

## ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ И ГОРЕНИЕ ДИНИТРАМИДА АММОНИЯ (ОБЗОР)

Р. Янг, П. Сакре\*, В. Янг\*

Школа материаловедения и технологии Пекинского института технологии, 100081 Пекин, Китай  
\*Факультет механики и атомной техники Университета Пенсильвании, 16801 Юниверсити Парк, Пенсильвания, США, vigor@psu.edu

Проведен обзор работ по термическому разложению и горению динитрамида аммония (ADN). В широком диапазоне внешних условий анализируются основные термические свойства и механизмы химических реакций в газовой и конденсированной фазах. Детально обсуждены структура волны горения и характеристики скорости горения. Выявлены специфические особенности горения ADN, и проведено сравнение с аналогичными свойствами других энергетических материалов. В частности, изучено влияние различных процессов в конденсированной и газовой фазах на чувствительность скорости горения по давлению и температуре. В конденсированной фазе разложение происходит по механизмам  $\text{ADN} \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{N}_2\text{O}$  и  $\text{ADN} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HNO}_3 + \text{N}_2\text{O}$ , где первый из перечисленных является основным. В газовой фазе преобладают механизмы  $\text{ADN} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HDN}$  и  $\text{ADN} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HNO}_3 + \text{N}_2\text{O}$ . Структура волны горения в газовой фазе в диапазоне давлений  $5 \div 20$  атм включает в себя приповерхностную первичную зону пламени, темную зону при температуре  $600 \div 1000$  °С и зону вторичного пламени с последующей темной зоной при  $1000 \div 1400$  °С. При более высоких давлениях (60 атм и выше) наблюдается конечное пламя при температуре  $1800$  °С без температурных плато в темных зонах. Горение ADN устойчиво в диапазоне давлений  $5 \div 20$  атм, и скорость горения зависит от давления по закону  $r_b = 20.72p^{0.604}$  [мм/с] ( $p = 0.5 \div 2.0$  МПа). Характеристики горения определяются экзотермическими реакциями в конденсированной фазе. При давлениях свыше 100 атм скорость горения следует закону  $r_b = 8.50p^{0.608}$  [мм/с] ( $p = 10 \div 36$  МПа). Горение устойчивое, и скорость горения определяется интенсивным теплопритоком из газовой фазы. В диапазоне  $20 \div 100$  атм зависимость скорости горения от давления носит нерегулярный характер. Наблюдаемая неустойчивость горения может быть приписана конкурирующему влиянию экзотермических реакций в конденсированной и газовой фазах на процессы на поверхности горения и результирующую скорость горения.

Ключевые слова: энергетические материалы, динитрамид аммония (ADN), термическое разложение, механизм горения.

### ВВЕДЕНИЕ

Считается, что неорганический окислитель динитрамид аммония (ADN) является перспективной и экологически чистой альтер-

нативой перхлорату аммония (AP) в твердотопливных двигателях, благодаря высокой скорости горения и отсутствию хлора в продуктах сгорания. Поэтому ADN привлекает большое внимание специалистов по горению [1–3]. Химическая формула ADN имеет вид  $\text{NH}_4^+\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$ , это аммониевая соль динитраминовой кислоты  $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$ , обозначаемой далее HDN. В настоящее время помимо ADN и KDN (динитрамид калия  $\text{KN}(\text{NO}_2)_2$ ) получено более восьмидесяти различных видов органических и неорганических аминов, солей металлов и комплексных солей динитрамида [3–10].

R. Yang, P. Thakre\*, V. Yang\*  
School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, People's Republic of China.

\* Department of Mechanical and Nuclear Engineering, The Pennsylvania State University, University Park, PA 16801, USA.

Работа выполнена при частичной поддержке Университета Пенсильвании, Пекинского института технологий, Междисциплинарной программы Калифорнийского института технологий (ONR № 00014-95-1-1338) и субконтрактов Ассоциации инженерного программирования (контракт ONR № 00014-02-C-0292, менеджер И. Голдвассер).

Согласно исследованиям свойств ADN, опубликованным российскими учеными [11] в 1993 г., рентгеновская плотность ADN  $1.82 \div 1.84$  г/см<sup>3</sup>, энтальпия образования

$\Delta H_f^0(298 \text{ K}) = -256.3$  ккал/кг, температура плавления  $92.5$  °С. Недавно было установлено [12], что кристаллическая плотность ADN  $1.8$  г/см<sup>3</sup>. Энтальпия образования и рентгеновская плотность ADN по данным американских ученых [13] равны соответственно  $-35.8$  ккал/моль ( $-288.70$  ккал/кг) и  $1.801$  г/см<sup>3</sup> (чистота ADN  $99$  %). Температура плавления кристалла ADN обычно находится в диапазоне  $92 \div 95$  °С и меняется в зависимости от количества примесей нитрата аммония (AN) [14]. Чем больше примесей AN, тем ниже температура плавления, и в случае эвтектики ADN/AN (соотношение молей  $70/30$ ) температура плавления составляет  $55$  °С [15].

Известно, что ADN существует в двух полиморфных формах,  $\alpha$ -ADN и  $\beta$ -ADN [14]. При давлении  $p < 2 \cdot 10^4$  атм наблюдается  $\alpha$ -ADN с устойчивой кристаллической структурой моноклинной призмы, а  $\beta$ -ADN существует только при более высоких давлениях ( $p > 2 \cdot 10^4$  атм). Ультрафиолетовые (УФ) характеристические полосы ADN в водном растворе аналогичны полосам нитрата аммония, нитрита натрия ( $\text{NaNO}_2$ ) и циклотетраметилтетранитрамина (HMX) [2, 16, 17] в диапазоне длин волн  $220 \div 250$  нм и  $280 \div 300$  нм. Инфракрасные и рамановские спектры ADN и прочих солей динитрамида, представленные в работах [17–20], характеризуются сильным поглощением при  $1526$  см<sup>-1</sup> (асимметричная мода  $\text{NO}_2$ ),  $1181$  см<sup>-1</sup> (симметричная мода  $\text{NO}_2$ ),  $1025$  см<sup>-1</sup> (асимметричная мода  $\text{N}_3$ ),  $3255$  см<sup>-1</sup> ( $\text{NH}_4^+$ ) и  $1407$  см<sup>-1</sup> ( $\text{NH}_4^+$ ). При горении ADN ( $\Delta H_f = -35.8$  ккал/моль) энергии выделяется больше, чем при горении AN ( $\Delta H_f = -78$  ккал/моль) и AP ( $\Delta H_f = -70.7$  ккал/моль), что обусловлено более высокой теплотой образования ADN [21]. Сходство химических структур ADN и AN позволяет проводить сравнительное исследование этих двух соединений [21], поскольку их характеристики термического разложения и горения близки.

Для изучения физико-химических свойств и механизмов термического разложения [21–38] и горения [30–33] ADN проведено множество экспериментальных и теоретических исследований. Использовались разнообразные экспериментальные методики: дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC), термогравиметрический анализ (TGA), дифференци-

альный термический анализ (DTA), масс-спектрометрия (MS) с применением микрозонда, инфракрасная спектроскопия с фурье-преобразованием (FTIR), изотопный анализ <sup>15</sup>N и комбинация методов MS/FTIR. Характеристики горения ADN изучались посредством измерения профилей температур [12], скоростей горения в сосудах постоянного давления [12, 31, 34], концентраций реагентов [24]; теоретическое и численное моделирование проводилось в [32, 33].

Несмотря на большое количество данных, собранных на сегодняшний день, механизмы термического разложения и горения ADN еще не установлены до конца. Цель данной работы — обобщить информацию по термическому разложению и горению ADN, которая опубликована к настоящему времени, и путем тщательного анализа результатов исследований добиться более глубокого понимания вопроса. В работе подробно обсуждаются основные термические характеристики, кинетические механизмы и особенности процесса горения.

## 1. ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ADN

Изучение термического разложения включает в себя визуальное наблюдение явления, идентификацию механизмов разложения и полученных продуктов, кинетический анализ и теоретическое моделирование. Аналогичные исследования KDN и HDN помогают при анализе ключевых физико-химических процессов, происходящих в ADN. Хотя имеются некоторые расхождения в результатах различных работ, тем не менее основной механизм термического разложения ADN удалось существенно уточнить.

### 1.1. Общие характеристики термического разложения

ADN, в сравнении с KDN, динитридом натрия ( $\text{NaDN}$ ) и гексаметилтетраминдинитридом (HMDN), имеет самую низкую температуру разложения и наивысшие скорость разложения и теплоту сгорания [39]. ADN термически менее устойчив, чем KDN, но гораздо более стабилен, чем  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  и алкилдинитрид (алкил- $\text{N}(\text{NO}_2)_2$ ) [2]. Ряд устойчивости аниона солей аммония выглядит следующим образом:  $\text{NO}_3^- > \text{N}(\text{NO}_2)_2^- > \text{NO}_2^- > \text{алкил-N}(\text{NO}_2)_2$ . Более высокая устойчивость

$N(NO_2)_2^-$  обусловлена стабилизацией общего отрицательного заряда за счет эффекта резонанса [40]. Термическая устойчивость солей металлов динитрамида зависит от электроотрицательности катиона металла [11], а более высокая электроотрицательность приводит к росту скорости разложения. В отрицательных солях динитрамида, таких как гидразин, гуанидин, анилин и тетраметиламмоний, основность катиона сильно влияет на скорость разложения [41]. При основе  $pKa < 5$  скорость разложения на порядок увеличивается по сравнению со случаем  $pKa > 8$ . По данным микрокалориметрического анализа гранулированный (оплавленный) ADN более термически устойчив, чем чистый (кристаллический) ADN [42], аналогично KDN и NaDN. Скорости разложения солей металлов в твердой фазе в  $10 \div 10^3$  раз выше, чем в жидкой фазе [11, 43, 44].

Вода может ингибировать разложение в твердой фазе солей динитрамидов металлов. Это ведет к тому, что скорость разложения в твердой фазе становится ниже, чем в жидкой фазе. Влажный ADN с содержанием воды  $0.4 \div 0.5$  % более термически устойчив, чем сухой ADN с содержанием воды  $0.02 \div 0.05$  % [45, 46]. Эксперименты [46] показали, что скорость разложения относительно сухого ADN, содержащего  $0.05$  % воды, была примерно в 1000 раз выше, чем влажного ADN с  $0.4$  % воды. Действие воды можно объяснить на основе рассмотрения ионной реакции  $HN(NO_2)_2 + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + N(NO_2)_2^-$ . При добавлении небольшого количества воды в расплав ADN скорость разложения вначале уменьшается, но затем, когда молярная концентрация воды превышает  $5$  %, увеличивается [27, 47].

ADN менее термически устойчив и немного более чувствителен к удару, чем AP, HMX и RDX (циклотриметилентринитрамин) [6, 42, 45, 48]. Гранулированный ADN, тем не менее, показал гораздо более низкую чувствительность к удару, чем RDX [42]. ADN характеризуется более низкой чувствительностью к трению, чем RDX. Авторы работы [49] обнаружили, что порошкообразные частицы и призматические кристаллы ADN более чувствительны, чем коагулированные и игольчатые кристаллы. ADN сгорает в результате распространения реакции, инициированной в горячей точке под действием удара [48].

При нормальной скорости нагрева ( $15$  К/мин) прямое визуальное наблюдение

[50] показало, что ADN начинает плавиться примерно при  $92$  °С, и небольшие газовые пузырьки образуются в расплавленном слое при  $120$  °С. Эти пузырьки лопаются при движении к поверхности. Процессы нуклеации (образования более крупных газовых пузырей) и схлопывания газовых пузырей значительно усиливаются при  $150 \div 160$  °С, и при температуре выше  $170$  °С жидкость интенсивно кипит и генерирует продукты в газовую фазу. Тогда можно наблюдать образование тускло-белого облака. После плавления ADN сразу начинает разлагаться с образованием AN и  $N_2O$  при атмосферном давлении. На самом деле медленное разложение ADN, возможно, начинается в твердой фазе при температуре  $60$  °С с образованием газообразного  $N_2O$  [15, 37]. При нагреве лазерным излучением с высокой поверхностной плотностью потока [ $24, 50$ ] (например,  $50$  Вт/см<sup>2</sup>) происходит несветящееся воспламенение ADN с образованием тускло-белого (аэрозоль AN) облака либо облака с коричневатым оттенком частиц ( $NO_2$ ).

Общие характеристики термического разложения ADN можно получить из спектров DSC, описанных в работах [35, 36, 28, 39, 42, 2, 26]. Как указано в табл. 1, начало термического разложения происходит при  $T_{decomp} = 150 \div 155$  °С и экзотермический пик наблюдается при  $T_{exo} \approx 180 \div 198$  °С в зависимости от типа образца ADN и экспериментальных условий. Температурный диапазон начала разложения  $150 \div 155$  °С, определенный по методике DSC, совпал с результатами измерений методами MS, FTIR и TGA [15, 25, 36, 37, 50].

В работе [28] методами DSC и TGA исследовались различные образцы ADN (гранулированный, негранулированный, рекристаллизованный и пр.) в разных экспериментальных условиях (в алюминиевой и в золотой, покрытой алюминием чашечках; в герметичной стеклянной ампуле; в вакууме и под давлением). Формы сигналов, полученные методом DSC, характеризуются наличием асимметричных либо дуплетных экзотермических пиков и появлением эндотермического пика при более высокой температуре. Автор работы [28] провел дополнительный эксперимент, в котором образец ADN сначала исследовался методом TGA в изотермических условиях ( $52/62$  °С), а затем полученный остаток изучался методом DSC. Термический анализ остатка показал

Таблица 1  
Термический анализ ADN  
при различных темпах нагрева  $dT/dt$

$dT/dt$ , К/мин	$T_{decomp}$ , °C	$T_{exo}$ , °C	Источник
5	150	180	[36]
5	150	180.3	[39]
10	154.4	198	[2]
10	150	190	[42]
15	160	190	[50], ДТА
20	150	189	[35]
0.5	126.8	159.3	Модулированный метод DSC [26]*

Примечание. «Модулированный» соответствует экспериментам, выполненным при линейной скорости нагрева 0.5 К/мин с наложенными синусоидальными колебаниями температуры, чтобы повысить разрешение и увеличить чувствительность метода DSC.

эндотермический пик при 59 °С и более низкую температуру плавления (83 °С), что связывается с присутствием AN. Было замечено, что первый экзотермический пик [28] находился вблизи точки плавления AN (169.6 °С), а дополнительный экзотермический пик — при 310 °С, близко к температуре разложения AN (280 ÷ 320 °С). В экспериментах TGA при низкой скорости нагрева (0.5 К/мин) авторы работы [26] наблюдали начало термического разложения при температуре 126.8 °С, за которым следовал симметричный экзотермический пик. Было обнаружено, что экзотермическое разложение ADN идет в два этапа [26]. На первом этапе при  $T = 160$  °С потери массы составили ≈30 %, а остальные ≈70 % расходовались при  $T = 160 ÷ 230$  °С. В реакции  $ADN \rightarrow N_2O + AN$  выделение  $N_2O$  приводило к потерям массы 35 %. Таким образом, два этапа, возможно, коррелируют с превращением ADN в AN и последующим разложением AN.

Фазовая диаграмма реакции ADN в координатах «температура — давление» [14] показала, что при очень высоком давлении (2.0 ÷ 10.0 ГПа) и температуре 120 ÷ 140 °С  $\beta$ -ADN претерпевает молекулярную перестройку в твердой фазе с образованием AN и  $N_2O$ . При этом происходит уменьшение объема. Анализ спектров FTIR экспериментального образца при давлении 2.5 ГПа свидетельствует о молекулярной перестройке в твердой фазе. При

высоком давлении спектр FTIR для  $\beta$ -ADN при 125 °С не показал никаких существенных изменений по сравнению с образцом при комнатной температуре, но при 145 °С наблюдалось сильное поглощение  $N_2O$  при  $\lambda = 2223$   $cm^{-1}$ . Эта полоса поглощения существовала, даже когда температура понизилась до 50 °С при давлении 2.5 ГПа, что означало необратимые изменения. При понижении давления до атмосферного сигнал поглощения при  $\lambda = 2223$   $cm^{-1}$  исчез, так как газ  $N_2O$  вышел из твердой фазы. Остаток представлял собой AN. Таким образом, кристаллическая структура ADN характеризуется тенденцией к образованию  $N_2O$  при разложении.

Термическое разложение ADN и других солей динитрамида замедляется при добавлении веществ с основными свойствами и допускает катализ кислотами [2, 15, 47].  $HNO_3$  является одним из продуктов разложения ADN, и добавление водного раствора  $HNO_3$  в расплав ADN ускоряет разложение [47]. В крепких кислотах, таких как  $H_2SO_4$  и  $HNO_3$ , ADN ускоренно разлагается при комнатной температуре, поскольку скорость кислотно-каталитического разложения пропорциональна кислотности. Обнаружено, что газ  $NO_2$  катализирует разложение ADN [35, 36], в то время как основные вещества, такие как  $NH_3$ ,  $NH_4F$ , амины и мочевины, могут его тормозить. Гексаметиленамин, 2-нитродифениламин, метилдифенилмочевина, цианохиноидин и соединения фосфотрана улучшают термическую стабильность ADN [51]. Сферы гранулированного ADN+0.3 % гексамина показали отличную термическую стабильность [45], но добавка 2 % гексамина повысила их чувствительность к трению. Поглотители свободных радикалов, такие как 2,6-дитрет-бутилфенол, не повышали термическую стабильность ADN [15].

ADN в водном растворе является светочувствительным веществом [16, 42]. Фотолиз ADN и AN ультрафиолетовым излучением изучался методом электронно-спинового резонанса (ESR) радикала  $NO_2\cdot$  [16]. Анион нитрометана  $CH_2=NO_2^-$  использовался для улавливания радикала  $NO_2\cdot$  с образованием аниона динитрометила ( $DNM\cdot$ ). Образование  $NO_2\cdot$  в ADN следует скорости реакции фотолиза первого порядка, в то время как кинетические данные по образованию  $NO_2\cdot$  в AN согласуются с законом скорости реакции нулевого порядка. Это означает, что в условиях фотолиза скорость обра-

Таблица 2

Газообразные продукты разложения ADN в различных условиях нагрева

Условия эксперимента	Обнаруженные продукты	Источник
Скорость нагрева 20 °C/c	60 °C: N <sub>2</sub> O 80 °C: AN <sub>subl</sub> 95 °C: N <sub>2</sub> O, ADN <sub>subl</sub> , AN <sub>subl</sub> 150 °C: NO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O, ADN <sub>subl</sub> , AN <sub>subl</sub> 180 °C: NH <sub>3</sub> , NO <sub>2</sub> , AN <sub>subl</sub>	[15]
Изотермический нагрев	60 ÷ 90 °C: N <sub>2</sub> O, AN <sub>subl</sub> 95 ÷ 120 °C: N <sub>2</sub> O, AN <sub>subl</sub> , ADN <sub>subl</sub> , 130 ÷ 160 °C: NO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O, ADN <sub>subl</sub> , AN <sub>subl</sub>	
Пиролиз в вакууме	90 °C: NH <sub>3</sub> , N <sub>2</sub> O (доминанта) 130 °C: NH <sub>3</sub> , N <sub>2</sub> O (доминанта), H <sub>2</sub> O, NO 150 °C: HN <sub>3</sub> , N <sub>2</sub> O (доминанта), H <sub>2</sub> O, NO, HDN 170 °C: NH <sub>3</sub> ~ N <sub>2</sub> O ~ H <sub>2</sub> O ~ NO (сопоставимые количества), HDN (в максимуме)	[25]
Пиролиз в газовой ячейке при скорости нагрева 5 °C/мин	50 °C: N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub> > 50 °C: N <sub>2</sub> O > 100 °C: NO, NH <sub>3</sub>	[37]
Быстрый пиролиз (2000 °C/c)	В начале: NH <sub>3</sub> ~ N <sub>2</sub> O ~ HNO <sub>3</sub> (примерно в равных количествах) в середине: N <sub>2</sub> O ↑, NO <sub>2</sub> ↑, AN ↑, NH <sub>3</sub> ↓, HNO <sub>3</sub> ↓ в конце: N <sub>2</sub> O ↑; NH <sub>3</sub> ↓; HNO <sub>3</sub> ↓; NO <sub>2</sub> , NO, AN (постоянный)	[21]
Лазерный пиролиз, (плотность потока 20 ÷ 30 Вт/см <sup>2</sup> )	N <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> O; затем NO <sub>2</sub> , затем NO, N <sub>2</sub> ; в конце NH <sub>3</sub>	[24]

Примечание. Индекс *subl* соответствует сублимации.

Таблица 3

Стехиометрия термического разложения ADN

Стехиометрические уравнения	Экспериментальные условия	Источник
ADN → 0.07NH <sub>3</sub> + 0.33H <sub>2</sub> O + 0.22N <sub>2</sub> O + + 0.13NO <sub>2</sub> + 0.13N <sub>2</sub> + 0.05NO + 0.02HNO <sub>3</sub> + 0.05AN	260 °C, платиновая нить, 1 атм, скорость нагрева 2000 °C/c	[21]
ADN → 0.03NH <sub>3</sub> + 0.31H <sub>2</sub> O + 0.29N <sub>2</sub> O + + 0.08NO <sub>2</sub> + 0.13N <sub>2</sub> + 0.01NO + 0.15AN	Лазерный пиролиз (100 Вт/см <sup>2</sup> , 1 атм)	[24]
ADN → 0.65N <sub>2</sub> O + 0.44N <sub>2</sub> + 0.46AN + + 0.22ADN (глубина превращения 78 %)	Изотермические условия, 200 °C, герметичная стеклянная трубка	[35]
ADN → 0.76N <sub>2</sub> O + 0.35N <sub>2</sub> + 0.376H <sub>2</sub> O + + 0.14HNO <sub>3</sub> + 0.81AN (глубина превращения 8.5 %)	Изотермические условия, 106.2 °C, герметичная стеклянная ампула	[41]

зования NO<sub>2</sub>· в ADN выше, чем в AN.

## 1.2. Продукты термического разложения

Считается, что NH<sub>3</sub>, HN(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, HNNO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub>, NO, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> и AN являются основными продуктами разложения при пиролизе ADN и скорости их образования зависят от температуры и давления. Временные или температурные последовательности продуктов разложения различны в разных работах, как видно из табл. 2. В табл. 3 представлены при-

ближенные стехиометрические уравнения для термического разложения ADN в зависимости от экспериментальных условий.

Одной из основных характеристик термического разложения ADN является выход N<sub>2</sub>O. Многие исследователи сообщали об обнаружении N<sub>2</sub>O на ранних этапах процесса [15, 21, 37]. В твердой фазе наличие N<sub>2</sub>O обнаруживалось при T = 60 °C [15]. В большинстве случаев он появлялся до образования NO<sub>2</sub> и при повышении температуры количество N<sub>2</sub>O было боль-

ше, чем  $\text{NO}_2$ . Согласно работе [35] в изотермических условиях в закрытом сосуде обнаружена высокая концентрация  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  и  $\text{AN}$ , но  $\text{NO}_2$  и  $\text{NH}_3$  почти отсутствовали. Наличие  $\text{NO}_2$  при температуре выше  $150^\circ\text{C}$  было установлено при помощи MS-анализа в работе [25] и FTIR-анализа в работе [15].  $\text{NO}$  и  $\text{N}_2\text{O}$  появлялись прежде  $\text{NO}_2$  и в больших количествах [25]. При исследовании пиролиза ADN с использованием MS-анализа [29] не сообщалось о присутствии  $\text{NO}_2$  в газовой фазе. Пик  $\text{NO}_2$  ( $m/z = 46$ ) был приписан молекуле HDN. В работе [37] авторы, используя методы TG-MS и FTIR-пиролиз, наблюдали более раннее появление  $\text{NO}_2$  (димер  $\text{N}_2\text{O}_4$ ) и  $\text{NO}$  (димер  $(\text{NO})_2$ ) по сравнению с  $\text{N}_2\text{O}$ , в то время как при лазерном пиролизе  $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{NO}_2$  обнаруживались одновременно.

Механизм разложения  $\text{ADN} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HDN}$  предполагает, что образование  $\text{NH}_3$  должно происходить на ранней стадии, но экспериментальные измерения дали неожиданные результаты. В экспериментах с нагревом ADN до  $260^\circ\text{C}$  со скоростью  $2000^\circ\text{C}/\text{с}$  на платиновой нити [21] анализом FTIR выявлены  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{HNO}_3$  в сравнимых количествах в зарегистрированных спектрах; затем количества  $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{NO}_2$  соответственно возросли, а  $\text{NH}_3$  и  $\text{HNO}_3$  резко уменьшились. В экспериментах с лазерным пиролизом [24] при плотности потока  $20 \div 30 \text{ Вт}/\text{см}^2$  микрозонд MS зарегистрировал только  $1 \div 1.5\%$   $\text{NH}_3$  либо еще более низкое его содержание. В работе [37] найдено, что в диапазоне  $T = 25 \div 250^\circ\text{C}$  при нагреве со скоростью  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$   $\text{NH}_3$  появляется только при температуре выше  $100^\circ\text{C}$ , гораздо позже, чем  $\text{NO}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}$ . Термогравиметрия с применением FTIR не обнаружила  $\text{NH}_3$  до температуры  $180^\circ\text{C}$  при скорости нагрева  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$  [15].  $\text{NH}_3$  и HDN, возможно, поглощались в конденсированной фазе при низкой температуре. Однако пиролиз с использованием метода MS в вакууме [25, 29, 33] наглядно подтвердил присутствие  $\text{NH}_3$  в достаточном количестве.

$\text{N}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  не являются самыми характерными начальными продуктами разложения. При низкой температуре либо в вакууме разложение ADN дает только небольшие количества  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . При быстром пиролизе [21, 24]  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  образовывались в большем количестве. Результаты изотермического разложения ADN в герметичной стеклянной трубке [35] показали тенденцию к образованию большого ко-

личества  $\text{N}_2$ . В процессе разложения чистого ADN при  $T = 230^\circ\text{C}$  количество  $\text{N}_2$  было почти таким же, как и  $\text{N}_2\text{O}$  (соотношение молей  $\text{N}_2/\text{N}_2\text{O} = 0.6 \div 0.8$ ), а при разложении ADN в водном растворе при  $T = 200^\circ\text{C}$   $\text{N}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}$  присутствовали в количестве 0.15 и 0.69 моль (на моль ADN) соответственно. Анализ на содержание изотопа  $^{15}\text{N}$  показал, что 90%  $\text{N}_2$  получается из комбинации одного атома N из группы аммония и одного атома N из нитрогруппы, а 90%  $\text{N}_2\text{O}$  состоит из комбинации одного атома N из амина и одного атома N из нитрогруппы. В экспериментах [24], проведенных в условиях лазерного пиролиза, получено, что мольная доля  $\text{H}_2\text{O}$  составляла примерно половину от  $\text{N}_2\text{O}$  при плотности потока  $20 \text{ Вт}/\text{см}^2$  и приблизительно равнялась доле  $\text{N}_2\text{O}$  при плотности потока  $30 \text{ Вт}/\text{см}^2$ .

Наличие HDN существенно для установления механизма термического разложения ADN. HDN был обнаружен в некоторых экспериментах с пиролизом в вакууме [25, 29, 33]. В экспериментах [25], выполненных в высоком вакууме ( $10^{-8}$  Торр), анализом FTIR обнаружены HDN и рекомбинация ADN из  $\text{NH}_3$  и HDN, в то время как методом MS выявлен свободный HDN ( $m/z = 46(\text{NO}_2^+)$ ,  $60(\text{NNO}_2^+)$ ). В работе [29] при анализе продуктов пиролиза с использованием метода MS ( $10^{-6}$ , 6, 100 Торр и 1 атм) авторы путем сравнения относительных интенсивностей массовых пиков установили, что  $m/z = 46(\text{NO}_2^+)$  соответствует HDN. Тем не менее, массового пика  $m/z = 60$ , соответствующего  $\text{NNO}_2^+$ , обнаружено не было. В работе [21] при анализе результатов исследования пиролиза с использованием метода FTIR HDN не обнаружен. Авторы [21, 37] полагали, что HDN гомолизует в конденсированной фазе.

Метод FTIR представляется более эффективным для детектирования  $\text{HNO}_3$ . В работе [37] установлено, что при  $T = 50^\circ\text{C}$   $\text{HNO}_3$  является практически одновременно с  $\text{NO}_2$  и концентрация  $\text{HNO}_3$  растет. В работе [21] наблюдали почти равные количества  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NH}_3$  и  $\text{N}_2\text{O}$  в спектрах на начальной стадии быстрого пиролиза ADN и затем резкое уменьшение их концентраций. Исследования пиролиза методом MS, проведенные в [24] и [25], не показали наличия  $\text{HNO}_3$ , возможно, из-за его гетерогенного разложения на металлических стенках или внутри зонда.

AN является одним из основных продуктов

Таблица 4

## Энергия активации термического разложения ADN

Экспериментальные условия	$E_a$ , ккал/моль	Источник
DSC, N <sub>2</sub>	41.9	[28]
DSC, He	43.1	
DSC, герметичный сосуд	30.8	
DSC, $p = 37.42$ атм, воздух	29.3	
DSC, $p = 37.42$ атм, He	29.5	
DSC, вакуум 35 мм рт. ст.	31.2	
Изотермические эксперименты в герметичной стеклянной трубке	37.8; ADN: [NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ]	[35]
	39.9; [N(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	
	35.3; газовые продукты	
	36.3; 1 % H <sub>2</sub> O ADN [N(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	
	37.6; 20 % H <sub>2</sub> O ADN [N(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	
TGA: $u$ — расход транспортного газа, мл/мин; $a$ — глубина превращения	42 $u/a = 30/0.1$	[36]
	40 100/0.1	
	31 30/0.5	
	36 100/0.5	
DSC, 165 ÷ 200 °C: тепловое воспламенение в металлической ванне Вуда	37.8	[42]
	30.4	

термического разложения ADN. В [26] обнаружена инфракрасная полоса поглощения при  $3176 \div 3281 \text{ см}^{-1}$  сублимированного AN, а авторы работы [15] наблюдали сублимацию AN уже при 80 °C. Многие исследователи непосредственно наблюдали во время пиролиза ADN образование тускло-белого аэрозоля AN [21, 24, 50]. При высоком давлении ( $p > 2.5$  ГПа) ADN может трансформироваться в AN путем молекулярной перестройки в твердой фазе [14].

В зависимости от условий эксперимента и используемой методики разложение ADN дает различные газовые продукты и концентрации, что приводит к различным предположениям относительно механизмов термического разложения.

### 1.3. Кинетика термического разложения

Кинетика термического разложения ADN зависит от нескольких факторов, таких как температура, давление, условия разложения (изотермические или неизотермические), глубина превращения, катализ и наблюдаемые компоненты. По данным ряда исследователей

величина энергии активации ( $E_a$ ) лежит в пределах  $21 \div 43$  ккал/моль, в зависимости от образцов и экспериментальных методов, но в большинстве случаев ее значение находится в диапазоне  $35 \div 43$  ккал/моль. Данные метода DSC ASTM\* дают значение  $E_a = 27$  ккал/моль. Для HDN согласно теоретическому расчету энергия разрыва связи N—NO<sub>2</sub> равна  $38 \div 40$  ккал/моль, а значение  $E_a$  при термическом разложении AN составляет приблизительно 40 ккал/моль [52]. В табл. 4 приведены некоторые данные по энергии активации с указанием соответствующих экспериментальных методик и условий.

При термическом разложении ADN в герметичной стеклянной трубке получены значения  $E_a = 18$  и  $35 \div 40$  ккал/моль в диапазонах температур  $120 \div 160$  и  $160 \div 240$  °C соответственно [35]. Поскольку быстрое разложение ADN начинается при  $155 \div 160$  °C, резонно предположить существование различных механизмов разложения при температурах выше и ниже 160 °C. Авторы [36, 38] применили

\*ASTM — Американское общество испытания материалов.

нелинейный изоконверсионный метод для обработки данных TGA для ADN, чтобы компенсировать зависимость энергии активации от модели реакции и установить связь между  $E_a$  и степенью превращения. Найдены значения  $E_a = (41.8 \pm 5)$  ккал/моль на начальной стадии и  $(30 \pm 5)$  ккал/моль к концу процесса разложения, что свидетельствует о снижении  $E_a$  с ростом степени превращения. Большее значение  $E_a$  на начальной стадии связано с удалением  $N_2O$  из аниона динитрамида в ADN, а изменение  $E_a$  в ходе реакции коррелирует с переходом ADN в AN. Изотермическое и неизотермическое разложение ADN при  $T = 132 \div 150$  °C происходят по-разному [36, 38]. В изотермическом случае энергия активации не сильно зависит от глубины превращения и составляет  $32.3 \div 33.5$  ккал/моль при глубинах превращения  $0.2 \div 0.8$ . В случае неизотермического разложения при  $T = 125 \div 220$  °C энергия активации выше, чем для изотермического разложения при  $132 \div 150$  °C.

В работе [53] методом DSC получено значение  $E_a = 39.2$  ккал/моль с частотным фактором  $1.52 \cdot 10^4$  мин<sup>-1</sup>; с использованием метода TGA найдено, что  $E_a = 41.6 \div 16.4$  ккал/моль при изменении степени превращения от 10 до 90 %. Авторы [54] получили методом DSC значение  $E_a = 56.7$  ккал/моль с частотным фактором  $1.2 \cdot 10^{26}$  с<sup>-1</sup>. В экспериментах [29] для описания начальной стадии реакции разложения  $ADN(g) + M \rightarrow NH_3 + HN(NO_2)_2 + M$  предложены значения предэкспонента  $A = 3.2 \times 10^{12}$  см<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> и  $E_a = 11.5$  ккал/моль. Последняя величина согласуется с теоретическим значением  $E_a = 12 \div 14$  ккал/моль [23] для процесса диссоциации  $ADN(g)$  на  $NH_3$  и  $HN(NO_2)_2$ .

В работе [35] наблюдали каталитическое действие  $NO_2$  на термическое разложение ADN. Согласно работе [36] сравнительно небольшое уменьшение значения  $E_a$  при увеличении степени превращения в условиях высокой скорости транспортного газа служит доказательством каталитического действия  $NO_2$ . Исследования методом DSC, описанные в [39], показали, что разложение ADN в герметичном стаканчике характеризуется более низким значением  $E_a$ , чем в негерметичном с точечным отверстием. В экспериментах под давлением (воздух либо He), выполненных методом DSC, значение  $E_a = 29.5$  ккал/моль было меньше, чем определенное при обычном давлении ( $N_2$

либо He). Согласно данным DSC значение  $E_a$  для разложения ADN в вакууме, по-видимому, низкое.

Существуют некоторые теоретические и экспериментальные свидетельства кислотно-катализированного разложения ADN [21, 27, 55]. Было обнаружено, что термическое разложение расплава ADN самоускоряется на начальной стадии из-за накопления  $HNO_3$ . Увеличение скорости разложения обусловлено равновесной реакцией  $HNO_3 + N(NO_2)_2^- \rightleftharpoons NO_3^- + HN(NO_2)_2$ . Скорость разложения  $HN(NO_2)_2$  в  $10^7 \div 10^8$  раз выше, чем скорость разложения  $N(NO_2)_2^-$  при  $T = 0 \div 100$  °C [27, 47, 56, 57], поскольку энергия активации реакции разложения аниона  $N(NO_2)_2^-$  выше, чем у  $HN(NO_2)_2$ . Далее, протонированный  $H_2N(NO_2)_2^+$  характеризуется более высокой скоростью разложения, чем  $HN(NO_2)_2$ . Оказалось, что  $N(NO_2)_2^-$  чрезвычайно химически инертен в реакциях с широким кругом реагентов [58], благодаря высокой устойчивости за счет своих резонансно-делокализованных структур. Для  $N(NO_2)_2^-$  в растворе  $E_a = 41$  ккал/моль [27], а для реакции  $N(NO_2)_2^- \rightarrow NNO_2^- + NO_2 \rightarrow N_2O + NO_3^-$  энергия, рассчитанная авторами работы [59], составила 49.8 ккал/моль. По данным [33] для реакции  $N(NO_2)_2 \rightarrow NO_2 + HNNO_2$   $E_a = 35$  ккал/моль. Низкая стабильность  $HN(NO_2)_2$  может быть обусловлена более слабой связью N—N в  $HN(NO_2)_2$  по сравнению с  $N(NO_2)_2^-$ . Связь N—N в  $N(NO_2)_2^-$  характеризуется промежуточным значением между двойной (N=N) и одинарной (N—N) связями азота, в то время как связь N—N в  $N(NO_2)_2$  и в протонированном  $H_2N(NO_2)_2^+$  ближе к одинарной связи N—N. Нитроформ  $HN(NO_2)_2$  характеризуется связью N—N более низкого значения, чем кислотная форма  $HON(O)NNO_2$  и протонированный  $H_2N(NO_2)_2^+$  [57] (кислотная форма  $HON(O)NNO_2$  и нитроформ  $HN(NO_2)_2$  таутомерны). Авторы [57] утверждают, что HDN разлагается через нитроформ  $HN(NO_2)_2$  с образованием  $N_2O + HNO_3$ . В работе [2] изучалась кинетика разложения ADN в концентрированной кислоте по поглощению УФ при длинах волн 212 и 284 нм, измерялись константа скорости реакции и время полуразложения в серной кислоте при комнатной температуре. При концентрации серной кислоты 0.8 моль/л за 8 ч не наблюдалось заметного разложения ADN. Но когда концентрация кислоты дости-



гала 11.0 моль/л и выше, продукты разложения ADN обнаруживались в течение нескольких минут.

#### 1.4. Начальные реакции термического разложения

Проведено множество теоретических [22, 23, 47, 55, 59] и экспериментальных [21, 24–29, 33–38] исследований механизмов термического разложения ADN. В работе [23] представлено теоретическое исследование структуры и состава продуктов разложения ADN в газовой фазе, описана поверхность потенциальной энергии начальных реакций разложения. После испарения  $ADN(s)$  за счет тепла сублимации  $H_{subl}$  молекулы  $ADN(g)$  существуют только в виде двух комплексных структур:  $[NH_3] \cdot [HN(NO_2)_2]$  и  $[NH_3] \cdot [HON(O)NNO_2]$ . Вторая структура менее устойчива; разница энергий активации составляет  $\Delta E = 2.3$  ккал/моль. Расчеты теплот образования  $\Delta H_f^0$  (0 K) для газообразных  $[NH_3] \cdot [HN(NO_2)_2]$  и  $HN(NO_2)_2$  дали значения 2.3 и 24.9 ккал/моль соответственно. Для  $HN(NO_2)_2$  в работах [40] и [22] даны значения  $\Delta H_f^0$  (0 K) = 28.4 ÷ 29.7 ккал/моль и  $\Delta H_f^0$  (298 K) = 19 ккал/моль соответственно.  $ADN(g)$  диссоциирует на  $NH_3 + HN(NO_2)_2$  (либо  $HON(O)NNO_2$ ) с энергией  $E_a = 12 \div 14$  ккал/моль [23]. Энергетический барьер для отщепления  $NO_2$  от  $HN(NO_2)_2$  и  $HON(O)NNO_2$ , т. е. энергия связи  $N-NO_2$ , составляет 38 ÷ 40 ккал/моль.

Основываясь на *ab initio* квантово-химических расчетах по методу MO/RRKM, рассматривая в качестве первого этапа разложения реакцию  $ADN(g) \rightarrow NH_3 + HN(NO_2)_2$  и используя кинетический механизм, состоящий из 152 реакций, авторы работы [33] достигли хорошего соответствия между расчетными профилями концентраций компонентов и экспериментальными результатами масс-спектрометрии процесса сублимация-пиролиз ADN в высоком вакууме ((5 ÷ 10) · 10<sup>-5</sup> Торр). В случае, когда 9 %  $HN(NO_2)_2$  были замещены  $HNO_3$  и  $N_2O$ , соответствие расчета с экспериментом становилось немного лучше. Реакция  $ADN(g) \rightarrow NH_3 + HN(NO_2)_2$  подтверждается экспериментальными исследованиями кинетики разложения в вакууме [33].

Реакция  $HDN \rightarrow N_2O + HNO_3$  не может протекать путем простого разрыва связей. Для ее осуществления требуется произвести четырехчленную молекулярную перестрой-

ку ( $O_2\{NONN\}O$ ) или реализовать некоторые другие переходные состояния [2, 14, 22, 35, 59, 60]. Перестройка ADN в твердой фазе с образованием AN и  $N_2O$  наблюдалась в работе [14], а перестройка в газовой фазе  $N(NO_2)_2^- \rightarrow N_2O + NO_3^-$  — в работе [60]. Авторы [59] не обнаружили четырехчленной молекулярной перестройки, однако указали, что реакция перехода  $N(NO_2)_2^- \rightarrow NNO_2^- + NO_2 \rightarrow N_2O + NO_3^-$  характеризуется самым низким значением  $E_a$  и, следовательно, наиболее вероятна. Было выдвинуто предположение, что  $NNO_2^-$  и  $NO_2$  имеют потенциальную возможность формировать очень слабо связанный комплекс через электростатическое взаимодействие между отрицательным кислородом в  $NNO_2^-$  и положительным азотом в  $NO_2$ . Этот комплекс может впоследствии диссоциировать с образованием  $N_2O$  и  $NO_3^-$ .

Теоретические исследования [40] и [59] в большей степени подтвердили диссоциацию  $HON(O)NNO_2$  на  $N_2O$  и  $HNO_3$ , в то время как результаты работы [23] свидетельствуют скорее о том, что связь  $N-NO_2$  в  $HN(NO_2)_2$  разрывается с образованием  $NO_2$  без участия кислотного катализа. Энергия активации реакции  $HON(O)NNO_2 \rightarrow N_2O + HNO_3$  (42.2 ккал/моль) была выше, чем энергия разрыва связи  $N-NO_2$  [23] (38 ÷ 40 ккал/моль). Тем не менее реакция может быть катализирована кислотой при наличии  $H^+$  [2, 22, 55]. Авторы [40] привели высокое значение  $E_a$  (48 ± 8 ккал/моль) для реакции  $HN(NO_2) \rightarrow NO_2 + HNNO_2$  и отметили, что молекулярное разложение (четырёхчленный механизм  $O_2\{NONN\}O^- \rightarrow N_2O + NO_3^-$ ) характеризуется более низким значением  $E_a$  (27 ккал/моль), чем разрыв связи  $N-NO_2$ . Предлагаемые исходные реакции термического разложения ADN приведены в табл. 5.

#### 1.5. Обсуждение механизмов начального разложения

Приведенные ниже реакции весьма важны в механизмах термического разложения ADN:

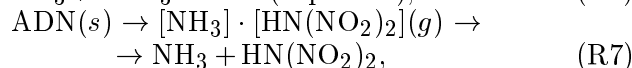
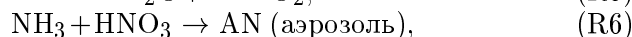
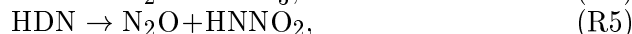
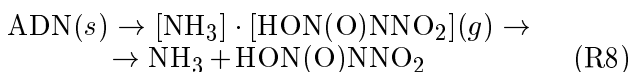


Таблица 5

Начальные стехиометрические пути термического разложения ADN

Основные реагенты	Реакции	$\Delta H$ (298 К), ккал/моль [22]
ADN	$\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HN}(\text{NO}_2)_2$	44
	$\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{N}_2\text{O} + \text{HNO}_3$	11.5 <sup>a</sup>
	$\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{NO}_3$	-32
	$\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2(s) \rightarrow [\text{NH}_3] \cdot [\text{HN}(\text{NO}_2)_2](g) \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HN}(\text{NO}_2)_2$	
	$\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2(s) \rightarrow [\text{NH}_3] \cdot [\text{HON}(\text{O})\text{NNO}_2](g) \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HO}$	
	$\text{N}(\text{O})\text{NNO}_2$	
	$\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NH}_4\text{NNO}_2$	
	$\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO} + \text{NH}_4\text{NO}$	
	$\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2(s) \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{N}(\text{NO}_2)_2^- \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HN}(\text{NO}_2)_2$	144 <sup>b</sup>
HDN	$\text{HN}(\text{NO}_2)_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{HNO}_3$	
	$\text{HN}(\text{NO}_2)_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{HNNO}_2$	
	$\text{HON}(\text{O})\text{NNO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{HNO}_3$	33.8
	$\text{HON}(\text{O})\text{NNO}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{HON}(\text{O})\text{N}$	36.3
	$\text{N}(\text{NO}_2)_2^- \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{NO}_3^-$	-17.1
	$\text{N}(\text{NO}_2)_2^- \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NNO}_2^-$	49.7
	$2\text{HN}(\text{NO}_2)_2 \rightarrow 2\text{N}_2\text{O} + 2\text{NO} + 1.5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	
$2\text{HN}(\text{NO}_2)_2 \rightarrow 3\text{NO}_2 + \text{NO} + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$		
AN	$\text{NH}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3$ (аэрозоль)	—
	$\text{NH}_4\text{NO}_3(l) \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HNO}_3$	44; 38.92 (200 °C) <sup>b</sup>
	$5\text{NH}_4\text{NO}_3(l) \rightarrow 4\text{N}_2 + 2\text{HNO}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$	-35 <sup>a</sup>
	$\text{NH}_4\text{NO}_3(l) \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	-13.5 (200 °C) <sup>r</sup>
	$\text{NH}_4\text{NO}_3(s) \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HNO}_3$	162 <sup>n</sup>
$\text{NH}_3$	$2\text{NH}_3 + 2\text{NO}_2 \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3$ (аэрозоль) + $\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	
	$2\text{NH}_3 + 2\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	
	$4\text{NH}_3 + 4\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + 3\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	-309 <sup>a</sup>
	$\text{NH}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NH}_2 + \text{HONO}$	29
$\text{HNO}_3$	$2\text{HNO}_3 \rightarrow 2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2$	—
	$2\text{HNO}_3 \rightarrow 2\text{NO} + \text{H}_2\text{O} + 1.5\text{O}_2$	—

Примечание. <sup>a</sup> [21], <sup>b</sup> энтальпия решетки ADN, <sup>b</sup> [61], <sup>r</sup> [62], <sup>n</sup> энтальпия решетки AN.



(здесь и везде далее  $(s)$  — твердая фаза,  $(g)$  — газ,  $(l)$  — жидкая). Экспериментальное обоснование (R1) и (R2) базируется на ранней регистрации  $\text{NH}_3$  совместно с  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_2$  и  $\text{HNO}_3$ , в то время как обоснование (R3) базируется на регистрации  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_2$  и  $\text{NO}$  в отсутствие раннего выделения  $\text{NH}_3$ . Учитывая низкую устойчивость HDN и реакцию рекомбинации (R6), включающую  $\text{NH}_3$  и  $\text{HNO}_3$ , реакцию (R2) можно рассматривать как комбинацию реакций (R1) и (R4), а (R3) может следовать из (R1) → (R4) → (R6). Доказательства в пользу того, что реакции (R1), (R7) либо (R8) ведут к образованию  $\text{NH}_3$  и HDN, приводятся ниже.

1. Авторы работы [25] определили HDN и восстановленный ADN методом FTIR в высоком вакууме ( $10^{-8}$  Торр).

2. В работе [29] изучено осаждение ADN на выходе из проточного реактора (вакуум, 6 Торр). На основе анализа интенсивностей пиков массы, зарегистрированных при термическом разложении ADN при  $p = 10^{-5}$ , 6, 100 Торр и 1 атм, авторы отнесли пик  $m/z = 46$  ( $\text{NO}_2$ ) к молекуле HDN.

3. В работе [33] проведены эксперименты по термическому разложению сублимированного ADN, а также развита детальная кинетическая модель, основанная на 152 реакциях. Они подтверждают превалирующую роль реакции (R1).

4. Спектры диссоциации агрегированных ионов  $[\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2]_n\text{NH}_4^+$ , индуцированных столкновениями, показали [60], что одиночная молекула  $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$  может образоваться за счет диссоциации «материнских» агрегированных ионов.

5. Кислотный катализ и основная устойчивость, зарегистрированные в реакции разложения ADN, говорят в пользу образования HDN.

6. В работах [21, 15, 24] предложен механизм реакции (R1) в условиях быстрого пиролиза или высоких температур.

7. Авторы работы [26] рассматривали реакцию (R1) в качестве первого этапа разложения ADN.

8. Результаты теоретических исследований [23].

Реакция (R1) предсказывает раннее образование большого количества  $\text{NH}_3$ . Некоторые эксперименты, в которых  $\text{NH}_3$  появляется достаточно поздно либо едва заметен, не соот-

ветствуют (R1). В работах [21] и [37] не обнаружен HDN при помощи анализа FTIR *in situ*. Авторы работы [21] постулировали, что HDN, возможно, гомолизировался с образованием  $\text{HNNO}_2$  и  $\text{NO}_2$  в пределах конденсированной фазы, но анализ спектров FTIR также не выявил присутствия  $\text{HNNO}_2$ . В работе [24] обнаружено лишь малое количество  $\text{NH}_3$  в процессе индуцированного лазером пиролиза таблетки ADN. Анализируя ADN методами DSC и TGA, авторы работы [15] не обнаружили наличия  $\text{NH}_3$  при температуре ниже  $188^\circ\text{C}$ .

Молекулярная перестройка ADN подтверждается многочисленными теоретическими и экспериментальными исследованиями. Четырехцентровая перестройка  $\text{O}_2\{\text{NONN}\}\text{O}^-$  способствует конверсии кристалла ADN в AN и  $\text{N}_2\text{O}$  при очень высоких давлениях [14]; в то же время в [60] упоминается, что перестройка  $\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$  в газовой фазе возможна с образованием  $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{NO}_3^-$ . Как указано в [6–9], в кристалле ADN существуют решетки с сильными водородными связями, которые включают в себя все четыре атома водорода. Это затрудняет выход  $\text{NH}_3$  из твердого ADN. Исследования [60] выявили большое количество агрегированных ионов  $[\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2]_n\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$  и  $[\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2]_n\text{NH}_4^+$  ( $n = 2 \div 21$ ) в газовой фазе. В соответствии с теоретическими исследованиями [63] водородная связь стабилизирует одиночную молекулу ADN, но в кластере ADN водородные связи  $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$  являются причиной протонного перехода и изменения структуры динитрамидной группы. Эти структурные перестройки способствуют протеканию реакции (R3). Перед плавлением кристалл ADN менее склонен к образованию  $\text{NH}_3$  и HDN по сравнению с образованием  $\text{N}_2\text{O}$ . На основании вышеприведенного анализа было предложено считать, что реакция (R3) отвечает за разложение в твердой фазе ADN, чему способствует высокое давление. Доказательства в пользу реакции (R3), протекающей с низким значением  $E_a$ , следующие.

1. Неправильной формы экзотермический пик либо двойные экзотермические пики на кривых DSC термического разложения ADN означают влияние термических свойств AN, поскольку температурный пик  $180 \div 200^\circ\text{C}$  близок к температуре плавления ( $170^\circ\text{C}$ ) AN и существует дополнительный эндотермический пик, соответствующий сублимации AN.

2. В работах [36, 38] обнаружено уменьшение  $E_a$  с 41.8 до 30 ккал/моль с увеличением глубины превращения в реакции термораспада. Этот факт рассматривался как доказательство образования большого количества AN.

3. Согласно данным [14, 15], возможно, происходит молекулярная перестройка ADN в твердой фазе, которая ведет к образованию AN и  $N_2O$  при очень высоком давлении. Авторы этих работ наблюдали раннее выделение значительного количества  $N_2O$  и AN, за которым следовал  $NO_2$ . При этом  $NH_3$  появился, только когда температура достигла значения 188 °С.

4. В работе [37] наблюдали выделение  $NO_2$ ,  $N_2O$ , NO, но не было обнаружено наличия  $NH_3$  при температуре ниже 100 °С.

5. В работе [24] авторы наблюдали раннее выделение значительных количеств  $N_2O$  и  $H_2O$  и лишь 1 ÷ 1.5 %  $NH_3$  либо его слабые следы (давление 0.1 и 0.3 атм).

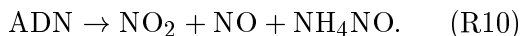
6. В [35] обнаружены большое количество  $N_2O$ ,  $N_2$  и полное отсутствие  $NO_2$  при изотермическом разложении ADN в герметичной стеклянной трубке.

7. В работе [26] сообщалось, что потери массы на начальной стадии разложения ADN составили 30 %, что обусловлено выходом газа  $N_2O$  и образованием AN.

8. Исследования [64], посвященные термическому разложению динитрамидов щелочных металлов (Li, Na, K, Rb, Cs), показали, что эти соли разлагаются с образованием нитратов металлов.

Факты, неблагоприятные для (R1), выглядят благоприятными для (R3).

При разложении ADN в твердой фазе также возможны реакции типа



Теоретического описания реакции (R2) не существует. Экспериментальные данные, приведенные в [21], свидетельствуют о сопоставимых количествах  $NH_3$ ,  $N_2O$  и  $HNO_3$  на начальной стадии быстрого пиролиза ADN при фиксированной температуре 260 °С. В условиях быстрого нагрева предполагалось, что продуктами пиролиза ADN должны быть  $NH_3$  и  $HN(NO_2)_2$ . Молекулу  $HN(NO_2)_2$  не удалось зарегистрировать, поскольку она предположительно гомолизует на  $NO_2$  и  $HNNO_2$  в конденсированной фазе при высокой температуре. HDN начинал разлагаться при температуре

70 °С и при 140 °С был полностью израсходован [25]. Учитывая низкое значение  $E_a$ , легко получить  $N_2O$  и  $HNO_3$  из HDN путем внутримолекулярной перестройки. Тем не менее в большинстве случаев трудно заметить явные различия между реакцией (R2) и (R1)→(R4), если реакция (R4) проходит с большой скоростью.

Во многих исследованиях отмечается выделение  $NH_3$  при температуре выше 100 °С (выше точки плавления ADN 92 ÷ 95 °С). Реакции (R1) либо (R2) могут привести к образованию  $NH_3$ . В случае плавления ADN взаимодействие водородных связей между молекулами ослабевает и выделение  $NH_3$  становится сравнительно проще, чем в твердой фазе. Тот факт, что в диапазоне  $T = 100 \div 155$  °С не обнаружено HDN, также выглядит доказательством образования  $NH_3$  согласно реакции (R2). Далее, если (R1) в основном протекает только в условиях вакуума либо после сублимации и испарения ADN, то реакция (R2) является более вероятным механизмом разложения расплавленного ADN в конденсированной фазе при атмосферном или более высоком давлении. Это наводит на мысль, что в конденсированной фазе мономолекулярная реакция разложения (R2) вносит значительный вклад в выделение  $NH_3$  и  $HNO_3$ , однако реакция (R3) конкурирует с (R2). Вследствие испарения некоторого количества расплавленного ADN реакция (R2) также протекает в газовой фазе, где с ней конкурирует реакция (R1). HDN, образованный по реакции (R1), разлагается на  $N_2O$  и  $HNO_3$  либо на  $NO_2$  и  $HNNO_2$ . При температуре выше 155 °С, благодаря значительному испарению ADN, конденсированная фаза становится вспененной. В газовой фазе механизм мономолекулярной диссоциации  $ADN(g)$  становится доминирующим.  $ADN(g)$  диссоциирует по путям (R1)→(R4), (R1)→(R5) и (R2). Основная экзотермическая реакция — это окисление  $NH_3$  оксидом  $NO_2$ , при этом  $HNO_3$  участвует в образовании  $NO_2$  через реакцию  $HNO_3 \rightarrow NO_2 + H_2O + O_2$ .

С точки зрения кинетики термическое разложение ADN проходит в два этапа, с низкой и высокой энергией активации при температуре соответственно ниже и выше 160 °С. Низкую энергию активации (< 30 ккал/моль) можно, вероятно, связать с диссоциацией ADN в конденсированной фазе, а высокую (около 40 ккал/моль) — с диссоциацией в газовой фазе.

Таблица 6

## Механизмы термического разложения ADN

$p$	$T, ^\circ\text{C}$	Механизмы
$10^{-5}, 6 \text{ Торр}$	$> 90$	$\text{ADN}(s, l) \rightarrow \text{ADN}(g) \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HDN}$ (доминантный) $\text{HDN} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{HNO}_3$ $\text{HDN} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{HNNO}_2$ $\text{ADN}(s, l) \rightarrow \text{ADN}(g) \rightarrow \text{NH}_3 + \text{N}_2\text{O} + \text{HNO}_3$
	$< 92 \div 95$	$\text{ADN}(s) \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{NO}_3$ (доминантный) $\text{ADN}(s) \rightarrow \text{N}_2 + \text{NH}_4\text{NNO}_2$
1 атм	$95 \div 155$	Разложение в жидкой фазе (основной механизм): $\text{ADN}(l) \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{NO}_3$ (конкурирующий) $\text{ADN}(l) \rightarrow \text{NH}_3 + \text{N}_2\text{O} + \text{HNO}_3$ (конкурирующий) Разложение в газовой фазе (менее существенный механизм): $\text{ADN}(g) \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HDN}$ (конкурирующий) $\text{ADN}(g) \rightarrow \text{NH}_3 + \text{N}_2\text{O} + \text{HNO}_3$ (конкурирующий) $\text{HDN} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{HNO}_3$ $\text{HDN} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{HNNO}_2$ $\text{NH}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3$ (аэрозоль AN)
	$> 155$	$\text{ADN}(g) \rightarrow \text{NH}_3 + \text{N}_2\text{O} + \text{HNO}_3$ (конкурирующий): $\text{ADN}(g) \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HDN}$ (конкурирующий) $\text{NH}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3$ (аэрозоль) $\text{HDN} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{HNO}_3$ $\text{HDN} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{HNNO}_2$ Основные экзотермические реакции: $\text{NH}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{NO} + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ $\text{AN}(l) \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
$> 2.0 \text{ ГПа}$	$120 \div 140$	$\text{ADN}(s) \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{NO}_3$

зе. Молекулярные перестройки  $\text{ADN} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{AN}$  и  $\text{ADN} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{N}_2\text{O} + \text{HNO}_3$  ответственны за первый этап с низкой энергией активации и температурой ниже  $155^\circ\text{C}$ , а механизмы  $\text{ADN} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HDN}$  и  $\text{HDN} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{HNNO}_2$  соответствуют второму этапу с высокой энергией активации. Но в случае разложения ADN в водном растворе авторами работы [35] получена линейная аррениусовская зависимость в диапазоне температур  $120 \div 240^\circ\text{C}$ , демонстрирующая отсутствие двух энергий активации при температурах выше либо ниже  $160^\circ\text{C}$ . Скорости разложения чистого ADN и ADN в водном растворе близки [35].

Результаты теоретических и экспериментальных исследований начальной стадии термического разложения ADN, обобщающие приведенные выше рассуждения, приведены в табл. 6 в широком диапазоне температур и давлений. Реакция (R1) является основной в вакууме и при низком давлении. При повышенном давлении предпочтительна реакция (R3). При горении ADN, особенно при высоком давлении, механизмы (R3) и (R2) имеют большое значение.

## 2. ГОРЕНИЕ ADN

Горение ADN характеризуется большим

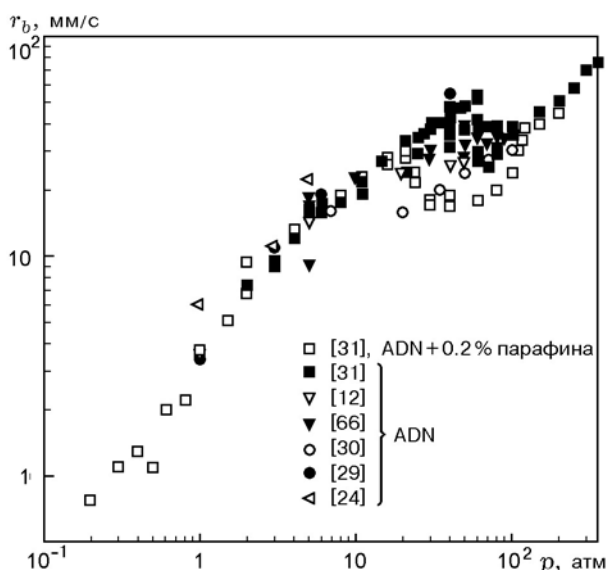


Рис. 1. Зависимость скорости горения ADN от давления

тепловыделением в конденсированной фазе, слабой тепловой обратной связью с газовой фазой и низкой температурой поверхности горения. В ряде исследований проводилось сжигание таблеток чистого ADN, сэндвичей из ADN и связующего, а также смесового топлива на основе ADN. Полученные данные дают хорошую возможность детально описать процесс горения ADN.

## 2.1. Общие характеристики горения

При давлении ниже 100 атм у ADN наивысшая скорость горения [34, 65] по сравнению с другими энергетическими материалами, такими как CL-20, HNF (нитроформат гидразиния), HMX, RDX, AP, AN, GAP (глицидил-азидполимер) и ВАМО (сополимер диазидометиллоксетана). Расчетные температуры пламени смесовых топлив на основе ADN близки к соответствующим температурам пламен топлив на основе AP [65], но топлива на основе ADN отличаются от топлив на основе AP в части зависимости скорости горения от размера частиц окислителя. Скорость горения топлив на основе ADN растет, а у топлив на основе AP — падает с увеличением размера частиц [11]. На рис. 1 показано изменение скорости горения в зависимости от давления для таблеток чистого ADN и ADN + 0.2 % парафина [12, 24, 29–31, 66]. В перечисленных работах

получено достаточно хорошее совпадение результатов, несмотря на различие образцов топлив и экспериментальных методик. При низком давлении (1 ÷ 3 атм) таблетки ADN горели без свечения; скорость горения составила  $r_b = 3.5 \div 11$  мм/с [12, 24, 29, 31]. При  $p = 3$  атм горение таблетки ADN, поддерживаемое лазером, сопровождалось образованием неустойчивого пламени, при этом процесс слабо зависел от энергии лазера [24]. При  $p = 5 \div 6$  атм образцы чистого ADN горели устойчиво и со светящимся пламенем. Устойчивое горение чистого ADN вначале устанавливалось в диапазоне давлений 5 ÷ 20 атм, при этом его можно описать эмпирическим выражением  $r_b = 20.72p^{0.604}$  [мм/с] ( $p = 0.5 \div 2.0$  МПа). Диапазон давлений  $p = 20 \div 100$  атм является областью неустойчивого горения, в которой скорость горения нерегулярна. При этих давлениях условия на поверхности и соответствующая им скорость горения определяются в результате конкуренции между экзотермическими реакциями в конденсированной и газовой фазах. В диапазоне высоких давлений (свыше 100 атм) наблюдалось устойчивое горение ADN, которое можно описать выражением  $r_b = 8.50p^{0.608}$  [мм/с] ( $p = 10 \div 36$  МПа). Добавка 0.2 % парафина не изменяла характеристик горения при низких (0.2 ÷ 20 атм) и высоких (свыше 100 атм) давлениях. Однако она стабилизировала горение в диапазоне 20 ÷ 100 атм и обеспечивала при этих давлениях отрицательную зависимость скорости горения от давления.

Скорость горения чистого ADN очень чувствительна к начальной температуре [31], и такая высокая чувствительность является важной характеристикой горения ADN. Скорость горения чистого ADN в диапазоне давлений устойчивого горения характеризуется относительно высокой зависимостью от давления. В работе [30] описаны экспериментальные исследования ADN и его смесей с полибутадие-акрилнитрилом (PBAN), порошком Al, а также AP и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Составы включали в себя: (а) тонкие пластины из прессованного ADN, ADN + Al и ADN + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (б) сэндвичи из ADN/PBAN, ADN/матрица {ADN (или AP) + PBAN}; (в) топлива PBAN/ADN и PBAN/ADN/AP. Связующее PBAN состояло из 64.14 % преполимера PBAN, 20.86 % ECA (эпоксидный отвердитель) и 15.00 % DOA (диоктиладипат). Скорости горения образцов измерялись в диапазоне давлений 7 ÷ 105 атм. Было найдено, что:

1) скорость горения пластин прессованного ADN зависит от размера зерен ADN (30 и 350 мкм). Прессованная пластина из ADN + Al имела более высокую скорость горения, чем пластина из ADN; ультрамелкий порошок  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  не повышал скорость горения;

2) сандвич ADN/PBAN имел более высокую скорость горения, чем пластина из ADN, и такую же чувствительность к давлению, что и чистый ADN. Свойства скорости горения сандвича ADN/матрица {ADN (или AP) + PBAN} аналогичны свойствам сандвича ADN/PBAN;

3) топлива PBAN/ADN и PBAN/ADN/AP имели относительно низкие скорости горения при низком давлении, но были более чувствительны к давлению, чем пластина из ADN и сандвич ADN/PBAN.

Согласно данным [67–70] смесевые топлива ADN/НТРВ (полибутадиен с концевыми гидроксильными группами), ADN/GAP и ADN/PCl (поликапролактон) горят устойчиво и со светящимся пламенем даже при 1 атм. При помощи катализаторов, таких как CuO и PbO, удается устранить неустойчивость горения ADN и реализовать эффект мезагорения (отрицательная зависимость от давления). Исследования структуры диффузионного пламени сандвичей ADN/связующее [71–73] показали, что скорость горения контролируется ADN. ADN быстро сгорал и оставлял после себя инертный связующий компонент (НТРВ, воск). Что касается сандвичей с энергетическими связующими веществами (GAP или ВАМО/НММО (нитрометилметиллоксетан)), лишь небольшое количество горючего (связующего) оставалось после эксперимента. Это означает, что влияние размера частиц ADN на скорость горения, возможно, отрицательное либо не существует вообще, в противоположность AP. При низком давлении ( $p < 2 \div 3$  атм) были отчетливо видны диффузионные пламена между ADN и связующим веществом, но при повышенном давлении эти пламена ослабевали либо исчезали.

У многих аминовых солей динитрамида характеристики горения такие же, как у ADN [10]. В случае динитрамидных солей бензиламина и этаноламина с высокой аминовой основностью области неустойчивого горения регистрировались в координатах  $r_b$ – $p$ . Для горения большинства аминовых солей динитрамида, таких как этилендиамин и аминогуанидин, независимо от их основности характерна

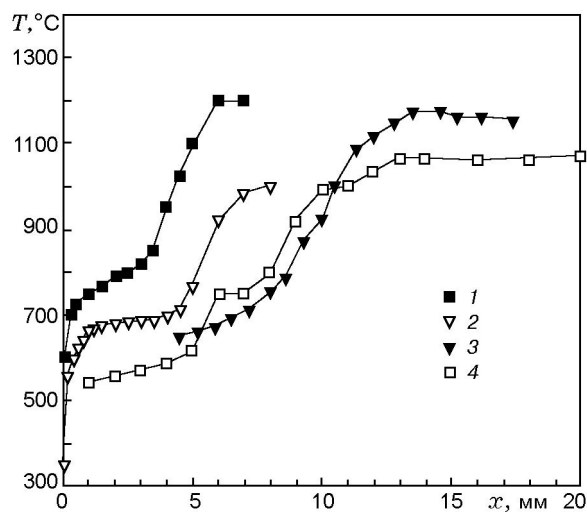


Рис. 2. Профили температур при горении ADN:  $x$  — расстояние от поверхности горения, 1 — [12], 10 атм, 20 °C,  $r_b = 18$  мм/с,  $\rho = 1.6$  г/см<sup>3</sup>; 2 — [12], 5 атм, 20 °C,  $r_b = 15$  мм/с,  $\rho = 1.6$  г/см<sup>3</sup>; 3 — [29], 6 атм,  $r_b = 17.3$  мм/с,  $\rho = 1.79$  г/см<sup>3</sup>; 4 — [31], 5 атм,  $r_b = 16$  мм/с,  $\rho = 1.6$  г/см<sup>3</sup>

переходная область с пониженным показателем в степенном законе горения. Некоторые соли динитрамида с минимальной основностью демонстрируют устойчивое горение и имеют постоянный показатель в законе горения в широком диапазоне давлений. При более низких давлениях скорость горения солей динитрамида понижалась с уменьшением аминовой основности.

Для исследования структуры волны горения ADN были получены временные и пространственные распределения температур [24] при горении таблеток ADN ( $p = 5$  атм) в условиях лазерного нагрева. Температура в конденсированной фазе приблизительно линейно росла до 87 °C (близко к точке плавления ADN), а затем повышалась до 145 °C (что соответствует началу быстрого пиролиза ADN). Далее она быстро возрастала до  $\approx 400$  °C (температура поверхности горения ADN), и затем следовала зона подготовки газовой фазы ( $\approx 557$  °C). Конечная температура в пламени достигала 1170 °C. Измеренный профиль температуры был гладким в конденсированной фазе и приповерхностной зоне, в то время как в газовой фазе обнаружены пульсации [12]. На рис. 2 представлены профили температур, измеренные в работах [12, 29, 31]. Видно, что в газовой фазе профиль многоступенчатый (в зависимости

Таблица 7

Температурные параметры в волне горения ADN

Параметры	Давление, атм									Источник
	1	3	5	6	10	20	30	40	60	
$T_f$ , °C	—	≈1 050	1 000	—	1 200	1 400	1 580	1 700	1 800	[12]
	—	—	≈800	—	≈1 010	≈1 010	—	≈1 240	—	[31]
	—	—	—	≈1 080	—	—	—	≈1 700	—	[29]
	—	—	≈1 120	—	—	—	—	—	—	[24]
$T_s$ , °C	280	—	340	—	345	355	362	368	370	[12]
	300	≈400	—	—	—	—	—	—	—	[24]
$T_d$ , °C	450	—	700	—	800	950	1 050	1 200	—	[12]
	450	—	≈545	—	≈580	≈620	—	≈780	—	[31]
	≈370	540	—	—	—	—	—	—	—	[29]
	427	≈550	—	—	—	—	—	—	—	[24]

от давления) [12]. Горение ADN происходило с относительно низкой температурой поверхности, равной  $280 \div 340$  °C при  $p = 1 \div 3$  атм и  $340 \div 400$  °C при  $p = 5 \div 10$  атм [12, 24, 31], и эта температура увеличивалась с ростом давления. Эндотермическая диссоциация AN, возможно, ответственна за низкую температуру поверхности в процессе горения ADN.

В диапазоне давлений  $5 \div 40$  атм зарегистрировано температурное плато в темной зоне при  $T = 600 \div 1 000$  °C [31]. При  $p = 20$  атм оно наблюдалось в диапазонах  $570 \div 620$  °C [31] и  $900 \div 1 000$  °C [12]. С ростом давления температура темной зоны росла, а ее ширина уменьшалась. При  $p < 40$  атм конечная температура пламени была ниже  $1 600$  °C и увеличивалась с ростом давления. При  $p = 60$  атм конечная температура пламени составляла  $\approx 1 800$  °C, никакой темной зоны не обнаружено. Данные по температуре поверхности  $T_s$ , температуре темной зоны  $T_d$ , а также конечной температуре пламени  $T_f$  приведены в табл. 7.

Основные продукты горения ADN при  $p = 3 \div 6$  атм [24, 29, 66, 68] — это  $H_2O$ ,  $N_2$ ,  $NO$ ,  $N_2O$  и в меньшей степени  $NH_3$  и  $O_2$ . В свечащемся пламени больше не видны частицы AN, и авторы работы [21] предположили, что наличие пламени может препятствовать образованию аэрозоля AN. В то же время в работе [66] исследователи наблюдали непрерывное ИК-излучение твердых частиц в газовой фазе вблизи поверхности при  $p = 50$  атм. В твердом остатке горения ADN обнаружено большое ко-

личество AN [31]. При давлении 6 атм остаток почти на 100 % состоял из AN. Для образца ADN+0.2 % парафина соотношения непрореагировавшего ADN и AN в остатке были 30/70 при  $p = 0.25$  атм, 6/94 при  $p = 1$  атм и менее 1/99 при  $p = 6$  атм.

## 2.2. Механизмы горения

Структура волны горения ADN включает реакционные зоны в конденсированной и газовой фазах. На границе конденсированной фазы имеется слой расплавленных ADN и AN, которые попадают в газовую фазу вблизи поверхности в виде капель жидкости [31]. Первую зону пламени можно разделить на две ступени: диссоциация малых капель AN и затем диссоциация малых капель ADN. Диссоциация малых капель ADN происходит при более высокой температуре, чем диссоциация малых капель AN, вследствие более высокой кислотности  $HN(NO_2)_2$  по сравнению с  $HNO_3$ . Согласно оценкам, при диссоциации ADN  $\Delta H_{diss}^0 = 45$  ккал/моль. После полного сгорания жидких капель ADN начинает формироваться второе пламя. Считая, что температура первого пламени является температурой диссоциации капель ADN, авторы работы [31] получили связь между давлением и температурой диссоциации ADN:

$$\lg(p^*) = -\frac{4929.6}{T} + 6.9 [p^*, \text{ атм}; T, \text{ К}]. \quad (1)$$



В экспериментах с двухтемпературным проточным реактором в вакууме (6 Торр) авторы работы [29] наблюдали значительное осаждение ADN на выходе из реактора, что может служить доказательством сублимации ADN. Они предположили, что сублимация ADN и последующая реакция разложения  $\text{ADN}(g) + \text{M} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HN}(\text{NO}_2)_2 + \text{M}$  являются доминирующими начальными процессами. Теплота сублимации для ADN была принята равной  $\Delta H_{\text{subl}}^0 = 40$  ккал/моль. Давление пара ADN в реакторе ( $p^*$ ) соответствует уравнению

$$\lg(p^*) = 19.58 - \frac{8.77 \cdot 10^{-3}}{T} [p^*, \text{Торр}; T, \text{К}]. \quad (2)$$

В работе [12] приведены закон газификации ADN

$$m = 13.6 \cdot 10^6 \exp\left(\frac{-38\,000}{2RT_s}\right) \quad (3)$$

и константа скорости реакций в твердой фазе

$$K = 5 \cdot 10^{17} \exp\left(\frac{-38\,000}{RT_s}\right) \text{ с}^{-1} \quad (1 \div 60 \text{ атм}),$$

где  $m$  — массовая скорость горения, г/(см<sup>2</sup>·с);  $T_s$  — температура поверхности, К; энергия активации равна 38 ккал/моль.

В расчетной работе [74] высказано предположение, что реакция



представляет собой начальную стадию разложения ADN, за ней идет пиролиз  $\text{HNNO}_2$  согласно реакции



Таким образом, окислительными газами вблизи поверхности были  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{HNNO}_2$ , а восстановительный газ —  $\text{NH}_3$ .

Авторами [74] сформулировано соотношение между скоростью горения ADN и давлением на основе собственной теоретической модели:

$$r_b = \frac{1.709 p \theta_0(p)}{\rho} [\text{см/с}], \quad (5)$$

$$\theta_0(p) = \frac{1 + q_A}{1 + \alpha + \beta + \gamma + q\eta(p) - q_A g(p)}, \quad (6)$$

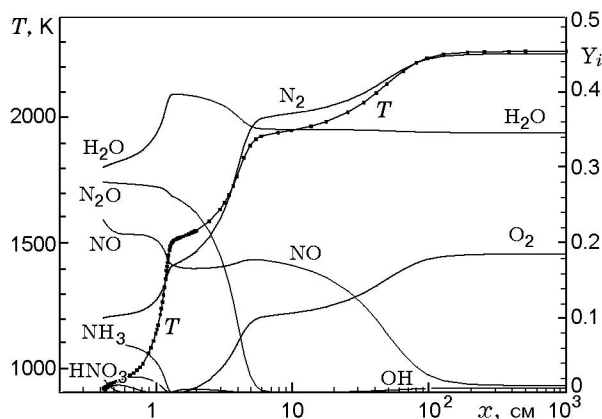


Рис. 3. Расчетные профили температуры и концентраций компонентов пламени ADN при  $p = 6$  атм [32]

где  $\theta_0(p)$  — мольная доля окислительного газа вблизи поверхности горения;  $p$  — давление, МПа;  $\rho$  — плотность монотоплива, г/см<sup>3</sup>;  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $q$  и  $q_A$  — параметры химического состава, рассчитанные для условий вблизи поверхности;  $\eta(p)$ ,  $g(p)$  — эмпирические функции [75], неизвестные для ADN.

Авторы работ [32] и [68] провели подробное численное исследование горения ADN. В расчетах использовалась кинетическая модель с 33 веществами, участвующими в 180 реакциях. В качестве начальной принималась реакция  $\text{ADN}(g) + \text{M} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HN}(\text{NO}_2)_2 + \text{M}$ . Расчетные температура и профили концентраций [32] при  $p = 6$  атм хорошо согласуются с экспериментальными результатами (рис. 3). Было найдено, что реакции окисления  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_2$  и  $\text{HONO}$  имеют большое значение в зоне первого пламени. Что касается реакции  $\text{NH}_3 + \text{OH} = \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , возрастание скорости реакции на 1 % приводило к росту температуры на 1.8 %, увеличению  $\text{H}_2\text{O}$  на 0.95 %, уменьшению  $\text{NH}_3$  на 27 % и уменьшению  $\text{N}_2\text{O}$  на 0.37 %. Экспериментальные факты и численные расчеты показывают возможность изменений в начальных механизмах разложения при изменении давления.

### 2.3. Темные зоны при горении ADN

В соответствии с экспериментальными результатами работ [12, 31], а также численными исследованиями [32] при горении ADN при  $p = 5 \div 20$  атм профиль температуры горения содержит два температурных плато: при тем-

Таблица 8

Мольная доля веществ в темных зонах пламени ADN

NO	NH <sub>3</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	HNO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	HNO <sub>3</sub>	O <sub>2</sub>	Примечания	Источник
0.26	0.012	0.1	0.42	0.22	—	—	0	—	2-я темная зона 6 атм, $L_d = 14$ мм $T_d = 1460$ К (измерение)	[29]
0.17	0	0.17	0.40	0.26	—	—	0	—	2-я темная зона 6 атм, $L_d = 14$ мм $T_d = 1510$ К (моделирование)	[32]
0.16	0.07	0.08	0.31	0.25	0.03	0.03	0.08	—	1-я темная зона 3 атм, $L_d = 2$ мм $T_d = 815$ К (измерение)	[68]
0.143	0.10	0.085	0.29	0.235	—	—	0.075	—	1-я темная зона 3 атм, $L_d = 2$ мм $T_d = 785$ К (моделирование)	[68]
0.191	0.003	0.155	0.435	0.179	—	—	—	0.019	2-я темная зона 3 атм, $T_d = 1328$ К лазер, $q = 100$ Вт/см <sup>2</sup>	[24]
0.162	0.012	0.169	0.435	0.184	—	—	—	0.019	2-я темная зона 5 атм, $T_d = 1385$ К лазер, $q = 200$ Вт/см <sup>2</sup>	[24]

Примечание.  $L_d$  — расстояние до зоны пламени,  $T_d$  — температура темной зоны.

пературе  $600 \div 1000$  °С и при  $1000 \div 1400$  °С (см. рис. 2, 3). Температурное плато при  $600 \div 1000$  °С называется первой темной зоной. Поскольку горение ADN завершилось при температуре вторичного пламени  $1000 \div 1400$  °С, которая не достигала своего теоретического значения  $\approx 1800$  °С (при  $p = 60$  атм), в диапазоне давлений  $5 \div 20$  атм температурное плато при  $1000 \div 1400$  °С получило название второй темной зоны. Причиной более низкой температуры конечного пламени, которая наблюдалась в [12] при  $p = 5 \div 20$  атм, могут быть, вероятно, потери тепла в окружающую среду.

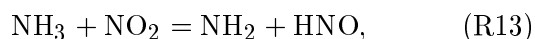
Диапазон температур второй темной зоны похож на температурное плато темной зоны для двухосновных и нитраминных топлив

[76–79] ( $1200 \div 1600$  К). Характеристики темной зоны двухосновных и нитраминных топлив определяются низкой реакционной способностью NO, CO и HCN. В табл. 8 дан список составов веществ в темной зоне горения ADN. Высокая мольная доля NO в темной зоне ADN аналогична доле NO в пламени двухосновных и нитраминных топлив. Зарегистрирована также высокая концентрация N<sub>2</sub>O.

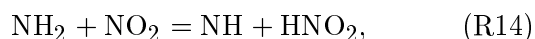
В зоне первичного пламени ADN основными реакциями являются  $NH_x + NO_x$ , они оказывают существенное влияние на химию горения и характеристики темной зоны. В последние годы подробно изучались реакции  $NH_3 + NO_x$  [80–89]. Обнаружено, что при реактивировании системы  $NH_3 + NO_2$  на профилях

концентраций выделяются две разные области при возрастании температуры реакции [84, 89]. При температуре ниже 660 °С резко снижались концентрации NH<sub>3</sub> и NO<sub>2</sub>, а концентрации NO и N<sub>2</sub>O стремительно возрастали с увеличением температуры. При  $T > 660$  °С оказывалось, что изменения концентраций ослабевают и, видимо, образуется плато на профиле концентрации NO. Отмечалось, что процесс восстановления NO<sub>x</sub> за счет реакции с NH<sub>3</sub> наиболее чувствителен к радикалу NH<sub>2</sub>. Оксид NO, образовавшийся в реакции NH<sub>3</sub> и NO<sub>2</sub>, обнаруживает тенденцию к ингибированию реакции путем разрушения радикалов NH<sub>2</sub> и образования стабильных N<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O [80–83]. Таким образом, накопление NO, возможно, является причиной уменьшения концентрации радикалов NH<sub>2</sub> и влияет на распространение цепных реакций. Экспериментальные данные [82] и результаты расчетов [83] показали, что добавка NO существенно снижает скорость распада NO<sub>2</sub>.

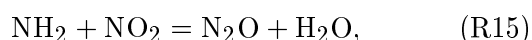
Приведенные ниже реакции являются основными в процессе реагирования NH<sub>3</sub> + NO<sub>2</sub>:



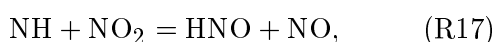
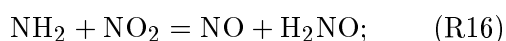
$$\Delta H_{289 \text{ K}} = 103.34 \text{ кДж/моль};$$



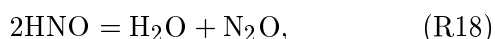
$$\Delta H_{289 \text{ K}} = 56.48 \text{ кДж/моль};$$



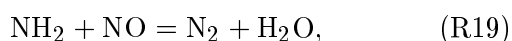
$$\Delta H_{289 \text{ K}} = -361.0 \text{ кДж/моль};$$



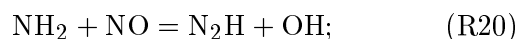
$$\Delta H_{289 \text{ K}} = -180.74 \text{ кДж/моль};$$



$$\Delta H_{289 \text{ K}} = -342.25 \text{ кДж/моль};$$



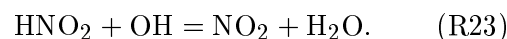
$$\Delta H_{289 \text{ K}} = -497.0 \text{ кДж/моль};$$



$$\Delta H_0 \text{ K} = 32.19 \text{ кДж/моль};$$



$$\Delta H_{289 \text{ K}} = 209 \text{ кДж/моль} [22];$$



Реакция (R13) рассматривается как начальная, а соотношение скоростей реакций (R19) и (R20) имеет определяющее значение. В реакции (R19) расходуется радикал NH<sub>2</sub>, образующий устойчивые N<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O, в то же время в реакции (R20) при распаде NH<sub>2</sub> образуется радикал OH. Следовательно, реакция (R19) ингибирует цепную реакцию, в то время как (R20) ее продолжает. Согласно данным работ [85–87] отношение скоростей реакций (R19) и (R20) составляло 0.9/0.1 при  $T = 300$  K и 0.78/0.28 при  $T = 1000$  K. При температуре выше 1000 K данное соотношение резко уменьшалось с ростом температуры.

Исследование газообразных продуктов разложения ADN [33] показало, что концентрации N<sub>2</sub>O и H<sub>2</sub>O резко повышались, в то время как концентрация NH<sub>3</sub> уменьшалась с ростом температуры. Однако при температуре свыше 520 °С концентрации веществ, по-видимому, достигли области стабильности. Эта температура близка к температуре первой темной зоны горения ADN. Что касается горения ADN [29], основные вещества газовой фазы, зарегистрированные при  $p = 6$  атм, были следующие: H<sub>2</sub>O (> 30 %), N<sub>2</sub>O (≈30 %), NO (25 %) и NH<sub>3</sub> + HNO<sub>3</sub> (10 %) на расстоянии примерно 4 мм от поверхности горения, причем наличие NH<sub>3</sub> + HNO<sub>3</sub> можно отнести за счет ингибирующего эффекта NO. В этих условиях N<sub>2</sub>O также менее химически активен. Во вторичном пламени происходит полное расщепление NH<sub>3</sub> и NO<sub>2</sub> либо HNO<sub>3</sub>. В конце вторичного пламени концентрации NH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> и HNO<sub>3</sub> почти нулевые, но высоки концентрации NO и N<sub>2</sub>O. Менее активные NO и N<sub>2</sub>O при температуре 1000 ÷ 1400 °С

участвуют в образовании второй темной зоны. Общая константа скорости реакции  $\text{NH}_2 + \text{NO}_2$  ((R14)–(R16)) имеет отрицательную температурную зависимость, и, возможно, эта реакция не является критической для горения ADN. Реакции (R21)–(R23) с участием  $\text{HNO}_2$  должны оказывать некоторое влияние на процесс реагирования ADN.

Известно, что температура в первой темной зоне растет вместе с давлением (см. рис. 2). Возможно, причина в том, что с ростом давления отношение скоростей реакций (R19) и (R20) уменьшается, развитие цепи усиливается и температура первичного пламени растет. При достаточно высоком давлении реакция (R20) полностью доминирует, цепные реакции не ингибируются и темная зона не образуется.

Профили концентраций, измеренные в работе [68], показали, что на расстоянии примерно 6 мм от поверхности горения резко увеличивается концентрация  $\text{H}_2\text{O}$ , немного возрастает концентрация  $\text{NO}$ , в то время как концентрации  $\text{NH}_3 + \text{HNO}_3$  и  $\text{N}_2\text{O}$  снижаются. На расстоянии приблизительно 12 мм мольные доли  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$  и  $\text{N}_2\text{O}$  были постоянными и примерно равны 45, 25 и 20 % соответственно, концентрация  $\text{NH}_3 + \text{HNO}_3$  близка к нулю, мольная доля  $\text{N}_2$  также была постоянной. С другой стороны, численные расчеты [32] и [68] показали, что на расстоянии 8 ÷ 10 мм от поверхности топлива мольные доли  $\text{NO}$  и  $\text{NH}_3$  резко снижались, а доли  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{N}_2$  быстро возрастали, в то время как концентрация  $\text{N}_2\text{O}$  была практически постоянной. После быстрого расходования  $\text{NO}$  его концентрация стала постоянной, что соответствует второй темной зоне. Поскольку основные вещества в зоне — это  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , резонно полагать, что вторая темная зона сходна с аналогичной в двухосновных и нитраминных топливах.

Используя модель с 33 веществами, участвующими в 180 реакциях, авторы [32] провели численный анализ чувствительности температуры и концентрации компонентов при горении ADN. Коэффициент чувствительности определялся следующим образом:

$$S_{ij}(x) = \frac{\partial(\ln X_i)}{\partial(\ln A_j)}, \quad (7)$$

где  $X_i$  — температура либо мольная доля  $i$ -го вещества,  $A_j$  — кинетический предэкспонент реакции  $j$ ,  $x$  — расстояние от поверхности

топлива. Найдено, что реакция (R20) оказывает положительное влияние на температуру газовой фазы, а реакция (R19) — отрицательное, величина  $\partial(\ln T)/\partial(\ln A)$  достигала максимального значения на расстоянии 11 мм от поверхности. Напротив, влияние реакции (R19) на концентрацию  $\text{NH}_3$  было положительным, а влияние реакции (R20) — отрицательным, и значение  $\partial(\ln \text{NH}_3)/\partial(\ln A)$  достигало максимума на расстоянии 12 мм от поверхности, как показано на рис. 4. Реакция (R19), в которой образуется  $\text{H}_2\text{O}$ , отрицательно влияет на концентрацию  $\text{H}_2\text{O}$ , в то время как влияние реакции (R20) было положительным. Отмечено, что максимум  $S_{ij}(x)$  находился на расстоянии 11 ÷ 12 мм от поверхности, немного дальше зоны вторичного пламени.

## 2.4. Неустойчивость горения

Горение ADN устойчиво в диапазоне давлений 5 ÷ 20 атм, но неустойчиво в диапазоне 20 ÷ 100 атм, как показано на рис. 1. При повышении давления свыше 100 атм горение ADN вновь становится устойчивым. Авторы работ [10, 31] показали, что характеристики горения других солей динитрамида аналогичны ADN. При низком давлении разложение солей динитрамида в конденсированной фазе поддерживается теплом, выделяющимся при образовании нитратов и  $\text{N}_2\text{O}$  (например,  $\text{ADN} \rightarrow \text{AN} + \text{N}_2\text{O}$ ). Этот процесс определяет скорость горения, так как теплопередача из газовой фазы к горячей поверхности обеспечивает лишь малую долю затрат энергии на пиролиз конденсированной фазы ADN. С ростом давления степень эжекции и увлечения расплавленного ADN в газовую фазу существенно уменьшается. Соответственно общее тепловыделение в конденсированной фазе и температура поверхности увеличиваются, что ведет к повышению скорости горения. При этом начинают более интенсивно протекать реакции в газовой фазе, о чем свидетельствует увеличение светимости пламени при повышенных давлениях, и первичное пламя возникает вблизи поверхности горения, как только давление превысит 5 атм. В итоге теплопередача из газа в конденсированную фазу, хотя все еще относительно слабая по сравнению с экзотермическими реакциями в конденсированной фазе при давлениях  $p < 20$  атм, начинает играть заметную роль в балансе энергии на поверхности горения и в подповерхностном слое. Когда давле-

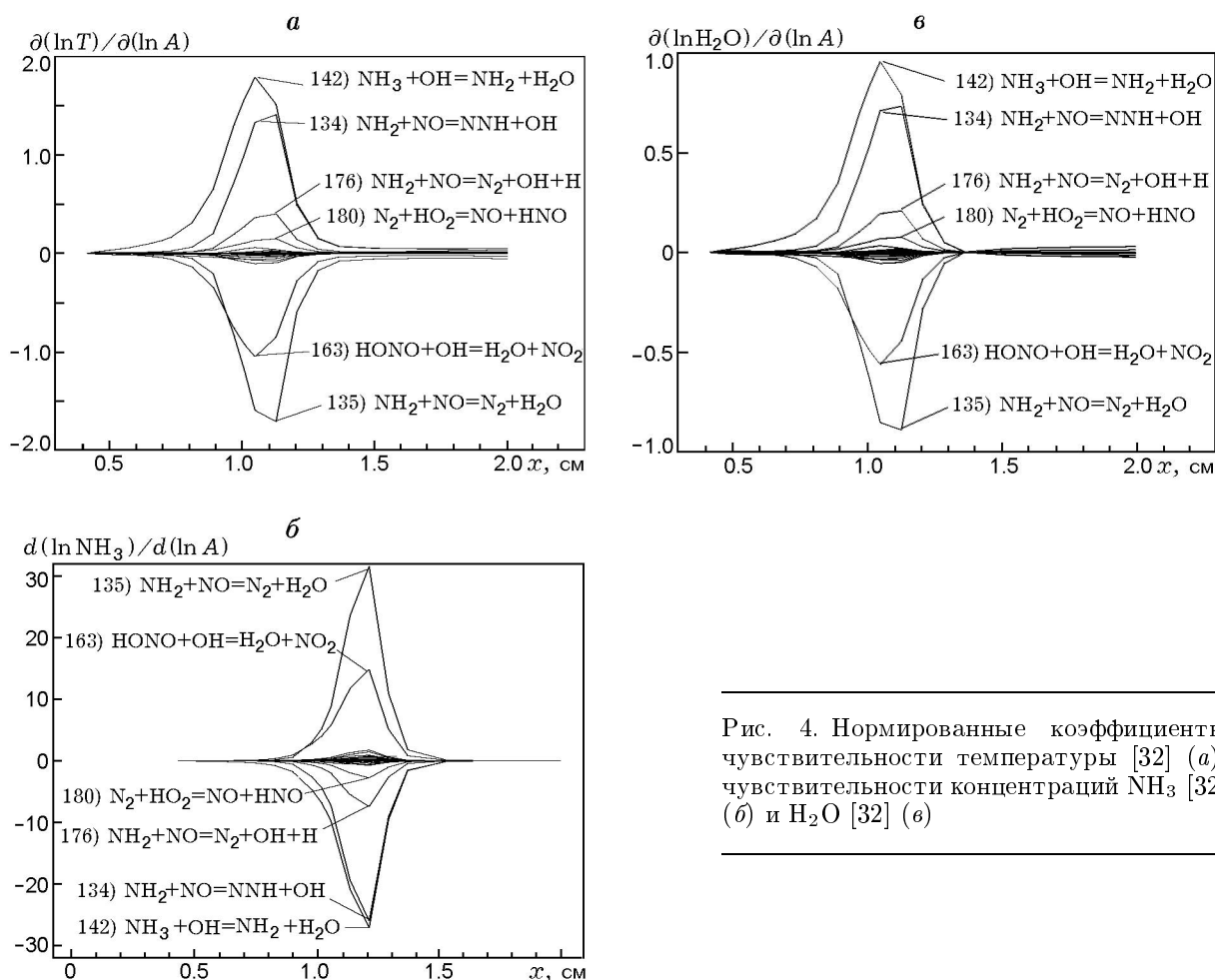


Рис. 4. Нормированные коэффициенты чувствительности температуры [32] (а), чувствительности концентраций  $\text{NH}_3$  [32] (б) и  $\text{H}_2\text{O}$  [32] (в)

ние достигает приблизительно 100 атм (и выше), вторичное пламя сливается с первичным. Быстрое повышение уровня тепловыделения в газе в непосредственной близости к поверхности топлива и увеличенная теплопередача в конденсированную фазу играют теперь определяющую роль в поведении скорости горения. Нестабильности гидродинамического и реологического типов в расплавленном слое перестают действовать. Отсутствие двухфазной среды в подповерхностной зоне и изменение морфологической структуры могут быть причиной резкого увеличения скорости горения при давлении около 100 атм.

Исходя из результатов анализа твердого остатка после горения ADN, авторы работы [31] пришли к выводу, что содержание AN в остатке было выше 99 % при  $p = 6$  атм. Они обнаружили, что кристалл ADN не мог гореть равномерно в диапазоне  $p = 20 \div 100$  атм. Возможно, причина в том, что кристалл ADN растрескивался и разлагался, образуя твердые ча-

стицы AN. Однако скорость разложения AN не может соответствовать скорости растрескивания. Поэтому характеристики неустойчивого горения ADN можно соотнести с образованием большого количества AN на поверхности горения ADN. При пониженном давлении кристаллические частицы ADN сначала плавятся и образуют жидкий слой на поверхности, а затем следуют его разложение и испарение. Разложение ADN в твердой фазе уменьшается, и поэтому растрескивание кристалла ADN не происходит при пониженных давлениях.

С ростом давления жидкий слой на поверхности горения истончается и разложение частиц ADN на  $\text{AN} + \text{N}_2\text{O}$  в конденсированной фазе идет в меньшей степени. Благодаря низкой скорости горения чистого AN, его избыток на поверхности топлива неблагоприятен для скорости горения ADN. Напротив, растрескивание кристаллических частиц ADN с образованием твердых частиц AN может быть благоприятным фактором, поскольку из-за этого

увеличивается эффективная площадь поверхности для теплопередачи. Эти два противоположных друг другу фактора способствуют беспорядочным изменениям скорости горения ADN в диапазоне давлений  $20 \div 100$  атм.

При высоком давлении ( $p > 100$  атм) обратная тепловая связь со стороны газовой фазы становится существенной. Это приводит к росту температуры поверхности, что ускоряет разложение. Скорость диссоциации AN становится соответствующей разложению ADN в твердой фазе. Влияние размера частицы ADN на скорость его горения можно связать с механизмом разложения в твердой фазе, когда более крупные частицы кристалла ADN порождают большие растрескивание и пористость и поэтому более высокую скорость горения.

### ВЫВОДЫ

Механизмы термического разложения ADN сильно зависят от давления, начальной температуры и методики эксперимента. Разложение является кислотно-каталитическим и самоускоряющимся процессом, но его замедляют вода и вещества с основными свойствами. Процесс разложения характеризуется нерегулярным экзотермическим пиком DSC, образованием большого количества AN и  $N_2O$  вследствие диссоциации в твердой фазе и двухстадийностью реагирования с высокой и низкой энергиями активации при температурах соответственно выше и ниже  $160^\circ C$ . Более низкую энергию активации ( $< 30$  ккал/моль) можно соотнести с диссоциацией ADN в конденсированной фазе, а более высокую энергию активации (около 40 ккал/моль) — с диссоциацией ADN в газовой фазе.

Ниже точки плавления, в твердой фазе, ADN разлагается по механизму  $ADN \rightarrow NH_4NO_3 + N_2O$ , который может реализоваться в режиме полимолекулярной перестройки. Разложение ADN в жидкой фазе происходит по одному из конкурирующих механизмов  $ADN \rightarrow NH_4NO_3 + N_2O$  и  $ADN \rightarrow NH_3 + HNO_3 + N_2O$ , в то время как в газовой фазе конкурирующими механизмами являются  $ADN \rightarrow NH_3 + HDN$  и  $ADN \rightarrow NH_3 + HNO_3 + N_2O$ . Следует также отметить, что по результатам эксперимента трудно отличить путь  $ADN = NH_3 + HNO_3 + N_2O$  от последовательности реакций  $ADN = NH_3 + HDN$ , за которой следует  $HDN = N_2O + HNO_3$ , так же как и путь  $ADN = AN + N_2O$  от серии реакций  $ADN = NH_3 + HDN$ ,

за которыми следуют  $HDN = N_2O + HNO_3$  и  $NH_3 + HNO_3 = AN$ .

Горение ADN характеризуется интенсивным тепловыделением в конденсированной фазе, слабой обратной тепловой связью с газовой фазой и высокой скоростью горения. Структура волны горения ADN включает зону конденсированной фазы, первичное пламя, за которым следует первая темная зона, вторичное пламя, за которым следует вторичная темная зона, и зону конечного пламени. Эта структура сильно зависит от давления. В диапазоне давлений  $5 \div 20$  атм горение ADN происходит стабильно и скорость горения контролируется экзотермическими реакциями в конденсированной фазе. При давлениях свыше 100 атм вторичное пламя сливается с первичным. В газовой фазе температура монотонно повышается до  $1800^\circ C$  в финальном пламени. Интенсивная теплопередача из газовой фазы определяет условия на горячей поверхности; она полностью обеспечивает диссоциацию AN, и горение снова становится стабильным. В диапазоне давлений  $20 \div 100$  атм наблюдается нестабильный режим горения с большим разбросом данных по скорости горения от давления. Это явление можно объяснить с точки зрения конкуренции экзотермических реакций в конденсированной и газовой фазах, определяющих условия на горячей поверхности и соответствующие им скорости горения. Изменения в структуре газофазного пламени, реологии горячей поверхности и морфологической структуры подповерхностного слоя также оказывают значительное влияние на характеристики горения.

Для понимания структуры газовой фазы в волне горения очень важны экспериментальные исследования реакционных систем типа  $NH_3$  и  $NO_2$ ,  $HONO$  и  $HNO_3$  при  $T = 600 \div 1000$  и  $1000 \div 1400^\circ C$ . Образование температурного плато первой темной зоны ( $600 \div 1000^\circ C$ ) во время горения ADN при  $p = 5 \div 20$  атм обусловлено ингибирующим действием NO в реакциях с участием  $NH_3$  и  $NO_2$ . Наличие второй темной зоны ( $1000 \div 1400^\circ C$ ) соотносится с низкой реакционной способностью NO и  $N_2O$ .

Несмотря на значительный прогресс в исследованиях, достигнутый к настоящему времени, все еще остается множество нерешенных проблем. В частности, требуется создать обоснованную теорию для объяснения нерегулярного горения при давлениях  $20 \div 100$  атм. Требуется также тщательно исследовать ре-

акционные механизмы  $\text{ADN} = \text{AN} + \text{N}_2\text{O}$  и  $\text{ADN} = \text{NH}_3 + \text{HNO}_3 + \text{N}_2\text{O}$  и термодинамические и транспортные свойства топлива в широких диапазонах давлений и начальных температур.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Bormann S.** Advanced energetic materials emerge for military and space applications // *Chem. Eng. News*. 1994, Jan. 17. P. 18–22.
- Bottaro J. C., Penwell P. E., Schmitt R. J.** 1,1,3,3-Tetraoxo-1,2,3-Triazapropene anion, a new oxy anion of nitrogen: the dinitramide anion and its salts // *J. Amer. Chem. Soc.* 1997. V. 119. P. 9405–9410.
- Venkatachalam S., Santhosh G., Ninnan K. N.** An overview on the synthetic routes and properties of ammonium dinitramide (ADN) and other dinitramide salts // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 2004. V. 29. P. 178–187.
- Lukyanov O. A., Anikin O. V., Gorelik V. P., Tartakovsky V. A.** Dinitramide and its salts. 3. Metallic salts of dinitramide // *Russ. Chem. Bull.* 1994. V. 43. P. 1457–1461.
- Lukyanov O. A., Agevnin A. R., Leichenko A. A., et al.** Dinitramide and its salts. 6. Dinitramide salts derived from ammonium bases // *Russ. Chem. Bull.* 1995. V. 44. P. 108–112.
- Gilardi R. D., Flippen-Anderson J., George C., Butcher R. J.** A new class of flexible energetic salts: the crystal structures of the ammonium, lithium, potassium, and cesium salts of dinitramide // *J. Amer. Chem. Soc.* 1997. V. 119. P. 9411–9416.
- Gilardi R. D., Butcher R. J.** A new class of flexible energetic salts, part 4: the crystal structures of hexaaquamagnesium (II), hexaaquomanganese (II), and hexaaquozinc (II) dihydrate salts of dinitramide // *J. Chem. Crystallogr.* 1998. V. 28. P. 105–110.
- Butcher R. J., Gilardi R. D.** A new class of flexible energetic salts. Part 2: the crystal structures of the cubane-1,4-diammonium dinitramide and cubane-1,2,4,7-tetraammonium dinitramide salts // *Ibid.* P. 95–104.
- Gilardi R. D., Butcher R. J.** A new class of flexible energetic salts, part 3: the crystal structures of the 3,3-dinitroazetidinium dinitramide and 1-*i*-propyl-3,3-dinitroazetidinium dinitramide salts // *Ibid.* P. 163–169.
- Sinditskii V. P., Fogelzang A. E., Levshenkov A. I., et al.** Combustion behavior of dinitramide salts // *AIAA Paper N 98-0808*. 1998.
- Pak Z.** Some ways to higher environmental safety of solid rocket propellant application // *AIAA Paper N 93-1755*. 1993.
- Zenin A. A., Puchkov V. M., Finjakov S. V.** Physics of ADN combustion // *AIAA Paper N 99-0595*. 1999.
- Schmitt R. J., Bottaro J. C., Penwell P. E.** Synthesis of cubane based energetic molecules // *AD-A 263271*. 1993.
- Russell T. P., Piermari G. J., Block S., Miller P. J.** Pressure, temperature reaction phase diagram for ammonium dinitramide // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. P. 3248–3251.
- Russell T. P., Stern A. G., Koppes W. M., Bedford C. D.** Thermal decomposition and stabilization of ammonium dinitramide // 29th JANNAF Combustion Subcommittee Meeting. CPIA Publ. N 593, II. 1993. P. 339–345.
- Pace M. D.** Spin trapping of nitrogen dioxide from photolysis of sodium nitrite, ammonium nitrate, ammonium dinitramide, and cyclic nitramines // *J. Phys. Chem.* 1994. V. 98. P. 6251–6257.
- Shlyapochnikov V. A., Oleneva G. I., Cherskaya N. O., et al.** Molecular absorption spectra of dinitramide and its salts // *J. Mol. Struct.* 1995. V. 348. P. 103–106.
- Shlyapochnikov V. A., Cherskaya N. O., Luk'yanov O. A., et al.** Dinitramide and its salts. 4. Molecular structure of dinitramide // *Russ. Chem. Bull.* 1994. V. 43. P. 1522–1525.
- Shlyapochnikov V. A., Oleneva G. I., Cherskaya N. O., et al.** Dinitramide and its salts // *Russ. Chem. Bull.* 1995. V. 44. P. 1449–1453.
- Christe K. O., Wilson W. W., Petrie M. A., et al.** The dinitramide anion,  $\text{N}(\text{NO}_2)_2$  // *Inorg. Chem.* 1996. V. 35. P. 5068–5071.
- Brill T. B., Brush P. J., Patil D. G.** Thermal decomposition of energetic materials 58. Chemistry of ammonium nitrate and ammonium dinitramide near the burning surface temperature // *Combust. Flame*. 1993. V. 92. P. 178–186.
- Politzer P., Seminario J. M., Concha M. C.** Energetics of ammonium dinitramide decomposition steps // *J. Mol. Struct. (Theochem.)*. 1998. V. 427. P. 123–129.
- Mebel A. M., Lin M. C., Morokuma K., et al.** Theoretical study of the gas-phase structure, thermochemistry, and decomposition mechanisms of  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  and  $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)$  // *J. Phys. Chem.* 1995. V. 99. P. 6842–6848.
- Fetherolf B. L., Litzinger T. A.**  $\text{CO}_2$  laser-induced combustion of ammonium dinitramide (ADN) // *Combust. Flame*. 1998. V. 114. P. 515–530.
- Rossi M. J., Bottaro J. C., McMillen D. F.** The thermal decomposition of the new energetic material ammonium dinitramide ( $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$ ) in relation to nitramide ( $\text{NH}_2\text{NO}_2$ ) and  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  // *Intern. J. Chem. Kinet.* 1993. V. 25. P. 549–570.

26. **Lobbecke S., Krause H. H., Pfeil A.** Thermal analysis of ammonium dinitramide decomposition // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 1997. V. 22. P. 184–188.
27. **Kazakov A. I., Rubtsov Y. I., Manelis G. B.** Kinetics and mechanism of thermal decomposition of dinitramide // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 1999. V. 24. P. 37–42.
28. **Tompa A. S.** Thermal analysis of ammonium dinitramide (ADN) // *Thermochim. Acta*. 1999. P. 357–358, 177–193.
29. **Korobeinichev O. P., Kuibida L. V., Paletsky A. A., et al.** Development and application of molecular beam mass-spectrometry to the study of ADN combustion chemistry // *AIAA Paper N 98-0445*. 1998.
30. **Price E. W., Chakravarthy S. R., Freeman J. M., et al.** Combustion of propellants with ADN // *AIAA Paper N 98-3387*. 1998.
31. **Fogelzang A. E., Stinditskii V. P., Egroshev V. Y., et al.** Combustion behavior and flame structure of ammonium dinitramide // 28th Intern. Ann. Conf. ICT, Karlsruhe, FRG, June 24–27. 1997. P. 1–14.
32. **Liau Y. C., Yang V., Lin M. C., Park J.** Analysis of ADN combustion with detailed chemistry // 35th JANNAF Combustion Subcommittee Meeting, CPIA Publ. 1998.
33. **Lin M. C., Park J.** Thermal decomposition of gaseous ammonium dinitramide at low pressure: Kinetic modeling of product formation with ab initio MO/cVRRKM calculations // 27th Symp. (Intern.) on the Combustion. Pittsburgh: The Combustion Inst., 1998. V. 2. P. 2351–2357.
34. **Atwood A. I., Boggs T. L., Curran P. O., et al.** Burn rate of solid propellant ingredients. Part 1: Pressure and initial temperature effects // *J. Propulsion and Power*. 1999. V. 15. P. 740–752.
35. **Oxley J. C., Smith J. L., Zhang W., et al.** Thermal decomposition studies on ammonium dinitramide (ADN) and  $^{15}\text{N}$  and  $^2\text{H}$  isotopomers // *J. Phys. Chem.* 1997. V. 101. P. 5646–5652.
36. **Vyazovkin S., Wight C.** Ammonium dinitramide: Kinetics and mechanism of thermal decomposition // *Ibid.* P. 5653–5658.
37. **Vyazovkin S., Wight C.** Thermal decomposition of ammonium dinitramide at moderate and high temperatures // *Ibid.* P. 7217–7221.
38. **Vyazovkin S., Wight C.** Isothermal and nonisothermal reaction kinetics in solids: In search of ways toward consensus // *Ibid.* P. 8279–8284.
39. **Tompa A. S., Boswell R. F., Skahan P., et al.** Low/high temperature relationships in dinitramide salts by DEA/DSC and study of oxidation of aluminum powders by DSC/TG // *J. Therm. Analysis*. 1997. V. 49. P. 1161–1170.
40. **Michels H. H., Montgomery J. A. Jr.** On the structure and thermochemistry of hydrogen dinitramide // *J. Phys. Chem.* 1993. V. 97. P. 6602–6606.
41. **Pavlov A. N., Nazin G. M.** Decomposition mechanisms of dinitramide onium salts // *Russ. Chem. Bull.* 1997. V. 46. P. 1848–1850.
42. **Langlet A., Wingborg N., Ostmart H.** ADN: A new and promising oxidizer for composite rocket propellants // *Challenges in Propellants and Combustion/100 Years after Nobel* / K. K. Kuo (Ed.). New York: Begell House, Inc., 1997. P. 616–626.
43. **Babkin S. B., Pavlov A. N., Nazin G. M.** Anomalous decomposition of dinitramide metal salts in the solid phase // *Russ. Chem. Bull.* 1997. V. 46. P. 1844–1847.
44. **Dubovitskii F. I., Volkov G. A., Grebennikov V. N., et al.** Thermal decomposition of potassium dinitramide in the liquid state // *Dokl. Chem.* 1996. V. 347. P. 106–108.
45. **Chan M. L., Turner A., Merwin L., et al.** ADN propellant technology // *Challenges in Propellants and Combustion/100 Years after Nobel* / K. K. Kuo (Ed.). New York: Begell House, Inc., 1997. P. 627–635.
46. **Manelis G. B.** Thermal decomposition of dinitramide ammonium salt // 26th Intern. Ann. Conf. ICT, Karlsruhe, FRG, July 4–7, 1995. P. 15.1–15.17.
47. **Kazakov A. I., Rubtsov Yu. I., Andrienko L. P., Manelis G. B.** Kinetics of the thermal decomposition of dinitramide. 3. Kinetics of the heat release at ADN thermolysis in the liquid phase // *Russ. Chem. Bull.* 1998. V. 47. P. 379–385.
48. **Agrawal J. P., Walley S. M., Field J. E.** High-speed photographic study of the impact response of ammonium dinitramide and glycidyl azide polymer // *J. Propulsion and Power*. 1997. V. 13. P. 463–470.
49. **Hatano H., Onda T., Shiino K., et al.** New scientific methods and properties of ammonium dinitramide // *Kayaku Gakkaishi*. 1996. V. 57. P. 160–165.
50. **Krautle K. J., Atwood A. J.** The reaction of ammonium dinitramide under thermal load // 29th JANNAF Combust. Subcommittee Meeting, CPIA Publ. 1993. N 593, IV. P. 157.
51. **Lobbecke L., Krause S., Pfeil A.** Thermal decomposition and stabilization of ammonium dinitramide (ADN) // 28th Intern. Ann. Conf. ICT, Karlsruhe, FRG, June 24–27. 1997. P. 112.1–112.8.
52. **Rosser W. A., Inami S. H., Wise H.** The kinetics of decomposition of liquid ammonium nitrate // *J. Phys. Chem.* 1963. V. 67. P. 1753–1757.
53. **Santhosh G., Venkatachalam S., Francis A. U., et al.** Thermal decomposition kinetic studies on ammonium dinitramide (ADN) — glycidyl azide polymer (GAP) system // 33rd Intern. Ann. Conf. ICT, Karlsruhe, FRG, July 2002. P. 64.1–64.14.



54. **Hommel J., Trubert J.-F.** Study of the condensed phase degradation and combustion of two new energetic charges for low polluting and smokeless propellants: HNIW and ADN // *Ibid.* P. 10.1–17.8.
55. **Politzer P., Seminario J. M.** Computational study of the structure of dinitramic acid,  $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$ , and the energetics of some possible decomposition steps // *Chem. Phys. Lett.* 1993. V. 216. P. 348–352.
56. **Kazakov A. I., Rubtsov Yu. I., Manelis G. B., Andrienko L. P.** Kinetics of the thermal decomposition of dinitramide. 1. The decomposition of different forms of dinitramide // *Russ. Chem. Bull.* 1997. V. 46. P. 2015–2020.
57. **Kazakov A. I., Rubtsov Yu. I., Manelis G. B., Andrienko L. P.** Kinetics of the thermal decomposition of dinitramide. 2. Kinetics of the interaction of dinitramide with the decomposition products and other components of a solution // *Russ. Chem. Bull.* 1998. V. 47. P. 39–44.
58. **Schmitt R. J., Krempp M., Bierbaum V. M.** Gas phase chemistry of dinitramide and nitroacetylde ions // *Intern. J. Mass Spectrometry and Ion Processes.* 1992. V. 117. P. 621–632.
59. **Politzer P., Seminario J. M., Concha M. C., Redfern P. C.** Density functional study of the structure and some decomposition reactions of the dinitramide anion  $\text{N}(\text{NO}_2)_2$  // *J. Mol. Struct. (Theochem.)*. 1993. V. 287. P. 235–240.
60. **Doyle R. J. Jr.** Sputtered ammonium dinitramide: tandem mass spectrometry of a new ionic nitramine // *Organic Mass Spectrometry.* 1993. V. 28. P. 83–91.
61. **Ferick G.** The dissociation pressure and free energy of formation of ammonium nitrate // *J. Amer. Chem. Soc.* 1954. V. 76. P. 5858–5860.
62. **Ferick G., Hainer R. M.** On the thermal decomposition of ammonium nitrate. Steady-state reaction temperatures and reaction rate // *J. Amer. Chem. Soc.* 1954. V. 76. P. 5860–5863.
63. **Alavi S., Thompson D. L.** Proton transfer in gas-phase ammonium dinitramide clusters // *J. Chem. Phys.* 2003. V. 118. P. 2599–2605.
64. **Cliff M. D., Smith M. W., Edwards D. P.** Evidence of nitrate formation from the thermal decay of alkali metal dinitramides // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics.* 1999. V. 24. P. 43–45.
65. **Beckstead M. W.** Overview of combustion mechanisms and flame structures for advanced solid propellants // *Solid Propellant Chemistry, Combustion, and Motor Interior Ballistics* / V. Yang, T. B. Brill, W.-Z. Ren (Eds). (Progress in Astronautics and Aeronautics; V. 185). 2000. P. 267–285.
66. **Weiser V., Eisenrich N., Baier A., Eckl W.** Burning behaviour of ADN formulations // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics.* 1999. V. 24. P. 163–167.
67. **Korobeinichev O. P., Paletsky A. A.** Flame structure of ADN/HTPB composite propellants // *Combust. Flame.* 2001. V. 127. P. 2059–2065.
68. **Korobeinichev O. P., Bolshova T. A., Paletsky A. A.** Modeling the chemical reactions of ammonium dinitramide (ADN) in a flame // *Combust. Flame.* 2001. V. 126. P. 1516–1523.
69. **Kuibida L. V., Korobeinichev O. P., Shmakov A. G., et al.** Mass spectrometric study of combustion of GAP- and ADN-based propellants // *Ibid.* P. 1655–1661.
70. **Korobeinichev O. P., Paletsky A. A., Tereschenko A. G., Volkov E. N.** Study of combustion characteristics of ammonium dinitramide/polycaprolactone propellants // *J. Propul. Power.* 2003. V. 19. P. 203–212.
71. **Parr T., Hanson-Parr D.** ADN Propellant Diffusion Flame Structure // 29th JANNAF Combustion Subcommittee Meeting. CPIA Publ. 593, II. 1992. P. 313–327.
72. **Parr T., Hanson-Parr D.** ADN diffusion flame structure at elevated pressure // 30th JANNAF Combustion Subcommittee Meeting. CPIA Publ. 606, II. 1993. P. 1–13.
73. **Parr T. P., Hanson-Parr D. M.** Solid propellant diffusion flame structure // 26th Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh: The Combustion Inst., 1996. P. 1981–1987.
74. **Yang D., Song H., Zhao F., et al.** Theoretical calculation of burning rate characteristics of ADN and its mixtures // *J. Propul. Technol.* (in Chinese). 1998. V. 19. P. 87–91.
75. **Yang D., Song H., Zhao F., Li S.** Burning-rate prediction of double-base plateau propellants // *Solid Propellant Chemistry, Combustion, and Motor Interior Ballistics* / V. Yang, T. B. Brill, W.-Z. Ren (Eds). (Progress in Astronautics and Aeronautics; V. 185). 2000. P. 533–548.
76. **Kubota N.** Survey of rocket propellants and their combustion characteristics // *Fundamentals of Solid-Propellant Combustion* / K. K. Kuo, M. Summerfield (Eds). (Progress in Astronautics and Aeronautics; V. 90). 1984. P. 1–52.
77. **Bizot A., Beckstead M. W.** A model for double base propellant combustion // 22nd Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh: The Combustion Inst., 1988. P. 1827–1834.
78. **Hanson-Parr D., Parr T.** RDX laser assisted flame structure // 31st JANNAF Combustion Subcommittee Meeting, CPIA Publ. 620, II. 1994. P. 407–423.
79. **Liau Y.-C., Yang V.** On the existence of the dark-zone temperature plateau in RDX monopropellant combustion // *AIAA Paper N 97-0589.* 1997. P. 1–12.

80. **Rosser W. A. Jr., Wise H.** Gas-phase oxidation of ammonia by nitrogen dioxide // *J. Chem. Phys.* 1956. V. 25. P. 1078–1079.
81. **Falk F., Pease R. N.** An initial report on the stoichiometry and kinetics of the gas phase reaction of nitrogen dioxide and ammonia // *J. Amer. Chem. Soc.* 1954. V. 76. P. 4746–4747.
82. **Bedford G., Thomas J. H.** Reaction between ammonia and nitrogen dioxide // *JCS Faraday Trans. I* 1972. V. 68. P. 2163–2170.
83. **Thaxton A. G., Hsu C.-C., Lin M. C.** Rate constant for the  $\text{NH}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NH}_2 + \text{HONO}$  reaction: Comparison of kinetically modeled and predicted results // *Intern. J. Chem. Kinet.* 1997. V. 29. P. 245–251.
84. **Park J., Lin M. C.** Mass-spectrometric determination of product branching probabilities for the  $\text{NH}_2 + \text{NO}_2$  reaction at temperatures between 300 and 990 K // *Intern. J. Chem. Kinet.* 1996. V. 28. P. 879–883.
85. **Park J., Lin M. C.** Laser-initiated NO reduction by  $\text{NH}_3$ : Total rate constant and product branching ratio measurements for the  $\text{NH}_2 + \text{NO}$  reaction // *J. Phys. Chem. A* 1997. V. 101. P. 5–13.
86. **Park J., Lin M. C.** A mass spectrometric study of the  $\text{NH}_2 + \text{NO}_2$  reaction // *J. Phys. Chem. A* 1997. V. 101. P. 2643–2647.
87. **Park J., Lin M. C.** Direct determination of product branching for the  $\text{NH}_2 + \text{NO}$  reaction at temperatures between 302 and 1 060 K // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. P. 3317–3319.
88. **Mebel A. M., Lin M. C.** Reactions of NO with nitrogen hydrides // *Intern. Rev. in Phys. Chem.* 1997. V. 16. P. 249–266.
89. **Glarborg P., Dam-Johansen, Miller J. A., et al.** Modeling the thermal DENOX process in flow reactors. Surface effects and nitrous oxide formation // *Intern. J. Chem. Kinet.* 1994. V. 26. P. 421–436.

*Поступила в редакцию 12/V 2005 г.*

---