

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ ГОРЕНИЕМ: ГЕНЕРАЦИЯ ВНУТРЕННИХ И ВОЗДЕЙСТВИЕ ВНЕШНИХ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ (ОБЗОР)

И. А. Филимонов, Н. И. Кидин*

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, 142432 Черноголовка
fil_limonov@hotmail.com

*Институт проблем механики РАН, 117526 Москва, kidin@ipmnet.ru

Представлен критический обзор современных работ по механизмам генерации внутренних и воздействия внешних электромагнитных полей на самораспространяющийся высокотемпературный синтез гетерогенных систем. Генерация внутреннего электромагнитного поля обусловлена различной скоростью диффузии заряженных дефектов через слой растущего продукта в условиях сильной неравновесности протекающих реакций. Возможное возникновение остаточных магнитных полей при этом связано с ориентацией магнитных доменов в возникающем внутреннем тепловом и электромагнитном поле волны синтеза. Внешнее электромагнитное воздействие характеризуется факторами теплового, магнито- и электродинамического и кинетического влияния. Тепловое влияние обусловлено джоулевым эффектом, электро- и магнитодинамическое — электромиграцией, магнитным сжатием и изменением электропроводности конденсированной фазы, эффектом ионного ветра в газе пор. Фактор кинетического влияния вызван генерацией сверхравновесных носителей заряда в конденсированных частицах (дефектов) и эмиссией высокоэнергетических электронов в окружающий частицы газ.

Ключевые слова: горение, высокотемпературный синтез, электромагнитное поле.

ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно [1–3], что влияние электромагнитного поля на газовые пламена осуществляется с помощью трех основных механизмов: теплового, электродинамического и кинетического. Поскольку высокотемпературный синтез, как и газовое пламя, представляет собой диффузионно-тепловую волну, то естественно, что ему присущи те же механизмы внешнего электромагнитного воздействия [4, 5]. Однако наличие большого количества конденсированной фазы и поверхностей раздела фаз в синтезе вносит свои отличительные особенности в это воздействие. Например, тепловое (или джоулево) воздействие внешнего электромагнитного поля в этом случае представляется намного более эффективным, так как поглощение поля и соответствующий нагрев реагирующей смеси осуществляются именно в конденсированной фазе. Газы же практически не поглощают электромагнитные волны умеренной частоты, и тепловой эффект поля в газовом пламени проявляется опосредованно, через столкновения с ускоренными в поле заряженными частицами. Наоборот, до последнего времени считалось, что высокотемпе-

ратурный синтез многих конденсированных систем происходит при пренебрежимо малом влиянии газовой фазы. Соответственно если при этом доля расплава невелика и малы подвижности заряженных дефектов в конденсированной фазе, можно ожидать, что для таких систем электродинамическое воздействие внешнего поля нивелируется. Воздействие внешнего электромагнитного поля на кинетический механизм высокотемпературного синтеза горения тоже должно быть более эффективным, чем воздействие на газовое пламя, вследствие более развитой реакционной поверхности и наличия большого количества поверхностей раздела фаз, являющихся основными источниками и стоками носителей заряда в конденсированной фазе.

В предлагаемом обзоре мы не стремимся охватить целиком все опубликованные в данном направлении работы, тем более что подавляющее большинство из них нашло достаточно полное отражение в монографии [4] и обзоре [5]. Мы лишь упомянем принципиально важные из уже рассмотренных работ, коротко сформулируем суть их достижений и те вопросы, которые они ставят перед исследователями. Основ-

ное же внимание будет уделено новым исследованиям, опубликованным уже после выхода в свет последнего обзора [5].

СОБСТВЕННОЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ И МАГНИТНОЕ ПОЛЕ

В зависимости от степени ионизации внутреннее электрическое поле газового пламени может сильно влиять на его теплодиффузионную структуру [6, 7]. В слабоионизированном пламени [6] кулоновская связь между ионами и электронами слаба, характерный масштаб дебаевского экранирования велик по сравнению с тепловым масштабом и заряды диффундируют независимо друг от друга. Соответственно собственное электрическое поле такого пламени может быть найдено независимо от тепловых и диффузионных полей в нем. Наоборот, в пламени с сильной степенью ионизации [7] характерный масштаб Дебая относительно мал, осуществляется амбиполярная диффузия зарядов и теплодиффузионная структура пламени должна определяться одновременно с его электрической структурой.

Аналогичная ситуация наблюдается при горении малой частицы металла типа Zr или Ti в кислороде. В этом случае характерный тепловой масштаб, как правило, превышает размер частицы, тогда как масштаб дебаевского экранирования составляет по оценкам [8] $10^{-2} \div 10^{-1}$ от ее радиуса. В итоге естественно ожидать, что собственное электрическое поле такой частицы будет самосогласованным и будет сильно влиять на тепловые и концентрационные поля внутри и вокруг нее. Такой же вывод распространяется и на синтез большой массы порошка или прессованного образца. Поэтому изучение собственных электрических и магнитных полей, развиваемых в ходе высокотемпературного синтеза горением, представляется чрезвычайно актуальным.

Генерация магнитных полей

По-видимому, впервые собственное магнитное поле было зарегистрировано стандартным индукционным магнетометром в продуктах высокотемпературного синтеза ферритов [9, 10]. Показано, что за счет перегруппировки доменов в образце формируется достаточно большое (≈ 10 мкТл) остаточное поле, не зависящее от ориентации образца в магнитном

поле Земли. Применение высокочувствительного прибора SQUID (superconducting quantum interference device) позволило [11–14] обнаружить очень слабые (≈ 20 нТл) магнитные сигналы непосредственно в ходе синтеза различных оксидов. Выяснено принципиальное отличие синтеза неферромагнитных материалов от ферромагнетиков [11, 12, 14]: в этом случае магнитное поле полностью исчезает после завершения процессов догорания. При высокотемпературном синтезе ферритов возможно генерирование достаточно сильных остаточных магнитных полей (≈ 2 мкТл), если охлаждение существенно и температура продуктов во время синтеза опускается заметно ниже точки Кюри. Также обнаружено [13–15], что тип возникающего при синтезе магнитного сигнала сильно зависит от режима горения. Численный расчет [13] подтвердил правомочность предположений [13, 14] о влиянии пульсаций фронта на форму регистрируемого сигнала. В [15] при помощи магнетометра изучались карты остаточных магнитных полей, сформированных в ходе синтеза ферритов. Переход от плоского стационарного к пульсирующему режиму горения и далее к спину осуществляли экспериментально на одних и тех же составах путем повышения относительной плотности образцов и/или уменьшения потока обдувающего кислорода. Оказалось, что остаточные поля спинового горения принципиально отличаются от соответствующих магнитных полей плоского фронта (как стационарного, так и пульсирующего). В случае спина формируемое магнитное поле получается периодическим по азимуту и средний вектор намагниченности образует угол $60 \leq \varphi \leq 80^\circ$ с осью цилиндрической таблетки. Плоский фронт горения, наоборот, создает намагниченность, продольная компонента которой превышает перпендикулярную ($\varphi \leq 45^\circ$). Численные расчеты остаточных магнитных полей, выполненные в зависимости от угла между вектором намагниченности и осью образца [15], показали качественное согласие с экспериментом и подтвердили выводы о различии магнитных характеристик в разных режимах горения. Авторам работы [16] удалось измерить одновременно текущую локальную температуру, электрическое и магнитное поля, генерируемые при синтезе образцов свинцового гексаферрита. Выявлено, что характерное время формирования остаточного магнитного поля (≈ 250 с) существенно превы-

шает длительность генерируемого электрического импульса ($\approx 1 \div 2$ с). Предложены механизмы формирования остаточного поля: за счет ориентации магнитных доменов в текущем или остаточном магнитном поле, через хемосорбцию молекул кислорода на поверхности ферромагнетика.

Генерация электрических полей

Собственные электрические поля, индуцированные в ходе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза массивных образцов, были обнаружены в [17–19]. Авторы зарегистрировали сигналы трех разных типов амплитудой до 1 В и длительностью около 30 с. К первому типу отнесли сигналы с положительным пиком напряжения, значительно превышающим отрицательный пик, ко второму — сигналы с обратным соотношением между пиками и к третьему — сигналы с соизмеримыми амплитудами пиков. Была сделана попытка классифицировать различные двух- и трехкомпонентные системы по типу наблюдаемых электрических сигналов. Однако, как показали работы [20, 21], такая классификация обречена на неудачу, так как в одной и той же системе при различных условиях синтеза можно получать сигналы совершенно разной амплитуды и формы. Тем не менее, в развитие идей [17–19] были исследованы [14, 22] электрические поля, генерируемые в ходе высокотемпературного синтеза достаточно простых оксидов — при окислении отдельных металлов как газообразным кислородом, так и твердым окислителем (пероксидами или перхлоратом натрия). Было выдвинуто предположение [22], что металлы, принадлежащие к одной и той же группе в периодической таблице элементов, чьи продукты имеют одинаковые состояния окисления, производят качественно подобные электрические сигналы. По тем же причинам, что и для классификации [17–19], это предположение в дальнейшем также не подтвердилось. На основе экспериментов по индуцированию собственных магнитных полей обнаружено [14, 22], что тип возникающего при синтезе электрического сигнала тоже существенно зависит от режима горения. Сделан важный вывод [14, 22] о необходимости исследовать образование электрического заряда на отдельных частицах окисляющегося металла и проанализировать взаимодействие таких частиц между собой в реагирующей смеси. Аналогичные [17–19] типы элек-

трических сигналов наблюдались в работе [23], где наряду с электрическими сигналами изучались также акустический шум и эмиссионные и ионизационные процессы в реакционной системе. Сделано предположение [23], что источником носителей заряда является граница раздела конденсированной и газовой фаз, испускающая в газ сверхравновесный поток электронов и ионов ($J_{\max} \approx 10^{-2}$ А/см²). Соответственно авторы [23] считают важной роль газа в порах при переносе заряда в реагирующей дисперсной среде. Обнаруженные в [17–19, 23] три типа генерируемых электрических сигналов объясняют в [24] различным расстоянием от одного или обоих измерительных электродов до торцов образца и возможной разгрузкой давления через них. Не умаляя важности предположений [23, 24], отметим, что использованные в оценках [24] представления о максимальной концентрации и максимальных потоках носителей заряда в окрестности максимума температуры не подтверждаются ни экспериментально [20, 21, 25, 26], ни теоретически [27].

В отличие от предыдущих работ [9–15, 17–19, 22], авторам [20, 21, 25, 26] удалось разработать и применить на практике такие экспериментальные методы, которые позволили измерять *in situ* генерируемый электрический сигнал и температуру (локальной области смеси или частицы), при которой он возникает. Тем самым динамика переноса заряда была увязана с кинетикой реакции в отдельной реагирующей частице, а распределение электрического потенциала (электрическая структура) — с распределением температуры и глубины превращения (с теплодиффузионной структурой) в волне горения.

Формирование сильных электрических полей на начальной стадии горения в кислороде было обнаружено [20] в отдельных металлических частицах Zr, Ti, Ni и Fe. Эксперименты [20] показали, что максимальное электрическое напряжение и ток ($U \approx 2$ В и $I = 100$ мА, рис. 1) формируются в частице на начальной стадии высокотемпературного окисления, при температуре $T = 800 \div 1100$ °С. Длительность сигнала составляла $18 \div 40$ мс для частиц Ti и Zr и около 1 с для Fe и Ni. При достаточно тонкой начальной оксидной пленке и высокой концентрации окружающего кислорода электрический сигнал в частице исчезал задолго до завершения горения, при температуре, близкой к температуре максимума скорости окисления.

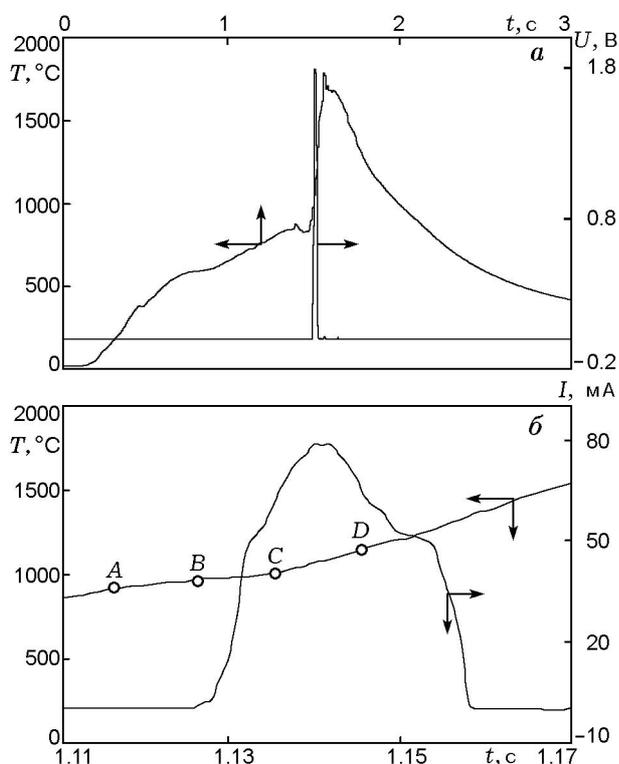


Рис. 1. Взаимосвязь импульсов напряжения и тока с текущей температурой одиночной реагирующей частицы Ti диаметром 0.8 мм по результатам [20, 25]

Когда же начальная оксидная пленка была толстой или достаточно низким было кислородное давление, сигнал существовал вплоть до момента достижения максимальной температуры реагирующей частицей. Оказалось, что амплитуда генерируемого напряжения и его длительность сильно зависят от подвода кислорода к зоне реакции. Уменьшение концентрации окружающего кислорода или увеличение толщины начальной оксидной пленки трансформировало узкий однополярный электрический сигнал в более широкий, биполярный, с меньшей амплитудой (рис. 2). Достаточно слабый поток кислорода к зоне реакции вызывал генерацию сигнала, осциллирующего с частотой $0.5 \div 10$ Гц. Обнаруженные эффекты объяснены в [20] формированием двойного электрического слоя в растущей оксидной пленке. Полагали, что молекулы кислорода, адсорбированные на поверхности частицы, ведут к образованию избыточных межплоскостных ионов кислорода и электронных дырок в структуре приповерхностного оксида металла. Различные ско-

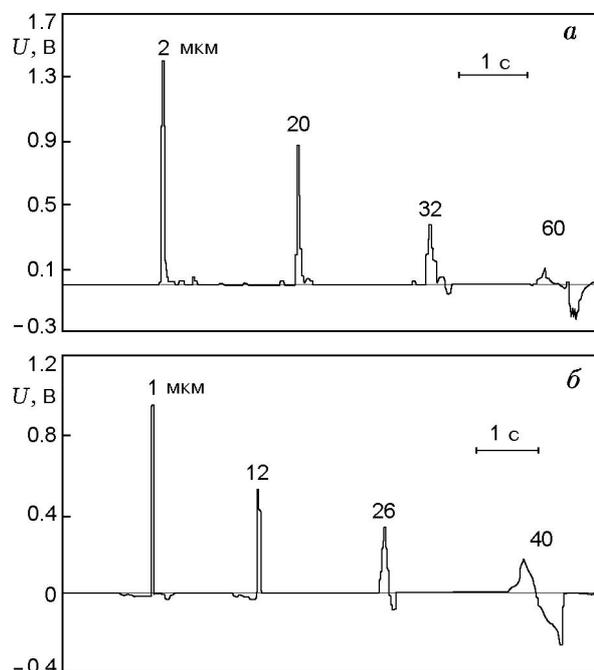


Рис. 2. Обнаруженное в работе [20] напряжение, генерируемое на частицах Zr (а) и Ti (б) диаметром 0.8 мм, в зависимости от начальной толщины оксидной пленки

рости диффузии ионов и дырок обуславливают формирование переменного электрического заряда на поверхности частицы. Если характерный масштаб дебаевского экранирования превышает толщину оксидной пленки, носители заряда разделяются во всем объеме пленки и генерируется достаточно большой однополярный электрический сигнал. Если же толщина оксидной пленки больше масштаба экранирования, носители разделяются только в некоторой части объема пленки, возникающий сигнал становится биполярным и имеет меньшую амплитуду.

Было выявлено [20], что скорость роста температуры после генерации собственного электрического поля возрастает более чем в четыре раза при горении частиц Zr и Ti. Оценки [20] позволили предположить возможность электрического пробоя в растущих тонких оксидных пленках и существенного вклада связанного с пробоем джоулевого тепловыделения в рост температуры частицы. Однако более точный расчет [25] нагрева частиц за счет выделяющейся при окислении электрической мощности показал незначительный прирост температуры и свидетельствовал о пренебрежимо ма-

лой величине джоулева саморазогрева по отношению к тепловыделению за счет химической реакции. Показано [25], что рассчитанный прирост температуры обеспечивает наблюдаемое в эксперименте увеличение скорости роста температуры частицы в момент появления электрического тока в ней.

В работах первого периода [9–15, 17–19, 22, 23], когда регистрировалось электромагнитное поле от всего реагирующего образца или электрическое поле между электродами, разделенными протяженной областью с некоторым распределением температуры, давления кислорода и степени превращения реагента, полученные экспериментальные данные дают только интегральную информацию об измеряемом сигнале. Эти данные не позволяют связать амплитуду и форму генерируемого сигнала с локальной температурой и глубиной превращения в волне высокотемпературного синтеза. Эксперименты [20] наглядно и убедительно показали, что электрический сигнал от набора металлических частиц в реагирующей смеси может принципиально отличаться от сигнала на одиночной частице. При плохом тепловом и электрическом контакте набор частиц генерирует серию узких электрических импульсов, каждый из которых соответствует сигналу в одиночной реагирующей частице, и реализуется эстафетный механизм распространения волны синтеза. Если же контакт между частицами достаточно хорош, формируется только один импульс с медленно меняющейся амплитудой и характерным временем, существенно превышающим длительность сигнала на одиночной частице. В этом случае горение происходит квазигомогенно. В подавляющем большинстве составов и образцов [9–15, 17–19, 22, 23] осуществлялось именно квазигомогенное горение. Поэтому большой объем информации об интегральном электромагнитном сигнале, генерируемом при их горении, мало что давал в плане исследования процессов в отдельной частице, связи формирующегося электрического заряда и реакционной кинетики, и в этом был основной недостаток данной методики.

Разработанная [21, 26] новая методика одновременного измерения локального электрического поля и локальной температуры в плоской волне горения позволила не только устранить указанный недостаток, но и перейти от трудоемких экспериментов на одиночных частицах к более простым — на порошках и

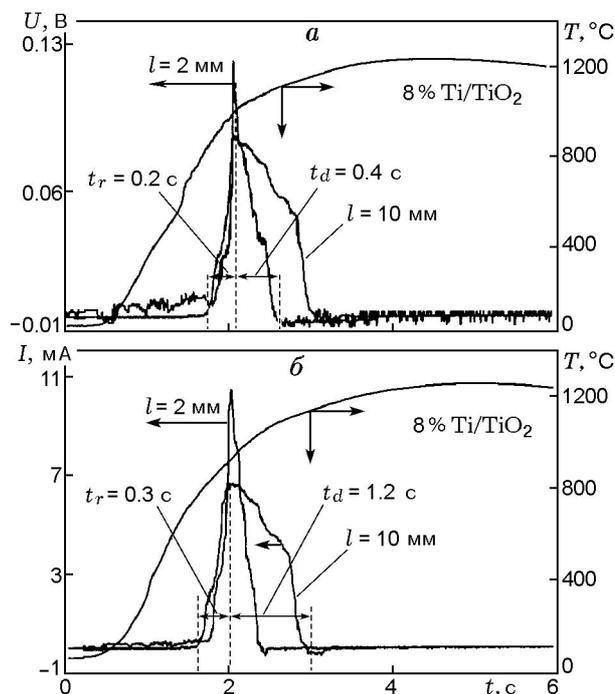


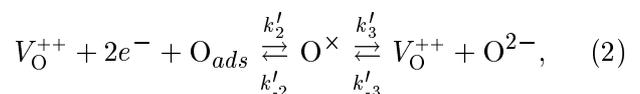
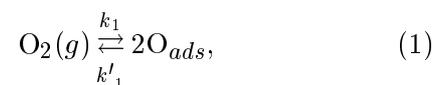
Рис. 3. Взаимосвязь генерируемых импульсов напряжения и тока с тепловой структурой плоской волны горения порошка Ti в кислороде при различном расстоянии l между электродами [21, 26]: t_r, t_d — характерные времена соответственно роста и падения электрического сигнала в плоской волне горения

компактных образцах. С ее помощью удалось [21, 26] определить период индукции электрического сигнала, температуры, при которых собственное электрическое поле возникает и исчезает, найти связь между полем и распределением температуры, скоростью тепловыделения в волне высокотемпературного синтеза. Обнаружено [26], что локальный электрический сигнал в реагирующем порошке появляется не сразу, а лишь после достижения максимальной скорости роста температуры (реакции). Однако максимальное напряжение ($U = 0.12 \div 0.5$ В) и ток ($I = 5 \div 45$ мА) в исследуемой точке генерируются задолго (при $T = 650 \div 900$ °С) до того, как здесь достигается температурный максимум горения. Сигнал растет в течение более короткого времени, чем спадает, и может исчезнуть как до, так и после максимума температуры. С ростом расстояния между электродами амплитуда электрического сигнала уменьшается, а длительность стадии его падения растет (рис. 3). При этом продолжительность стадии роста сигнала

ла почти не меняется и составляет $0.2 \div 0.6$ с для разных металлических порошков. Наблюдаемая в эксперименте связь между электрической и теплодиффузионной структурами волны горения трактуется [26] следующим образом. При низких начальных температурах (в зоне исходного реагента) локальные скорости реакции и диффузии носителей заряда в частицах среды еще очень незначительны. Соответственно малы концентрации и потоки противоположно заряженных носителей, а суммарный заряд, как и суммарный поток носителей заряда на поверхности таких частиц, практически равен нулю. В зоне прогрева скорости и концентрации носителей резко возрастают. Относительно медленная диффузия ионов кислорода становится лимитирующей стадией, и распространение реакции по частице осуществляется послойно. Существенно различающиеся скорости диффузии, потоки ионов и электронных дырок через слой растущего оксида создают в нем двойной электрический слой. Большие и сильно различающиеся концентрации и потоки носителей на поверхности частицы в совокупности с достаточной толщиной оксидного слоя, необходимой, чтобы разделить эти носители, формируются лишь после достижения максимума скорости окисления. Соответственно только после этого момента на частице генерируется максимальный электрический заряд. По мере того как скорость реакции становится низкой (в зоне догорания), почти однородные квазиравновесные распределения носителей устанавливаются в частице и на ее поверхности. Поэтому суммарный поверхностный заряд оказывается пренебрежимо малым. Считается [26], что на стадии роста локальный электрический потенциал зависит только от локальной скорости реакции и потоков носителей заряда, и поэтому расстояние между измеряющими электродами не влияет на длительность этой стадии. Наоборот, время релаксации локального потенциала зависит от сопротивления участка смеси между электродами, что и приводит к увеличению времени релаксации сигнала с расстоянием.

Совсем недавно была разработана новая теоретическая модель [27, 28], объясняющая электрические поля и токи, наблюдавшиеся [20] при горении отдельных частиц металла в кислороде. При этом идея [29–31] о генерации электрического потенциала заряженными дефектами решетки оксида, диффундирующими

через растущий оксидный слой с разными скоростями, используется в качестве основной. В отличие от автора [29–31] и его последователей, в работах [27, 28] отказались от предположений о локальном электрохимическом равновесии и электронейтральности в оксидном слое, о равновесном давлении кислорода на свободной поверхности оксида. Авторы [27, 28] полагали, что в момент зажигания состояние частицы существенно неравновесно и именно сильная начальная неравновесность приводит к быстрому протеканию процесса последующего горения в ней. Исследовалось горение достаточно малой сферической частицы металла с тонким наружным слоем оксида, сформировавшимся до начала реакции. Малый размер частицы позволяет считать ее температуру однородной. В начальный момент времени температура частицы меняется скачком до некоторого достаточно большого значения (до температуры зажигания) и частица быстро послойно окисляется (shell-progressive mechanism [32]). Рассматривались оксиды, обладающие смешанной ионно-электронной проводимостью (МИЕС). Поэтому после адсорбции молекул окружающего кислорода и развала их на адсорбированные атомы (O_{ads}) положительные и отрицательные носители заряда формируются на поверхности частицы и внедряются в атомную решетку оксида. Затем внедрившиеся в приповерхностный слой решетки носители заряда диффундируют по направлению к металлическому ядру с разными скоростями и вызывают появление переменного электрического потенциала как на поверхности, так и в объеме частицы. В [27, 28] использована схема поверхностных реакций, принятых в литературе для МИЕС оксидов. В соответствии с этой схемой, в зависимости от давления окружающего кислорода и температуры основными дефектами и носителями заряда могут быть ионы кислорода (O^{2-}) и электронные дырки (h^+) или вакансии ионов кислорода (V_O^{++}) и электроны (e^-):



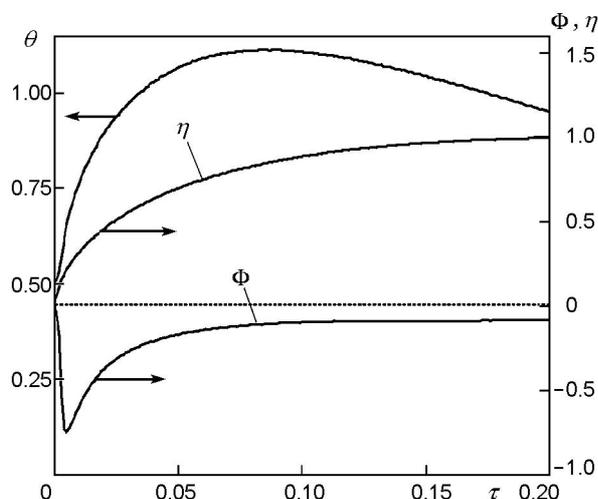


Рис. 4. Типичное поведение рассчитанной по модели [27, 28] температуры θ , глубины превращения η и поверхностного потенциала Φ одиночной реагирующей частицы

(*nil* — состояние реагирующей системы, в котором нет никаких дефектов, а кристаллическая структура среды идеальна). Расчеты изотермического варианта [28] модели позволили выявить три основных параметра, влияющих на генерацию электрического потенциала в частице. Отношение между коэффициентами диффузии положительных и отрицательных носителей заряда (D_+/D_-) определяет знак и величину избыточного заряда на поверхности частицы в начальный период окисления. Отношение между начальной толщиной оксидного слоя и дебаевским масштабом экранирования сильно влияет на амплитуду и динамику генерируемого потенциала. Однополярный электрический сигнал большой амплитуды формируется на поверхности частицы, когда начальная оболочка оксида тоньше дебаевского масштаба. Более слабый биполярный сигнал возникает в противном случае. Отношение характерной скорости диффузии ионов в частице к максимальной скорости транспорта газообразного кислорода к ее поверхности влияет на время горения и распределение носителей на поздней стадии окисления. Более низкая характерная скорость способствует увеличению максимального потенциала и времени горения.

Расчеты полной неизотермической модели [27] позволили понять связь между генерируемым импульсом напряжения и текущей тем-

пературой частицы (рис. 4). Выяснилось, что изменение теплофизических параметров существенно влияет также на взаимную динамику электрического импульса и/или температуры частицы в ходе окисления. Например, с ростом отношения D_+/D_- не только растет амплитуда импульса и уменьшается время горения, но и сокращается период задержки появления максимума температуры после генерации максимума электрического потенциала на поверхности частицы. Увеличение коэффициента теплообмена (радиационного и/или конвективного) тоже сокращает период задержки, но одновременно уменьшает генерируемый максимальный потенциал. Согласно [27] равновесные концентрации носителей заряда определяются разницей между энергиями активации процессов адсорбции и десорбции. Расчеты [27] привели к важному выводу, что поверхностные концентрации носителей заряда достигают равновесных значений к моменту достижения максимума температуры частицей. Внутри частицы и на границе металл — оксид равновесные значения устанавливаются значительно позже.

ВНЕШНЕЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ

Тепловой эффект

В подавляющем большинстве разработанных технологий по высокотемпературному синтезу горением, включающих внешнее электромагнитное воздействие, используется именно тепловой (джоулев) эффект воздействия. При этом абсолютно не обращается внимание на то, что токи и мощности электрического нагрева обычно чрезвычайно велики и практически нивелируют основное преимущество самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) — малые энергозатраты. Как показывают оценки [33], при плотности электрического тока $\approx 10^3 \div 10^4$ А/см² скорость джоулевого тепловыделения становится заведомо сравнимой со скоростью тепловыделения за счет реакции во фронте и значительно влияет на температуру и скорость волны синтеза. В этих условиях энергозатраты на проведение синтеза резко возрастают и существенно ограничивают применение на практике упомянутых технологий.

Так, в методе электротеплового взрыва

[34–38] (ЭТВ) токи указанной плотности используются для нагрева исследуемых образцов вплоть до самовоспламенения, а иногда и далее (время нагрева $\approx 10^{-2} \div 10$ с). Несмотря на то, что на завершающей (квазиadiaбатической) стадии скорость химического тепловыделения может существенно превышать интенсивность джоулева нагрева, затраты электрической энергии оказываются значительными уже на стадии инертного нагрева. При помощи ЭТВ получают тугоплавкие материалы [39], интерметаллиды и твердые сплавы [40, 41], керамику и керметы [42], проводят СВС-электросварку [43–45]. Технология СВС-электросварки используется для соединения с износостойкими керметами [43] и для нанесения покрытий на металлические подложки [46]. Во всех этих приложениях прямое нелокализованное пропускание тока позволяет быстро нагревать образец до начала реакции в нем и существенно ускорять технологический процесс получения конечного продукта. Однако всегда надо иметь в виду, что применение технологий ЭТВ требует значительно больших энергетических затрат (≈ 100 кДж/г), нежели традиционный СВС.

Не меньшие, чем в ЭТВ, токи и напряжения используются при проведении электроимпульсного термосинтеза [47–49] (ЭИТС). Тем не менее, за счет очень короткого периода электрического воздействия ($\approx 10^{-4}$ с) в ходе ЭИТС достигается значительная экономия расходуемой энергии, по разным оценкам энергозатраты получаются очень низкими ($10^{-3} \div 10$ Дж/см³). Вследствие таких малых расходов электроэнергии, способом ЭИТС можно синтезировать в основном только порошки, но не компактные и хорошо прессованные материалы. Причину этого легко объяснить ростом числа проводящих контактов на реагирующей частице, что не только уменьшает электрический ток через отдельный контакт (локальное джоулево тепловыделение), но и способствует более быстрому стоку тепла из реагирующей частицы. По данным [50] электропроводность титана, а значит, и число контактов на одну частицу в плотнопрессованных компактных образцах существенно превосходят эти величины в порошках насыпной плотности. Поэтому замеченная особенность ЭИТС представляется вполне закономерной. С точки зрения авторов [5, 51], низкие расходы электроэнергии свидетельствуют о нетепловой природе ЭИТС, о су-

щественном вкладе переноса заряда в газовых порах. Однако окончательный ответ на вопрос о природе ЭИТС могут дать только специальные эксперименты, которые позволят сравнить амплитуды локальных электрических токов в газовой и конденсированной фазах реагирующей порошковой смеси.

Наряду с ограничением по времени электромагнитное воздействие ЭИТС характеризуется также пространственной локализацией используемых токов, по крайней мере на масштабе одной частицы — на микроуровне. Аналогичной особенностью, но уже на макроскопическом уровне (на масштабе зоны прогрева в волне СВС) обладает метод FACS (field activated combustion synthesis) [52–54], разработанный как средство поддержания высокотемпературного синтеза горением в слабозкзотермических составах. Авторы метода воплотили на практике идею [33, 55] о макроскопической локализации пропускаемого тока в окрестности горячего фронта при поперечном наложении электрического поля по отношению к направлению распространения волны горения и связанной с такой локализацией энергетической выгодой. Возможность осуществления подобной локализации обусловлена резким (на несколько порядков) ростом проводимости реагирующей смеси при повышении ее температуры. В энергетическом плане метод FACS требует больших затрат, чем ЭИТС, но значительно выгоднее ЭТВ. Несмотря на относительную выгоду, плотность используемого в FACS тока остается на уровне ЭТВ ($\approx 10^3$ А/см²) и интенсивности джоулева и химического тепловыделений во фронте имеют один порядок. В настоящее время выяснилось, что в дополнение к чисто тепловому эффекту методом FACS можно модифицировать свойства материалов и влиять на состав [56–60] и размер кристаллитов продукта [57–59], изменять межфазное взаимодействие [56]. Кроме всего прочего, в сочетании с механической активацией исходных смесей и приложением одноосного давления в ходе процесса метод FACS позволяет [58, 59] синтезировать плотные нанометрические материалы с размером зерен меньше 100 нм. Динамика температуры, тока и давления для типичных условий синтеза [59] показана на рис. 5. Механическая активация выполнялась с целью получения смеси исходных порошков нанометрической дисперсности. Метод FACS применялся как способ синтеза достаточно плотных об-

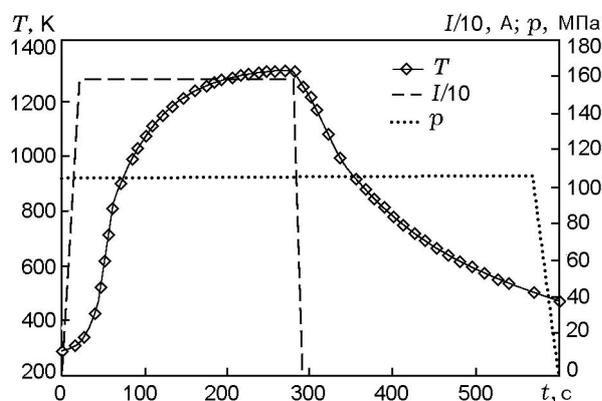


Рис. 5. Динамика температуры пресс-формы (T), амплитуды переменного тока ($I/10$) и давления (p) в процессе FACS [59]

разцов. В результате авторам [59] удалось синтезировать объемные образцы MoSi_2 с относительной плотностью $82 \div 93 \%$ и размером зерен $58 \div 75$ нм. В [58] мелкокристаллический ($30 \div 55$ нм) порошок TaC получен без механической активации на обычной FACS-установке. Выявлено [58], что приложенное внешнее электрическое поле может существенно влиять на распределение формирующихся кристаллитов по размеру (рис. 6). В [56, 60] предложено также использовать FACS в качестве эффективного средства резкой остановки волны реакции. Очевидно, что неожиданное и резкое выключение поддерживающего горение электрического тока ведет к существенно более быстрой остановке фронта по сравнению с традиционным способом закалки в клину.

С другой стороны, неоднократно отмечалось [4], что полученные [52–54, 56–60] результаты очень трудно анализировать в плане понимания механизма воздействия. В проведенных экспериментах не принималось никаких мер по стабилизации электрических параметров: используемые токи, напряжения и сопротивления существенно менялись в ходе синтеза и не достигали каких-либо стационарных значений. Тем не менее по их результатам сделаны выводы [56–60] о зависимости (в большинстве случаев линейной) параметров волны синтеза от приложенного напряжения, при этом даже не объяснялось, почему выбраны те, а не иные значения напряжений в каждом из экспериментов. Понятно, что достоверность таких выводов очень сомнительна и не позволяет определить, с какими еще факторами внешнего

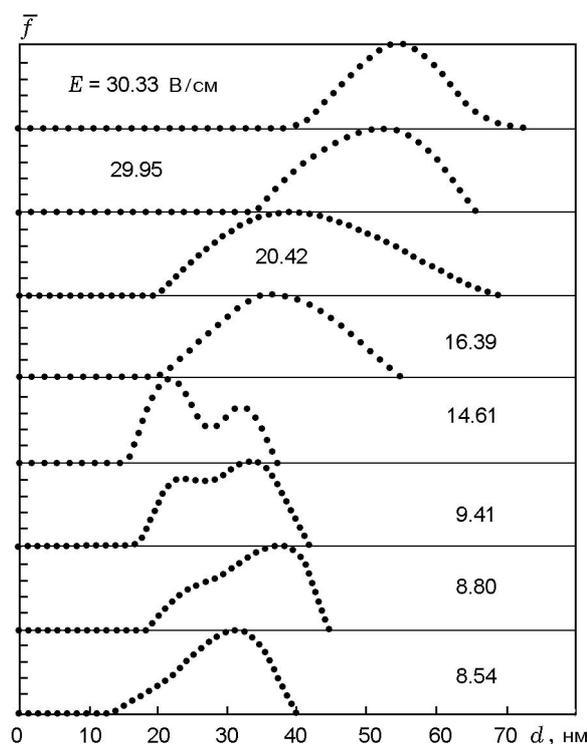


Рис. 6. Распределение по размеру кристаллитов порошка TaC, синтезированного [58] при различных значениях напряженности электрического поля (\bar{f} — относительная частота обнаружения кристаллитов указанного размера в образце)

электромагнитного воздействия, кроме теплового, связаны обнаруженные эффекты.

В [60–64] построена численная модель FACS. При этом рассматривался только тепловой механизм воздействия пропускаемого тока. Указанные выше недостатки экспериментов по методу FACS, по-видимому, не позволили по результатам расчетов [60–64] сделать сколь угодно значимые выводы. Основной вывод о локализации тока в окрестности фронта волны высокотемпературного синтеза достаточно очевиден и был предсказан много лет назад [33, 55]. Также очевидно и заключение [64] о влиянии размеров образца и переходе от объемного режима синтеза к волновому в случае достаточно больших размеров образцов.

Вообще, теория распространения волны высокотемпературного синтеза в условиях дополнительного джоулевого прогрева внешним электрическим полем начиналась с работ по влиянию токов постоянной плотности и напряженности [33, 55, 65, 66]. Были изучены два

способа наложения внешнего поля: вдоль направления распространения волны (с постоянной плотностью тока) и поперек (с постоянным напряжением), рассмотрены квазистационарные режимы распространения синтеза, когда фронт волны успевает подстраиваться под изменяющиеся со временем температуры продуктов и исходной смеси. Исследована устойчивость обнаруженных квазистационарных режимов. Оказалось [33], что при малой интенсивности джоулевой диссипации энергии во фронте по сравнению с химическим выделением тепла температура волны синтеза почти не меняется и является слабо растущей квадратичной функцией от плотности тока или напряжения соответственно. Однако даже такое слабое джоулево воздействие может существенно влиять на коэффициент температурной чувствительности скорости распространения фронта и тем самым на устойчивость режима горения. Выяснено [33, 55, 65, 66], что при прочих равных условиях джоулево тепловыделение, локализованное в продуктах реакции и/или во фронте, стабилизирует распространение волны высокотемпературного синтеза, а локализованное в исходной смеси — вызывает развитие неустойчивости и может привести к тепловому взрыву. Результаты [33, 55, 65, 66] по устойчивости оказались в согласии с представлениями классической теории горения [67, 68]. Отсюда были сделаны два важных вывода: во-первых, управление синтезом принципиально возможно и для такого управления совсем не надо использовать очень большие мощности электрического тепловыделения, как в методах ЭТВ, ЭИТС и FACS; во-вторых, наибольший эффект воздействия, а значит, и возможность управления имеют место на пределе распространения волны синтеза.

Подобно FACS, идея о макроскопической локализации теплового эффекта от внешнего электромагнитного воздействия лежит также в основе метода MICROCOM (microwave combustion) [69–71]. Однако при этом внешнее воздействие осуществляется бесконтактным способом — через индуктор, излучающий мощную электромагнитную волну. Выяснено [72], что область непрореагировавшей, плохо проводящей исходной смеси не поглощает такую волну, и поэтому в MICROCOM дополнительный подогрев локализуется, главным образом, в области продуктов синтеза и фронта горения. В итоге одновременно происходят

автоматическая локализация внешнего нагрева (экономия электроэнергии) и связанное с ней повышение устойчивости распространения фронта горения. Дополнительным преимуществом MICROCOM является возможность его более эффективного применения для очаговых режимов распространения (например, для спина) и для режимов с искривленным фронтом горения. Эксперименты [72–74] и основанные на параметрах этих экспериментов оценки показали [72], что зоны выделения тепла за счет химического и электромагнитного источников соизмеримы по толщине (≈ 1 см) и пространственно перекрываются. При этом если воспользоваться оценкой толщины скин-слоя [72], то по данным [72–74] можно заключить, что плотность индуцируемых вихревых электрических токов в методе MICROCOM ничуть не меньше плотности токов ЭТВ или FACS. Данные о мощности установок [75–77] свидетельствуют также о значительных удельных энергетических затратах (≈ 10 кДж/г). Другое дело, что за счет локализации электромагнитного нагрева как по зонам горения (в продуктах и фронте реакции), так и в поверхностном скин-слое достигается существенная экономия энергии во всем реагирующем объеме по сравнению с ЭТВ и FACS. Большой индуцируемый ток позволяет синтезировать методом MICROCOM очень плотные материалы.

В отличие от упомянутых разработанных технологий, в теоретических исследованиях внешнее электромагнитное поле и производимое им тепловыделение рассматриваются, главным образом, как управляющий фактор (меньшей относительной интенсивности), а не как один из основных источников тепла. Вывод [33, 55, 65, 66] о наибольшем управляющем джоулевым эффекте на пределе распространения волны синтеза инициировал исследование [78, 79] спинового режима горения, подогреваемого локально внешним электромагнитным излучением небольшой мощности. Локализация излучения была обусловлена экспоненциальным ростом проводимости с температурой из-за растворения или испарения оксидных пленок на частицах среды. Оказалось [79], что, вследствие большой чувствительности спина к тепловому потоку в центр образца и возможности легко уменьшать этот поток (при его умеренной величине) под тепловым действием внешнего излучения, можно существенно расширять пределы спинового горе-

ния, значительно повышать его температуру и скорость, переводить горение в стационарный режим. К сожалению, обнаруженные широкие возможности по управлению спином не нашли пока применения на практике.

В [80, 81] исследовано тепловое воздействие внешнего электромагнитного излучения от плоского индуктора, локализованное в зоне реакции, на волну высокотемпературного синтеза с плоским фронтом. Аналогично работам [78, 79] предполагается квазистационарное поглощение излучения реагирующей средой, т. е. рассматривается ограниченный диапазон частот. Укажем на противоречивость аддитивного представления проводимости [80, 81], согласно которому вклад в суммарную проводимость в любой точке реагирующей среды вносят и продукты, и исходная шихта. Представляется, что каждое из этих слагаемых должно быть просто пределом некоторой единой функциональной зависимости для проводимости в соответствующей зоне волны горения. Также вызывает сомнение универсальность вывода [80, 81] о стабилизирующем воздействии электромагнитного нагрева, не зависящем от того, перед фронтом или за ним осуществляется основное джоулево тепловыделение. В противном случае они противоречат результатам [33, 55, 65–68] о влиянии дополнительных распределенных источников тепла на устойчивость плоского фронта горения. В [82] отказались от квазистационарного приближения и предложили более общий подход к уравнениям Максвелла, основанный на сплиттинг-методе. Сделано заключение о том, что нестационарная восприимчивость среды может приводить к изменению положения и ширины зоны джоулева тепловыделения в волне горения.

Одним из недостатков всех теоретических работ [33, 55, 65–68, 78–82] является использование приближения сплошной среды и рассмотрение только одной, твердой конденсированной фазы для описания горения в порошках и прессованных образцах. Это не всегда оправдано, особенно если движение газовой фазы или появление расплава, а также процессы переноса в порах оказывают заметное влияние на горение. Однако с точки зрения самого переноса электрического заряда думается, что такой подход, по крайней мере на начальном этапе исследований, вполне допустим. Дело в том, что экспериментально обнаруженные [20] при горении электрические токи в газовой фазе при-

близительно на два порядка ниже токов в конденсированной проводящей частице. В пользу этого соотношения указывают и оценки типичных концентраций носителей заряда в газе [83] ($\approx 10^{10} \div 10^{13} \text{ см}^{-3}$) и, например, оксидах металлов [84] ($\approx 10^{15} \div 10^{19} \text{ см}^{-3}$). Поэтому подход авторов [33, 55, 65–68, 78–82], в котором используется для описания сплошная однофазная среда, тем не менее охватывает перенос подавляющего большинства электрических носителей и учитывает наиболее важный, тепловой эффект, связанный с таким переносом.

Магнито- и электрогидродинамика

Влияние внешнего постоянного магнитного поля на синтез горением обнаружено [85] очень давно. С тех пор наблюдались [85–92] различные эффекты, вызванные действием поля: структурирование продукта, изменение его состава, магнитных свойств и скорости горения, увеличение температуры фронта и глубины превращения, расширение пределов горения и т. п. Тем не менее, падение скорости горения для некоторых систем, заметное структурирование также и в плотноупакованных образцах и некоторые другие эффекты встречают значительные трудности при их объяснении с позиций формирования проводящих цепочек частиц и роста эффективной теплопроводности в магнитном поле [85]. С другой стороны, уже появились новые работы, способные разрешить возникающие трудности.

Так, теоретические исследования [93, 94] показали, что индуцированный или непосредственно приложенный электрический ток существенно влияет на равновесие фаз и динамику фазообразования в реагирующей смеси. В отсутствие джоулева эффекта действие тока сводится к изменению термодинамического давления в проводнике и/или индуктивности во время появления новой фазы. Первый фактор обусловлен изменением самого давления из-за энергии поля (магнитным сжатием), а второй — появлением пондеромоторных сил, вызванных различием проводимости в существующей и новой появляющейся фазах (σ_S и σ_L). Если в ходе фазового перехода плотность меняется незначительно, как при плавлении, то магнитное сжатие практически не влияет на температуру такого перехода. При существенном изменении плотности (как при испарении) вклад сжатия сопоставим с вкладом пондеро-

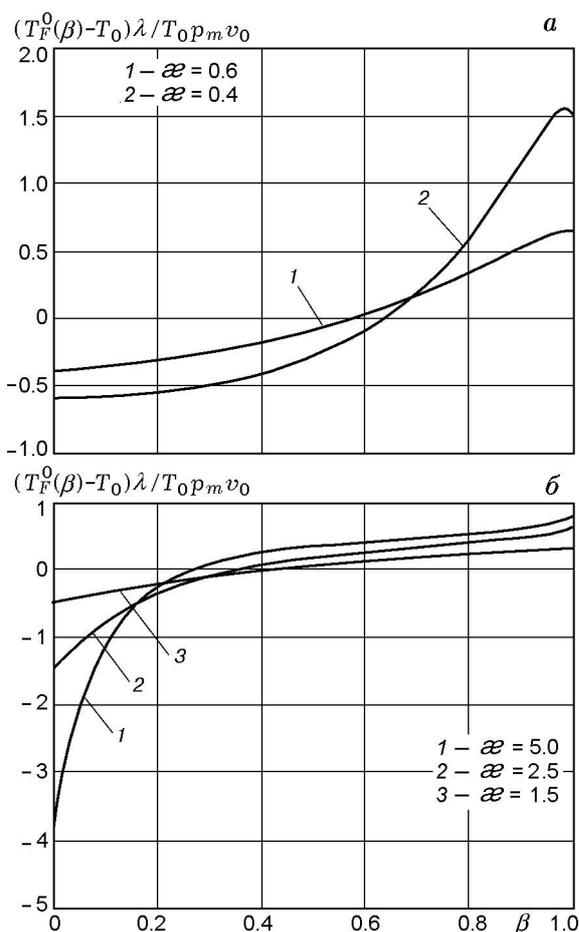


Рис. 7. Сдвиг температуры во фронте фазового перехода в зависимости от доли объема высокотемпературной (а; $\alpha < 1$) и низкотемпературной (б; $\alpha > 1$) фаз [94]

моторных сил в изменение температуры фазового перехода. В зависимости от соотношения между проводимостями фаз ($\alpha = \sigma_L / \sigma_S$) пондеромоторные силы могут как повышать, так и понижать температуру фазового перехода T_F^0 ($T_F^0 > T_0$ или $T_F^0 < T_0$) (см. рис. 7, где T_0 — исходная температура среды, λ — скрытая теплота фазового перехода, p_m — характерное давление пондеромоторных сил, вызванных протеканием электрического тока, v_0 — удельный объем исходной фазы), влиять на устойчивость существующей фазы. Например, имеется [94] область параметров, где обе фазы становятся одновременно метастабильными под влиянием малого тока (рис. 8). Наряду с омическим падением напряжения в проводнике происходит падение напряжения на изменяющей-

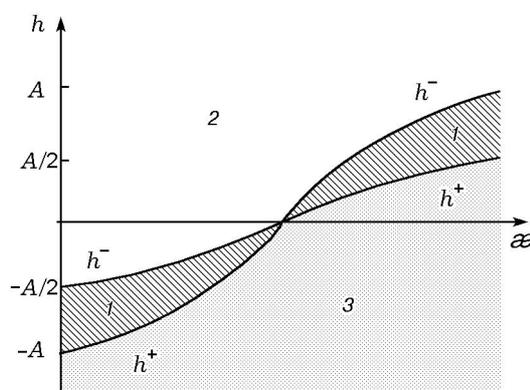


Рис. 8. Диаграмма сосуществования фаз при малых электрических токах A :

1 — область одновременной метастабильности обеих фаз, 2 — стабильная положительная фаза, 3 — стабильная отрицательная фаза; h^+ — бинадальная линия фазового перехода $+ \Rightarrow -$, h^- — бинадальная линия фазового перехода $- \Rightarrow +$ [94]

ся индуктивности L (рис. 9). При достаточно большом отличии проводимостей фаз падение напряжения на индуктивности может быть одного порядка с разностью потенциалов на омическом сопротивлении R (рис. 10). В этом случае может оказаться, что большая часть объема проводника β уже расплавлена при температуре, меньшей температуры его плавления ($T_F^0 < T_0$), а фаза расплава существует в виде устойчивого локального малого очага расплава в объеме проводника (см. рис. 7, а).

Поскольку тепло- и электропроводность металла, как правило, значительно превышают соответствующие величины в его расплаве (при той же температуре) [84], то по мере появления расплава эффективные тепло- и электропроводность проводника в целом падают. Например, для Ni проводимость расплава почти в два раза ниже проводимости твердой фазы. Поэтому в условиях электрического тока до 60 % никелевой частицы может быть уже расплавлено при температуре ниже температуры объемного плавления — 1455 °С (см. рис. 7, а). Именно понижением эффективной теплопроводности смеси из-за частичного расплавления никеля можно объяснить наблюдавшееся [85] падение скорости горения смеси Ni + Al с достаточно крупными частицами никеля. Уменьшение локальной температуры плавления и возможное появление большого количества локальных зон расплава могут отвечать и за структурирование в плотноупакованных образцах [85].

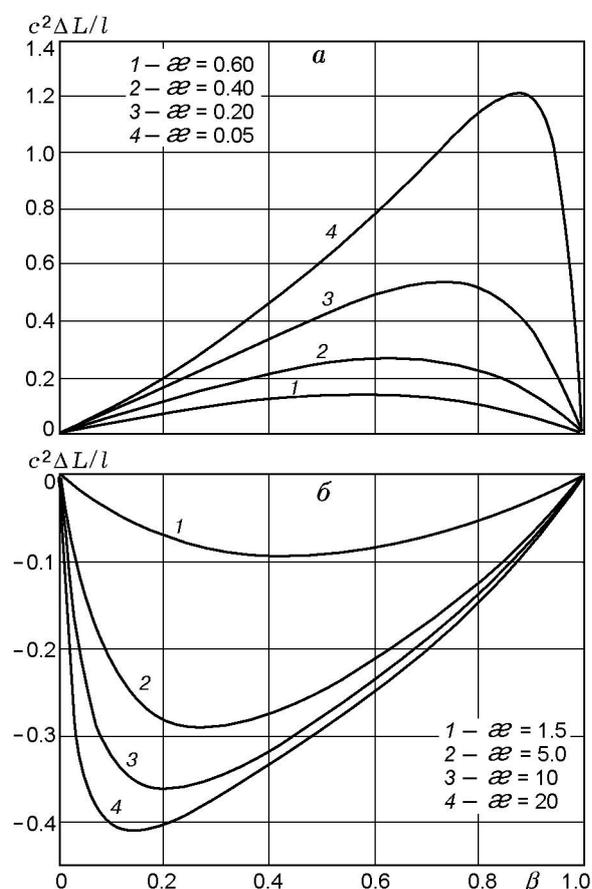


Рис. 9. Изменение индуктивности токнесущего проводника в зависимости от доли объема высокотемпературной (*a*; $\alpha < 1$) и низкотемпературной (*b*; $\alpha > 1$) фаз [94]:

ΔL — изменение индуктивности под действием фазового перехода, l — длина проводника, c — скорость света

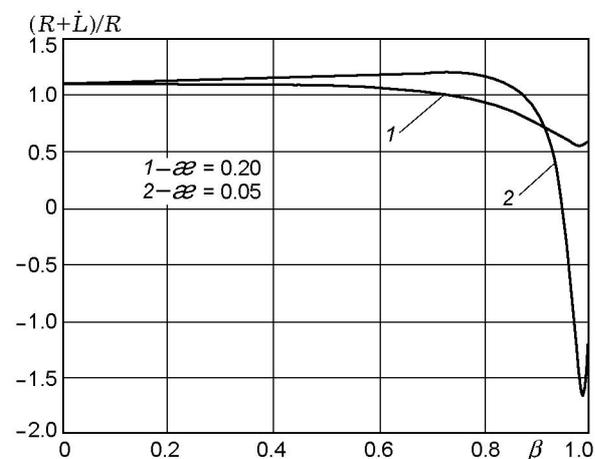


Рис. 10. Зависимость параметра $(R + \partial L / \partial t) / R$ в токнесущем проводнике от доли объема расплава [93]

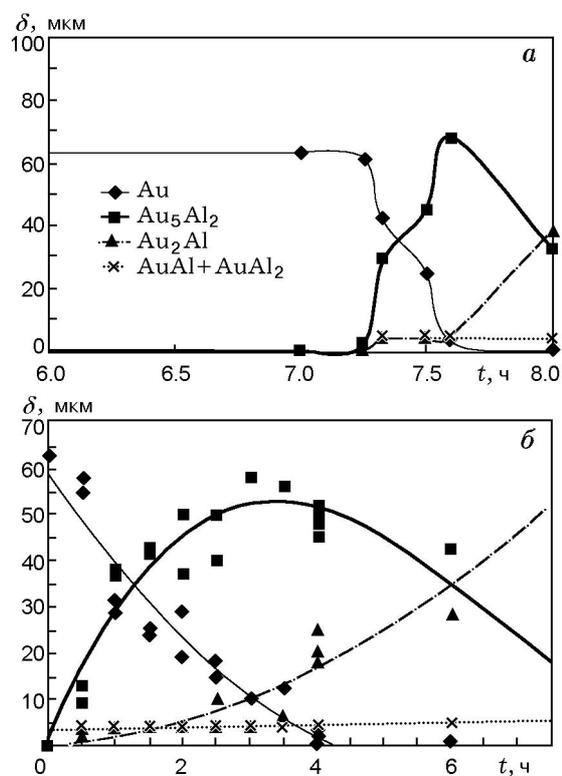


Рис. 11. Эволюция интерметаллидных фаз для образца, отжигаемого при $T = 723$ К [95]: *a* — без тока, *b* — с плотностью тока 1.019×10^3 А/см²

В [95] изучалось влияние постоянного ($\approx 10^3$ А/см²) электрического тока на массоперенос в конденсированной фазе, так называемое явление электромиграции. Исследовалась многослойная система Al–Au, реагирующая по механизму твердофазной диффузии. Чтобы исключить влияние джоулева нагрева и отделить эффект температуры от эффектов, связанных с пропусканием тока через межфазную границу, была построена специальная аппаратура, позволявшая проводить реакцию при одной и той же температуре с током и без него. В итоге обнаружено [95] значительное ускорение процессов фазообразования в системе Al–Au под влиянием тока (рис. 11). Однако ток не изменял последовательности фазообразования в системе, а обнаруженное ускорение не зависело от направления электрического поля. Соответственно сделан вывод [95] о пренебрежимо малом вкладе электрического поля в диффузионный поток носителей заряда и существенном его влиянии на формирование дефектов. К сожалению, эксперименты [95] проведены только при

одной, достаточно большой температуре и для очень высоких значений плотности тока, реально соответствующих условиям метода ЭТВ или FACS. Вполне возможно, что в условиях таких мощных электрических полей генерация новых дефектов в объеме образующейся фазы, а не диффузия уже имеющихся дефектов является лимитирующей стадией переноса заряда по системе. В таком случае, естественно, образующийся поток носителей заряда не зависит от направления поля. Проведенные при пониженных температурах и существенно меньших величинах внешнего электрического поля эксперименты могли бы при успешном их завершении подтвердить предположение [95] о кинетическом воздействии на синтез при достаточно больших электрических полях и температурах. Пока же косвенным подтверждением этого предположения могут служить только результаты работ [96, 97]. В [96] обнаружена зависимость эффекта электрического воздействия от температуры и направления тока в смеси Ag + Sn. Авторы [97] исследовали динамику образования вакансий в двуслойной системе Al–Cu под действием приложенного постоянного тока ($8 \cdot 10^4$ А/см²). Методом аннигиляционной позитронной спектроскопии (in situ depth-resolved positron annihilation spectroscopy, PAS) выявлено более чем десятикратное увеличение концентрации вакансий (до $4 \cdot 10^{18}$ см⁻³) при 275 °С и оценена их энергия образования.

Теоретическое исследование эффектов электромиграции в диффузионной паре (двух плоских металлических слоях с общей границей) [98] и наборах пар [99, 100] показало существенное влияние направления внешнего поля на диффузию заряда в растущей промежуточной фазе (интерметаллиде). Однако к результатам [99, 100] надо относиться очень осторожно. Используемые допущения об однородной температуре в диффузионной паре и одинаковой постоянной напряженности поля во всех парах требуют очень серьезных обоснований и на практике для большинства систем не выполняются.

Теория, развитая в работах [33, 55, 65–68, 78–82], относится, прежде всего, к чисто тепловым режимам распространения волны горения. Применять полученные в них результаты к фильтрационному горению нужно с известной долей осторожности (только при числе Семенова $Se \ll 1$ и фильтрационном числе Пекле $Pe_F \gg 1$ [101, 102]). По-видимому, теоретиче-

скую задачу о влиянии внешнего электромагнитного поля на фильтрационный режим горения предстоит решать уже в недалеком будущем. При этом наряду с тепловым эффектом большое значение приобретут вопросы гидро- и газодинамики в условиях внешнего поля. Пока же в этом отношении доступны только некоторые экспериментальные результаты и оценки [23, 24].

Среди прочих вывод [23] о важности процесса переноса заряда через газовую фазу и через поры в смеси представляется достаточно спорным, если иметь в виду следующие факты. Первое, в соответствии с экспериментами по окислению одиночных частиц металлов [20] электрические токи в газовой фазе (≈ 1 мА) существенно ниже токов в конденсированной проводящей частице (≈ 100 мА). Второе, оценка плотности тока для конденсированной фазы по данным [20] ($J \geq 1 \div 10$ А/см²) оказывается, как минимум, на два порядка выше величин, обнаруженных в [23]. И третье, как уже отмечалось выше, типичные концентрации носителей заряда в оксидах металлов [84] тоже, как минимум, на два порядка превышают концентрацию заряженных частиц в газе, окружающем горящий образец [83]. Поэтому основной перенос заряда осуществляется все-таки через конденсированную фазу. Очевидно, что проявление в ходе горения тех или иных процессов еще не дает основания судить об их важности для волны синтеза и механизма ее распространения. Например, хорошо известен эффект догорания, но не менее известно, что на характеристики горения этот эффект не оказывает существенного влияния.

Сделана попытка [24] объяснить наблюдавшиеся эффекты [23] конвективным движением по реагирующему порошку фильтрующегося в порах газа, увлекающего с собой носителей заряда. По мнению авторов [24], имеется ряд фактов, обосновывающих справедливость предположения о переносе заряженных частиц течением газа в порах. Основные из них заключаются в том, что разность потенциалов при горении гетерогенных систем с конденсированными продуктами возникает на масштабе, превышающем ширину зоны прогрева ($\approx 10^{-1}$ см), и что исходная порошковая смесь макроскопически (на масштабе волны горения) практически неэлектропроводна. Хотя первый факт оспорить трудно, есть данные, противоречащие предположению [24] о важности фильтра-

ции газа в плане переноса заряда. Например, генерация больших токов и напряжений [20] в одиночных металлических частицах диаметром $0.5 \div 0.8$ мм при их горении в кислороде. Говорить о фильтрации для таких частиц смысла нет, а регистрируемые сигналы при этом превышают напряжения и токи, генерируемые при горении порошков этих же металлов [22, 26]. Второй факт противоречит данным самих же авторов [24]. Действительно, в соответствии с оценкой [24] максимальная электропроводность газа (для типичной концентрации электронов [83] $\approx 10^{10} \div 10^{13}$ см $^{-3}$ и минимального давления ≈ 1 Торр) будет на уровне $\approx 5 \cdot 10^{-4} \div 10^{-1}$ Ом $^{-1}$.см $^{-1}$. Это не превышает электропроводности не самых лучших полупроводников, не говоря уже о металлах. При атмосферном давлении соответствующая оценка упадет еще на три порядка. Поэтому нет оснований считать, что значительная часть электрического тока переносится газом.

Кинетический фактор

Как мы уже упоминали, в эксперименте очень часто трудно отделить один эффект внешнего электромагнитного воздействия от другого. Сказанное относится не только к джоулеву нагреву или гидро- и газодинамическому влиянию поля, но также и к кинетическому эффекту воздействия. Его независимое исследование требует специальных, достаточно жестких условий эксперимента. В отсутствие этих условий кинетическое воздействие проявляется лишь опосредованно — через гидродинамику — и осложнено джоулевым эффектом. В настоящее время очень мало работ, в которых создавались бы такие специальные условия, чаще появляются исследования, косвенно свидетельствующие о кинетическом воздействии внешнего электрического поля.

К таковым можно отнести работы [103, 104] по условиям иницирования высокотемпературного синтеза интерметаллидов внешними корпускулярными потоками и по характеристикам заряженных частиц, эмитируемых конденсированной фазой в ходе реакции. Эксперименты [103, 104] показали, что температура самовоспламенения смеси Ni + 31.5 % Al снижается до 420 К при бомбардировке внешним потоком электронов из зоны специально организованного тлеющего разряда. В то же время при бомбардировке

положительными ионами из той же зоны самовоспламенение не наблюдается во всем исследованном диапазоне температур (до 670 К). Эффект снижения температуры самовоспламенения восстанавливается при использовании ускоренных полей эмиссионных электронов от другого горящего образца и объясняется [103, 104] влиянием бомбардировки на кинетику реакции синтеза в условиях контакта порошка с плазмой тлеющего разряда. Необходимые энергетические затраты при этом составляют порядка $\approx 6.4 \cdot 10^{-7} \div 10^{-4}$ Дж/см 3 , что ниже потребления энергии даже в самом экономичном из существующих на сегодня технологических способов высокотемпературного синтеза горением — ЭИТС. По оценкам [104] удельное джоулево тепловыделение в этих экспериментах соответствует верхней границе энергетических затрат в ЭИТС и в исследованном диапазоне не зависит от частоты. Поэтому нетепловое влияние переменного электрического поля на скорость горения связывают [104] с увеличением энергии электронов плазмы в порах реагирующей смеси и возможным резонансом с процессом эмиссии электронов в поры.

Состав и энергетические характеристики эмиссионного потока определяли [103, 104] по вольт-амперным характеристикам электрического зонда (рис. 12). По величине зарегистрированного тока выявили наличие свободных электронов в эмиссионном потоке. Интерполяция вольт-амперных характеристик с последующим двойным дифференцированием интерполяционной функции позволила получить качественные распределения эмитируемых электронов по энергиям. Найденные распределения [103, 104] оказались многомодальными и немаксвелловского типа со значительной долей высокоэнергетических электронов (см. рис. 12). Это объясняют [103, 104] нетепловым механизмом образования таких электронов и сильной неравновесностью физико-химических процессов в эмиссионной зоне волны синтеза.

Несмотря на то, что джоулева диссипация энергии оказалась на достаточно низком уровне, ее влиянием в экспериментах [103, 104] нельзя полностью пренебречь. Ведь при иницировании реакции потоками частиц температура смеси за счет электрического нагрева от тлеющего разряда повышалась до 670 К. Вклад теплового эффекта в увеличение линейной скорости горения оценивают [104] не пре-

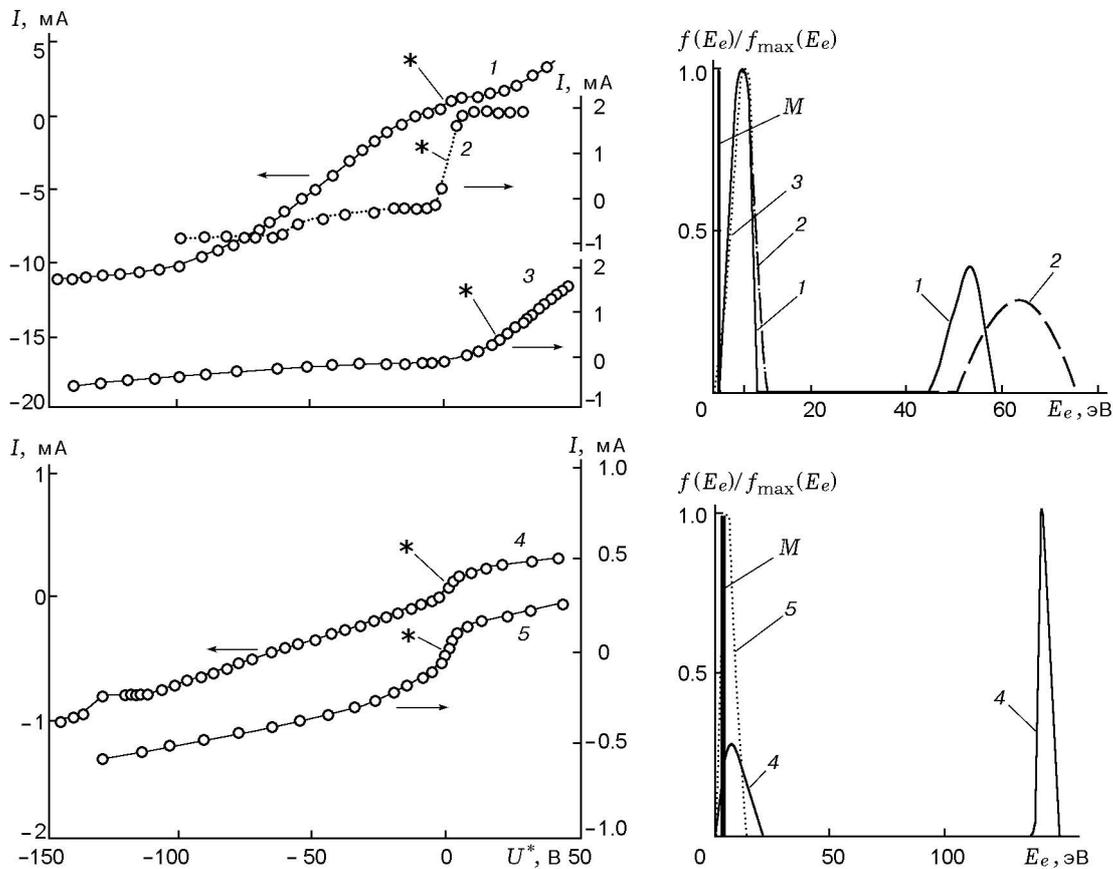


Рис. 12. Вольт-амперные характеристики эмиссионного тока и соответствующие распределения электронов по энергиям [103, 104]:

1-3 — Ni + 31.5 % Al, 4, 5 — Mo + 10.2 % В; 2 — статический режим построения, $p_0 = 1.8$ Па, 1, 4 и 3, 5 соответствуют моментам 1.0 и 3.0 с от начала регистрации тока; звездочками отмечены точки нулевого потенциала зонда относительно невозмущенной плазмы; M — расчетная полоса энергии электронов в равновесных условиях

вышающим $5 \div 10$ %. Гидродинамический фактор тоже играет свою роль, так как от него зависит энергия заряженных частиц, бомбардирующих поверхность конденсированной фазы. Поэтому обнаруженное [103, 104] кинетическое воздействие на высокотемпературный синтез горением, как и во многих других исследованиях, проявляется через гидродинамику и осложнено джоулевым эффектом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Отметим наиболее важные, на наш взгляд, тенденции, наблюдаемые в исследовании внешних и внутренних электромагнитных полей при высокотемпературном синтезе горением. Первое, достаточно очевидное и давнее стремление — изучать нетепловые механизмы электромагнитного воздействия. Это, конечно, от-

нюдь не значит, что с джоулевым эффектом все понятно. Например, самосогласованная задача о зоне интенсивного электрического подгрева в волне синтеза под действием внешнего электромагнитного излучения, увязывающая в одно целое теплодиффузионные процессы и поглощение излучения реагирующей средой, еще ждет своего решения. По-видимому, внимание исследователей теперь будет больше уделено ситуациям, когда тепловой фактор завуалирован электрогидродинамическим или кинетическим воздействием и непросто оценить вклад каждого из них в результирующий эффект. Вторая тенденция связана со стремлением лучше изучить электромагнитные поля, генерируемые самим горением гетерогенных систем. Здесь достигнут определенный прогресс на масштабе отдельных частиц, но на масштабе тепловой волны четкого понимания роли и

оценки вклада различных физико-химических процессов пока нет. Понятно, что чем лучше удастся изучить внутренние поля, тем глубже будет и понимание механизмов внешнего электромагнитного воздействия. Наконец, третье стремление — решить вопрос о роли газовой фазы в переносе заряда и активации реакции в гетерогенной среде. До недавнего времени ответ на этот вопрос казался очевидным. Теперь же появились данные о высокоэнергетических электронах в порах реагирующей смеси и их возможном вкладе в активацию горения. К сожалению, как и в случае с джоулевым эффектом, окончательный ответ на этот вопрос может дать только комплексное исследование, рассматривающее детально не только влияние на гетерогенную кинетику и газовую динамику, но и тепловой эффект от бомбардировки конденсированной поверхности такими электронами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Степанов Е. М., Дьячков Б. Г. Ионизация в пламени и электрическое поле. М.: Metallurgizdat, 1968.
2. Lawton J., Weinberg F. J. Electrical Aspects of Combustion. Oxford: Clarendon Press, 1969.
3. Кидин Н. И., Либрович В. Б. Пламя в электромагнитном поле // Энергия. 1985. № 9. С. 10–16.
4. Мержанов А. Г. Твердопламенное горение. Черноголовка: ИСМАН, 2000.
5. Maksimov Yu. M., Itin V. I., Smolyakov V. K., Kiryashkin A. I. SHS in electric and magnetic fields // Intern. J. of SHS. 2001. N 3. P. 295–329.
6. Кидин Н. И., Либрович В. Б. О собственном электрическом поле ламинарного пламени // Физика горения и взрыва. 1974. Т. 10, № 5. С. 696–705.
7. Кидин Н. И., Махвиладзе Г. М. Электрическое поле ламинарного пламени с большой степенью ионизации // Физика горения и взрыва. 1976. Т. 12, № 6. С. 865–871.
8. Filimonov I. A., Luss D. Formation of electric potential during the oxidation of a metal particle // AIChE J. 2004. V. 50, N 9. P. 2287–2296.
9. Мержанов А. Г., Мкртчян С. О., Нерсисян М. Д. и др. Магнитное поле, наведенное процессом СВЧ // Докл. АН Республики Армения. 1992. Т. 93, № 2. С. 81–83.
10. Avakyan P. B., Nersesyan M. D., Merzhanov A. G. New materials for electronic engineering // Amer. Ceram. Soc. Bull. 1996. V. 75, N 2. P. 50–55.
11. Nersesyan M. D., Claycomb J. R., Ming Q., et al. Chemomagnetic fields produced by solid combustion reaction // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 75, N 8. P. 1170–1172.
12. Claycomb J. R., LeGrand W., Miller Jr. J. H., et al. Chemomagnetic characterization of chemical reactions using high-T_c SQUIDS // Physica C. 2000. V. 34. P. 2641–2644.
13. Nersesyan M. D., Luss D., Claycomb J. R., et al. Magnetic fields produced by the combustion of metals in oxygen // Combust. Sci. Technol. 2001. V. 169. P. 89–106.
14. Nersesyan M. D., Claycomb J. R., Ritchie J. T., et al. Electric and magnetic fields generated by SHS // J. Mater. Synth. and Process. 2001. V. 9, N 2. P. 63–72.
15. Martirosyan K. S., Claycomb J. R., Gogoshin G., et al. Spontaneous magnetization generated by spin, pulsating and planar combustion synthesis // J. Appl. Phys. 2003. V. 93, N 11. P. 9329–9335.
16. Martirosyan K. S., Claycomb J. R., Miller Jr. J. H., Luss D. Generation of transient electrical and spontaneous magnetic fields by solid state combustion // J. Appl. Phys. 2004. V. 96, N 8. P. 4632–4636.
17. Морозов Ю. Г., Кузнецов М. В., Нерсисян М. Д., Мержанов А. Г. Электрохимические явления в процессах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Докл. АН. 1996. Т. 351, № 6. С. 780–782.
18. Кузнецов М. В., Морозов Ю. Г., Мержанов А. Г. Влияние нетепловых эффектов электрического поля на процессы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Докл. АН. 1997. Т. 352, № 6. С. 771–773.
19. Morozov Yu. G., Kuznetsov M. V., Merzhanov A. G. Electric fields in the processes of self-propagating high-temperature synthesis // Intern. J. of SHS. 1997. V. 6, N 1. P. 1–13.
20. Martirosyan K. S., Filimonov I. A., Nersesyan M. D., Luss D. Electric field formation during combustion of single metal particles // J. Electrochem. Soc. 2003. V. 150, N 5. P. J9–J16.
21. Martirosyan K. S., Filimonov I. A., Luss D. New measuring techniques of electric field generated by combustion synthesis // Intern. J. of SHS. 2002. V. 11, N 4. P. 325–333.
22. Nersesyan M. D., Ritchie J. T., Filimonov I. A., et al. Electric fields produced by high-temperature metal oxidation // J. Electrochem. Soc. 2002. V. 149, N 1. P. J11–J17.
23. Максимов Ю. М., Кирдяшкин А. И., Корогодов В. С., Поляков В. Л. Генерация и перенос электрического заряда при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе на примере системы Co–S // Физика горения и взрыва. 2000. Т. 36, № 5. С. 130–133.

24. Смоляков В. К., Кирдяшкин А. И., Максимов Ю. М. К теории электрических явлений при горении гетерогенных систем с конденсированными продуктами // Физика горения и взрыва. 2002. Т. 38, № 6. С. 76–82.
25. Martirosyan K. S., Filimonov I. A., Luss D. Self-heating by joule dissipation during gas-solid combustion reactions // Intern. J. of SHS. 2003. V. 12, N 2. P. 91–98.
26. Martirosyan K. S., Filimonov I. A., Luss D. Electric field generation by gas-solid combustion // AIChE J. 2004. V. 50, N 1. P. 241–248.
27. Filimonov I. A., Luss D. High-temperature oxidation of a metal particle: nonisothermal model // AIChE J. 2005. V. 51, N 5. P. 1521–1575.
28. Filimonov I. A., Luss D. Electrical field formation during the oxidation of a metal particle // AIChE J. 2004. V. 50, N 9. P. 2287–2296.
29. Wagner C. Über den Zusammenhang zwischen Ionen Beweglichkeit und Diffusionsgeschwindigkeit in festen Salzen // Z. Phys. Chem. 1931. Bd B11. S. 139–151.
30. Wagner C. Beitrag zur Theorie des Anlaufvorgangs // Z. Phys. Chem. 1933. Bd B21. S. 25–41.
31. Wagner C. Equations for transport in solid oxides and sulfides of transition metals // Progress in Solid State Chem. 1975. V. 10, N 1. P. 3–16.
32. Levenspiel O. Chemical Reaction Engineering. New York: John Wiley, 1972.
33. Filimonov I. A., Kidin N. I. Effect of electric current on SHS-process with complete transformation in wave front // Combust. Sci. Technol. 1996. V. 112. P. 15–34.
34. Steinberg A. S., Knyazik V. A. Macrokinetics of high-temperature heterogeneous reaction: SHS aspects // Pure Appl. Chem. 1992. V. 64, N 7. P. 965–976.
35. Князык В. А., Штейнберг А. С. Закономерности теплового взрыва в системе с дополнительными (нехимическими) источниками тепла // Докл. АН. 1993. Т. 328, № 5. С. 580–584.
36. Попов К. В., Князык В. А., Штейнберг А. С. Исследование высокотемпературного взаимодействия Ti с В методом электротеплового взрыва // Физика горения и взрыва. 1993. Т. 29, № 1. С. 82–87.
37. Knyazik V. A., Steinberg A. S. High-temperature interaction in the Ta–C system under electrothermal explosion conditions // J. Mater. Synth. and Process. 1993. V. 1, N 2. P. 85–92.
38. Yamada O., Miyamoto Yu., Koizumi M. Self-propagating high-temperature synthesis of silicon carbide // J. Mater. Res. 1986. V. 1, N 2. P. 275–279.
39. Мержанов А. Г., Боровинская И. П., Штейнберг А. С. и др. Метод получения тугоплавких соединений: А. с. СССР № 484052. Бюл. изобрет. 1977. № 46.
40. Белоусов В. Я., Луцак Л. Д., Пилипченко А. В., Лукан Ю. Д. Метод горячего прессования твердосплавных материалов: А. с. СССР № 1560404. Бюл. изобрет. 1988. № 16.
41. Белоусов В. Я., Пилипченко А. В., Луцак Л. Д. Некоторые особенности иницирования СВ-синтеза при прямом электрическом нагреве // Порошковая металлургия. 1988. № 10. С. 65–68.
42. Adami Seidzi, Vada Takahiro, Miha-ra Toshiro. The method of manufacturing of ceramics or cermet // Application of Japan 63170272. Kokay tokko koho. 1988. V. 37, N 1. P. 475–477.
43. Мержанов А. Г., Боровинская И. П., Штейнберг А. С. и др. Метод соединения материалов: А. с. СССР № 747661. Бюл. изобрет. 1980. № 26.
44. Ермаков В. И., Надеин В. Ю., Кулаков Г. А. и др. Метод соединения материалов по свидетельству № 747661: А. с. СССР № 1148745. Бюл. изобрет. 1985. № 13.
45. Scherbakov V. A., Steinberg A. S. SHS welding of refractory materials // Intern. J. of SHS. 1993. V. 2, N 4. P. 357–369.
46. Федянин В. Я., Дмитриев С. Ф. Метод получения покрытий на базе соединения между никелем и алюминием: А. с. СССР № 1420069. Бюл. изобрет. 1988. № 32.
47. Буренков Г. Л., Райченко А. И., Хриенко А. Ф. Поверхностное сплавление металлов путем реакционного синтеза электрическим разрядом порошковых соединений // Электронная обработка материалов. 1981. № 1. С. 34–37.
48. Райченко А. И. Основы синтеза порошков путем пропускания электрического тока. М.: Металлургия, 1987.
49. Баланкин С. А., Соколов В. С., Троицкий А. О., Мищенко Д. М. Термосинтез в условиях электроимпульсного нагрева // Инж.-физ. журн. 1993. Т. 65, № 4. С. 419–422.
50. Кочетов Н. А., Рогачев А. С., Емельянов А. Н. и др. Микроструктура гетерогенных смесей для безгазового горения // Физика горения и взрыва. 2004. Т. 40, № 5. С. 74–80.
51. Кирдяшкин А. И., Максимов Ю. М., Китлер В. Д. и др. Электроимпульсная активация СВС-процесса в порошковых смесях // Физика горения и взрыва. 2000. Т. 36, № 4. С. 133–136.
52. Munir Z. A., Lai W., Ewald K. H. Field assisted combustion synthesis: United States Patent 5380409. January 10, 1995.
53. Munir Z. A., Shon I. J., Yamazaki K. Simultaneous synthesis and densification by field-activated combustion: United States Patent 5794113. August 11, 1998.

54. **Munir Z. A., Charlot F., Bernard F., Gaffet E.** One-step synthesis and consolidation of nanophase materials: United States Patent 6200515. March 13, 2001.
55. **Filimonov I. A., Kidin N. I.** SHS-process in external electric fields // 24th Symp. on Combustion (Intern.). Pittsburgh: The Combustion Inst., 1992. P. 1893–1898.
56. **Magila F., Anselmi-Tamburini U., Bertolino N., et al.** Field-activated combustion synthesis of Ta–Si intermetallic compounds // *J. Mater. Res.* 2001. V. 16, N 2. P. 534–544.
57. **Orru R., Woolman J., Cao G., Munir Z. A.** Synthesis of dense nanometric MoSi₂ through mechanical and field activation // *J. Mater. Res.* 2001. V. 16, N 5. P. 1439–1448.
58. **Graeve O. A., Munir Z. A.** Electric field enhanced synthesis of nanostructured tantalum carbide // *J. Mater. Res.* 2002. V. 17, N 3. P. 603–609.
59. **Gras C., Bernard F., Charlot F., et al.** Simultaneous synthesis and consolidation of nanostructured MoSi₂ // *Ibid.* P. 542–549.
60. **Orru R., Cincotti A., Cao G., Munir Z. A.** Mechanistic investigation of electric field-activated self-propagating reactions: experimental and modeling studies // *Chem. Eng. Sci.* 2001. V. 56. P. 683–692.
61. **Feng A., Munir Z. A.** The effect of an electric field on self-sustaining combustion synthesis: Part I. Modeling studies // *Metallurg. and Mater. Trans. B.* 1995. V. 26B. P. 581–586.
62. **Feng A., Graeve O. A., Munir Z. A.** Modeling solution for electric field-activated combustion synthesis // *Comput. Mater. Sci.* 1998. V. 12. P. 137–155.
63. **Carrillo-Heian E. M., Graeve O. A., Feng A., et al.** Modeling studies of the effect of thermal and electrical conductivities and relative density of field-activated self-propagating combustion synthesis // *J. Mater. Res.* 1999. V. 14, N 5. P. 1949–1958.
64. **Graeve O. A., Carrillo-Heian E. M., Feng A., Munir Z. A.** Modeling of wave configuration during electrically ignited combustion synthesis // *J. Mater. Res.* 2001. V. 16, N 1. P. 93–100.
65. **Кидин Н. И., Филимонов И. А.** Самораспространяющийся высокотемпературный синтез как средство производства композитных материалов в условиях джоулевой диссипации энергии // *Механика композитных материалов.* 1990. № 6. С. 1106–1112.
66. **Kidin N. I., Filimonov I. A.** An SHS process in an external electric field // *Intern. J. of SHS.* 1992. V. 1, N 4. P. 513–519.
67. **Шкадинский К. Г., Хайкин Б. И., Мержанов А. Г.** Распространение пульсирующего фронта экзотермической реакции в конденсированной фазе // *Физика горения и взрыва.* 1971. Т. 5, № 1. С. 19–28.
68. **Ушаковский О. В., Худяев С. И., Штейнберг А. С.** Анализ режимов горения с дополнительными (нехимическими) источниками тепла // *Хим. физика.* 1988. Т. 7, № 10. С. 1400–1407.
69. **Dalton R. C., Ahmad I., Clark D. E.** Combustion synthesis using microwave energy // *Ceram. Eng. and Sci. Proc.* 1990. V. 11, N 9–10. P. 1729–1742.
70. **Clark D. E., Ahmad I., Dalton R. C.** Microwave ignition and combustion synthesis of composites // *Mater. Sci. Eng.* 1991. V. A144 Complete. P. 91–97.
71. **Комаренко Р., Clark D. E.** Synthesis of Ti₃SiC₂-based materials using microwave-initiated SHS // *Ceram. Eng. and Sci. Proc.* 1994. V. 15, N 5. P. 1028–1035.
72. **Трофимов А. И., Юхвид В. И.** Эффект влияния электромагнитного поля на горение системы Ti+C // *Физика горения и взрыва.* 1993. Т. 29, № 1. С. 71–73.
73. **Trofimov A. I., Yuxhvid V. I., Borovinskaya I. P.** Combustion of condensed system in external electromagnetic field // *Intern. J. of SHS.* 1992. V. 1, N 1. P. 67–71.
74. **Trofimov A. I., Yuxhvid V. I.** SHS surfacing in an electromagnetic field // *Intern. J. of SHS.* 1993. V. 2, N 4. P. 343–348.
75. **Kata D., Ohyanagi M., Munir Z. A.** Induction-field-activated self-propagating high-temperature synthesis of AlN–SiC solid solutions in the Si₃N₄–Al–C system // *J. of Mater. Res.* 2000. V. 15, N 11. P. 2514–2525.
76. **Gedevanishvili S., Agrawal D., Roy R.** Microwave combustion synthesis and sintering of intermetallics and alloys // *J. Mater. Sci. Lett.* 1999. V. 18, N 9. P. 665–668.
77. **Vaidhyanathan B., Agrawal D., Roy R.** Novel synthesis of nitride powders by microwave-assisted combustion // *J. Mater. Res.* 2000. V. 15, N 4. P. 974–981.
78. **Filimonov I. A., Kidin N. I.** The influence of an electromagnetic field on the SHS process in the spin mode // *Intern. J. of SHS.* 1994. V. 3, N 2. P. 143–154.
79. **Filimonov I. A., Kidin N. I.** The effect of heat removal on the spin mode of SHS in an external electromagnetic field // *Intern. J. of SHS.* 1994. V. 3, N 3. P. 197–206.
80. **Закиев С. Е., Шкадинский К. Г.** Тепловое воздействие высокочастотного электромагнитного излучения на фронт высокотемпературного синтеза // *Хим. физика.* 1998. Т. 17, № 10. С. 107–115.
81. **Zakiev S. E.** The effect of radio frequency heating on self-propagating high-temperature synthesis // *Intern. J. of SHS.* 1999. V. 8, N 1. P. 1–11.
82. **Закиев С. Е., Шкадинский К. Г.** Электромагнитное поле в химически активных средах с

- существенно меняющимися электрофизическими свойствами // Хим. физика. 2000. Т. 19, № 1. С. 95–102.
83. **Камынина О. К., Кидин Н. И., Кудряшов В. А. и др.** Процесс ионообразования в волне горения // Физика горения и взрыва. 2002. Т. 38, № 4. С. 77–79.
84. **Физические величины:** Справочник / Под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991.
85. **Кирдяшкин А. И., Максимов Ю. М., Мержанов А. Г.** Влияние магнитного поля на горение гетерогенных систем с конденсированными продуктами реакции // Физика горения и взрыва. 1986. Т. 22, № 6. С. 65–72.
86. **Кирдяшкин А. И., Максимов Ю. М., Китлер В. Д. и др.** Особенности формирования продуктов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в магнитном поле // Физика горения и взрыва. 1999. Т. 35, № 3. С. 63–66.
87. **Komarov A. V., Morozov Yu. G., Avakyan P. V., Nersesyan M. D.** Influence of a DC magnetic field on structuration and parameters of self-propagating high-temperature synthesis of strontium hexaferrite // Intern. J. of SHS. 1994. V. 3, N 3. P. 207–212.
88. **Morozov Yu. G.** Properties of lithium ferrites prepared by combustion synthesis in a magnetic field // Inorg. Mater. 1999. V. 35, N 4. P. 489–491.
89. **Kuznetsov M. V., Fernandez-Barquin L., Pankhurst Q. A., et al.** Self-propagating high-temperature synthesis of barium-chromium ferrites $BaFe_{12-x}Cr_xO_{19}$ ($0 \leq x \leq 0.6$) // J. Phys. D: Appl. Phys. 1999. V. 32. P. 2590–2598.
90. **Fernandez-Barquin L., Kuznetsov M. V., Morozov Yu. G., et al.** Combustion synthesis of chromium-substituted lithium ferrites $Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Cr_xO_4$ ($x \leq 2.0$) // Intern. J. Inorg. Mater. 1999. N 1. P. 311–316.
91. **Kuznetsov M. V., Pankhurst Q. A., Parkin I. P., et al.** Self-propagating high-temperature synthesis of yttrium iron chromium garnets $Y_3Fe_{5-x}Cr_xO_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.6$) // J. Mater. Chem. 2000. N 10. P. 755–760.
92. **Kuznetsov M. V., Morozov Yu. G.** Peculiarities of magnetic states of ferrites, synthesized in a magnetic field // Phys. Chem. of Mater. Treatment. 2000. N 2. P. 61–66.
93. **Dolinsky Yu., Elperin T.** Melting dynamics in current-carrying conductors and its effect on electrodynamic characteristics // J. Appl. Phys. 1995. V. 78, N 4. P. 2253–2259.
94. **Dolinsky Yu., Elperin T.** Peculiarities of coexistence of phases with different electric conductivities under the influence of electric current // Mater. Sci. Eng. 2000. V. A287. P. 219–226.
95. **Bertolino N., Garay G., Anselmi-Tamburini U., Munir Z. A.** Electromigration effects in Al — Au multilayers // Scripta Mater. 2001. V. 44. P. 737–742.
96. **Chen S., Chen C., Liu W.** Electromigration effects // J. Electron. Mater. 1999. V. 28, N 7. P. 902–908.
97. **Asoka-Kumar P., O'Brien K., Lynn K. G., et al.** Detection of current-induced vacancies in thin aluminum-copper lines using positrons // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 68, N 3. P. 406–408.
98. **Гуров К. П., Гусак А. М.** Теория роста фаз в диффузионной зоне при взаимной диффузии во внешнем электрическом поле // Физ. и мат. механика. 1981. Т. 52, № 4. С. 767–773.
99. **Котин И. М.** Влияние постоянного электрического поля на волну горения СВС // Физика горения и взрыва. 1994. Т. 30, № 5. С. 58–62.
100. **Котин И. М.** Влияние постоянного электрического поля на волну горения СВС // Инж.-физ. журн. 1997. Т. 70, № 5. С. 790–794.
101. **Алдушин А. П.** Фильтрационное горение металлов // Распространение тепловых волн в гетерогенных средах / Под ред. Ю. Ш. Матроса. Новосибирск: Наука, 1988. С. 52–71.
102. **Filimonov I. A., Kidin N. I., Mukasyan A. S.** The influence of infiltration and reactant gas pressure on spin combustion in a gas-solid system // Intern. J. of SHS. 2001. V. 10, N 2. P. 151–176.
103. **Кирдяшкин А. И., Максимов Ю. М., Корогодов В. С., Поляков В. Л.** Неравновесные электрофизические явления в процессах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Докл. АН. 2001. Т. 381, № 1. С. 66–68.
104. **Кирдяшкин А. И., Поляков В. Л., Максимов Ю. М., Корогодов В. С.** Особенности электрических явлений в процессах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Физика горения и взрыва. 2004. Т. 40, № 2. С. 61–67.