

文章编号: 1006-9941(2005)04-0229-03

相稳定硝酸铵及其混合物的热分解

张 杰, 邹彦文

(清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084)

摘要: 硝酸铵(AN)是低特征信号推进剂和无烟推进剂的首选氧化剂,但存在点火、燃烧困难等问题。降低硝酸铵的热分解温度,促进 AN 的热分解是解决硝酸铵推进剂点火和燃烧困难的途径之一。本实验采用 DSC 和 TG-DTG 技术研究了金属氧化物、金属盐、含能粘合剂和六硝基六氮杂伍兹烷(HNIW)对 AN 热分解的影响。结果表明,催化剂在一定程度上都降低了 AN 的吸热分解温度;含能组分加速了 AN 的放热分解过程。

关键词: 物理化学;硝酸铵;推进剂;热分解

中图分类号: TJ55; V312+.2

文献标识码: A

1 引 言

硝酸铵(AN)因来源广,价格、感度低,燃烧产物洁净,燃温低等特性,在低特征信号和钝感推进剂的应用中倍受关注。但 AN 在应用中存在着点火、燃烧困难^[1-4]等问题。研究^[5]表明,要保证 AN 基推进剂的燃烧稳定性和点火可靠性,在推进剂配方中加入 15%~30% 的高氯酸铵(AP)是必要的。但实验中发现,以环氧乙烷-四氢呋喃共聚醚[P(E-Co-T)]为粘合剂的体系中,以 AN: AP = 1: 1 作为氧化剂,加入 3%~6% 的 Al 粉制成的推进剂,在空气中能持续燃烧,但在氮气气氛中点火困难,且不能持续燃烧,药柱点燃后,用点火丝持续对点燃药柱的燃烧表面加热,药柱能持续燃烧,燃至一定距离或移去加热源后燃着的药柱即自行熄灭。在空气中燃烧的药柱,空气中的氧与药柱表面未燃尽的气体组分反应,放出大量的热量并反馈到燃烧表面,提高预燃区的温度,支持推进剂的不断燃烧。因此,可以认为改善 AN 推进剂的燃烧性能,要从降低 AN 的分解温度和改善 AN 的燃烧环境两方面考虑。降低推进剂的分解温度主要是加入能显著降低 AN 热分解温度的催化剂;改善燃烧环境主要是在推进剂的配方中,添加一定含量的含能组分如 GAP、BAMO 及其共聚体等含能增塑剂^[6,7]和高能氧化剂如 HNIW 等,既提高了推进剂的能量水平,又改善了推进剂的燃烧性能。

为防止硝酸铵基推进剂在贮存、使用过程中引起推进剂药柱裂缝、裂纹而导致推进剂燃速的变化,推进剂

配方中应选用相稳定 AN 代替普通 AN。本文主要研究了氧化铜、氧化铅及重铬酸钾、有机金属盐(OME)、高能氧化剂 HNIW 及含能粘合剂 BAMO-THF 对相稳定 AN 热分解的影响,为 AN 基推进剂配方的研究提供依据。

2 实 验

实验仪器: TA2950 型热重仪(TG); TA910S 型差示扫描量热仪(DSC)。实验条件为:试样用量约 0.5 mg;升温速率为 10 °C·min⁻¹;氮气气氛;常压;铝池加盖。

将热分解所需的样品真空干燥,采用万分之一电子天平按 97: 3 的比例称重,于玛瑙碾钵中研磨使之混合均匀后,准确称取 0.5 mg 样品放入铝池中加盖,压紧后待用。

3 结果与讨论

3.1 催化剂对 AN 热分解的影响

研究^[8]发现,AN 热失重温度越低,质量损失越大,放热分解峰温越低,放热峰面积越大,推进剂的燃速越高。

催化剂对 AN 基推进剂燃烧性能的影响,主要表现在催化剂改变了 AN 的分解温度和分解活化能。能降低 AN 的分解温度并使 AN 产生强烈放热反应的催化剂,对 AN 基推进剂的点火和持续燃烧十分有利,并有利于提高 AN 基推进剂的燃速。实验研究了金属氧化物、铬酸盐及有机金属盐对 AN 热分解的影响。AN 与催化剂的配比为 97: 3。实验结果见图 1。

普通纯净 AN 的 DSC 曲线上出现了四个吸热峰和一个弱的放热峰,由于实验采用相稳定 AN,因此在 32.2 °C 的晶型转变峰后移至 67 °C 的位置;126 °C 为由 II 相转变为 I 相的晶型转变峰,熔融峰在 165 °C;在 209~309 °C 为 AN 热分解的吸热峰,吸收的热量为

收稿日期:2005-03-09;修回日期:2005-04-30

作者简介:张杰(1969-),男,博士研究生,讲师,从事颗粒表面改性及新材料的研究。e-mail: zhang8jie@mail.tsinghua.edu.cn

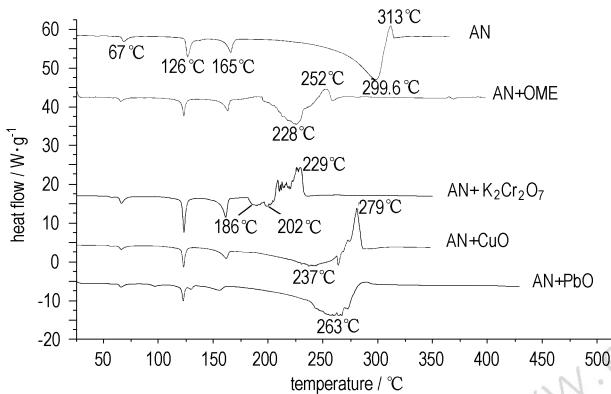


图1 AN及二元体系AN+OME、AN+K₂Cr₂O₇、AN+CuO和AN+PbO的DSC曲线

Fig. 1 DSC curves of AN and binary systems

AN+OME、AN+K₂Cr₂O₇、CuO and AN+PbO

800 J·g⁻¹, 峰温在 299.8 °C; 309~318 °C 为产物进行二次反应的放热峰, 放出的热量为 26.56 J·g⁻¹。催化剂对 AN 的转晶和熔融吸热峰影响不大, 但使 AN 分解的吸热峰和二次反应的放热峰不同程度地发生了前移, 最为显著的是重铬酸钾, 在 180~206 °C 范围, 吸热峰由强变弱, 而在 206~236 °C 的范围内放热峰由弱变强, 这对解决 AN 在贫氧状态下不能持续燃烧的现象

将十分有利。其次是 OME, 使 AN 的分解吸热峰移至 190~242 °C, 热量下降到 703.9 J·g⁻¹, 峰温为 228 °C; 放热峰由弱变强, 温度前移至 242~262 °C, 但峰强弱的变化并没有重铬酸钾显著。其它两种催化剂都不同程度使 AN 的分解峰发生前移。热分解的 DSC 曲线显示, OME 作催化剂的 AN 的 DSC 曲线比较光滑, 含 K₂Cr₂O₇ 的 AN 的热分解曲线出现多峰, 说明该体系发生了复杂的物理化学过程; 以氧化铜作催化剂时, 放热分解峰异常尖锐, 说明氧化铜加剧了 AN 分解过程中二次反应的发生。相比之下, PbO 对 AN 热分解的影响相对较小。

3.2 HNIW 对 AN 热分解的影响

六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW)是一种新型的高能氧化剂, 是高能低特征信号推进剂的首选氧化剂之一。在 AN 基推进剂的配方中, 加入一定量的 HNIW, 对提高 AN 基推进剂的能量和燃速十分有利, 但 HNIW 对 AN 基推进剂热分解性能的影响尚需进行深入研究。本实验研究了在 80% 的 AN 中添加 20% 的 HNIW 后, 分解温度和分解过程的变化, 并用 5% (AN 质量的) 的 OME 部分取代 AN 后, 催化剂 OME 对 AN + HNIW 分解过程的影响。实验结果见表 1。

表 1 HNIW 及 OME 对 AN 热分解的影响

Table 1 Effect of HNIW and OME on thermal decomposition of AN

system	DSC		TG-DTG			
	endothermic peak temperature/°C	exothermic peak temperature/°C	DTG peak temperature/°C	mass loss /%	DTG peak temperature/°C	mass loss /%
AN	299.6	313	250	96.0	—	—
AN + HNIW	—	254 289.5	215	64.1	256.5	16.5
AN + HNIW + OME	—	240.7 258	211.9	70.24	248.6	13.78

AN 中加入 20% 的 HNIW, DSC 曲线上的吸热峰消失, 254 °C 出现一个强的放热分解峰, 在该峰的旁边出现一个弱的肩峰, 峰温为 289.5 °C; 用 5% 的 OME 取代 AN 后, 254 °C 和 289.5 °C 的两个放热分解峰变强且峰温前移, 分别向前移动了 13.3 °C 和 31.5 °C, 肩峰变得比较明显。据文献[9]的研究结果, 纯净 HNIW 的分解峰温为 252.2 °C; HNIW 中加入 5% 的催化剂 OME, HNIW 的分解峰温前移至 248.5 °C; 结合图 1 的实验结果, 相稳定 AN 的 DSC 曲线上出现了一个吸热峰(299.6 °C)和一个放热峰(313 °C), 在催化剂 OME 的作用下, 这两个峰分别前移至 228 °C 和 252 °C。因此可以判断: 在 AN + HNIW 的二元混合物中, 254 °C 的放热峰为 HNIW 的分解峰, 纯净相稳定 AN 的吸热峰为该峰所屏蔽, 289.5 °C 的吸热峰是 AN 产物进行

二次反应的放热峰; 在 AN + HNIW + OME 的三元混合物中, HNIW 的分解峰温为 240.7 °C, AN 分解产物进行二次反应的放热峰 258 °C。由 DTG-TG 曲线可知, 纯净 AN 只显示一个质量损失过程, HNIW + AN 二元组分的热分解经历了两个分解过程, 分解峰温见表 1, 相对于纯净 AN 向前移动了 45 °C, 向二元氧化剂组分加入 5% 的 OME, 分解过程并没发生变化, 但 DTG 峰温前移了 3.1 °C 和 7.1 °C。由此可见, 在 AN 中添加 HNIW 或 HNIW 和 OME 混合物, 有利于降低 AN 放热过程的分解温度。

3.3 BAMO-THF 对 AN 热分解的影响

在 AN 基推进剂中使用含能粘合剂是提高 AN 推进剂能量水平的有效途径。AN 推进剂中使用 BAMO/THF 作粘合剂, 推进剂的能量不仅有所提高, 力学性

能也有所改善。BAMO/THF 对 AN 热分解的影响见图 2。AN 与 BAMO/THF 的比例为 4: 1。

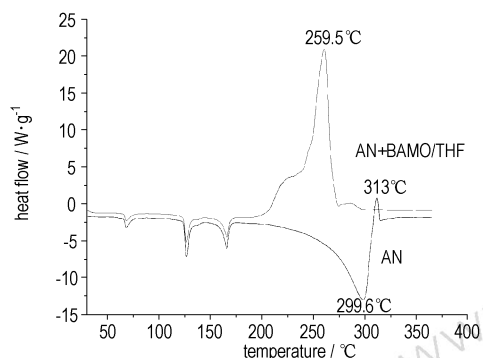


图 2 BAMO-THF 对 AN 热分解的影响

Fig. 2 Effect of BAMO-THF on thermal decomposition of AN

图 2 表明,在 AN 中加入 20% 的含能粘合剂 BAMO/HTF,AN 在 175 ~ 317 °C 的吸热峰和放热峰消失,在 198 ~ 277 °C 的温度范围内出现了一个强的放热峰,放出的热量为 $1350 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$,放热峰的峰温为 259.5 °C,和 BAMO/THF 的峰温 258.6 °C 接近,从峰的形状可以判断该峰可能是粘合剂 BAMO/HTF 的分解峰;在 277 ~ 300 °C 的温度范围内还出现了一个弱的放热峰,放出的热量为 $11.64 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$,为 AN 分解产物进行二次反应的放热峰,分解峰温约为 295 °C,降低了近 20 °C。可以预测在 AN 基推进剂中加入含能粘合剂 BAMO/THF,AN 的放热分解温度有所降低,而且 BAMO/THF 燃烧时放出大量的热量,热量反馈到燃烧表面,提高推进剂燃烧表面的温度,将有利于 AN 基推进剂的持续燃烧。

4 结 论

(1) 所选的四种催化剂不同程度地降低 AN 的分解温度,其中最显著的是催化剂 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 和 OME,将 AN 的吸热分解峰温分别降低了 113.6 °C 和 71.6 °C;

AN 的放热分解峰温分别降低了 84 °C 和 61 °C。

(2) 在 AN 中或 AN 和 OME 混合物中加入 HNIW,能显著降低 AN 放热过程的分解温度。

(3) AN 中加入含能粘合剂 BAMO/THF,在一定程度上降低了 AN 放热分解温度。如在 AN 中加入 20% 的 BAMO/THF,AN 的放热峰分解峰温降低了近 20 °C。

参考文献:

- [1] Kuwahara T, Matsuo S. Burning rate characteristics and ignition characteristics of ammonium nitrate/ammonium perchlorate composite propellants [J]. *Journal of the Japan Explosives Society*,1995,56(3): 135 - 140.
- [2] Kazita Y, Saito T, Yamaya T, et al. Ignition characteristics of GAP/AN/AP-based solid propellants for low pollution at sub-atmospheric pressures [J]. *Journal of the Japan Explosives Society*,1996,57(1): 1 - 8.
- [3] Kuwahara T, Shinozaki N. Burning mechanism of ammonium nitrate/aluminum composite propellants [J]. *Journal of the Industrial Explosives Society*,1992,53(3): 131 - 136.
- [4] Kato K, Nakasita G. Burning rate characteristics of GAP/AN propellants [J]. *Journal of the Japan Explosives Society*,1995,56(3): 130 - 134.
- [5] 张海燕,陈红. 低特征信号推进剂的氧化剂—相稳定硝酸铵 [J]. *飞航导弹*,1996(2): 38 - 41.
- [6] Klaus Menke, Jutta Bö hlein-Mauß, Hiltmar Schubert. Characteristic properties of AN/GAP-propellants [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1996, 21: 139 - 145.
- [7] Yoshio Oyumi, Eishu Kimura. Insensitive munitions(IM) and combustion characteristics of GAP/AN composite propellants [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1996,21: 271 - 275.
- [8] 赵孝彬,张小平,侯林法. GAP/AN 推进剂的热分解催化研究 [J]. *固体火箭技术*,1999,22(1): 46 - 49.
ZHAO Xiao-bin, ZHANG Xiao-ping, HOU Lin-fa. Study of thermal decomposition catalytic of GAP/AN propellant [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 1999,22(1): 46 - 49.
- [9] 张杰,杨荣杰. 六硝基六氮杂异兹烷的燃烧和催化热分解研究 [J]. *兵工学报*,2003,24(4): 455 - 458.
ZHANG Jie, YANG Rong-jie. Study on catalyst combustion and thermal decomposition of hexanitrohexaazaisowurtzitane [J]. *Acta Armamentarii*; 2003,24(4): 455 - 458.

Thermal Decomposition of Phase Stabilized Ammonium Nitrate and Its Mixtures

ZHANG Jie, ZOU Yan-wen

(Institute of Nuclear Energy and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Ammonium nitrate(AN), used as oxidizer of low signature and smokeless propellants, is a promising candidate. However there are some problems for AN-based propellant in ignition and combustion. One way to resolve ignition and combustion difficulties for AN-based propellant is to lower AN decomposition temperature, and to accelerate the thermal decomposition of AN. Effect of metal oxide, organic metal salt (OME), energetic binder and hexanitrohexaazaisowurtzitane(HNIW) on the thermal decomposition of AN are studied by DSC and TG-DTG. Results show that catalysts lower the endothermic decomposition temperature of AN to a certain extent and energetic components accelerate the exothermic decomposition process of AN.

Key words: physical chemistry; ammonium nitrate(AN); propellant; thermal decomposition