

## БЫСТРОПРОТЕКАЮЩИЕ ТВЕРДОФАЗНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

УДК 541.124-16

© В. В. Гусаров

На основе анализа физико-химических свойств реагентов и продуктов взаимодействия выявлены условия быстрого протекания твердофазных химических реакций. Сравнение полученных результатов с экспериментальными данными показало справедливость сделанных теоретических обобщений.

Твердофазными принято называть реакции, в которых как реагенты, так и продукты являются твердыми веществами. Место подобных процессов среди химических превращений иллюстрируется схемой, изображенной на рис. 1. Спецификой твердофазных процессов является слабая транспортная подвижность составляющих системы и, следовательно, как правило, малая скорость химических реакций. Обычно продолжительность твердофазной химической реакции, протекающей до конца, составляет от нескольких часов до десятков, а в некоторых случаях и сотен часов при температурах, близких или превышающих температуру Таммана  $T_T \sim 2/3T_m$  ( $T_m$  — температура плавления, К) [1]. Вместе с тем существуют случаи, когда твердофазная реакция заканчивается за много меньший промежуток времени: от долей секунды до нескольких десятков минут. Такие реакции будем называть быстропротекающими твердофазными химическими реакциями.

Повышение скорости реакции связано с уменьшением времени релаксации трансформационных и транспортных процессов на всех этапах химического взаимодействия. Время релаксации этих процессов, в свою очередь, зависит от величин соответствующих движущих сил, подвижностей элементарных составляющих, длины транспортных путей и сложности трансформационного процесса. По последнему признаку твердофазные превращения были классифицированы на быстро- и медленнопротекающие Бюргером [2]. Учитывая результаты указанной работы и сочетая их с анализом скоростей транспортных процессов на различных этапах взаимодействия, можно выделить типы исходных состояний реагентов, которые позволяют протекать твердофазным химическим реакциям с наибольшей скоростью.

В общем случае в ходе твердофазного химического взаимодействия в гетерогенных системах выделяются три основных этапа: 1) транспорт реагентов в зону реакции и увеличение площади их контакта, 2) образование и 3) рост зародышей новой фазы. Отметим, что скорость первого этапа, как показано в работах [3–7], в значительной степени определяет скорость всей твердофазной химической реакции в дисперсной системе. Перечисленные три этапа являются генетически последовательными, но неоднородность исходного состояния системы приводит к их пространственно-временному перекрытию, что делает возможным реализацию эффектов самозамедления или самоускорения химической реакции благодаря организации соответствующих обратных связей между ними.

Классифицируя композиции по времени релаксации транспортных процессов, выделим характерные средние расстояния между частицами реагентов, разграничивающие процессы на принципиально отличающиеся друг от друга по механизму и скорости массопереноса. Первую группу образуют исходные системы со средними

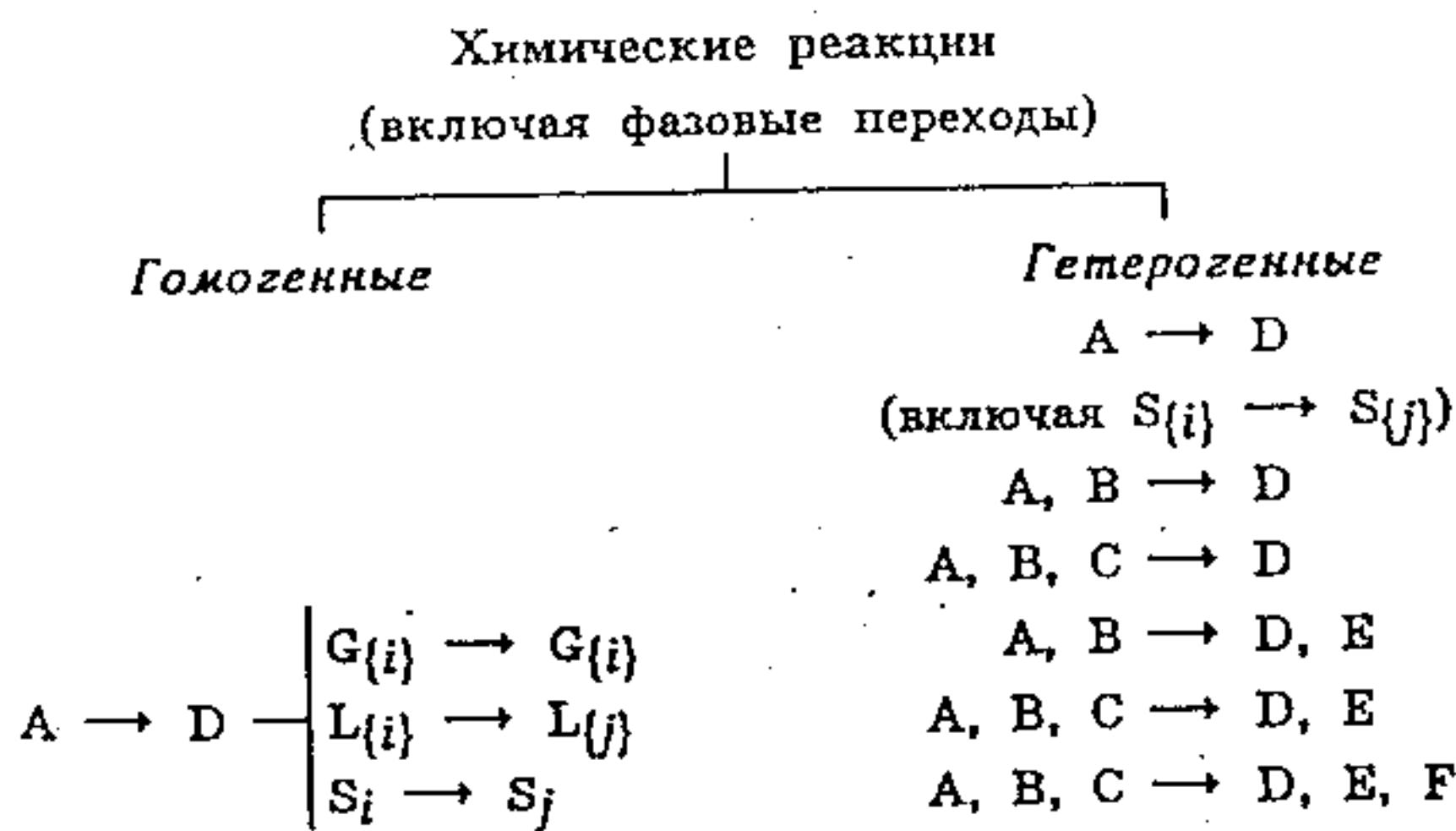


Рис. 1. Классификация химических превращений по агрегатному состоянию реагентов (A, B, C) и продуктов (D, E, F). Выделен класс твердофазных процессов. Обозначения: A, B, C, D, E, F = G(газ), L(жидкость) или S(твердое); нижний индекс, например i, у символа агрегатного состояния указывает на то, что данным агрегатным состоянием обладает i-й компонент; индекс, заключенный в фигурные скобки, показывает, что мы имеем дело с соответствующим множеством компонентов, состоящим более чем из одного члена.

С.-Петербургский государственный технологический институт  
Поступило в Редакцию 9 июня 1997 г.

расстояниями между частицами реагентов  $d$ , сравнимыми с соответствующими межатомными расстояниями в продукте  $R_{A-B}$ , т. е. удовлетворяющие соотношению (1).

$$d \approx R_{A-B} \quad (1)$$

В таких композициях практически отсутствует процесс транспорта компонентов на начальном этапе эволюции системы, но это еще не означает, что химическая реакция будет протекать в них всегда с высокой скоростью. В случаях, когда нет структурной близости исходной композиции с продуктом реакции, процесс зародышеобразования может оказаться настолько медленным, что система релаксирует к одному или одновременно нескольким промежуточным состояниям. В такой системе могут образовываться метастабильные состояния, в частности стеклообразные или кристаллические фазы, имеющие тот же химический состав, что и целевой продукт, но другую кристаллическую структуру, а также фазы исходных реагентов и (или) фазы, обладающие составом, отличным от состава целевого продукта (см., например, [8,9]).

Реализация того или иного пути развития системы зависит от присутствия в ней соответствующих зародышеобразующих центров. Отметим, что в перечисленных вариантах развития, кроме случая образования фаз, имеющих химический состав, идентичный химическому составу продукта, теряется преимущество, которым обладала исходная композиция, так как средние расстояния между частицами реагентов увеличиваются, соотношение (1) перестает выполняться и для образования продукта потребуется протекание транспортных процессов. Аналогичная ситуация может сложиться и при образовании фаз с химической формулой, отвечающей конечному продукту, но с другой структурой, если данные фазы будут превращаться в конечный продукт, через промежуточные соединения, обладающие составом, отличным от состава получаемого вещества.

Таким образом, возможность быстрого протекания твердофазной химической реакции в исходной композиции с атомарным уровнем смешения реагентов определяется структурной близостью исходной композиции и целевого продукта. При этом саму химическую реакцию в подобных системах можно рассматривать как фазовый переход. Согласно классификации Бюргера, он будет протекать быстро, если для этого не потребуется изменения типа химических связей, реконструктивных превращений в первой и второй координационных сферах и

(или) протекания процессов упорядочения (разупорядочения) путем взаимозамещения атомов. В противном случае для быстрого протекания процесса в систему должны быть внесены соответствующие зародышеобразующие центры.

Системы с атомарным (молекулярным) уровнем смешения реагентов получают обычно методами совместного осаждения реагентов из жидких растворов или газовых смесей, закалкой расплавов, по криохимической технологии и др. При этом часто в рамках перечисленных способов оказывается трудно управлять структурой образующейся композиции [8,10]. Указанная проблема приводит к тому, что в определенных случаях бывает выгоднее пожертвовать пространственной близостью реагентов, т. е. малым временем релаксации транспортных процессов в пользу создания композиций с развитой сетью зародышеобразующих центров и, следовательно, обладающих высокой скоростью образования зародышей. В этом случае исходная композиция представляет собой гетерогенную систему, в которой один или несколько реагентов имеют структуру, близкую к структуре продукта, т. е. являются зародышеобразующими центрами. Несмотря на то что в подобных системах транспорт компонентов начинает значительно влиять на ход твердофазного взаимодействия, существуют случаи, когда время релаксации транспортных процессов в гетерофазных композициях невелико. К таким композициям относятся системы со средними расстояниями между центрами частиц реагентов, сопоставимыми с толщиной двумерной неавтономной фазы  $h_{2n}$ , т. е. удовлетворяющие соотношению (2).

$$d \approx h_{2n} \quad (2)$$

Подобные системы выделим во вторую группу. В работах [6,11] было показано, что все процессы в твердофазных системах, лимитируемые транспортом компонентов, инициируются только по достижении определенной критической температуры, равной температуре плавления двумерных неавтономных фаз [6].

$$T_{m2n} = \gamma \cdot T_{m(e)} \quad (3)$$

Здесь  $T_{m(e)}$  — температура плавления автономной фазы (температура эвтектики в случае многофазных систем);  $\gamma$  — параметр, имеющий близкие значения для соединений одного типа (табл. 1). В связи с этим в гетерофазных системах, в которых выполнено условие (2) при температурах  $T > T_{m2n}$ , массоперенос реагентов будет осуществляться главным образом по жидким

лица 1

экспериментальные и расчетные значения параметра  $\gamma$  [формула (3)] для некоторых оксидов<sup>а</sup>

Вещество	$\gamma_{расч}$	$\gamma_{эксп}$
H <sub>2</sub> O	0.68	0.66 [12]
BO <sub>1.5</sub>	0.78	0.74 [6]
AlO <sub>1.5</sub>	0.65±0.15	0.69 [6]
SiO <sub>2</sub>	0.75±0.05	0.70 [6]
FeO <sub>1.5</sub>	0.54	0.62 [6]

Примечание. а) Значения рассчитаны в предположении  $\Delta S_{m vib} \gg \Delta S_{m conf}$ , где  $\Delta S_{m vib} (conf)$  — колебательная (конфигурационная) составляющая энтропии плавления.

двумерным неавтономным фазам. Транспорт реагентов в подобных системах в общем случае происходит по двум механизмам: 1) течение жидких двумерных неавтономных фаз на основе более легкоплавких реагентов —  $i$  ( $T > T_{m2n(i)}$ ) по поверхности относительно тугоплавких реагентов —  $j$  ( $T_{m2n(j)} > T$ ), 2) массоперенос реагентов по жидким двумерным неавтономным фазам.

Время релаксации первого процесса, как показано в работе [13], может быть оценено на основании выражения (4).

$$\tau_T = k \cdot \varphi_{j-i} \mu_{2n(i)} \cdot h_{2n(i)} / f \quad (4)$$

Здесь  $\varphi_{j-i} = (S_{уд(j)} - S_{конт(j-i)}) / S_{конт(j-i)}$ ;  $S_{уд(j)}$  — удельная поверхность  $j$ -го (относительно тугоплавкого) реагента;  $S_{конт(j-i)}$  — средняя поверхность контакта частиц  $j$ -го и  $i$ -го реагентов;  $\mu_{2n(i)}$  — динамическая вязкость двумерной неавтономной фазы на основе  $i$ -го компонента;  $f$  — сила, вызывающая течение жидкой двумерной неавтономной фазы по поверхности  $j$ -го компонента, величина которой определяется разностью поверхностных энергий  $j$ -го и  $i$ -го реагентов ( $\Delta\sigma_{(j-i)}$ );  $k$  — некоторая константа, близкая к единице.

Анализ значений времени релаксации  $\tau_T$ , полученных в условиях, когда варьируемыми параметрами являются  $\mu_{2n(i)}$  и  $f$  (табл. 2), показывает, что для систем, в которых удовлетворяется условие  $\epsilon_{j-i} = \lg(\Psi_{j-i}) \leq 1$ , где  $\Psi_{j-i} = \mu_{2n(i)} \cdot h_{2n(i)} / (f \cdot 1c)$ , контактный фактор  $\varphi_{j-i}$  будет слабо сказываться на общей скорости твердофазной реакции, так как максимальное значение времени релаксации процесса транспорта реагентов в зону реакции при этом не превышает 2—3 мин, т. е. существенно меньше времени протекания

Таблица 2

Время растекания ( $\tau_T$ ) жидкой двумерной неавтономной фазы на основе компонента  $A_j$  по поверхности компонента  $A_i$

Система $A_j-A_i$	Значения параметров <sup>а</sup>		$\tau_T$ , с	
	$\varphi_{j-i}$	$\epsilon_{j-i}$	расчет	эксперимент <sup>б</sup>
BeO-FeO <sub>1.5</sub>	22	0.9	$1.8 \cdot 10^2$	$2 \cdot 10^2$
BeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -FeO <sub>1.5</sub>	25	0.8	$1.4 \cdot 10^2$	$1.5 \cdot 10^2$
MgO-FeO <sub>1.5</sub>	23	0.9	$1.8 \cdot 10^2$	$1 \cdot 10^3$
MgO-MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	12	3.1	$1.5 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^4$
AlO <sub>1.5</sub> -FeO <sub>1.5</sub>	23	1.6	$0.9 \cdot 10^3$	$1.5 \cdot 10^3$
AlO <sub>1.5</sub> -TiO <sub>2</sub>	22	1.5	$0.7 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^3$
SiO <sub>2</sub> -FeO <sub>1.5</sub>	80	7.5	$2.6 \cdot 10^9$	$4.5 \cdot 10^4$

Примечание. а) Исходные данные для расчета параметров взяты из работ [6,14]. б) Экспериментальные данные работ [14-16].

твердофазной химической реакции (табл. 3). В противном случае быстрого протекания твердофазной реакции можно ожидать только в исходных композициях с минимальными значениями параметра  $\varphi_{j-i}$ , т. е. с максимальным уровнем пространственного сопряжения реагентов ( $\alpha_{j-i} = 1 - \varphi_{j-i}$ ). Отметим, что указанное сравнение проведено для температур, близких к температуре плавления двумерной неавтономной фазы, когда значение  $h_{2n(i)}$  слабо изменяется с варьированием температуры, оставаясь для всех систем приблизительно на одном уровне:  $h_{2n(i)} \sim 1-10$  нм [6,19,20].

Время релаксации процесса массопереноса реагентов по жидким двумерным неавтономным фазам зависит от значения  $d$  и эффективной скорости диффузии реагентов в жидкой двумерной неавтономной фазе ( $D_{\bullet\phi}$ ) [уравнение (5)].

$$\tau_d \sim d^2 / D_{\bullet\phi} \quad (5)$$

В случаях, когда синтез ведется при температурах  $T \sim T_{m2n}$  и, следовательно, в системах с  $d \sim 1-10$  нм, рассматриваемым процессом даже для достаточно вязких двумерных неавтономных фаз (с малыми значениями  $D_{\bullet\phi}$ ) можно пренебречь в силу относительной малости величины  $\tau_d$ . При высоких значениях гомологической температуры  $t = T/T_m = 0.95-1$  значение  $h_{2n}$  и, следовательно, значения  $d$  резко возрастают (рис. 2), что приводит к увеличению времени релаксации  $\tau_d$ . Процесс массопереноса реагентов через жидкую двумерную неавтономную фазу в этом случае может стать лимитирующим

Таблица 3

Влияние предистории исходной композиции на скорость твердофазных химических реакций на примере систем  $\text{AlO}_{1.5}\text{-MeO}_n$  ( $\text{Me} = \text{Be, Si, Ti}$ )<sup>a</sup>

Система	Способ получения исходной композиции	Расстояния между центрами частиц реагентов ( $d$ ), нм	Время релаксации процесса синтеза при $T \approx T_{m2n}$ , с
$\text{AlO}_{1.5}\text{-SiO}_2$	Контролируемый гидролиз растворов алкоголятов металлов	$\sim N \cdot 10^{-1}$	$\sim 10^2$
$\text{AlO}_{1.5}\text{-TiO}_2$	То же	$\sim N \cdot 10^{-1}$	$\sim 10^2$
$\gamma\text{-AlO}_{1.5}\text{-SiO}_2$	Молекулярное наслаивание кремниоксидного компонента	$\sim N \cdot 10^0$	$\sim 10^2$
$\gamma\text{-AlO}_{1.5}\text{-TiO}_2$	Молекулярное наслаивание титаноксидного компонента	$\sim N \cdot 10^0$	$\sim 10^2$
$\alpha\text{-AlO}_{1.5}\text{-BeO}$	Механическое смешение компонентов	$> 10^4$	$\sim 10^3$
$\alpha\text{-AlO}_{1.5}\text{-SiO}_2$	То же	$> 10^4$	$\sim 10^5$
$\gamma\text{-AlO}_{1.5}\text{-SiO}_2$	•	$> 10^3$	$\sim 10^4$
$\alpha\text{-AlO}_{1.5}\text{-TiO}_2$	•	$> 10^3$	$\sim 10^5$
$\gamma\text{-AlO}_{1.5}\text{-TiO}_2$	•	$> 10^3$	$\sim 10^4$

Примечание. а) Используются данные работ [3,4,9,16-18];  $N$  — некоторое число из интервала (1, 10).

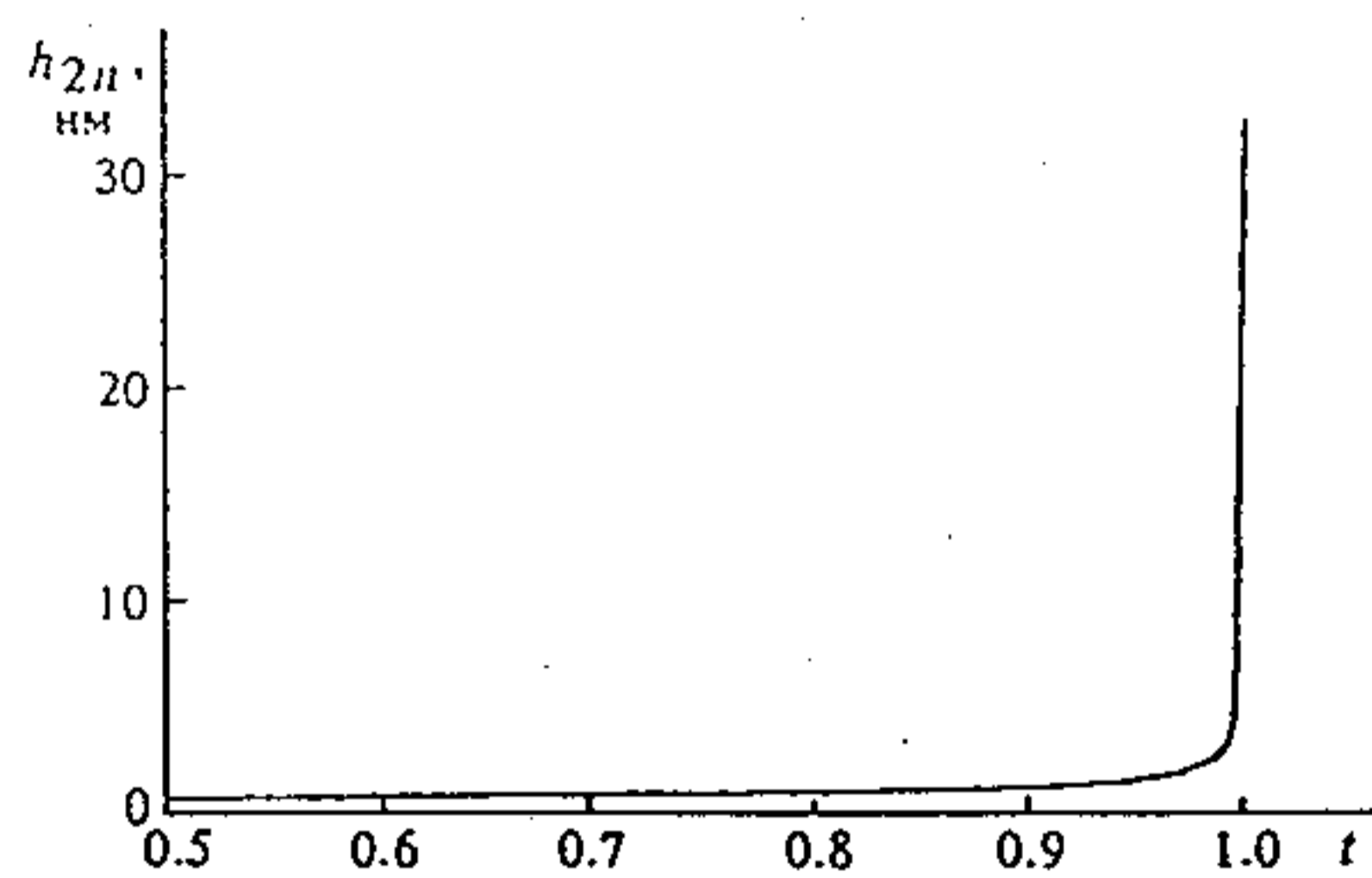


Рис. 2. Зависимость толщины двумерной неавтономной фазы  $h_{2n}$  от гомологической температуры  $t = T/T_m$ . Расчет осуществлен по формуле, предложенной в работе [20]; для значения  $t_{m2n} = T_{m2n}/T_m = 0.65$ .

скорость твердофазной реакции, и малые значения  $D_{эф}$  приведут к существенному замедлению химического взаимодействия. Повысить скорость химической реакции в данной ситуации можно только путем понижения вязкости (увеличения  $D_{эф}$ ) двумерной неавтономной фазы, например введением малых добавок соответствующих соединений.

Композиции, удовлетворяющие условию (2), в общем случае могут состоять из телесных областей автономных фаз, имеющих разную форму — нитеобразную, пластинчатую, изометрическую, но технологически реализуемыми вариантами в настоящее время являются системы, состоящие из частиц одного реагента любой формы, покрытых слоем другого реагента, или смеси изометрических частиц, однородно распределенных в

пространстве. В последнем случае практически невозможно достичь высоких степеней пространственного сопряжения реагентов. Поэтому такие композиции обеспечат высокую скорость химической реакции только при значениях  $\epsilon_{j-i} \ll 1$ .

К третьей группе отнесем исходные композиции, в которых средние расстояния между центрами частиц реагентов удовлетворяют соотношению (6).

$$d \gg h_{2n} \quad (6)$$

При температурах синтеза, близких к температуре плавления двумерных неавтономных фаз, соотношение (6), как следует из работы [20], выполняется для значений  $d$  порядка 0.1 мкм и выше. Твердофазные реакции в подобных композициях связаны с перемещением компонентов на значительные расстояния. Вместе с тем, если в реакционной системе организуется путь быстрого массопереноса, скорость химической реакции и в данной группе систем может оказаться достаточно высокой. Так как коэффициенты диффузии в твердых фазах приблизительно на четыре порядка меньше коэффициентов диффузии в жидких двумерных неавтономных фазах [21], то быстрого транспорта реагентов в зону реакции можно ожидать в случае поддержания в системе высоких значений объемной доли двумерных неавтономных фаз. Отметим, что высокая скорость массопереноса реагентов по жидким двумерным неавтономным фазам определяется не только относительно большими значениями коэффициентов диффузии и, следо-

ло, быстрым диффузионным переносом, кооперативным движением (течением) двумерной неавтономной фазы под действием силы, связанной с разницей в значениях поверхностных энергий реагентов и с наличием градиента химического потенциала вдоль поверхности частиц [22].

Быстрый транспорт реагентов может быть также осуществлен через газовую фазу при высокой летучести твердофазных компонентов. Условие высокой скорости реакции в данном случае аналогично предыдущему — в ходе реакции должна поддерживаться высокая удельная поверхность реагентов и продукта (минимальные значения параметра  $\chi$ ). Так как химические реакции последнего типа, строго говоря, не относятся к чисто твердофазным (рис. 1), то они не анализируются в данной работе.

Механизм, обеспечивающий увеличение и поддержание в ходе твердофазной реакции высоких значений объемной доли двумерных неавтономных фаз, был описан в работах [3,4]. Указанный механизм реализуется при твердофазном взаимодействии реагентов, если выполняется ряд условий: 1) значения времени релаксации процесса переноса компонентов по двумерным неавтономным фазам и времени зародышеобразования малы и сопоставимы по величине, 2) скорости роста зародышей и зерен исходных компонентов много меньше, чем скорость зародышеобразования. В этом случае объемные доли двумерных неавтономных фаз  $V_{2n}$  и фазы продукта  $V_a$  возрастают со временем экспоненциально [уравнения (7, 8)] [3].

$$V_a = V_{2n}(0) \cdot k_1^{-1} \cdot \exp[E/(RT)] \cdot (\exp\{k \cdot k_1 \times \exp[-(W + E)/(RT)] \cdot \tau\} - 1) \quad (7)$$

$$V_{2n} = V_{2n}(0) \cdot \exp\{k \cdot k_1 \cdot \exp[-(W + E)/(RT)] \cdot \tau\} \quad (8)$$

Здесь  $W$  — работа образования зародыша;  $E$  — энергия активации перехода компонентов из автономной фазы в двумерную неавтономную фазу;  $k, k_1$  — некоторые слабо изменяющиеся со временем коэффициенты;  $V_{2n}(0)$  — объемная доля двумерных неавтономных фаз в исходной композиции;  $T$  — температура,  $K$ ;  $\tau$  — время;  $R$  — универсальная газовая постоянная. Такой характер увеличения объемных долей продукта и двумерных неавтономных фаз в системе объясняется тем, что процессы зародышеобразования и транспорта реагентов связаны между собой положительной обратной связью. Образование зародышей в условиях, когда скоростью их роста можно пренебречь, увеличивает долю жидких двумерных неавтономных фаз в системе

при  $T > T_{m2n}$  и, следовательно, облегчает транспорт реагентов в зону реакции. Повышение скорости транспортных процессов способствует росту числа образующихся зародышей, так как увеличивает площадь контакта реагентов. Продолжаясь по описанному циклу, процесс протекает лавинообразно до исчерпания реагентов, увеличения длины транспортного пути до предельных для реализации данного механизма значений или срастания частиц продукта с образованием разделяющего реагенты слоя.

Подобные механизмы самоускорения гетерогенных химических реакций были предложены недавно для описания процессов азотирования жидкого алюминия или галлия сухим аммиаком [23] и гидрирования некоторых интерметаллических соединений в системе La—Ni—Cu [24]. Таким образом, предложенный в работах [3,4] механизм самоускорения твердофазных химических реакций вследствие увеличения доли двумерных неавтономных фаз, а значит и поверхности контакта реагентов, применим для более широкого круга гетерогенных реакций. Отметим, что аналогичный вышеприведенным процесс самоускорения, по-видимому, впервые наблюдал Морган в 1916 г., изучая разложение муравьиной кислоты в присутствии серной кислоты при 40°C (сведения цитируются по работе [25]). Указанная реакция приводила к лавинообразному вспениванию раствора (экспоненциальному увеличению доли двумерных неавтономных фаз), так как в пене разложение муравьиной кислоты происходило быстрее, чем в объемной (автономной) фазе.

Перечисленные выше возможности быстрого протекания твердофазных химических реакций в композициях с различными значениями параметра  $d$  подтверждаются многочисленными экспериментальными данными, некоторые из которых, наглядно иллюстрирующие эффективность описанного подхода к выбору способов повышения скорости твердофазных процессов, приведены в табл. 3.

Отметим, что в данной работе не анализировались методы увеличения скорости реакции, связанные с различного рода интенсивными энергетическими воздействиями на систему, например, лазерного излучения, потоков нейтронов, электронов высоких энергий,  $\gamma$ -лучей, взрывных волн и т. п., механизм влияния которых на твердофазные реакции подробно рассматривается в работах [26—31], а также активирование реакций при так называемом безгазовом горении (самораспространяющемся высокотемпературном синтезе [32]).

Высокие скорости твердофазных химических реакций в системах, рассмотренных в работе, достигались соответствующей подготовкой исходной композиции и выбором температурного режима синтеза. Отметим, что определяющим условием высокоскоростного протекания твердофазной химической реакции во всех проанализированных случаях является переход двумерной неавтономной фазы в жидкоподобное состояние. Таким образом, несмотря на то что рассмотренные химические реакции в соответствии с классификацией, приведенной на рис. 1, являются твердофазными, их в определенной степени можно рассматривать и как жидкофазные процессы. Заметим, что подобная ситуация характерна для любых твердофазных процессов, связанных с массопереносом: они активируются и начинают протекать с заметной скоростью только по достижении определенной критической температуры, значения которой совпадают со значениями температуры плавления двумерной неавтономной фазы.

#### Список литературы

- [1] Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978. 360 с.
- [2] Buerger M.J. // Fortschr. Miner. 1961. Bd 39. S. 9-24.
- [3] Гусаров В.В., Суворов С.А. // ЖПХ. 1987. Т. 60. № 9. С. 1953-1956.
- [4] Гусаров В.В., Суворов С.А. // ЖОХ. 1988. Т. 58. Вып. 4. С. 932-934.
- [5] Gusarov V.V., Malkov A.A., Malygin A.A., Suvorov S.A. // Intern. Conf. Metall. Coat. and Films. San Diego, 1994. P. 21.
- [6] Гусаров В.В. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. СПб, 1996. 44 с.
- [7] Shimiza A., Hao Y.-J. // J. Am. Ceram. Soc. 1997. Vol. 30. N 3. P. 557-568.
- [8] Kay B.D., Assink R.A. // J. Non-Cryst. Solids. 1988. Vol. 104. N 1. P. 112-122.
- [9] Feltz A., Schmidt F. // J. Eur. Ceram. Soc. 1990. Vol. 6. P. 107-110.
- [10] Jaymes I., Dony A. // J. Appl. Ceram. Soc. 1992. Vol. 75. N 11. P. 3154-3156.
- [11] Гусаров В.В., Суворов С.А. Деп. ОНИИИТЭХим. Черкассы, 1988. № 787-ХП.
- [12] Барер С.С., Каливидзе В.И., Курзаев А.Б., Соболев В.В., Чураев Н.В. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 235. Вып. 3. С. 601-603.
- [13] Гусаров В.В. // Тезисы докладов Всероссийского совещания «Наука и технология силикатных материалов в современных условиях рыночной экономики». М., 1995. С. 86.
- [14] Гусаров В.В., Малков А.А., Малыгин А.А., Суворов С.А. // ЖПХ. 1994. Т. 67. № 6. С. 935-941.
- [15] Гусаров В.В., Малков А.А., Малыгин А.А., Суворов С.А. // Неорг. матер. 1995. Т. 31. № 3. С. 346-350.
- [16] Смирнова Ж.Н., Гусаров В.В., Малков А.А., Фирсанова Т.В., Малыгин А.А., Суворов С.А. // ЖОХ. 1995. Т. 65. Вып. 2. С. 199-204.
- [17] Гусаров В.В., Малков А.А., Малыгин А.А., Суворов С.А. // ЖОХ. 1994. Т. 64. Вып. 4. С. 554-557.
- [18] Huling J.S., Messing G.L. // J. Am. Ceram. Soc. 1989. Vol. 72. N 9. P. 1725-1729.
- [19] Dash J.G. // Contemp. Phys. 1989. Vol. 30. N 2. P. 89-100.
- [20] Гусаров В.В., Суворов С.А. // ЖПХ. 1993. Т. 66. № 7. С. 1529-1534.
- [21] Каур И., Густ В. Диффузия по границам зерен и фаз. М.: Машиностроение, 1991. 448 с.
- [22] Дерягин Б., Сидоренков Г., Зубашенко Е., Киселева Е. // Колл. ж. 1947. Т. 9. № 5. С. 335-347.
- [23] Греков Ф.Ф. // ЖПХ. 1994. Т. 67. № 2. С. 230-234.
- [24] Семенов К.Н., Яковлева Н.А., Бурнашева В.В. // ЖОХ. 1994. Т. 64. Вып. 4. С. 529-534.
- [25] Третьяков Ю.Д., Олейников Н.Н., Гудилин Е.А., Ветегел А.А., Баранов А.Н. // Неорг. матер. 1994. Т. 30. № 3. С. 291-305.
- [26] Хайнике Г. Трибохимия. М.: Мир, 1987. 584 с.
- [27] Бугаенко Л.Т., Кузьмин М.Г., Полак Л.С. Химия высоких энергий. М.: Химия, 1988. 368 с.
- [28] Hortle Y., Kipp M.E. // J. Appl. Phys. 1988. Vol. 63. N 12. P. 5718-5727.
- [29] Кардашов Г.А. Физические методы интенсификации процессов химической технологии. М.: Химия, 1990. 208 с.
- [30] Болдырев В.В., Воронин А.П., Ляхов Н.З., Канимов Б.К. // ЖВХО. 1990. Т. 35. Вып. 5. С. 540-545.
- [31] Бацанов С.С., Гаврилкин С.М., Маркис Ф.Д., Мейерс М.А. // ЖНХ. 1997. Т. 42. № 1. С. 110-117.
- [32] Мержанов А.Г. Физическая химия. Современные проблемы. М.: Химия, 1983. С. 6-45.