

**О МЕХАНИЗМЕ И МАКРОКИНЕТИКЕ РЕАКЦИЙ
ПРИ ГОРЕНИИ СВС-СИСТЕМ**

В. В. Александров, М. А. Корчагин

(Новосибирск)

Основной целью процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) является получение материалов (а в ряде случаев и изделий) с заданными свойствами [1]. Этим определяется значение исследований по выяснению их механизма и тот большой интерес, которого они, безусловно, заслуживают. С точки зрения химической кинетики, изучение механизма означает выявление стадий процесса, а также промежуточных продуктов.

С другой стороны, поскольку СВС-процессы включают твердые реагенты, исследование механизма в них — это особая, и пока еще малоизученная, область химии твердого тела [2, 3], отличающаяся необычными с точки зрения привычных представлений экстремальными условиями: скоростями нагрева — до 10^7 К/с, градиентами температуры — до 10^7 К/см [1].

В химии твердого тела при исследовании механизма химических реакций выделены три основные проблемы [4]:

1) установление связи реакционной способности твердых тел с реальной структурой реакционных систем и веществ, в них входящих. Реальность структуры твердых тел подразумевает учет и рассмотрение различного рода нарушений в регулярном расположении структурных единиц. В частности, в случае СВС-систем (типично порошковые) это требует рассмотрения микропроцессов в областях, имеющих размеры порядка величины отдельных частиц порошков, т. е. с учетом их взаимного расположения, структуры, а также химического и фазового состава веществ, заполняющих полости между частицами [2, 3];

2) выяснение роли процессов переноса (заряда, энергии, массы) в реакциях с участием твердых тел;

3) исследование механизма фазовых превращений и структурообразования в таких реакциях.

К этому следует добавить и подчеркнуть, что специфика реакций с участием твердых веществ такова, что необходимо изучать развитие превращений не только во времени, но и в пространстве [4, 5]. По-существу, со всеми этими же вопросами приходится сталкиваться и специалистам по СВС-процессам [1], как при выявлении стадии, контролирующей скорость фронта (это главная задача с точки зрения классической теории горения), так и при выяснении факторов, определяющих формирование целевого продукта заданной структуры; а следовательно, и с заданными свойствами. Последнее — специфично лишь для СВС или более точно — для технологического горения.

Для химии твердого тела СВС-процессы представляют большой интерес как область режимов неоднородного реагирования [2, 3], протекающего в условиях экстремально высоких скоростей нагревания и градиентов температуры. Один из главных вопросов здесь — выявление специфических особенностей химических реакций твердых веществ в таких предельных условиях. Очевидно, что следовало ожидать (и это подтвердилось впоследствии) необычных эффектов [6] по сравнению с тем, что наблюдается в традиционных, «мягких», условиях, близких к изотермическим.

С другой стороны, СВС — это простой способ создания экстремальных условий. Однако эта простота и легкость не означают того же самого в отношении выяснения механизма реагирования компонентов в волне. Напротив, такие исследования чрезвычайно затруднены. Во-первых, в виду скоротечности всех явлений, а также высоких температур, при которых они протекают; во-вторых, из-за ограниченности методических возможностей [1, 7, 8], а точнее, из-за недостатка в прямых эксперимен-

тальных методах, которые бы позволяли получать информацию о процессах и явлениях, разыгрывающихся в пространственных областях, как минимум, двух принципиально различных масштабов: из областей порядка размера частиц, составляющих порошковую реакционную систему [2, 3], и из областей, не превышающих по размеру ширину реакционных зон непосредственно в волнах СВС. Последний размер, кстати, в отличие от первого, характеризующего исходную структуру реакционной системы [2, 3, 9], является характеристикой структуры волны или характеристикой процесса [2, 3].

Ввиду перечисленных принципиальных трудностей существующие представления о механизме взаимодействия реагентов в волне СВС базируются на предположениях, подкрепленных, в лучшем случае, данными косвенных экспериментов, или основаны на теоретических оценках, связывающих скорость горения с кинетическими параметрами реакций (которые также неизвестны и подбираются исходя из заранее предположенных кинетических законов). Широко используются аналогии из смежных областей. Таким образом, например, в СВС введены [9—11] представления о «реакционной диффузии» и сильном (экспоненциальном) торможении, позаимствованные из химии твердого тела [12—16], где они были развиты на основе экспериментальных результатов, полученных при изучении процессов окисления массивных образцов металла в изотермических условиях. При этом наиболее убедительными и эффективными были модельные, ставшие классическими опыты, проведенные на реакциях типа твердое + жидкость и твердое + газ. Это опыты Вайднера по исследованию механизма взаимодействия расплавленной серы с серебром ([12, с. 137; 14, с. 60; 15, с. 67]), а также эксперименты [17] по окислению частиц никеля одинакового размера. Сюда также следует отнести исследования по окислению массивных образцов алюминия [13—16], в которых установлен хорошо известный эффект блокирующего действия окисной пленки, или, как его называют в литературе по СВС,— эффект сильного экспоненциального торможения реакции.

Строго говоря, после того как перенос по аналогии предложен, необходимы независимые экспериментальные подтверждения того, что предсказанные при этом явления (или закономерности) в действительности имеют место в новых условиях, поскольку всегда имеется вероятность неучета каких-либо существенных факторов, в силу чего возможны всякие неожиданности.

В качестве примера можно привести результаты электронно-микроскопического исследования частиц порошка алюминия, подвергнутого окислению при высоких скоростях нагревания, близких по величине к наблюдаемым в волнах горения. На фотографиях в [18] отчетливо видно, что процесс окисления идет не через утолщение и нарастание слоя окисла, а совсем по другому механизму, приводящему к образованию мостиков между частицами, разрушению поверхностной окисной пленки и образованию нитевидных кристаллов Al_2O_3 , т. е. модель реакционной диффузии в этих условиях не работает и ни о каком блокирующем действии окисной пленки говорить здесь не приходится. Этот пример имеет особое значение для процессов СВС, так как ставит под сомнение универсальность широко распространенного объяснения эффекта торможения (сильного, экспоненциального или же обычного, диффузионного) за счет образования слоя продуктов, разделяющего реагенты.

В качестве другого примера необычного реагирования в условиях высокоскоростного нагрева, можно привести сокращение числа стадий разложения PbO_2 до двух вместо четырех при обычных малых скоростях нагревания [19]. Возможны и иные проявления смены механизма при переходе от низких скоростей нагревания к высоким, например в изменении энергии активации реакции [6] в случае термического разложения перхлората аммония.

В работе [20] изложены результаты сравнительного изучения кинетики взаимодействия в порошковых смесях и биметаллических образ-

пах (на системе Ni—Al). Оказалось, что даже в квазиизотермических условиях кинетика в смесях отличается от таковой в массивных образцах. В частности, не выполняется параболический закон роста слоя продуктов, коэффициент диффузии на несколько порядков выше, чем в биметалле. Образование продуктов взаимодействия начинается на отдельных центрах, которые только в дальнейшем сливаются в сплошной фронт и т. д.

Все это показывает, что выяснение действительного механизма реагирования и образования структуры в волнах СВС может быть сделано лишь на основании результатов специальных опытов, учитывающих реальную структуру образцов и существенную неизотермичность с привлечением не одного, а ряда независимых методов, взаимно дополняющих друг друга. При этом принципиальное значение имеют методы, позволяющие следить за образованием фаз и продуктов в момент их возникновения в ходе изучаемого процесса, т. е. методы регистрации и наблюдения в реальном времени, или, как говорят, «in situ».

Для газообразных продуктов такую возможность дают приборы и методы динамической масс-спектрометрии. К процессам горения они начали применяться с начала 70-х годов [21]. Для твердых продуктов до 1978—1980 гг. таких быстродействующих методов не было. Арсенал, который и по сей день используется в подавляющем большинстве случаев,— это «...измерения профилей температуры микротермопарами и оптическими методами, послонный химический, рентгенофазовый и металлографический анализ закаленных образцов, метод введения специальных добавок, анализ некоторых зависимостей скорости горения от параметров...» [8]. С целью изменения такого положения нами были предприняты попытки по разработке двух специальных методик исследования столь сложных процессов.

Модельная методика основана на непосредственном (in situ) электронно-микроскопическом наблюдении взаимодействия в образцах в виде частицы одного реагента, лежащей на пленке другого. Инициирование взаимодействия осуществляется ступенчатым нагревом образца электронным пучком микроскопа повышенной интенсивности или с помощью специальной приставки. Причем в первом случае из-за различий в доле поглощенных электронов и механизмов теплоотвода перед началом взаимодействия у частицы температура более высокая, чем у пленки. Начало реагирования сопровождается выравниванием этих температур за счет теплопроводности через пленку, что приводит к возникновению градиентов температуры, характерных по величине и для волны горения [22, 23].

Методика позволяет наблюдать процесс реагирования на контакте компонентов, а также определять фазовый состав образующихся первичных продуктов (с помощью микродифракции и темнопольного изображения) и их распределение в реакционной зоне в окрестности отдельной частицы. Для получения более полной информации о характере и деталях взаимодействия целесообразно компоненты в образце менять местами.

Второй метод — это рентгенофазовый анализ на дифрактометре синхротронного излучения (СИ) [24, 25], с использованием которого удастся получить своеобразную кинограмму изменения дифракционной картины при прохождении по образцу волны СВС. На рис. 1 приведена блок-схема дифрактометра СИ [26]: 1 — элемент поворотного магнита накопителя электронов; 2 — канал СИ; 3—5 — магнитная заслонка, фильтр и входная щель; 6 — монохроматор. В монохроматоре реализована пока простейшая схема — плоский кристалл, установленный на оси, вращение которой осуществляется двумя шаговыми двигателями, управляемыми от ЭВМ. Степень монохроматизации $\Delta\lambda/\lambda = 10^{-2} \div 10^{-4}$ в зависимости от совершенства используемого монокристалла. Наиболее удобным оказался монохроматор из Ge (плоскость (111)), обладающий большим коэффициентом отражения и гасящий гармоники высших порядков.

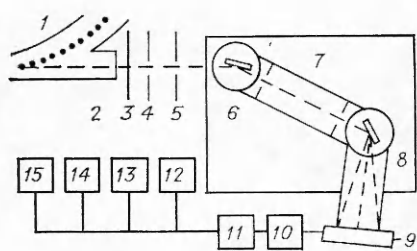


Рис. 1.

Благодаря параллельности осей вращения щели коллимационной системы легко совмещаются с пучком. Такая конструкция позволяет быстро менять длину волны от 0,5 до 3 Å без дополнительной юстировки прибора.

В дифрактометре использован вертикальный гониометр PW 1050/80 фирмы «Филипс» (8). Вертикальная схема регистрации обусловлена двумя причинами: во-первых, при такой схеме плоскость пучка после монохроматора параллельна оси гониометра, что позволяет использовать всю апертуру пучка; во-вторых, пучок СИ поляризован (вектор E лежит в горизонтальной плоскости), поэтому более выгодно регистрировать дифрагированное излучение в вертикальной плоскости. Выигрыш в интенсивности в этом случае составляет ~30%.

Однокоординатный детектор 9 [27] регистрирует распределение интенсивности дифрагированного излучения на отрезке 10 см с разрешением 0,1 мм, т. е. как бы заменяет собой 1000 обычных счетчиков. Рабочий объем пропорциональной камеры заполнен смесью Xe + 10% CH_4 при атмосферном давлении. Детектор обладает высокой чувствительностью, широким динамическим диапазоном контрастности, хорошим энергетическим и пространственным разрешением. Амплитудное разрешение детектора на энергии квантов 8 кэВ равно 18%. Максимальная загрузка детектора 250 кГц.

Для определения координаты попадания γ -кванта в детектор используется разница во времени прохождения импульса с разных концов линии задержки. Для измерения этой разницы используется быстродействующий измеритель временных интервалов 10 (ИВИ), имеющий точность 400 нс и максимальную частотную загрузку 500 кГц. Координата попадания γ -кванта в виде кода записывается в промежуточное запоминающее устройство 11 (ЗУ). Емкость одного ЗУ позволяет запоминать до 16 рентгенограмм, т. е. информация с детектора запоминается без участия управляющей ЭВМ, что приводит к возможности сокращения интервала между кадрами рентгеновского «кино» до нуля. Такой режим работы позволяет быстро записывать и обрабатывать большие массивы информации, поступающей с детектора.

Предусмотрена возможность одновременной работы с несколькими ЗУ (до 10), так как 16 рентгенограмм может не хватать для получения полной картины о динамике исследуемого процесса. В настоящее время рентгенограммы от «хорошего» образца можно записывать с временным разрешением 1 мс.

Для сбора информации, накопленной в терминальных устройствах (КАМАК-модулях), а также для управления работой дифрактометра используется система автоматизации ОДРА, разработанная в ИЯФ СО АН СССР на базе ЭВМ «Одра-1325» [26]. Эта система включает в себя как аппаратное, так и программное обеспечение связи ЭВМ — дифрактометр. В зависимости от задачи рентгенограммы могут быть выведены на цветной дисплей 15, графопостроитель 14, цифропечать 13 или записаны на магнитную ленту 12.

Программное обеспечение дифрактометра включает в себя пакет программ, которые осуществляют настройку дифрактометра на требуемую длину волны λ , управляют сбором информации с детектора и других датчиков, выполняют первичную обработку рентгенограмм и записи-

вают информацию на ленту. Программы запускаются командой с дисплея либо стартовым импульсом, приход которого связан с началом исследуемого процесса в образце. Работа программ контролируется с дисплея в режиме диалога с ЭВМ. Для более детального анализа полученной информации, рентгенограммы считываются с магнитной ленты и обрабатываются на ЭВМ по специальным программам, учитывающим специфику задач и эксперимента.

Оба новых метода исследования разработаны в Институте химии твердого тела и переработки минерального сырья СО АН СССР (ИХТТМС), причем второй — на базе накопителей электронов Института ядерной физики СО АН СССР в результате совместной работы сотрудников обоих институтов [26].

С помощью электронно-микроскопической методики к настоящему времени исследованы начальные стадии взаимодействия в десяти СВС-системах: $\text{MoO}_3 - \text{Al}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}$, $\text{Ni} - \text{Al}$; $\text{Ti} - \text{C}$, $\text{Nb} - \text{C}$, $\text{Ta} - \text{C}$; $\text{Ti} - \text{B}$, $\text{Nb} - \text{B}$, $\text{Ta} - \text{B}$, $\text{Hf} - \text{B}$ [23]. Для каждой из этих систем установлено агрегатное состояние реагентов в процессе взаимодействия, прослежена динамика развития реакционных зон, формирующихся около отдельных частиц. Определен фазовый состав первичных продуктов, образующихся в области контакта компонентов, и предложены схемы последовательных стадий реагирования.

Полученные данные свидетельствуют, что:

1) во всех изученных системах важную роль играют расплавы и газы, взаимодействие типа твердое + твердое с образованием только твердых продуктов в рассмотренных системах не реализуется;

2) обнаружен необычный механизм массопереноса, заключающийся в движении частиц одного реагента по поверхности другого с одновременным реагированием и образованием слоя первичных (промежуточных) продуктов. Этот слой продуктов, с одной стороны, поглощается жидкой частицей (или эвтектикой, образующейся на ее поверхности), а с другой — непрерывно нарастает, так что ширина слоя во времени остается практически постоянной. В результате этого процесса один компонент насыщается другим;

3) компонентом, преимущественно переносимым по механизму молекулярной диффузии, является обычно более легкоплавкий;

4) коэффициенты диффузии компонентов большинства систем, оцененные по скорости нарастания слоя первичных продуктов и его ширине, близки к значениям коэффициентов для поверхностной диффузии;

5) растекание жидкого компонента по поверхности твердого (в виде слоя исходного, непрореагировавшего вещества) не обнаружено ни в одной из систем. Расплав сразу же образует промежуточные продукты, разделяющие реагенты. Поэтому, если в реальных порошковых образцах и имеет место растекание легкоплавкого компонента (или эвтектики) за счет капиллярных сил, то происходит оно как бы по расстилающемуся перед ним «ковру» из первичных продуктов, т. е. идет одновременно с экзотермическим взаимодействием, а не в виде стадии, ему предшествующей, как это предполагалось первоначально [28].

На основании полученных данных может быть предложена следующая качественная картина развития процесса взаимодействия компонентов исследованных систем в реальных условиях порошковой смеси: во всех системах (за исключением $\text{MoO}_3 - \text{Al}$ [29]) между реагентами, один из которых расплавлен или покрыт эвтектикой, образуется слой первичных продуктов за счет диффузии атомов жидкой фазы в твердую. Он может быть однофазным, как в системе $\text{Ti} - \text{C}$ [30], или многофазным ($\text{Ni} - \text{Al}$) [22]. После достижения этим слоем определенной толщины (от 0,1 мкм для $\text{Ta} - \text{C}$ до ≈ 10 мкм для $\text{Ni} - \text{Al}$) начинается его поглощение жидкой фазой и одновременно с другой стороны (на границе с твердым компонентом) происходит его нарастание, т. е. этот слой как бы начинает перемещаться в твердый компонент, увлекая за собой жидкую фазу. Поглощение сопровождается растворением слоя

первичных продуктов в жидкой фазе. Конечный продукт реакции образуется на более поздних стадиях взаимодействия путем кристаллизации из расплава по мере насыщения одного компонента (жидкого) атомами второго (твердого).

Из предложенной схемы следует, что ведущей стадией, определяющей скорость горения, является образование первичных продуктов в тонком приповерхностном слое частиц тугоплавкого реагента [23]. При этом заметный вклад в тепловыделение может вносить и тепловой эффект идущего одновременно растворения первичных продуктов.

Применительно к СВС-процессам из развитых представлений также следует, что конечный продукт взаимодействия должен образовываться со значительным запаздыванием, т. е. путем кристаллизации жидкой фазы по мере ее насыщения атомами второго, твердого компонента. (Очевидно, что этот процесс кристаллизации может проходить и через промежуточные твердые продукты. Все будет зависеть от свойств конкретной системы.) Рентгенофазовый анализ на дифрактометре СИ полностью подтверждает этот вывод. Во всех исследованных системах наблюдается значительное запаздывание в образовании фазы конечного продукта [31]. Например, в системе Ni — Al конечный продукт (моноалюминид никеля) начинает образовываться через ~70 с после прохождения через точку регистрации фронта горения и происходит этот процесс с невысокой скоростью. Перед этим образуются две промежуточные фазы [25].

Представляет несомненный интерес сопоставить описанный выше механизм (к которому мы пришли на основании экспериментальных наблюдений за процессом взаимодействия реагентов в реальном времени) с опубликованным в литературе. Анализ ее показал, что в настоящее время существует более десяти теорий растворения, т. е. теорий взаимодействия жидкой фазы с твердой. Уже одно их число свидетельствует о неблагоприятном положении в этой области знания.

Для металлических систем с жидкой фазой, как правило, рассматривают три возможных механизма взаимодействия [32]. Они схематически представлены на рис. 2.

Согласно модели I («растворения — осаждения»), атомы твердого компонента А свободно переходят в расплав, насыщают его вблизи межфазной границы, в результате чего и образуется интерметаллид путем кристаллизации на твердой поверхности (или поверхностях). Причем первой фазой, возникающей при таком процессе, должна быть та, которая может находиться при данной температуре в равновесии с расплавом, т. е. наиболее легкоплавкая из всех фаз, существующих в системе и в данных условиях [33].

Второй механизм (рис. 2, II) — это известная модель реакционной диффузии. Здесь образование продукта АВ не связано непосредственно с процессом растворения, а обусловлено лишь переносом компонентов диффузией, одно- или двусторонней.

По модели III, предложенной впервые в [34], растворению любого твердого металла в жидком предшествуют внедрение и диффузия атомов растворителя в твердую фазу до формирования в приграничном слое твердых растворов или интерметаллидов с более низкими температурами плавления, чем у тугоплавкого компонента. Это понижение $T_{пл}$ позво-

ляет им переходить в жидкость путем плавления. Таким образом, образующийся слой промежуточного (ых) продукта (ов) АВ' непрерывно нарастает на границе с тугоплавким компонентом А (АВ'/А) и переходит в жидкую фазу на противоположной границе (В/АВ'). В пользу данной модели авторы приводят ряд косвенных результатов, а также данные,

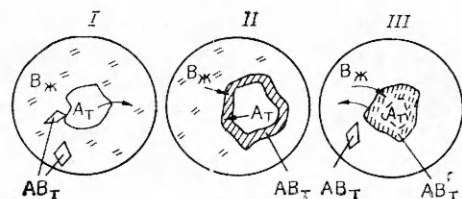


Рис. 2.

полученные в дилатометрических исследованиях [32, 35]. Согласно последним, по достижении температуры плавления эвтектики или легкоплавкого металла наблюдается резкое увеличение длины прессовок из смеси металлических порошков. И хотя полученные в [32, 35] кривые очень эффектны и выразительны, непосредственно обнаружить и зафиксировать слой промежуточных твердых продуктов на поверхности частиц тугоплавкого компонента пока не удавалось ввиду его малой толщины и возможных эффектов смачивания и налипания [35].

Очевидно, что эти трудности преодолеваются, если вести наблюдения за взаимодействием в реальном времени, иными словами, если воспользоваться описанной выше [22, 23] разработанной модельной электронно-микроскопической методикой. Тогда оказывается, что все полученные результаты и представления полностью согласуются именно с последним, третьим, механизмом. В работах [36, 37] также непосредственно обнаружен этот слой первичных продуктов, разделяющий твердую и жидкую фазы. И образуется он именно за счет диффузии атомов жидкой фазы в твердую [36].

Подтвержденная, таким образом, результатами ряда независимых методов модель реагирования позволяет вывести макрокинетические уравнения, если сделать обычные для таких случаев предположения:

1) время установления квазистационарного состояния, характеризующегося постоянной толщиной слоя первичных продуктов, много меньше продолжительности процесса взаимодействия в целом;

2) скорость продвижения границы этого слоя внутрь частицы тугоплавкого компонента для каждой системы зависит только от температуры и концентрации легкоплавкого реагента в расплаве;

3) все тугоплавкие частицы одного размера.

Как следует из предположенной схемы, постоянный по толщине слой первичных продуктов АВ' непрерывно нарастает на поверхности контакта с твердым А и переходит в жидкую фазу с противоположной стороны, образуя более или менее однородную смесь, которую обозначим как $(B + AB')_{ж}$. Очевидно, что по мере развития процесса взаимодействия концентрация компонента В в этой жидкой фазе будет непрерывно уменьшаться.

Так как диффузионное сопротивление твердого слоя АВ' значительно больше, чем жидкости, то концентрация вещества В на внешней границе АВ' практически равна его концентрации в жидкости $(B + AB')_{ж}$ и, следовательно, также будет непрерывно уменьшаться по мере протекания процесса.

Концентрация компонента В на внутренней границе слоя АВ' равна или близка нулю, поскольку скорость химической реакции несоизмеримо больше скорости диффузии. Все это дает основание записать для данного случая следующее кинетическое уравнение [38]:

$$\frac{d\eta}{dt} = kcS,$$

где η — степень превращения тугоплавкого компонента; t — время; k — эффективная константа скорости реакции; c — концентрация вещества В на внешней поверхности слоя АВ'; S — площадь межфазной поверхности АВ'/А, которая меняется по ходу процесса согласно уравнению сокращающейся поверхности [12, 38]

$$S = k'(1 - \eta)^{2/3}.$$

В случае стехиометрической смеси в жидкой фазе концентрация компонента В

$$c = k''(1 - \eta).$$

Поскольку скорость диффузии и всего процесса в целом изменяется в данном случае соответственно изменению c и площади сечения потока диффузии, то в итоге получаем для стехиометрической смеси следующее

дифференциальное кинетическое уравнение:

$$\frac{d\eta}{dt} = k(T) (1 - \eta)^{5/3}$$

или в более общем виде для любого состава смеси и трех различных геометрий слоя первичных продуктов («фронта реакции»), формирующегося на частицах тугоплавкого компонента:

$$\frac{d\eta}{dt} = k(T) (1 - \mu\eta) (1 - \eta)^{1 - \frac{1}{n}},$$

где μ — коэффициент состава смеси, равный отношению коэффициента при V в стехиометрическом уравнении реакции к молярному коэффициенту при этом компоненте в данной смеси ($\mu\eta < 1$); $n = 1, 2, 3$ в зависимости от того, одно-, двух- или же трехмерный фронт реакции перемещается внутрь тугоплавкой частицы.

Существенно, что вывод данного макрокинетического уравнения основан на экспериментальных результатах непосредственного исследования развития процесса взаимодействия на объектах, имеющих характерные размеры частиц в реакционных смесях, на необходимость чего неоднократно обращалось внимание [2, 3], а не формально — кинетическим путем.

Необходимо также отметить, что выведенное уравнение не дает сильного торможения скорости реакции. Поэтому наблюдающиеся в некоторых СВС-системах широкие зоны [1, 39], по-видимому, в большинстве случаев обусловлены не кинетикой реагирования в ведущей зоне, а особенностями пост-процессов в зонах догорания и структурообразования, или же обусловлены неодинаковостью размеров частиц в порошках и неравномерностью распределения компонентов в смесях, что теоретически рассматривалось в свое время в работах [9, 40].

В заключение отметим, что приведенные здесь результаты и развитые на их основе представления стали возможными благодаря визуализации процесса взаимодействия на уровне частиц, которую предоставляет электронно-микроскопическая методика, а также благодаря использованию рентгенофазового анализа на дифрактометре синхротронного излучения, позволяющему следить за динамикой фазовых превращений в волне горения. Несомненно, что и в дальнейшем использование этих двух методов сулит получение новых данных о механизме и кинетике реакций в СВС-процессах.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Мержанов.— В кн.: Физическая химия. Современные проблемы/Под ред. Я. М. Колотыркина. М.: Химия, 1983.
2. В. В. Александров. Изв. СО АН СССР. Серия хим. наук, 1977, 3, 59.
3. В. В. Александров.— В кн.: Дисперсные порошки и материалы на их основе. Киев, 1982.
4. В. В. Болдырев. Изв. СО АН СССР. Серия хим. наук, 1976, 2, 108.
5. В. В. Болдырев. Изв. СО АН СССР. Серия хим. наук, 1977, 3, 48.
6. В. В. Александров, В. В. Болдырев. Изв. СО АН СССР. Серия хим. наук, 1974, 4, 59.
7. А. Г. Мержанов. ФГВ, 1973, 9, 1, 4.
8. А. Г. Мержанов. Вестн. АН СССР, 1979, 8, 10.
9. В. И. Хайкин.— В кн.: Процессы горения в химической технологии и металлургии/Иод ред. А. Г. Мержанова. Черноголовка, 1975.
10. А. П. Алдушин, А. Г. Мержанов, Б. И. Хайкин. Докл. АН СССР, 1972, 204, 5, 1139.
11. А. П. Алдушин, Т. М. Мартемьянова и др. ФГВ, 1972, 8, 2, 202.
12. П. П. Будников, А. М. Гинстлинг. Реакции в смесях твердых веществ. М.: Стройиздат, 1971.
13. Химия твердого состояния/Под ред. В. Гарнера. М.: ИЛ, 1961.
14. К. Хауффе. Реакции в твердых телах и на их поверхности. Т. 1, М.: ИЛ, 1962.
15. Там же. Т. 2. 1963.
16. Окисление металлов/Под ред. Ж. Бенара. Т. 1. М.: Металлургия, 1968.
17. R. E. Carter. J. Chem. Phys., 1961, 34, 2010.
18. А. К. Локенбах, Н. А. Запорина и др. ФГВ, 1985, 21, 1, 73.
19. V. V. Aleksandrov, V. V. Boldyrev e. a. J. Thermal Analysis, 1978, 13, 2, 205.

20. Ю. С. Найбороденко, В. И. Игин и др. Изв. вузов. Физика, 1973, 11, 34.
 21. О. П. Коробейничев. Усп. химии, 1980, XIX, 6, 945.
 22. М. А. Корчагин, В. В. Александров, В. А. Неронов. Изв. СО АН СССР. Серия хим. наук, 1979, 6, 104.
 23. М. А. Корчагин. Канд. дис. Новосибирск, ИХТТИМС СО АН СССР, 1982.
 24. М. А. Корчагин, С. Н. Гусенко и др.— В кн.: Химическая физика процессов горения и взрыва. Горение конденсированных и гетерогенных систем. Черноголовка, 1980.
 25. В. В. Болдырев, В. В. Александров и др. Докл. АН СССР, 1981, 259, 5, 1127.
 26. N. A. Mesentsev, M. A. Sheromov, V. V. Smirnykh e. a. Experimental station for the study of the dynamics of structural changes using synchrotron radiation. Preprint INP 83—156. Novosibirsk, 1984.
 27. С. Е. Вару, Г. И. Провиз, Г. А. Савинов и др. Однокоординатный детектор для быстрой многокадровой съемки рентгенограмм. Препринт ИЯФ СО АН СССР, 70—90, 1977.
 28. В. М. Шкиро, И. П. Боровинская. ФГВ, 1976, 12, 6, 945.
 29. М. А. Корчагин, В. А. Подергин.— В кн.: Диффузия, сорбция и фазовые превращения в процессах восстановления металлов. М.: Наука, 1981.
 30. М. А. Корчагин, В. В. Александров. ФГВ, 1981, 17, 1, 72.
 31. В. В. Александров, М. А. Корчагин, Б. П. Толочко и др. ФГВ, 1983, 19, 4, 65.
 32. А. П. Савицкий, Л. С. Марцунова, Н. Н. Бурцев и др. Изв. АН СССР. Металлы, 1985, 2, 191.
 33. В. З. Бугаков. Диффузия в металлах и сплавах.— М.—Л.: Гостехиздат, 1949.
 34. Л. К. Савицкая, А. П. Савицкий.— В кн.: Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Нальчик: Кабардино-Балкарское кн. изд-во, 1965.
 35. А. П. Савицкий, Н. Н. Бурцев и др.— В кн.: Адгезия расплава и пайка материалов. Вып. 10. Киев: Наук. думка, 1982.
 36. Ю. Б. Болховитянов, Ю. Д. Ваулин и др. Поверхность. Физика, химия, механика, 1985, 9, 47.
 37. Г. С. Книжник. Поверхность. Физика, химия, механика, 1984, 4, 121.
 38. А. М. Гинстлинг. ЖПХ, 1952, XXV, 7, 718.
 39. А. А. Зенин, А. Г. Мержанов, Г. А. Нерсисян. Докл. АН СССР 1989, 250, 4, 880.
 40. А. П. Алдушин, Б. И. Хайкин, К. Г. Шкадинский. ФГВ, 1976, 12, 6, 819.
-