

文章编号: 1006-9941(2005)06-0397-04

碳酸铅催化二硝酰胺铵的燃烧特性和热分解行为研究

翟进贤, 杨荣杰, 李建民, 李晓东

(北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

摘要: 通过燃速测定、差示扫描量热法(DSC)和热失重法(TG)研究了碳酸铅(PbCO_3)对二硝酰胺铵(ADN)热分解和燃烧性能的影响。在3~12 MPa范围内, ADN+5% PbCO_3 +0.2%石蜡的燃速高于ADN+0.2%石蜡, PbCO_3 使ADN+0.2%石蜡的麦撒燃烧特性消失。TG和DSC分析表明, PbCO_3 可以降低ADN的初始热分解温度; ADN+5% PbCO_3 与纯ADN相同失重时对应两者的温度之差随质量损失增加而减小。动力学分析显示, 加入5% PbCO_3 后, ADN热分解表观活化能降低。分析认为, ADN+5% PbCO_3 +0.2%石蜡和ADN+0.2%石蜡燃烧特性与其表面的ADN熔化层的特征存在关联。

关键词: 分析化学; 二硝酰胺铵(ADN); 碳酸铅(PbCO_3); 燃烧; 热分解

中图分类号: TJ55; O65

文献标识码: A

1 引言

二硝酰胺铵(ADN)作为一种新型的高能氧化剂, 其氧含量和氮含量高, 不含卤素元素, 能够满足高能推进剂低特征信号和环境友好的需要。因此, 对ADN的研究越来越引起人们的兴趣。

Pak^[1]研究发现ADN的燃速随着颗粒粒度的增大而增大。Fogelzang^[2]给出了0.02~36 MPa压力范围内ADN的燃速测定结果: 纯ADN在2~8 MPa范围内存在不稳定燃烧, 当加入0.2%石蜡时不稳定燃烧消失, 在此压力范围内呈现麦撒燃烧特征。Price等^[3]在0.7~10.5 MPa压力下对ADN和AP的燃烧特性进行比较发现: 片状ADN的燃速高于AP, 燃速压力敏感性低于AP; 超细 Fe_2O_3 对ADN的燃速没有催化作用。Korobeinichev等^[4]发现在ADN中加入2% CuO后不但可以抑制其不稳定燃烧, 而且4~8 MPa间的压力指数为负数。Atwood等^[5]研究了温度对ADN燃速的影响, 结果发现ADN单元推进剂的初始温度对其燃烧的影响随压力的增加而减小。

在ADN的热分解研究中, Mebel等^[6]理论计算了ADN分子中脱去 NO_2 的活化能为 $168 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 左右。Sergey^[7]等通过TG测定的ADN热分解活化能为 $(175 \pm 25) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。Tompa^[8]的热分析结果表明, ADN热分解生成的气体具有自催化作用。Stefan

等^[9,10]利用TG及液质联用等测试手段认为ADN在热分解过程中首先分解成硝酸铵(AN), 然后再继续发生热分解。万代红等^[11]研究表明: ADN在热分解过程中随着转化率的增加热分解活化能逐渐变小; AN可以降低ADN分解前期的活化能, 提高ADN分解后期的活化能。

本文研究了 PbCO_3 对ADN燃烧和热分解的影响, 得到了新的规律。

2 实验

ADN由航天806所提供。按比例称取干燥的ADN固体颗粒和石蜡, 在圆底烧瓶中将石蜡溶于二氯甲烷, 待石蜡完全溶解后, 将ADN固体颗粒加入溶液中, 然后在搅拌条件下真空抽至恒重。将以上所得样品与 PbCO_3 混合, 并在玛瑙研钵中研磨均匀, 所得样品标记为ADN+5% PbCO_3 +0.2%石蜡。

称取ADN+5% PbCO_3 +0.2%石蜡样品0.5 g左右, 装入内径约为7 mm的有机玻璃管中, 在WE-30型油压机上将其压成药柱, 成型压力控制在 $25 \text{ kN} \cdot \text{cm}^{-2}$, 保压3 min, 退模, 得到长约6 mm、密度约为 $1.75 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的药柱。燃速测定在室温下进行, 采用北京理工大学研制的固体推进剂燃烧过程实时监测与燃速测定系统。

热分析所用样品为纯ADN及ADN与 PbCO_3 的混合物, 混合物的制备方法为: 按比例称取ADN和 PbCO_3 , 混合后在玛瑙研钵中研磨均匀, 标记为ADN+5% PbCO_3 。

热分析测试在山西兴安化学工业公司理化中心完成。热分析所用仪器: NETZSCH STA449C型热重分

收稿日期: 2005-04-04; 修回日期: 2005-05-24

基金项目: 火炸药燃烧国防科技重点实验室基金(51455030105BQ0101)

作者简介: 翟进贤(1975-), 男, 从事固体复合推进剂方面的研究。

e-mail: zhjx@bit.edu.cn

析仪和 NETZSCH DSC 204 型差示扫描量热分析仪。实验条件: 样品重 2 mg 左右; DSC 升温速率为 2, 5, 10, 20 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$; 氮气流量为 100 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 常压; 铝坩锅, 敞口。TG 升温速率为 10 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$; 氮气流量为 100 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 常压; Al_2O_3 坩锅, 敞口。

3 结果与讨论

3.1 燃速-压力关系

纯 ADN 单元推进剂在 2 ~ 8 MPa 压力范围内燃速不稳定, 相同压力下测得的燃速上下波动很大。当加入少量石蜡 (0.2%) 时, ADN 燃速的波动性消失, 并在该范围内表现为麦撒燃烧。ADN + 0.2% 石蜡在 1 ~ 12 MPa 压力范围内的燃速压力曲线见图 1 虚线所示, 与文献[2]一致。

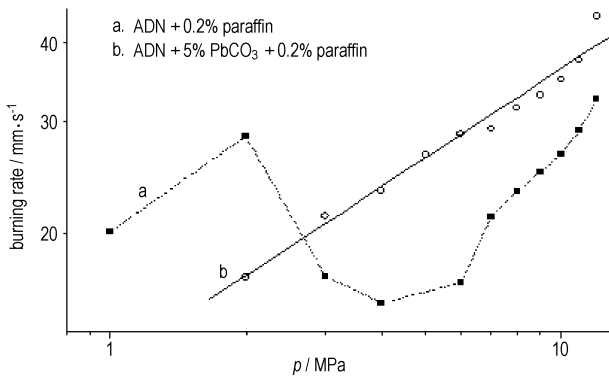


图 1 ADN + 0.2% 石蜡和 ADN + 5% PbCO_3 + 0.2% 石蜡的燃速-压力曲线

Fig. 1 Burning rate-pressure curves of ADN + 0.2% paraffin and ADN + 5% PbCO_3 + 0.2% paraffin

图 1 中实线图为 ADN + 5% PbCO_3 + 0.2% 石蜡在 2 ~ 12 MPa 压力范围内的燃速压力曲线。与 ADN + 0.2% 石蜡相比, 低压下燃速降低, 高压下燃速升高; 并且在此压力范围内麦撒燃烧区消失。用维也里公式拟合后的表达式为 $u = 12.3p^{0.468}$, 相关系数为 0.986。由于在 2 ~ 12 MPa 压力范围内拟合所得相关系数较低, 因此对其采取了分段拟合。2 ~ 6 MPa 范围内表达式为 $u = 12.4p^{0.47}$, 线性相关系数为 0.996; 7 ~ 11 MPa 范围内的表达式为 $u = 10.3p^{0.535}$, 线性相关系数为 0.996。

3.2 ADN 和 ADN + 5% PbCO_3 热分析

用 TG 和 DSC 研究了两种样品的热分解行为, 结果表明 PbCO_3 具有加速 ADN 分解的作用。

图 2 是 ADN 和 ADN + 5% PbCO_3 的 TG 曲线。纯 ADN 起始失重温度为 162 $^{\circ}\text{C}$, 而 ADN + 5% PbCO_3 对

应的失重温度为 152 $^{\circ}\text{C}$, 起始失重温度降低了 10 $^{\circ}\text{C}$ 。接着, 随着质量损失的增加, 两样品相同质量损失时所对应的温度之差迅速减小。在质量损失达到 70% 左右时, ADN 和 ADN + 5% PbCO_3 两者的 TG 曲线几乎重合。这是由于以下原因: (1) PbCO_3 对 ADN 热分解的催化能力较弱, 在 ADN 起始分解阶段起到了催化作用; 在分解后期, 由于 ADN 分解生成的 AN 对 ADN 分解又具有抑制作用^[10,11], ADN 的热分解速度相对变慢。(2) ADN + 5% PbCO_3 体系中含有不能完全气化的 PbCO_3 。因此, 图 2 中的两条 TG 曲线在热分解后期几乎重合。ADN + 5% PbCO_3 热分解最后残留量是由于在该体系中含有 PbO 。

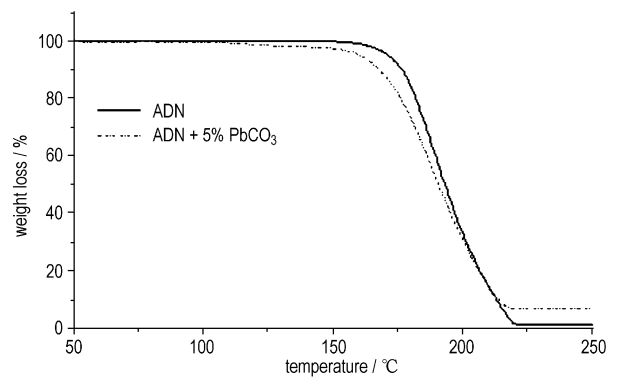


图 2 ADN 和 ADN + 5% PbCO_3 的 TG 曲线 ($10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$)

Fig. 2 TG curves of ADN and ADN + 5% PbCO_3 at a heating rate of $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$

图 3 为 ADN 和 ADN + 5% PbCO_3 的 DSC 曲线。ADN 外推起始放热温度 T_e 为 173.7 $^{\circ}\text{C}$, ADN + 5% PbCO_3 的 T_e 为 158.3 $^{\circ}\text{C}$, 降低约 15 $^{\circ}\text{C}$ 。其对应的放热峰温分别为 184.2 $^{\circ}\text{C}$ 和 183.5 $^{\circ}\text{C}$, 两者相差不到 1 $^{\circ}\text{C}$, 这与图 2 中 TG 曲线在质量损失中逐渐接近的过程相吻合。此外, 从图 3 两条 DSC 曲线看出, 两者同时在 215 $^{\circ}\text{C}$ 出现了吸热峰。据文献[9,10]报道: 该吸热峰是由于 ADN 热分解生成的 AN 在此处汽化吸热造成的。

3.3 分解过程动力学分析

利用 NETZSCH DSC204 仪器得到了纯 ADN 和 ADN + 5% PbCO_3 不同升温速率下的 DSC 数据 (见图 4、图 5), 由此得到了相应升温速率下的放热峰温度 T_p 。用 Kissinger 法分别得到了纯 ADN 和 ADN + 5% PbCO_3 热分解活化能 (E_a) 和指前因子 (A)^[12]。计算结果列于表 1 中。结果表明: 纯 ADN 的热分解活化能为 179 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 这与文献[6,7]报道相吻合。当

加入 5% PbCO_3 后, ADN 热分解活化能降低至 $165 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,活化能降低了 8% 左右。

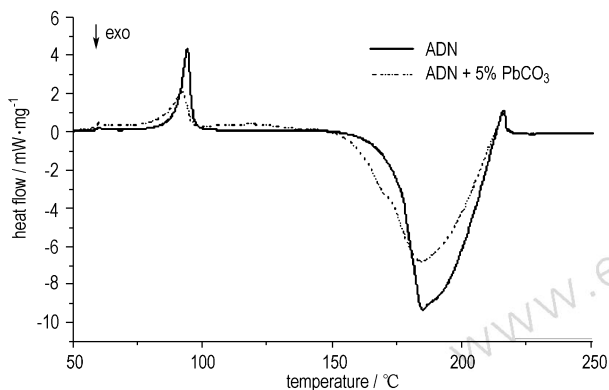


图 3 ADN 和 ADN + 5% PbCO_3 的 DSC 曲线 ($10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$)
Fig. 3 DSC curves of ADN and ADN + 5% PbCO_3 at a heating rate of $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$

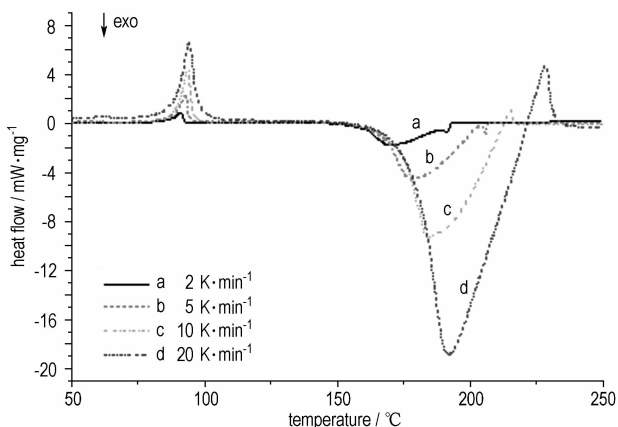


图 4 不同升温速率下 ADN 的 DSC 曲线
Fig. 4 DSC curves of ADN at different heating rates

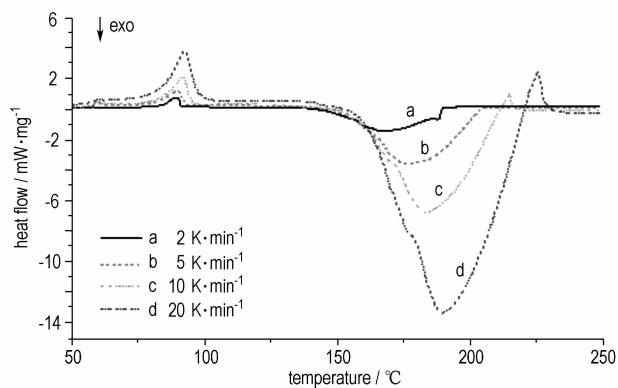


图 5 不同升温速率下 ADN + 5% PbCO_3 的 DSC 曲线
Fig. 5 DSC curves of ADN + 5% PbCO_3 system at different heating rates

表 1 ADN 和 ADN + 5% PbCO_3 的热分解反应动力学参数
Table 1 Kinetic parameters of thermal decomposition reaction of ADN and ADN + 5% PbCO_3 system

system	exothermic peak temperature, T_p / K				kinetic parameters		
	2	5	10	20	correlation coefficient	E_a / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\lg(A/\text{s}^{-1})$
ADN	443.65	451.35	457.35	464.95	0.9986	179	2.69×10^{20}
ADN + 5% PbCO_3	440.35	450.25	456.65	462.95	0.9980	165	7.04×10^{18}

3.4 熔化现象

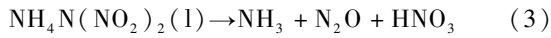
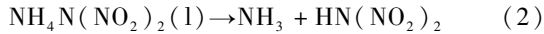
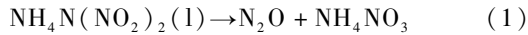
由于 ADN 燃烧时,在燃烧表面形成熔化层,并且熔化层随压力的增加而变薄^[13];此外,低压下维持 ADN 燃烧的气相反馈热所占比例很小,主要靠燃烧表面熔化层的分解放热^[2]。所以,对熔化层进行观察有助于研究 ADN 低压下的燃烧特征。

在空气氛围 101 kPa、140 °C 下对 ADN + 0.2% 石蜡和 ADN + 5% PbCO_3 + 0.2% 石蜡进行了等温加热。ADN + 0.2% 石蜡熔化后形成较大的气泡;而 ADN + 5% PbCO_3 + 0.2% 石蜡则没有较大的发泡现象。图 6 为 ADN + 0.2% 石蜡连续观察 80 min 后的照片。



图 6 101 kPa、140 °C 下 ADN + 0.2% 石蜡熔化后的图片
Fig. 6 Photograph of melting ADN + 0.2% paraffin system under the conditions of 101 kPa and 140 °C

在 95 ~ 155 °C 范围内,ADN 主要是在液相中以反应 (1) ~ (3) 三种方式进行分解^[14]。由于反应有大量气体生成,在 ADN + 0.2% 石蜡体系中形成了大量的气泡;在 ADN + 5% PbCO_3 + 0.2% 石蜡体系中,虽然 PbCO_3 加速了 ADN 的分解速度,但同时可能也改变了 ADN 熔化后的表面张力或者 ADN 的分解机理,所以 ADN + 5% PbCO_3 + 0.2% 石蜡熔化后在其表面没有形成较大的气泡。至于 ADN + 0.2% 石蜡和 ADN + 5% PbCO_3 + 0.2% 石蜡熔化现象与燃烧特性之间的关系还有待进一步研究。



4 结论

在 3 ~ 12 MPa 范围内, ADN + 5% PbCO₃ + 0.2% 石蜡燃速高于 ADN + 0.2% 石蜡, 无麦撒燃烧效应。PbCO₃可以降低 ADN 的热分解温度。纯 ADN 的热分解活化能为 179 kJ · mol⁻¹, ADN + 5% PbCO₃ 热分解活化能为 165 kJ · mol⁻¹。ADN + 5% PbCO₃ + 0.2% 石蜡和 ADN + 0.2% 石蜡的燃烧特性与其表面熔化层之间存在联系。

参考文献:

- [1] Pak Z. Some way to higher environmental safety of solid rocket propellant application[R]. AIAA-93-1755.
- [2] Fogelzang A E, Sinditskii V P, Egorshv V Y, et al. Combustion behavior ADN flame structure of ammonium dinitramide [A]. The Proceeding of 28th Int. Annu. Conf. ICT[C], Karlsruhe, FRG, June 24 ~ 27, 1997: 99. 1 - 99. 14.
- [3] Price E W, Chakravathy S R, Freeman J M, et al. Combustion of propellants with ammonium dinitramide[R]. AIAA 98-3387.
- [4] Oleg P Korobeinichev, Alexander A Paletsky, Alexander G Tereshchenko, et al. Study of combustion characteristics of ammonium dinitramide/polycaprolactone propellants [J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2003, 19 (2): 203 - 212.
- [5] Atwood A I, Boggs T L, Curran P O, et al. Burning rate of solid propellant ingredients, (Part 1 and Part 2)[J]. *Journal of Propulsion and Power*, 1999, 15 (6): 740 - 752.
- [6] Mebel A M, Lin M C, Morokuma K, et al. Theoretical study of the gas-phase structure, thermochemistry, and decomposition mechanisms of NH₄NO₂ and NH₄N(NO₂)₂ [J]. *J Phys Chem*, 1995, 99 (18): 6842 - 6848.
- [7] Sergey V, Wight C A. Ammonium dinitramide: Kinetics and mechanism of thermal decomposition[J]. *J Phys Chem A*, 1997, 101 (31): 5653 - 5658.
- [8] Albert S Tompa. Thermal analysis of ammonium dinitramide (ADN) [J]. *Thermochimic Acta*, 2000, 357 - 358: 177 - 193.
- [9] Stefan Lobbecke, Horst H Krause, Achim Pfeil. Thermal analysis of ammonium dinitramide decomposition [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1997, 22 (3): 184 - 188.
- [10] 徐容, 聂福德, 刘春, 等. ADN 的热分解性能研究[J]. *含能材料*, 2000, 8 (4): 175 - 177.
- XU Rong, NIE Fu-de, LIU Chun, et al. Research of ammonium dinitramide decomposition [J]. *Hanneng Cailiao*, 2000, 8 (4): 175 - 177.
- [11] 万代红, 府勤, 黄洪勇. 高能氧化剂二硝酰胺铵的热分解研究 [J]. *推进技术*, 2003, 24 (5): 464 - 466.
- WAN Dai-hong, FU Qin, HUANG Hong-yong. Studies on thermal decomposition of ammonium dinitramide [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2003, 24 (5): 464 - 466.
- [12] 蔡正千. 热分解[M]. 北京: 高等教育出版社, 1993.
- [13] Zenin A A, Puchkov V M, Finjakov S V. Physics of ADN combustion [R]. AIAA-99-0595.
- [14] Oxley J C, Smith J L, ZHANG W, et al. Thermal decomposition studies on ammonium dinitramide (ADN) and ¹⁵N and ²H isotopomers [J]. *J Phys Chem*, 1997, 101 (31): 5646 - 5652.

Combustion Characteristics and Thermal Decomposition Behavior of Ammonium Dinitramide Catalyzed by Lead Carbonate

ZHAI Jin-xian, YANG Rong-jie, LI Jian-min, LI Xiao-dong

(School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: The effect of lead carbonate (PbCO₃) on the combustion characteristics and thermal decomposition behavior of ammonium dinitramide (ADN) is investigated by burning rate measurement, DSC and TG techniques. Results show that the burning rate of ADN + 5% PbCO₃ + 0.2% paraffin system is higher than that of ADN + 0.2% paraffin system in the pressure range of 3 - 12 MPa, and PbCO₃ enables mesa combustion effect of ADN + 0.2% paraffin system to disappear. TG and DSC curves of ADN and ADN + 5% PbCO₃ system indicate that the initial decomposition temperature of ADN can be decreased by the addition of PbCO₃. Kinetic analysis for DSC data show that the apparent activation energy of thermal decomposition of ADN decreases when 5% PbCO₃ is added into ADN. Moreover, both combustion characteristics and surface-melting layers of ADN mixtures are considered to be correlative.

Key words: materials science; ammonium dinitramide (ADN); lead carbonate (PbCO₃); combustion; thermal decomposition