

DOI:10.14077/j.issn.1007-7812.2015.02.018

含 ADN 推进剂的能量特性及综合性能

张 伟, 谢五喜, 樊学忠, 刘芳莉, 庞维强, 刘小刚, 姬月萍

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘 要:为研究含二硝酰胺铵(ADN)推进剂的能量、安全、贮存及燃烧性能,根据最小自由能原理计算了含 ADN 推进剂的能量特性参数,采用密闭爆发器及靶线法测试其爆热及燃速,并对其吸湿性及感度进行了研究。结果表明,含 ADN/Al/HMX、ADN/Al/CL-20、ADN/AlH₃/HMX 和 ADN/AlH₃/CL-20 推进剂的标准理论比冲分别为 2675~2685、2677~2686、2801~2810 和 2803~2812 N·s·kg⁻¹,采用硝酸酯增塑的惰性聚醚黏合剂体系可制备出固化正常、结构致密的含 ADN 推进剂。随着推进剂配方中 ADN 含量的增加,推进剂的爆热、吸湿性、燃速和压强指数增大,摩擦感度和撞击冲击提高,密度略有降低。

关键词:物理化学;固体推进剂;二硝酰胺铵;ADN;能量计算;燃烧性能

中图分类号:TJ55; V512

文献标志码:A

文章编号:1007-7812(2015)02-0081-05

Energetic Characteristics and Comprehensive Properties of Propellants Containing ADN

ZHANG Wei, XIE Wu-xi, FAN Xue-zhong, LIU Fang-li, PANG Wei-qiang, LIU Xiao-gang, JI Yue-ping
(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: In order to study the energy, safety, storage and combustion performances of propellants containing ammonium dinitramide (ADN), the energy characteristic parameters were calculated based on the minimum free energy mechanism. The heat of detonation and burning rate were tested by closed bomb test and target line method, and the moisture absorption and sensitivity were studied. The results show that the standard theory specific impulses of propellants containing ADN/Al/HMX, ADN/Al/CL-20, ADN/AlH₃/HMX and ADN/AlH₃/CL-20 are in the range of 2675–2685, 2677–2686, 2801–2810 and 2803–2812 N·s·kg⁻¹, respectively. ADN propellant with normal curing and compact structure can be prepared using the inert polyether binder system plasticized by nitrate ester. With increasing the content of ADN in the propellant formulation, the heat of detonation, moisture absorption, burning rate and pressure exponent of the propellant increase, the friction and impact sensitivities of the propellant increase and the density decreases slightly.

Key words: physical chemistry; solid propellant; ammonium dinitramide; ADN; energy calculation; combustion performance

引 言

二硝酰胺铵(ADN)是一种新型氧化剂,具有能量高、成气量大、燃气清洁、毒性小、环境友好等特点,能够大幅提高推进剂的能量,降低特征信号,显著提高导弹的远程打击能力。由于 ADN 具有强吸湿性,且与多种推进剂组分的相容性差^[1-3],导致推进剂固化异常,缺陷多,许多国家开展了含 ADN 推进剂配方体系研究,俄罗斯已将 ADN 应用于洲际战略导弹,美国、德国、瑞典和加拿大等^[1,4-6]分别研

究了含 ADN 的多种高能和低特征信号固体推进剂,但仍处于推进剂配方性能研究阶段。国内也开展了 ADN 在石蜡等体系^[7]中的应用研究,研究了 ADN 与催化剂、固化剂等简单体系的催化效应^[7-8],认为 Fe 和 Cu 类催化剂对 ADN 热分解起催化作用,铵和 Ca 类催化剂对 ADN 分解起抑制作用,有机金属化合物可以提高 ADN 单元推进剂的燃速,降低 ADN 的热分解活化能。

本研究在 ADN 与推进剂组分相容性研究的基础上,系统计算了 ADN 对推进剂能量特性的影响,

收稿日期:2014-05-06; 修回日期:2015-01-22

基金项目:总装高能毁伤科研专项

作者简介:张伟(1979—),男,博士,高级工程师,研究方向为固体推进剂配方与性能。

制备并表征了含 ADN 推进剂的基本性能,为该类推进剂的配方设计和安全使用提供参考。

1 实 验

1.1 样品制备

含 ADN 推进剂采用配浆浇铸工艺制备:将各组分按照配方加入 HKV-II 型(德国)立式捏合机中真空捏合,浇铸、固化成型,得到固体推进剂样品。

1.2 能量特性计算

根据最小自由能原理,采用俄罗斯 REAL for windows 系统计算该类推进剂的能量特性参数(I_{sp} 和 C^* 等)。

1.3 性能测试

推进剂密度采用排水法测量;爆热采用密闭爆发器测量;吸湿性采用恒温恒湿法测量;在 25℃ 相对湿度 50% 条件下贮存 7 d 称量样品质量变化,计算其吸湿性;撞击感度用 50% 爆炸率的特性落高

(H_{50})表示,2 kg 落锤;摩擦感度用爆炸概率百分数(p)表示,表压 2.45 MPa,摆角 66°;燃速采用靶线法测量:将推进剂药条置于氮气充压燃烧室中,在预先设定的温度和压力下点火,测试推进剂的燃速;火焰结构采用透明四视窗燃烧室,在氮气充压条件下点火,通过高速摄像系统得到推进剂燃烧火焰结构。

2 结果与讨论

2.1 含 ADN 推进剂的能量特性计算

采用最小自由能法计算了 ADN 与典型固体填料(AP、HMX、CL-20、Al、AlH₃)配合使用对推进剂能量特性的影响。设定推进剂的固含量(75%)不变,金属燃料(Al/AlH₃)、氧化剂(ADN/AP)和高能炸药(HMX/CL-20)在相应的范围内调节,推进剂理论比冲计算结果见图 1,对应高能推进剂的能量水平及固体填料含量见表 1。

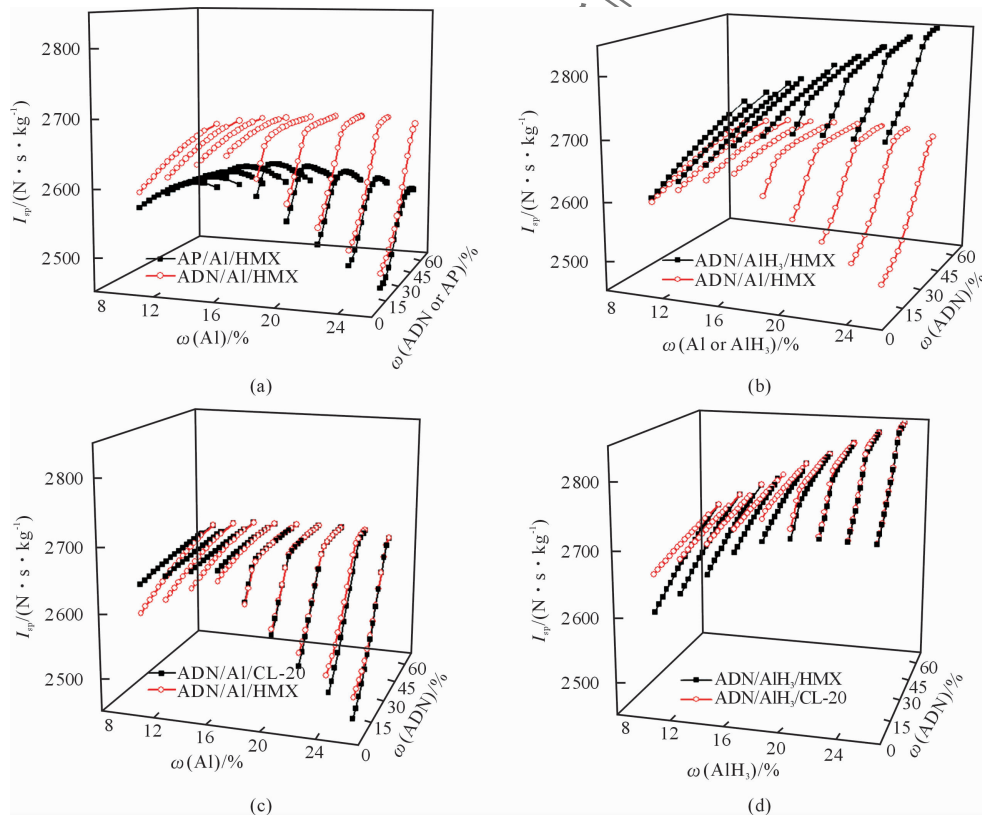


图 1 含不同固体填料的 ADN 推进剂的能量特性

Fig. 1 Energy characteristics of propellants containing ADN with various solid fillers

由图 1 和表 1 可知,ADN/Al/HMX 推进剂的最高标准理论比冲高于 AP/Al/HMX 推进剂(NEPE)的值,ADN/AlH₃/HMX 推进剂的标准理论比冲明显高于 ADN/Al/HMX 推进剂的值,这主要是由于 ADN 的生成焓(-1209 kJ/kg)高于

AP(-2519 kJ/kg)^[9],采用 ADN 替代 AP 后,推进剂的内能提高,比冲相应提高;用 AlH₃ 替代 Al 后,推进剂的小分子燃烧产物明显提高,燃气平均分子质量降低(由 26.7 g/mol 降至 20.1 g/mol),比冲相应提高;另一方面,ADN/Al/HMX 推进剂与 ADN/

Al/CL-20 推进剂的最大标准理论比冲相当, ADN/AlH₃/HMX 推进剂与 ADN/AlH₃/CL-20 推进剂的最大标准理论比冲相当, 这是由于推进剂比冲与燃温平方根成正比, 与燃气平均分子质量平方

根成反比, CL-20 替代 HMX 使推进剂的燃温和燃气平均分子质量提高幅度相当, 因此推进剂的比冲增幅不大, 图 1(c) 和 (d) 中高能区域的数据十分接近。

表 1 含 ADN 高能推进剂的能量特性及固体填料含量

Table 1 Energy characteristics of propellants containing ADN and the contents of corresponding solid fillers

序号	推进剂	$w/\%$					$I_{sp}/$ ($N \cdot s \cdot kg^{-1}$)	$C^* /$ ($m \cdot s^{-1}$)
		ADN	AP	HMX	CL-20	Al AlH ₃		
1	AP/Al/HMX		16~31	26~41		18~20	2620~2630	1603~1610
2	ADN/Al/HMX	22~57		0~35		18~24	2675~2685	1631~1641
3	ADN/AlH ₃ /HMX	50~53		0~5		20~22	2801~2810	1719~1734
4	ADN/Al/CL-20	22~57			0~32	18~24	2677~2686	1632~1643
5	ADN/AlH ₃ /CL-20	50~53			0~5	20~22	2803~2812	1720~1736

根据表 1 中 ADN/Al/HMX 推进剂的能量特性和配方, 综合考虑制备工艺和安全性能等要求, 在高性能 NEPE 推进剂中逐步用 ADN 替代 AP, 计算

和测试了含 ADN 推进剂的理论比冲、密度和爆热, 结果见表 2, 样品的固化形貌见图 2。

表 2 含 ADN 推进剂的配方和能量特性

Table 2 Formulations and energy characteristics of the propellants containing ADN

样品代号	$w/\%$					$I_{sp}/$ ($N \cdot s \cdot kg^{-1}$)	$Q_v /$ ($J \cdot g^{-1}$)	$\rho /$ ($g \cdot cm^{-3}$)
	黏合剂	ADN	AP	Al HMX				
A-0	25.0	0	22.0	18.0	35.0	2630	6020	1.79
A-5	25.0	5.0	17.0	18.0	35.0	2640	6024	1.77
A-22	25.0	22.0	0.0	18.0	35.0	2673	6410	1.75

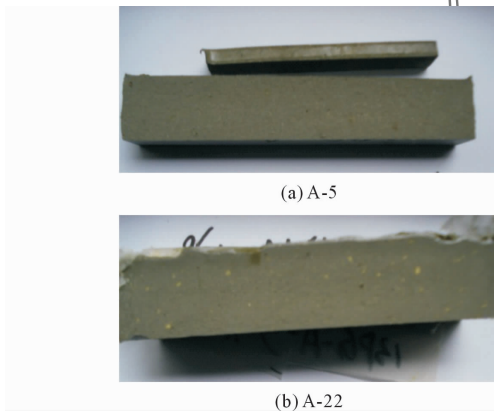


图 2 含 ADN 推进剂的固化形貌

Fig. 2 Appearance of cured propellant containing ADN

由图 2 和表 2 可知, 制备的含 ADN 推进剂样品表面干燥光洁, 内部致密, 无明显缺陷异常, 因此, ADN 适用于硝酸酯增塑的惰性聚醚黏合剂体系, 且随着 ADN 含量的增加, 推进剂的标准理论比冲和爆热相应提高, 这与图 1(a) 中 ADN 对推进剂理论比冲的影响规律一致; 同时随着 ADN 含量的增加, 推进剂的密度略有降低, 这由 ADN 的密度 ($1.82 g/cm^3$) 略小于 AP ($1.90 g/cm^3$) 引起。

2.2 ADN 对推进剂吸湿性的影响

测试了 3 个推进剂样品在 25℃、相对湿度 50%、贮存 7d 条件下的质量变化, 计算含 ADN 推

进剂样品的吸湿性, 结果见图 3。

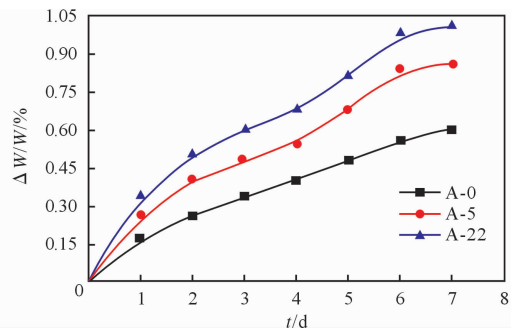


图 3 含 ADN 推进剂的吸湿性

Fig. 3 Moisture absorption of the propellants containing ADN

由图 3 可知, 3 个样品在 25℃、相对湿度 50% 条件下贮存时其质量逐渐增加, 含 ADN 推进剂 (A-5 和 A-22) 的质量增量明显高于含 AP 推进剂 (A-0)。因此, 随 ADN 含量的增加, 推进剂的吸湿性相应增强, 其中 A-0、A-5 和 A-22 样品在测试条件下贮存 7d 后的增重率分别为 0.58%、0.82% 和 0.96%。这主要是由于 ADN 具有强吸湿性, 与含 AP 的推进剂相比, 含 ADN 的推进剂对环境温湿度更加敏感, 因此需要适宜的使用条件以保障推进剂的稳定贮存。

2.3 ADN 对推进剂机械感度的影响

含 ADN 推进剂样品的摩擦感度和撞击感度测试结果见表 3。

表 3 含 ADN 推进剂的机械感度

Table 3 Mechanical sensitivities of the propellants containing ADN

样品代号	H_{50}/cm	$P/\%$
ADN	24.0 ^[9]	72 ^[9]
AP	0 ^[10]	0 ^[10]
A-0	27.3	90
A-5	20.5	93
A-22	17.4	98

由表 3 可知,当 ADN 质量分数由 0 增加到 22%,推进剂的特性落高(H_{50})由 27.3 cm 降至 17.4 cm,摩擦感度由 90%提高到 98%,这主要是由于 ADN 的感度明显高于 AP,用 ADN 替代 AP 不仅能提高推进剂能量,同时也提高了其机械感度,这与推进剂能量提高、安全性降低的规律一致。

2.4 ADN 对推进剂燃烧性能的影响

含 ADN 推进剂的燃烧性能测试结果见表 4。

表 4 含 ADN 推进剂的燃烧性能

Table 4 Combustion performances of the propellants containing ADN

样品代号	$u/(\text{mm} \cdot \text{s}^{-1})$				
	1 MPa	4 MPa	7 MPa	10 MPa	γ
A-0	1.12	3.37	5.08	6.68	0.78
A-5	1.19	3.77	5.98	8.06	0.83
A-22	1.34	5.25	8.58	12.90	0.97

由表 4 可知,随 ADN 含量的增加,在 1~10 MPa 范围内推进剂的燃速提高,ADN 质量分数为 22%时,在 1、7 和 10 MPa 下推进剂的燃速分别比空白推进剂的燃速提高 19.6%、68.9% 和 93.1%,压强指数由 0.78 提高到 0.97。这可能是由于 ADN 的能量较高,且其分解活化能(109~157 kJ/mol)明显低于 AP(357.2 kJ/mol)^[2],因此与 AP 相比,ADN 有更强的反应活性,推进剂在较低温度下即可发生分解,产生多种活性自由基(HN(NO₂)₂)和强氧化性中间产物(NO₂ 或 HNO₃),加速凝聚相的反应速率,提高了燃速和压强指数。

为了研究 ADN 含量对推进剂燃烧行为的影响,测试了 3 种样品在 1 MPa 下的燃烧火焰结构,结果见图 4。

由图 4 可知,当 ADN 的质量分数为 22%时 A-22 样品的燃面上存在大量明亮熔融颗粒物,火焰区可以看到金属颗粒飞离燃面后发生燃烧形成的明亮轨迹;随着 ADN 含量的降低,燃面附近形成的

熔融颗粒物相应减少,火焰区的金属颗粒物燃烧产生的明亮火焰也相应降低,这表明含 ADN 推进剂燃烧时在燃面和火焰区各活性组分(ADN、NG、Al 和 HMX 等)被加热熔融分解,发生剧烈的氧化反应,集中释放热量使得推进剂火焰的亮度和强度明显提高,同时也提高了推进剂的燃速,这与燃速测试结果一致。

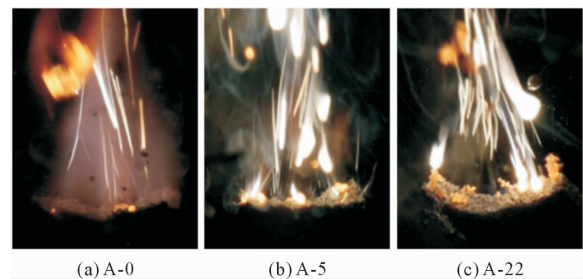


图 4 不同 ADN 含量推进剂的火焰结构

Fig. 4 Combustion flame of the propellants with different contents of ADN

3 结 论

(1) ADN/Al/HMX、ADN/Al/CL-20、ADN/AlH₃/HMX 和 ADN/AlH₃/CL-20 高能推进剂的标准理论比冲分别为 2675~2685、2677~2686、2801~2810 和 2803~2812 N·s·kg⁻¹,采用硝酸酯增塑的惰性聚醚黏合剂体系可制备出固化正常、结构致密的 ADN 推进剂。

(2)随着 ADN 含量的增加,推进剂的爆热、燃速和压强指数增大,吸湿性增强,机械感度提高,密度略有降低。

参考文献:

- [1] Menke K, Heintz T, Schweikert W, et al. Formulation and properties of ADN/GAP propellants[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2009, 34:218-230.
- [2] 刘子如. 含能材料热分析 [M]. 北京:国防工业出版社, 2008:22.
- [3] 张腊莹,刘子如,衡淑云,等. ADN 与硝酸氧化剂的相互作用[J]. 固体火箭技术, 2007, 30(6):518-520. ZHANG La-ying, LIU Zi-ru, HENG Shu-yun, et al. Interaction of ADN with nitrate oxidizer[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2007, 30(6):518-520.
- [4] 张志忠,姬月萍,王伯周,等. 二硝酰胺铵在火炸药中的应用[J]. 火炸药学报, 2004, 27(3):36-40. ZHANG Zhi-zhong, JI Yue-ping, WANG Bo-zhou, et al. Application of ammonium dinitramide in propellants and explosives[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2004, 27(3):36-40.

- [5] 黄洪勇. 高能氧化剂二硝酰胺铵研究进展[J]. 上海航天, 2005, (4): 31-35.
HUANG Hong-yong. Study progress of ammonium dinitramide[J]. Aerospace Shanghai, 2005, (4): 31-35.
- [6] 王文俊. 国外高能推进剂研究的最新进展[J]. 火箭推进, 2003, 29(2): 38-43
WANG Wen-jun. Progress of high energy propellant [J]. Journal of Rocket Propulsion, 2003, 29(2): 38-43.
- [7] 翟进贤, 杨荣杰, 李晓东. 二硝酰胺铵的燃烧和热分解[J]. 火炸药学报, 2005, 28(3): 83-86.
ZHAI Jin-xian, YANG Rong-jie, LI Xiao-dong. Combustion and thermal decomposition of ammonium dinitramide[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2005, 28(3): 83-86.
- [8] 万代红, 府勤, 黄洪勇, 等. 燃速催化剂对 ADN 的热分解作用[J]. 火炸药学报, 2006, 29(2): 72-75.
WAN Dai-hong, FU Qin, HUANG Hong-yong, et al. The effects of combustion catalyst on the thermal decomposition of ADN[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellant, 2006, 29(2): 72-75.
- [9] 田德余, 赵凤起, 刘剑洪. 含能材料及相关物手册[M]. 北京: 国防工业出版社, 2011: 70-71.
TIAN De-yu, ZHAO Feng-qi, LIU Jian-hong. Handbook of energetic materials and the related compounds [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2011: 70-71.
- [10] 王彩玲, 赵省向. 不同粒度 AP 的机械感度[J]. 火炸药学报, 2006, 29(6): 27-29.
WANG Cai-ling, ZHAO Sheng-xiang. Mechanical sensitivity of AP with different particle size [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2006, 29(6): 27-29.

中国化学会第七届全国化学推进剂学术会议 第一轮通知

第七届全国化学推进剂学术会议(7NCCP)由第二炮兵工程大学、第二炮兵推进剂分析中心负责承办, 会议主题包括: 高能、高效、安全、环保。会议内容涉及液体推进剂、固体推进剂和化学推进技术等, 涵盖化学推进剂研究及相关新技术应用与最新发展动态。

本届会议将邀请中国工程院院士及在化学推进剂领域做出重要贡献的著名学者和专家, 共同交流我国化学推进领域近年来的研究成果, 探讨未来化学推进剂的发展前景, 必将对进一步深化化学推进剂基础理论研究、推动关键技术突破、促进研发和应用、增进交流与合作起到重要作用。会议拟定于 2015 年 10 月中旬在西安举行。

征文范围:

- (1) 化学推进剂研究进展与发展前景;
- (2) 化学推进剂研制, 包括绿色化学推进剂、凝胶/膏体推进剂、低温推进剂、高能/吸热型/高密度碳氢燃料、氟胺类推进剂、高氮材料、高能富燃料推进剂、高能量密度物质等;
- (3) 化学推进剂质量分析、性能检测及生产、储运、加注技术等;
- (4) 火箭发动机推进技术、催化剂技术、理论计算及分析评价等;
- (5) 废弃化学推进剂的处理与再利用技术;
- (6) 化学推进剂管理使用安全、环境污染控制理论与技术等。

征文要求:

(1) 论文观点明确, 内容详实, 文字精练、流畅, 图表清晰, 具有创新性和学术性, 未在国内外公开刊物和全国性学术会议上发表过;

(2) 文责自负, 论文应不涉密, 如涉密应脱密处理并附相关证明;

(3) 论文通过电子邮件或光盘邮寄投稿, 投稿时请注明稿件主题与投稿类别、投稿人姓名及详细联系方式。
稿件主题: a. 液体推进剂; b. 固体推进剂; c. 安全防护及其他。

投稿类别: a. 综述; b. 研究报告; c. 研究简报; d. 实验技术。

(4) 征文截止时间: 2015 年 6 月 30 日。

投稿邮箱: 7nccp@sina.com

邮寄地址: 西安市灞桥区同心路 2 号 3603 分队 邮编: 710025

联系人: 崔 虎: 029-84741230 13572887662; 吕晓猛: 029-84744976 13709111690