

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 59, №1, 2006 Химический журнал Армении

УДК 541.095

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТВЕРДОФАЗНЫЕ
ДЕТОНАЦИОННЫЕ РЕАКЦИИ

А. А. МХИТАРЯН

Армянская сельскохозяйственная академия, Ереван

Поступило 6 VIII 2004

Обобщаются результаты исследований в области взрывных превращений на установке высокого давления типа наковален Бриджмена. Обнаружено и изучено новое явление – низкотемпературная твердофазная детонация. Предлагается вероятный механизм этого явления, заключающийся в том, что инициатором и движущей силой сверхбыстрых низкотемпературных химических превращений в твердых телах является упругая волна.

Библ. ссылок 33.

Известно, что истинно твердофазные реакции протекают чрезвычайно медленно из-за крайне малого коэффициента диффузии частиц реагентов друг к другу. Однако исследования Н.С. Ениколопяна и сотр. по изучению поведения твердых веществ под высоким давлением (ВД) в сочетании с деформацией сдвига (ДС) (ВД+ДС) привели к открытию ряда новых физических и химических явлений, имеющих принципиальное значение для интерпретации механизма протекания химических реакций в твердых телах. Доказано, что "коэффициенты" диффузии атомов и молекул имеют значения на 10-12 десятичных порядков больше, чем обычно наблюдается в твердых телах [1,2]. Эффективная константа скорости химических реакций в указанных условиях на 3-8 десятичных порядков больше, чем в жидкой фазе [3]. Исследование температурной зависимости всех изученных процессов показало, что они протекают практически без энергии активации ($E_{эф} = 4,2-6,3$ кДж/моль, т.е. порядка кТ [4]).

Однако эти экспериментальные данные были получены Н.С. Ениколопяном при проведении химических процессов в сравнительно «мягких» условиях – малой скорости деформации при ВД+ДС, когда значительная часть деформации пластическая, а упругая часть составляет

ничтожную долю. Между тем, увеличение скорости воздействия на твердое тело приводит к противоположному эффекту – деформация в основном носит упругий характер и пластическая деформация до самого разрушения может не наступить.

С другой стороны, известно, что почти все исследователи, работающие в области высоких давлений на установках типа наковален Бриджмена, при проведении опытов в условиях высокого давления с деформацией сдвига (ВД+ДС) встречаются со взрывными явлениями [5-12], заключающимися в том, что иногда часть испытуемого образца, находящегося под высоким давлением, внезапно с большой скоростью выбрасывается из под наковален. Эти эффекты считались помехой в исследованиях по влиянию ВД+ДС на процессы, протекающие на наковальнях Бриджмена, и всячески старались избежать этого “нежелательного” явления, или изучалась только механическая и физическая стороны вопроса. О природе взрыва среди исследователей нет единодушного мнения: хрупкое разрушение, реологический взрыв, электрический пробой и т. п.

Нами было установлено, что взрыв таблеток исследуемых веществ имеет чисто механическую природу и в условиях взрыва на наковальнях Бриджмена при комнатной температуре с детонационной скоростью протекают многие необычные химические превращения, не замеченные или не протекающие в «мягких» условиях ВД+ДС. Изучение этого эффекта позволило обнаружить новые, ранее не известные явления и закономерности, [13-24].

Основные экспериментальные данные

Исследованы сильноэзотермические реакции типа металлотермических [16,17,20], протекающие без образования газообразных продуктов, а также реакции разложения бихромата аммония [17,23] и аммиачной селитры [22], разлагающиеся с образованием большого объема газообразных продуктов. Отметим, что слабоэзотермические реакции типа $\text{RCOOH} + \text{MeOH} \rightarrow \text{RCOOMe} + \text{H}_2\text{O}$ параллельно изучались в лаборатории высокого давления ИСПМ АН СССР [25,26].

Эксперименты показали, что реакции инициируются механическим взрывом таблеток при одноосном сжатии их наковальнями Бриджмена до критических значений давлений взрыва ($\sim 0,5-1,5 \text{ ГПа}$). Начавшись, реакции протекают с огромной скоростью ($\sim \text{км/с}$), доходят, как правило, до конца (100%) и не зависят от диаметра и высоты исследуемой таблетки. При этом температура продуктов реакции ненамного превышает комнатную, и совершенно не имеет значения, данная эзотермическая реакция протекает с образованием газообразных продуктов или без них.

Прежде всего остановимся на металлотермических реакциях



где в качестве восстановителей брали активные металлы Mg, Al и др. а также Si и C.

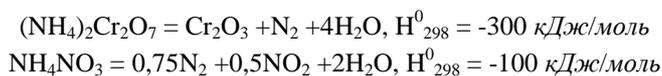
Известно, что скорость распространения указанных реакций, инициированных тепловым механизмом, даже при высоких температурах (1500-2000°C) составляет лишь несколько мм/с, т.е. характеристическое время реакции – порядка секунд. Температура инициирования этих процессов, как правило, превышает 1000°C [27]. Между тем, в наших экспериментах реакции протекают при комнатной температуре, за время меньшее, чем 10^{-6} с, и нередко сопровождается разрушением наковален Бриджмена. Отметим, что в работах [28,29] также описываются взрывные превращения некоторых термитных смесей, активированных механической обработкой в вибрационной мельнице. Следовательно, механические воздействия нельзя свести к тепловым.

С другой стороны, известно, что сверхбыстрые реакции можно возбудить во взрывчатых веществах (ВВ) детонацией. Однако необходимо учитывать, что, согласно классической теории детонации, сверхбыстрые превращения осуществляет ударная волна, для формирования которой необходимо наличие газа в системе, или она должна образоваться в результате химической реакции. Ударная волна сжимает, а что еще более важно, сильно нагревает последующий слой непрореагировавшего вещества, вызывая в ней сверхбыстрые превращения.

Согласно принципу Харитона [30], всякая экзотермическая реакция в зависимости от условий способна к детонации, но для этого наличие газа в системе обязательно. Беляев [31] приводит данные по влиянию давления на термитные реакции. Согласно его расчетам, в развиваемых высоких температурах реакционной смеси некоторые реагенты переходят в парообразное состояние, что может в некоторых условиях привести к переходу горения к детонации. Горение переходит в детонацию, когда газоприток превалирует над газооттоком в системе, в результате чего возникает ударная волна. Поэтому Беляев называет термитные смеси не безгазовыми, а малогазовыми. Как указывает он, ни ему, ни другим исследователям не удалось вызвать детонацию в действительно безгазовых системах.

Между тем, в наших экспериментах детонация является безгазовой, т.к. реакция протекает практически при комнатной температуре и испарение реагентов исключается. Следовательно, существует другой вариант детонации, который протекает по твердофазному механизму.

В этих условиях интересно было исследовать экзотермические реакции, протекающие с образованием газообразных продуктов, поэтому были изучены реакции разложения бихромата аммония (БА)[23] и аммиачной селитры (АС) [22]:



Об их детонационной способности в литературе есть сведения лишь для аммиачной селитры. В работе [31], отмечается, что установившееся мнение о том, что вызвать детонацию в чистой селитре. относительно трудно и эта детонация склонна к затуханию, неправильно. Показано, что аммиачная селитра устойчиво детонирует (~ 1100 м/с), если критический диаметр заряда ее не меньше 80 мм.

Что же касается бихромата аммония, то известно лишь, что реакция его разложения инициируется при температуре 170-180°C и протекает самопроизвольно в форме горения. Нами показано, что фронт его горения составляет около 2 мм/с и не переходит в детонацию.

Исследование вышеуказанных реакций в условиях взрыва на наковальнях Бриджмена показало, что они легко разлагаются с детонационной скоростью (1,1-1,3 км/с) со 100% выходом независимо от диаметра и высоты исследуемого образца [22,23]. Существенным отличием указанных реакций от термитных является то, что их взрывное превращение не приводит к разрушительным эффектам установки. Это говорит о том, что наличие газа не способствует формированию ударной волны в системе.

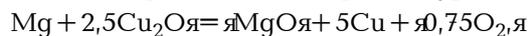
Таким образом, наличие или отсутствие газовой фазы при химических превращениях не играет никакой роли для осуществления сверхбыстрых превращений в условиях наших опытов. Другой важной особенностью является то, что выход реакций не зависит от размеров частиц (от десятков микронов до 0,2-0,5 мм) [17,24]. Это не укладывается в обычные рамки теории диффузии и массопереноса. Надо полагать, что в твердых телах существует некий, до сих пор не известный механизм сильного массопереноса. Дело в том, что существующие механизмы диффузии и массопереноса [32] не могут объяснить столь высокие выходы продуктов реакций при взаимодействии сравнительно крупных частиц друг с другом.

Нами было также обнаружено, что в условиях взрыва на наковальнях Бриджмена могут протекать сверхбыстрые (детонационные) эндотермические реакции практически при комнатной температуре [24]. Отметим, что осуществление чисто эндотермических реакций в условиях взрыва на наковальнях Бриджмена маловероятно, поскольку передаваемая образцу усилием пресса энергия незначительна и не может вызвать сколь-нибудь заметных выходов реакции. Так, например, нам не удалось в указанных условиях вызвать эндотермическую реакцию разложения оксидов $MeO = Me + 0,5O_2$, однако другая картина наблюдается, когда к оксиду добавляется активный металл. Тогда энергия термитной реакции $Me + MeO^I = Me^I + MeO$ способствует эндотермическому разложению оксида при комнатной температуре, поэтому стехиометрию реакции в указанных условиях можно выразить уравнением:



где x — число молей дополнительно эндотермически разложившегося оксида.

Количественные определения для ряда термических реакций показали, что их можно выразить уравнением:



Несложные расчеты [32] показывают, что коэффициенты полезного использования энергии экзотермических реакций довольно высоки и лежат в интервале 0,4-0,6.

Таким образом, показано, что энергия экзотермической реакции в условиях наших опытов способствует осуществлению эндотермических реакций при комнатной температуре с детонационной скоростью. Подобный эффект, на наш взгляд, нельзя осуществить другими существующими методами. Очевидно, что из-за чрезвычайно быстрого осуществления сдвиговых деформации волновым процессом в наших опытах наблюдаются новые эффекты, не замеченные или не протекающие в «мягких» условиях ВД+ДС и других методах воздействия на твердое тело.

Общая картина механизма твердофазных низкотемпературных детонационных реакций

Совокупность полученных нами экспериментальных данных и фактов нельзя объяснить в рамках классических представлений химической кинетики.

К этим фактам прежде всего относятся:

а) Независимость детонационной скорости превращения экзотермических реакций от температуры и наличия или отсутствия газовой фазы в системе, полностью противоречащих классической гидродинамической теории детонации.

б) Довольно высокие выходы продуктов реакции (нередко 100%) за очень короткое время (10^{-6} с) независимо от размеров реагирующих частиц, что не укладывается в обычные теории диффузии и массопереноса.

в) Сверхбыстрые эндотермические реакции, осуществимые практически при комнатной температуре.

Отмеченные факты получают объяснение с единой точки зрения, если предположить, что инициатором и движущей силой химических реакций являются упругие волны.

Действительно, при взрыве таблеток испытуемого вещества запасенная сжатием энергия волновым процессом распространяется в системе [21]. Как известно, упругие волны в твердом теле бывают двух видов — продольные и поперечные. Первые создают в системе деформации сжатия и растяжения, вторые — деформации сдвига, причем скорости распространения поперечных

упругих волн значительно (почти вдвое) уступают таковым для продольных волн.

В работах [22,23] показано, что скорости химических реакций хотя и огромны ($\sim 1 \text{ км/с}$), но значительно уступают (почти вдвое) скорости звука в данном теле. Следовательно, в наших экспериментах реализуется детонация с малой скоростью, и можно предположить, что за эту детонацию ответственны поперечные упругие волны, порождающие деформации сдвига в системе, а деформации сдвига значительно реакционноспособнее других видов деформаций.

Изучение поведения твердофазовых экзотермических реакций показало, что реакция, начавшись, идет до глубоких стадий превращения (нередко 100%) и не зависит от диаметра и высоты столба испытуемого вещества. Учитывая, что первоначально передаваемая системе сжатием таблетки механическая энергия незначительна [33] и не может активировать весь реакционный объем, а также принимая во внимание, что упругая волна при прохождении через тело быстро теряет энергию (по экспоненциальному закону), надо предположить, что начальная упругая волна достаточной мощности может инициировать химическое превращение лишь в некоторых микрообъектах твердого тела и не может доводить реакцию до глубоких стадий превращения. Поэтому естественно предположить, что реакция сама создает собственную упругую волну. Энергия экзотермической реакции поддерживает, не дает затухать упругой волне, в результате чего реакция самораспространяется во всем объеме реакционной смеси.

Значит, энергия химической реакции переходит не в тепло, а в основном в механическую энергию в виде упругих напряжений. Данный процесс нам представляется следующим образом. Предположим, протекает экзотермическая твердофазная реакция $A \rightarrow B + Q$, где Q – тепловой эффект реакции. Если удельный объем полученного продукта B больше, чем исходного вещества A , то, очевидно, что в соседнем слое появится упругое напряжение сжатия, приводящее к деформациям сжатия и соответственно сдвига в этом слое. Но если удельные объемы исходного вещества и продуктов реакции равны или даже у последнего удельный объем меньше, то в сильноэкзотермических реакциях также появится напряжение сжатия за счет термоупругости. Это связано с линейным расширением твердых тел в результате разогрева (даже небольшого), а твердое тело практически несжимаемо, тем более, известно, что повышение температуры даже на 2 градуса приводит к значительным упругим напряжениям (термоупругость).

Что же касается реакций, протекающих с выделением большого объема газов, то в соседних слоях появляются упругие напряжения растяжения, приводящие к деформациям растяжения и сдвига. Не исключено, что определенную роль в данном случае будет играть кавитационный механизм

захлопывания пузырьков газа, в результате чего создаются импульсы давления, вызывающие упругие напряжения в прилегающем слое.

Безусловно, такая картина образования упругих напряжений будет наблюдаться и при проведении реакции термическим механизмом. Однако за счет медленности процессов энергопередачи эти напряжения успевают релаксировать с переходом энергии в тепло. При быстрых же процессах энергопередачи, осуществляемых упругой волной, подавляющая часть химической энергии переходит в механическую, поддерживающую волновой процесс.

Предложенный механизм сверхбыстрых твердофазных реакций довольно просто объясняет, почему температура реакционной смеси существенно не повышается, и при образовании газообразных продуктов в системе не реализуется ударная волна. Несложные расчеты показывают, что значительная часть энергии экзотермической реакции переходит не в тепло, а в энергию упругих напряжений.

Как нами было показано [17,20,23], температура продуктов реакции не превышает 100°C, т.е. основная часть химической энергии выделяется не по тепловому механизму, а переходит в энергию упругих напряжений. Часть этой энергии затрачивается на работу вывода газообразных продуктов из зоны реакции. Несложные расчеты [20] показали, что средняя скорость вылета газообразных молекул из зоны реакций составляет ~2000 м/с. Между тем, скорость химических реакций в наших опытах [22,23] составляет ~1000 м/с. Полученные результаты объясняют, почему при осуществлении экзотермических реакций, протекающих с образованием газов, в системе не образуется ударная волна. Известно [31], что горение переходит в детонацию, когда газоприход в системе превалирует над газоотводом из системы, в результате чего образуется ударная волна, способствующая детонации. Между тем, в наших опытах скорость вылета газообразных молекул из зоны реакции (газоотвод) почти вдвое превышает скорости химической реакции (газоприход), поэтому в системе не реализуется ударная волна.

Обобщив вышесказанное, приходим к следующим выводам.

1. Обнаружено и изучено ранее не известное явление – низкотемпературная твердофазная детонация, заключающаяся в том, что инициатором данной детонации в твердом теле является упругая волна определенной интенсивности, возникающая за счет механического взрыва таблетки вещества, сжимаемой наковальнями Бриджмена.

2. Начавшись, реакция сама далее создает собственную упругую волну, т.е. энергия экзотермической химической реакции непосредственно переходит не в тепло, а в основном в упругие напряжения, которые поддерживают волновой процесс, не давая ей затухать. При этом наличие или отсутствие газа в системе не играет определяющей роли для поддержания волнового процесса, и реакции

протекают в детонационном режиме без существенного повышения температуры.

3. В сильном механическом поле, порождаемом прохождением упругих волн, твердое тело за счет деформации сжатия, растяжения и сдвига в некоторое время находится в особом состоянии, отличном от общеизвестных. В момент релаксации этих напряжений в некоторых микрообъектах твердое тело становится сильно проницаемым, кристаллическая решетка становится «рыхлой», и атомы одной частицы «свободно» проникают в другую частицу, создавая благоприятные условия для молекулярного перемешивания, и все процессы протекают почти без энергии активации.

4. Показано, что из комбинации деформации сжатия, растяжения и сдвига, порожденных прохождением упругих волн через твердое тело, более эффективными является сдвиговые деформации, которые в первую очередь ответственны за сверхбыстрые превращения в системе (детонация с малой скоростью), протекающие нередко со 100% выходом.

5. Обнаружено также упруговолновое сопряжение экзо- и эндотермических реакций, заключающееся в том, что упруговолновой процесс, поддерживаемый энергией экзотермической реакции, обеспечивает разнообразные сверхбыстрые низкотемпературные эндотермические превращения в твердом теле.

6. Коэффициент полезного использования энергии экзотермической реакции при осуществлении эндотермических превращений упруговолновым механизмом значительно больше, чем при других существующих способах осуществления эндотермических процессов.

7. Обнаруженное явление упруговолнового сопряжения экзо- и эндотермических реакций может коренным образом изменить технологические процессы получения различных химических продуктов, без использования катализаторов и растворителей, за весьма короткое время, тем самым упрощая технологию и отстраняя вредное экологическое воздействие некоторых жидкостей и растворов. Выявленным механизмом можно получить продукты, которые существующими методами не получаются, или получаются с большими затратами. Это могут быть самые разнообразные металлические и неметаллические сплавы, сополимеры несовместимых мономеров и т. д.

8. Упруговолновое воздействие за счет высокого коэффициента использования энергии экзотермической реакции может также эффективно применяться при процессах дробления и измельчения твердых тел, которые ныне осуществляются в различных мельницах с довольно высокой энергоемкостью.

9. При надлежащей организации эксперимента можно упруговолновым механизмом осуществить реакции и в жидкой среде, при больших скоростях воздействия жидкости приобретают упругость формы (особенность твердых

тел), и в них возможно распространение поперечных сдвиговых волн, вызывающих химические превращения.

ՑԱԾԸ ԶԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ԴԵՏՈՆԱՑԻՈՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

Հ. Հ. ՄԽԻԹԱՐՅԱՆ

Ամփոփված են Բրիջմենի սալիկների վրա պայթյունով ընթացող ռեակցիաների հետազոտությունների արդյունքները: Ցույց է տրված, որ հայտնաբերված է գիտությանը նախապես անհայտ երևույթ՝ ցածրջերմաստիճանային պինդֆազային դետոնացիա: Հայտնաբերված է պինդֆազային քիմիական ռեակցիաների հարուցման և իրականացման նոր մեխանիզմ՝ փոխարկում առաձգական ալիքի ազդեցության ներքո դետոնացիոն արագությամբ:

Նշված պայմաններում հայտնաբերված է էֆեկտիվ համակցում էկզո- և էնդոթերմ ռեակցիաների համար, էկզոթերմիկ ռեակցիայի էներգիայի բավականին մեծ օգտակար օգտագործման գործակցով:

LOW-TEMPERATURE DETONATION REACTIONS

H. H. MKHITARYAN

This article represents common results of author investigations, which had been carried in the field of explosive solid phase reactions on Bridgmen's anvils. In articles published earlier, it was established new effect "low temperature detonation reactions", which has not been known earlier. New mechanism of initiation and realization of solid phase chemical reactions under influence of elastic wave spreads with detonation speed was established. It was shown that the temperature of reactions front and presence of gaseous phase are not necessary for reaction realization. The energy of exothermal reactions are transfer to mechanical stress, which by means of elastic wave are spreads in system and initiate various reactions by great yields independent of systems particle size. In mentioned conditions the energy of exothermal reactions can realize numerous endothermal reactions in system, which are unrealizable in normal conditions or go to very hard. That is were established effective compatible method for realization of exothermal and endothermal reactions, having great coefficient of energy transformation. The established mechanisms give possibility to create new chemical technologies, the essence of which are evident – high speed, the simplicity of used device, minimal cost of energy, the absence of liquid and gaseous phase, ecological purity. It's possible that the new methods will give a possibility for synthesis of new materials, which will be used in various productions.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ениколопян Н.С. // ДАН СССР, 1985, т.283, №4, с. 897.
- [2] Жорин В.А., Макарова И.Ф., Ген М.Я., Ениколопян Н.С. // ДАН СССР, 1981, т. 261, №2, с. 405.
- [3] Жаров А.А., Казакевич А.Г., Ениколопян Н.С. // ДАН СССР, 1976, т. 230, 12, с. 354.
- [4] Жорин В.А., Зеленецкий А.Н., Соловьева А.Б., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соединения, 1982, т Б. 24, №11, с. 866.
- [5] Бриджмен П.В. Новейшие работы в области высоких давлений, М., ИЛ, 1948, с.300.
- [6] Larsen H.A., Dricamer H.G. // J. Phys. Chem., 1957, v.61, p.1643.
- [7] Воларович М.П., Пархоменко Э.И. // Изв.АН СССР, сер. геофиз., 1957, №2 с. 190.
- [8] Петров А.А., Гоникуберг М.Г., Анели Дж.Н. // Высокомолекулярные соединения, 1968, т.10(А), №4, с. 875.
- [9] Верещагин Л.Ф., Зубова Е.В., Бурдина К.Л., Апарников Г.Л. // ДАН СССР, 1971, т.196, №4, с. 817.
- [10] Ярославский М.А. Реологический взрыв. М., Наука, 1982, с.193.
- [11] Буров В.Н., Житников П.П., Неверов В.В., Суппес В.Г. // ПМТФ, №4, 1986, с.110.
- [12] Айвазян Х.Г. Автореф. дисс. "Кинетика квазистационарных и катастрофических структурных превращений в гибкоцепных полимерах" доктора хим. наук. Ереван, 1992.
- [13] Ениколопян Н.С., Мхитарян А.А., Карагезян А.С. // ДАН СССР, 1986, т.288, №3, с. 657.
- [14] Ениколопян Н.С., Мхитарян А.А., Карагезян А.С., Хзарджян С.М. // ДАН СССР, 1986, т. 228, №4, с. 911.
- [15] Ениколопян Н.С., Мхитарян А.А., Карагезян А.С., Хзарджян А.А. // ДАН СССР, 1987, т. 292, №4, с. 887.
- [16] Ениколопян Н.С., Мхитарян А.А., Карагезян А.С. // ДАН СССР, 1987, т.294, №4, с. 912.
- [17] Ениколопян Н.С., Мхитарян А.А. // ДАН СССР, 1989, т.309, №2, с.384.
- [18] Бейлерян Н.М., Григорян Г.Г., Товмасын М.Р., Мхитарян А.А. // ЕГУ, 1999, №2. с. 129.
- [19] Григорян Г.Г., Бейлерян Н.М., Товмасын М.Р., Мхитарян А.А. // Хим. ж. Армении, 2001, т. 54, №1-2, с. 79.
- [20] Мхитарян А.А. // ДНАН Армении, 2000, т. 101, №3, с.258.
- [21] Мхитарян А.А. // ДНАН Армении, 2000, т. 101, №4, с.326.
- [22] Мхитарян А.А. // Хим. ж. Армении, 2000, т 53, №3-4, с.3.
- [23] Մխիթարյան Հ.Հ. // Ազգայնագիտություն, 2000, (№505), 7,8 էջ 366.
- [24] Мхитарян А.А. // Хим. ж. Армении, 2000, т 53, № 3-4, с.10
- [25] Ениколопян Н.С., Вольева В.Б., Хзарджян А.А., Ершов В.В. // ДАН СССР, 1987, т.292, №5, с.1165
- [26] Ениколопян Н.С., Хзарджян А.А., Гаспарян Э.Э., Вольева В.Б. // ДАН СССР, 1987, т.294, №5, с.1151
- [27] Лякишев И.П., Плинер Ю.П., Игнатенко Г.Ф., Лаппо С.И. Аллюминотермия. М., Металлургия, 1988, с.423.
- [28] Торосян А.Р. Автореф. дисс. "Поведение некоторых систем под воздействием высокого давления сочетаемого с деформацией сдвига" канд. ф.-м. наук. Ереван, ИППФ НАН РА, 1996.
- [29] Костанян Т.А. Автореф. дисс. "Исследование механохимических окислительно-восстановительных реакций" канд. хим. наук. Ереван, ИХФ им. Налбандяна НАН РА, 1999.

- [30] Харитон Ю.Б., Ратнер С.Б. // ЖФХ, 1946, т. 20, с. 221.
- [31] Беляев А.Ф. Горение, детонация и работа взрыва конденсированных систем. М., Наука, 1968, с.255.
- [32] Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел. М., Мир, 1983, с.360.
- [33] Шагинян А.А. // Хим. ж. Армении, 1999, т.52, №3, с.115.