

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 51, №3-4, 1998 Химический журнал Армении

УДК 536.46

МАКРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ
ГОРЕНИЯ СВС КАРБИДНЫХ СИСТЕМ
В УСЛОВИЯХ ХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

Г. А. НЕРСИСЯН

Институт химической физики им. А.Б.Налбандяна
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 7 VII 1998

Исследован механизм горения простых и сложных карбидных систем типа $Me-C$ (где $Me-Ti, Si, W, Nb$ и др.) и SiO_2-Al-C в присутствии галогенсодержащих активных органических добавок. Показано, что галогениды металлов, которые образуются в ходе реакции горения, сильно интенсифицируют процесс массопереноса и способствуют протеканию процесса карбидизации при сравнительно низких температурах, в том числе и в трудногорящих системах. Обнаружены и исследованы ранее не известные в СВС явления и эффекты. Выявлены макрокинетические особенности горения карбидных систем в условиях активации и основные достоинства предложенного подхода.

Рис. 6, табл. 1, библи. ссылок 14.

Карбиды переходных металлов (TiC, SiC, NbC, WC и др.) и композиции на их основе в связи с широким комплексом уникальных свойств (высокая твердость, химическая стойкость, огнеупорность и др.) имеют большое применение в различных областях техники. Среди традиционных методов получения этих материалов особое место занимает метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [1-2]. С развитием СВС в области синтеза карбидов переходных металлов возникло множество задач, решение которых является

важным и актуальным. К числу таких задач можно отнести активацию процесса горения в трудногорящих смесях, удаление из ряда металлов защитных окисных пленок, препятствующих процессу горения, расширение концентрационных пределов горения и синтез нестехиометрических карбидных фаз, получение мелкодисперсных карбидных порошков, кристаллов совершенной формы, усов и волокон.

Решение этих и многих других проблем предполагает нестандартные подходы и приемы. Один из таких подходов заключается в проведении процесса карбидизации в присутствии функционально активных химических добавок.

Еще на заре развития СВС-процессов метод химической активации успешно был применен при синтезе нитридов переходных металлов стехиометрических составов. С этой целью при синтезе были использованы добавки хлоридов и фторидов различных металлов (NH_4Cl , ZnCl_2), обладающих активирующим действием, связанным с "протравливающей" способностью галогенов [3]. Показано, что введение даже небольших количеств этих добавок (~2 масс.%) заметно повышает количество азота в продуктах.

В дальнейшем была сделана попытка использовать активирующие добавки для активации реакции горения в бинарной системе Me-B [4]. В частности, на примере Mo-B показано, что эти добавки в ряде случаев способны активировать процесс горения в этой слабозкотермической боридной системе.

Однако все эти работы носили весьма частный характер, не затрагивали вопросы механизма, методологии выбора активаторов и были направлены на решение конкретных задач.

В настоящей работе обобщены основные результаты, полученные нами при горении в условиях химической активации простых и сложных карбидных систем.

Методика эксперимента

Эксперименты по горению металлов с углеродом проводились в бомбе постоянного давления на спрессованных цилиндрических образцах диаметром 20 мм, в атмосфере аргона при давлении 0.5 МПа. В экспериментах были использованы

следующие порошки: титан марки ПТМ с размерами частиц $\mu < 50$ мкм; порошкообразный ниобий, $\mu < 50$ мкм; кремний кристаллический, молотый, $\mu < 10$ мкм; порошкообразный вольфрам со средним размером частиц $\mu = 5$ мкм; кварцевый песок, молотый, $\mu < 5$ мкм; алюминиевый порошок марки АСД-4, $\mu < 15$ мкм; сажа ламповая марки ПМ-16э, $\mu < 0.001$ мкм. В качестве активаторов горения были использованы: порошкообразный поливинилхлорид (ПВХ), хлорнаирит (ХН), гексахлорбензол (ГХБ) и фторопласт (ФТ-4) со средним размером частиц $\mu < 10$ мкм. Максимальные температуры горения измерялись вольфрам-рениевой термопарой толщиной 0.1 мм. Средние значения скоростей горения определялись по сигналам нескольких термопар, заделанных в образец на определенном расстоянии друг от друга.

Сгоревшие образцы в дальнейшем были исследованы методом растрово-электронной микроскопии, рентгеноструктурным и химическими анализами. Микроструктурный анализ проводился на изломах образцов на электронном микроскопе марки "BS-300".

Результаты и их обсуждение

1. Оценка каталитической активности галогенсодержащих функциональных добавок

При осуществлении той или иной реакции горения в твердой фазе важное значение приобретают процессы массопереноса, которые главным образом ответственны (наряду с температурой горения) за протекание процесса в режиме самораспространения. Массоперенос от одного компонента к другому при реакции в твердой фазе можно увеличить уменьшением размера реагирующих частиц, но в еще большей степени он может быть интенсифицирован, если в реакции горения будет участвовать газовая фаза, т.е. газообразные переносчики реагентов. В этом случае в массообмен вовлекается вся поверхность раздела фаз, что существенно интенсифицирует реакцию синтеза и приводит к увеличению скорости горения. Газообразные переносчики реагентов могут быть введены специально в инертную газовую среду, в которой происходит

горение, либо образоваться путем возгонки или разложения специально введенных в конденсированную фазу добавок. Один из возможных случаев — использование в качестве добавок порошкообразных органических галогенсодержащих веществ. Преимущество использования этих веществ в качестве добавок заключается в том, что они в условиях горения сравнительно легко поддаются термолизу и при этом выделяют реакционноактивный галоген (фтор, хлор и др.) который способен "окислять" реагенты до переходящих в газовую фазу, галогенидов.

Для сравнительной оценки каталитической активности ряда галогенсодержащих органических веществ, в частности фторопласта $(-C_2F_4-)_n$, поливинилхлорида $(-CH_2-CHCl-)_n$, гексахлорбензола C_6Cl_6 , хлоркаучука $(-C_{10}H_{11}Cl_7-)_n$, изучалось горение смеси состава $Ti + xC(\text{сажа}) + yC(\text{добавка})$, при $\Sigma C [xC(\text{сажа}) + yC(\text{добавка})] = 0,3$.

Указанный состав из-за дефицита углерода при нормальных условиях не взаимодействует в режиме горения и выбран специально для определения степени активности этих добавок.

Проведенные исследования показали, что вышеперечисленные вещества обладают активирующим действием и способны инициировать волну горения в указанной системе.

На рис.1 приведены зависимости температур горения — T_f от количества галоида в шихте- χ (в масс.%). Как видно, каталитическая активность указанных добавок разная. Наибольшую активность проявляет фторопласт, причем его минимальное количество, необходимое для активации реакции горения, в 4-5 раз меньше, чем хлорсодержащих добавок. Последние же по активности располагаются в следующий ряд: гексахлорбензол, поливинилхлорид, хлоркаучук.

Отметим, что температура горения в зависимости от типа добавки меняется по разному: в случае фторопласта рост T_f имеет экспоненциальный характер; гексахлорбензола — линейный; поливинилхлорида и хлоркаучука — характер изменения T_f описываются кривыми с максимумами. Из кривых видно, что в большинстве случаев процесс горения идет при температурах заметно ниже температуры плавления титана ($T_{п.т}^{Ti} = 1940K$) [5]. Такой режим карбидизации титана нами был условно назван "низкотемпературным".

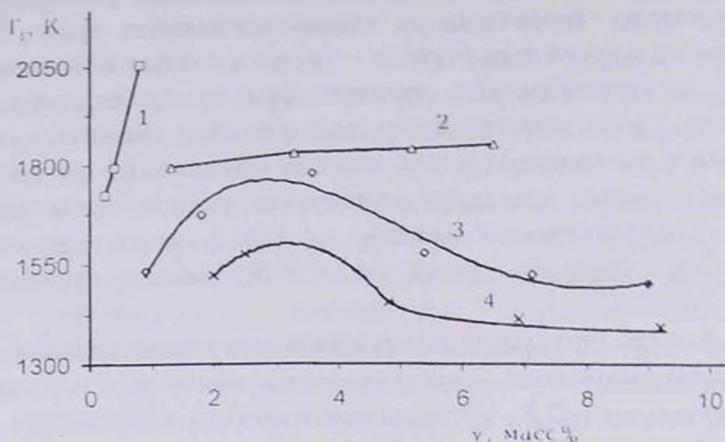


Рис.1 Зависимости T_b от γ при горении составов $Ti+xC(сажа)+yC$ (добавка), где $x+y=0,3$. Добавка: 1. $(-C_2F_4-)_n$; 2. C_6Cl_6 ; 3. $(-CH_2-CHCl-)_n$; 4. $(-C_{10}H_{11}Cl_7-)_n$.

Низкотемпературный режим карбидизации титана является прямым следствием использования добавок, поскольку, по литературным данным [6], взаимодействие в бинарной системе $Ti-\alpha C$ возможно лишь при условии плавления и капиллярного растекания титана по порам образца.

Эксперименты с добавками элементарного йода показали, что он по активности значительно уступает активностям фтора и хлора. В частности, горение состава $Ti+0,3C$ (сажа) стало возможным лишь при добавлении к исходной шихте ~13 масс.% и более йода.

Следовательно, можно констатировать, что в реакциях карбидизации каталитическую активность проявляют все галоиды, причем их активность уменьшается в ряду $F > Cl > J$.

2. Неединственность стационарных режимов горения и химическая стадийность

Теоретическими и экспериментальными исследованиями показано [7-8], что в сложных системах, где химическое превращение может идти по конкурирующим направлениям, возможна неединственность стационарных режимов горения. Возникновение неединственности связано с определенным поведением

констант скоростей конкурирующих реакций в диапазоне температур, развивающихся в волне горения. Какой из двух возможных в области неединственности режимов горения будет осуществляться, определяется условиями зажигания.

С этой точки зрения системы переходной металл-углерод-галогидорганическая добавка являются очень удобной моделью для экспериментального изучения неединственности стационарных режимов горения, т.к. добавка, содержащая в своей молекуле галоген и углерод, способна взаимодействовать с переходным металлом по двум направлениям: галогенирования и карбидизации.

Экспериментальные исследования показали справедливость этого предположения, в частности на модельных системах Ti-C-ПВХ, Si-C-(ФТ-4), Nb-C-(ФТ-4) были обнаружены и подробно исследованы явления неединственности стационарных режимов горения.

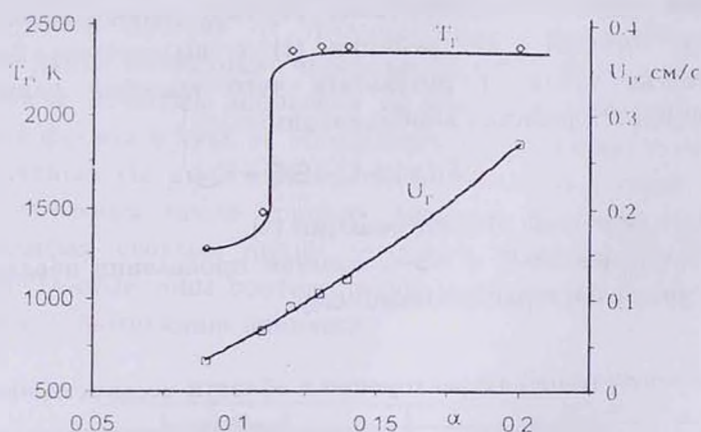


Рис.2 Зависимости T_g и U_g от температуры зажигания (T^*) для смеси Si-C-(C_2F_4)_n.

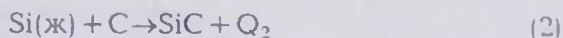
Более подробно явление неединственности рассмотрим на примере горения системы Si-C-(C_2F_4)_n. По данным экспериментальных исследований, в системе Si-C-(C_2F_4)_n возможны две реакции — фторирования и карбидизации, причем направление реакции определяется температурой зажигания смеси (T^*) [9]. Из рис.2 видно, что в зависимости от T^* процесс протекает в двух режимах: низкотемпературном при $T^* < 2373K$ и

высокотемпературном при $T > 2373\text{K}$. Значения T для обоих режимов сильно отличаются и равняются 1500 и 2373K, соответственно. Результаты рентгенофазового и химического анализов продуктов реакции горения показали, что низкотемпературный режим горения — результат образования фторидов кремния по реакции:



где Q_1 — тепловой эффект реакции (1).

Образцы, сгоревшие в высокотемпературном режиме, в основном однофазны и состоят из SiC β -модификации. Поскольку без добавки фторопласта процесс карбидизации кремния не имеет места, то можно предположить, что в высокотемпературном режиме протекают две реакции: фторирования и карбидизации. Так как скачкообразное изменение температуры горения не отражается на характере равномерного роста скорости горения, можно утверждать, что эти реакции идут последовательно: сначала непосредственно во фронте горения идет реакция (1) с выделением большого количества тепла, в результате чего кремний плавится и инициируется реакция карбидизации:



где Q_2 — тепловой эффект реакции (2).

В системах Ti—C и Nb—C химизм проявления неединственности аналогичен вышеописанному.

Таблица

Значения температуры горения в области неединственности

Система \ Режимы	Низкотемпературный	Высокотемпературный
	$T_{\text{г}}, \text{K}$	$T_{\text{г}}, \text{K}$
Si-C-добавка	1500	≥ 1773
Ti-C-добавка	973-1123	≥ 1573
Nb-C-добавка	973-1073	≥ 1573

Из вышесказанного следует, что применение активирующих добавок в процессах горения приводит к определенной последовательности химических реакций, в частности, реакция галогенирования всегда предшествует реакции карбидизации и

создает теплокинетическую базу для последней. При этом, варьируя значения параметров процесса, горение можно либо завершить на стадии галогенирования, либо проводить до конца. Раздельное существование реакций галогенирования и карбидизации свидетельствует о том, что эти две реакции могут протекать как в режиме отрыва, так и в режиме слияния.

Весьма своеобразно эти режимы чередуются при горении смеси состава $Ti-\alpha C(-C_2F_4-)_{\alpha}$. Экспериментальные исследования показали [10], что фронт горения смеси $Ti-\alpha C(-C_2F_4-)_{\alpha}$ при $0.075 < \alpha < 0.09$ (где α — количество углерода в атомных долях, содержащееся в исходной смеси) не устойчив и имеет пульсирующий характер следующего содержания: после инициирования реакции плоская "низкотемпературная" волна горения распространяется по образцу с некоторой постоянной скоростью; через некоторое время во фронте горения происходит непродолжительная вспышка, после же каждой вспышки фронт как бы "остывает" и продолжает распространяться с прежней скоростью. В отличие от традиционного автоколебательного горения (когда происходит чередование вспышек и депрессии), здесь после вспышек депрессия не наступает, скорость перемещения фронта в нуль не обращается, а имеет строго постоянное значение. На рис.3 приведены продольные шлифы образцов, полученных после горения системы $Ti-\alpha C(-C_2F_4-)_{\alpha}$. На этих шлифах светлые линии — места вспышек во фронте горения. Темные зоны соответствуют медленному (низкотемпературному) протеканию процесса.

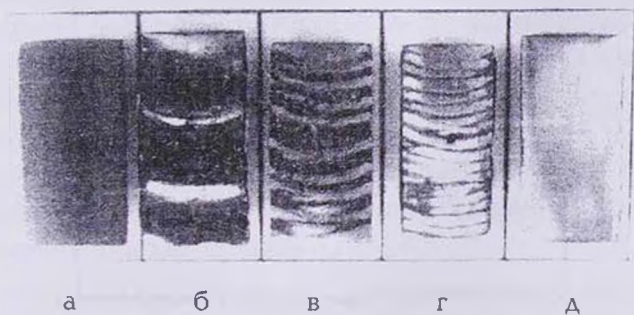


Рис.3 Продольные шлифы образцов, полученных после горения системы $Ti+\alpha C(-C_2F_4-)_{\alpha}$ при α : а — 0.075; б — 0.0775; в — 0.08; г — 0.085; д — 0.09.

Проявление автоколебательного горения в данном случае обусловлено сложным механизмом химического превращения, в частности, многостадийностью процесса, которая оказывает существенное влияние на проявление тепловых факторов.

3. Трудногорящие системы и механизм их активации

Среди громадного многообразия химических реакций существует очень много таких, которые не могут быть проведены в режиме самораспространения, либо из-за наличия диффузионных преград (например, в системах Nb-C, Ta-C при $\mu_{Me} \geq 50 \text{ мкм}$), либо из-за недостаточной их экзотермичности (например, Si-C, W-C и др.).

Использование функционально активных добавок является одним из наиболее оптимальных вариантов решения проблемы. Сложность организации процесса горения в системах Nb-C и Ta-C, главным образом, имеет диффузионный характер. В частности, по имеющимся представлениям, процесс горения в системах Nb-C и Ta-C трудноорганизуем из-за твердофазного механизма взаимодействия исходных компонентов и требует большие энергии активации. Проведенными исследованиями показано, что введение небольших количеств фторсодержащих добавок (менее 1 масс.%) активирует процесс массопереноса за счет образования легколетучих галогенидов ниобия и тантала.

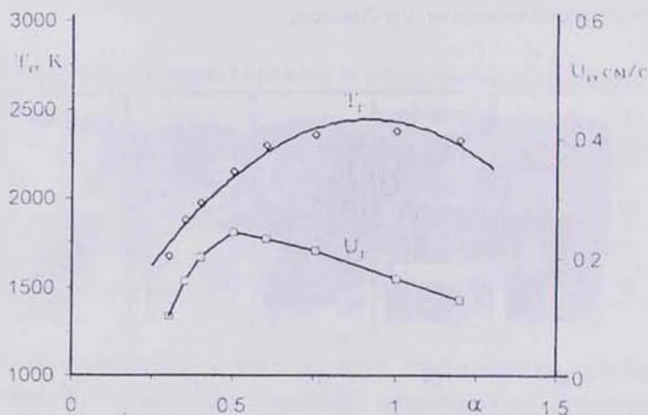
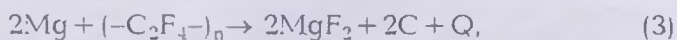


Рис.4 Зависимости T_g и U_g от α при горении смеси Nb- α C.

На рис.4 приведены зависимости T_f и U_f от α при горении смеси Nb- α C, активированной ФТ-4. Количество ФТ-4 в смеси ~0,5 масс.%, размер частиц исходного ниобия $\mu_{Nb} \leq 63 \text{ мкм}$. Видно, что незначительное количество ФТ-4 способно инициировать процесс горения в системе Nb- α C в диапазоне α $0,3 \leq \alpha \leq 1,2$. Температура горения во всем исследованном интервале α ниже температуры плавления ниобия ($T_{пл}^{Nb} = 2523 \text{ K}$) [5], что косвенно свидетельствует в пользу газотранспортного механизма реакции, осуществляемого при помощи фторидов ниобия — NbF_3 и NbF_5 . После горения эти фториды из-за низких температур испарения покидают образец, и в зависимости от значения α можно получить однофазные карбиды ниобия (NbC , Nb_2C) с высокой чистотой. Аналогичные результаты получены и для системы Ta-C, а в целом данный подход применим и к другим металлам этой подгруппы.

Значительно сложнее стоит вопрос активации слабозкзотермических смесей типа W-C, Mo-C, Si-C и др. Расчетные температуры горения этих смесей достаточно низки ($T_g \approx 1273 \text{ K}$) и не обеспечивают протекания волны в режиме самораспространения. Для активации этих систем необходим дополнительный подвод тепла. Один из возможных путей сообщения дополнительной энергии — это введение в исходную шихту функционально активных добавок и высокоэнергетических смесей. Экспериментальными исследованиями показано, что если для активации смеси Si-C достаточно введение в исходную шихту определенного количества фторопласта, то для W-C, Mo-C такой подход нереализуем. Условия горения, видимо, не способствуют образованию фторидов вольфрама и молибдена — главных транспортных агентов. По этой причине для активации этих систем была использована комбинированная высокоэнергетическая добавка — $Mg + (-C_2F_4)_n$. Исследования показали [11], что ~10 масс.% добавки указанного состава достаточно, чтобы температуру системы W-C поднять до 2773 K и получить однофазный карбид вольфрама. Процесс протекает последовательно в две стадии:



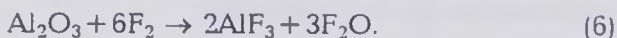
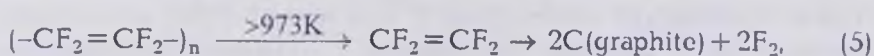
причем реакция (4) идет за счет тепла реакции (3). В результате суммарной реакции наряду с WC образуется MgF_2 , который в дальнейшем удаляется кислотным обогащением. Показано, что в данных системах тепловая активация сочетается с рядом химических процессов, облегчающих взаимный транспорт компонентов, т.е. реализуется теплокинетический механизм активации.

Механизм активации реакции горения в системе Si-C с фторопластом аналогичен системам Nb-C, Ti-C, с той лишь разницей, что количество добавки здесь значительно больше для обеспечения энергетики системы.

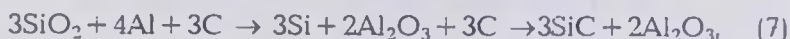
4. Активация СВС с восстановительной стадией

В настоящее время реакции с восстановительной стадией занимают прочное место в СВС процессах. Имея высокие энергетические характеристики, эти реакции легко осуществимы в режиме СВС. Однако, несмотря на это, когда в качестве металла-восстановителя используется алюминий, при проведении синтеза возникают определенные трудности. В частности, в тех процессах, когда $T_r < T_{п.а.}^{Al_2O_3} = 2323K$, окисная пленка алюминия сильно препятствует протеканию процесса. Поэтому активация алюминия является весьма важной задачей как для СВС, так и для других технологических процессов.

Изучение данной проблемы нами проводилось на модельной системе SiO_2-Al-C , интерес к которой связан с тем, что конечный продукт состава Al_2O_3/SiC имеет широкое применение в новой технике. Выяснилось, что для удаления защитной окисной пленки из алюминиевых частиц и активации процесса горения достаточно в исходную шихту ввести 0,3-0,5 масс.% фторопласта [12]. Процесс очистки протекает по следующей приближенной схеме:



Освобождаясь от окисной пленки и будучи в активном состоянии, алюминий вступает в дальнейшее взаимодействие:



Необходимо добавить, что в зависимости от условий горения реакцию (7) можно завершить на стадии восстановления, когда нет процесса карбидообразования. В этой стадии температуры горения составляют 1623-1673К. Следовательно, можно утверждать, что карбидизация кремния начинается с момента его плавления ($T_{пл}^{Si} = 1673K$) [13].

Разработанный способ активации алюминия, в силу своей простоты, можно использовать не только в СВС-процессах, но и во многих других технологических схемах, где используется алюминий.

5. Кристаллообразование при СВС с активацией

Многолетними исследованиями показано, что СВС карбиды, как правило, имеют неправильную форму частиц и пористую структуру. Малые времена горения и условия синтеза практически не способствуют формированию и росту хорошо сформированных монокристаллических кристаллов, имеющих четко выраженную огранку.

Однако, согласно [14], кристаллообразованию в режиме СВС во многом способствуют активные функциональные добавки, введенные в исходную шихту. На примере горения смесей Ti-C, Si-C, W-C, Nb-C показано, что замена части сажи в исходной шихте галоидсодержащими органическими веществами позволяет получать часть карбида в виде совершенных кристаллов размерами десятки микрон. На рис.5 приведены типичные фотографии этих кристаллов. Подобная картина характерна для роста кристаллов из расплавов или из высококонцентрированной газовой фазы. По результатам проведенных исследований, в процессе кристаллообразования непосредственное участие принимают сравнительно легколетучие хлориды и фториды металлов, образовавшиеся на начальных стадиях процесса.

Необходимо добавить, что в системе Si-C, наряду с обычными карбидными кристаллами, в небольшом количестве образуются нитевидные кристаллы SiC. Образование нитевидных кристаллов протекает по механизму ПЖТ (пар-жидкость-твердая фаза).



а



б



в



г

Рис. 5 Фотографии карбидных кристаллов полученных в режиме активированного горения: а — TiC; б — WC; в — NbC; г — SiC.

Согласно существующим представлениям, по данному механизму компоненты, находящиеся в газовой фазе (в данном случае углерод- и кремнийсодержащие вещества), растворяются в жидком кремнии, что индуцирует рост нитевидных кристаллов SiC (рис.6). Из рисунка видно, что на нитевидных кристаллах наблюдаются шарики расплавленного кремния — промежуточной фазы, через которую осуществляется перенос вещества к растущему кристаллу. В этих условиях вырастают "усы" карбида кремния толщиной около 0,1-0,5 мкм и длиной сотни микрон.

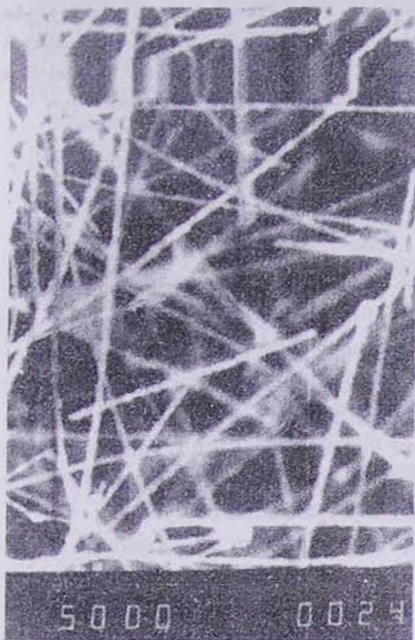


Рис.6. Фотография "усов" карбида кремния.

Таким образом исследовано взаимодействие в системах Me-C (где Me—Ti, Si, Nb, W и др.) и $\text{SiO}_2\text{—Al—C}$ в условиях активации галогенсодержащими органическими полимерами. Показано, что при горении наибольшую активность проявляют фторсодержащие добавки. С точки зрения теории горения конденсированных систем обнаружены и исследованы весьма интересные явления: низкотемпературный режим карбидизации, конкурирующие реакции и неединственность стационарных режимов горения, новая форма проявления автоколебательного горения, расширение концентрационных пределов горения и т.д. Установлено, что сущность

активации заключается в газотранспортном механизме протекания процесса, связанном с превращениями легколетучих галогенидов металлов. Показано, что химическая активация при помощи галогенсодержащих добавок позволяет решать ряд проблем синтетического характера: активировать многие трудно протекающие простые и сложные карбидные реакции; синтезировать карбиды в форме совершенных кристаллов (TiC, SiC, NbC, WC) и волокон (SiC), использовать при синтезе крупнодисперсные фракции порошков металлов и т.д.

**ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԽԹԱՆՄԱՆ ՊԱՅՄԱՆԱԴՐՈՒՄ ԿԱՐԲԻԴԱՅԻՆ,
ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐԻ ԲԻՍ-ԱՅՐՄԱՆ ՄԱԿՐՈԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ,
ԱՌԱՇՆԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ**

Հ. Հ. ՆԵՐՍԻՍՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է հալոգեն պարունակող օրգանական ավտիվ հալեկանյութերի առկայությամբ $Me-C$ (որտեղ $Me-Ti, Si, W, Nb$ և այլն) և SiO_2-Al-C տիպի պարզ և բարդ համակարգերի այրման մեխանիզմը: Ցույց է տրվել, որ քիմիական ռեակցիայի ընթացքում առաջացող մետաղների հալոգենիդները մեծապես խթանում են ելային կոմպոնենտների տեղափոխման գործընթացը և ապահովում կարբիդային պրոցեսների ընթացքը համեմատաբար ցածր ջերմաստիճաններում, այդ թվում նաև դժվարափառ համակարգերում: Բացահայտվել և ուսումնասիրվել են բիս-պրոցեսներում նախկինում անհայտ նոր երևույթներ: Ցույց են տրվել խթանման պայմաններում կարբիդային համակարգերի այրման մակրոկինետիկական առանձնահատկությունները և առաջարկվող մոտեցման հիմնական առավելությունները:

**MACROKINETIC PECULIARITIES OF SHS CARBIDE SYSTEMS
COMBUSTION IN CONDITIONS OF CHEMICAL ACTIVATION**

H. H. NERSISYAN

The basic results received at experimental investigation of combustion laws of $Me-C$ systems (where $Me-Ti, Si, Nb, W$ and other) and SiO_2-Al-C in conditions of activation of combustion reaction by halogencontaining organic polymers (polyvinylchloride, chlororesin, polytetrafluoroethylene) are discussed in this work.

The investigation of catalytic activity of halogencontaining organic substances has shown, that during combustion the greatest activity show fluorinecontaining additives, the typical representative of which is polytetrafluoroethylene.

From the point of view of the theory of combustion of condensed systems rather interesting phenomena were found out and investigated, such as: a low-temperature mode of carbidization (when temperature of combustion is lower than a melting point of metal to be carbiding), competing reactions and non-singularity of stationary modes of combustion, new form of display of auto oscillatory combustion, expansion of concentration limits of combustion and etc.. It has been established, that all these phenomena are connected with formation of high-volatile halogenides of metals in the initial stages of process – the basic gaseous carriers of reagents.

It has been shown that the chemical activation of solid-phase combustion through the halogencontaining additives allows to solve a number of problems of synthetic character, including: to activate many slow proceeding simple and complex carbide reactions (including reactions with reducing stages with participation of metallic aluminium); to synthesize carbides in the form of perfect crystals (TiC, SiC, NbC, WC) with sizes from 10 up to hundreds mk , thin fibres and whiskers with 0.1-0.5 mk (SiC) in diameter; to use at synthesis large-grain fractions of metal powders; to synthesize non-stoichiometric carbide phases with a deficiency of carbon and so on.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Шкиро В.М.* Явление волновой локализации автотормозящихся твердофазных реакций. Государственный реестр открытий, №287, 1984.
- [2] *Мержанов А.Г., Боровинская И.П.* // ДАН СССР, 1972, т.204, №2, с.366.
- [3] Горение пористых образцов металлов в газообразном азоте и сиптез нитридов. Отчет по теме: СВС неорганических соединений. Черноголовка, 1971, 48 стр.
- [4] *Новиков Н.П., Боровинская И.П., Болдырев В.В.* // ФГВ, 1977, т.13, №3, с.342.
- [5] *Стормс Э.* Тугоплавкие карбиды. М., Мир, 1977, 485 с.
- [6] *Шкиро В.М., Боровинская И.П.* // ФГВ, 1976, №6, с.945.
- [7] *Хайкин Б.И., Худяев С.И.* // ДАН СССР, 1979, т.245, №1, с.155.
- [8] *Мартиросян Н.А., Долуханян С.К., Мержанов А.Г.* // ФГВ, 1983, т.10, №5, с.39.
- [9] *Нерсисян Г.А., Никогосов В.Н., Харатян С.Л., Мержанов А.Г.* // ФГВ, 1991, т.27, №6, с.77.
- [10] *Нерсисян Г.А., Никогосов В.Н., Харатян С.Л., Мержанов А.Г.* // ДАН СССР, 1990, т.314, №4, с.891.
- [11] *Абовян Л.С., Нерсисян Г.А., Харатян С.Л.* // Химическая физика, 1994, т.13, №10, с.127.
- [12] *Nersisyan H.H., Abovyan L.S., Kharatyan S.L.* 4th International Symposium on Self- Propagating High-Temperature Syntesis. Abstract. Spain 1997, p.37.
- [13] *Гиссин Г.Г.* Карбидокремниевые материалы. М., Металлургия, 1977, с.215.
- [14] *Nersisyan H.H., Kharatyan S.L.* International Journal of Self-Propagating High-Temperature Syntesis, 1995, v.4, №2, p159.