

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ИНСТИТУТ СТРУКТУРНОЙ МАКРОКИНЕТИКИ И ПРОБЛЕМ
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

На правах рукописи

БУСУРИН Сергей Михайлович

**САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ
СИНТЕЗ ФЕРРИТОВ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ**

Специальность 01.04.17 – химическая физика,
в том числе физика горения и взрыва

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Черноголовка – 2007

Работа выполнена в Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской Академии Наук

Научные руководители: доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник
Морозов Юрий Георгиевич

доктор химических наук, старший научный сотрудник
Кузнецов Максим Валерьевич

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор
Трофимов Владимир Сергеевич

кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник
Ованесян Николай Саркисович

Ведущая организация: Московский государственный институт стали и сплавов (Технологический университет)

Защита состоится «__» _____ 2007 г. в _____ на заседании диссертационного совета Д 002.092.01. при Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН по адресу:
142432, Московская область, г. Черноголовка, ул. Институтская, 8, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН

Автореферат разослан «__» _____ 2007 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета
к.ф.-м.н.

Гордополова И.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Интенсивное развитие современного приборостроения способствует поиску новых материалов с заданными свойствами, а также улучшению свойств уже существующих. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), благодаря простоте аппаратного оформления, высокой производительности, небольшой энергоемкости, возможности проводить процесс взаимодействия компонентов реагирующей смеси при высоких температурах (труднодостижимых в других методах) представляется перспективным для модифицирования свойств материалов на стадии синтеза. Этого можно добиться как путем изменения химического состава шихты, так и посредством внешних воздействий на процесс синтеза. Причем особый интерес представляет воздействие физических полей электромагнитной природы, а именно – бесконтактного электрического поля.

В настоящее время с помощью метода СВС возможно получать широкий спектр неорганических материалов, в том числе функциональных оксидов. К ним относятся ферриты (соединения на основе оксидов железа), которые нашли широкое применение в микроэлектронике, как альтернатива ферромагнитным металлам и сплавам. СВС позволяет исключить самую энергоемкую и продолжительную стадию первичной ферритизации при производстве ферритовых порошков.

Ферромагнитные материалы на основе шпинельного феррита марганца $MnFe_2O_4$ обладают комплексом свойств, позволяющих использовать их в аппаратуре связи, теле- и радиовещания. Феррит $BaFe_{12}O_{19}$ – это перспективный магнито жесткий материал, на основе которого изготавливаются постоянные магниты, которые применяются в микродвигателях и устройствах записи информации.

Изучение механизма взаимодействия и влияния электрического поля на различные стадии СВС этих материалов позволит выявить особенности процессов, протекающих в волне горения при их синтезе. Зная характер изменения параметров, можно использовать электрическое поле для управления этими процессами.

Цель работы. Основными целями и задачами работы являлись:

- изучение влияния постоянного бесконтактного электрического поля на процессы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза ферритов;
- исследование физико-химических стадий процессов СВС феррита марганца и гексаферрита бария в многокомпонентных системах и определение характера их изменения под действием приложенного поля;
- исследование механизма взаимодействия компонентов в ферритообразующих системах в волне горения под действием поля с целью оптимизации их состава;
- изучение влияния электрического поля, приложенного в процессе СВС ферритообразующих систем, на свойства получаемых материалов;
- проведение экспериментов по моделированию физико-химических процессов, протекающих в стационарной волне горения в электрическом поле с участием реакционных компонентов изучаемых систем.

Научная новизна.

- Впервые осуществлен самораспространяющийся высокотемпературный синтез ферритов в электрическом поле и изучен характер изменения параметров горения в зависимости от величины и направления приложенного поля;

- Впервые обнаружено изменение в фазовом составе продуктов синтеза феррита марганца и гексаферрита бария, под действием приложенного электрического поля;

- Впервые продемонстрирована возможность модификации свойств синтезируемых материалов с помощью воздействия бесконтактного электрического поля, приложенного к реагирующей системе в процессе СВС

- Впервые исследовано влияние электрического поля на процесс термического разложения перхлората натрия, используемого в качестве дополнительного внутриреакционного твердого окислителя при СВС ферритов.

Практическая ценность. Диссертационная работа представляет практическую ценность для разработки новых технологических процессов СВС с использованием полей электромагнитной природы. В работе созданы научные основы разработки новых методов получения функциональных неорганических материалов с заданными свойствами.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались на десяти научных конференциях: VIII Всероссийском совещании по высокотемпературной химии силикатов и оксидов (19-21 ноября 2002 г., Санкт-Петербург); VII международном симпозиуме по самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу (6-9 июля 2003 г., Краков, Польша); I, II и III Всероссийских школах-семинарах по структурной макрокинетике для молодых ученых (24-26 ноября 2003 г., 24-26 ноября 2004 г., 23-25 ноября 2005 г., Черногоровка) (дипломы II и III степени); XIII Симпозиуме по горению и взрыву (7-11 февраля 2005 г., Черногоровка); I Всероссийской школе-конференции Молодые ученые – Новой России. Фундаментальные исследования в области химии и инновационная деятельность (26-29 сентября 2005 г., Иваново); V Международной научной конференции “Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах” (28 июля – 4 августа 2006 г., Томск); VIII Конференции Югославского материаловедческого сообщества YUCOMAT (4-8 сентября 2006 г., Герцег Нови, Черногория); Молодежной конференции по материаловедению Junior-EUROMAT (4-8 сентября 2006 г., Лозанна, Швейцария). По результатам выполненных исследований автору присужден почетный диплом Фонда содействия отечественной науке в номинации «Лучшие аспиранты РАН» (2007).

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в виде 10 статей в научных отечественных и зарубежных журналах, 1 статьи в сборнике трудов конференции и 9 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка цитируемой литературы. Общий объем работы составляет 186 страниц машинописного текста, включая 49 рисунков и 8 таблиц. Список литературы содержит 184 наименования.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации и выбора объектов исследований, дана краткая характеристика проблемы.

Первая глава содержит аналитический обзор публикаций, соответствующих теме диссертации. В обзоре описаны структура и основные свойства магнитомягкого феррита марганца и магнитожесткого гексаферрита бария, а также проводится критический анализ методов получения ферритов известных к настоящему времени. Приводится краткая характеристика метода СВС и основных работ, посвященных синтезу некоторых ферритов с использованием этого метода. Во второй части обзора рассматриваются работы, относящиеся к электрическим воздействиям на процессы СВС различных материалов (Электро-тепловой взрыв, Field-activated combustion synthesis). Отмечено, что к настоящему времени проводились исследования, в основном с использованием контактных способов приложения электрического поля в процессах гетерогенного горения конденсированных систем. Подобные способы не позволяют отделить тривиальное джоулево тепловыделение от других физико-химических факторов воздействия приложенного электрического поля на процессы СВС. Кроме того, отмечается недостаточная изученность роли электрического поля в процессах формирования свойств синтезируемых материалов, особенно таких практически важных функциональных оксидов, как, например, ферриты. Основываясь на выводах проведенного обзора публикаций, формулируются цели и задачи исследования.

Вторая глава представляет собой методическую часть работы, в которой описаны экспериментальные установки, методики анализа синтезированных образцов ферритов, а также проведен анализ и подбор исходных реагентов и составлены схемы синтеза ферритов. Для изучения общности эффектов, обусловленных воздействием электрического поля, приложенного в процессе синтеза ферритов, объектами исследований были выбраны материалы, относящиеся к классу магнитомягких ($MnFe_2O_4$) и магнитожестких ($BaFe_{12}O_{19}$) ферритов.

Особенностью рассматриваемых в работе реакционных систем, является то, что в качестве дополнительного окислителя использовался не баллонный газообразный кислород, который обычно применяется при синтезе ферритов методом СВС, а внутриреакционный кислород, который выделяется при разложении сверхстехиометрического твердого окислителя перхлората натрия $NaClO_4$, а также других кислородсодержащих реагентов (MnO_2 , BaO_2). Использование данного соединения в качестве твердого окислителя оправданно, так как $NaClO_4$ содержит значительное количество кислорода (52.2 масс.%) и имеет довольно низкую температуру разложения (803 К). Кроме того, продуктом разложения перхлората натрия при температурах исследуемых процессов является $NaCl$, который не участвует в основной реакции и может оставаться в продукте синтеза в виде примеси, легко вымываемой водой или органическим растворителем при последующей обработке.

Синтез ферритов проводился из соответствующих компонентов по следующим реакционным схемам:





Кроме того, для изучения процессов фазообразования в ферритовых системах и влияния электрического поля на фазовый состав и структуру продукта горения были изучены модельные двухкомпонентные системы:



Все эксперименты проводились с использованием шихты насыпной плотности, приготовленной сухим смешиванием исходных компонентов (со средним размером частиц от 1.4 до 20 мкм) в планетарной мельнице. Навеска массой примерно 12 г размещалась в кварцевой лодочке размерами 50x30x15 мм³. Горение во всех случаях инициировалось обычной спичкой и проходило на воздухе. Температура и скорость горения измерялись по стандартной методике с помощью хромель-алюмелевых термопар (диаметром 0.2 мм), сигнал от которых записывался двухкоординатным потенциометром типа endim 622.01. Максимальная температура горения T_c определялась по соответствующему отклику на термограмме с точностью 15 К. В связи с заметной деформацией образцов в процессе СВС в работе рассмотрение было ограничено одномерным случаем и использовалось понятие формальной скорости горения U . Эта скорость определялась путем измерения интервала времени между максимальными сигналами термопар, расположенных на определенном расстоянии друг от друга. Термопары вводились в образец сверху непосредственно перед синтезом, на глубину примерно 5 мм. Точность определения скорости горения зависела от точности установки расстояния между термопарами и составляла не менее 1% (относительная) и 5% (абсолютная) в области значений 0.5-5 мм/с. Эксперименты в электрическом поле проводились с помощью регулируемого источника высокого напряжения (до 11 кВ), который подключался к двум медным пластинам размерами 150x150 мм², между которыми находился образец, что обеспечивало в процессе СВС напряженность внешнего электрического поля E до 220 кВ/м. За «положительное» поле принимался случай, когда фронт волны горения двигался к пластине с положительным потенциалом.

Модельные эксперименты по изучению процесса разложения твердого окислителя NaClO_4 в электрическом поле проводились в специально созданной установке, которая представляла собой два отсека (каждый диаметром 20 мм) трубчатой вертикальной печи с единым нагревателем из канталовой проволоки и помещалась между двумя медными пластинами, на которые подавалось высокое напряжение. В соответствующие отсеки заранее нагретой до 1020 К печи одновременно вводились тигли (диаметром 18x24 мм) с перхлоратом натрия и реперным веществом NaCl . При этом в порошок на глубину примерно 3 мм уже были помещены хромель-алюмелевые термопары. Полученные термограммы, проходили компьютерную обработку с помощью программы OriginPro 7.0.

Анализ шихтовых составов и продуктов синтеза проводился с помощью стандартных приборов и методик. Рентгенофазовый анализ (РФА) выполнялся на дифрактометре ДРОН-3М (CoK_α или CuK_α), результаты которого обрабатывались с помощью компьютерной программы Crystallographica Search-Match v.3.0.0.0 с использованием базы данных Power Diffraction File PCPDFWIN

v.2.02 (PDF2). Микроструктурные исследования и элементный анализ выполнялись на сканирующем электронном микроскопе LEO 1450 CARL ZEISS с приставкой для энергодисперсионного анализа INCA ENERGY 300 OXFORD INSTRUMENTS. Магнитные характеристики измерялись с помощью вибрационного магнетометра M4500 фирмы EG&G PARC в магнитном поле с напряженностью до 1.3 МА/м. Термогравиметрические (ТГ) и дифференциально-термические (ДТА) исследования проводились на установке TAG24S24 фирмы SETARAM в режиме постоянного нагрева (охлаждения) со скоростью 10 К/мин до температуры 1273 К, на воздухе.

Третья глава посвящена изучению влияния постоянного электрического поля на СВС феррита марганца. В данной главе также представлены результаты предварительных экспериментов, на основании которых осуществлялся выбор оптимальной системы для изучения процессов горения в электрическом поле. Было установлено, что наиболее подходящей являлась система с невысокой скоростью горения и температурами достаточными для наиболее полного превращения ($\sim 100\%$ MnFe_2O_4). На рис. 1 представлена зависимость максимальной температуры и скорости горения от содержания твердого окислителя в исследуемых системах. Из рисунка видно, что значение максимальной температуры горения сначала растет с увеличением массовой доли перхлората в шихте, а затем выходит на насыщение. При этих концентрациях перхлората, достигалось наиболее полное и быстрое взаимодействие твердого окислителя (NaClO_4) и горючего (Fe). Формальная скорость горения также росла, однако, при низких концентрациях NaClO_4 это изменение было несущественно. При содержании перхлората в шихте свыше 6 масс.% наблюдался резкий рост скорости горения (от 0.7 до 5.2 мм/с) из-за интенсификации окислительного процесса, вызванного значительным увеличением количества кислорода, участвующего в реакции.

РФА продуктов СВС показал выход фазы $\text{MnFe}_2\text{O}_4 \approx 100\%$ для систем, содержащих 35 масс.% Fe и > 6 масс.% NaClO_4 . Однако наиболее подходящей оказалась модельная система с содержанием перхлората 6 масс.% ($x=0.12$), поскольку в этом случае скорость горения при взаимодействии компонентов невелика и в продукте остается меньшее количество NaCl. Приложение электрического поля приводило к заметному изменению параметров горения такой системы (рис. 2). На графике представлены усредненные значения параметров горе-

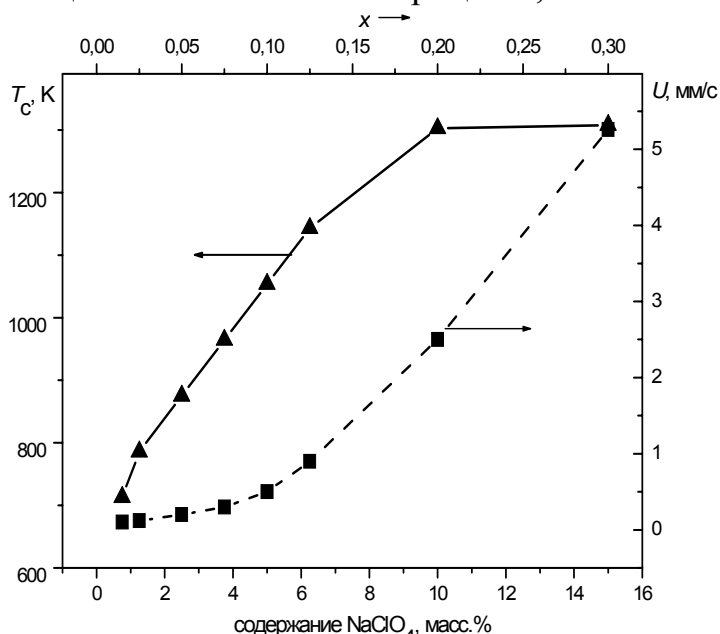


Рис.1 Зависимость T_c и U от содержания перхлората в шихте (масс.%) при синтезе феррита марганца, в соответствии с реакционной схемой (1)

ния, полученные по результатам обработки данных 5 экспериментов для каждой экспериментальной точки. При положительных значениях электрического поля наблюдается некоторая корреляция в поведении скорости и максимальной температуры горения. Скорость горения в «отрицательных» полях снижается на 18% до минимального значения при $E = -220$ кВ/м. В «положительном» поле наблюдается некоторая корреляция в поведении U и T_c . При значениях $E = -190$ кВ/м и $E = 82-190$ кВ/м T_c достигает максимума (увеличение на 15%).

На рис. 3 представлены температурные профили горения системы (1) с минимальным содержанием перхлората 6 масс.% ($x=0.05$). Поэтому ее скорость горения довольно низка (рис.1). Это позволяет изучить стадийность взаимодействия в волне горения. В отсутствие электрического поля на термограмме наблюдается характерный изгиб при температуре $T_1 = 720$ К. При приложении электрического поля напряженностью 63 кВ/м наблюдалось существенное замедление процесса при температурах выше T_1 , в то время как при горении системы в отрицательном поле изгиба не наблюдается. Как показали ТГ/ДТА-эксперименты, при температуре T_1 происходит фазовый переход $MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3$.

На рис. 4 показаны дифрактограммы продуктов горения модельной системы (3). Основной фазой в продуктах горения этой системы являлось непрореагировавшее железо Fe, а также присутствует некоторое количество Fe_3O_4 . При горении в электрическом поле Fe_3O_4 становилось основной фазой продукта, кроме того, существенно увеличивалось содержание оксида Mn_2O_3 и фазы метастабильного твердого раствора $(Mn-Fe)_3O_4$, что свидетельствовало о начале зарождения ферритовой фазы. В таблице 1 представлены результаты РФА (+ - фаза присутствует в незначительном количестве) продуктов горения системы (3) при разных временах смешивания τ при горении, как в отсутствие электри-

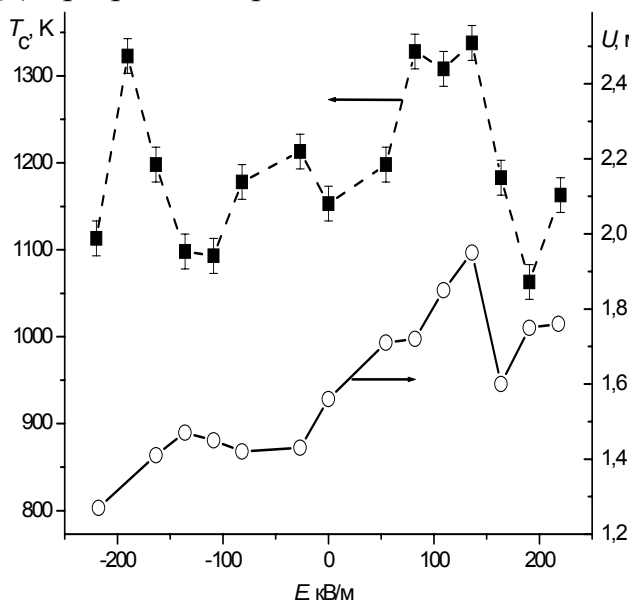


Рис.2 Зависимости T_c и U от величины электрического поля, приложенного в процессе СВС к системе $MnO_2 + 0.5Fe_2O_3 + Fe + 0.12NaClO_4$

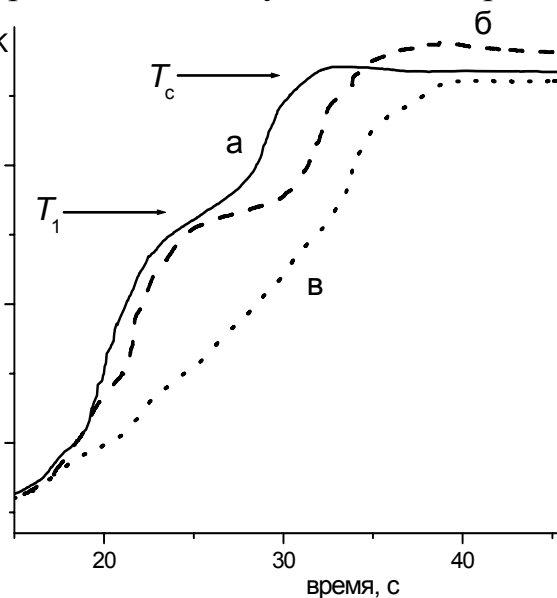


Рис.3 Температурные профили горения системы $MnO_2 + 0.5Fe_2O_3 + Fe + 0.05NaClO_4$ в поле напряженностью, кВ/м: а – 0, б – +63; в – -63

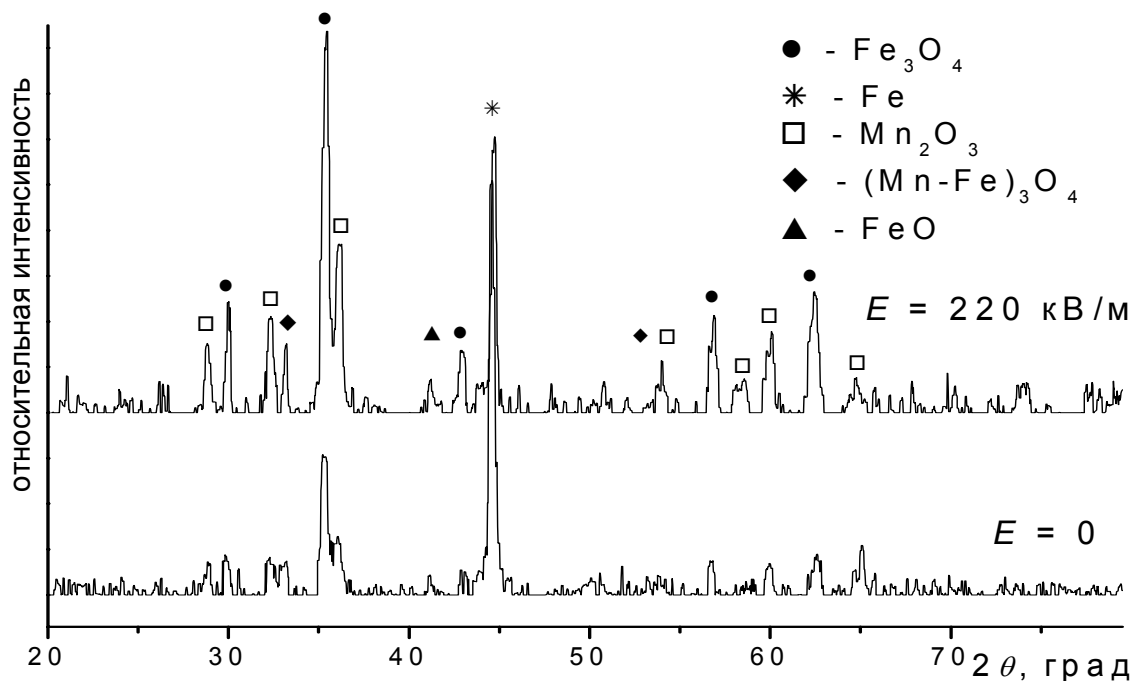


Рис.4 Диффрактограммы продуктов горения системы MnO_2+2Fe (3), полученных без приложения поля и в поле 220 кВ/м

ческого поля, так и в поле 220 кВ/м. При $\tau = 1200$ с характер изменения фазового состава отличался от $\tau = 600$ с и $\tau = 300$ с: под действием электрического поля содержание металлического железа в продуктах горения увеличивалось.

Таблица 1 Фазовый состав продуктов СВС в системе MnO_2+2Fe (3)

Условия синтеза	Время смешивания τ , с	T_c , К	Фазы, присутствующие в продуктах синтеза, %				
			Fe_3O_4	Fe	Mn_2O_3	$(Mn-Fe)_3O_4$	FeO
$E = 0$	300	790	27	63	10	+	+
	600	785	27	53	20	+	+
	1200	820	38	35	15	3	9
$E = 220$ кВ/м	300	820	45	26	22	4	3
	600	845	41	28	21	3	9
	1200	845	33	46	15	+	5

Наблюдаемые изменения фазового состава можно связать, основываясь на литературных данных, с влиянием внешнего электростатического поля на фазообразование оксидов при высокотемпературном окислении металлов и с изменениями под действием поля в кинетике восстановления оксидов переходных металлов.

Удельная намагниченность насыщения σ_s и коэрцитивная сила H_c являются основными магнитными характеристиками ферритов. На рис. 5 представлены зависимости магнитных характеристик $MnFe_2O_4$ – продукта СВС от величины напряженности электрического поля, приложенного в процессе синтеза вместе с соответствующей зависимостью максимальной температуры горения системы (1) с $x=0.12$. В «отрицательных» полях наблюдался некоторая корреляция кривых T_c и σ_s , тогда как для коэрцитивной силы подобный эффект имеет место

только при «положительном» поле. Это можно объяснить образованием микро количеств немагнитной фазы.

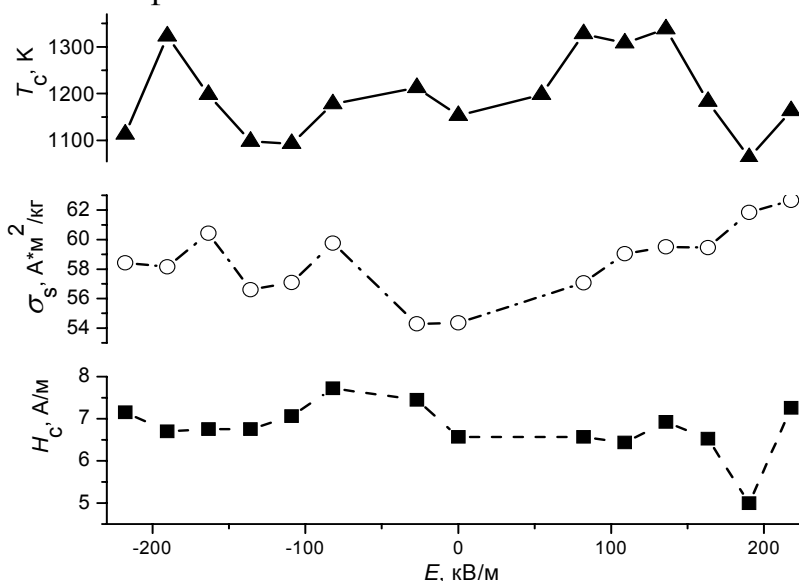


Рис.5 Магнитные характеристики продуктов СВС системы $MnO_2 + 0.5Fe_2O_3 + Fe + 0.12NaClO_4$ в зависимости от напряженности электрического поля, приложенного в процессе синтеза

В четвертой главе изучался процесс СВС гексаферрита бария в электрическом поле. Вначале рассматривалось влияние поля на процесс горения в модельной системе $BaO_2 + 2Fe$ (4), которая соответствует реакции образования феррита $BaFe_2O_4$. Горение этой системы проходит в устойчивом режиме с температурой $T_c = 1080$ К и довольно высокой формальной скоростью $U = 8$ мм/с. На рис. 6 представлены дифрактограммы продуктов, синтезированных по схеме (4) без приложения поля и в поле напряженностью $E = 220$ кВ/м. При синтезе в «нулевом» поле основной фазой продукта являлась фаза $BaFeO_{3-y}$. Кроме того, в образцах, синтезированных без приложения поля, присутствовала фаза метал-

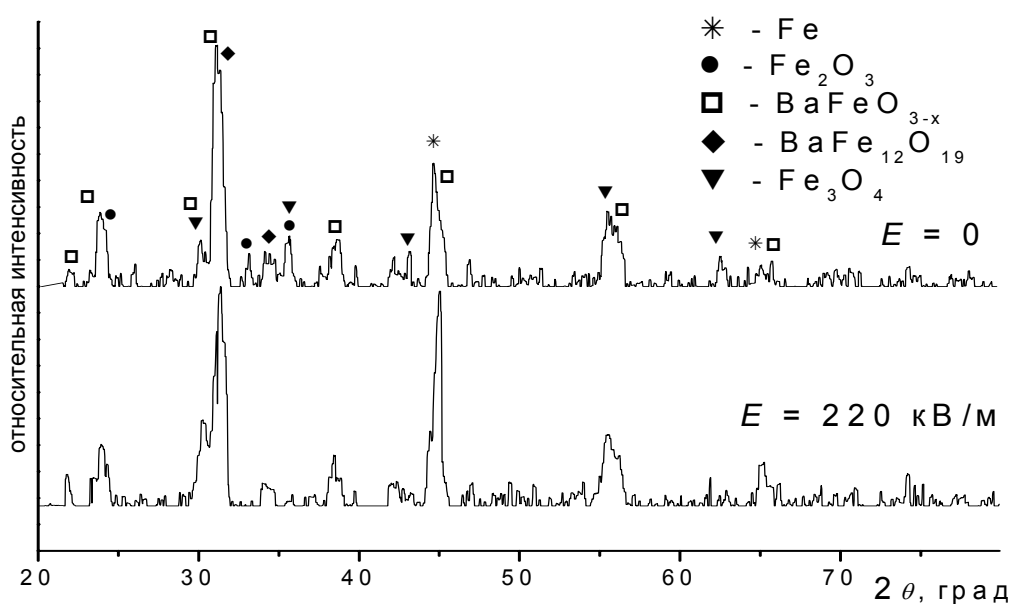


Рис.6 Дифрактограммы продуктов горения системы $BaO_2 + 2Fe$ (4), полученных без приложения поля и в поле 220 кВ/м

лического железа, а также оксиды Fe_2O_3 , Fe_3O_4 и небольшое количество гексаферритной фазы. После приложения электрического поля 220 кВ/м в процессе синтеза количество фаз BaFeO_{3-y} существенно увеличивалось, фазы оксидов железа практически исчезали, а содержание Fe становилось минимальным, как и в случае СВС в модельной системе (3).

Анализ совокупности литературных данных, результатов ТГ-ДТА экспериментов и экспериментов по СВС позволяет утверждать, что разложение пероксида бария проходит через стадию образования жидкой фазы, согласно диаграмме состояния по реакции $\text{BaO}_2 \rightarrow [\text{BaO}_2 + \text{BaO}]_{\text{расплав}} \rightarrow \text{BaO}$. По мере нагрева расплав BaO_2 теряет кислород с образованием твердых частиц BaO , а при достижении расплавом температуры разложения пероксида, фазовый переход происходил скачкообразно.

Микроструктура продуктов горения в электрическом поле также претерпела значительные изменения (рис. 7). Заметно, что доля жидкой фазы при синтезе под действием электрического поля (рис. 7в, г) увеличивалась. Причем микроструктура, как и следовало ожидать, существенно различалась в зависимости от расположения пробы: в приповерхностных областях или в объеме продукта. На рисунке 7 д, е показаны микрофотографии верхних слоев продукта синтезированного под действием поля, пористость которых выше по сравнению с нижними.

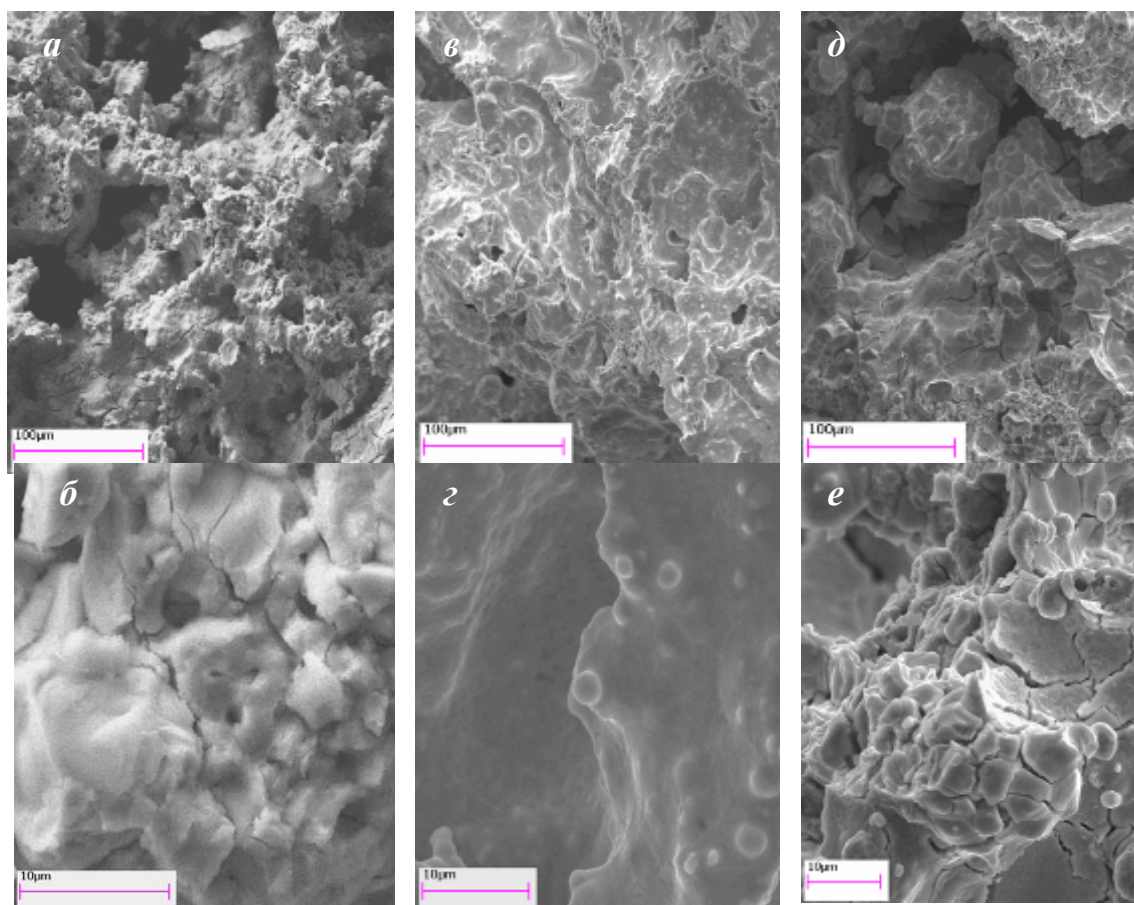


Рис. 7 Микрофотографии продуктов горения в системе $\text{BaO}_2 + 2\text{Fe}$ (5): а, б – без приложения поля; в, г – в поле 220 кВ/м (нижняя часть образца); д, е – в поле 220 кВ/м (верхняя часть образца)

Как видно, приложение электрического поля в процессе СВС модельной системы (4) вызывало существенные изменения в структуре и фазовом составе продукта. Подобных эффектов следовало ожидать и в рабочей системе $\text{BaO}_2 + 2.4\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4.8\text{Fe} + \text{NaClO}_4$ (2). На рис. 8 представлены дифрактограммы продуктов реакции (2), синтезированных при различных значениях напряженности электрического поля при «положительной» полярности. При малых значениях

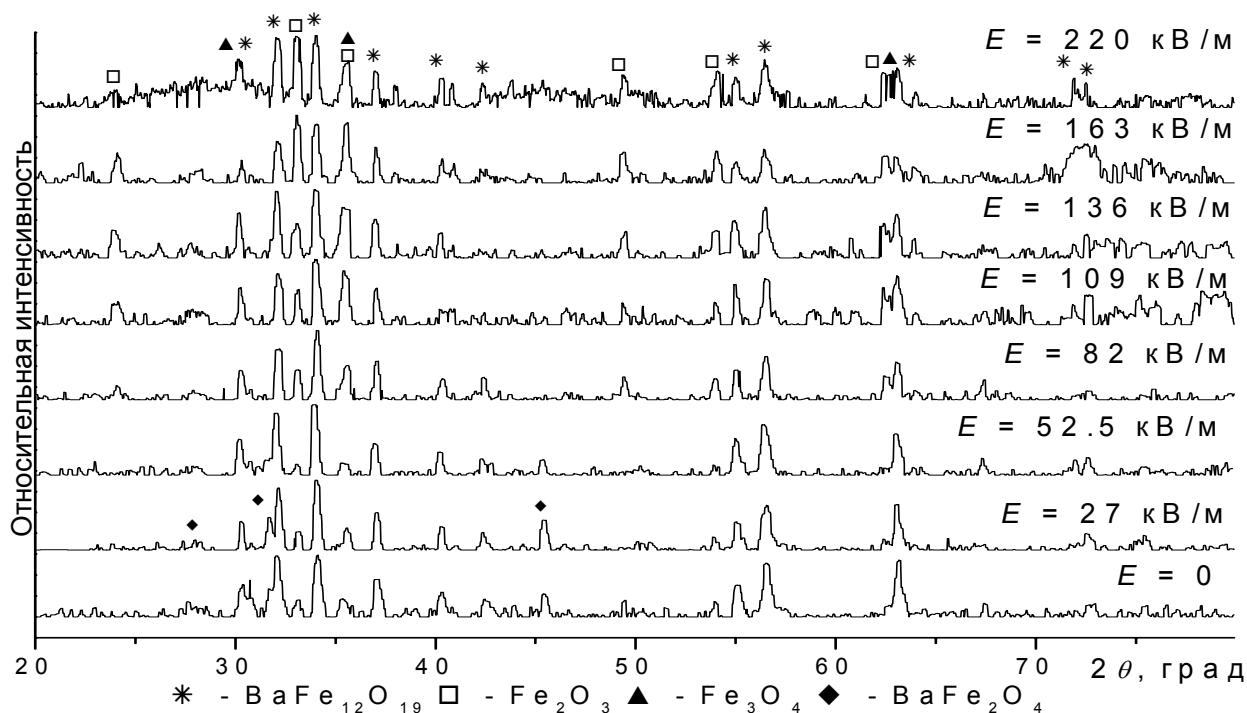


Рис.8 Дифрактограммы продуктов СВС в системе (2) при различных значениях напряженности поля, приложенного в процессе синтеза

(до $E = 109$ кВ/м) напряженности электрического поля основной фазой в продуктах горения являлся $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, в то время как при приложении более сильных полей интенсивности линий оксида железа Fe_2O_3 увеличивались, что говорит о большом количестве промежуточных фаз и нестабильности состава продукта. Также присутствовала фаза Fe_3O_4 (PDF2 3-863), содержание которой возрастает при увеличении напряженности поля. При значениях напряженности поля 27 и 52.5 кВ/м (также как и в отсутствие поля) в продукте наблюдается некоторое количество NaCl . Однако при больших значениях напряженности поля данная фаза уже не обнаруживалась. Это может быть связано с тем, что под действием сильных полей большее количество частиц NaCl выносилось из зоны реакции с газовым потоком. Следует отметить, что практически во всех синтезированных образцах обнаружены следы сопутствующей фазы BaFe_2O_4 .

Основываясь на приведенных результатах исследований и на справочных данных процесс фазообразования в волне горения можно представить в следующем виде:





Образующийся в соответствии с реакцией (5) оксид бария вступал во взаимодействие с исходным Fe_2O_3 , в результате чего в соответствии с реакцией (6) формировался феррит бария. В то же время происходило окисление металлического железа кислородом, выделившимся в реакциях (5) и (7). Причем окисление происходило довольно быстро, так как в данной системе количество исходного Fe_2O_3 довольно велико и жидкая фаза расходовалась в реакции (6) довольно быстро. Кроме того, в данной схеме для образования BaFe_2O_4 не требовался дополнительный кислород.

Микроструктура продуктов синтеза системы (2) представлена на рис. 9. Продукт представлял собой крупные (до 100 мкм) агломераты округлой формы, состоявшие в основном из ограниченных частиц (≈ 10 мкм), которые образованы мелкими кристаллитами правильной формы. После приложения поля микроструктура продуктов горения претерпевала значительные изменения – в ней преобладали частицы двух типов – игольчатые (рис. 9 б) и, спеченные между собой округлые частицы (рис. 9 в). По данным рентгено-спектрального анализа состав игольчатых частиц соответствует $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, а для областей обедненных барием – BaFe_2O_4 . Состав округлых частиц отвечал по химическому анализу оксидам железа Fe_2O_3 и Fe_3O_4 .

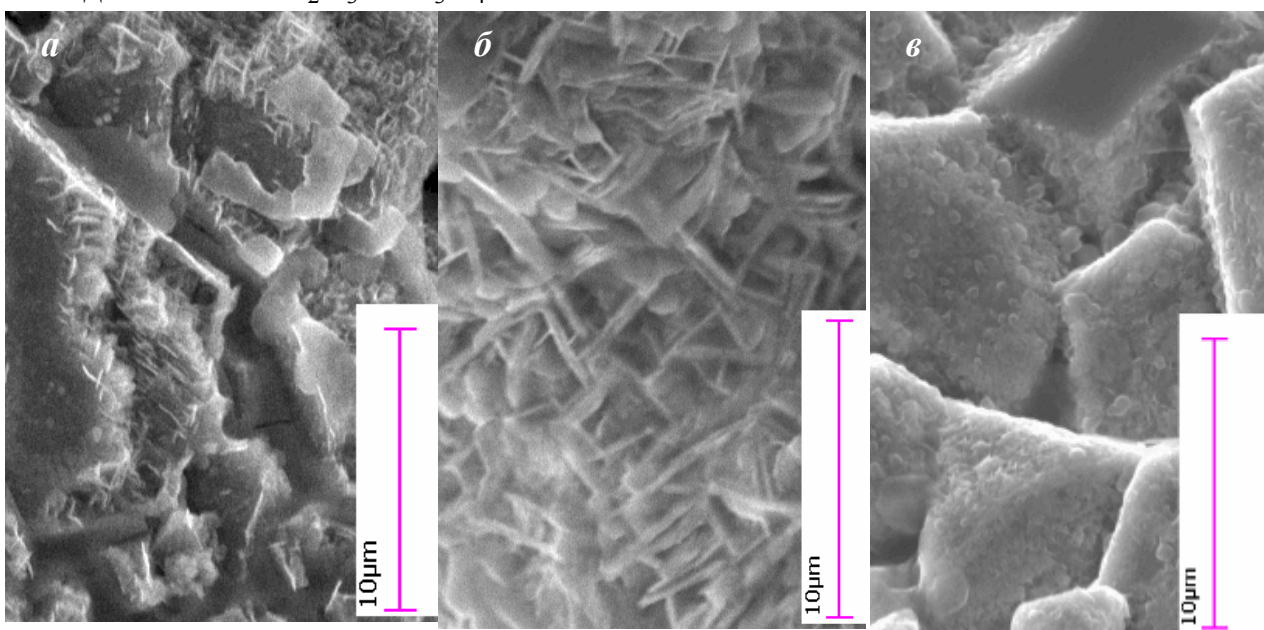


Рис.9 Микроструктура продуктов горения системы $\text{BaO}_2 + 2.4\text{Fe} + 4.8\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{NaClO}_4$ (2) без приложения поля (а); в электрическом поле 190 кВ/м – частицы $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (б) и частицы оксидов железа (в)

При синтезе в электрическом поле температура и скорость горения, также как и в случае СВС феррита марганца, для системы (2) изменялись в зависимости от величины напряженности поля E (рис. 10). При этом скорость горения в «отрицательных» полях коррелировала с температурой горения, в то время как для «положительных» значений приложенного поля наблюдался обратный эффект: при увеличении температуры, скорость горения уменьшалась, а при понижении – увеличивалась.

Известно, что свойства ферритов существенно зависят от их фазового состава и микроструктуры. На рис. 11 представлены значения основных магнитных характеристик продуктов горения (коэрцитивной силы H_c и максимальной удельной намагниченности σ_s) в зависимости от фазового состава продуктов горения и, как следствие, от величины приложенного поля. Видно, что значение удельной намагниченности насыщения коррелирует с содержанием в продуктах реакции основной гексаферритной фазы $BaFe_{12}O_{19}$. В тоже время известно, что коэрцитивная сила является весьма структурно чувствительной характеристикой.

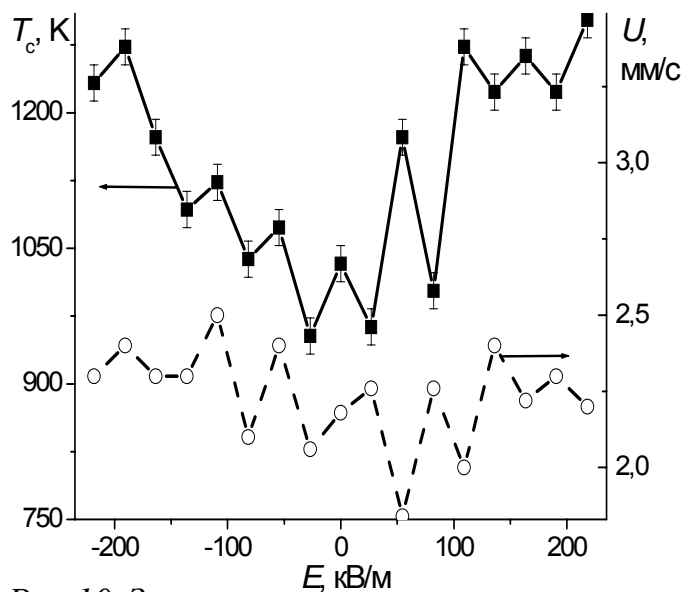


Рис.10 Зависимость параметров горения системы $BaO_2 + 2.4Fe + 4.8Fe_2O_3 + NaClO_4$ (2) от напряженности приложенного электрического поля

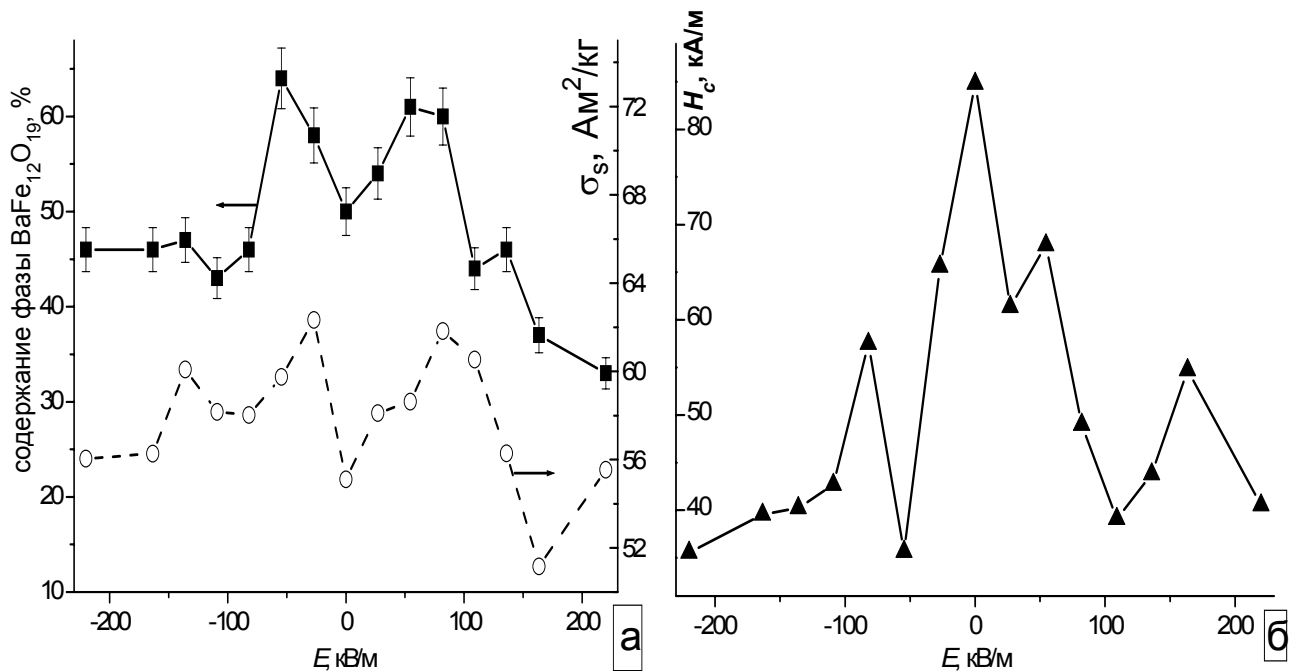


Рис.11 Содержание фазы $BaFe_{12}O_{19}$ и намагниченность насыщения (а), коэрцитивная сила (б) продуктов горения системы $BaO_2 + 2.4Fe + 4.8Fe_2O_3 + NaClO_4$ (2) в зависимости от величины приложенного поля

Игольчатая форма частиц будет обеспечивать повышенную ориентационную способность магнитного порошка гексаферрита бария при его использовании, например, в качестве материала запоминающей среды магнитных носителей информации, в особенности с перпендикулярным намагничиванием.

В пятой главе рассматриваются физико-химические аспекты влияния постоянного электрического поля на СВС ферритовых систем. Как видно из проведенных в третьей и четвертой главах исследований, СВС ферритовых систем

отличается довольно сложным механизмом, который включает в себя такие стадии как: плавление части исходных реагентов (BaO_2 и NaClO_4), окисление металлического порошка (Fe), разложение конденсированных окислителей (BaO_2 и NaClO_4), твердофазное взаимодействие между компонентами (BaO , Mn_2O_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4), кристаллизация и перекристаллизация продуктов (MnFe_2O_4 , BaFe_2O_4 , $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$). Из литературных источников известно, что электрическое поле может оказывать воздействие на некоторых из этих стадий по отдельности. В связи с этим, в данной главе рассматриваются возможные механизмы влияния поля с учетом волнового режима распространения гетерогенного горения в условиях СВС.

В первую очередь был изучен процесс термического разложения перхлората натрия. Экспериментальные результаты, полученные при исследовании этого процесса в электрическом поле, были разделены на две группы в соответствии со значением приложенного поля. В «малых» полях (до 83 кВ/м) при увеличении напряженности поля отмечался последовательный сдвиг максимума тепловыделения по времени в сторону увеличения, а в «больших» полях - только общий сдвиг относительно «нулевого» поля, а последовательного временного сдвига при увеличении значения напряженности поля не наблюдалось. Кривые разложения перхлората в «малых» полях представлены на рис. 12. Хорошо заметно существенное различие кинетики разложения в этих интервалах значений напряженности электрического поля. С помощью компьютерной обработки экспериментальных кривых была вычислена площадь под соответствующими пиками, пропорциональная тепловыделению в реакции разложения. На рис. 13 представлены графики зависимости тепловыделения ΔH относительно эффекта в нулевом поле ΔH_0 ($\Delta H/\Delta H_0$) и временного положения максимума тепловыделения от величины приложенного поля

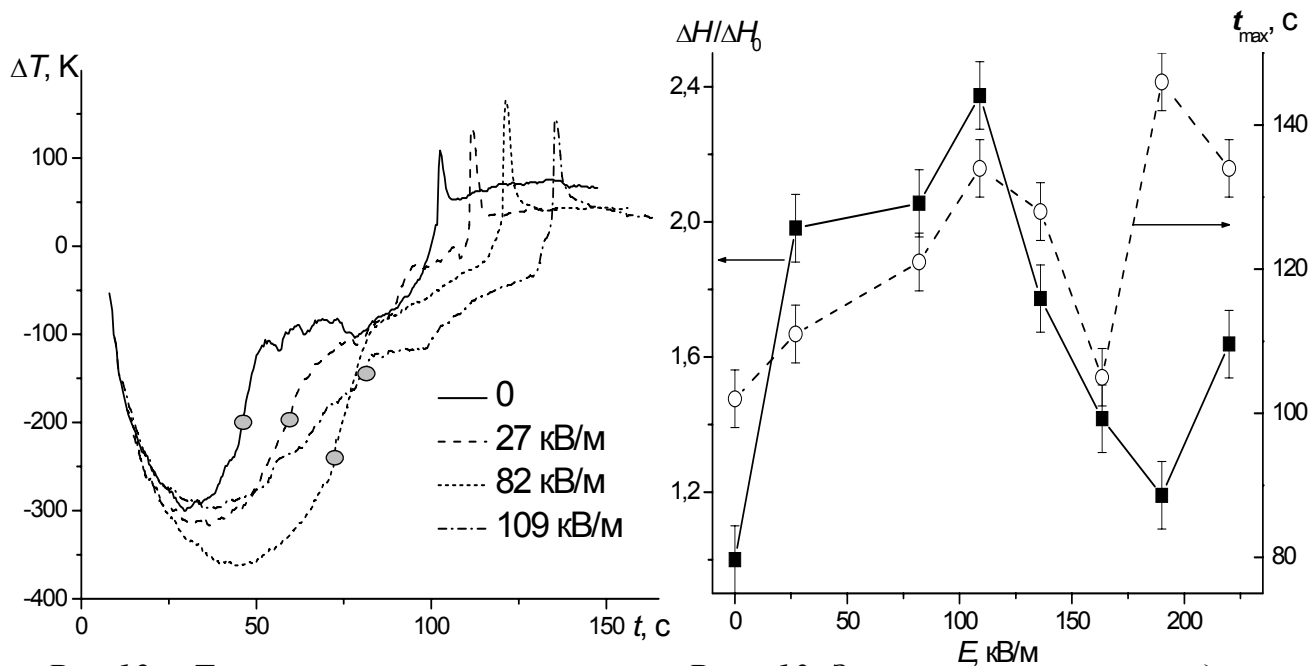


Рис.12 Термокинетические кривые термического разложения перхлората натрия (NaClO_4) в электрическом поле до 109 кВ/м

Рис. 13 Зависимость тепловыделения при термическом разложении перхлората натрия (NaClO_4) и координаты максимума тепловыделения от величины приложенного поля

мума тепловыделения t_{\max} от напряженности приложенного электрического поля. Под действием поля тепловыделение существенно увеличивалось в интервале малых полей и достигало максимума (в 2.4 раза большего по величине, чем в нулевом поле, при значении напряженности $E = 109$ кВ/м). Приложение больших полей также вызывает увеличение $\Delta H/\Delta H_0$, которое, однако, не достигало своего максимального значения по сравнению с областью малых полей. t_{\max} в малых полях монотонно увеличивалось (различие по сравнению с нулевым полем более 30 с), что свидетельствовало о значительном замедлении процесса разложения. В больших полях, поведение t_{\max} немонотонно и при $E = 190$ кВ/м достигает минимального значения во всем исследованном интервале полей. Следует подчеркнуть, что значение t_{\max} характеризует только скорость процесса в целом и не отражает истинной скорости реакции разложения.

С помощью справочных данных и экспериментальных исследований ТГ/ДТА NaClO_4 в режиме линейного нагрева на воздухе было показано, что при 753 К происходило плавление порошка перхлората, сопровождавшееся эндотермическим эффектом. Одновременно с плавлением уменьшалась массы образца. Этот процесс заканчивался довольно большим тепловыделением со значительной потерей массы при 873 К. На термокинетических кривых, расплавленному состоянию соответствовал начальный участок с минимумом ΔT . С помощью программы обработки графиков была найдена точка перегиба (отмечена серым кружком), которая отвечает времени начала интенсивного разложения t_{int} . Зависимость t_{int} от величины приложенного поля носила линейный характер. Такое поведение можно объяснить тем, что структура расплава NaClO_4 представляет собой смесь катионов Na^+ и анионов ClO_4^- . Поскольку силы взаимного притяжения не позволяют этим ионам расходиться, то можно рассматривать данную систему, как состоящую из хаотично ориентированных диполей. В результате, в процессе плавления под действием приложенного поля, диполям требуется определенное время, чтобы выстроиться соответственно полярности приложенного потенциала. При этом, чем больше значение электрического поля, тем большее число диполей будет сориентировано, т.е. большая часть системы будет находиться в "квазиупорядоченном" состоянии. В результате увеличивалась продолжительность процесса плавления NaClO_4 , причем интервал времени t_{int} оказывался прямо пропорциональным амплитуде приложенного электрического поля.

Было показано, что распад NaClO_4 протекает с участием реакции диспропорционирования на хлорат и кислород $\text{NaClO}_4 \rightarrow \text{NaClO}_3 \rightarrow \text{NaCl}$. Для первой эндотермической реакции $\Delta Q = -17,7$ кДж/моль, в то время как вторая реакция идет с выделением тепла $\Delta Q = +45,7$ кДж/моль. В связи с этим можно предположить, что в электрических полях имеют место регулярные переходы маршрута реакции между некоторыми конкурирующими процессами. В начале это приводит к увеличению тепловыделения реакции в «малых» электрических полях и снижению общего тепловыделения в «больших» (рис. 12). Термокинетические изменения процесса разложения, происходящие под действием электрического поля, хорошо согласуются с поведением максимальной температуры горения системы (1) при приложении «положительного» поля (рис. 14). Сле-

дует отметить также определенную корреляцию между содержанием гексаферритной фазы в продукте горения системы (1) и тепловыделением при разложении чистого NaClO_4 в зависимости от значения напряженности приложенного электрического поля. Такое поведение исследуемого вещества позволяет сделать вывод о том, что приложение электрического поля к гетерогенным системам, взаимодействие в которых протекает в режиме горения, может быть одним из определяющих факторов, как при распространении волны горения, так и при формировании фазового состава продуктов.

Еще одним процессом, на который может влиять внешнее электрическое поле является окисление частиц порошка металлического железа. Учитывая то, что процессы СВС характеризуются большими скоростями, окисление частиц железа в волне горения происходит очень быстро. В этом случае, диффузионный механизм окисления в зоне интенсивных химических реакций не будет являться определяющим, и существенными становятся другие факторы, например, химическая ионизация реагентов. Проведенные оценки показали, что на начальной стадии окисления, когда оксидная пленка мала (1,5-2 нм), величина внутреннего поля = 10^8 В/м, что намного превосходит максимальное значение внешнего прикладываемого поля (10^5 В/м), поэтому, в этой стадии формирования оксидной оболочки влияние приложенного поля незначительно. Кроме того, в начальный момент времени в зоне прогрева поле не влияет на процесс окисления железа, так как металл обладает большой электропроводностью, и электрическое поле не проникает внутрь частицы металлического порошка за счет дебаевского экранирования.

Процесс СВС модельной системы $\text{BaO}_2 + 2\text{Fe}$ (4) можно представить в виде последовательности характерных зон (рис. 15) Первая зона является зоной существования только исходной смеси, состоящей из частиц Fe (светлые кружки) и BaO_2 (темные кружки). Вторая зона – зона прогрева, здесь происходит плавление BaO_2 и начинается его частичное разложение с небольшим выделением кислорода. В следующей зоне (зоне интенсивной экзотермической реакции) происходит быстрое окисление металлических частиц и бурное разложение BaO_2 . В четвертой зоне продукт распада пероксида бария (BaO) оседает на

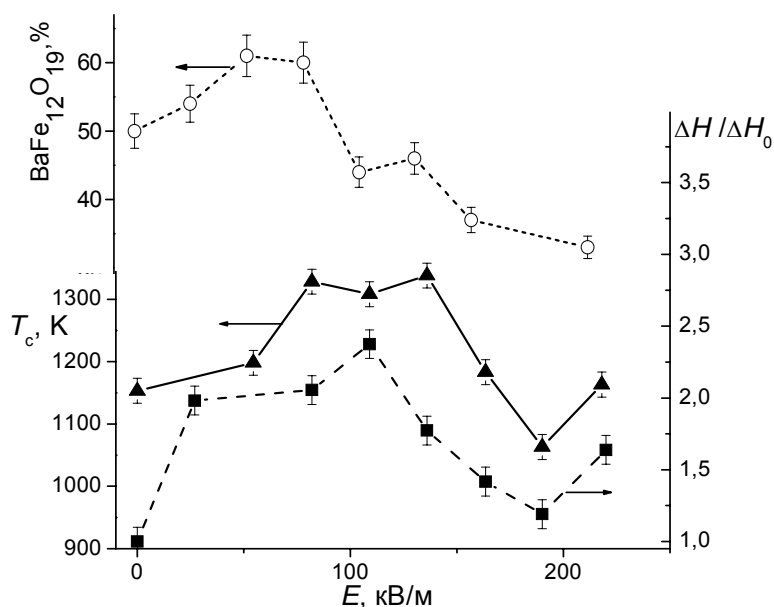


Рис.14 Максимальная температура горения (T_c) системы (1), относительное тепловыделение ($\Delta H/\Delta H_0$) процесса разложения NaClO_4 , а также содержание гексаферритной фазы в продукте системы (2) в зависимости от величины приложенного электрического поля

границах раздела фаз, то есть на поверхности частиц оксида железа. Далее, в зонах догорания (5 зона) и остывания (зона 6) происходит выравнивание фазового состава и рост зерен новой фазы.

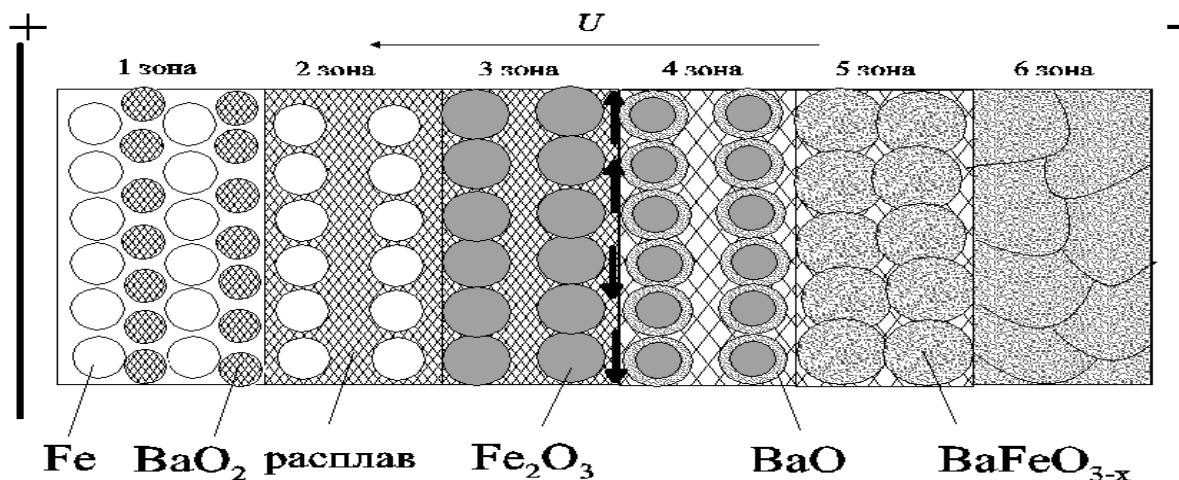


Рис.15 Схематическое представление взаимодействия, происходящего в волне горения в системе BaO_2+2Fe (4)

Отсутствие фазы Fe_2O_3 в образцах, синтезированных под действием электрического поля, указывало на то, что в системе Fe_2O_3-BaO протекало более полное взаимодействие (рис. 6). Фаза $BaFeO_3$ формируется на основе взаимодействия с оксидом железа (II), что согласуется с данными по окислению железа, когда происходит образование ряда оксидов на поверхности частицы металла, т.е. $Fe-FeO-Fe_3O_4-Fe_2O_3$, причем последний оксид формируется с ее внешней стороны. С учетом этого, можно описать процесс твердофазного взаимодействия на границе раздела Fe_2O_3-BaO . Слой ионов кислорода, прилегающий к оксиду, является основой для формирования решетки продукта взаимодействия. Катионы бария и железа диффундируют за счет большого числа вакансий навстречу друг другу. При этом катионы бария встраиваются в решетку оксида железа, а катионы железа в решетку BaO , формируя слой продукта их взаимодействия - $BaFeO_3$.

Если предположить, что масштаб реакционной зоны в волне горения соответствует одной частице (~ 3 мкм), то для описания взаимодействия рассматриваемой системы можно использовать модель Вагнера-Шмальцрида. Однако данная модель может быть использована только при условии, что скорость реакции лимитируется диффузией, которая проходит по объемному механизму (без участия границ зерен и дислокаций) через слой продукта, а на границах раздела фаз устанавливается термодинамическое равновесие. В предположении, что реакция происходит с участием катионов железа, толщина слоя продукта l описывается следующим уравнением, включающего в себя действие электрического поля:

$$l^2 = l_{диф}^2 + l_{мигр}^2 = \frac{2\sigma_{Fe} V_{BaFeO_3}}{z_{Fe}^2 F^2} \Delta G_{BaFeO_3} \tau + \frac{2\sigma_{Fe} V_{BaFeO_3}}{z_{Fe} F} \Phi \tau, \quad (11)$$

где $l_{диф}$ – толщина слоя продукта образующаяся, за счет диффузионных процессов; $l_{мигр}$ – толщина продукта, формирование которой происходит под действием приложенного электрического поля; σ – электропроводность продукта; t_{Fe}

– число переноса ионов Fe; V_{BaFeO_3} – мольный объем образующегося продукта; z_{Fe} – эффективный заряд ионов железа; F – число Фарадея; $\Delta G_{\text{BaFeO}_3}$ – энергия Гиббса продукта реакции; Φ – разность потенциалов, возникающая в реакционной ячейке по действием внешнего электрического поля. Согласно уравнению 11 приложение положительного электрического поля вызывает увеличение толщины слоя формирующегося продукта. Положительным можно считать направление вдоль распространения фронта волны горения (рис. 15), так как в этом случае, если масштаб фронта совпадает с размером частицы, сначала происходит быстрое окисление, а только затем твердофазное взаимодействие. Это подтверждается увеличением количества ферритных фаз BaFeO_3 (Гл. 4) и MnFe_2O_4 (Гл.3) в модельных системах (3) и (4), соответственно.

Сравнение роли различных факторов воздействия электрического поля на СВС ферритов показало, что наиболее существенными являются влияние поля на процесс разложения перхлората (зона прогрева и зона реакций) и твердофазное взаимодействие промежуточных оксидов (зона пост-процессов). Это также подтверждается исследованиями ионной структуры волны горения рабочих систем, а также железосодержащих систем с перхлоратами щелочных и щелочноземельных элементов.

ВЫВОДЫ

1. Впервые осуществлен самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) феррита марганца (MnFe_2O_4) в условиях воздействия постоянного бесконтактного электрического поля величиной от 0 до 220 кВ/м. Максимальная температура горения в системе оптимального состава (6 масс.% NaClO_4) возрастает до $\approx 15\%$ при значениях поля 82-136 кВ/м для случая распространения фронта в сторону положительного потенциала и при -190 кВ/м для противоположного направления приложения поля. Скорость горения при «отрицательных» значениях приложенного поля снижается на $\approx 18\%$ при увеличении значений поля до -220 кВ/м, а при «положительных» значениях поля она имеет максимум при 136 кВ/м, который отличается на $\approx 53\%$ от значения скорости в случае синтеза без приложения поля.

2. Установлено наличие стадийности при синтезе в ферритовой системе Mn-Fe-O. Причиной возникновения данного механизма является распад оксида марганца (IV) с потерей кислорода $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3$ при достижении температур свыше 720 К. Установлено, что приложение полей даже небольшой величины (~ 60 кВ/м) вызывает замедление процессов, происходящих в системе после достижения характерной температуры, соответствующей смене стадий. А при «отрицательной» полярности те же значения приложенного поля приводят к замедлению еще до достижения характерной температуры, и явного разделения стадий при этом не происходит. Установлено, что под действием поля существенно меняется соотношение фаз в продукте горения системы MnO_2 -Fe: метастабильной $(\text{Mn-Fe})_3\text{O}_4$ на $\sim 4\%$ и FeO на $\sim 9\%$, а также увеличивается температура горения этой системы (максимум на $\approx 7\%$)

3. Впервые обнаружено изменение магнитных характеристик (удельной намагниченности насыщения σ_s и коэрцитивной силы H_c) однофазного продук-

та СВС – MnFe_2O_4 в зависимости от величины электрического поля, приложенного в процессе синтеза. Причем изменение намагниченности насыщения σ_s коррелирует со значениями температуры горения T_c при «отрицательных» значениях напряженности приложенного поля, а при «положительных» значениях поля происходит плавное ее увеличение на $\approx 15\%$. Значения коэрцитивной силы H_c также коррелируют с T_c только при «положительных» значениях приложенного поля, причем максимальное изменение H_c имеет место при $E = 190$ кВ/м, когда происходит снижение величины H_c на $\approx 15\%$.

4. Впервые осуществлен процесс СВС гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ в постоянном бесконтактном электрическом поле величиной от 0 до 220 кВ/м. Обнаружено, что приложенное электрическое поле немонотонным образом влияет на параметры горения системы $\text{Fe-Fe}_2\text{O}_3\text{-BaO}_2\text{-NaClO}_4$, содержащей 12 и 34 масс.% Fe и 10 масс.% твердого окислителя NaClO_4 . При горении системы с 12 масс.% Fe в электрическом поле максимальная температура горения возрастает на $\sim 25\%$ при значении поля свыше 190 кВ/м для любого направления его приложения. Скорость горения в «отрицательных» полях ведет себя симбатно с температурой горения, в то время как в «положительных» полях наблюдается обратный эффект.

5. С помощью модельной системы $\text{BaO}_2\text{-Fe}$ изучен механизм взаимодействия ферритообразующих компонентов в волне горения. Показано, что реакция протекает с участием жидкой фазы, при этом электрическое поле изменяет соотношение образующихся фаз в продукте синтеза. После приложения поля основными фазами продукта взаимодействия являлись метастабильный BaFeO_{3-x} и Fe. Показано, что электрическое поле величиной 220 кВ/м изменяет кинетику твердофазного взаимодействия ферритообразующих компонентов.

6. Изучено изменение фазового состава под действием приложенного поля в рабочих системах при синтезе гексаферрита бария. В системе с содержанием 12 масс.% Fe был получен продукт СВС, основой фазой которого являлся $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. В случае приложения поля от 0 до 220 кВ/м в процессе СВС в этой системе содержание оксидов Fe_2O_3 и Fe_3O_4 в продукте горения существенно увеличивается с увеличением значения поля при любой полярности. После синтеза в поле микроструктура продукта СВС представляет собой частицы игольчатой формы толщиной менее 1 мкм и сплавленные округлые частицы. При этом изменение магнитных свойств продуктов синтеза объясняется существенными различиями в их микроструктуре и фазовом составе, сформированных при различных значениях напряженности приложенного в процессе синтеза поля.

7. Рассмотрены физические и химические аспекты воздействия электрического поля на различные процессы, которые в совокупности составляют комплексный процесс СВС при синтезе ферритов. В частности, впервые установлено, что электрическое поле влияет на термолиз перхлората натрия, как на стадии его плавления, так и на стадии собственно распада. Величина электрического поля имеет пороговое значение (109 кВ/м), до которого тепловыделение в процессе возрастает более чем в 2 раза, а время начала реакции увеличи-

вается на $\approx 30\%$, а после достижения порогового значения $E = 109$ кВ/м – данные характеристики ведут себя немонотонным образом.

8. Исследованы возможные механизмы влияния электрического поля на высокотемпературное окисление отдельной частицы порошка Fe и на высокотемпературное твердофазное взаимодействие ферритообразующих оксидов. Показано, что в случае быстрого окисления поверхности частицы эффект поля мал, так как внешнее электрическое поле существенно ниже внутреннего. Установлено, что при определенных условиях приложении электрического поля способно увеличивать толщину слоя образующегося продукта. Впервые исследована ионная структура волны горения в ферритообразующих системах.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Морозов Ю.Г., Кузнецов М.В., Бусурин С.М. Влияние электрических и магнитных полей на образование оксидных фаз в СВС-процессах // VIII Всероссийское совещание «Высокотемпературная химия силикатов и оксидов». Тезисы докладов. Санкт-Петербург, 19-21 ноября 2002 г., с. 257

2. Морозов Ю.Г., Кузнецов М.В., Бусурин С.М. Физико-химические основы электронной технологии СВС-процессов // Техника машиностроения. 2003, №1, с. 81-85.

3. Морозов Ю.Г., Кузнецов М.В., Бахтамов С.Г., Бусурин С.М. Исследование взаимодействия бора с оксидом хрома методом динамической ионографии. // Известия ВУЗов. Химия и хим. технология, 2003, т. 46, № 4, с. 76-79.

4. Kuznetsov M. V., Busurin S. M., Morozov Y. G., Parkin I. P., Heterogeneous combustion in electrical and magnetic fields: modification of combustion parameters and products // Phys. Chem. Chem. Phys., 2003, №5, pp. 2291-2296.

5. Busurin S. M., Morozov Y. G., Kuznetsov M. V., SHS of manganese ferrites in a DC electrical field // VII International symposium on self-propagating high-temperature synthesis, Abstracts, Cracow, Poland, 6-9 July 2003, p. 16.

6. Talaka T.L., Belyaev A.V., Ilyushenko A.Ph., Letsko A.V., Kuznetsov M. V., Morozov Yu. G., Busurin S. M., The combined effect of mechanical activation and thermal treatment on structure and magnetic properties of SHS $BaFe_{12-x}Cr_xO_{19}$ // VII International symposium on self-propagating high-temperature synthesis. Abstracts. Cracow, Poland, 6-9 July 2003, p. 145.

7. Бусурин С.М., Морозов Ю.Г., Кузнецов М.В., Влияние электрического поля на процесс синтеза феррита марганца методом СВС // I Всероссийская школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых. Программа и тезисы докладов. Черноголовка, ИСМАН, 24-26 ноября 2003 г., с. 18-19.

8. Бусурин С.М., Чернега М.Л., Чобко А.А., СВС гексаферрита бария под действием электрического поля // II-ая Всероссийская школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых. Программа и тезисы докладов. Черноголовка, ИСМАН, 24-26 ноября 2004 г., с. 35-36.

9. Бусурин С.М., Морозов Ю.Г., Кузнецов М.В., Чернега М.Л., Фазообразование ферритов в процессах СВС под действием постоянного электрического поля // XIII Симпозиум по горению и взрыву. Тезисы докладов. Черноголовка, 7-11 февраля 2005 г., с. 99.

10. Морозов Ю.Г., Кузнецов М.В., Бусурин С.М., Бахтамов С.Г., Чобко А.А., Динамика ионов в процессах гетерогенного горения с участием твердых окислителей на основе щелочных металлов // Химическая физика. 2005, т. 24, №1, с. 95-101.
11. Бусурин С.М., Морозов Ю.Г., Кузнецов М.В., Бахтамов С.Г., Чернега М.Л. Влияние электростатического поля на самораспространяющийся высокотемпературный синтез феррита марганца // Физика горения и взрыва. 2005, т. 41, № 4, с. 67-72.
12. Бусурин С.М., Морозов Ю.Г., Кузнецов М.В., Чернега М.Л., О роли твердого окислителя при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе ферритов в электрическом поле // I Всероссийская школа-конференция Молодые ученые – Новой России. Фундаментальные исследования в области химии и инновационная деятельность. Тезисы докладов. Иваново, 26-29 сентября 2005 г., с. 10.
13. Бусурин С.М., Кузнецов М.В., Влияние электрического поля на разложение твердого окислителя при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе ферритов // III-ая Всероссийская школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых. Программа и тезисы докладов. Черногловка, ИСМАН, 23-25 ноября 2005 г., с. 69-71.
14. Морозов Ю.Г., Кузнецов М.В., Бусурин С.М., Чобко А.А., Особенности фазообразования в продуктах гетерогенного горения хрома с перхлоратами щелочных металлов. // Кристаллография, 2006, т. 51, № 2, с. 321-326.
15. Kuznetsov M.V., Parkin I.P., Kvick A., Busurin S.M., Shishkovskii I.V., Morozov Yu.G., Advanced ways and experimental methods in self-propagating high-temperature synthesis (SHS) of inorganic materials // Materials Science Forum. – 2006. – v. 518. – pp. 181-188.
16. Бусурин С.М., Морозов Ю.Г., Кузнецов М.В., Чернега М.Л., Влияние электрического поля на синтез ферритов в режиме горения // V Международная научная конференция “Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах”. Труды. Томск, 28 июля – 4 августа 2006 г., с. 248.
17. Busurin S.M., Kuznetsov M.V., Morozov Yu. G., The effect of an applied electric field on self-propagating high temperature synthesis in Ba-Fe-O-system // The eighth Yugoslav materials research society conference “YUCOMAT 2006”. The book of abstracts. Herceg Novi, September 4-8, 2006, p. 65.
18. Бусурин С.М., Морозов Ю.Г., Кузнецов М.В., Чернега М.Л., Чобко А.А., Свойства гексаферрита бария, полученного самораспространяющимся высокотемпературным синтезом с применением электрического поля // Неорганические материалы. 2006, т. 42, № 12, с. 1503-1507.
19. Kuznetsov M.V., Morozov Yu.G., Busurin S.M., Chernega M.L., Parkin I.P., Phase composition and magnetism of combustion products in Ba-Fe-O compounds synthesized under applied DC electric field // J. of Magnetism and Magnetic Materials. 2007, v. 309, N 2, pp 202-206.
20. Бусурин С.М., Морозов Ю.Г., Кузнецов М.В., Чернега М.Л., Влияние электрического поля на реакции кислородного обмена при термическом разложении перхлората натрия // ДАН. 2007, т. 413, № 4, с. 499-502.