

文章编号:1006-9941(2020)12-1163-07

3,5-二硝氨基-1,2,4-三唑肼盐晶体结构、热性能及在CMDB推进剂中的应用

周 诚,李吉祯,李祥志,屈 蓓,常 佩,王伯周,刘 宁

(西安近代化学研究所,陕西 西安 710065)

摘 要: 在甲醇/水溶剂中培养了3,5-二硝氨基-1,2,4-三唑肼盐(HDNAT)单晶,利用X射线单晶衍射仪测定了结构;晶体结构解析表明HDNAT属于正交晶系,空间群为 $P2(1)$,晶胞参数 $a=0.35976(12)$ nm, $b=0.9348(3)$ nm, $c=1.1833(4)$ nm, $V=0.393.9(2)$ nm³, $Z=2$, $D_c=1.91$ g·cm⁻³, $\mu=0.170$ mm⁻¹, $F(000)=230$;采用TG-DTG分析了HDNAT的热性能,其分解峰温为193.17 °C,分解历程为固相直接分解;设计并制备了含HDNAT的改性双基推进剂(CMDB)配方,测试了爆热、比容、密度、特征速度、比冲等能量特性参数和燃烧性能,实测爆热为6042 kJ·kg⁻¹、比容为638 L·kg⁻¹、密度为1.767 g·cm⁻³、特征速度为1592.3 m·s⁻¹; $\Phi 50$ mm发动机燃烧性能实测结果表明,在15 MPa压强下工作稳定,比冲可达到250.91 s,燃速较RDX-CMDB推进剂提高18.8%以上,但推进剂的部分压强指数超过0.4以上。

关键词: 3,5-二硝氨基-1,2,4-三唑肼盐;晶体结构;热性能;CMDB推进剂;能量特性;燃烧性能

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2020069

1 引言

高燃速推进剂可以提高武器装备如防空导弹、反坦克导弹、高速动能导弹和野战火箭弹等的快速反应能力及突防打击能力,是固体推进剂的重要发展方向之一。同时,还需推进剂无烟或微烟、燃烧产物清洁,以减小烟雾对红外、激光等精确制导的影响,降低对设备和人员的伤害^[1-3]。提高固体推进剂燃速的方法主要有:燃烧催化法、增加热传导法、添加快燃物法、新型含能材料法、金属粉/氧化剂复合粒子法、基于对流燃烧机理的方法等^[4-13],其中采用新型含能材料法是一种重要的技术手段,如 N -脒基脒二硝酰胺盐(FOX-12)^[14]、 N -氧化-3,3'-偶氮双(6-氨基-1,2,4,5-四嗪)DAATO_{3,5}^[15]、3,6-双(1-氢-1,2,3,4-四

唑-5-氨基)-1,2,4,5-四嗪(BTATz)^[16]、2-硝亚胺基-5-硝基-六氢化-1-3-5-三嗪(NNHT)^[17]的使用对提高推进剂燃速均有良好的效果。3,5-二硝氨基-1,2,4-三唑肼盐(HDNAT)是一种性能优异的三唑高氮化合物,密度为1.89 g·cm⁻³,实测爆速为9000 m·s⁻¹($\rho=1.80$ g·cm⁻³),理论爆压为36.0 GPa^[18],具有高能量、高氮含量(57.01%)、高生成焓(292.5 kJ·mol⁻¹)、热稳定性好等优点,且不含卤素,可作为高能添加剂或燃速调节剂加入推进剂配方中,以提高推进剂燃速,降低特征信号。本课题组^[19]采用NASA-CEA软件,计算了含HDNAT的丁羟推进剂(HTPB)、聚叠氮缩水甘油醚(GAP)推进剂和改性双基推进剂(CMDB)配方的能量特性参数,考察了理论比冲 I_{sp} 、特征速度 C^* 、燃烧温度 T_c 和燃气平均分子量 M_c 的变化规律。结果表明:用HDNAT替代AP,均可提高推进剂的 I_{sp} 和 C^* 。鄢海涛^[20]在复合改性双基推进剂(RDX-CMDB和HMX-CMDB)中,加入一定量的HDNAT替代RDX和HMX,可大幅度提高燃速;当HMX-CMDB推进剂中HDNAT加入量为20%时,10 MPa下推进剂燃速可达到40.43 mm·s⁻¹,压强指数为0.42,燃烧性能得到大幅提升。这表明HDNAT在CMDB推进剂体系中有

收稿日期:2020-03-26;修回日期:2020-05-25

网络出版日期:2020-10-15

基金项目:武器装备预先研究项目

作者简介:周诚(1975-),男,研究员,主要从事含能材料的合成和应用研究。e-mail:zhoucn@163.com

通信联系人:王伯周(1967-),男,研究员,主要从事含能材料的合成研究。e-mail:wzb600@163.com

引用本文:周诚,李吉祯,李祥志,等. 3,5-二硝氨基-1,2,4-三唑肼盐晶体结构、热性能及在CMDB推进剂中的应用[J]. 含能材料,2020,28(12):1163-1169.

ZHOU Cheng, LI Ji-zhen, LI Xiang-zhi, et al. Crystal Structure, Thermal Properties of Hydrazinium 3,5-Dinitroamino-1,2,4-triazole and Application in CMDB Propellant[J]. Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao), 2020, 28(12):1163-1169.

良好的应用潜力。

为了进一步评价 HDNAT 在 CMDB 推进剂中的应用前景, 本研究分析了 HDNAT 热分解过程, 设计了含 HDNAT 的 CMDB 推进剂配方, 计算了配方的能量特性参数, 测试了配方的燃烧性能, 并利用 $\Phi 50$ mm 标准发动机考察了 15 MPa 下的工作稳定性, 以期促进 HDNAT 的应用研究。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

HDNAT, 自制(按文献[18]方法合成), 纯度 99.5%; 德国 Bruker 公司 Smartrt APEX II CCD 面探 X-射线单晶衍射仪; 美国 TA 公司 2950 型热重-微商热重仪(TG-DTG)。

2.2 单晶培养和晶体结构测定

称取适量的精制样品加入到甲醇与水的体积比为 1:1 的混合溶剂中, 完全溶解后过滤, 将滤液置于洁净的烧杯中静置, 约 15 天后得到无色透明的块状晶体。

选取尺寸为 0.154 mm×0.257 mm×0.365 mm 的单晶, 在 X-射线单晶衍射仪上, 用经石墨单色器单色化的 $\text{MoK}\alpha$ 射线($\lambda=0.071073$ nm)射线, 以 ω - θ 方式扫描。分子结构用 SHELXL 97 程序由直接法和 Fourier 合成法求解, 全部数据经 L_p 因子校正和经验吸收校正, 经全矩阵最小二乘法对 F_2 进行修正。

2.3 热性能分析

美国 TA 公司 2950 型热重-微商热重仪(TG-DTG), 试样量 1.162 mg, 气氛为流动氮气, 流速为 $100.0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 升温速率为 $10.0 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

2.4 推进剂配方性能测试

爆热测试: 采用 GJB770B-2005 方法 701.1“爆热和燃烧热 绝热法”测试推进剂爆热, 试样量为 5.0 g。

比容测试: 采用 GJB770B-2005 方法 702.1“气体比容 压力传感器法”测试, 试样量为 2.0 g。

比冲测试: 采用 GJB770B-2005 方法 705.1“比冲弹道摆法”测试推进剂比冲, 所用发动机为 $\Phi 50$ mm 发动机。

3 结果与讨论

3.1 晶体结构分析

HDNAT 的晶体学参数列于表 1。分子结构和晶胞堆积图分别见图 1 和图 2, 部分键长、键角、二面角数据分别列于表 2~表 4。

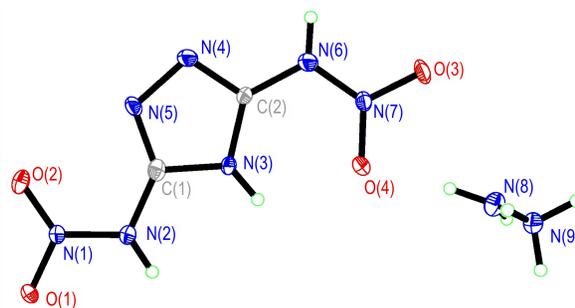


图 1 HDNAT 的分子结构

Fig.1 Molecular structure of HDNAT

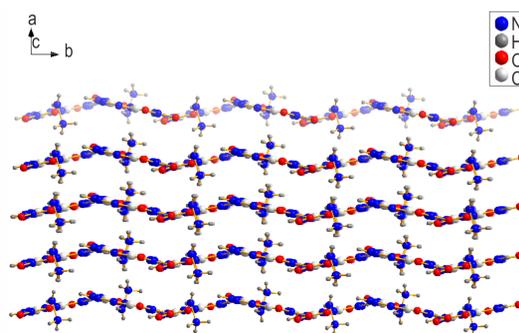


图 2 HDNAT 的晶胞堆积

Fig.2 Packing diagram in a unit cell of HDNAT

表 1 HDNAT 晶体结构数据

Table 1 Crystal structural data of HDNAT

item	value
Chemical formula	$\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_9\text{O}_4$
Formula weight / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	221.17
Crystal system	monoclinic
Space group	$P2(1)$
a / nm	0.35976(12)
b / nm	0.9348(3)
c / nm	1.1833(4)
β / ($^\circ$)	98.206(5)
V / nm^3	0.3939(2)
Z	2
D_c / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.91
Absorption coefficient / mm^{-1}	0.170
$F(000)$	230
θ range / ($^\circ$)	2.79 ~ 25.09
Index ranges	$-4 \leq h \leq 4, -11 \leq k \leq 6, -14 \leq l \leq 13$
Reflections collected	1973
Reflections unique	1009 [R(int) = 0.1372]
Coverage of independent reflections	98.4%
Max. and min. transmission	0.9740 and 0.9410
Data / restraints / parameters	1009 / 1 / 146
Goodness-of-fit on F^2	0.996
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.0742, wR_2=0.2075$
R indices (all data)	$R_1=0.0759, wR_2=0.2091$

表2 HDNAT的化学键长

Table 2 Bond lengths of HDNAT

bond	lengths / Å	bond	lengths / Å
N(1)—O(2)	1.219(10)	N(1)—O(1)	1.264(10)
N(1)—N(2)	1.341(9)	N(2)—C(1)	1.370(12)
N(2)—H(2)	0.860	N(3)—C(1)	1.374(9)
N(3)—C(2)	1.377(11)	N(4)—C(2)	1.306(10)
N(5)—C(1)	1.302(11)	N(4)—N(5)	1.385(10)
N(6)—C(2)	1.374(10)	N(6)—N(7)	1.306(10)
N(7)—O(4)	1.250(11)	N(6)—H(6)	0.860
N(8)—N(9)	1.429(10)	N(7)—O(3)	1.261(9)
N(8)—H(8A)	0.94(8)	N(8)—H(8B)	0.810(12)
N(9)—H(9A)	0.890	N(9)—H(9B)	0.890
N(9)—H(9C)	0.890		

表3 HDNAT的化学键角

Table 3 Bond angles for HDNAT

bond	angles/(°)	bond	angles/(°)
O(2)—N(1)—O(1)	121.6(6)	O(2)—N(1)—N(2)	124.0(8)
O(1)—N(1)—N(2)	114.3(7)	N(1)—N(2)—C(1)	113.4(7)
N(1)—N(2)—H(2)	123.3	C(1)—N(2)—H(2)	123.3
C(1)—N(3)—C(2)	106.6(7)	C(2)—N(4)—N(5)	104.4(7)
C(1)—N(5)—N(4)	112.3(6)	N(7)—N(6)—C(2)	116.9(8)
N(7)—N(6)—H(6)	121.6	C(2)—N(6)—H(6)	121.6
O(4)—N(7)—O(3)	118.7(6)	O(4)—N(7)—N(6)	123.3(6)
O(3)—N(7)—N(6)	118.0(8)	N(9)—N(8)—H(8A)	114.(5)
N(9)—N(8)—H(8B)	119.(8)	H(8A)—N(8)—H(8B)	123.(9)
N(8)—N(9)—H(9A)	109.5	N(8)—N(9)—H(9B)	109.5
H(9A)—N(9)—H(9B)	109.5	N(8)—N(9)—H(9C)	109.5
H(9A)—N(9)—H(9C)	109.5	H(9B)—N(9)—H(9C)	109.5
N(5)—C(1)—N(2)	136.2(6)	N(5)—C(1)—N(3)	106.0(8)
N(2)—C(1)—N(3)	117.8(7)	N(4)—C(2)—N(6)	118.3(8)

阴离子中三唑环和两个硝氨基均为良好的平面构型, O(1)—N(1)—N(2)—C(1)的二面角为179.9(7)°, C(2)—N(3)—C(1)—N(2)的二面角为179.4(6)°, 两个硝氨基和三唑环基本共面, 偏离最大角N(1)—N(2)—C(1)—N(5)也仅为-3.3(12)°, 且整个阴离子中的C—C和N—N键长都介于正常单键和双键键长之间, 这表明两个硝氨基和三唑环形成了共轭体系, 使其稳定性增加, 表现出热分解点较高, 分解峰温为193.17 °C。晶体中阴离子平面彼此平行, 并通过硝氨基上的O原子与N₂H₅⁺结合, 成为叠层堆积结构, 有利于提高晶体密度。

表4 HDNAT的二面角

Table 4 Torsion angles of HDNAT

bond	angles / (°)
O(2)—N(1)—N(2)—C(1)	-1.8(10)
O(1)—N(1)—N(2)—C(1)	179.9(7)
C(2)—N(4)—N(5)—C(1)	0.8(8)
C(2)—N(6)—N(7)—O(4)	2.0(11)
C(2)—N(6)—N(7)—O(3)	-176.8(6)
N(4)—N(5)—C(1)—N(2)	-179.4(8)
N(4)—N(5)—C(1)—N(3)	-0.8(8)
N(1)—N(2)—C(1)—N(5)	-3.3(12)
N(1)—N(2)—C(1)—N(3)	178.2(6)
C(2)—N(3)—C(1)—N(5)	0.5(7)
C(2)—N(3)—C(1)—N(2)	179.4(6)
N(5)—N(4)—C(2)—N(6)	178.9(6)
N(5)—N(4)—C(2)—N(3)	-0.5(8)
N(7)—N(6)—C(2)—N(4)	-179.6(6)
N(7)—N(6)—C(2)—N(3)	-0.3(11)
C(1)—N(3)—C(2)—N(4)	0.0(7)
C(1)—N(3)—C(2)—N(6)	-179.3(7)

2.2 HDNAT的热性能

在0.1 MPa等速升温速率($\beta=10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)条件下, HDNAT的TG-DTG谱图见图3。

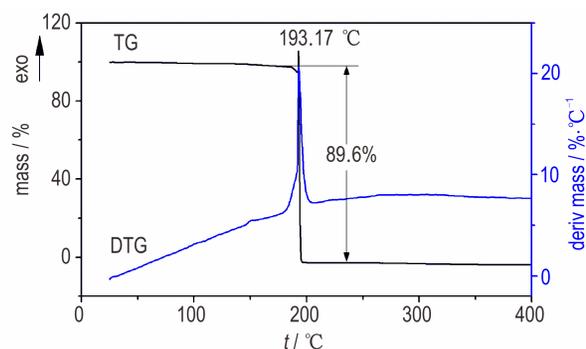


图3 HDNAT的TG-DTG曲线

Fig.3 TG-DTG curves of HDNAT

由图3可知HDNAT的起始分解温度约为180.0 °C, 分解峰温为193.17 °C, 对应TG曲线上的分解结束温度196.65 °C, 质量损失为89.6%。这和文献[21-22]报道的结果基本一致。DTG曲线上存在一个较强的放热分解峰, 峰型尖锐, 温度范围窄, 说明HDNAT未经历吸热熔化的相变过程, 而是固相直接分解^[23], 分解速度快, 放热量大, 并在180~196.65 °C完全分解。这表明HDNAT燃烧速度快, 并在推进剂配方中表现为燃速高。

3 HDNAT在RDX-CMDB推进剂中的应用

3.1 含HDNAT的CMDB配方设计

文献[3-4]利用DSC和TG-DTG研究了HDNAT的相容性,发现HDNAT与HMX、NC、NG、铝粉相容性良好,与RDX有微弱的相互作用,相容性稍差,但可安全使用,与增塑剂DINA不相容。基于这些研究基础,本研究设计了含RDX的CMDB推进剂基础配方:硝化棉(NC,含氮量12.6%)25%,硝化甘油(NG)33%,RDX 30%,增塑剂3%,安定剂2%,燃烧催化剂3%,Al粉4%。为了考察HDNAT含量的变化对RDX-CMDB推进剂配方能量特性的影响,以HDNAT逐步取代基础配方中的RDX,采用基于最小自由能原理的NASA-CEA软件计算了标准条件下($p_c/p_0=70/1$)下推进剂配方的氧系数 Φ 、 T_c 、 M_c 、 C^* 和 I_{sp} 等能量特性参数,其中在5MPa和15MPa压强下的计算结果见表5。

由表5可以看出HDNAT代替RDX-CMDB推进剂中的RDX,随着HDNAT含量增加,推进剂配方体系的氧系数 Φ 、理论比冲 I_{sp} 、燃烧温度 T_c 和燃气平均分子量 M_c 呈线性增大趋势,只有特征速度 C^* 在低压强(5MPa)下的先增后减,在高压强(15MPa)下也是逐渐增加,推

进剂配方体系的能量水平有明显的提高,这主要得益于HDNAT的标准生成焓^[19](292.50 kJ·mol⁻¹)远高于RDX的标准生成焓(61.53 kJ·mol⁻¹)。但当HDNAT完全代替RDX后(HDNAT含量为30%时),计算5MPa下 I_{sp} 增加20.1 N·s·kg⁻¹,15MPa下 I_{sp} 增加31.7 N·s·kg⁻¹,其增加的幅度并不大,这是因为HDNAT为富氮化合物,氧平衡系数为-25.32%,较RDX的-21.61%差,HDNAT的加入,破坏了推进剂配方体系的氧平衡,导致体系的氧化能力降低,因此燃气产物中的N₂含量增加,CO₂的含量逐渐下降,从而影响了推进剂配方体系的理论比冲的增加幅度,造成推进剂的理论能量水平与RDX-CMDB推进剂相比变化不明显。

3.2 含HDNAT的RDX-CMDB推进剂的能量性能

基于表5的计算结果,设计并制备了两种含HDNAT的RDX-CMDB推进剂配方(1[#]配方中HDNAT含量为10%,2[#]配方中HDNAT含量为20%),进行了 $\Phi 50$ mm发动机试验,测试了爆热、比容、密度、特征速度、比冲等推进剂的性能参数,实测数据见表6,并利用标准发动机进行了工作稳定性研究,其中2[#]配方在15MPa下的发动机工作曲线见图4。

从表6中的结果可以看出,在加入HDNAT后,推

表5 含HDNAT的RDX-CMDB推进剂理论能量特性

Table 5 Theoretical energy characteristics of RDX-CMDB based on HDNAT

p /MPa	content / %		energy characteristics				
	HDNAT	RDX	Φ	T_c / K	M_c / g·mol ⁻¹	C^* / m·s ⁻¹	I_{sp} / N·s·kg ⁻¹
5	0	30	0.757	3012.4	26.3	1574.5	2466.5
	10	20	0.770	3056.2	26.7	1575.1	2474.4
	20	10	0.783	3095.1	27.1	1574.5	2481.1
	30	0	0.796	3129.4	27.4	1572.7	2486.6
15	0	30	0.757	3062.1	26.4	1566.0	2683.9
	10	20	0.770	3116.1	26.8	1568.4	2695.2
	20	10	0.783	3165.2	27.2	1569.5	2705.8
	30	0	0.796	3209.2	27.7	1569.3	2715.6

Note: p is combustor pressure, Φ is oxygen coefficient, T_c is combustion temperature, M_c is average molecular weight of combustion gas, C^* is characteristic velocity, I_{sp} is specific impulse.

表6 含HDNAT的RDX-CMDB推进剂的能量性能

Table 6 Energy characteristics of RDX-CMDB containing 10%(1[#]) and 20%(2[#]) HDNAT

sample	detonation heat / kJ·kg ⁻¹	specific volume / L·kg ⁻¹	density / g·cm ⁻³	combustor pressure / MPa	characteristic velocity / m·s ⁻¹	specific impulse / s
1 [#]	5936	643	1.713	15.91	1586.4	251.36
2 [#]	6042	638	1.767	12.94	1592.3	250.91

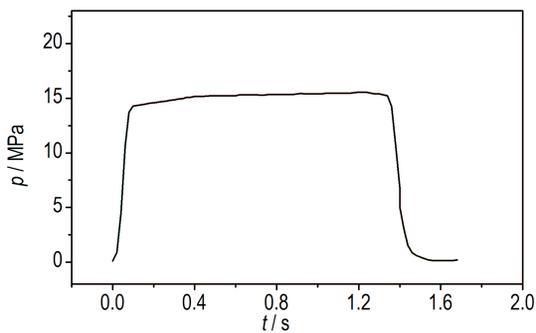


图4 含HDNAT的CMDB推进剂(2[#])的发动机试验 $p-t$ 曲线

Fig.4 The $p-t$ curve of CMDB containing HDNAT(2[#])

进剂配方的爆热、比容、密度、特征速度等性能参数均维持在较高的水平。图4表明含HDNAT的RDX-CMDB推进剂2[#]配方在10~15 MPa压强下可稳定燃烧,发动机工作 $p-t$ 曲线平坦,曲线波动幅度小,其发动机实测比冲即可达到250.91 s。

3.3 含HDNAT的RDX-CMDB推进剂的燃烧性能

对含HDNAT的RDX-CMDB推进剂1[#]配方和2[#]

表7 含HDNAT的RDX-CMDB推进剂燃烧性能

Table 7 Combustion performance of RDX-CMDB containing HDNAT

sample	$u / \text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$						n				
	8 MPa	10 MPa	12 MPa	15 MPa	18 MPa	20 MPa	8~10 MPa	10~12 MPa	12~15 MPa	15~18 MPa	18~20 MPa
control group	-	26.13	28.17	29.04	29.56	29.91	-	0.29	0.21	-0.14	0.11
1 [#]	24.67	27.12	29.44	31.52	33.86	35.18	0.42	0.45	0.31	0.39	0.36
2 [#]	26.45	28.68	31.35	35.13	38.07	40.82	0.36	0.49	0.51	0.44	0.66

Note: u is burning rate, n is pressure exponent.

4 结论

(1)HDNAT晶体属于正交晶系,空间群 $P2(1)$,晶胞参数 $a = 0.35976(12) \text{ nm}$, $b = 0.9348(3) \text{ nm}$, $c = 1.1833(4) \text{ nm}$, $V = 0.393.9(2) \text{ nm}^3$, $Z = 2$, $D_c = 1.91 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\mu = 0.170 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 230$ 。

(2)HDNAT起始分解温度约为180.0℃,分解峰温为193.17℃,分解速度快,未经历吸热熔化的相变过程,分解历程为固相直接分解。

(3)在RDX-CMDB推进剂配方中,随着HDNAT加入的增加,推进剂的爆热、比容、密度、理论比冲等呈线性增大趋势,燃烧性能测试结果表明推进剂配方在8~20 MPa下的燃速明显提高,但燃速压强指数略微增大。

(4)含HDNAT的RDX-CMDB推进剂配方在

配方,进行了 $\Phi 50 \text{ mm}$ 发动机在15 MPa压强下的工作稳定性研究。推进剂配方的燃烧性能实测结果见表7。

从表7中的燃烧性能数据可以看出,对照组(原RDX-CMDB推进剂基础配方)的燃烧性能较好,在10~20 MPa压强范围内推进剂均表现为“平台燃烧效应”,燃速压强指数均低于0.40,甚至在15~20 MPa压强范围内出现了负压强指数。HDNAT的加入使推进剂配方在8~20 MPa下的燃速明显提高,推进剂的燃速压强指数略微增大,2[#]配方中推进剂在15 MPa下的燃速为 $35.13 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$,提高幅度达18.8%以上,但HDNAT加入提高燃速的同时带来推进剂的压强指数有所提高,部分压强范围内的压强指数提高至0.4以上,尚需对该推进剂配方的催化剂体系进行进一步的优化研究。因此可以认为,一定含量HDNAT的加入并不会较大程度地破坏RDX-CMDB推进剂配方的燃烧稳定性。

$\Phi 50 \text{ mm}$ 发动机内可以稳定燃烧, $p-t$ 曲线平坦,波动幅度小,其发动机实测比冲可达到250.91 s。

参考文献:

- [1] 罗运军,刘晶如.高能固体推进剂研究进展[J].含能材料,2007,15(4):407-410.
LUO Yun-jun, LIU Jing-ru. Research progress of high energy solid propellant [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(4): 407-410.
- [2] 廖林泉,李笑江,覃光明.提高固体推进剂燃速方法述评[J].飞航导弹,2004(2):39-41.
LIAO Lin-quan, LI Xiao-jiang, QIN Guang-ming. Review of increasing the burning rate of solid propellant[J]. *Cruise Missile*, 2004(2): 39-41.
- [3] 冉秀伦,杨荣杰.高燃速推进剂研制现状分析[J].飞航导弹,2006(9):44-50.
RAN Xiu-lun, YANG Rong-jie. Development of high burning rate propellant[J]. *Cruise Missile*, 2006(9):44-50.
- [4] 邹德荣,朱雄富,黄刘华,等.高燃速推进剂燃速控制研究[J].航天制造技术,2010,2(1):32-35.

- Zou De-rong, Zhu Xiong-fu, Huang Liu-hua, et al. Study on control of burning rate for high burning rate propellant [J]. *Aerospace Manufacturing Technology*, 2010, 2(1): 32-35.
- [5] 苏昌银,王世英,韩晓娟,等. 高强度、高燃速丁羟推进剂配方工艺研究[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2010, 8(4): 30-34.
SU Changyin, WANG Shiyang, HAN Xiaojuan, et al. Study on formulation process of hydroxyl-terminated polybutadiene propellant with high strength and high burning rate[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2010, 8(4): 30-34.
- [6] 庞维强,王国强,石小兵,等. 含 ACP 的无烟改性双基推进剂燃烧特性研究[J]. 机械科学与技术, 2013, 32(4): 601-606.
PANG Wei-qiang, WANG Guo-qiang, SHI Xiao-bing, et al. Study on the combustion characteristics of smokeless composite modified double-based propellants with ACP[J]. *Mechanical Science and Technology for Aerospace Engineering*, 2013, 32(4): 601-606.
- [7] 廖林泉,覃光明,李笑江,等. 用 ACP 提高硝酸胺改性双基推进剂的燃速[J]. 推进技术, 2005, 26(1): 84-88.
LIAO Lin-quan, QIN Guang-ming, LI Xiao-jiang, et al. Increasing the burning rate of nitramine modified double-base propellant with ACP[J]. *Journal of propulsion technology*, 2005, 26(1): 84-88.
- [8] 王峰,王国强,滕学锋,等. 用 ACP 提高固体推进剂的燃速[J]. 火炸药学报, 2006, 29(2): 44-48.
WANG Feng, WANG Guo-qiang, TEMG Xue-feng, et al. Improvement of burning rate for solid propellants by ACP[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellant*, 2006, 29(2): 44-48.
- [9] 郭万东,王珂,丁温霞. 用快燃物提高固体推进剂燃速[J]. 推进技术, 1998, 19(3): 89-93.
GUO Wan-dong, WANG Ke, DING Wen-xia. Study of increasing the burning rate of solid propellants by adding fast burning energetic materials[J]. *Journal of propulsion technology*, 1998, 19(3): 89-93.
- [10] 李华,刘焘,丁温霞. Butacene 在丁羟高燃速推进剂中的应用研究[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2010, 8(6): 55-58.
LI Hua, LIU Yue, DING Wenxia. Application study on butacene in HTPB high burning rate propellant[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2010, 8(6): 55-58.
- [11] 陈浩楠,王锐,肖金武,等. 碳硼烷衍生物的合成与应用进展[J]. 固体火箭技术, 2019, 42(5): 585-603.
CHEN Hao-nan, WANG Rui, XIAO Jin-wu, et al. Recent progress on synthesis and application of carborane derivatives[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2019, 42(5): 585-603.
- [12] 王为强,薛云娜,杨建明,等. 高燃速推进剂用硼氢化物的研究进展[J]. 含能材料, 2012, 20(1): 132-137.
WANG Wei-qiang, XUE Yun-na, YANG Jian-ming, et al. A Review of boron hydrides used in high burning rate propellant [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(1): 132-137.
- [13] 庞爱民,刘学. 降低丁羟高燃速推进剂机械感度研究[J]. 含能材料, 2019, 27(11): 961-966.
PANG Ai-min, LIU Xue. Study on decreasing the mechanical sensitivity of HTPB propellant with high burning rate [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2019, 27(11): 961-966.
- [14] 胥会祥,赵凤起,庞维强,等. 含 FOX-12 的高燃速 HTPB 推进剂性能[J]. 固体火箭技术, 2011, 34(6): 745-749.
XU Hui-xiang, ZHAO Feng-qi, PANG Wei-qiang, et al. Properties of high burning rate HTPB propellant containing FOX-12 [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2011, 34(6): 745-749.
- [15] 巨荣辉,毕福强,樊学忠,等. 含 DAATO_{3,5} 的 CMDB 推进剂能量特性[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2017, 15(4): 62-67.
JU Rong-hui, BI Fu-qiang, FAN Xue-zhong, et al. Energy performance of DAATO_{3,5}-containing CMDB propellant [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2017, 15(4): 62-67.
- [16] 仪建华,徐司雨,赵凤起,等. 含高氮化合物的高燃速 CMDB 推进剂的能量特性[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2013, 11(6): 59-62.
YI Jian-hua, XU Si-yu, ZHAO Feng-qi, et al. Energy characteristics of high burning rate CMDB propellants containing high nitrogen compounds [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2013, 11(6): 59-62.
- [17] 仪建华,轩春雷,赵凤起,等. 含高氮化合物 CMDB 推进剂的燃烧特性[J]. 火炸药学报, 2017, 40(6): 87-94.
YI Jian-hua, XUAN Chun-lei, ZHAO Feng-qi, et al. Combustion properties of CMDB propellant containing high-nitrogen compounds [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellant*, 2017, 40(6): 87-94.
- [18] ZHOU Cheng, WANG Bo-zhou, HUO Huan, et al. A novel energetic material hydrazinium 3, 5-dinitroamino-1, 2, 4-triazole: synthesis and properties [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(4): 576-578.
- [19] 周诚,毕福强,王伯周,等. 含 3,5-二硝氨基-1,2,4-三唑胍盐推进剂的能量特性计算 [J]. 火炸药学报, 2016, 39(3): 80-83.
ZHOU Cheng, BI Fu-qiang, WANG Bo-zhou, et al. Energetic characteristics computation of propellants containing hydrazinium 3,5-dinitroamino-1,2,4-triazole [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellant*, 2016, 39(3): 80-83.
- [20] 鄢海涛,屈蓓,刘小刚,等. 3,5-二硝氨基-1,2,4-三唑胍盐在 CMDB 推进剂中的应用 [J]. 化工新型材料, 2017, 45(8): 267-269.
YAN Hai-tao, QU BEI, LIU Xiao-gang, et al. Application of hydrazinium 3,5-dinitroamino-1,2,4-triazole on CMDB propellant [J]. *New Chemical Materials*, 2017, 45(8): 267-269.
- [21] LI Ji-zhen, ZHANG Guo-fang, FAN Xue-zhong, et al. Thermal behavior of hydrazinium 3, 5-dinitroamino-1, 2, 4-triazole [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2016, 39(4): 529-537.
- [22] 崔可建,孟子晖,徐志斌,等. 3,5-二硝氨基-1,2,4-三唑胍盐的色谱分析及热稳定性 [J]. 火炸药学报, 2013, 36(3): 35-38.
CUI Ke-jian, MENG Zi-hui, XU Zhi-bin, et al. Chromatography analysis and thermal stability of hydrazonium salt of 3, 5-dinitroamino-1, 2, 4-triazole [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellant*, 2013, 36(3): 35-38.
- [23] 刘子如. 含能材料热分析 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2008: 223-225.
LIU Zi-ru. Thermal analyses for energetic materials [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2008: 223-225.

Crystal Structure, Thermal Properties of Hydrazinium 3,5-Dinitroamino-1,2,4-triazole and Application in CMDB Propellant

ZHOU Cheng, LI Ji-zhen, LI Xiang-zhi, QU Bei, CHANG Pei, WANG Bo-zhou, LIU Ning

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: The single crystal of hydrazinium 3,5-dinitroamino-1,2,4-triazole (HDNAT) was cultivated by slow evaporation from solvent of methanol/water, and its crystal structure was determined by X-ray single-crystal diffractometer. The crystal structure analysis indicates that HDNAT belongs to monoclinic system with space group $P2(1)$, and the crystal parameters are $a = 0.35976(12)$ nm, $b = 0.9348(3)$ nm, $c = 1.1833(4)$ nm, $V = 0.393.9(2)$ nm³, $Z = 2$, $D_c = 1.91$ g·cm⁻³, $\mu = 0.170$ mm⁻¹, $F(000) = 230$. The thermal behavior of HDNAT was studied by TG-DTG. The decomposition peak of HDNAT is 193.17°C (DSC), and it decomposes at solid state. The composite modified double-base (CMDB) propellant formulation based on HDNAT was designed and prepared, and its energy characteristics such as explosion, specific volume, density, characteristic velocity, and specific impulse and combustion performances were tested. For HDNAT-based CMDB propellant formulation, the tested explosion is 6042 kJ·kg⁻¹, specific volume is 638 L·kg⁻¹, density is 1.767 g·cm⁻³, characteristic velocity is 1592.3 m·s⁻¹. The study of combustion performances of $\Phi 50$ mm engine show that it has stable performances at pressure of 15 MPa, the specific impulse is 250.91 s. Compared with RDX-CMDB propellant, the burning rate of HDNAT-based CMDB propellant increases by 18.8%, and the pressure exponent in partial pressure range is above 0.4.

Key words: hydrazinium 3,5-dinitroamino-1,2,4-triazole; crystal structure; thermal behavior; CMDB propellant; energy characteristics; combustion characteristics

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2020069

(责编:姜梅)