兵器装备工程学报
Journal of Ordnance Equipment Engineering
ISSN 2096-2304
CN50-1213/TJ
主管单位：中国兵器装备集团有限公司
主办单位：重庆市兵工学会
重庆理工大学

含能离子盐溶液体系冰点测定方法研究

马智勇， 丛伟民， 高健， 张万生， 王晓东， 张涛， 朱少敏， 陈君

引用本文:
马智勇, 丛伟民, 高健, 等. 含能离子盐溶液体系冰点测定方法研究[J]. 兵器装备工程学报, 2021, 42(2): 222–228.

您可能感兴趣的其他文章

1. HTPE推进剂的能量性能研究

引用本文: 付小龙, 蔚红建, 张崇民, 等. HTPE推进剂的能量性能研究[J]. 兵器装备工程学报, 2020, 41(11): 23–28.

2. 冲击波超压值粗大误差处理

引用本文: 熊振宇, 崔春生, 裴东兴. 冲击波超压值粗大误差处理[J]. 兵器装备工程学报, 2021, 42(2): 94–97.

3. NC/DIANP/HATO发射药的制备及性能研究

引用本文: 石先锐, 贾永杰, 胡睿, 等. NC/DIANP/HATO发射药的制备及性能研究[J]. 兵器装备工程学报, 2021, 42(2): 199–204.

4. 长寿命放射性惰性气体同位素检测方法研究进展

引用本文: 游翔宇, 王明东, 董洪松, 等. 长寿命放射性惰性气体同位素检测方法研究进展[J]. 兵器装备工程学报, 2020, 41(11): 15–22.

5. 一种基于多弹协同定位的机动目标估计算法

引用本文: 何金刚, 高刚. 一种基于多弹协同定位的机动目标估计算法[J]. 兵器装备工程学报, 2021, 42(2): 47–51.

【化学工程与材料科学】　　doi：10.11809/bqzbgcxb2021.02.042

含能离子盐溶液体系冰点测定方法研究

马智勇[1,2]，丛伟民[2]，高　健[2]，张万生[2]，王晓东[2]，张　涛[3]，朱少敏[1]，陈　君[3]

（1. 大连交通大学 环境与化学工程学院，辽宁 大连　116028；
2. 中国科学院大连化学物理研究所，中国科学院航天催化材料重点实验室，辽宁 大连　116023；
3. 北京控制工程研究所，北京　100080）

摘要：介绍了多种冰点测量法，包括手动法、自动相转移法与差示扫描量热法，并考察了这几种方法应用于离子盐溶液推进剂体系冰点测试的适用性。这些原本应用于航空燃料体系的冰点测量法在被直接应用于含能有机离子盐溶液体系的冰点测量时都无法完全适用，这是由于离子盐溶液体系相对受过冷现象与沉淀溶解平衡的影响更为严重的缘故。为克服这些缺陷，就需要在降温过程中打破其过冷的介稳状态，或在升温过程中令溶质分布均匀以促进其溶解。采用惰性晶体诱导法，通过在测试样品中加入惰性晶体石英砂，成功地获取了高浓度状态下的 HAN－水体系冰点数据，测试结果重复性与复现性符合测试需求。惰性晶体诱导法能够有效地获取含能离子盐溶液体系的冰点数据，以该方法为基础，能够进一步研发更便捷、精确度更高的冰点测量法，辅助我国新型绿色推进剂的研制。

关键词：含能有机离子盐溶液；绿色推进剂；冰点；自动相转移法；差示扫描量热法

本文引用格式：马智勇，丛伟民，高健，等. 含能离子盐溶液体系冰点测定方法研究[J]. 兵器装备工程学报，2021，42(02)：222－228.

Citation format：MA Zhiyong，CONG Weimin，GAO Jian，et al. Research on Freezing Point Measurement Method of Hydroxylammonium Nitrate-Water System[J]. Journal of Ordnance Equipment Engineering，2021，42(02)：222－228.

中图分类号：TJ55　　**文献标识码：**A　　**文章编号：**2096－2304(2021)02－0222－07

Research on Freezing Point Measurement Method of Hydroxylammonium Nitrate-Water System

MA Zhiyong[1,2]，CONG Weimin[2]，GAO Jian[2]，ZHANG Wansheng[2]，WANG Xiaodong[2]，ZHANG Tao[3]，ZHU Shaomin[1]，CHEN Jun[3]

（1. College of Environmental and Chemical Engineering，Dalian Jiaotong University，Dalian 116028，China；
2. CAS Key Laboratory of Science on Applied Catalysis，Dalian Institute of Chemical Physics，Chinese Academy of Sciences，Dalian 116023，China；3. Beijing Institute of Control Engineering，Beijing 100080，China）

Abstract： This article introduced several kinds of freezing point measurement methods，including manual method，automatic phase transfer method and differential scanning calorimetry method. However，these freezing point measurement methods that were originally applied to aviation fuel systems，and cannot be directly applied to energetic organic ion salt solution system because of the effects of serious over-cold phenomenon and precipitation dissolution balance. In order to avoid these defects，it is necessary to break its overcooled metastable state during the cooling process，or to make the solute distribution even during

收稿日期：2020－04－17；**修回日期：**2020－06－08
基金项目：大连市科技创新基金项目(2019J11CY010)
作者简介：马智勇(1994—)，男，硕士研究生，主要从事含能离子液体材料研究，E-mail：zyma@dicp.ac.cn。
通信作者：张万生(1975—)，男，工学博士，研究员，主要从事化学推进研究，E-mail：wszhang@dicp.ac.cn；
陈君(1977—)，男，工学博士，研究员，主要从事宇航动力研究，E-mail：sportcj@163.com。

the heating process to promote its dissolution. Using inert crystal induction method, by adding inert crystal quartz sand to the test sample, the freezing point data of the HAN-water system at high concentration was successfully obtained, the repeatability and reproducibility of the test results meet the test requirements. The inert crystal induction method can effectively obtain the freezing point data of the energetic ion salt solution system. It can develop a more convenient and more accurate freezing point measurement method to assist the development of new green propellants.

Key words: organic ion salt solution system; green propellant; freezing point; automatic phase transfer; DSC

液体单组元推进技术是卫星姿态与轨道控制调整的核心技术,具有工作系统简单、体积小、可靠性高、适应性好等优点。20 世纪 60 年代以来,肼一直是航天应用中占主导地位的标准单组元液体推进剂,但肼比冲低、冰点高、毒性大,且易燃易爆,需要昂贵的地面支持和保障系统。因此,研制开发可替代肼的无毒、无污染、高性能的单组元绿色推进技术已成为空天动力发展的迫切需求,国内外学者竞相开展绿色推进剂技术研究[1-2]。截至目前,研究较为充分的绿色推进剂主要候选材料包括二硝酰胺铵(ammonium dinitramide, ADN)[3]、硝酸羟胺(hydroxylammonium nitrate, HAN)[4]等。而以上候选材料均为含能有机离子盐。由于其易溶于水的特性,实际应用中常使用其水溶液体系。

由于推进剂体系常常应用于温差较大的环境条件下,因此,保证体系能够在苛刻温度条件下保持均一液态是必要的。为把握体系物理性能,了解其状态如何随温度或浓度等变量的改变而发生变化,通过实验绘制体系相图是常用方式之一。在相图之中,液相线的确认具有重要意义,它代表着特定浓度体系由均一液相转变为固液相平衡状态的分界线,而通常情况下,当体系转变为固液相平衡状态时,该体系已经无法正常使用。

对特定质量分数配比的推进剂体系而言,其液相线所对应的温度即为通常意义的冰点。如何正确地测量体系冰点温度,是获取体系相图液相线数据的重点与难点所在。但目前已有的冰点测定的相关文献与标准主要针对航空喷气燃料,其组成主要为不同馏分的烃类化合物,与属于离子化合物的含能离子盐溶液体系相差较大,其冰点测试方法不完全适用于含能离子盐溶液体系。

本文以 HAN - 水溶液体系为例,详细介绍了各冰点测定方法,通过对其结果进行比对,分析了各方法的优劣之处,并对其进行了优化。实验中采用的 HAN 为实验室自制,溶剂为符合实验室标准的超纯水。该体系目前已有文献对其冰点进行测定[5],以下将以该文献数据作为对照进行分析。由于绿色推进剂是由氧化剂、燃料、溶剂、助剂等多种组分构成的复杂体系,其冰点测定存在相当困难,综合考虑实际应用需求,参照航空喷气燃料冰点测定国家标准 GB/T 2430—2008,我们认为重复性 r 不大于 1.5 ℃、再现性 R 不大于 2.5 ℃时测试结果可靠。

1 手动法

手动法参照目前测定喷气燃料冰点的国家标准 GB/T 2430—2008[6],等效于 ASTM D2386—06 与 IP—16,根据喷气燃料冰点的定义设计。仪器结构如图 1 所示。

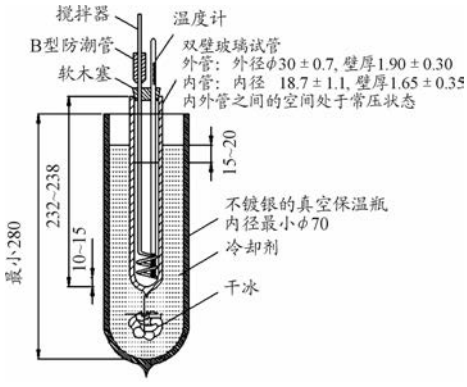


图 1 GB/T 2430—2008 冰点仪结构示意图

将待测试样装入双壁玻璃试管,用带有搅拌器、温度计和压帽(防潮管)的紧塞玻璃试管口。其中温度计感温泡应位于双壁玻璃试管中心,并与双壁玻璃试管底部保持 10 ~ 15 mm 的距离。将试管浸入冷却剂,测试过程中维持试样液面低于冷却剂液面 15 ~ 20 mm,在测量过程中不断搅拌待测试样。搅拌过程中,搅拌器下端铜圈不应触碰双壁玻璃试管底部,也不应高于试样液面。

由于航空喷气燃料的冰点测定过程中出现过冷现象,使结晶点往往比冰点低 3 ℃左右,因此标准将航空燃料经冷却形成固态烃类结晶后升温,结晶消失的最低温度定义为航空燃料的冰点。但对离子盐溶液体系而言,由于溶质在接近饱和的体系中溶解速度极慢,测试所得冰点温度将高于理论值,因此此处记录在降温过程中体系中有结晶产生的温度,并将该温度认定为该体系的冰点。其他操作细节与 GB/T 2430—2008 一致。该法测量结果最高可精确至 0.5 ℃,标准认定重复性 r 不大于 1.5 ℃、再现性 R 不大于 2.5 ℃时测试结果可靠。

对照冰点数据[5]采用的测量方法与该方法相似,其采用液氮作为冷源,通过无应变铂电阻温度计与高精度电阻记录仪组合检测实时温度,记录时间 - 温度冷却曲线,通过外推

时间－温度曲线获得凝固点温度数据，并与升温过程的时间－温度曲线数据进行印证。但在实验过程中发现，采用这种方法在降温过程中会产生多处可读取的温度点，需进行甄别验证，同时数据重复性较差。我们推测，这是由于采用液氮为冷源，样品降温速率极快且不可控，受偶然因素影响较为严重的缘故。文献冰点数据应是经多次实验后比对验证获得，其数值虽可靠，但过程费时费力，需大量实验与数据分析，难以应用于工程环境下的推进剂冰点测量。

图2为HAN－水体系使用手动法测定所得的冰点数据，原始数据记录于表1。

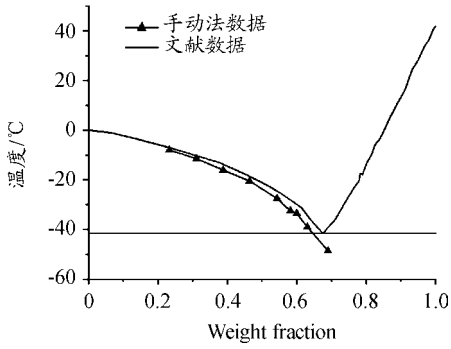


图2 手动法测得的HAN体系冰点数据曲线

表1 手动法测量HAN－水体系冰点原始数据

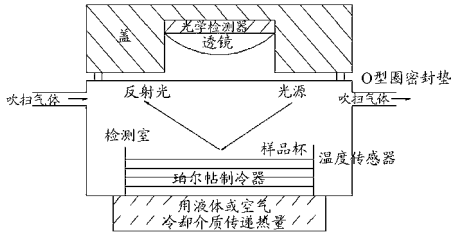
ω_{HAN}	温度/℃	ω_{HAN}	温度/℃
0.233	－8.0	0.582	－32.5
0.311	－11.5	0.600	－33.5
0.388	－16.0	0.630	－39.0
0.464	－20.5	0.690	－48.5
0.543	－27.5	0.774	无可见冰点

将其与文献数据对比可以看出，随着浓度逐渐升高，手动法所测得的冰点温度逐渐偏离文献值。浓度越高，体系受过冷现象影响越严重。而当体系处于更高浓度状态时，随着温度的降低，粘度大幅度升高，此时体系内部无固相出现，不存在可供读取的冰点数据。

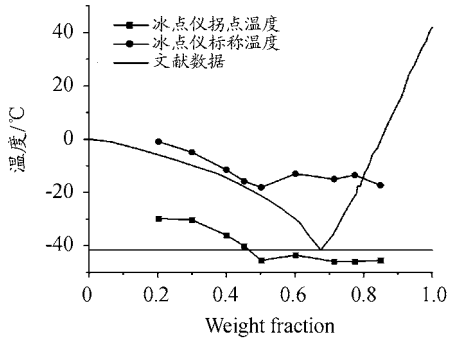
对溶质质量分数大于共晶组成的高浓度盐溶液，一般而言，当温度下降至液相点温度后，随着温度继续下降，体系将逐渐析出溶质，直到体系液相组成与共晶组成一致，体系转化为固态。但对于HAN体系，当HAN质量分数大于等于共晶组成时（$\omega_{HAN}=0.676$），由于离子与水分子结合更为紧密，导致了HAN难以从溶液中形成晶体析出。而当HAN质量分数小于共晶组成时，尽管随着温度下降，水分子可以正常地转变为晶体并从液相中析出，但浓度越高，离子含量越高，与水分子的紧密结合也将对水分子的析出造成影响，导致体系测定得到的冰点温度逐渐与理论冰点温度产生偏差。

2 自动相转移法

自动相转移法为我国石油化工行业标准SH/T 0770—2005[7]所记述的方法，等效于美标ASTM D5972—05与英标IP435。其测定需要专有仪器进行，仪器结构如图3(a)所示。实验所采用的自动相转移法冰点仪为加拿大Phase公司所制造的PFA 70Xi型冰点凝点分析仪。



(a) SH/T 0770-2005冰点仪结构示意图



(b) 自动相转移法测得的HAN体系冰点数据曲线

图3 自动相转移法测量HAN体系冰点

当样品为均一液相时，由光源发出的激光将直射至样品池底部的高度抛光金属上并被反射，不会被位于样品池正上方的光学阵列检测器接收检出。但当样品温度降低至有结晶颗粒生成时，激光将照射至生成的结晶颗粒表面并形成漫反射，其中向上的反射光经透镜聚焦后被检测器接收。检测器接收到信号后，仪器停止制冷转为加热状态，使样品温度回升；当接收器信号回到原始状态时，即意味着反射光消失，也就是结晶颗粒的消失，仪器将此时样品的温度认定为体系冰点。出于与手动法相同的因素，此处另行统计仪器所检出的光信号强度瞬间提升的温度点，即体系内开始有固相出现的温度值。该法测量结果最高可精确至0.1 ℃，标准认定重复性r不大于0.69 ℃、再现性R不大于1.30 ℃时测试结果可靠。

测试结果数据如图3(b)所示，原始数据记录于表2。由于过冷现象，体系的固相出现温度与文献值产生了近30 ℃的差距，体系的完全熔化温度与文献值差距较小，但仍有5 ℃左右，且高浓度状态下冰点测量值呈现出与文献值完全不符的趋势。可以认为自动相转移法完全不适用于离子盐溶液体系的冰点测定。同时由于离子的水解电离，离子盐溶液体系往往具有相对较强的酸碱性，对光学系统有较强的腐

蚀性,因此自动相转移法也难以应用于离子盐溶液体系的冰点测量。

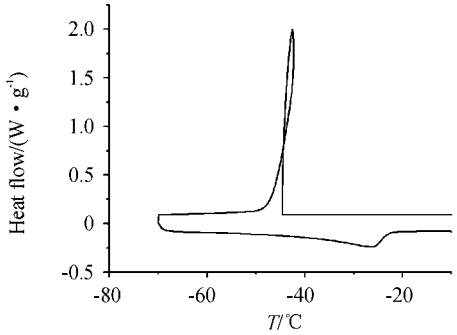
表 2 自动相转移法测量 HAN - 水体系冰点原始数据

ω_{HAN}	拐点温度/℃	标称温度/℃	ω_{HAN}	拐点温度/℃	标称温度/℃
0.202	-29.8	-0.9	0.601	-43.5	-13.0
0.300	-30.3	-4.9	0.914	-45.9	-15.0
0.400	-36.0	-11.5	0.774	-45.9	-13.5
0.452	-40.1	-15.8	0.849	-45.5	-17.3
0.502	-45.5	-18.1			

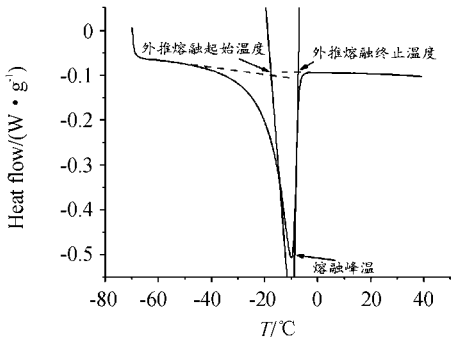
3 差示扫描量热法

差示扫描量热法(differential scanning calorimetry,DSC)是一种常见的热分析技术。通过程序控温,获取体系热流数据及其与温度/时间的关系,可获得转变温度和焓等相变信息。目前此法已成功应用于润滑油、原油和柴油燃料中蜡形成与喷气燃料体系冰点测定,但目前仍未有利用其对含能有机离子盐溶液体系的低温测量报道。

实验所采用的 DSC 为美国 TA 公司所制造的 Q1000 型差示扫描量热仪。实验方法为:取约 10 mg 样品于铝坩埚中,称重并压片后置于仪器测试位,在 50 mL/min 的 Ar 气氛下,以 2 ℃/min 的速度使样品温度降低至 -70 ℃,稳定 10 min 后,以 2 ℃/min 的速度重新升至室温,分析所得数据。图 4 为一个典型的 DSC 测试结果曲线。



(a)



(b)

图 4 一个典型的 DSC 测试结果曲线

一个典型的 DSC 熔融峰能够读取出 3 个有效数据。熔融峰温即为图 4 中热流绝对值最高的点。而在熔融峰温低温侧,曲线斜率绝对值最高点所引出的切线与低温侧向高温侧所引出的基线的交点所对应的温度,即为外推熔融起始温度,相应地,在熔融峰温高温侧,曲线斜率绝对值最高点所引出的切线与高温侧向低温侧所引出的基线的交点所对应的温度,即为外推熔融终止温度。同样地,结晶峰也可以相同的方法读出外推结晶起始温度、结晶峰温与外推结晶终止温度[8]。

由于一般认为峰面积大小会对峰温有所影响,因此通常不会将峰温作为判断冰点温度的标准。但是以峰的起始处还是峰的结束处作为冰点温度的判断标准,学者看法有所分歧。喷气燃料的 DSC 测定方法中,为保持与 ASTM 及国标的一致性,多以外推熔融终止温度作为冰点数据[9-10]。也有以外推熔融起始温度作为冰点数据的[11-12]。由于结晶放热较为迅速,如图 4(a)所示,降温过程中的图线会有“打结”现象发生,因此对于结晶峰,此处仅记录外推结晶起始温度作为参考。所得数据如图 5 所示,原始数据记录见表 3。

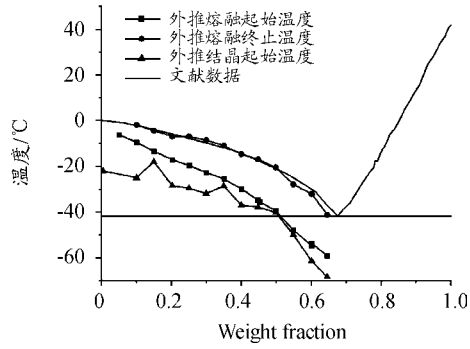


图 5 DSC 法测量 HAN 体系冰点曲线

表 3 DSC 法测量 HAN - 水体系冰点原始数据

ω_{HAN}	外推熔融起始温度/℃	外推熔融终止温度/℃	外推结晶起始温度/℃
0.050	-6.12	—	-22.16
0.100	-9.58	-1.87	-24.96
0.150	-13.43	-4.48	-18.07
0.202	-17.18	-6.90	-28.45
0.250	-19.71	-6.94	-29.51
0.300	-22.84	-8.56	-31.86
0.350	-24.97	-11.03	-28.53
0.400	-29.78	-14.71	-37.01
0.448	-34.73	—	-37.77
0.452	-35.48	-16.96	—
0.498	-39.41	-20.55	-40.15
0.549	-47.84	-27.86	-49.90
0.601	-54.68	-32.03	-61.50
0.646	-59.15	-41.14	-68.46

由于过冷现象,体系外推结晶起始温度的测定结果不够稳定且与文献数据有近 20 ℃的差距。外推熔融终止温度可以较好地符合文献数据,可以认为这是由于离子盐溶液由固液共存态转变为纯液态的过程是一个持续性的溶解过程,且 DSC 的样品用量小,当样品处于固液共存态时,样品中固相在液相中的分布可近似视作均一,同时 DSC 的降温速率缓慢并可控,因此 DSC 的数据可以认为反映了体系实时的溶解热效应,当体系温度抵达外推熔融终止温度时,体系内的固体即完全溶解,体系由固液共存态转变为纯液态。

测量结果再现性 $R=1.22$ ℃,符合标准最严格的自动相转移法标准中要求的 $R\leqslant1.30$ ℃,因而是一种效果良好的冰点测量法。如图 6 所示,DSC 法与手动法相似,更高浓度下的测试结果曲线中未能出现明显的热流变化,无法测定 $\omega_{HAN}>0.676$ 的 HAN 高浓度水溶液的冰点。DSC 法同样未能解决离子盐溶液体系在高浓度下由于离子与水分子的紧密结合所导致的过冷现象问题。

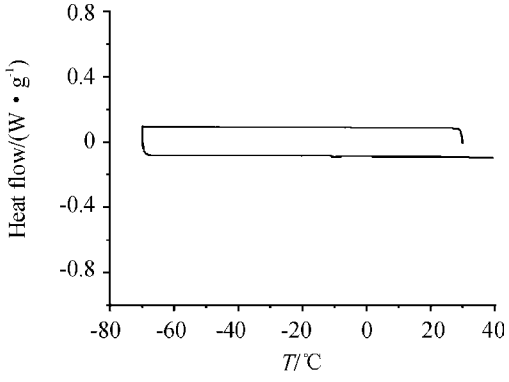


图 6 71.44% 浓度下 HAN 冰点的测定结果曲线

4 冰点测量法的改进

根据上述方法测定的冰点与目前已有的文献参考值有一定差距,适用浓度范围也有一定局限。这是由于相较于属于分子化合物的航空燃料体系,离子盐溶液体系有其特殊性质,这导致了应用于分子化合物体系的传统冰点测量法不能完全适用于离子盐溶液体系。

从原理角度,测量物质冰点的方法有 2 个,其一为测量液态物质在降温过程中,体系内部出现固相的温度点;其二为测量已凝固的物质在升温过程中,体系中的固相完全消失的温度点。对于离子盐溶液体系,在降温过程中,受过冷现象影响,固相出现的温度点通常低于理论冰点温度,对高浓度体系,这一差值可能达到 10 ℃以上。而升温过程中,固相完全消失的温度点,由于涉及溶质溶解过程,受结晶 - 溶解平衡的影响,其测量结果往往偏高(高出的程度与溶质的溶解度曲线在对应温度点处的斜率有关)且重复性差。

为规避这些缺陷,需要在降温过程中破坏样品过冷的介稳状态,或在升温过程中令溶质分布均匀以促进其快速溶解。

在晶体的制备过程中,常常向过饱和溶液中加入与待制晶体相同的细碎晶体(被称为“晶种”)以打破过饱和溶液的亚稳态,诱导晶体析出[13-14]。在冰点的测量过程中额外加入溶质晶体会影响体系组成,将对体系冰点有所影响,但仍可采用不与体系发生作用的低粒径惰性晶体作为晶种,诱导体系结晶析出[15]。石英砂组成简单,不与含能离子盐溶液体系发生反应,同时其微观结构也较简单,不致由于可能存在的吸附效应改变体系组成,进而使得冰点测定结果发生偏差。本文采用 OZM Research 公司出品的石英砂标准物质 DTA552-RM 作为晶种,并采用 DSC 法验证加入晶种后的实验效果,实验方法与前述一致。如图 7 所示,为添加惰性晶种后的一个典型的 HAN - 水体系 DSC 测试结果($\omega_{HAN}=0.502$)。图 7 中对峰的标号以实验时间为序,因此结晶峰 1 与熔融峰 2 对应的温度为体系相图中的液相点,即体系固液混合相 - 液相的相平衡点温度,亦即冰点温度,而结晶峰 2 与熔融峰 1 对应的温度为体系相图中的固相点,即体系固态 - 固液混合态的相平衡点温度。由于共晶点($\omega_{HAN}=0.676$)处随着温度降低只发生液态 - 固态的相转变而不经历固液混合态,因此只能出现单一结晶/熔融峰。测试结果如图 8 所示,为便于观察,图 8 中 $\omega_{HAN}=0.676$ 液相点测试结果为文献数据。原始数据记录见表 4、表 5、表 6。

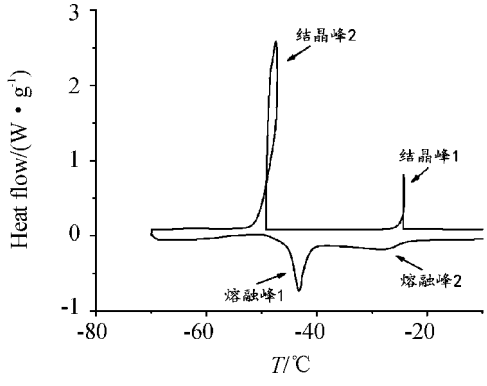


图 7 惰性晶种添加后的一个典型的 HAN - 水体系曲线 DSC 测试结果($\omega_{HAN}=0.502$)

惰性晶种的加入令体系的降温凝固过程与升温熔化过程出现了明显的分峰现象,但降温过程中的分峰结晶温度不稳定且与实际结果有偏差,无法反映体系的准确相变温度。但升温熔化过程中的温度变化趋势与文献值一致,与上节结论相同,外推熔融终止温度能够更好地符合文献记载的冰点数据,重复性符合手动法国家标准所要求的 $r\leqslant1.5$ ℃,能够满足测试需求。

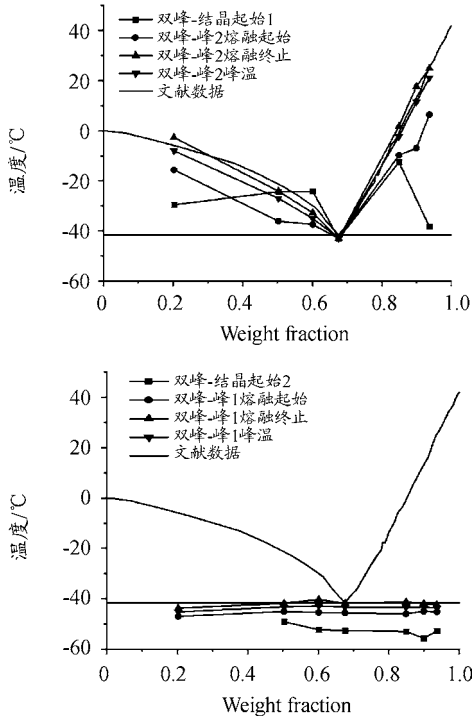


图 8 惰性晶种添加后 HAN - 水体系冰点测试结果曲线

表 4 惰性晶种添加后 HAN - 水体系液相点测试结果

ω_{HAN}	外推结晶起始温度 1/℃	外推熔融起始温度 2/℃	熔融峰温 2/℃	外推熔融终止温度 2/℃	文献值/℃
0.937	-38.34	6.37	6.37	24.91	24.47
0.899	—	-6.95	-6.95	17.65	15.40
0.849	-12.52	-9.80	-9.80	1.75	-0.72
0.601	-24.14	-37.43	-37.43	-32.78	-30.43
0.502	-24.35	-36.09	-36.09	-24.10	-21.63
0.202	-29.59	-15.60	-15.60	-2.69	-5.87

表 5 惰性晶种添加后 HAN - 水体系固相点测试结果

ω_{HAN}	外推结晶起始温度 2/℃	外推熔融起始温度 1/℃	熔融峰温 1/℃	外推熔融终止温度 1/℃	文献值/℃
0.937	-52.84	-45.21	-43.76	-42.35	-41.65
0.899	-55.67	-44.98	-43.27	-41.95	-41.65
0.849	-53.02	-46.00	-43.42	-41.29	-41.65
0.676	-52.59	-45.62	-43.31	-41.90	-41.65
0.601	-52.30	-45.46	-42.89	-40.31	-41.65
0.502	-49.12	-45.05	-43.22	-41.79	-41.65
0.202	—	-47.00	-45.20	-43.75	-41.65

表 6 惰性晶种添加后 84.9% HAN 质量分数重复测试数据

重复次数	液相点温度/℃	固相点温度/℃
1	1.08	-41.71
2	1.72	-40.98
3	2.45	-41.18
重复性 r	1.37	0.73
再现性 R	2.47	0.36

$\omega_{HAN}>67.6\%$ 部分液相线测量结果再现性 $R=1.91$ ℃,符合手动法国家标准所要求的 $R\leqslant 2.5$ ℃。同时,与未加惰性晶种诱导时的实验现象相似,无论对液相点温度还是固相点温度,体系外推熔融起始温度的测定结果均与文献值差距较大,而外推熔融终止温度可较好地符合文献数据。可以观察到,对于浓度低于 67.6% 的 HAN 体系,加入的石英砂令体系液相点温度与文献数据的重合度较未加晶种时有所下降,说明晶种的加入在 HAN 浓度较低情况下对液相线的测定没有明显效果。但晶种的加入可令体系熔化过程发生分峰,反映了体系由液相转变为固液混合相再转变为固相的过渡过程,且获取的固相线温度数据准确度极高,测量结果再现性 $R=0.74$ ℃,因此晶种的加入对获取准确相变温度数据具有重要作用。

5 结论

1) 采用手动法、自动相转移法、DSC 法分别对不同浓度下 HAN 的冰点数据进行了测量与分析,实验结果发现,应用于属于分子化合物的航空燃料体系的冰点测量法被直接应用于含能离子溶液体系的冰点测量上时出现了无法完全适用的情况。

2) 为促进离子溶液体系析出,我们尝试采用惰性晶种诱导的方法,较好地获得了原本未能获得的高浓度下 HAN - 水体系的冰点数据,同时成功地获得了原本未能获得的固相点相关数据。测试结果重复性与复现性符合测试需求。

3) 目前我国的绿色推进剂研究已经取得一定成果,但对其冰点测量的相关研究仍显滞后。仍需进一步探究含能有机离子盐溶液体系的冰点测量法,以补全各推进剂体系的技术数据,促进我国新型绿色推进剂的研发工作。

参考文献:

[1] IGARASHI S, MATSUURA Y. Development Status of a Hydrazine Alternative and Low-cost Thruster Using HAN-HN Based Green propellant [C]//Proc. of the 53rd AIAA/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference. 2017:5000.

[2] GOZA D A. Application Investigation of a Hydroxylammoni-

um Nitrate Thermocatalytic Thruster on "Green Propellant" [J]. Procedia engineering,2017,185:91 – 96.

[3] IDE Y,TAKAHASHI T,IWAI K,et al. Potential of ADN-based Ionic Liquid Propellant for Spacecraft Propulsion[J]. Procedia Engineering,2015,99:332 – 337.

[4] AMROUSSE R,KATSUMI T,AZUMA N,et al. Hydroxylammonium nitrate (HAN)-based green propellant as alternative energy resource for potential hydrazine substitution: From lab scale to pilot plant scale-up[J]. Combustion & Flame,2017,176:334 – 348.

[5] ARTMAN J I,OTT J B. Solid + Liquid Phase Equilibria in the Hydroxylammonium Nitrate + Water System[J]. Journal of Energetic Materials,1989,7(1/2):115 – 132.

[6] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 2430—2008 航空燃料冰点测定法[S]. 北京:中国标准出版社,2008.

[7] 中华人民共和国国家发展和改革委员会. SH/T 0770—2005 航空燃料冰点测定法(自动相转换法)[S]. 北京:中国石化出版社,2005.

[8] 刘振海,嵩立子. 分析化学手册:第八分册,热分析[M]. 北京:化学工业出版社,2000.

[9] 田雨,王洋,胡少强. 高密度烃燃料冰点的 DSC 法测定[J]. 化学推进与高分子材料,2008,6(04):52 – 54.

[10] 胡少强,于海成,孙莲萍,等. 喷气燃料冰点的差示扫描量热法测定[J]. 化学推进与高分子材料,2004,2(04):45 – 46.

[11] DUNN R O. Effects of High-Melting Methyl Esters on Crystallization Properties of Fatty Acid Methyl Ester Mixtures [J]. Transactions of the ASABE,2012,55(02):637 – 646.

[12] KOGA K,YOSHIZUMI H. Differential Scanning Calorimetry (DSC) Studies on the Freezing Processes of Water-ethanol Mixtures and Distilled Spirits[J]. Journal of Food Science, 1979,44(05):1386 – 1389.

[13] HETTIARACHCHI C,BIROWOSUTO M D,NGUYEN T H,et al. Hetero-structure of hybrid perovskite single crystals [C]//Proc. of the 2017 Opto-Electronics and Communications Conference (OECC) and Photonics Global Conference (PGC). IEEE,2017:1 – 3.

[14] EKKELENKAMP G,TINGE J T,VONK P. Process for initiating an ammonium sulfate crystallization process. US: 10369493[P]. 2014 – 03 – 20.

[15] DENG L,LIU Y,HUANG T,et al. Fluoride removal by induced crystallization using fluorapatite/calcite seed crystals [J]. Chemical Engineering Journal,2016,287:83 – 91.

科学编辑 杨洪涛 博士(西安近代化学研究所副研究员)
责任编辑 唐定国

(上接第 183 页)

[13] 张春妍,宋建梅,侯博. 带落角和时间约束的网络化导弹协同制导律[J]. 兵工学报,2016:431 – 438.

[14] 张爱梅,江加和. 基于相互通信多导弹协同制导[J]. 应用科技,2015:33 – 38.

[15] ERNEST J O. Generalized Vector Explicit Guidance[J]. Journal of Guidance,Control,and Dynamics. 2006,29(2): 261 – 268.

[16] DAEKYU SANG,RYOO C K,SONG K R,et al. A Guidance Law with a Switching Logic for Maintaining Seeker's Lock-on for Stationary Targets[C]//AIAA Guidance,Navigation and Control Conference and Exhibit,2008.

[17] 胡凯明,文立华. 无人机机载导弹落角和时间控制导引律研究[J]. 固体火箭技术,2011,34(4):413 – 417.

[18] 常青,邢超,李言俊. 利用导弹轴向加速度估算剩余飞行时间的新方法[J]. 弹箭与制导学报,2002:112 – 114.

[19] CHEN X T,WANG J Z. Nonsingular sliding-mode control for field-of-view constrained impact time guidance. [J]. Journal of Guidance,Control,and Dynamics,2018,41(5): 1210 – 1218.

[20] ZHANG Y,WANG X,MA G. Impact time control guidance law with large impact angle constraint. [J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers,Part G: Journal of Aerospace Engineering,2015,229(11):2119 – 2131.

科学编辑 程文华(航天工程大学博士研究生)
责任编辑 唐定国