цепная реакция научной школы А. Г. Мержанова / Сост. А. М. Столин. — Черногловка: Изд-во «Территория», 2001. 70 с.
3. Мержанов А. Г. Лучше быть нужным, чем свободным. — Черногловка: Изд-во «Территория», 2005. 255 с.
4. Бучаченко А. Л. От квантовых струн до тайн мышления. . . Экскурс по самым завораживающим вопросам физики, химии, биологии, математики. — М.: ЛЕНАНД, 2017. 188 с.
5. Технологическое горение / Под общ. ред. С. М. Алдошина, М. И. Алымова. — М.: РАН, 2018. 612 с.

А. М. Столин, В. И. Юхвид, М. И. Алымов

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения
им. А. Г. Мержанова Российской академии наук