

## РАЗРАБОТКИ ИСМАН КАК РАЗВИТИЕ ИДЕЙ АКАДЕМИКА Н. Н. СЕМЁНОВА

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мержанова Российской академии наук (ИСМАН) в настоящее время является единственной в мире научной организацией, которая целенаправленно изучает проблемы макрокинетики и структурной макрокинетики, а также ведет широкий комплекс работ, связанных с теорией и практикой процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

Термин «макроскопическая кинетика» был введен одним из основоположников данной области науки профессором Д. А. Франк-Каменецким в середине прошлого столетия и подразумевал совместное рассмотрение протекающих одновременно химических реакций и процессов переноса тепла и массы с учетом прямых и обратных нелинейных связей между ними. Макрокинетика нашла свое приложение в теории горения газов и газифицирующихся конденсированных веществ, она используется для описания некоторых технологических процессов и во многих других областях науки и техники.

В ходе исследований в данной области пришло понимание того, что если в реакционной среде присутствуют конденсированные фазы (твердые или жидкие), то возможные их фазовые и/или структурные превращения могут сильно повлиять на ход процесса и его результат. Совместным рассмотрением одновременно протекающих химических реакций, процессов переноса и структурных и фазовых превращений как раз и занимается структурная макрокинетика. Иными словами, если в сферу макрокинетических отношений вторгаются структурные и фазовые превращения, то мы имеем дело не с макрокинетикой, а со структурной макрокинетикой.

Научная проблематика, разрабатываемая ИСМАН, зародилась в середине 1950-х гг. В то время в стране назрела необходимость изготовления крупных зарядов мощных взрывчатых веществ, и академик Н. Н. Семёнов принял решение разработать методику расчета безопасных режимов переработки взрывчатых составов на основе теории теплового взрыва. С этой целью была организована

группа молодых ученых во главе с А. Г. Мержановым. Результатами их успешной работы явились оригинальные экспериментальные методы диагностики теплового взрыва, новая теория теплового взрыва конденсированных систем и практическая аттестация многих реальных составов с точки зрения безопасного обращения с ними в производстве. Позднее эта группа ученых выполнила аналогичный комплекс работ, но уже применительно к новой проблеме освоения производства и применения твердых ракетных топлив. Творческий подход к исследованиям позволил выявить множество интересных нерешенных задач в теории горения. Молодые специалисты начали увлеченно заниматься не только тепловым взрывом, но и зажиганием, распространением пламени, воспламенением конденсированных систем и горением твердых частиц и капель жидкостей. Завершился этот комплекс работ созданием единой тепловой теории процессов горения и взрыва, получившей признание как в нашей стране, так и за рубежом.

К середине 1960-х гг. Н. Н. Семёнов решил пересмотреть теоретические основы экзотермических реакций и сделать это на основе накопленных макрокинетических данных. Вскоре были получены первые результаты по теории экзотермического реактора, описаны распространение автоволн по поверхности катализатора, неизотермические режимы процессов полимеризации и др.

В 1967 г. А. Г. Мержановым, И. П. Боровинской и В. М. Шкиро было сделано важное научное открытие. В поисках моделей безгазового горения был обнаружен новый класс процессов горения, образующих полностью или преимущественно твердые продукты — не газы, как, например, при сгорании угля и ракетных топлив, а твердые вещества. Этим новым классом оказалось горение смесей порошков металлов (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta и др.) и неметаллов (B, C и Si). Продуктами сгорания таких смесей оказывались тугоплавкие соединения: бориды, карбиды, силициды.

Данное открытие представляло двоякий интерес: с точки зрения науки о горении образование твердых продуктов приводило к множеству



Н. Н. Семёнов, Я. Б. Зельдович и А. Г. Мержанов. Симпозиум по горению и взрыву (Алма-Ата, 1980 г.)

неизвестных и неизученных явлений и эффектов, а с точки зрения технологии материалов продукты горения являлись полезными тугоплавкими соединениями, синтез которых традиционными методами был сопряжен с большими трудностями.

На основе опыта, накопленного ранее при изучении горения газифицирующихся конденсированных систем, развернулись успешные исследования твердопламенного горения. В результате к 1972 г. была разработана методология синтеза неорганических соединений, учитывающая особенности автоволновых процессов и основанная на макрокинетических представлениях о механизме СВС.

Семидесятые годы XX столетия были богаты на новые результаты. Была спроектирована и изготовлена первая технологическая установка для производства СВС-порошков, найдены новые реакции, способные протекать в режиме СВС, разработаны приемы прямого получения методом СВС материалов и изделий, осуществлены первые внедрения в промышленность. Но главным итогом этого десятилетия явилось создание творческих коллективов в Ереване, Томске, Баку, Киеве и других городах Советского Союза, которые возникли в инициативном порядке из интереса к новому научно-техническому направлению.

Позднее, в 1980-е гг., были созданы Межотраслевой научно-технический комплекс (МНТК) «Термосинтез» и на базе Отдела макрокинетики Отделения ИХФ АН СССР в Черноголовке — его головная организация Институт структурной макрокинетики АН СССР (ИСМАН), научно-технические центры СВС в Куйбышеве, Алма-Ате, Тбилиси

и других городах СССР, Томский филиал ИСМАН. Для координации работ при ГКНТ СССР был создан Научный совет по теории и практике СВС-процессов и, главное, были даны указания союзным министерствам активно внедрять в свои отрасли СВС-технологии, а в Черноголовке был построен специальный комплекс зданий и сооружений, в котором разместился вновь созданный ИСМАН.

Это был период бурного роста объема исследований в области СВС. За короткий срок было выполнено более 100 научно-технических разработок новых технологий, материалов и оборудования, подготовленных к внедрению, обеспеченных необходимой технической документацией. Некоторые из этих разработок удалось внедрить в промышленность СССР и создать 15 опытно-промышленных производств.

За годы активной работы сотрудниками Института были созданы и развиты теории безгазового и фильтрационного горения гетерогенных составов, а также теория неизотермических цепных процессов. Показана и реализована на практике возможность управления горением и взрывом газов химическими методами. Разработаны и внедрены технологии уникальных сверхтвердых и жаропрочных материалов, включая нанодисперсные и объемные нанокристаллические материалы. Исследовано влияние невесомости на механизм горения и структурообразование СВС-систем, проведены эксперименты на Международной космической станции. Можно отметить следующие достижения:

- Разработан новый эффективный метод пассивации наночастиц металлов в потоке сухого воз-

- духа. Метод основан на использовании классической макроскопической теории теплового взрыва для объяснения явлений воспламенения в макроскопических объектах, состоящих из металлических наночастиц. Установлено, что понижение начальной температуры нанопорошка приводит к переходу от послыонного к объемному режиму пассивации, что позволяет проводить пассивацию при высокой концентрации окислителя в газе. Установлено, что пассивация при отрицательных температурах предотвращает агломерацию и коалесценцию наночастиц металла. Разработанный метод позволяет существенно снизить или исключить риски возникновения техногенных аварий при производстве, хранении, транспортировке и переработке металлических нанопорошков.
- На основе развитой теории горения газов разработан метод и предложены эффективные ингибиторы, позволяющие предотвратить воспламенение и взрыв смесей метана с воздухом. Предложены и испытаны экологически чистые, эффективные ингибиторы, предотвращающие воспламенение и взрыв пропановоздушных смесей. Результаты важны для обеспечения взрывобезопасности производственных и бытовых помещений.
  - Разработана технология каталитических элементов для систем нейтрализации продуктов горения углеводородных топлив, обеспечивающих экологичность автономных дизельных систем электроснабжения в больницах и на других предприятиях социальной сферы. Изготовлены пористые металлокерамические мембраны и трубы из материала на основе системы  $\text{NiO/CoO/MnO}_2/\text{Al}$ , обладающего высокой каталитической активностью. Эффективность катализатора подтверждена натурными испытаниями на модельных газовых смесях и продуктах сгорания дизельных газогенераторных установок.
  - Экспериментально обнаружено явление спонтанного разрушения плоской волны фильтрационного горения пористых систем с формированием структуры фронта реакции в виде уединенного фингера. Данный эффект является аналогом известного в гидродинамике эффекта Сафмана–Тэйлора. Теоретические исследования позволили установить механизм образования фингеров при распространении волн фильтрационного горения. Фингер-эффект ограничивает возможность использования процессов фильтрационного горения в технологических процессах, в частности для переработки бытовых отходов.
  - Показана возможность организации процесса горения твердофазных систем с температурой сгорания выше термодинамического значения без использования внешних источников энергии. Сверхадиабатический разогрев может быть достигнут за счет излучения продуктов реакции.
  - Основываясь на результатах численного моделирования, предложен механизм перехода режима тления пористых горючих систем в режим газопламенного горения.
  - Предложен и реализован оригинальный метод проведения синтеза тугоплавких соединений в процессе электротеплового взрыва, при котором реакция протекает во всем объеме реактора в условиях пропускания электрического тока. В сочетании с приложенным внешним давлением джоулев нагрев является весьма эффективным для получения однородных композиций с уникальными свойствами.
  - Для экологически безопасной переработки и иммобилизации радиоактивных отходов разработан СВС шлакометаллического компаунда фторфлогопита состава  $\text{KNaMg}[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}]\text{F}_2$  с высокой механической прочностью и устойчивостью к длительному воздействию природной среды.
  - Для оптимизации синтеза нитридов, оксидов, гидридов и других ценных материалов в режиме фильтрационного горения, а также для создания автономных систем вакуумирования компактных объемов разработана теория пределов распространения волн горения в системах «газ–твердое» с образованием твердофазных продуктов. Вычислены критические значения параметров процесса и определена параметрическая область, имеющая вид «полуострова горения», в которой может быть реализовано распространение волны горения. Разработаны и изготовлены газопоглощающие устройства для автономных систем вакуумирования, действие которых основано на поглощении газа в процессе фильтрационного горения.
  - Установлено существование микрогетерогенного механизма распространения волн реакции в СВС системах альтернативного общепринятому квазигомогенному механизму. Разработана теория распространения фронта горения в дискретных системах, показывающая, что горение носит нестационарный пульсирующий характер и в зоне реакции могут достигаться сверхадиабатические температуры.

- Осуществлен СВС материалов на основе МАХ-фазы состава  $Ti_3SiC_2$  и изучены процессы фазо- и структурообразования. Установлено, что формирование фазы  $Ti_3SiC_2$  происходит за фронтом волны горения при взаимодействии стехиометрического карбида титана и расплава состава  $Ti-Si$ , а содержание фазы  $Ti_3SiC_2$  в продуктах горения возрастает с увеличением времени жизни расплава. Квантово-химическим расчетом показано, что образование связей  $Ti-Si$  энергетически более выгодно по сравнению со связями  $Ti-C$ . Сопоставление кристаллической структуры  $TiC$  и  $Ti_3SiC_2$  позволило предположить, что пластинчатая форма кристаллитов  $Ti_3SiC_2$  обусловлена накоплением расхождений в структурах и, как следствие, отсутствием сопряжения между кристаллитами. Наблюдаемая слоистость на уровне кристаллической структуры приводит к выраженному наноламинатному строению зерен  $Ti_3SiC_2$ .
- Впервые методом СВС получена новая МАХ-фаза  $(Zr_{0.5}Ti_{0.5})_3AlC_2$ . С использованием порошковой рентгеновской дифрактометрии определены кристаллографические параметры синтезированного соединения: гексагональная сингония, пространственная группа  $D_{6h}^4P6_3/mmc$ ,  $a = b = 3,178(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 19,099(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 167,06(2) \text{ \AA}^3$ .  $(Zr_{0.5}Ti_{0.5})_3AlC_2$  имеет ламинатную структуру, в которой карбидные блоки  $(Zr_{0.5}Ti_{0.5})_3C_2$  разделены слоями атомов Al, находящимися в позиции  $2b$ . Установлено, что атомы Ti и Zr расположены в металлоуглеродном слое разупорядочено, занимая в равных долях позиции  $2a$  и  $4f$ .

*М. И. Алымов*

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