

## بررسی اثر برخی افزودنی‌ها بر انتقالات فازی و رفتار حرارتی آمونیوم نیترات

علی موسوی آذر<sup>۱</sup>، محمد حسین کشاورز<sup>۲\*</sup>، مهران حیاتی<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی دکترا، ۲- استناد، ۳- استادیار، دانشگاه صنعتی مالک اشتر- اصفهان

(تاریخ وصول: ۹۵/۵/۲، تاریخ پذیرش: ۹۵/۷/۴)

### چکیده

آمونیوم نیترات (AN) در کودهای شیمیایی، مواد منفجره صنعتی و نظامی استفاده می‌شود. انتقالات فازی و تغییرات چگالی بلوری آن در شرایط محیطی سبب شده که استفاده از آن به عنوان اکسیدکننده در پیشراندهای جامد، در مقایسه با آمونیوم پرکلرات (AP) محدود گردد. محققان روش‌های مختلفی را به منظور فائق آمدن بر این مشکلات و پایدارسازی فازی آمونیوم نیترات بررسی کرده‌اند. در این تحقیق انتقالات فازی و رفتار حرارتی آمونیوم نیترات مطالعه شده و همچنین تأثیر ترکیبات هیدرازودی‌کربن‌آمید، ۴،۲-دی‌نیتروفنوکسی اتانول، ۵، ۵-دی‌متیل‌هیدانتوئین، نانولوله‌های کربنی چند لایه با عامل اسیدی و کربن فعال به همراه سلولز بر انتقالات فازی و رفتار حرارتی آمونیوم نیترات، با استفاده از آنالیز TGA-DSC مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان داد که ۵،۵-دی‌متیل‌هیدانتوئین، نانولوله‌های کربنی چند لایه با عامل اسیدی و کربن فعال به همراه سلولز موجب حذف انتقالات فازی  $AN_{III} \leftrightarrow AN_{II}$  و  $AN_{III} \leftrightarrow AN_{IV}$  و پایداری فازی آمونیوم نیترات می‌شوند.

واژه‌های کلیدی: انتقالات فازی، آنالیز حرارتی، آمونیوم نیترات پایدار شده.

## Investigating the Effects of some Additives on the Phase Transition and Thermal Behavior of Ammonium Nitrate

A. Mousaviazar, M. H. Keshavarz\*, M. Hayati

Maleke Ashtar University of Technology, Shahin-Shahr, Iran

(Received: 7/23/2016, Accepted: 9/28/2016)

### Abstract

Ammonium nitrate (AN) is widely used in fertilizers, civilian explosives and military explosives. Due to crystalline phase transitions and density changes of AN at ambient conditions, its usage as oxidizer in solid propellants has some limitations compared to ammonium perchlorate (AP). Several methods have been introduced to overcome these problems. In the present paper, the phase transitions and thermal behavior of AN have been studied. The effects of hydrazodicarbonamide, 2,4-dinitrophenoxy ethanol, 5,5-dimethyl hydantoin, nano-MWCNT-COOH and activated carbon with cellulose acetate on the thermal behavior and phase transitions of AN have been investigated by simultaneous thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry (TGA-DSC). The results showed that 5,5-dimethyl hydantoin, nanoparticles and activated carbon with cellulose acetate can stabilize AN by removing the  $AN_{IV} \leftrightarrow AN_{III}$  and  $AN_{III} \leftrightarrow AN_{II}$  phase transitions.

**Keywords:** Phase Transition; Thermal Analysis; Phase Stabilized Ammonium Nitrate

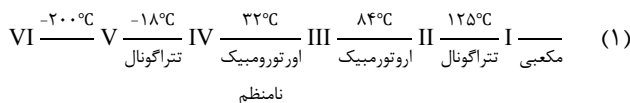
## ۱- مقدمه

حجم و نیز سایر تغییرات فیزیکی و شیمیایی مربوط به انتقالات سایر فازها در جدول (۱) داده شده است.

گرانول AN به صورت یک توده به هم پیوسته پلی مورفیک است. تغییرات حجم در سلول اولیه، باعث تغییر در کل شبکه بلور در توده چند بلوری می‌شود و در نتیجه چسبندگی بین بلور کاهش می‌یابد. همچنین، بعد از چند چرخه حرارتی به واسطه انتقالات حرارتی، استحکام کریستال های AN کاهش می‌یابد شکل (۱) و محصولات بلوری به ذرات ریز و غبار تبدیل شده و تمایل به کلوخه شدن افزایش پیدا می‌کند. مفاهیم تغییر حجم و کاهش یا افزایش چگالی در اثر انتقالات فازی، هنگام استفاده از آمونیوم نیترات به عنوان اکسیدکننده در پیشرانه بسیار مهم است. گرین یک پیشرانه مرکب حدوداً شامل ۸۵ درصد وزنی آمونیوم نیترات است و این میزان AN در مراحل مختلف ذخیره‌سازی، حمل‌ونقل و استفاده می‌تواند در معرض شرایط محیطی، متحمل انتقال  $AN_{IV} \leftrightarrow AN_{III}$  شده و تغییرات حجمی ناشی از این تبدیل فازی می‌تواند منجر به بروز ترک‌ها و شکست‌هایی در گرین پیشرانه شود که باعث ایجاد تنش‌های مکانیکی در کل گرین می‌گردد. انتقال فاز از اورتورومبیک به اورتورومبیک نامنظم در ۳۲ درجه، با کاهش محسوس چگالی و افزایش حجم همراه است و حتی می‌تواند به تخریب گرین پیشرانه و پیروولانت‌ها در چرخه دمایی منجر شود. همچنین ترک‌ها در گرین نامطلوب هستند، زیرا می‌توانند به رفتار سوزش فاجعه باری منجر شوند. بنابراین درک اهمیت انتقالات فازی در آمونیوم نیترات و اصلاح آن به نحو مطلوب، باعث می‌شود که زمینه برای افزایش استفاده از AN به عنوان یک اکسیدکننده مناسب، در حوزه‌های مختلف فراهم گردد [۷].

تحقیقات گسترده‌ای برای برطرف نمودن مشکلات آمونیوم نیترات، از جمله اصلاح و پایدارسازی فازی آن، انجام شده است. همچنین بسیاری از مطالعات بر روی انتقال فازی  $AN_{IV} \leftrightarrow AN_{III}$  متمرکز شده و تلاش‌های زیادی برای اصلاح این انتقال انجام گرفته است. گروه‌های تحقیقاتی مختلفی سعی کرده‌اند تا از انجام این انتقال فازی جلوگیری کنند. به عنوان مثال، مولر [۲۱-۱۶] نشان داد که پتاسیم نیترات با آمونیوم نیترات، مخلوط بلوری جامدی را تشکیل می‌دهد که دمایی انتقال فاز پایین‌تری دارد. بررسی‌های بعدی نشان داده است که پتاسیم فلوراید به عنوان یک پایدارکننده، تأثیر کافی بر انتقالات فازی آمونیوم نیترات دارد و مقدار کمی از پتاسیم فلوراید در مقایسه با دیگر اصلاح‌کننده‌های فازی، مانند پتاسیم نیترات، برای اصلاح انتقالات فازی AN مورد نیاز است [۲۳-۲۲]. ژاین و اومن [۱۶]، با استفاده از تکنیک‌هایی مانند DSC، DTA و TMA تأثیر نمک‌های مختلف پتاسیم شامل KF، KCl، KI، KNO<sub>3</sub>، K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>، K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>، KSCN و K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> را بر انتقالات فازی AN بررسی نموده‌اند.

آمونیوم نیترات (AN) با فرمول شیمیایی NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>، در دمای اتاق و فشار استاندارد، یک جامد بلوری سفید رنگ است. آمونیوم نیترات یکی از پرمصرف‌ترین ترکیبات آمونیومی از خانواده نیترات‌های معدنی است. این ترکیب از سالیان گذشته به طور گسترده و در مقیاس وسیع در زمینه‌های مختلف از کودهای کشاورزی تا مواد منفجره کاربرد داشته و در حال حاضر به عنوان یک جزء اصلی از مواد منفجره صنعتی، ترکیبات پیروتکنیک، پیروولانت‌ها و به صورت محدود در پیشرانه‌ها، به‌ویژه در پیشرانه‌های جامد مولد گاز، به عنوان اکسیدکننده مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲-۱]. پیشرانه‌های جامد مولد گاز، گروه خاصی از پیشرانه‌ها هستند که بر خلاف پیشرانه‌های متداول، سرعت سوزش پایین دارند و هدف اصلی از احتراق آن‌ها، ایجاد حجم زیادی از گاز، با دمای احتراق پایین، حداقل خوردگی و ایجاد حداقل مقدار خاکستر در محصولات احتراق است. دمای شعله این نوع پیشرانه‌ها، معمولاً بین ۸۰۰ الی ۱۶۰۰ کلوین است [۶-۳]. پیشرانه‌های مولد گاز بر پایه آمونیوم نیترات، بر خلاف پیشرانه‌های بر پایه آمونیوم پرکلرات (AP)، کاملاً بدون دود، بی‌خطر و سازگار با محیط‌زیست هستند. همچنین، قیمت پایین و در دسترس بودن آمونیوم نیترات در مقایسه با سایر اکسیدکننده‌ها، از سایر مزیت‌های این ماده محسوب می‌شوند. با افزایش نگرانی‌ها در مورد محیط‌زیست، پیشران‌های حاوی AN که محصولات احتراقی بی‌ضرر تولید می‌کنند، به عنوان جایگزین مناسبی برای پیشران‌های حاوی AP که گاز کلر آزاد می‌کنند، مورد توجه قرار گرفته است. اما خصوصیت‌های ذاتی AN مانند جذب رطوبت، تغییرات فازی در نزدیک دمای محیط و به دنبال آن تغییرات چگالی بلوری و تغییرات حجمی قابل توجه در ساختار بلوری، دشواری آفرورش و بی‌شکل بودن ذرات، کاربرد عملی AN به عنوان یک اکسیدکننده در پیشرانه‌های جامد را محدود کرده است [۷]. انتقالات فازی AN، به دلیل اهمیت صنعتی و تجاری این ترکیب، توسط تعداد زیادی از محققان بررسی شده است. در فشارهای معمولی AN به ۵ حالت پلی مورفیک پایدار تغییر شکل می‌دهد که در رابطه (۱) نشان داده شده است [۸-۱۲].

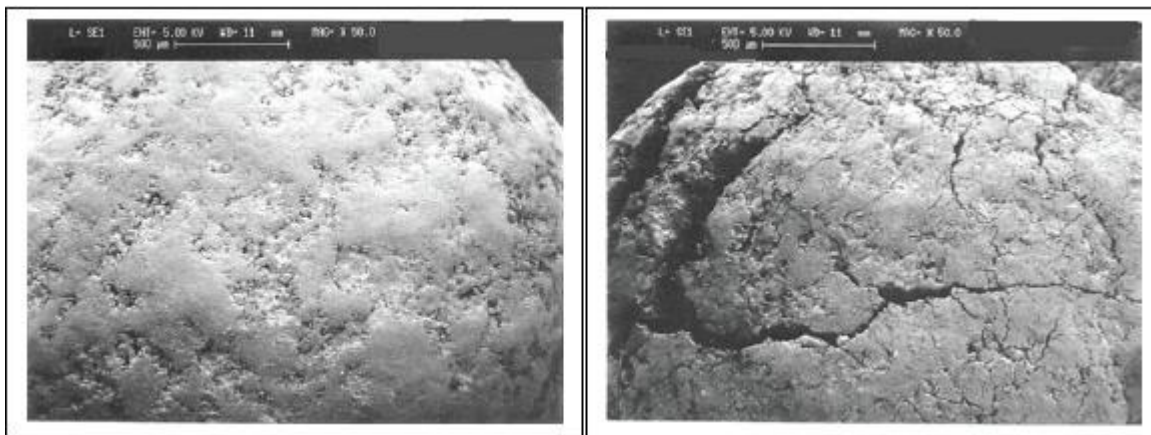


مطالعه انتقالات فازی AN نشان داده است که مقاومت مکانیکی گرانول به انتقال پلی مورفیک  $AN_{IV} \leftrightarrow AN_{III}$  در دمای ۳۲ °C بستگی دارد که همراه با تغییر قابل‌ملاحظه‌ای در حجم، یعنی ۳/۸٪ است. تغییرات

1- Ammonium Nitrate  
2- Ammonium Perchlorate

جدول ۱- تغییرات فیزیکی و شیمیایی ناشی از انتقالات فازی آمونیوم نیترات [۱۵-۱۳].

تغییرات فازی	فرم	دما (°C)	تغییرات بلوری	تغییرات چگالی (g/cc)	درصد تغییرات حجم
$AN_{IV} \leftrightarrow AN_{IV}$	بتا	-۱۸	تتراگونال $\leftrightarrow$ اوتورمبیک	$1/7 \leftrightarrow 1/75$	۳/۲
$AN_{IV} \leftrightarrow AN_{III}$	گاما	۳۲	اوتورمبیک $\leftrightarrow$ اوتورمبیک نامنظم	$1/57 \leftrightarrow 1/7$	۳/۸
$AN_{III} \leftrightarrow AN_{II}$	دلتا	۸۴	اوتورمبیک نامنظم $\leftrightarrow$ تتراگونال	$1/6 \leftrightarrow 1/57$	۱/۷
$AN_{II} \leftrightarrow AN_I$	اپسیلون	۱۲۵	تتراگونال $\leftrightarrow$ مکعبی	$1/55 \leftrightarrow 1/6$	۲/۳
$AN_I \leftrightarrow AN_I$	مایع	۱۶۹	مکعبی $\leftrightarrow$ مایع	-	-



شکل ۱- تغییرات میکروسکوپی آمونیوم نیترات در اثر اعمال چرخه حرارتی [۱۳].

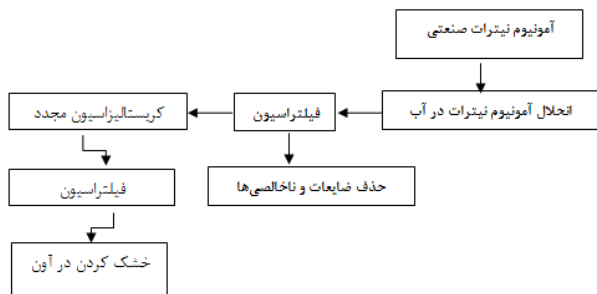
یا کمتر، به عنوان پایدارکننده و از ترکیباتی مانند آزودی کربن آمید، دی سیانامید، اکسامید و یا مخلوط آن‌ها به عنوان عوامل تقویت‌کننده در فرمولاسیون پیشرانه‌های بر پایه آمونیوم نیترات استفاده کرده‌اند. طول عمر پیشرانه‌های بر پایه آمونیوم نیترات با افزودن این ترکیبات از ۱ الی ۲ سال به ۵ الی ۲۰ سال افزایش یافته است. همچنین یک شرکت آلمانی برای تولید آمونیوم نیترات با فاز پایدار شده، از یک درصد وزنی نیکل اکسید (NiO) به عنوان تثبیت‌کننده و از نیم درصد وزنی سدیم لوریل سولفونات به عنوان ضد ترک استفاده کرده است [۲۴]. بنابراین می‌توان گفت که اصلاح رفتار و پایداری فازی آمونیوم نیترات با افزودن ترکیبات مختلف و با روش‌های متفاوت قابل انجام است و هر صنعت یا گروه تحقیقاتی بر اساس نوع نیاز و توانمندی خود، اقدام به پایداری سازی AN می‌کند.

با توجه به مشکلات زیست‌محیطی و افزایش روزافزون تقاضای جهانی برای تولید پیشرانه‌های بی‌ضرر و سازگار با محیط‌زیست (پیشرانه‌های سبز) و از طرف دیگر، نیاز صنایع موشکی کشور به پیشرانه‌های مولد گاز بر پایه آمونیوم نیترات با سرعت سوزش و دمای احتراق پایین، محصولات احتراق بدون دود و غیر سمی، در این تحقیق رفتار حرارتی و انتقالات فازی آمونیوم نیترات و همچنین تأثیر ترکیبات هیدرازودی کربن آمید، ۴،۲-دی‌نیتروفنوکسی اتانول، نانولوله‌های کربنی چند لایه عامل‌دار شده و کربن فعال به همراه سلولز استات بر انتقالات فازی و رفتار حرارتی AN با استفاده از آنالیز حرارتی (TGA-DSC) مورد بررسی قرار گرفته است. هدف اصلی این تحقیق، پایداری سازی فازی آمونیوم نیترات به خصوص در انتقال فاز  $AN_{IV} \leftrightarrow AN_{III}$  با استفاده ترکیبات آلی و پلیمری مختلف به

سوداکار و همکارانش [۲۵] با ذوب کردن مخلوط اکسید مس و آمونیوم نیترات، امکان پایداری سازی فازی AN را با استفاده از آنالیز حرارتی و همچنین مطالعه پارامترهای شبکه و حجم سلول واحد در الگوهای XRD بررسی کردند. لمپرت و همکارانش [۲۶] نشان دادند که برخی ترکیبات آلی نیز می‌توانند با تثبیت انتقال فاز AN، آن را برای کاربری تولید گاز آماده کنند. در واقع آن‌ها با تولید آلیاژی از آمونیوم نیترات و مقدار کمی (۲-۱۰٪) ترکیبات آلی به این نتیجه رسیدند. آنتونی [۲۷] از پلیمر پلی وینیل پیرلیدون (PVP) به عنوان یک تثبیت‌کننده انتقال فاز آمونیوم نیترات استفاده کرده است. به اعتقاد وی، این پلیمر به دلیل داشتن گروه‌های فعال مانند گروه‌های آمیدی، دارای ساختار دوقطبی است و می‌تواند به یونیزه شدن آمونیوم نیترات بیانجامد و پایداری فاز در زیر دمای انتقال شیشه پلیمر اتفاق می‌افتد. یوزو [۲۸]، ترکیب پلیمری پتاسیم پلی اکریلات<sup>۱</sup> را با استفاده از ۲۵ درصد وزنی مونومر و ۰/۵ درصد وزنی آغازگر، در pH بین ۱۲ تا ۱۳ و در دمای محیط سنتز نموده و جهت بررسی پایداری فازی AN استفاده کرده است. وی نشان داده است که از یک سو، پتاسیم با ورود به ساختار سلول اصلی آمونیوم نیترات، باعث جلوگیری از انجام انتقالات فازی  $AN_{IV} \leftrightarrow AN_{III}$  و  $AN_{III} \leftrightarrow AN_{II}$  می‌شود و از سوی دیگر، پتاسیم پلی اکریلات به عنوان یک فیلم محافظ و آب‌گریز روی سطح آمونیوم نیترات عمل می‌کند. وینی و همکارانش [۲۹] از الک مولکولی<sup>۲</sup> با اندازه ذرات ۱۳ آنگستروم و

1- Polyvinylpyrrolidone  
2- Potassium Polyacrylate  
3- Molecular Sieve

خلاء قرار داده شد. این فرآیند به صورت شماتیک در شکل (۲) نمایش داده شده است.



شکل ۲- روند آماده‌سازی آمونیم نیترات صنعتی جهت آنالیز.

**تهیه مخلوط آمونیم نیترات با هیدرازودی کربن آمید، ۴،۲- دی نیترو فنوکسی اتانول و ۵،۵- دی متیل هیدانتوئین:** تهیه این نمونه‌ها به روش آلیاژسازی آن‌ها در دمای ذوب آمونیم نیترات انجام شد. برای این منظور، مخلوط‌هایی با نسبت وزنی ۹:۱ از آمونیم نیترات و هر کدام از ترکیبات هیدرازودی کربن آمید و ۵،۵- دی متیل هیدانتوئین تهیه شده، درون هاون ساییده شده و به داخل بوتله چینی دارای درپوش انتقال داده شد. بوتله حاوی نمونه‌ها در آون قرار داده شده و دما به آرامی تا  $170^{\circ}\text{C}$  بالا برده شده و به مدت ۲ الی ۳ ساعت در این شرایط نگهداری شد. سپس دما به آرامی تا دمای محیط کاهش داده شد. به روشی مشابه، آلیاژ آمونیم نیترات با ۴،۲-دی نیترو فنوکسی اتانول با نسبت وزنی ۸:۲ تهیه شد.

**تهیه مخلوط آمونیم نیترات با نانولوله‌های کربنی چند لایه حاوی عامل اسیدی:** آمونیم نیترات درون بشر حاوی آب سرد حل شده، نانولوله‌های کربنی چند لایه عامل دار شده همراه با هم‌زدن محلول، اضافه شد. محلول حاصل حرارت داده شد تا به حالت اشباع برسد. در این شرایط، حرارت قطع شد تا بلورهای آمونیم نیترات در حضور نانولوله‌های کربنی چند لایه عامل دار شده مجدداً تشکیل شود. بلورها توسط صافی جمع‌آوری و در دمای محیط خشک شدند. فرآیند رطوبت‌زدایی کامل، همانند نمونه‌های AN خالص و صنعتی انجام شد، سپس نمونه‌ها درون هاون چینی ساییده شد. نسبت وزنی آمونیم نیترات به نانولوله‌های کربنی چند لایه عامل دار شده ۹/۵ به ۰/۵ است.

**تهیه مخلوط آمونیم نیترات با کربن فعال و سلولز استات:** فرایند تهیه مخلوط AN و کربن فعال مشابه مخلوط آمونیم نیترات با نانولوله‌های کربنی انجام شد. سپس سلولز استات در استون حل شده و مخلوط آمونیم نیترات و کربن فعال به محلول اضافه شد. با استفاده از دستگاه روتاری، حلال به آرامی تبخیر شد تا سلولز استات در سطح پودر به صورت پوشش قرار گیرد. بعد از حذف کامل حلال، نمونه درون آون خشک شد. درصد وزنی آمونیم نیترات به سلولز استات و کربن فعال ۸۸:۱۰:۲ است.

منظور تهیه آمونیم نیترات پایدار فازی شده (PSAN)<sup>۱</sup> جهت استفاده در فرمولاسیون پیش‌رانه جامد مولد گاز است.

## ۲- بخش تجربی

### ۱-۲- مواد مصرفی

آمونیم نیترات، پتاسیم نیترات، پتاسیم فلوراید، استون، کربن سیاه با خلوص ۹۹/۹٪، با خلوص ۹۶ تا ۹۹٪ از شرکت مرک تهیه شده و بدون هیچ خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفت. سلولز استات گرید نظامی با وزن مولکولی متوسط عددی ۷۴۰۰۰ گرم بر مول از صنایع دفاعی داخلی تهیه شده و نرم‌کننده پیرائزنی ۴،۲- دی نیترو فنوکسی اتانول [۳۰] با خلوص ۹۵٪ و هیدرازودی کربن آمید در آزمایشگاه سنتز شده و مورد استفاده قرار گرفت. نانولوله‌های کربنی چند لایه حاوی عامل اسیدی (MWNT-COOH)<sup>۲</sup> با خلوص ۹۵٪، با اندازه ذرات ۸ نانومتر و سطح ویژه ۵۰۰ مترمربع بر گرم از شرکت نوترینو نوآوران نانو تهیه شده است.

### ۲-۲- تجهیزات

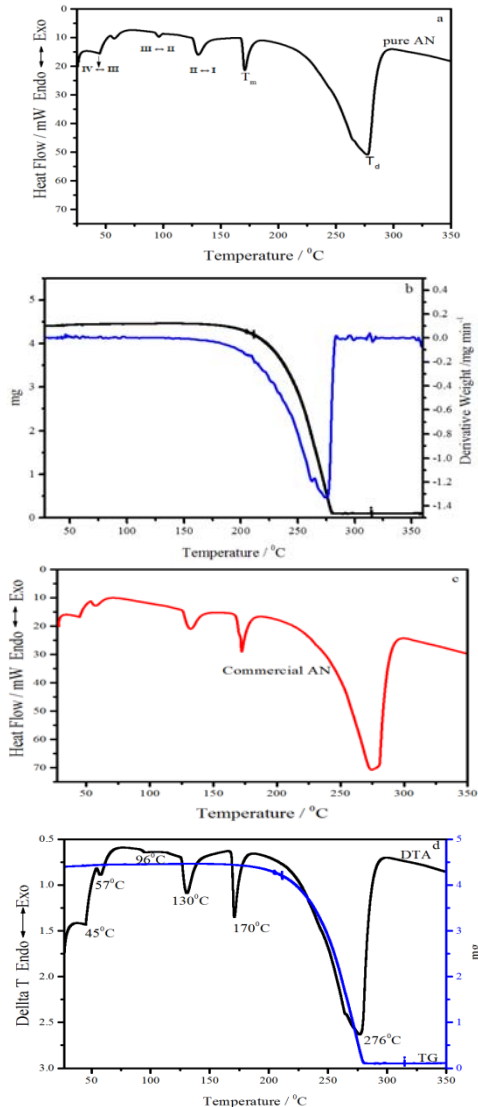
پمپ خلاء مدل Edward، آون خلاء مدل Heraeus جهت رطوبت‌زدایی و حرارت دادن نمونه‌ها جهت آلیاژ کردن آن‌ها مورد استفاده قرار گرفت. از دستگاه روتاری به منظور حذف تدریجی حلال و پوشش‌دهی سطح مخلوط آمونیم نیترات و کربن فعال استفاده شد. دستگاه آنالیز حرارتی مدل Perkin Elmer، STA 6000 جهت اندازه‌گیری و ثبت داده‌های آنالیز TGA<sup>۳</sup>، DSC<sup>۴</sup>، DTG<sup>۵</sup> و DTA<sup>۶</sup> مورد استفاده قرار گرفت. آنالیزهای حرارتی روی ۵ الی ۱۵ میلی‌گرم از نمونه‌ها تحت اتمسفر آرگون و با سرعت حرارت‌دهی ۵ درجه سلسیوس بر دقیقه انجام شد.

### ۲-۳- تهیه نمونه‌ها

تهیه نمونه‌های آمونیم نیترات: آمونیم نیترات خالص درون هاون چینی ساییده شده و به منظور رطوبت‌زدایی، به مدت ۵ ساعت درون آون خلاء در دمای  $70^{\circ}\text{C}$  و فشار ۲۰۰ mbar قرار داده شد. برای آماده‌سازی آمونیم نیترات صنعتی، ابتدا نمونه در آب مقطر سرد حل شده، ناخالصی‌های موجود در آمونیم نیترات از جمله سورفکتانت‌های استفاده‌شده در فرایند تولید جهت جلوگیری از به هم چسبیدن و کیک شدن آن، با صاف کردن جدا شده و محلول زیر صافی در دمای محیط قرار داده شد تا به آرامی بلورهای آمونیم نیترات تشکیل شود. سپس بلورها توسط صافی جمع‌آوری و در دمای محیط خشک شد. همچنین برای رطوبت‌زدایی کامل، این بلورها نیز همانند نمونه AN خالص، در آون

- 1- Phase Stabilized Ammonium Nitrate
- 2 - Multi-Walled Carbon Nanotubes, -COOH Functionalized
- 3- Thermogravimetric Analysis
- 4- Differential Scanning Calorimetry
- 5- Derivative Thermogravimetry
- 6- Differential Thermal Analysis

ندارند و فقط پیک گرماگیر مربوط به انتقال فازی  $AN_{III} \leftrightarrow AN_{II}$  در منحنی DSC مربوط به آمونیوم نیترات صنعتی مشاهده نمی‌شود که ممکن است به شرایط تبلور مجدد این نمونه در آزمایشگاه مربوط باشد. تمامی داده‌های آنالیز حرارتی آمونیوم نیترات و سایر نمونه‌های مورد مطالعه در این تحقیق، در جدول (۳) خلاصه شده است.



شکل ۳- منحنی‌های (a) DSC، (b) TGA-DTG، (c) DSC آمونیوم نیترات صنعتی، (d) TGA-DTA

جدول ۲- الگوهای تجزیه حرارتی AN.

حجم گاز (ml/g)	گرمای آزادشده (cal/g)	واکنش
--	-۵۲۱	$NH_4NO_3 \rightarrow NH_3 + HNO_3$
۸۴۰	۱۰۸	$NH_4NO_3 \rightarrow N_2O + 2H_2O$
۹۱۰	۳۱۶	$NH_4NO_3 \rightarrow 3/4N_2 + 1/2NO_2 + 2H_2O$
۹۸۰	۳۵۴	$NH_4NO_3 \rightarrow N_2 + 2H_2O + 1/2O_2$
۹۴۵	۲۰۱	$8NH_4NO_3 \rightarrow 5N_2 + 4NO + 2NO_2 + 16H_2O$
۹۸۰	۸۶	$NH_4NO_3 \rightarrow 1/2N_2 + NO + 2H_2O$

### ۳- نتایج و بحث

بررسی رفتار حرارتی مواد پرانرژی، یک روش مناسب برای ارزیابی پایداری آن‌ها در شرایط دمایی مختلف است. همچنین برای انتخاب اجزای فرمولاسیون یک ماده پرانرژی، به‌ویژه پیش‌رانه جامد، آگاهی از رفتار حرارتی آن ماده پارامتر مهمی است. لذا در این مقاله رفتار حرارتی آمونیوم نیترات و آمونیوم نیترات صنعتی و همچنین اثر ترکیبات مختلف بر انتقالات فازی و رفتار حرارتی AN بررسی شده است.

#### ۳-۱- رفتار حرارتی آمونیوم نیترات خالص و صنعتی

شکل (۳) منحنی‌های (a) DSC، (b) TGA-DTG و (d) TGA-DTA مربوط به آمونیوم نیترات و منحنی (c) DSC مربوط به آمونیوم نیترات صنعتی را نشان می‌دهد. همان‌طور که در منحنی DSC و DTA آمونیوم نیترات مشاهده می‌شود، رخ داده‌های حرارتی متعددی در محدوده دمایی ۲۵ الی ۴۰۰ درجه سلسیوس روی داده است. بر اساس منحنی‌های DSC و TGA-DTA آمونیوم نیترات، قبل از تجزیه و تبدیل شدن به محصولات گازی (در محدوده دمای ۲۳۶ الی ۲۸۴ درجه سلسیوس) دارای پنج پیک گرماگیر در محدوده ۴۵ تا ۱۷۰ درجه است. پیک‌های ظاهرشده در دماهای ۴۵، ۹۶، ۱۳۰، و ۱۷۰ درجه سلسیوس به ترتیب مربوط به انتقالات فازی  $AN_{IV} \leftrightarrow AN_{III}$ ،  $AN_{III} \leftrightarrow AN_{II}$  و  $AN_{II} \leftrightarrow AN_I$  و نقطه ذوب آمونیوم نیترات هستند. پیک گرماگیر مشاهده‌شده در دمای ۵۷ درجه سلسیوس نیز مربوط به انتقال فازی شبه پایدار در آمونیوم نیترات است. آنتالپی تفکیک آمونیوم نیترات برابر ۱۴۷۹/۱ ژول بر گرم است و تجزیه AN در دمای ۲۳۶ درجه سلسیوس آغاز و در دمای ۲۸۴ سلسیوس پایان می‌یابد. تجزیه آمونیوم نیترات با توجه به عوامل مختلفی مانند فشار، دما و شرایط آزمایشگاهی شامل اندازه نمونه، سرعت گرما دادن، خلوص نمونه و ناخالصی‌های آن، می‌تواند گرماگیر یا گرمازا باشد. بنابراین مکانیسم و الگوهای متعددی برای تجزیه حرارتی آمونیوم نیترات وجود دارد که در جدول (۲) به آن‌ها اشاره شده است [۷].

دمای آغازین تجزیه آمونیوم نیترات در شرایط آزمایشگاهی، برابر ۲۳۶ درجه سلسیوس ثبت شد که با کاهش وزن یک مرحله‌ای همراه است. این کاهش وزن در منحنی TGA-DTG در شکل (۳) مشاهده می‌شود. کاهش وزن تک مرحله‌ای در این منحنی، تأییدکننده پیک گرماگیر در منحنی DSC است. سایر پیک‌های گرماگیر مشاهده‌شده در DSC، به دلیل این‌که مربوط به پدیده‌های فیزیکی نظیر انتقال فازی یا ذوب شدن آمونیوم نیترات هستند، در منحنی TGA-DTG مشاهده نشده‌اند. همان‌طور که در منحنی TGA-DTG در شکل (۳) مشهود است، بیش‌ترین کاهش وزن در دمای ۲۷۷ درجه سلسیوس رخ داده است. مقایسه منحنی‌های DSC برای آمونیوم نیترات خالص و صنعتی نشان می‌دهد که رخدادهای حرارتی آمونیوم نیترات خالص و صنعتی تفاوت چندانی با هم

### ۳-۳- رفتار حرارتی آلیاژ آمونیوم نیترات با ۴،۲- دی نیتروفنوکسی اتانول

۴،۲- دی نیتروفنوکسی اتانول یک نرم کننده پیرانرژی است که در فرمولاسیون عایق‌های بدون دود و پیشرانه مولد گاز بر پایه سلولز استات و آمونیوم نیترات بکار برده می‌شود. نتایج آنالیز حرارتی آلیاژ آمونیوم نیترات با ۴،۲- دی نیتروفنوکسی اتانول در شکل (۵) آورده شده است. همان طور که منحنی DSC در شکل (۵) نشان می‌دهد ۴،۲- دی نیتروفنوکسی اتانول، موجب ضیف شدن پیک‌های گرماگیر مربوط به انتقالات فازی  $AN_{III} \leftrightarrow AN_{II}$  و  $AN_{IV} \leftrightarrow AN_{III}$  شده است. علاوه بر این، یک پیک گرماگیر دیگر مشاهده شده است که مربوط نقطه ذوب ترکیب ۴،۲- دی نیتروفنوکسی اتانول است. منحنی‌های TGA-DTG و TGA-DTA در شکل (۵) نشان می‌دهند که اگرچه آلیاژ کردن ۴،۲- دی نیتروفنوکسی اتانول با آمونیوم نیترات تأثیر چندانی بر انتقالات فازی آمونیوم نیترات نداشته، ولی موجب شده که انتقالات در دمای بالاتری نسبت به آمونیوم نیترات خالص مشاهده شوند. همچنین کاهش وزن در سه مرحله رخ داده و بیشترین کاهش وزن بر اساس منحنی TGA-DTG در شکل (۵)، در دمای ۲۵۳ درجه سلسیوس رخ داده است که در مقایسه با آمونیوم نیترات خالص، ۲۳ درجه سلسیوس کاهش نشان می‌دهد. به عبارت دیگر آلیاژ شدن آمونیوم نیترات با ۴،۲- دی نیتروفنوکسی اتانول موجب شده که دمای تجزیه آن نسبت به آمونیوم نیترات خالص کاهش پیدا کند که این امر در پیشرانه‌های جامد مولد گاز دما پایین مطلوب است.

همان طور که در جدول (۳) نشان داده شده، آمونیوم نیترات متحمل انتقالات فازی متعددی می‌گردد، اما انتقال فاز  $AN_{IV} \leftrightarrow AN_{III}$  در دمای محیط اتفاق می‌افتد و استفاده عملیاتی از این ماده را به خصوص در فرمولاسیون پیشرانه‌های مولد گاز جامد محدود کرده است. بنابراین برای جلوگیری از نقصان ناشی از انتقالات فازی آمونیوم نیترات در فرمولاسیون پیشرانه، ضروری است قبل از مصرف AN پایداری فاز در آن ایجاد شود. در بخش‌های بعد، اثر ترکیبات مختلف در ایجاد پایداری فازی آمونیوم نیترات مورد بررسی قرار گرفته است.

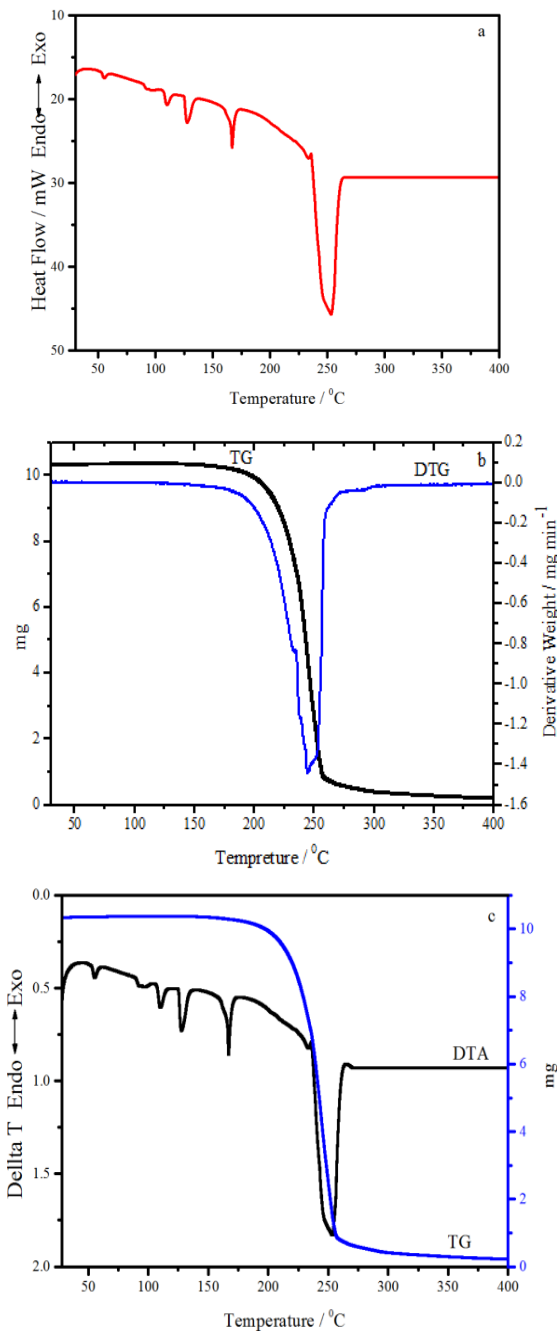
### ۳-۲- رفتار حرارتی مخلوط آمونیوم نیترات با هیدرازودی کربن آمید

هیدرازودی کربن آمید ترکیبی است که از اتم‌های کربن، نیتروژن و اکسیژن تشکیل شده و به عنوان سوخت در فرمولاسیون مولدهای گازی مورد استفاده قرار گرفته است. همان طور که منحنی‌های DSC و TGA-DTA در شکل (۴) نشان می‌دهند، هیدرازودی کربن آمید تأثیری بر انتقالات فازی AN نداشته و محل پیک‌ها تغییر کرده است. انتقالات فازی  $AN_{IV} \leftrightarrow AN_{III}$ ،  $AN_{IV} \leftrightarrow AN_{II}$  و  $AN_{III} \leftrightarrow AN_{II}$  و  $AN_{II} \leftrightarrow AN_{I}$  و نقطه ذوب آمونیوم نیترات به ترتیب در دماهای ۸۸، ۱۲۷ و ۱۶۱ مشاهده شده است. علاوه بر این، همان طور که منحنی TGA-DTG در شکل (۴) نشان می‌دهد، تجزیه آمونیوم نیترات در حضور هیدرازودی کربن آمید به صورت کاهش وزن سه مرحله‌ای رخ می‌دهد و حداکثر کاهش وزن در دمای ۲۹۶ درجه سلسیوس اتفاق افتاده است که در مقایسه با آمونیوم نیترات خالص، ۲۰ درجه سلسیوس افزایش پیدا کرده است. به عبارت دیگر می‌توان گفت اگرچه افزودن این ترکیب به آمونیوم نیترات تأثیری بر انتقالات فازی آن نداشته است، ولی موجب افزایش پایداری حرارتی آن شده است.

جدول ۳- پارامترهای آنالیز حرارتی AN سایر نمونه‌های مورد مطالعه.

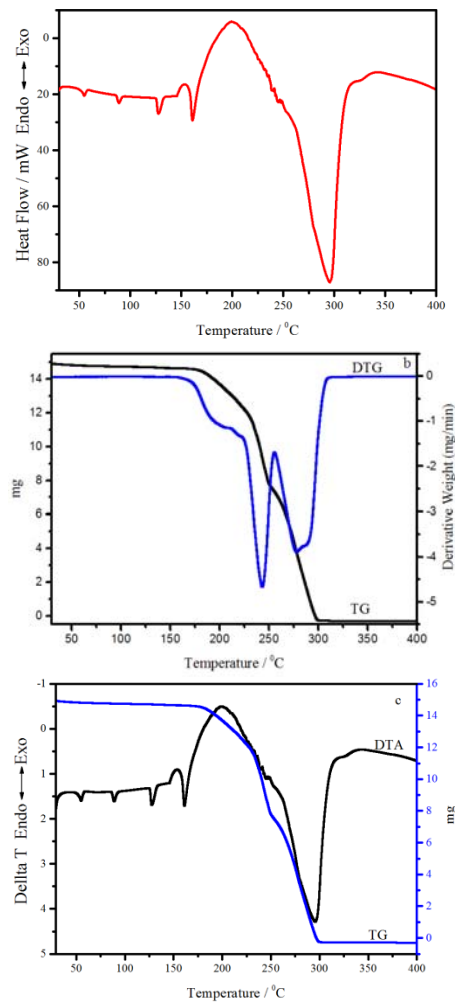
End Temp. (°C)	$T_{d \max}^d$ (°C)	Onset Temp. (°C)	$T_{50\%}^c$ (°C)	$T_{10\%}^b$ (°C)	$T_{5\%}^a$ (°C)	$AN_{III} \leftrightarrow AN_{II}$ Temp. (°C)	$AN_{II} \leftrightarrow AN_{I}$ Temp. (°C)	$AN_{IV} \leftrightarrow AN_{III}$ Temp. (°C)	نمونه
۲۸۴	۲۷۶/۸	۲۳۶	۲۵۸/۷۷	۲۲۴/۵۹	۲۱۳	۱۳۰/۷	۹۴	۴۴	آمونیوم نیترات
۲۸۵	۲۷۵	۲۴۳	۲۶۱	۲۲۸	۲۱۵	۱۳۲	-	۴۴	آمونیوم نیترات صنعتی
۲۵۹	۲۵۳	۲۳۷	۲۴۲	۲۱۵/۷	۲۰۴/۵	۱۲۷	۹۴	۵۶	آمونیوم نیترات + ۴،۲- دی نیتروفنوکسی اتانول
۳۰۶	۲۹۵/۸	۲۶۶	۲۵۳	۲۰۴/۷	۱۹۰	۱۲۷/۷۲	۸۸/۷۸	۵۴/۳	آمونیوم نیترات + هیدرازودی کربن آمید
۳۲۴	۲۹۶	۲۱۵	۲۷۷	۲۴۱	۲۲۴	۱۲۷/۸	-	۵۵/۸	آمونیوم نیترات + ۵،۵- دی متیل هیدانتوئین
۲۵۰	۲۴۴	۲۲۸	۲۳۲	۱۹۸/۵	۱۸۴/۵	۱۲۷	۹۸	-	آمونیوم نیترات + نانولوله
۱۹۷	-	۱۷۴/							آمونیوم نیترات + سلولز استات + کربن فعال
۲۲۳	۲۱۹	۲۱۵/۷	۲۱۵	۱۷۳	۱۶۱	۱۲۶/۷۷	-	-	
۲۳۶	۲۲۶	۲۲۴/۴							

<sup>a</sup> دمایی که ۵ درصد کاهش وزن در TGA رخ داده است. <sup>b</sup> دمایی که ۱۰ درصد کاهش وزن در TGA رخ داده است. <sup>c</sup> دمایی که ۵۰ درصد کاهش وزن در TGA رخ داده است. <sup>d</sup> دمایی که بیشترین کاهش وزن در TGA رخ داده است.



شکل ۵- منحنی‌های (a) DSC، (b) TGA-DTG، (c) TGA-DTA برای آلیاژ آمونیوم نیترات و ۴،۲- دی نیتروفنوکسی اتانول با نسبت وزنی ۲:۸.

شکل (۶) نشان می‌دهد که پیک گرماگیر مربوط به تجزیه آلیاژ آمونیوم نیترات و ۵،۵- دی متیل هیدانتوئین طی کاهش وزن تک مرحله‌ای در محدوده دمایی ۲۱۵ الی ۳۲۴ درجه سلسیوس رخ داده است و بیش‌ترین کاهش وزن در دمای ۲۹۶ درجه سلسیوس مشاهده شده است که نسبت به آمونیوم نیترات حدوداً ۲۰ درجه سلسیوس افزایش نشان می‌دهد. بنابراین می‌توان گفت که افزودن ۵،۵- دی متیل هیدانتوئین به آمونیوم نیترات موجب افزایش پایداری آمونیوم نیترات می‌گردد.



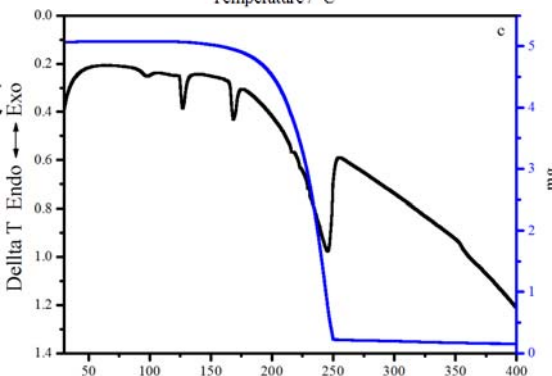
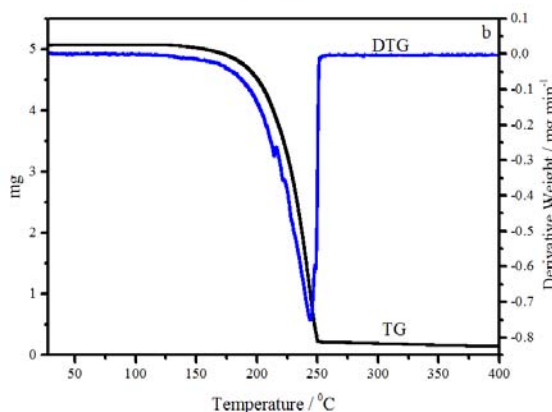
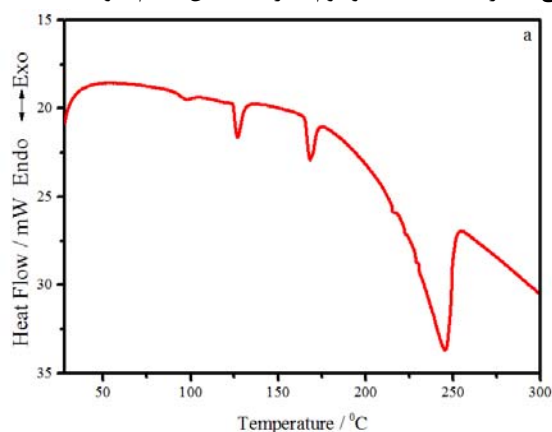
شکل ۴- منحنی‌های (a) DSC، (b) TGA-DTG، (c) TGA-DTA برای مخلوط آمونیوم نیترات و هیدرازودی‌کربن آمید با نسبت وزنی ۱:۹.

### ۴-۳- رفتار حرارتی مخلوط آمونیوم نیترات و ۵،۵- دی متیل هیدانتوئین

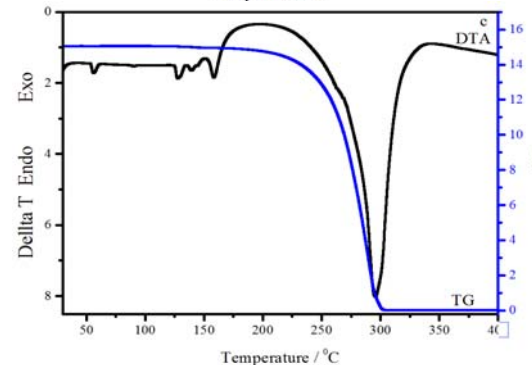
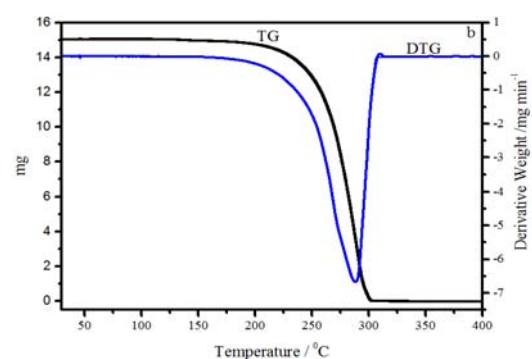
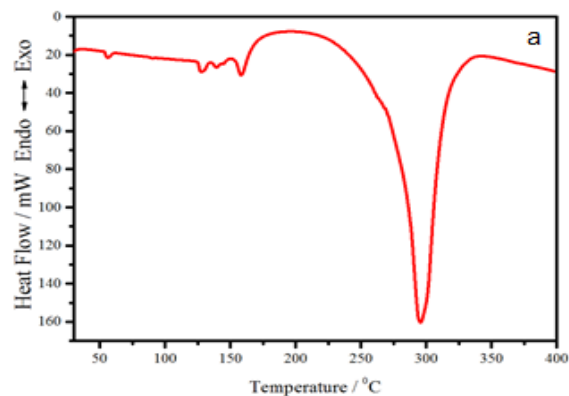
نتایج آنالیز حرارتی آلیاژ ۵،۵- دی متیل هیدانتوئین و آمونیوم نیترات در شکل (۶) آورده شده است. همان‌طور که منحنی‌های DSC و TGA-DTA در شکل (۶) نشان می‌دهد پیک‌های گرماگیر مربوط به انتقال فاز آمونیوم نیترات در حضور ۵،۵- دی متیل هیدانتوئین در مقایسه با آمونیوم نیترات خالص ضعیف‌تر شده و محل ظاهر شدن پیک‌ها نیز تغییر کرده است. پیک‌های گرماگیر  $AN_{IV} \leftrightarrow AN_{III}$ ،  $AN_{III} \leftrightarrow AN_{II}$  و  $AN_{II} \leftrightarrow AN_{I}$  و نقطه ذوب آمونیوم نیترات در دماهای ۴۵، ۹۶، ۱۳۱ و ۱۷۰ درجه سلسیوس مشاهده شده است، در حالی در نمونه آلیاژ ۵،۵- دی متیل هیدانتوئین و آمونیوم نیترات، پیک‌های گرماگیر  $AN_{IV} \leftrightarrow AN_{III}$ ،  $AN_{II} \leftrightarrow AN_{I}$  و نقطه ذوب آمونیوم نیترات به ترتیب در دمای ۵۶، ۱۲۸ و ۱۵۹ درجه سلسیوس ظاهر شده است. پیک گرماگیر  $AN_{III} \leftrightarrow AN_{II}$  مشاهده نشده و این بدان معنی است که ۵،۵- دی متیل هیدانتوئین می‌تواند موجب حذف انتقال فاز  $AN_{III} \leftrightarrow AN_{II}$  در آمونیوم نیترات شود.



پیک مؤید از دست دادن وزن در منحنی TGA-DTG است. همچنین بر اساس منحنی TGA-DTG، بیش‌ترین کاهش وزن در دمای ۲۴۳/۸ درجه سلسیوس رخ داده است. دمای آغازین و پایانی تجزیه مخلوط آمونیوم نیترات مخلوط با نانولوله‌های کربنی چند لایه عامل‌دار شده به ترتیب ۲۲۸ و ۲۵۰ درجه سلسیوس است، درحالی‌که تجزیه آمونیوم نیترات خالص از دمای ۲۳۶ درجه سلسیوس آغاز و در دمای ۲۸۴ سلسیوس پایان می‌یابد. بنابراین می‌توان گفت که حضور نانولوله‌های کربنی چند لایه عامل‌دار شده موجب شده که تجزیه آمونیوم نیترات در دمای پایین و محدوده دمایی کمتری نسبت به آمونیوم نیترات خالص انجام شود.



شکل ۷- منحنی‌های (a) DSC، (b) TGA-DTG، (c) TGA-DTA برای آمونیوم نیترات متبلور شده با ۵ درصد وزنی نانولوله‌های کربنی چند لایه عامل‌دار شده.



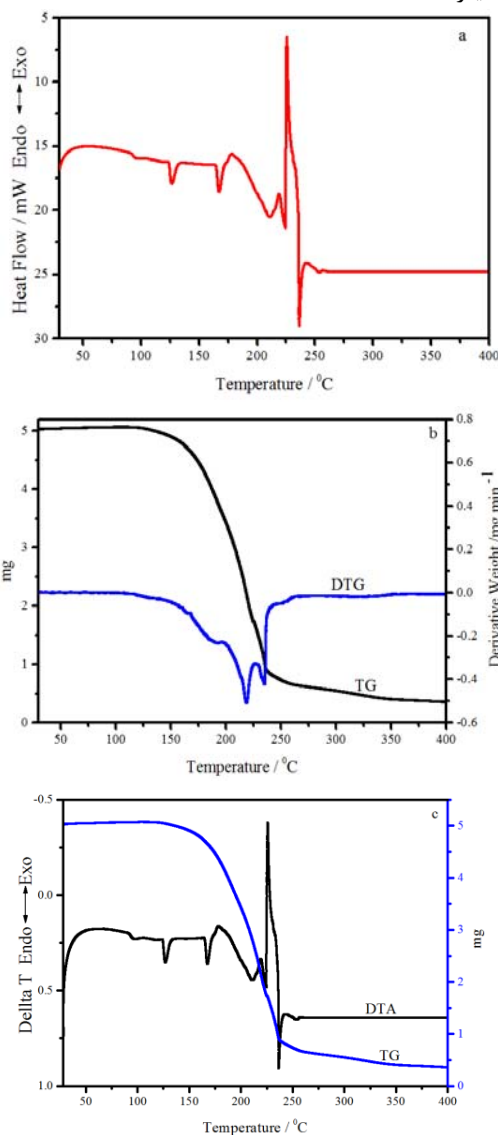
شکل ۶- منحنی‌های (a) DSC، (b) TGA-DTG، (c) TGA- DTA برای آلیاژ آمونیوم نیترات و ۵،۵- دی متیل هیدانتوئین با نسبت وزنی ۹:۱.

### ۳-۵- اثر افزودن نانولوله‌های کربنی چند لایه عامل‌دار شده بر انتقالات فازی و رفتار حرارتی آمونیوم نیترات

منحنی DSC و TGA-DTG آمونیوم نیترات شده متبلور شده در حضور ۵ درصد وزنی نانولوله‌های کربنی چند لایه عامل‌دار شده در شکل (۷) آورده شده است. همان‌طور که منحنی‌های DSC و TGA-DTA در شکل (۷) نشان می‌دهد، برای آمونیوم نیترات متبلور شده در حضور ۵ درصد وزنی نانولوله‌های کربنی چند لایه عامل‌دار شده، پیک‌های گرماگیر مربوط به انتقالات فازی  $AN_{III} \leftrightarrow AN_{II}$ ،  $AN_{III} \leftrightarrow AN_{I}$  و نقطه ذوب آمونیوم نیترات به ترتیب در دماهای ۹۹، ۱۲۷ و ۱۶۸ درجه سلسیوس مشاهده شده است. پیک گرماگیر مشاهده شده دیگر مربوط به تجزیه آمونیوم نیترات و تبدیل آن به محصولات گازی بوده که این



منحنی TG-DTG ظاهر شده است. در شرایط آزمایشگاهی این تحقیق، تجزیه آمونیوم نیترات خالص در دمای ۲۳۶ درجه سلسیوس آغاز شده و در دمای ۲۸۴ سلسیوس پایان یافته است. درحالی که حضور کربن و سلولز استات موجب شده که این اتفاق در محدوده دمایی ۱۷۴ تا ۲۳۶ درجه سلسیوس رخ دهد و این بدان معنی است که حضور کربن و سلولز استات موجب می شود که تجزیه و احتراق آمونیوم نیترات و تبدیل شدن به گاز در دمای پایین تری نسبت به آمونیوم نیترات خالص انجام پذیرد. بنابراین تبلور آمونیوم نیترات در حضور کربن فعال و پوشش دهی سطح آن با سلولز استات، دو نتیجه مطلوب به همراه دارد که عبارتند از: الف) ایجاد پایداری فازی در آمونیوم و حذف انتقال فازی  $AN_{IV} \leftrightarrow AN_{III}$  و ب) کاهش محدوده دمایی تجزیه و احتراق آمونیوم نیترات.



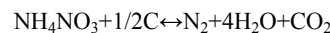
شکل ۸- منحنی های (a) DSC، (b) TGA-DTG، (c) TGA-DTA برای آمونیوم نیترات متبلور شده با ۲ درصد وزنی کربن فعال و پوشش داده شده با ۱۰ درصد وزنی سلولز استات.

نتیجه جالب توجه در این نمونه، از بین رفتن پیک گرماگیر مربوط به انتقال فازی  $AN_{IV} \leftrightarrow AN_{III}$  است و این بدان معنی است که نانولوله های کربنی چند لایه عامل دار شده می توانند همانند پلیمر پلی وینیل پیرلیدون به دلیل داشتن گروه های فعال موجب پایداری فازی آمونیوم نیترات شوند [۲۷]. فعل و انفعالات بین مولکولی و جاذبه الکترواستاتیکی بین گروه های اسیدی موجود در ساختار نانولوله های کربنی چند لایه عامل دار شده و یون های آمونیوم و نیترات می تواند دلیل این رفتار باشد.

### ۳-۶- اثر افزودن کربن فعال و سلولز استات بر انتقالات فازی و رفتار حرارتی آمونیوم نیترات

با توجه به این که کربن و سلولز استات در فرمولاسیون برخی از پیشرانه های جامد مولد گاز بکار برده می شود، در این بخش، آمونیوم نیترات در حضور کربن فعال متبلور شده و سپس با سلولز استات پوشش دهی شد تا نمونه ای با نسبت وزنی آمونیوم نیترات / کربن فعال / سلولز استات (۸/۸:۰/۲:۱) به دست آید. رفتار حرارتی و انتقالات فازی این نمونه در محدوده دمایی ۲۵ الی ۴۰۰ درجه سلسیوس با سرعت حرارت دهی ۵ درجه سلسیوس بر دقیقه در شکل (۸) نمایش داده شده است.

همان طور که در شکل (۸) مشاهده می شود، پیک گرماگیر مربوط به انتقال فازی  $AN_{IV} \leftrightarrow AN_{III}$  در منحنی DSC مشاهده نشده است و پیک گرماگیر مربوط به انتقال فازی  $AN_{III} \leftrightarrow AN_{II}$  نیز به صورت ضعیفی ظاهر شده است. این بدان معنی است که سلولز استات به همراه کربن فعال، همانند پتاسیم نیترات موجب پایداری فازی آمونیوم نیترات و حذف انتقالات فازی  $AN_{IV} \leftrightarrow AN_{III}$  و  $AN_{III} \leftrightarrow AN_{II}$  شده است. سلولز استات به همراه کربن فعال تاثیری در انتقال فاز  $AN_{II} \leftrightarrow AN_{I}$  نداشته است. همان طور که منحنی های DSC و TGA-DTA در شکل (۸) نشان می دهد، تجزیه این نمونه از دمای ۱۷۴ درجه سلسیوس آغاز شده و به صورت کاهش وزن سه مرحله ای پشت سرهم ادامه یافته و در دمای ۲۳۶ درجه سلسیوس به پایان رسیده است. آمونیوم نیترات مخلوط شده با کربن فعال و سلولز استات در دمای ۱۶۷ درجه سلسیوس ذوب شده و از دمای ۱۷۴ تا ۱۹۷ درجه سلسیوس شروع به تجزیه شدن می کند که متناظر با کاهش وزن مرحله اول در نمودار TGA-DTG است. در مرحله دوم، آمونیوم نیترات مذاب در حال تجزیه از دمای ۲۱۶ تا ۲۲۳ درجه سلسیوس با کربن موجود در نمونه طبق معادله زیر واکنش می دهد [۳۱]:



که این واکنش از نوع احتراقی بوده و به صورت پیک گرمازا در منحنی DSC و کاهش وزن مرحله دوم در منحنی TG-DTG مشاهده می شود. مابقی آمونیوم نیترات در محدوده دمایی ۲۲۴ تا ۲۳۶ درجه سلسیوس با سلولز استات واکنش می دهد. این واکنش نیز از نوع احتراقی بوده و به صورت پیک گرمازا در منحنی DSC و کاهش وزن مرحله سوم در

## ۴ - نتیجه گیری

- [4] Davenas, A. "Solid Rocket Propulsion Technology"; Pergoman Press: Oxford, 1993, pp. 551-554.
- [5] Engelen, K.; Lefebvre, M. H. "Properties of Gas Generating Mixtures Related to Different Fuel and Oxidizer Compositions"; Propellants, Explos., Pyrotech. 2003, 28, 201-209.
- [6] Engelen, K.; Lefebvre, M. H.; Hubin, A. "Properties of a Gas Generating Composition Related to Particle Size of the Oxidizers"; Propellants, Explos., Pyrotech. 2002, 27, 290-299.
- [7] Oommen, C.; Jain, S. R. "Ammonium Nitrate: A Promising Rocket Propellant Oxidizer"; J. Hazard. Mater. 1999, 67, 253-281.
- [8] McLaren, A. C. "Thermal Transformations in Nitrates of Univalent Ions"; Pure Appl. Chem. 1962, 12, 54-58.
- [9] Hendricks, S. B.; Posnjak, E.; Kracek, F. "Molecular Rotation in the Solid State: The Variation of the Crystal Structure of Ammonium Nitrate with Temperature"; J. Am. Chem. Soc. 1932, 54, 2766-2786.
- [10] Brown, R.; McLaren, A. "On the Mechanism of the Thermal Transformations in Solid Ammonium Nitrate"; Proc. R. Soc. 1962, 266, 329-335.
- [11] Ingman, J. S.; Kearley, G. J.; Kettle, S. F. "Optical and Thermal Studies of Transitions Between Phases II, III and IV of Ammonium Nitrate"; J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1982, 78, 1817-1826.
- [12] Rao, C.; Prakash, B.; Natarajan, M. "Crystal Structure Transformation in Inorganic Nitrites"; NSRDS-NBS Monograph, 1975, 53.
- [13] Kiiski, H. "Properties of Ammonium Nitrate Based Fertilizers"; Ph.D. Thesis, University of Helsinki, Finland, 2009, 27.
- [14] Army Military Manual "Military Explosives, TM-9-1300-214"; Kindle Edition, Washington, D.C., 1990.
- [15] Herrmann, M. J.; Engel, W. "Phase Transitions and Lattice Dynamics of Ammonium Nitrate"; Propellants, Explos., Pyrotech. 1997, 22, 143-147.
- [16] Oommen, C.; Jain, S. "Phase Modification of Ammonium Nitrate by Potassium Salts"; J. Therm. Anal. 1999, 55, 903-918.
- [17] Guth, E. D. "Ammonium Nitrate Stabilization"; US Patent 3,018,164, 1962.
- [18] Eisenreich, N.; Engel, W. "Kinetic Study of the Solid Phase Reaction of Ammonium Nitrate and Copper Oxide by the Use of Fast X-Ray Diffraction"; J. Therm. Anal. Calorim. 1989, 35, 577-584.
- [19] Coates, R.; Woodard, G. "Phase-Stabilized Ammonium Nitrate"; J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1965, 381, 2135-2140.
- [20] Holden, J. R.; Dickinson, C. W. "Crystal Structures of Three Solid Solution Phases of Ammonium Nitrate and Potassium Nitrate"; J. Phys. Chem. 1975, 79, 249-253.
- [21] Cady, H. H. "Phase Stabilized Ammonium Nitrate"; Propellants, Explos., Pyrotech. 1981, 6, 49-60.
- [22] Mishra, I. B. "Phase Stabilization of AN with KF"; US Patent 4,552,736, 1986.
- [23] Mehrotra, A. K.; Markovich I. L. "Potassium Fluoride Stabilized Ammonium Nitrate and Method of Producing Potassium Fluoride Stabilized Ammonium Nitrate"; US Patent 5,098,683, 1992.
- [24] Simoes, P. N.; Pedroso, L. M.; Portugal, A. A.; Campos, J. L. "Study of the Decomposition of Phase Stabilized Ammonium Nitrate (PSAN) by Simultaneous Thermal Analysis: Determination of Kinetic Parameters"; Thermochim. Acta 1998, 319, 55-65.
- [25] Sudhakar, A. O.; Mathew, S. "Thermal Behavior of CuO Doped Phase-Stabilized Ammonium Nitrate"; Thermochim. Acta, 2006, 451, 5-9.

تجزیه و رفتار حرارتی آمونیوم نیترات، آمونیوم نیترات صنعتی و همچنین مخلوط آن با ترکیبات، هیدرازودی کربن آمید، ۴،۲-دی نیتروفنوکسی اتانول، ۵،۵-دی متیل هیدانتوئین، کربن فعال به همراه سلولز استات و نانو تیوب های کربنی چند لایه عامل دار شده با تکنیک TGA-DTA، TGA-DTG، DSC، و TGA-DTA به صورت تجربی مورد ارزیابی قرار گرفت و تمامی نتایج به دست آمده در روش های TGA-DTG، DSC، TGA-DTA و TGA-DTA هماهنگی داشته و موید یکدیگر هستند. هیدرازودی کربن آمید، ۴،۲-دی نیتروفنوکسی اتانول تأثیری بر انتقال فاز آمونیوم نیترات ندارد، در حالی که ۵،۵-دی متیل هیدانتوئین و نانو تیوب های کربنی چند لایه عامل دار شده به ترتیب موجب پایدار سازی  $AN_{IV} \leftrightarrow AN_{III}$ ،  $AN_{III} \leftrightarrow AN_{II}$ ،  $AN_{IV} \leftrightarrow AN_{III}$  کربن فعال به همراه سلولز استات علاوه بر حذف انتقال فاز  $AN_{IV} \leftrightarrow AN_{III}$  موجب ضعیف شدن پیک گرماگیر  $AN_{III} \leftrightarrow AN_{II}$  شده است. افزودن ترکیبات هیدرازودی کربن آمید و ۵، ۵-دی متیل هیدانتوئین به آمونیوم نیترات موجب شده که پایداری حرارتی آمونیوم نیترات افزایش یابد، در حالی که افزودن ترکیبات ۴،۲-دی نیتروفنوکسی اتانول، کربن فعال به همراه سلولز استات و نانو تیوب های کربنی چند لایه عامل دار شده به آمونیوم نیترات نتیجه برعکس بوده و پایداری حرارتی آمونیوم نیترات کاهش یافته است. بنابراین ترکیبات ۵، ۵-دی متیل هیدانتوئین، کربن فعال به همراه سلولز استات و نانو تیوب های کربنی چند لایه عامل دار شده مخصوصاً کربن فعال به همراه سلولز استات جایگزین مناسبی جهت پایدار سازی آمونیوم نیترات هستند که افزودن این ترکیبات میتواند عدم پایداری فاز آمونیوم نیترات را که موجب محدودیت استفاده از آن به عنوان اکسیدکننده در فرمولاسیون پیشران ها شده، بر طرف نمایند. با توجه به اینکه کربن به عنوان افزودنی و سلولز استات به عنوان بایندر در برخی از پیشران های مولد گاز مورد استفاده قرار می گیرد، لذا برای جلوگیری از انتقال فاز آمونیوم نیترات می توان آن را قبل استفاده در فرمولاسیون پیشران با کربن متبلور کرده و سپس با روش مناسبی بخشی از بایندر (سلولز استات) را بر روی آن پوشش دهی نمود. لذا از بین تمامی ترکیبات مورد مطالعه، کربن فعال به همراه سلولز استات مناسب ترین انتخاب است. بنابراین پیشنهاد می گردد که در کارهای تحقیقاتی آتی مورد استفاده قرار گیرد.

## مراجع

- [1] Ullmann, F.; Elvers, B. "Encyclopedia of Industrial Chemistry"; Vol. A2, 5<sup>th</sup> ed., Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 1989, pp. 243-252.
- [2] Kubota, N. "Propellants and Explosives: Thermochemical Aspects of Combustion"; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2007, pp. 73-74.
- [3] Sutton, G. P.; Biblarz, O. "Rocket Propulsion Elements"; Wiley: New Jersey, 2001, pp. 505-507.

- [29] Fleming, W. C.; McSpadden, H. J.; Olander, D. E. "Ammonium Nitrate Propellants and Methods for Preparing the Same"; US Patent 6,913,661, 1965.
- [30] Mousaviazar, A.; Keshavarz, M. H.; Hayaty, M.; Kazemi, A. "Synthesis, Characterization and Thermal Behavior of 2, 4-Dinitrophenoxy Ethanol as a Suitable Plasticizer for Propellants Formulations"; J. Therm. Anal. Calorim. 2016, 126, 681–688.
- [31] Kajiyama, K.; Izato, Y.; Miyake, A. "Thermal Characteristics of Ammonium Nitrate, Carbon, and Copper (II) Oxide Mixtures"; J. Therm. Anal. Calorim. 2013, 113, 1475-1480.
- [26] Golovina, N. G.; Nechiporenko, G.; Nemtsev, Z. I.; Manelis G. B.; Lempert D. "Ammonium Nitrate Phase State Stabilization with Small Amounts of Some Organic Compounds"; Cent. Eur. J. Energ. Mater. 2010, 6, 45-51.
- [27] Lang, A. J.; Vyazovkin, S. "Phase and Thermal Stabilization of Ammonium Nitrate in the form of PVP-AN Glass"; Mater. Lett. 2008, 62, 1757–1760.
- [28] Zuo, Y. "Effects of Acrylic Potassium Slat Polymer on the Phase Stabilization of Ammonium Nitrate"; Master's Thesis, Nanjing University of Technology and Engineering, China, 2010.