

# ТВЕРДОЕ ПЛАМЯ

**Павел Гринчук,**

заведующий отделением теплофизики  
Института тепло- и массообмена  
имени А.В. Лыкова НАН Беларуси,  
член-корреспондент

Процесс горения – пожалуй, первая технология, осознанно освоенная человеком. Более того, само появление человека как вида ряд палеоантропологов связывают с началом использования огня. Наиболее энергетически затратный орган человеческого организма – мозг, который может потреблять от 10% доступной энергии в состоянии покоя до 25% при высокой активности [1]. Долгое время источником огня служили только случайные природные явления, такие как разряд молнии. Но даже использование этого случайного источника для приготовления наиболее ценной мясной пищи позволило снизить энергозатраты организма на расщепление термически обработанной еды и перенаправить его биохимические ресурсы на другие задачи. В конечном итоге это помогло получить важное эволюционное преимущество для увеличения размера мозга. Так, появление огня в сообществе приматов способствовало возникновению человека разумного. Спустя время этот разум был использован в том числе и для понимания природы огня.

Сегодня уже можно утверждать, что ни бронзовый, ни железный век не были бы возможны без энергии огня. В Индии в древнейших гимнах «Ригведы» воспеваются Агни – бог огня, домаш-

него очага и жертвенного костра. Считается, что именно от древнего индоевропейского корня произошли и латинское «ignis», и русское «огонь» [2]. Этот корень есть во всех славянских языках. Интересно отметить, что во многих примитивных культурах история обретения огня связана с мелким воровством. Наиболее известен в этом ряду миф о Прометее, похитившем огонь у Зевса и передавшем его человеку. В качестве другого примера можно вспомнить полинезийскую легенду о полубог-получеловеке Мауи, укравшем огонь у богини огня и также передавшем его людям. Желание контролировать стихию, вероятно, приводило наших предков к пониманию, что контроль над ней требует выхода за пределы установленных правил.

Безусловно, в истории цивилизации огонь был и остается одним из самых ценных достояний. Скульптор Пол Мэншип отобразил это в знаменитой статуе Прометея, которая находится в Рокфеллеровском центре в Нью-Йорке. Он же перефразировал слова греческого драматурга Эсхила, отметив, что огонь «доказал смертным, что является средством достижения великих целей».

Нельзя не упомянуть и еще об одной важной роли огня в истории цивилизации. Ряд историков считают первой промышленной революцией освоение энергии ветра и массовое строительство ветряных мельниц в Европе в XI–XIV вв. [3]. Первое упоминание о них относится к персидским источникам X в. Возможно, что их приход в Европу был одним из культурных и технических приобретений крестовых походов. Следующая промышленная революция – это освоение более контролируемой и концентрированной энергии огня и изобретение паровых двигателей в начале XIX в., которые к началу XX в. эволюционировали в двигатели внутреннего сгорания. Освоение энергии горения ископаемых видов топлива послужило катализатором для экспоненциального роста промышленного производства. До начала XX в. огонь оставался единственным средством обогрева, получения механической работы и освещения.

Появление двигателей и технологий стимулировало развитие термодинамики, но не привело к каким-либо заметным прорывам в области теории горения. Тем не менее исследования этого процесса велись. Первые попытки понять его механизм связаны с именами англичанина Роберта Бойля, француза Антуана Лорана Лавуазье и великого русского ученого Михаила Васильевича Ломоносова. Оказалось, что при горении вещество не «исчезает», как полагали ранее, а превращается в другие, в основном

газообразные. Именно это делает сгорание материала и его постепенное исчезновение «невидимым». Лавуазье в 1774 г. впервые показал, что при горении из воздуха уходит примерно пятая его часть, которую сегодня мы знаем как кислород.

Относительно простым и широко распространенным объектом, позволяющим делать определенные наблюдения и выводы о процессах горения, являлась свеча. В общих чертах эти процессы были объяснены еще в XIX в. В декабре 1860 г. английский физик Майкл Фарадей прочитал в большом зале Королевского института в Лондоне шесть публичных рождественских лекций «Химическая история свечи». Ученый подробно рассказал о своих исследованиях по физике и химии горения и показал ряд простых опытов. Присутствовавший на его лекциях молодой английский химик Уильям Крукс, впоследствии президент Королевского общества Английской академии наук, записал лекции Фарадея и опубликовал их, дополнив своими иллюстрациями и комментариями. Книга «История свечи» была в 1866 г. переведена и на русский язык и, претерпев ряд переизданий, в 1980 г. вышла в свет и в известной серии библиотеки журнала «Квант» [4].

Следует отметить и изобретение в 1831 г. французским студентом Шарлем Сория фосфорных спичек, поначалу опасных, и их дальнейшее перерождение в безопасные серные, появление которых свело таинство получения огня к формату карманного домашнего чуда.



Современные основы теории горения и распространения пламени были заложены в конце 20-х гг. XX в. В качестве механизма, объясняющего распространение газового пламени, были открыты и описаны разветвленные цепные реакции. За это открытие отечественный физикохимик Николай Николаевич Семенов и англичанин Сирил Хиншельвуд в 1956 г. были удостоены Нобелевской премии по химии.

Но отдельный интерес представляет так называемое твердое пламя. Опыт взаимодействия человека с процессами горения свидетельствует о том, что сжигание приводит скорее к «исчезновению» и разрушению материала, газификации твердого или жидкого, к разложению сложного вещества на более простые под действием высоких температур. Но оказалось, что существуют такие реализации процесса горения, которые позволяют синтезировать из более простых компонентов сложные металлические сплавы, интерметаллиды и даже керамики, недоступные для других методов синтеза. Многие новые открытия в истории науки уходят корнями в военные задачи. Так устроено человеческое общество. В 60-х гг. XX в. группа ученых из Института химической физики Академии наук СССР под руководством молодого заведующего лабораторией Александра Мержанова искала составы, которые сгорали бы без образования газового пламени. Задача относилась к проблеме горения порохов и твердых ракетных топлив [5]. В процессе этой работы в 1967 г. был случайно открыт новый метод синтеза материалов в волне горения, получивший название самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, или СВС (рис. 1). В своей обзорной работе по прошествии 30-летнего периода

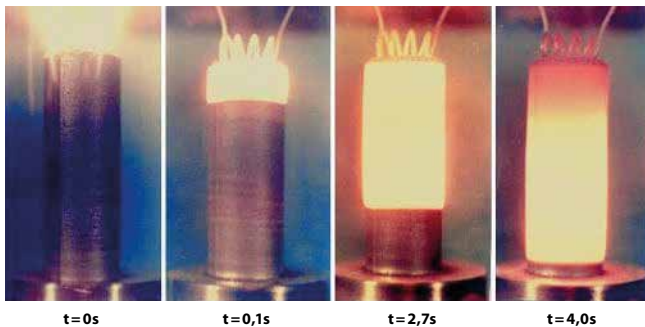


Рис. 1. Классическая иллюстрация СВС-процесса. Зажигание электрической спиралью и прохождение волны горения по образцу спрессованных порошков

становления СВС академик Мержанов отмечает пляду исследователей, на основе работ которых состоялось рождение метода [6]. Хронологически первым в этом ряду упоминается открытие русским физико-химиком Н.Н. Бекетовым в 1865 г. металлотермических реакций.

Открытие СВС показало, что существует целый класс материалов, в которых все участвующие в процессе вещества, исходные реагенты, промежуточные и конечные продукты находятся в твердом состоянии. Хотя существуют и исключения из этого правила. Особенностью данного метода является и то, что процесс может проходить в автоволновом режиме и не требует постоянного внешнего источника энергии. Она нужна только на начальной стадии для инициирования реакции. Далее волна горения, которую можно в определенном приближении назвать солитоном, распространяется по образцу материала за счет энергии экзотермических химических реакций.

На первый взгляд в описанном процессе нет никаких особенностей. Но они все же есть, и существенные. Горение – это автокаталитическая химическая реакция, катализатором которой служит выделяемое в ходе ее тепло. Одним из лимитирующих физико-химических процессов является транспорт реагентов в зону реакции. Когда речь идет о газофазных реакциях, то есть об обычном газовом пламени, то диффузия, как правило, не лимитирует процесс. Для большинства безгазовых СВС-составов интенсивная химическая реакция начинается тогда, когда температура горения превышает температуру плавления хотя бы одного из реагентов или минимальную эвтектическую температуру для конкретной смеси. В результате химической реакции на границе раздела образуется твердый продукт, поэтому твердофазная диффузия, которая на несколько порядков медленнее, чем газофазная, будет опреде-

лять скорость реакции. При этом она должна происходить через растущий барьерный слой продукта, то есть фактически должна автоматически затухать. Но оказалась, что эта автотормозящая реакция, как назвали ее сами авторы открытия, может локализоваться в узкой зоне горения и происходить даже со скоростями, сопоставимыми со скоростями газовых пламен.

Важно, что для СВС определенного соединения в автоволновом режиме необходима достаточно высокая теплота реакции, как правило, выше 200 кДж/моль (рис. 2). Если теплота меньше, то соединение может быть синтезировано с помощью дополнительного подогрева. Нужно отметить, что эта особенность крайне важна для получения ультратугоплавких материалов. Такой режим синтеза называется тепловым взрывом. Для этого нужно предварительно прогреть до температуры инициирования весь образец. И это похоже на известный в технологии керамики процесс реакционного спекания [7]. Только при нем за счет медленного прогрева образца стараются избежать дополнительного подъема температуры вследствие химической реакции, а в СВС-процессе выделяемое тепло используют для проведения синтеза. История этого открытия увлекательно описана в книге [8].

Известно, что СВС возможен в четырех типах реакций: металлов и неметаллов с углеродом с образованием карбидов ( $TaC$ ); металлов с бором, приводящих к появлению боридов ( $Mo_2B$ ); металлов с кремнием с получением силицидов ( $MoSi_2$ ); метал-

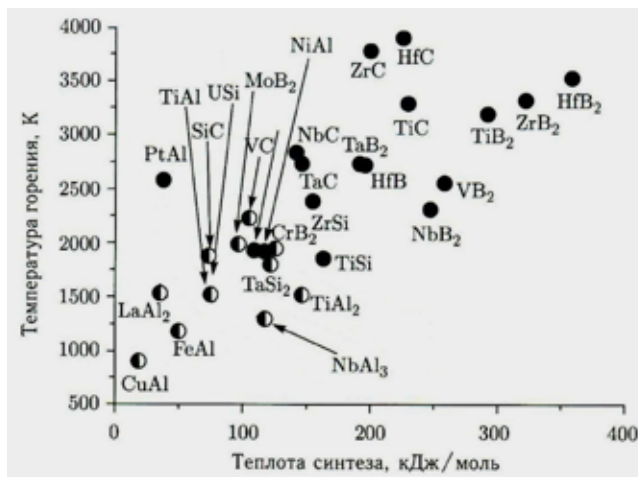


Рис. 2. Адиабатические температуры горения и теплоты образования из элементов для некоторых двухкомпонентных систем [5]: ● – доказана возможность СВС в волновом режиме, ○ – СВС возможен с дополнительным подогревом или в режиме теплового взрыва

лов с металлами с образованием интерметаллидов (NiAl). Следует отметить, что это простейшие системы, с которых начиналось освоение технологии СВС. Сегодня этим методом синтезированы достаточно сложные многокомпонентные соединения, например  $\text{MoSi}_2\text{-HfB}_2\text{-MoB}$  [9],  $\text{Ta-Hf-C}$  [10] и т.д. Как отмечает академик А. Г. Мержанов [6], метод СВС в ряде случаев имеет экономические преимущества. Себестоимость ряда керамических порошков (например,  $\text{AlN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), синтезированных таким образом, в 4–5 раз ниже, чем для стандартных методов синтеза. Но процесс СВС имеет и недостатки. Наиболее существенный – получение неоднородных по структуре образцов, как правило, с низкой механической прочностью. Это расплата за гигантские градиенты температуры в волне горения.

Вообще, процессы горения, и в частности СВС, очень богаты на сочетание всевозможных физических явлений. Одно из важных при горении сред различной природы – погасание, которое может быть обусловлено рядом факторов, главную роль среди которых играют внешние теплопотери и концентрация горючего компонента. В простейшем случае условия погасания любой системы могут быть определены из анализа теплового баланса, так как горение возможно, когда в экзотермической реакции тепла выделяется больше, чем расходуется на прогрев системы и отдается в окружающую среду. Такой анализ условий погасания, как правило, не позволяет найти точное значение его предела и тем более поведение системы в данный момент, поскольку в этом случае важную роль могут играть другие факторы (например, внутренняя структура среды). Однако и более детальное рассмотрение, основанное на классическом приближении сплошной среды, не дает полного согласия с экспериментальными результатами [11].

Опыт, накопленный при исследовании поведения волн СВС вблизи пределов их распространения, показал, что удовлетворительного согласия с экспериментом невозможно достичь в рамках детерминистических подходов. Погасание принадлежит к классу критических явлений, в которых принципиальную роль играют флуктуации различной природы. В работах автора данной статьи было показано, что показатель, описывающий поведение плотности перколяционного кластера (параметр порядка в перколяционных задачах, описывающих геометрический фазовый переход), совпадает с показателем параметра порядка в проблеме распространения волны горения в гетерогенной твердофазной смеси реагентов. Это означает, что вблизи порога

погасания сгорают только частицы топлива, объединенные в перколяционный кластер (рис. 3). Следует отметить, что кластер строится в данном случае нетривиальным образом [12]. Нами было показано, что погасание гетерогенной смеси топлива может рассматриваться как аналог фазового перехода второго рода с позиций современных представлений об этих явлениях [13]. В данном случае речь идет не об образовании новой физической фазы, а о геометрическом переходе от локальной к глобальной пространственной связности отдельных элементов, влияющем на происходящие в системе физико-химические реакции. Отметим, что необратимость распространения волны горения делает аналогию между данным процессом и фазовыми переходами неполной. В рамках перколяционной модели естественным образом объясняется тот факт, что в окрестности концентрационного и теплового пределов горения поведение одной и той же

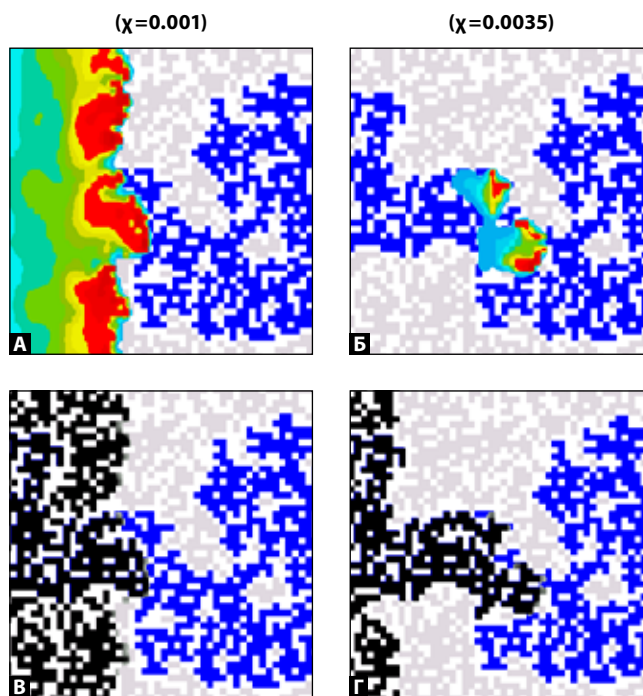


Рис. 3. Математическое моделирование перколяционного горения вблизи предела распространения. Фронтальный (А, В) и перколяционный (В, Г) режимы распространения горения по гетерогенной смеси реагентов. Показано поле температур (А, Б) и поле степеней конверсии реагентов (В, Г). Реакционно-способные частицы, сформировавшие перколяционный кластер, выделены синим цветом, остальные реакционно-способные частицы показаны серым цветом, поры – белым. Переход от одного к другому режиму горения обусловлен увеличением уровня внешних теплопотерь (безразмерный параметр)

макроскопической характеристики системы (скорость волны горения, степень конверсии реагентов и т.д.) описывается одним и тем же (а не различными) критическими показателями. В таком подходе становится очевидным, что предел погасания не надо разделять на тепловой и концентрационный, а следует рассматривать общий «энергетический» предел горения, который просто определяет, достаточно или нет у волны горения энергии, чтобы распространяться по образцу.

Процессы горения продолжают играть ключевую роль в существовании цивилизации. Эра двигателей внутреннего сгорания далека от своего заката. Львиная доля тепловой и электрической энергии все еще получается благодаря сжиганию ископаемых топлив – угля, нефтепродуктов, природного газа. Нет никаких разумных оснований полагать, что энергетические балансы существенно изменятся в сторону так называемой зеленой энергетики, поскольку она остается слишком дорогой и нестабильной. Космос для человека доступен тоже только благодаря реактивным двигателям, сжигающим в короткие промежутки времени колоссальные объемы топлива. Хочется надеяться, что благодаря научным исследованиям мы узнаем еще много нового о горении и сможем извлечь из него много полезного. ■

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Савельев С.В. Происхождение мозга. – М., 2005.
2. Леенсон И.А. Как зажечь огонь // Химия и жизнь. 2011. № 1.
3. Боголюбов А.Н. Творения рук человеческих: Естественная история машин. – М., 1988.
4. Фарадей М. История свечи: пер. с англ. / под ред. Б.В. Новожилова. – М., 1980.
5. А.С. Рогачев, А.С. Мукасян. Горение для синтеза материалов: введение в структурную макрокинетикку. – М., 2012.
6. Merzhanov A. G. History and recent developments in SHS // *Ceramics international*. – 1995. V. 21. Iss. 5. PP. 371–379.
7. Grinchuk P.S. et al. effect of technological parameters on densification of reaction bonded Si / SiC ceramics // *Journal of the European Ceramic Society*. 2018. V.38. Iss. 15. PP. 4815–4823.
8. А.Г. Мержанов. 40 лет СВС: счастливая судьба научного открытия. – Черноголовка, 2007.
9. Vorotilo S. et al. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced ceramics MoSi<sub>2</sub>-HfB<sub>2</sub>-MoB // *Ceramics International*. 2019. V.45. Iss.1.PP. 96–107.
10. Kurbatkina V.V. et al. SHS Processing and Consolidation of Ta–Ti–C, Ta–Zr–C, and Ta–Hf–C Carbides for Ultra High Temperatures Application // *Advanced Engineering Materials*. – 2018. V. 20. Iss.8. Art. # 1701075.
11. Grinchuk P.S. Combustion of heterogeneous systems with a stochastic spatial structure near the propagation limits. *J Eng Phys Thermophy* 2013. V. 86. PP. 875–887.
12. Grinchuk P.S., Rabinovich O.S. Percolation Phase Transition in Combustion of Heterogeneous Mixtures // *Combustion, Explosion, and Shock Waves* 2004. V. 40., PP. 408–418.
13. Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. – М., 1982.

# ДЛЯ ЧЕГО ИСПОЛЬЗУЕТСЯ СВЕРХЗВУКОВОЕ ГОРЕНИЕ?

Создание летательных аппаратов (ЛА), перемещающихся в земной атмосфере или космическом пространстве с максимально высокими скоростями, было давней мечтой человечества. Для обеспечения их необходимого ускорения и последующего передвижения в поле внешних сил, согласно законам механики, аппарат должен выбрасывать из себя некоторую массу собственного вещества, и желательно с максимально возможной скоростью.

Впервые уравнение движения тела с переменной массой, описывающее решение такой задачи, сформулировал английский математик Вильям Мур [1], работавший в Королевской военной академии в Вулвиче. Один из вариантов решения этого уравнения хорошо нам известен как формула К.Э. Циолковского. Она была выведена в рукописи «Ракета» от 10 мая 1897 г. [2] и опубликована в следующем виде:

$$V = V_1 \ln \left( 1 + \frac{M_2}{M_1} \right), \quad (1)$$

где  $V$  – конечная скорость ракеты,  $V_1$  – скорость выбрасываемой массы относительно ракеты,  $M_1$  – масса ракеты без топлива,  $M_2$  – масса выбрасываемого вещества относительно ракеты. Эта формула в идеальном приближении без учета влияния силы тяжести и сопротивления воздуха дает скорость, которую развивает ЛА под воздействием тяги ракетного двигателя, то есть двигателя, топливо и окислитель которого находятся непосредственно на борту.

Качественный анализ формулы Циолковского выявляет основные ограничения, с которыми сталкиваются инженеры и конструкторы