

文章编号: 1006-9941(1999)04-0149-03

ADN 的热分解及其推进剂燃烧研究的最新进展

赵凤起¹, 杨 栋², 蔡炳源¹, 李上文¹

(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065;

2. 南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 综述了近年来国外有关 ADN 热分解及其推进剂燃烧研究的最新成果。重点分析了 ADN 热分解机理、安定性和燃烧机理, 讨论了 ADN 的应用前景。

关键词: 二硝酰胺铵 (ADN); 热分解; 推进剂; 燃烧

中图分类号: V512.3

文献标识码: A

1 引言

二硝酰胺铵 (ADN, $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$) 是一种能量高、不含卤素和化学热稳定性好的新型炸药或者氧化剂, 用其取代固体推进剂中的高氯酸铵 (AP) 或者硝酸铵 (AN) 可以大幅度地提高推进剂的能量, 降低特征信号和减少环境污染, 被认为是新一代低特征信号推进剂的候选氧化剂之一^[1,2]。本文介绍了国外在 ADN 热分解、热安定性、燃烧性能研究方面的最新进展。

2 ADN 的热分解

2.1 ADN 热分解的主要动力学参数

德国 Lobbecke 等人^[3] 的 DSC 研究表明, ADN 的熔点是 91.5°C , 热分解起始温度为 127°C , 约 200°C 时完全分解。俄罗斯 Korobeinichev 等人^[4] 利用飞行时间质谱研究了在绝热和非绝热条件下, ADN 在 $100 \sim 300^\circ\text{C}$ 范围内的热分解, 确定 ADN 的热分解为一级反应, 反应速率常数 $k = 3.5 \times 10^{15} \exp(-\frac{32\,000}{RT}) \text{s}^{-1}$ 。其他学者^[5] 也确定 ADN 在非催化 (自催化) 液相分解时为一级反应, 反应速率常数 $k = 10^{14.4} \exp(-\frac{35\,500}{RT}) \text{s}^{-1}$, 并给出分解深度 $\eta = 0.1\%$ 时所需时间 $\tau_{0.1\%}$ 与温度 T 的关系为:

$$\lg \tau_{0.1\%} = -19.076 + \frac{7\,692}{T} \quad (1)$$

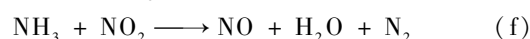
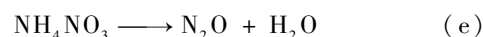
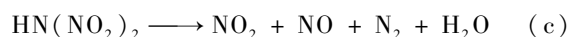
式中, $\tau_{0.1\%}$ 的单位为 min。

2.2 ADN 热分解反应机理

ADN 热分解的主要产物是 NH_4NO_3 、 N_2O 和 H_2O , 用 FT-IR 光谱和质谱测得进一步的分解产物为 NO_2 、 NO 、 NH_3 、 N_2 和 O_2 。Lobbecke 等人^[3] 认为 ADN 的热分解起始于生成 NH_3 和 $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$ 的反应, 通过酸催化, $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$ 立即分解并形成 NH_4NO_3 和 H_2O 。 NH_4NO_3 在高温下继续分解成 N_2O 和 H_2O 。另外, 不同的副反应还可生成其它分解产物。

Brill 等人^[6] 利用温度跃迁/FT-IR 光谱研究了 ADN 的热分解, 发现热分解反应初期 ADN 的快速分解是很强的放热过程。与此同时, 热分解初期易形成 NH_3 和 NO_2 。据此, 他们认为 NH_3 与 NO_2 的放热反应是 ADN 高温热分解放热的主要来源。

综合分析认为, ADN 的热分解可能是由形成 NH_3 和 $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$ 的反应所启动, 其主要分解步骤包括:



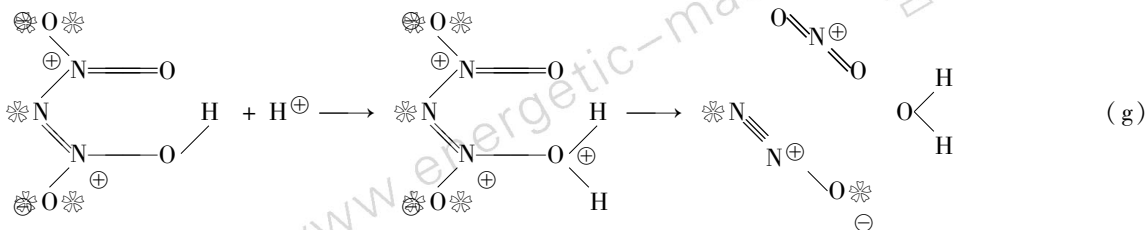
其中反应 (f) 作为主导反应, 控制着 ADN 的热分解放热量。

收稿日期: 1999-03-30 修回日期: 1999-08-16

作者简介: 赵凤起 (1963 -), 男, 高级工程师, 主要从事固体推进剂配方、热分解化学和燃烧技术研究, 已发表论文 70 余篇。

3 ADN 的热安定性

实验发现^[7],当 ADN 完全熔化后,即开始缓慢热分解,有数据表明,把熔融的 ADN 在 100℃ 下贮存 24h



因此,加入碱中和酸性物质会提高 ADN 的安定性,例如加入乌洛托品 $[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4]$ 可使 ADN 的热分解反应速率下降。

Lobbecke 等人^[3]研究了五种不同类型的有机或无机碱性物质对 ADN 热分解的影响。结果表明: MgO 和 NaBO_2 对 ADN 热分解行为没有大的影响,而乌洛托品、2-硝基二苯胺和甲基二苯胺则使 ADN 热分解的起始温度提高,使达到 10% 质量损失的时间延长,因此这三种物质可以作为安定剂来提高 ADN 的热安定性。

4 ADN 及其推进剂的燃烧规律

4.1 ADN 及其推进剂的燃速特征

俄罗斯 Fogelzang 等人^[8]研究了 ADN 压制药柱和 ADN 单晶的燃速特征。他们测得 ADN 的燃烧速率比 AP 快几倍。在 2~10MPa 的压力范围内 ADN 的燃烧不稳定,在此区域内同一压力下测得的燃速跳动很大,有时可能相差 2 倍,而 ADN 单晶在此区域内根本不能燃烧。他们发现少量(2%)石蜡加入 ADN 后,燃烧压力极限可扩大到真空(0.02MPa)区域,并且抑制了 2~10MPa 压力区域的不稳定燃烧。

德国 Weiser 等人^[9]为了解决 ADN 与大多数传统粘合剂体系不相容的问题,制成 ADN 与石蜡比例为 90:10 的混合体系,在 7MPa 下测得其燃速为 $50 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$,压力指数为 0.8。俄罗斯人在低压下测得 ADN 燃速压力指数为 0.7,而在 2~8MPa 压力范围内压力指数为 0.1,同时 NH_4NO_3 、 KNO_3 、 NH_4Cl 的引入抑制了 ADN 的燃烧。

研究发现^[10],含能粘合剂与 ADN 组成的推进剂体系的燃速比 AP 推进剂高,与 AP 推进剂不同的是,ADN 推进剂的燃速随着 ADN 粒度的增加而增加,而

即有 4% 的质量损失。另外,ADN 在光照和潮湿的环境下存放几个星期就会变质,据认为是外界或者 ADN 自身产生的酸性物质催化了 ADN 的热分解反应,从而引起 ADN 安定性变差(见式(g))。

AP 推进剂的燃速随 AP 粒度的减小而增加。另外惰性聚合物粘合剂与 ADN 组成的体系燃速小于纯 ADN 的燃速。

4.2 ADN 的燃烧机理

4.2.1 ADN 燃烧表面附近区域特征

实验发现 ADN 在低压下气相分解主要产物是 H_2O 、 N_2O 、 N_2 、 NO_2 、 NH_3 和 NO ,在燃烧表面同时出现大量 NH_4NO_3 气溶胶,ADN 在低压下凝聚相热分解产物是 AN 与 ADN 的混合物,随着压力的下降 ADN 的含量增加。

4.2.2 ADN 的燃烧波结构

Fogelzang 等人^[8]认为 ADN 的火焰结构可分三个区。燃烧表面(第一区)的温度开始由 AN 小液滴表面分解反应所控制,而后由剩余 ADN 液滴的分解所控制,由气相到燃面上的热反馈很小以致可以忽略。第二区包括 NH_3 的完全氧化,在第三区,反应热则完全释放出来。

他们认为低压下 ADN 在凝聚相分解形成 AN 和 AN 的分解反应在燃烧过程中起决定性作用,ADN 燃面的温度与 AN 的分解温度一致,而 ADN 生成 AN 和 N_2O 的反应温度是 600~615℃。据测定,达到这一温度的压力为 9MPa,在此压力下,有可能出现燃烧机理的改变和不稳定燃烧。

5 结论

综上所述,虽然 ADN 的热稳定性比 AP 和 HMX 差,但只要根据分解规律去控制,其稳定性则足以保证工艺过程的安全和推进剂药柱的使用寿命。目前,俄罗斯已把 ADN 用于推进剂中,如潜地导弹第三级,可以说 ADN 已经走向实际应用。国内已合成出 ADN 及二硝酰胺的其它盐类。

(1) 在 ADN 热分解和燃烧时都出现 AN, 尤其是燃烧表面出现 AN 气溶胶, AN 的形成及其进一步分解在燃烧中起着关键作用, 在 2 ~ 10MPa 压力范围内 ADN 的不稳定燃烧可能与之有关。

(2) ADN 的高燃速是由燃烧初期气相分解反应生成的大量 NO₂ 和 NH₃ 进行剧烈的氧化还原反应造成的。因此 NO₂ 和 NH₃ 的反应是 ADN 燃烧的主导反应。

(3) ADN 在 2 ~ 10MPa 下的不稳定燃烧可通过加入石蜡来抑制。

(4) 外界或者 ADN 自身产生的酸性物质会加速 ADN 分解从而降低其安定性, 加入有机或无机碱(例如乌洛托品)可提高 ADN 的安定性。

有关 ADN 燃烧和热分解尚需进一步深入研究。

参考文献:

- [1] 波多野日出男, 恩田敏男, 雄野和夫, 等. Ammonium dinitramide の新合成法とその物理化特性[J]. *Kayaku Gakkaishi*, 1996, 57(4): 160 ~ 165.
- [2] 张海燕, 陈红. 低特征信号推进剂的氧化剂——二硝酰胺铵盐[J]. *飞航导弹*, 1996, 7: 35 ~ 38.
- [3] Lobbecke S, Krause H H, Pfeil A. Thermal analysis of ammonium dinitramide decomposition [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1997, 22: 184 ~ 188.
- [4] Korobeinichev O, Shmakov A, Paletsky A. Thermal de-

composition of ammonium dinitramide and ammonium nitrate [C]. *Proc. of the 28th Int. Annu. Conf. of ICT, Karlsruhe, Germany*, 1997.

- [5] 赵凤起, 李上文, 刘子如, 等. 俄罗斯二硝酰胺铵 (ADN) 的热分解研究 [J]. *飞航导弹*, 1998, 10: 50 ~ 54.
- [6] Brill T B, Brush P J, Patil D G. Thermal decomposition of energetic materials and chemistry of ammonium nitrate and ammonium dinitramide near the burning surface temperature [J]. *Combustion and Flame*, 1993, 92: 178 ~ 186.
- [7] Lobbecke S, Krause H, Pfeil A. Thermal decomposition and stabilization of ammonium dinitramide (ADN) [C]. *Proc. of the 28th Int. Annu. Conf. of ICT, Karlsruhe, Germany*, 1997.
- [8] Fogelzang A E, Sinditski V P, Egorshv V Y, et al. Combustion behavior and flame structure of ammonium dinitramide [C]. *Proc. of the 28th Int. Annu. Conf. of ICT, Karlsruhe, Germany*, 1997.
- [9] Weiser V, Eisenreich N, Bayer A, et al. Abbrandverhalten Von ADN-Mischungen [C]. *Proc. of the 28th Int. Annu. Conf. of ICT, Karlsruhe, Germany*, 1997.
- [10] 赵凤起, 李上文, 刘子如, 赵鸣. 俄罗斯 ADN 的热分解及其推进剂燃烧研究情况 [J]. *飞航导弹*, 1998, 6: 43 ~ 46.

Advances in Study of Thermal Decomposition of Ammonium Dinitramide and Combustion of ADN Propellants

ZHAO Feng-qi¹, YANG Dong², CAI Bing-yuan¹, LI Shang-wen¹

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China;

2. Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: The advances in study of thermal decomposition of ADN and combustion of ADN propellant are reviewed, mainly focused on the thermal stability and thermal decomposition mechanism of ADN, combustion mechanism of ADN and ADN-containing propellants. The ADN application prospect is also briefly discussed herein.

Key words: ammonium dinitramide (ADN); thermal decomposition; propellant; combustion