

УДК 536.46

МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ ОКИСЛИТЕЛЬ — ГОРЮЧЕЕ

А. Ю. Долгобородов

Объединенный институт высоких температур РАН, 127412 Москва
Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, 119991 Москва
Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», 115409 Москва, aldol@ihed.ras.ru

Рассмотрены особенности получения механоактивированных энергетических композитов (МАЭК) на основе твердых горючих (Al, Mg, Si) и окислителей (S, MoO₃, (—C₂F₄—)_n, KClO₄, NH₄ClO₄ и др.). По сравнению с обычными механическими смесями для МАЭК удастся существенно повысить скорость горения, а в некоторых случаях получить высокоскоростные детонационноподобные режимы. Распространение реакции в МАЭК сопровождается высоким энерговыделением, сопоставимым с теплотой взрыва мощных алюминизированных взрывчатых составов. Композиты обладают высокой чувствительностью к тепловым воздействиям и способны к быстрому переходу от горения к детонации. Результаты, полученные в работе, позволяют рассматривать составы на основе МАЭК в качестве перспективных энергетических материалов широкого круга применения от воспламеняющих и инициирующих составов до компонентов небольших зарядов в микросистемных устройствах.

Ключевые слова: горючее, окислитель, механоактивация, горение, детонация.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время исследования по получению наноструктурных энергетических материалов на основе твердых смесей окислитель — горючее активно проводятся в США, Франции, Китае и ряде других стран. Основой для разработки способов их получения являются фундаментальные теоретические и экспериментальные исследования. Скорость распространения реакций в конденсированных системах в существенной мере зависит от эффективной поверхности контакта реагентов. Для увеличения этой поверхности разработаны разнообразные способы: механическое смешение наноразмерных компонентов, электрохимическое осаждение, вакуумное напыление нанослоев, нанофольги и др. Обзор некоторых способов можно найти в [1]. Из ряда направлений, уже получивших реальное развитие, можно выделить так называемые метастабильные межмолекулярные (или взаимосвязанные) композиты, представляющие собой смесь окислителя и металла [2]. Они уже доведены до стадии практи-

ческого применения в бессвинцовых воспламенителях и других устройствах военного назначения [3, 4].

Среди других методов получения энергетических нанокompозитов относительно дешевым и производительным является механохимический способ создания нанокompозитов в шаровых мельницах. Вообще, стоит отметить, что для изготовления энергетических материалов на основе смесей окислитель — горючее шаровые мельницы используются с незапамятных времен (черный порох). Однако, ввиду опасности взрыва, измельчение и перемешивание компонентов проводятся достаточно медленно, с низкой интенсивностью. Компоненты в таких смесях, как правило, имеют частицы размером в десятки и сотни микрометров, что накладывает определенные ограничения на скорость реакции. С развитием механохимических способов смешения и активации материалов стало возможным создание высокоэнергетичных взрывоопасных смесей, перемешанных на субмикронном и нанометровом уровнях. В ИХФ РАН способ предварительной механоактивации смесей окислитель — металлическое горючее развивается с 2000 г. [5–10], а получаемые материалы названы механоактивированными энергетическими композитами (МАЭК). Аналогичный метод помола с задержанной реакцией (arrested reactive milling) раз-

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 12-03-00651) и программы Президиума РАН № 12 «Теплофизика и механика экстремальных энергетических воздействий и физика сильно сжатого вещества».

работан в Технологическом институте Нью-Джерси (США) [11]. Условия обработки компонентов в шаровой мельнице подбираются такими, чтобы происходило максимальное измельчение, перемешивание и активация компонентов, но не протекала реакция. МАЭК представляют собой частицы, состоящие из механически связанных субмикронных слоев металл — окислитель с высокой поверхностью контакта реагентов. По скорости энерговыделения МАЭК значительно превосходят обычные смеси, что позволяет получать скорости распространения химической реакции, ранее недоступные для подобных смесей. В данной работе рассмотрены особенности приготовления МАЭК на основе твердых горючих Al, Mg, Si и окислителей S, MoO₃, (—C₂F₄—)_n, KClO₄, NH₄ClO₄ и др.

ХАРАКТЕРИСТИКИ ИСХОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ

Объектами экспериментального исследования были смеси компонентов, реагирующие с высоким экзотермическим эффектом и образующие главным образом твердые конечные продукты. В качестве основных горючих выбраны алюминий, магний и кремний, также в ря-

де смесей применялись титан, цирконий, железо и бор. Из окислителей в большинстве экспериментов использовались сера, оксид молибдена (VI), политетрафторэтилен ((—C₂F₄—)_n, фторопласт-4, тефлон, Tf), перхлораты калия (ПХК, KClO₄) и аммония (ПХА, NH₄ClO₄). Основные физико-химические свойства исходных компонентов и продуктов реакции можно найти в справочных изданиях [12, 13], максимальные тепловые эффекты, рассчитанные на единицу массы и объема смеси, приведены в таблице. Следует отметить, что максимальный тепловой эффект ряда реакций сопоставим или превосходит теплоту взрывчатого разложения обычных бризантных взрывчатых веществ (ВВ).

Исследуемые составы изготавливались перемешиванием исходных порошков в мельницах или в механохимическом активаторе. Использовались различные по форме и размерам порошки алюминия, как промышленные (сферический алюминий АСД-1, АСД-4 и АСД-6 со средним размером частиц $\langle d \rangle \approx 15, 7$ и 3.6 мкм; крупный порошок алюминия ПА, $\langle d \rangle \approx 0.6 \div 1.0$ мм; пиротехническая (ПП-1 и ПП-2) и пигментная (ПАП-2) пудра с чешуйчатыми частицами толщиной $1 \div 5$ мкм и линейными размерами $20 \div 100$ мкм), так и эксперименталь-

Максимальный тепловой эффект реакций

Стехиометрический состав	ρ_{\max} , г/см ³	Реакция	Q , ккал/кг	$Q\rho$, 10 ³ ккал/м ³
Al/S, 36/64	2.26	$2\text{Al} + 3\text{S} = \text{Al}_2\text{S}_3$	1 150	2 600
Al/MoO ₃ , 27/73	3.91	$2\text{Al} + \text{MoO}_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Mo}$	1 120	4 380
Al/Fe ₂ O ₃ , 25.5/74.5	4.23	$2\text{Al} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Fe}$	950	4 020
Al/(—C ₂ F ₄ —), 26.5/73.5	2.31	$4\text{Al} + 3(—\text{C}_2\text{F}_4—) = 4\text{AlF}_3 + 6\text{C}$	2 070	4 780
Zr/(—C ₂ F ₄ —), 47.5/52.5	3.20	$\text{Zr} + (—\text{C}_2\text{F}_4—) = \text{ZrF}_4 + 2\text{C}$	1 380	4 420
Ti/(—C ₂ F ₄ —), 32.5/67.5	2.63	$\text{Ti} + (—\text{C}_2\text{F}_4—) = \text{TiF}_4 + 2\text{C}$	1 350	3 550
Mg/(—C ₂ F ₄ —), 32.5/67.5	2.02	$2\text{Mg} + (—\text{C}_2\text{F}_4—) = 2\text{MgF}_2 + 2\text{C}$	2 280	4 610
Mg/MoO ₃ , 33.5/66.5	2.99	$3\text{Mg} + \text{MoO}_3 = 3\text{MgO} + \text{Mo}$	1 170	3 500
Si/KClO ₄ , 28.8/71.2	2.46	$2\text{Si} + \text{KClO}_4 = 2\text{SiO}_2 + \text{KCl}$	2 240	5 515
Al/KClO ₄ , 34.2/65.8	2.58	$8\text{Al} + 3\text{KClO}_4 = 4\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{KCl}$	2 544	6 560
Al/NH ₄ ClO ₄ , 27.7/72.3	2.11	$10\text{Al} + 6\text{NH}_4\text{ClO}_4 = 5\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} + 9\text{H}_2\text{O} + 3\text{N}_2$	2 385	5 032
Si/MoO ₃ , 23/77	3.80	$3\text{Si} + 2\text{MoO}_3 = 3\text{SiO}_2 + 2\text{Mo}$	780	2 960
Si/NH ₄ ClO ₄ , 35/65	2.07	$9\text{Si} + 4\text{NH}_4\text{ClO}_4 = \text{SiCl}_4 + 8\text{SiO}_2 + 2\text{N}_2 + 8\text{H}_2$	2 230	4 612
Si/KNO ₃ , 25.8/74.2	2.16	$10\text{Si} + 8\text{KNO}_3 = 2\text{SiO}_2 + 4\text{K}_2\text{O} + 4\text{N}_2$	1 440	3 110

ные порошки (Al чешуйчатый с толщиной пластинок ≈ 0.5 мкм и средним линейным размером ≈ 21 мкм; ультрадисперсный Al(8), $\langle d \rangle \approx 0.26$ мкм; наноразмерный nAl, $\langle d \rangle \approx 100$ нм). Постоянная решетки Al для всех образцов соответствовала табличным данным, при этом примеси методом рентгеновской дифракции не обнаружены. Использовались также порошки магния МПФ-1, МПФ-3 и МПФ-4 (фрезерованные порошки с чешуйчатыми частицами толщиной $1 \div 10$ мкм и средним линейным размером $100 \div 300$ мкм), микронный порошок кремния mSi ($\langle d \rangle \approx 60$ мкм), наноразмерные порошки кремния (nSi) трех фракций: nSi(44) и nSi(28) (удельная поверхность 44 и 28 м²/г, что соответствует среднему размеру частиц 65 и 92 нм с содержанием несвязанного Si около 90%), активированный нанокремний, полученный измельчением в вибрационной мельнице, nSi(MA) с размером частиц ≈ 45 нм. Исходные «плазменные» нанопорошки nSi(44) и nSi(28) получены в ГНЦ РФ «ГНИИХТЭОС» на плазматроне (установке плазменной переконденсации вещества), а nSi(MA) — в лаборатории А. Н. Стрелецкого ИХФ РАН.

В качестве окислителей использовались порошки серы, $\langle d \rangle \approx 100$ мкм, и три типа оксида молибдена MoO₃ — химически чистый, $\langle d \rangle \approx 31$ мкм; технический, $\langle d \rangle \approx 3 \div 8$ мкм; предварительно активированный наноразмерный, $\langle d \rangle \approx 30 \div 50$ нм. Промышленный фторопласт марки Ф-4ПН имел двухфракционный состав, большую часть составляла крупная фракция $10 \div 300$ мкм и около 20 % приходилось на мелкую фракцию $1.5 \div 2.5$ мкм. Экспериментальный фторопласт марки ФОРУМ имел субмикронный размер частиц: ≈ 0.6 мкм. Порошки ПХК и ПХА состояли из частиц среднего размера около 100 и 50 мкм соответственно. Также в качестве добавок применялись порошки железа ПЖЗМ (средний размер 200 мкм), оксида железа (10 мкм) и др.

МЕХАНОАКТИВАЦИЯ И ДЕТОНАЦИОННОПОДОБНЫЙ ПРОЦЕСС В СМЕСЯХ Al/S

Применение механоактивации для получения МАЭК в ИХФ РАН было связано с началом изучения ударно-индуцированных реакций в смесях в конце 1990-х гг. [14–16]. Результаты исследования методами оптической пирометрии подтвердили наличие достаточно быст-

рого химического превращения непосредственно за фронтом ударной волны в смесях микронных порошков металлов с серой и оксидами. Принципиальным результатом этих экспериментов следует считать установление факта инициирования реакции за ударным фронтом в смесях твердых веществ за время менее 50 нс.

В частности, в опытах по передаче давления через смесевые образцы серы с алюминием были получены детонационноподобные профили давления. Более подробно эти результаты опубликованы в [17], здесь для иллюстрации приведем лишь один пример записи давления, передаваемого в индикатор через образцы смеси Al/S (рис. 1). В опытах дюралюминиевая пластина толщиной около 2 мм разгонялась продуктами взрыва заряда ВВ и ударяла по пластине исследуемого образца, за которой располагался индикатор (CCl₄ или СНВг₃). Давление в индикаторе определялось по измерениям интенсивности свечения фронта ударной волны [18]. В случае образцов из инертного материала в индикаторе регистрировалась ударная волна с постоянным давлением, сохраняющимся до прихода тыльной волны разгрузки. В случае образцов из прессованных смесей порошков микронного размера Al/S зарегистрированы более высокие амплитуды давления по сравнению с образцами исходных компонентов, а профиль давления имел треугольную форму,

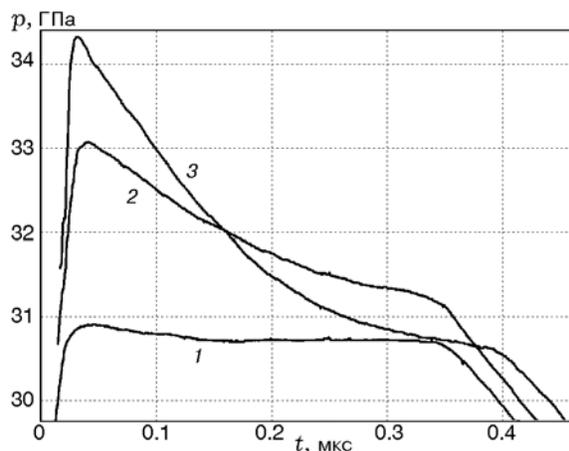


Рис. 1. Профили давления в индикаторе (бромформе) в опытах по передаче давления через инертный образец серы (1) (пластина толщиной $h = 3.15$ мм) и реагирующие образцы смеси Al/S 55/45 (Al: 2 — ПП-1, $h = 3.54$ мм, 3 — ПА, $h = 2.96$ мм), ударник — дюралюминий ($h = 1.88$ мм, скорость 3.61 км/с)

характерную для детонации ВВ. Этот результат вызвал предположение о возможном детонационном характере превращения, тем более что получаемые яркостные температуры достигали 3000 К. Однако последующие попытки получить детонацию как в плотных, так и в насыпных образцах механических смесей привели только к затухающим режимам. Стало ясно, что в механических смесях микронных компонентов быстрая химическая реакция, протекающая в ходе взаимного перемещения на поверхности контакта частиц, недостаточна для осуществления самоподдерживающегося детонационного режима.

Среди возможных способов повышения реакционной способности смесей наиболее перспективными считались два направления — использование наноразмерных исходных компонентов и механохимический метод. Первое направление было исследовано при создании взрывчатых составов на основе наноалюминия в матрице из ВВ. Усилиями сотрудников ИНЭПХФ РАН развит метод распылительной сушки суспензии наночастиц алюминия в растворе октогена и других ВВ. В результате удалось получить композиты из кристаллической матрицы октогена со сравнительно однородным распределением наночастиц [19]. Параллельно развивался также механохимический метод, более пригодный для смесей на основе слаборастворимых неорганических окислителей. К тому времени в ИХФ РАН уже были получены первые результаты по созданию высокоактивного наноалюминия в вибрационной мельнице [4]. Естественным продолжением стали работы по созданию композитов на основе алюминия с различными окислителями. Комплексное исследование особенностей механохимической активации смесей окислитель — горючее выполнено при активном участии сотрудников лаборатории кинетики механохимических и гетерогенных процессов ИХФ РАН А. Н. Стрелецкого и И. В. Колбанева.

На начальном этапе были предприняты попытки повысить реакционную способность смеси Al/S. Из соображений безопасности и производительности для получения активированной смеси была выбрана вибрационная мельница конструкции Аронова [20]. Этот аппарат характеризуется достаточно высокой удельной энергонапряженностью ($J_v \leq 90$ Вт/барабан) и имеет четыре барабана объемом 108 см³. В каждый барабан можно загру-

жать порошок массой $m \leq 20$ г при массе шаров до 300 г. Степень механохимической активации характеризуется временем активации t_a (при одинаковой загрузке барабанов) или дозой активации, рассчитываемой по соотношению $K_a = J_v t_a / m$. Режимы обработки подбираются таким образом, чтобы добиться максимально возможной активации и однородности смеси без протекания химической реакции между компонентами в процессе. Этим методом удается создать реакционноспособные композиции, перемешанные на наноуровне. При этом в ряде случаев композиты имеют структуру, состоящую из субмикронных или наноразмерных слоев окислитель — горючее, достаточно прочно механически связанных между собой. Композиты не разделяются на компоненты в растворителях или в процессе смешения с другими материалами. Из соображений взрывобезопасности порошки механически обрабатывали в присутствии небольшого количества гексана или толуола. Перед опытом порошки и 30 ÷ 50 мл жидкости загружали в барабан, который затем продували аргоном. Барабаны герметичны. Таким образом, механохимическая обработка порошков проводится в инертной среде в присутствии жидкой прослойки гексана или толуола. Общее время обработки смесей в активаторе изменялось от 30 с до 60 мин, для предотвращения перегрева смесей при длительной обработке используются циклы с единичным этапом обработки 20 ÷ 60 с. Структуру приготовленных МАЭК исследовали с помощью оптической, электронной и атомно-силовой микроскопии. Реакционную способность смесей при медленном нагреве изучали с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии.

Активированные смеси Al/S готовили на основе порошков технической серы и алюминиевой пудры ПП-2, время активации составляло 2 ÷ 8 мин. Проводилось сравнение с механическими смесями с различным размером исходных частиц Al в опытах с ударно-волновым инициированием. Опыты выполняли в стальных толстостенных трубах высотой 180 мм с внутренним диаметром 29 мм (рис. 2). Порошки исследуемой смеси порционно засыпали в трубу и уплотняли до одинаковой пористости (70 ÷ 72 %). Процесс инициировали детонатором с промежуточным зарядом из гексогена (1 г) и насыпного заряда ПХА/ПММА 95/5 (10 г). Для измерения скорости использовали

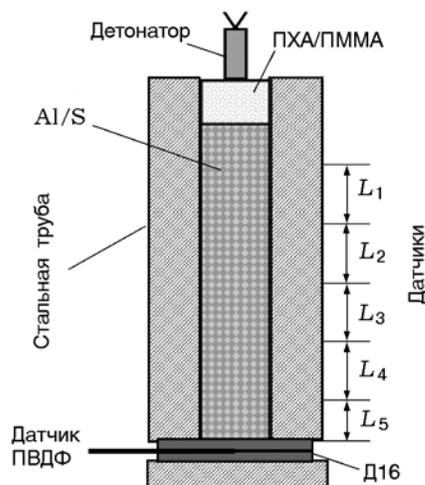


Рис. 2. Схема постановки экспериментов по измерению скорости детонации в малоплотных смесях:

иницирование осуществлялось с верхнего открытого торца трубы капсулом-детонатором ЭД-8 с промежуточным зарядом из смеси ПХА/ПММА

электроконтактные датчики, в ряде экспериментов параллельно с датчиками в исследуемую смесь также внедрялись световоды для регистрации свечения продуктов реакции. В конце трубы находилась пластина-свидетель из дюралюминия толщиной 3 мм, которая позволяла оценивать суммарное воздействие реагирующей системы по размерам углубления (каверны) в центре пластины. В ряде экспериментов в конце зарядов помещали составные пластины из различных материалов с заделанными ПВДФ-датчиками давления.

Для механических смесей Al/S с частицами микронного размера во всех опытах зафиксированы затухающие детонационноподобные режимы со снижением скорости от $700 \div 800$ м/с на первых базах до $200 \div 300$ м/с к концу заряда. При этом на пластине-свидетеле образовывалась каверна глубиной $2 \div 10$ % от начальной толщины. Введение активирующих добавок (Fe_2O_3), использование наноалюминия и механохимической активации существенно интенсифицируют процесс, что приводит к увеличению скорости и глубины каверны. Результаты для четырех различных смесей приведены на рис. 3. За основу сравнения взят опыт с механической смесью Al/S 40/60. Замена алюминиевой пудры ультрадисперсным алюминием (состав 45/55) привела к заметному возрастанию измеряемой скорости

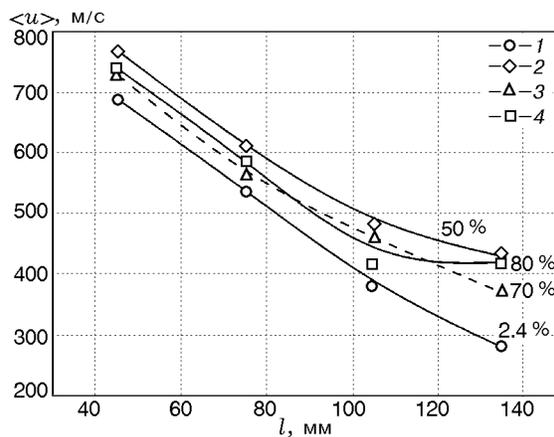


Рис. 3. Зависимость средних скоростей ударно-индуцированного процесса от длины заряда:

1 — механическая смесь Al/S 40/60 (Al — ПП-2); 2 — механическая смесь Al/S 45/55 (n_{Al} , $\langle d \rangle \approx 100$ нм); 3 — активированная смесь Al/S 40/60 (Al — ПП-2), 8 мин; 4 — активированная смесь Al/S/ Fe_2O_3 42/48/10 (Al — ПП-2), 8 мин; цифры около линий — относительная глубина каверны

на первой базе, и, хотя процесс в целом носил затухающий характер, видна тенденция к замедлению спада скорости, кроме того, заметно возросла относительная глубина каверны (до 50 %). В опытах с активированными смесями при том же уровне скоростей глубина каверны существенно увеличилась ($70 \div 80$ %). Таким образом, опыты показали, что в общем случае механическая активация приводит к наибольшему росту однородности и реакционной способности смеси и, как следствие, к увеличению скорости распространения ударно-индуцированного процесса с достижением значений $u = 1300 \div 1600$ м/с на отдельных базах измерения. В дальнейших исследованиях были предприняты попытки увеличить реакционную способность Al/S за счет повышения дозы активации, однако при увеличении времени активации свыше 8 мин началось образование Al_2S_3 на поверхности частиц, который разлагается при контакте с влажным воздухом с выделением сероводорода, что сделало невозможным продолжение экспериментов. Поэтому в дальнейших исследованиях были выбраны другие сочетания реагентов.

МЕХАНОАКТИВАЦИЯ И ГОРЕНИЕ Al/ MoO_3

Аналогичные исследования проведены для смесей Al с различными оксидами металлов

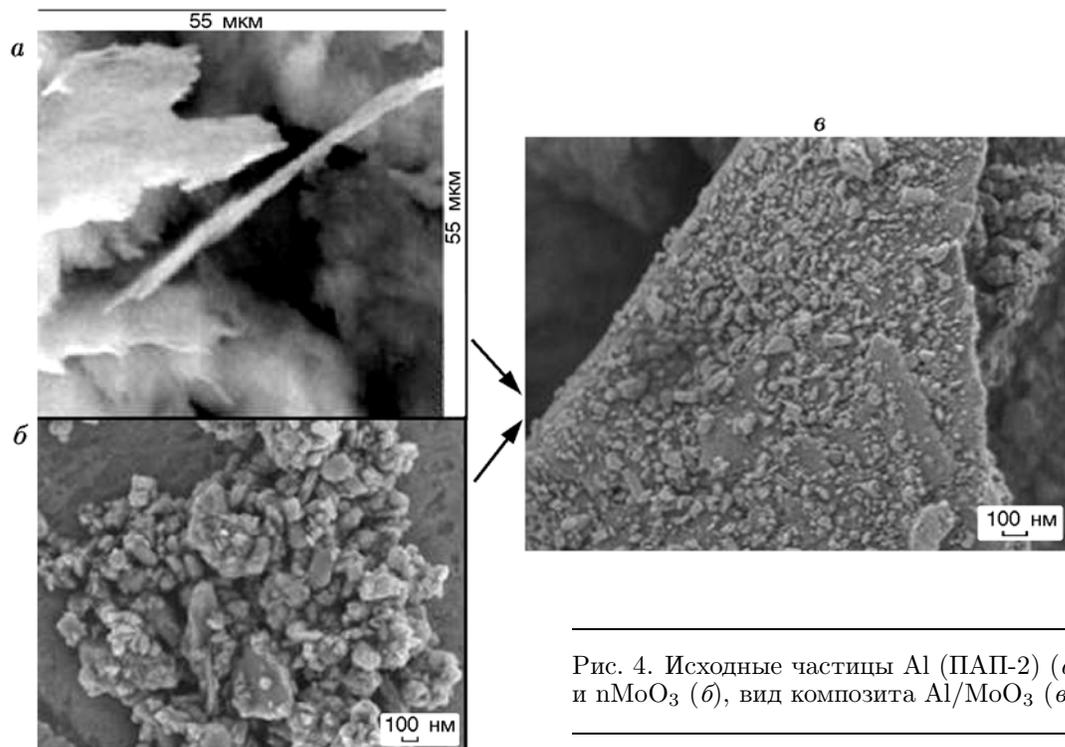


Рис. 4. Исходные частицы Al (ПАП-2) (а) и nMoO₃ (б), вид композита Al/MoO₃ (в)

(оксиды молибдена, вольфрама, меди, бария, кальция и хрома), которые (смеси) обладают высоким экзотермическим эффектом реакции и образуют твердые конечные продукты. Наибольшее количество опытов выполнено с двухкомпонентными смесями Al/MoO₃. Соотношение основных компонентов Al/MoO₃ варьировали от 0.27/0.73 до 0.45/0.55, дозу механической обработки изменяли вплоть до $K_a = 6.6$ кДж/г ($t_a = 2 \div 24$ мин). В качестве исходных компонентов использовали четыре типа порошков Al (сферические АСД-4 и АСД-6, чешуйчатые ПАП-2 и ПП-2) и три типа порошков MoO₃ (см. выше).

Структуру полученных механоактивированных композитов исследовали с помощью рентгенодифракционного анализа, оптической, сканирующей и просвечивающей электронной, а также атомно-силовой микроскопии. Подробное исследование изменения структуры смеси Al/MoO₃ при механоактивации показало существенное влияние типа исходных компонентов и дозы механической обработки. В частности, наблюдалось значительное отличие структур при использовании в качестве исходного порошка алюминия марки АСД-6, частицы которого имеют сферическую форму, и алюминия с

плоской формой частиц.

В смеси сферических частиц Al с крупными частицами MoO₃ распределение компонентов наименее однородно: частицы Al расплющиваются и находятся в порошке преимущественно в виде пластин диаметром несколько микрон, пластины Al покрыты частицами MoO₃, однако часть частиц MoO₃ в образце не контактирует с Al. То есть достаточно жесткие частицы MoO₃ препятствуют измельчению Al. В случае чешуйчатых частиц пудры и крупного MoO₃ также не удастся получить хорошее перемешивание, тонкие чешуйки Al покрывают крупные частицы MoO₃ и также препятствуют измельчению. Наиболее однородный композит удастся получить при использовании исходного наноразмерного порошка nMoO₃ ($d \approx 30 \div 50$ нм) и «пластинчатого» Al (рис. 4). В этом случае частицы композита состоят из микронных и субмикронных фрагментов алюминиевых чешуек, на поверхности которых распределены наночастицы окислителя.

Реакционная способность МАЭК значительно возрастает по сравнению со смесями, приготовленными в обычных смесителях мельничного типа. Так, если обычная смесь воспла-

меняется при температуре свыше $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ (примерно при температуре плавления Al), то воспламенение МАЭК на основе Al/MoO₃ происходит на воздухе в виде вспышки при соприкосновении с нагретой до $240\div 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ поверхностью (в зависимости от типа частиц Al и дозы активации). Также замечено, что обработанный в течение 1 мин в механохимическом активаторе чистый MoO₃ при нагреве до температуры около $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ начинает изменять окраску со светло-зеленой на серо-коричневую, что свидетельствует об образовании низших оксидов молибдена с выделением свободного кислорода. Обычный MoO₃ устойчив при температуре ниже $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. То есть при механической обработке существует ряд процессов (разрушение кристаллов, образование дефектов кристаллической решетки и др.), которые облегчают выделение активного кислорода при нагревании. Таким образом, рост реакционной способности смесей окислитель — горючее в процессе механической активации происходит как за счет увеличения эффективной поверхности контакта компонентов, так и за счет повышения их химической активности.

Для полученных композитов были измерены скорости взрывного горения насыпных зарядов в пластиковых и металлических трубках, а также прессованных зарядов в бомбе постоянного объема. Механохимическая активация смесей приводит к значительному увеличению их скорости горения вплоть до перехода во взрыв. Так, если смеси, перемешанные в обычных мельницах, горят со скоростью до нескольких десятков миллиметров в секунду, то МАЭК горят с переходом во взрыв, при этом тонкостенные пластиковые и металлические оболочки разрушаются. Как следует из полученных данных, скорость зависит от таких факторов, как размер и форма частиц исходных компонентов, плотность заряда, доза активации. Кроме того, скорость зависит от расстояния от места поджига, т. е. фиксировался нестационарный процесс горения. Такие данные позволяют определить наиболее перспективные смеси для дальнейших исследований. Подробно эти данные изложены в [21], здесь приведем основные результаты. Наиболее высокие скорости получены для смесей Al/MoO₃ на основе самого мелкого чешуеобразного алюминия Al (толщина пластинок $\approx 0.5\text{ }\mu\text{м}$, линейный размер $20\div 100\text{ }\mu\text{м}$) в смеси с nMoO₃ при относительной плотности 33 %. Процесс

ускорялся от медленного горения со скоростью на уровне 10 м/с до высокоскоростного горения $\approx 400\text{ м/с}$ уже на первых $6\div 7\text{ см}$ заряда. Эти данные согласуются с исследованиями структуры, которые показали, что композит на основе такого мелкого чешуячатого Al обладает наибольшими однородностью и реакционной способностью.

На основе наших наблюдений можно сделать вывод, что механизм взрывного режима горения в рассматриваемых смесях связан с образованием высокоскоростных струй продуктов. На струйный характер взрывного горения в пористых образцах механоактивированных смесей указывает ячеистый характер отпечатков на пластинах-свидетелях. Продукты реакции Al + MoO₃ прожигают дюралюминий на глубину $1\div 2\text{ мм}$, причем наибольшая глубина кратеров отмечается в областях, прилегающих к стенкам трубок. Это можно объяснить увеличением скорости струйного горения с уменьшением плотности. В пристеночной области плотность упаковки при порционной засыпке и ручном уплотнении образцов ниже, чем в центре, что приводит к большей скорости струй в областях с пониженной плотностью. Можно предположить, что процесс в целом распространяется по эстафетному механизму, когда есть небольшие быстрогорящие очаги, в которых горение происходит в форме взрыва. Из этих областей разлетаются продукты реакции и инициируют взрыв в других областях. Как можно судить по отпечаткам на пластинах, размер этих областей составляет доли миллиметра.

Были проведены также измерения скорости горения МАЭК Al/MoO₃ в форме прессованных зарядов. Поскольку распространение струй в прессованных зарядах затруднено по сравнению с насыпными, наблюдалась существенно более низкая скорость горения — до $0.1\div 0.2\text{ м/с}$. Заряды прессовались в виде таблеток диаметром 10 мм до плотности $0.7\div 0.8$ от максимальной. Скорость их горения определялась по стандартной схеме по результатам измерения роста давления газов в камере сгорания. Перед опытом из камеры откачивался воздух и она заполнялась азотом. Начальное давление во всех опытах составляло 1 атм. С увеличением плотности скорость горения падала, а с увеличением дозы активации — возрастала. Результаты измерения скорости горения прессованных образцов МАЭК Al/MoO₃ в зависимости от дозы активации показаны на рис. 5.

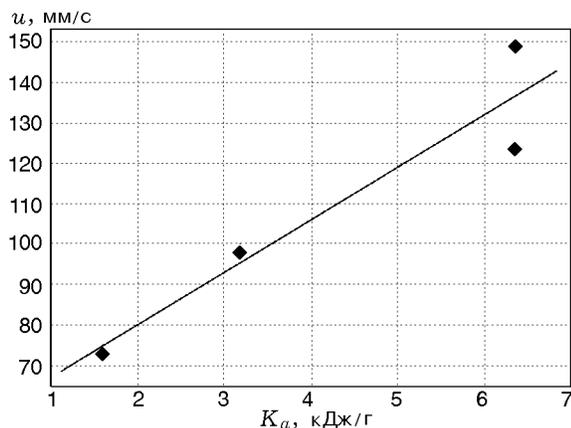


Рис. 5. Зависимость скорости горения прессованных образцов МАЭК Al/MoO₃ 40/60 от дозы активации

МЕХАНОАКТИВАЦИЯ И ДЕТОНАЦИЯ Al/(—C₂F₄—)_n

Среди смесей Al с окислителями, реагирующих с образованием твердых продуктов, особый интерес представляет композиция Al/(—C₂F₄)_n (Al/Tf (тефлон)). Эта система выгодно отличается от ранее исследованных смесей с высоким тепловым эффектом, превышающим теплоту взрыва не только мощных индивидуальных ВВ, но и многих алюминизированных взрывчатых составов (см. таблицу). По сравнению с оксидом молибдена фторопласт существенно мягче, что облегчает перемешивание при снижении теплового разогрева. В качестве исходных материалов использовались порошок алюминия АСД-6 и порошки фторопласта Ф-4ПН и субмикронный марки ФОРУМ. Смешение и активация исходной смеси проводились в вибрационной шаровой мельнице Аронова. В результате предварительных исследований было установлено, что обработка смеси в течение 15 мин (циклами по 30 ÷ 45 с и дозой активации 4.8 ÷ 6 кДж/г) приводит к созданию композита с высокой скоростью горения, и все дальнейшие исследования выполняли с композитами, полученными в близких условиях. Как показали микроскопические исследования, после совместной обработки в активаторе фторопласта и исходных сферических частиц Al (со средним размером 3.6 мкм) образуются композитные частицы в виде чешуек из фторопластовой матрицы с включениями Al. Линейные размеры основной массы частиц составляли 5 ÷ 50 мкм при толщине 0.5 ÷ 2 мкм.

В отличие от смеси Al с жестким MoO₃ в смеси с фторопластом частицы Al разрушаются значительно быстрее. Под воздействием шаров в мельнице происходит расплющивание и разрушение частиц Al с образованием фрагментов в форме чешуйчатых слоев, которые покрыты слоями фторопласта. При этом влияния размеров частиц исходного фторопласта не замечено.

Для этой смеси были проведены измерения скорости распространения ударно-индуцированных реакций в низкоплотных образцах в стальных, дюралюминиевых или плексигласовых трубах различного диаметра. В большинстве опытов использовалась толстостенная составная труба внутреннего диаметра 29 мм, состоящая из секций высотой 30 мм (постановка аналогична показанной на рис. 2). В первой секции находился инициатор (ПХА/ПММА 95/5 массой 10 г). Остальные секции были заполнены уплотненной вручную исследуемой смесью — МАЭК Al/Tf. В конце заряда помещалась пластина-свидетель или составная пластина с заделанным ПВДФ-датчиком давления. Вся сборка стягивалась резьбовыми креплениями.

В этих опытах впервые был установлен факт распространения детонации с постоянной скоростью в низкоплотных зарядах активированной смеси Al/Tf [9, 10]. После инициирования регистрировался затухающий процесс с начальными скоростями 1700 ÷ 2000 м/с, а затем стационарный режим со скоростями 700 ÷ 1300 м/с в зависимости от состава и

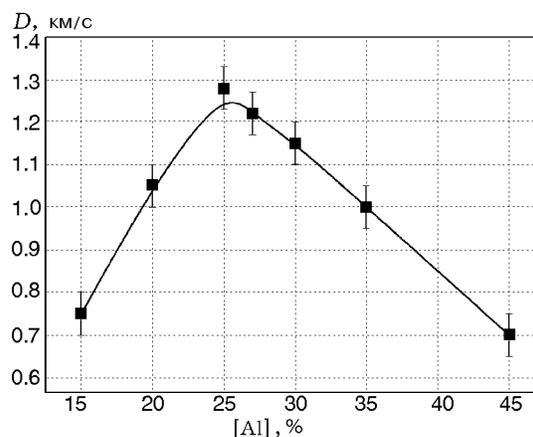


Рис. 6. Зависимость скорости детонации от массового содержания Al в МАЭК Al/Tf при плотности зарядов 0.55 г/см³

плотности заряда (рис. 6). Полученный режим распространения реакции в Al/Tf имел все признаки детонации. Его скорость была сверхзвуковой и не менялась в пределах ошибок измерения на длине заряда, превышающей 10 диаметров. Конечная скорость процесса существенно превышала измеренную ультразвуковым методом скорость звука (менее 100 м/с). При этом конечная скорость не зависела от материала оболочки и не изменялась при уменьшении диаметра от 30 до 10 мм (при меньших диаметрах опыты не проводились, поскольку не обеспечивалась нормальная детонация иницирующего заряда ПХА/ПММА). Скорость детонации D зависела только от соотношения компонентов и начальной плотности смеси. Замена воздуха гелием в герметичном заряде также не оказывала влияния на конечное значение скорости. Единственным условием получения стационарного процесса было использование иницирующего заряда с достаточно низким давлением продуктов детонации (менее 2 ГПа). Например, при использовании для иницирования заряда насыпного гексогена наблюдалось «переиницирование»: мощная иницирующая ударная волна переуплотняла заряд и скорость процесса резко падала с образованием в конце заряда «пробки» из непрореагировавшей смеси.

Детальный механизм распространения детонации в смеси Al/Tf пока не ясен, однако основные особенности процесса можно считать установленными. Ячеистая структура отпечатков на пластинах-свидетелях указывает, что распространение процесса в Al/Tf сопровождается образованием высокоскоростных струй или частиц продуктов в отдельных очагах с последующей эстафетной передачей реакции от одного очага к другому. Для скорости реагирования компонентов определяющим является поверхность контакта, которую удается существенно увеличить за счет интенсивной обработки в механохимическом активаторе. Скорость детонационного процесса в смеси Al/Tf уменьшается с увеличением плотности смеси. Объяснение этому можно дать, если предположить, что наиболее интенсивно реакция между твердыми компонентами происходит во время их взаимного перемещения. В пористом образце такое перемещение осуществляется гораздо интенсивнее и в течение более длительного промежутка времени, чем в сплошном образце.

ОСОБЕННОСТИ МЕХАНОАКТИВАЦИИ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ МАГНИЯ

Помимо смесей на основе алюминия, достаточно высоким энергетическим эффектом отличаются также реакции фторопласта и MoO_3 с магнием, титаном и цирконием. Были предприняты попытки создания МАЭК на основе смесей Mg/MoO₃, Mg/Tf, а также Ti/Tf и Zr/Tf по аналогичной методике в вибрационной мельнице Аронова. Предварительные исследования показали, что смеси, включающие в себя микронные порошки Ti и Zr, из-за достаточно высокой прочности частиц требуют значительно большего времени обработки, кроме того, в продукте появляется существенное содержание примесей железа из-за намолота со стальных шаров. Поэтому более подробно были исследованы смеси на основе магния.

Для активации состава Mg/MoO₃ в большинстве опытов использовались исходные порошки МПФ-3 и химически чистого MoO₃, $\langle d \rangle \approx 31$ мкм. Соотношение компонентов в большинстве опытов приближалось к стехиометрическому и составляло 34/66 (по массе). На рис. 7 приведены SEM-изображения образца Mg/MoO₃ ($t_a = 8$ мин, $K_a = 2.3$ кДж/г). По сравнению со смесями на основе Al при тех же дозах активации здесь достаточно крупные частицы Mg в смеси с микронными частицами оксида существенно быстрее измельчаются до субмикронного состояния. Кроме того, уже при небольших дозах активации появляются признаки реагирования компонентов. Например, если в смесях, активируемых в течение $t_a = 12$ мин, рентгенодифракционный анализ показал наличие примесей Mo и MgO, то при увеличении времени t_a до 25 мин на дифрактограммах уже явно выражены линии Mo и MgO, что свидетельствует о протекании реакции в процессе активации.

Таким образом, при одних и тех же условиях механоактивация смесей на основе Mg, в отличие от Al, приводит к значительно более быстрому измельчению и перемешиванию реагентов с образованием нанокомпозитов уже при небольших дозах активации, однако при превышении некоторой дозы начинается реагирование компонентов. По данным рентгенофазового анализа оптимальная доза активации для смеси Mg/MoO₃ составляет $2.7 \div 3.0$ кДж/г ($t_a = 9 \div 11$ мин). При этом достигается наибольшая степень гомогенности системы при отсутствии реакции.

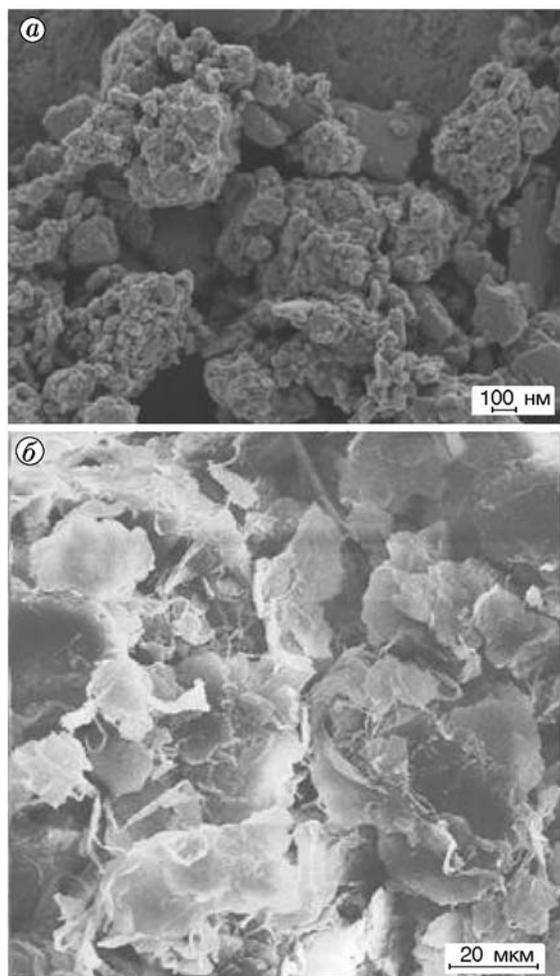


Рис. 7. SEM-изображения МАЭК Mg/MoO₃ 34/66 (а) и Mg/Tf 35/65 (б)

Для МАЭК Mg/MoO₃ были измерены скорости взрывного горения насыпных зарядов при плотности около 1 г/см³ в металлических трубках диаметром 10 мм. Скорости горения измерялись с помощью световодов на расстоянии 100 мм от точки поджига нихромовой спиралью. Также были проведены измерения яркостной температуры продуктов на границе с окнами из оптического стекла или фтористого лития. Интенсивность излучения из центральной части заряда в короткой трубке диаметром 18 мм, высотой 16 мм через диафрагму диаметром 5 мм измерялась двухканальным пирометром. Обработка проводилась по стандартной процедуре. Зависимости скорости горения и осредненной яркостной температуры от дозы активации приведены на рис. 8. В отличие от составов на основе Al, для МАЭК на основе Mg/MoO₃ выявлена зависимость скорости го-

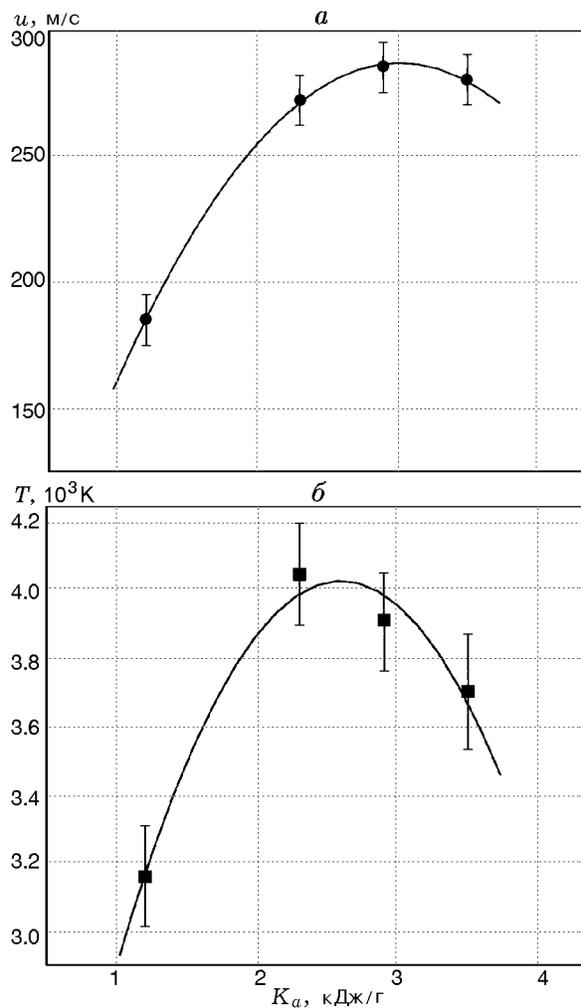


Рис. 8. Зависимость скорости горения (а) и яркостной температуры продуктов горения (б) от дозы активации в МАЭК Mg/MoO₃ 34/66

рения от дозы активации. При увеличении дозы активации до $K_a = 2.9$ кДж/г скорость сначала увеличивается, а затем падает. Максимум скорости горения и температуры соответствует данным рентгеноструктурного анализа, который показал, что в процессе предварительной активации компоненты начинают реагировать при $K_a > 3$ кДж/г.

Аналогичные результаты получены и при исследовании смесей Mg с фторопластом. Для активации Mg/Tf использовались исходные порошки МПФ-3 и МПФ-4 и промышленный фторопласт Ф-4ПН. Массовое содержание магния в смеси изменялось от 25 до 45 %. Время активации варьировалось в интервале 4 ÷ 40 мин. Анализ активированных образцов методами электронной микроскопии и рентгенодифрак-

ционным показал, что в результате активации образуется композит, состоящий из лепестков фторопластовой матрицы с включением деформированных фрагментов Mg микронного и субмикронного размеров, а при времени обработки менее 24 мин фазовый состав смеси не изменяется. При дальнейшем увеличении дозы появляются признаки реагирования компонентов.

В смеси с фторопластом магний ведет себя аналогично смесям Mg/MoO₃ в процессах горения и детонации, после достижения определенной дозы начинается снижение параметров горения, а также скорости детонационно-подобного процесса. Были проведены измерения температуры продуктов на границе с окнами из оптического стекла в коротких трубках и измерения скорости детонации в постановке, аналогичной рис. 2. Результаты представлены на рис. 9. При увеличении дозы активации до $8 \div 9$ кДж/г ($t_a = 20 \div 22$ мин) значения температуры продуктов и скорости детонации воз-

растают, а затем начинают снижаться.

Таким образом, активация порошков Mg с достаточно крупными исходными частицами МПФ-3 и МПФ-4 в смесях с MoO₃ и фторопластом показывает достаточно высокую активность магния в процессе активации. Оптимальные дозы активации для этих смесей — 3 и 9 кДж/г соответственно, дальнейшее увеличение дозы приводит к снижению параметров горения из-за частичного реагирования компонентов на стадии активации. Вероятно, при использовании порошков Mg с более мелкими частицами можно увеличить скорости горения и детонации, но это требует дополнительных исследований.

ОСОБЕННОСТИ МЕХАНОАКТИВАЦИИ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ ПЕРХЛОРАТОВ КАЛИЯ И АММОНИЯ

Наработанный опыт по активации смесей окислитель — горючее с невзрывчатыми компонентами позволил перейти к исследованию более энергоемких систем на основе ПХК и ПХА. В качестве горючих использовались Si, Al и Mg. Эти смеси отличает более высокая взрывоопасность при активации, поэтому была изменена сама схема обработки. Использовалась планетарная мельница «Активатор-2SL» (ЗАО «Активатор», Новосибирск) со стальными шарами и барабанами. Мельница позволяет проводить смешение и активацию компонентов взрывоопасных материалов в изолированном помещении дистанционно, путем компьютерного управления по заданной программе. Для предотвращения перегрева барабанов используется водяное охлаждение. Мельница имеет два барабана объемом 250 мл. В большинстве опытов масса смеси составляла 10 г, диаметр стальных шаров — 8 мм, масса шаров — 300 г. Для снижения фрикционного разогрева в смесь вводился гексан (80 мл), а обработка проводилась циклами по 60 с. Общее время активации — от 2 до 60 мин с перерывами для охлаждения. После обработки проводилась сушка. Высушенный продукт представлял собой довольно крупные агломераты, для уменьшения размера их просеивали через сита с размером ячеек 0.1 и 0.4 мм. Исходные вещества и полученные МАЭК анализировали методами рентгеновской дифракции, электронной микроскопии и элементного микроанализа.

Подробности активации смесей на основе перхлоратов и кремния описаны в [22], здесь от-

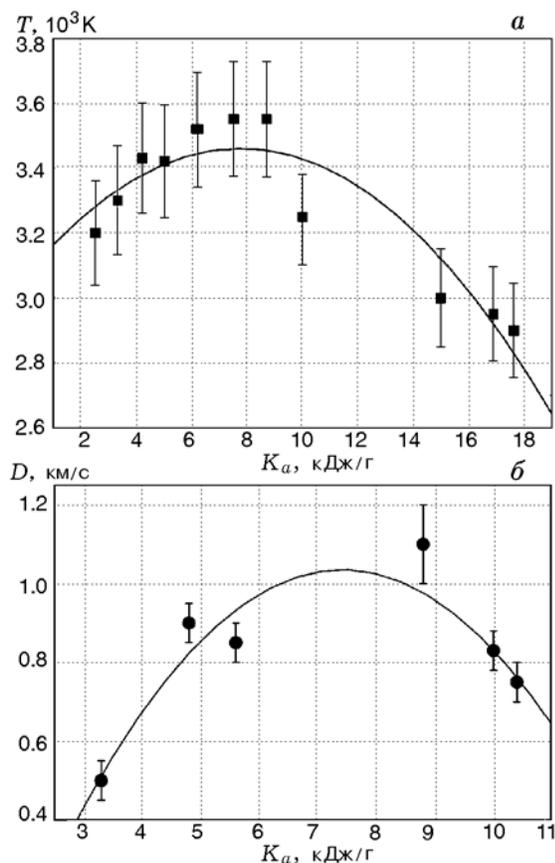


Рис. 9. Зависимость яркостной температуры продуктов горения (а) и скорости детонации (б) от дозы активации в МАЭК Mg/Tf 35/65

метим только наиболее важные особенности. В отличие от достаточно мягких Al и Mg, кристаллический Si обладает существенной твердостью по сравнению с материалами шаров и барабанов, что затрудняет измельчение частиц микронного размера и в продуктах активации появляется достаточно много примесей («намота») железа. Поэтому для создания композитов на основе Si необходимо использовать мелкие исходные порошки (менее 100 нм) либо шары и барабаны из высокотвердых материалов типа оксида циркония. В остальном процесс обработки аналогичен ранее описанному. Оптимальное время обработки для смесей на основе нанокремния и перхлоратов составляло 15 мин.

Исследования горения смесей Si/окислитель показало, что составы на основе исходного Si с размером частиц более 1 мкм горят со скоростью порядка $5 \div 10$ мм/с, в то время как МАЭК на основе наноразмерного Si обладают уникально высокой скоростью. При горении в пластиковых трубках внутреннего диаметра 6 мм при плотности образцов $0.5 \div 0.6$ г/см³ скорость горения составляла $180 \div 640$ м/с. При поджигании nSi/ПХА и nSi/ПХК в дюралюминиевых и стальных трубках диаметром 10 мм происходит переход горения в детонацию со скоростью $1\,300 \div 2\,200$ м/с и длиной перехода $2 \div 7$ см (в зависимости от плотности и соотношения компонентов). Наиболее высокие скорости горения и детонации получены при использовании наиболее мелкого nSi(44) (60 нм) при соотношении компонентов, близком к стехиометрическому (см. таблицу).

При активации смесей на основе перхлоратов и Al (так же, как и для смесей Al/MoO₃) наблюдается существенная зависимость скорости горения от формы исходных частиц Al. При одинаковом времени активации происходит достаточно быстрый размол частиц перхлоратов до субмикронных размеров, в то время как Al измельчается по-разному. В случае сферических частиц (АСД-4, АСД-6) Al деформируется с образованием достаточно крупных «таблеток» размером в несколько микрометров, находящихся отдельно от перхлоратов, а в случае пудры (ПП-2) образуются более однородные субмикронные композиты в виде фрагментов чешуек Al, покрытых наноразмерными частицами окислителя (подобных показанным на рис. 4). Поэтому для получения МАЭК Al/ПХК и Al/ПХА использовались в основном

пудра (ПП-2, ПАП-2) или исходный субмикронный Al(8).

Для полученных МАЭК Al/ПХК и Al/ПХА проведены исследования процессов горения, перехода горения в детонацию в низкоплотных зарядах, детонации в прессованных зарядах и чувствительности при механических воздействиях. В целом данные показали, что при выбранных условиях механоактивации для получения наиболее высоких параметров горения и детонации оптимальное время активации смесей Al/ПХК и Al/ПХА на основе пудры и субмикронного Al(8) составляет $t_a = 10 \div 15$ мин.

Результаты измерения скорости горения прессованных зарядов МАЭК Al/ПХК 30/70 (Al — ПП-2) показаны на рис. 10. Использовались по две таблетки высотой 12 мм и диаметром 9 мм, изготовленные прессованием до относительной плотности $0.85 \div 0.9$. Боковую поверхность таблеток покрывали тонким слоем эпоксидной смолы. Таблетки сжигали в бомбе постоянного объема в среде азота, давление азота 2 МПа. Горение инициировали спиралью накаливания. Время горения таблеток измеряли стандартным методом по изменению давления в бомбе. Среднюю скорость горения определяли делением высоты таблетки на время горения. Данные показывают, что по мере увеличения t_a от 2 до 17 мин скорость горения быстро возрастает от 25 до 200 мм/с; при дальнейшем увеличении t_a рост скорости горения замедляется. Наибольшее значение скорости горения, $u = 220$ мм/с, получено при $t_a = 30$ мин.

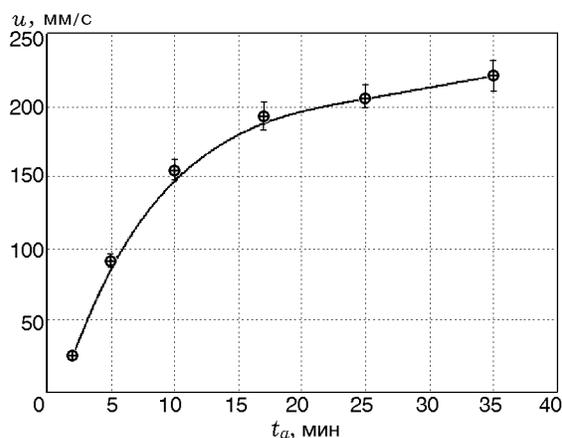


Рис. 10. Зависимость скорости горения прессованных зарядов Al/ПХК (30/70) от времени активации

Переход горения в детонацию смесей Al/ПХК и Al/ПХА изучали в стальных трубках диаметром 10 мм и длиной до 200 мм при пористости образцов около 80 %. Исходную смесь порционно засыпали в трубки и уплотняли металлическим стержнем для получения зарядов одинаковой плотности. Горение инициировали нагревом нихромовой проволоки, размещаемой у закрытого конца трубки. Скорость волны горения определяли путем регистрации светового излучения продуктов горения, которое по световодам подавалось на фотодиоды. Световоды вводили через отверстия в стенках трубки до оси заряда, что исключало влияние на регистрацию возможных проскоков пламени вдоль стенок трубки. Измерения проводили на нескольких измерительных базах длиной 20 мм, начиная от точки, расположенной на расстоянии 70 мм от места инициирования. По виду трубок после опытов и результатам измерений определяли длину участка перехода в детонацию и скорость установившейся детонации.

В зависимости от времени активации и состава композитов Al/ПХК длина перехода в детонацию составляла $10 \div 80$ мм, $D = 1200 \div 1500$ м/с. Для Al/ПХА 20/80 скорость изменялась от 120 м/с (конвективное горение) при времени активации $t_a = 2$ мин до 2500 м/с (детонация) при $t_a = 10$ мин. При дальнейшем увеличении t_a скорость детонации снижалась до $2350 \div 2400$ м/с (рис. 11).

Были проведены также измерения скорости детонации состава Al/ПХА в прессован-

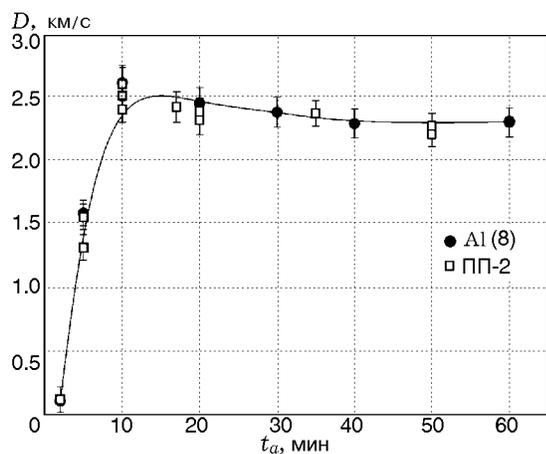


Рис. 11. Зависимость скорости детонации насыпных зарядов Al/ПХА (20/80) от времени активации

ных зарядах. Использовались электроконтактные датчики, размещаемые между прессованными таблетками высотой $10 \div 15$ мм. Диаметр зарядов менялся от 15 до 50 мм. Длина зарядов — $5 \div 6$ диаметров. Заряды диаметром $d < 30$ мм инициировались капсулем-детонатором с промежуточной таблеткой из гексогена высотой $0.5d$, для зарядов диаметром $d > 30$ мм также использовался плоскостной генератор из флегматизированного гексогена. При $\langle d \rangle < 20$ мм для Al/ПХА 20/80 ($t_a = 10$ мин, относительная плотность $\rho/\rho_{\max} = 0.75$) получены затухающие режимы детонации с падением скорости от 4.4 км/с в начале заряда до $2.8 \div 3$ км/с в конце. При $d = 20$ мм реализована устойчивая детонация со скоростью 4.3 км/с. С увеличением диаметра до $d = 50$ мм скорость возросла до $D = 5.5$ км/с. В качестве примера на рис. 12 приведено сравнение наших данных с результатами работы [23]. В целом данные показали, что с помощью механоактивации удастся расширить диапазон детонационной способности составов на основе ПХА в область более высоких плотностей и меньших диаметров при увеличении скорости детонации более чем на 15 %. По-видимому, дальнейшее повышение параметров детонации возможно при использовании более мелких исходных компонентов.

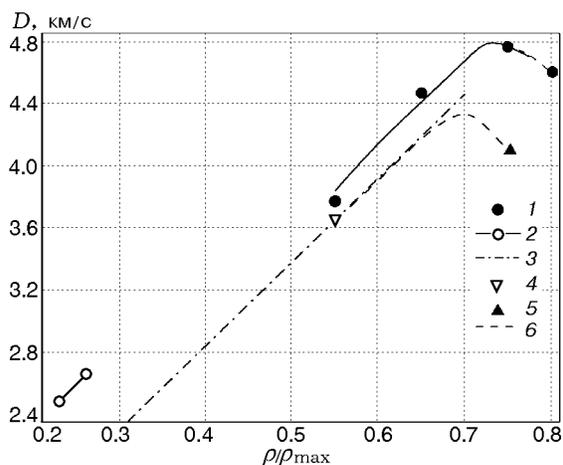


Рис. 12. Зависимость скорости детонации смеси Al/ПХА (20/80) от относительной плотности зарядов диаметром $d = 25$ мм:

1 — скорость детонации и аппроксимация, $t_a = 10$ мин; 2 — данные для низкоплотных смесей в стальной трубке диаметром 10 мм; 3 — скорость детонации и линейная аппроксимация данных для неактивированной смеси [23]; 4, 5 — скорость детонации, $t_a = 0.5$ мин; 6 — предполагаемая зависимость $D(\rho/\rho_{\max})$ для неактивированных смесей.

Также предпринимались попытки создания композитов на основе смесей Mg с ПХА и ПХК, но уже при небольшой дозе активации была получена слишком высокая реакционная способность. Был случай самовоспламенения Mg/ПХК в процессе сушки, поэтому работы с этими смесями прекращены.

МЕХАНИЧЕСКАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ МАЭК

Помимо особенностей механоактивации и свойств различных типов МАЭК при горении и детонации, также была изучена их чувствительность к механическим воздействиям [24–26]. Особенно высокую реакционную способность механоактивированные композиты демонстрируют при исследовании чувствительности к трению при ударном сдвиге. Опыты проводили по стандартной методике на маятниковом копре К-44-3. Определяли нижний предел чувствительности к трению ($p_{\text{нп}}$). Наиболее чувствительными являются смеси на основе магния, для Mg/MoO₃ 33/67 $p_{\text{нп}} = 2.4$ МПа. Промежуточную чувствительность на уровне инициирующих взрывчатых веществ имеют свежеприготовленные активированные смеси nSi/ПХА и Al/ПХК: $p_{\text{нп}} = 20 \div 30$ МПа (для азида свинца $p_{\text{нп}} = 30$ МПа). С увеличением срока хранения до двух недель чувствительность несколько снижается: $p_{\text{нп}} = 40 \div 50$ МПа — и не изменяется в течение года при условии хранения в закрытой таре.

ВЫВОДЫ

Разработан способ повышения реакционной способности энергоемких смесей окислитель — горючее. Метод механоактивации может быть использован как способ управления скоростями процессов горения, перехода во взрыв и детонации в различных горючих и взрывчатых смесях. Механоактивированные композиты на основе алюминия, магния и кремния в смеси с твердыми окислителями могут представлять интерес в качестве перспективных энергетических материалов для новых инициирующих и зажигательных составов с повышенными требованиями по скорости энерговыделения.

Автор благодарен А. Н. Стрелецкому, И. В. Колбаневу, М. Н. Махову, В. А. Теселкину, В. Г. Кириленко, М. А. Бражникову, А. Б. Боруновой, Н. Е. Сафронову, А. А. Леонову и

В. В. Артемову за сотрудничество и помощь в работе, а также академику В. Е. Фортову за внимание и поддержку.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dreizin E. L. Metal-based reactive nanomaterials // Prog. Energy Combust. Sci. — 2009. — V. 35, N 2. — P. 141–167.
2. Son S. F., Busse J. R., Asay B. W., Peterson P. D., Mang J. T., Bockmon B., Pantoya M. L. Propagation studies of metastable intermolecular composites (MIC) // Twenty-Ninth Intern. Pyrotechnics Seminar / F. J. Schelling (Ed.). — Westminster: IPS USA, 2002. — P. 203–212.
3. Dixon G. P., Martin J. A., Thompson D. Lead-free percussion primer mixes based on metastable interstitial composite (MIC) technology: U.S. Pat. 5717159. — 1998.
4. Asay B. W., Son S. F., Sanders V. E., Foley T., Novak A. M., Busse J. R. Projectile containing metastable intermolecular composites and spot fire method of use: U.S. Pat. 8230937. — 2012.
5. Колбанев И. В., Бутягин П. Ю., Стрелецкий А. Н. К механохимии алюминия // Хим. физика. — 2000. — Т. 19, № 8. — С. 96.
6. Dolgoborodov A. Yu., Gogulya M. F., Brazhnikov M. A., Makhov M. N., Fortov V. E. Detonation-like phenomena in Al/S mixture // Twenty-Ninth Intern. Pyrotech. Seminar / F. J. Schelling (Ed.). — Westminster: IPS USA, 2002. — P. 557–563.
7. Долгобородов А. Ю., Махов М. Н., Гогуля М. Ф., Стрелецкий А. Н., Колбанев И. В., Фортов В. Е. Влияние механической активации на детонационную способность смесей окислитель — горючее // Вещества, материалы и конструкции при интенсивных динамических воздействиях / под ред. А. Л. Михайлова. — Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2003. — С. 273–278.
8. Долгобородов А. Ю., Махов М. Н., Колбанев И. В., Стрелецкий А. Н. Состав пиротехнический механоактивированный: пат. РФ 2235085 // Б. И. — 2004. — № 24.
9. Долгобородов А. Ю., Махов М. Н., Стрелецкий А. Н., Колбанев И. В., Гогуля М. Ф., Фортов В. Е. О возможности детонации в механоактивированном композите алюминий — фторопласт // Хим. физика. — 2004. — Т. 23, № 9. — С. 85–88.
10. Долгобородов А. Ю., Махов М. Н., Колбанев И. В., Стрелецкий А. Н., Фортов В. Е. Детонация в смеси алюминий — фторопласт // Письма в ЖЭТФ. — 2005. — Т. 81, вып. 7. — С. 395–398.

11. **Dreizin E. L., Schoenitz M.** Nano-composite energetic powders prepared by arrested reactive milling: U.S. Pat. 7524355 B2. — 2009.
12. **Свойства** неорганических соединений: справочник / под ред. В. А. Рабиновича — Л.: Химия, 1983.
13. **Карапетьянц М. Х., Карапетьянц М. Л.** Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. — М.: Химия, 1968.
14. **Гогуля М. Ф., Воскобойников И. М., Долгобородов А. Ю., Дорохов Н. С., Бражников М. А.** Взаимодействие серы с металлами при ударном нагружении // Хим. физика. — 1991. — Т. 10, № 3. — С. 420–422.
15. **Долгобородов А. Ю., Воскобойников И. М., Гогуля М. Ф., Толстов И. К.** Затухание ударных волн в смесях магния и алюминия с окислами // V Всесоюз. совещ. по детонации: сб. докл., 5–12 августа, Красноярск. — 1991. — Т. 1. — С. 140–144.
16. **Гогуля М. Ф., Воскобойников И. М., Долгобородов А. Ю., Дорохов Н. С., Бражников М. А.** Взаимодействие серы и алюминия за ударными фронтами // Хим. физика. — 1992. — Т. 11, № 2. — С. 244–247.
17. **Зелепугин С. А., Долгобородов А. Ю., Иванова О. В., Зелепугин А. С.** Ударно-волновой синтез в твердых смесях. — Томск: Изд-во Ин-та оптики атмосферы СО РАН, 2012.
18. **Гогуля М. Ф., Долгобородов А. Ю.** Индикаторный метод исследования ударных и детонационных волн // Хим. физика. — 1994. — Т. 13, № 12. — С. 118–127.
19. **Жигач А. Н., Лейпунский И. О., Афанасенкова Е. С., Кусков М. Л., Кудров Б. В., Березкина Н. Г., Пшеченков П. А., Гогуля М. Ф., Долгобородов А. Ю., Бражников М. А., Теселкин В. А., Махов М. Н., Жигалина О. М., Артемов В. В.** Синтез и изучение химико-физических свойств конденсированных высокоэнергетичных наноматериалов (ВЭНМ), содержащих наночастицы алюминия с функциональными и органическими и элементоорганическими покрытиями // Ядерная физика и инжиниринг. — 2013. — Т. 4, № 3. — С. 246–256.
20. **Аронов М. И.** Лабораторная эксцентриковая мельница // Приборы и техника эксперимента. — 1959. — № 1. — С. 153–154.
21. **Dolgoborodov A. Yu., Streletskii A. N., Kolbanov I. V., Makhov M. N.** Influence of particle sizes on the properties of mechanoactivated Al/MoO₃ thermitic mixtures // Thirty-Fifth Intern. Pyrotech. Seminar / F. J. Schelling (Ed.). — Fort Collins, Colorado, 2008. — P. 169–173.
22. **Долгобородов А. Ю., Стрелецкий А. Н., Махов М. Н., Теселкин В. А., Гусейнов Ш. Л., Стороженко П. А., Фортвов В. Е.** Перспективные энергетические материалы на основе наноразмерных частиц кремния и твердых окислителей // Хим. физика. — 2012. — Т. 31, № 8. — С. 37–44.
23. **Price D., Clairmont A. R., Erkman J. O.** Explosive behavior of aluminized ammonium perchlorate // Naval Ordnance Lab. Rep. NOLTR 72–15. — White Oak, MD, USA, 1972.
24. **Теселкин В. А., Стрелецкий А. Н., Колбанев И. В., Долгобородов А. Ю.** Особенности механического инициирования наноконпозигов Al—MoO₃ // Горение и взрыв / под ред. С. М. Фролова. — М.: Торус Пресс, 2009. — Вып. 2. — С. 141–144.
25. **Теселкин В. А., Стрелецкий А. Н., Колбанев И. В., Долгобородов А. Ю.** Иницирование воспламенения термитных составов Mg/MoO₃ при механических воздействиях // Горение и взрыв / под ред. С. М. Фролова. — М.: Торус Пресс, 2010. — Вып. 3. — С. 292–297.
26. **Долгобородов А. Ю., Теселкин В. А., Сафронов Н. Е., Стрелецкий А. Н.** Механоактивированные композиции на основе смесей кремния и алюминия с перхлоратами // Горение и взрыв / под ред. С. М. Фролова. — М.: Торус Пресс, 2012. — Вып. 5. — С. 308–313.

Поступила в редакцию 4/VII 2014 г.