

文章编号:1006-9941(2005)06-0401-04

硝酸铵基推进剂的能量计算与分析

张杰, 贺俊

(清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084)

摘要:采用最小自由能法计算了含有氧化剂 HNIW、AP 和 HMX 及粘合剂 BAMO、GAP、PET 和 HTPB 等成分的硝酸铵 (AN) 基推进剂的能量特性参数, 分析了上述成分对 AN 推进剂能量的影响。结果表明, 高能化合物 HNIW 并不是在任何含量的粘合剂条件下提高 AN 基推进剂能量的幅度均高于其它氧化剂。当粘合剂含量为 15%, HNIW 提高推进剂能量的幅度大于 HMX 小于 AP; 粘合剂含量为 5% 时, HNIW 提高推进剂能量幅度高于其它两种氧化剂。在低含量 (<12%) 的粘合剂体系中, 使用惰性粘合剂有利于提高推进剂的能量; 在粘合剂含量较高 (>13%) 的体系中, 含能粘合剂提高能量的幅度优于惰性粘合剂, 且 GAP 优于 BAMO, 每种粘合剂都有一最佳用量。

关键词:物理化学; 硝酸铵 (AN); 推进剂; 比冲; 低特征信号; 粘合剂

中图分类号: TJ55; V312+.2

文献标识码: A

1 引言

低特征信号推进剂是当前研究的热点。作为低特征信号推进剂候选氧化剂 AN, 其缺点是能量较低, 在 AN 基推进剂的配方中加入含能粘合剂^[1,2]或含能增塑剂^[1,3]是提高 AN 基推进剂能量的途径之一。但新型氧化剂六硝基六氮杂异伍兹烷 (HNIW)、含能粘合剂 3,3-双(叠氮甲基)氧丁环 (BAMO) 和 3,6-端羟基叠氮聚醚 (GAP) 对 AN 基推进剂性能的影响, 国内外报道的并不多。因此评估这些新型含能组分对推进剂性能的影响是一项必要的工作。本文采用最小自由能法计算了氧化剂 HNIW、含能粘合剂 BAMO 和 GAP 含量变化时对 AN 基推进剂能量的影响, 为今后 AN 基推进剂配方组分的选择和设计提供了依据。

2 计算结果及分析

2.1 HNIW、AP 和 HMX 对 AN 推进剂性能的影响

表 1~3 列出了以环氧乙烷-四氢呋喃共聚醚 P (E-Co-T) (代号为 PET) 为粘合剂, 不同氧化剂及其含量变化时, 每种配方的理论比冲 (I_{sp})、特征速度 (C^*)、燃烧温度 (T_c)、燃气平均相对分子质量 (\bar{M}) 和氧平衡 (OB) 的计算结果。燃烧室压力 (p_c) 与喷管出口截面上的压力 (p_e) 之比即 $p_c/p_e = 70/1$ 。

表 1 显示, 用 HNIW 取代配方中的 AN, 配方的各项性能参数发生了显著变化。空白配方的比冲为

2109.2 N·s·kg⁻¹。用 10% 的 HNIW 取代 AN, 配方的比冲增大了近 40 N·s·kg⁻¹, 特征速度、燃气温度、燃烧平均分子质量分别增大了 25 m·s⁻¹, 88 K 和 0.1。用 20% 的 HNIW 取代 AN, 比冲增大了 78 N·s·kg⁻¹, 特征速度、燃气温度、燃气平均分子质量分别增大了 49.07 m·s⁻¹, 178 K 和 0.275, 分别提高了 3.7%, 3.7%, 9.2% 和 1.3%。

表 2、3 的计算结果说明, HMX 都可以提高 PET/AN 推进剂的比冲、特征速度、燃烧温度。但提高的幅度不同, 相同含量的 AP 和 HMX, AP 提高的幅度大于 HMX, 如当氧化剂含量为 20% 时, PET/AN/AP 推进剂的比冲提高了 92.3 N·s·kg⁻¹, 特征速度和燃烧温度分别提高了 56.1 m·s⁻¹ 和 266.0 K, 提高幅度分别为 4.4%、4.2% 和 13.7%; 而 PET/AN/HMX 的比冲、特征速度和燃烧温度分别提高了 44.8 N·s·kg⁻¹、29.5 m·s⁻¹ 和 70 K, 比 PET/AN 配方提高了 2.1%、2.2% 和 3.6%。但 AP 提高燃气的平均分子质量, HMX 降低了 PET/AN 推进剂的燃气平均分子质量。如在含量为 20% 的条件下, AP 使 PET/AN 的平均分子质量提高了 1.1%, HMX 使配方的燃气平均分子质量下降了 0.97%。配方中 AP、HNIW、HMX 含量增加, 特性参数提高的幅度增大。

为了比较直观地比较三种氧化剂对 PET/AN 能量的影响程度, 绘出了比冲与氧化剂含量的关系曲线 (见图 1)。图 1 显示, 在粘合剂 PET 含量为 15% 和 AN 含量相同的情况下, HNIW、AP、HMX 三种氧化剂中, HNIW 提高 PET/AN 推进剂比冲的幅度介于 AP 和 HMX 之间。虽然提高能量的幅度低于 AP, 但 HNIW

收稿日期: 2005-03-14; 修回日期: 2005-05-10

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

表1 HNIW含量变化对AN推进剂能量的影响

Table 1 Effect of HNIW content on energy of AN-based propellant

No.	content/%			property parameter				
	PET	AN	AP	I_{sp} /N·s·kg ⁻¹	C^* /m·s ⁻¹	T_c /K	\bar{M}	OB
1	15	85	—	2109.2	1337.5	1941.0	21.2	-0.1685
2	15	75	10	2148.7	1362.2	2029.0	21.3	-0.1995
3	15	65	20	2186.2	1386.5	2119.0	21.4	-0.2305
4	15	55	30	2222.4	1410.3	2212.0	21.6	-0.2615
5	15	45	40	2257.4	1434.4	2307.0	21.7	-0.2926
6	15	35	50	2291.5	1458.2	2406.0	21.9	-0.3235
7	15	25	60	2325.0	1481.9	2507.0	22.0	-0.3545
8	15	15	70	2358.1	1506.0	2612.0	22.2	-0.3855
9	15	10	75	2374.5	1518.2	2666.0	22.3	-0.4010
10	15	—	85	2407.1	1542.9	2776.0	22.4	-0.4320

表2 AP对AN推进剂性能的影响

Table 2 Effect of AP content on energy of AN-based propellant

No.	content/%			property parameter				
	PET	AN	HNIW	I_{sp} /N·s·kg ⁻¹	C^* /m·s ⁻¹	T_c /K	\bar{M}	OB
1	15	85	—	2109.4	1337.5	1941.0	21.2	-0.1685
2	15	75	10	2156.2	1366.1	2072.0	21.7	-0.1545
3	15	65	20	2201.7	1393.6	2207.0	22.2	-0.1405
4	15	55	30	2245.7	1419.5	2345.0	22.9	-0.1265
5	15	45	40	2288.0	1444.8	2484.0	23.5	-0.1125
6	15	35	50	2328.6	1468.2	2621.0	24.2	-0.0985
7	15	25	60	2367.1	1489.9	2748.0	24.9	-0.0845
8	15	15	70	2402.9	1508.2	2858.0	25.7	-0.0705
9	15	10	75	2419.5	1515.2	2905.0	26.1	-0.0635
10	15	—	85	2449.3	1524.3	2984.0	26.7	-0.0495

表3 HMX对AN推进剂性能的影响

Table 3 Effect of HMX content on energy of AN-based propellant

No.	content/%			property parameter				
	PET	AN	HMX	I_{sp} /N·s·kg ⁻¹	C^* /m·s ⁻¹	T_c /K	\bar{M}	OB
1	15	85	—	2109.4	1337.5	1941.0	21.2	-0.1685
2	15	75	10	2132.4	1352.4	1976.0	21.1	-0.2101
3	15	65	20	2154.2	1367.0	2011.0	21.0	-0.2517
4	15	55	30	2174.1	1381.0	2046.0	20.9	-0.2933
5	15	45	40	2194.1	1395.0	2081.0	20.8	-0.3347
6	15	35	50	2212.7	1408.8	2116.0	20.7	-0.3765
7	15	25	60	2230.4	1428	2152.0	20.7	-0.4181
8	15	15	70	2247.4	14365	2189.0	20.6	-0.4597
9	15	10	75	2265.9	1448.7	2243.0	20.7	-0.4805
10	15	—	85	2272.0	1456.6	2244.0	20.6	-0.5221

取代配方中的AP可以降低燃气中HCl的浓度,对降低推进剂的特征信号十分有利。粘合剂含量是影响推进剂性能参数的因素之一。但当粘合剂含量发生变化时,氧化剂对推进剂性能的影响将会发生改变。图2为粘合剂PET含量为5%,氧化剂及其含量变化时,

AN基推进剂比冲的变化曲线。

图1与图2对比后发现,在粘合剂含量为5%时,三种氧化剂对AN基推进剂能量的影响与粘合剂含量为15%截然不同,HNIW和HMX都能大幅度提高AN基推进剂的比冲,AP对AN基推进剂能量的影响不显

著。在 HNIW 的含量大于 28% 时, HNIW 提高 AN 基推进剂的能量幅度明显高于 HMX。

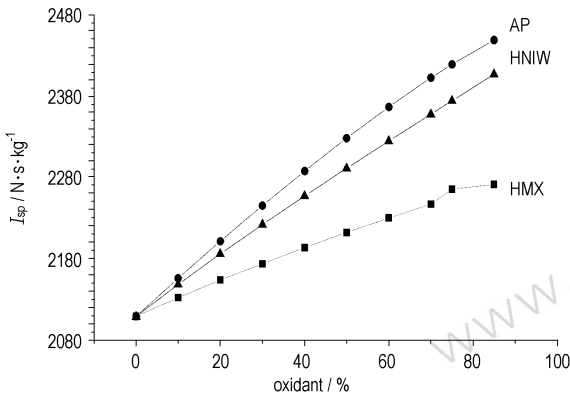


图 1 粘合剂含量为 15% 时

三种氧化剂对 PET/AN 推进剂能量的影响

Fig. 1 Effect of AP, HNIW and HMX oxidizers on energy of AN-based propellant (15% binder)

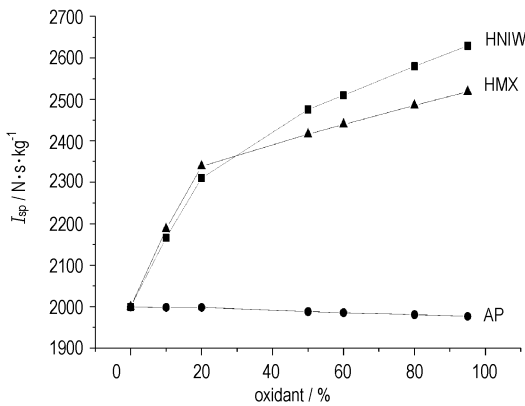


图 2 粘合剂含量为 5% 时

三种氧化剂对 PET/AN 推进剂能量的影响

Fig. 2 Effect of AP, HNIW and HMX oxidizers on energy of AN-based propellant (5% binder)

2.2 BAMO、GAP 对 AN/AP 推进剂能量的影响

在一定能量水平下, 配方的选择直接影响药浆捏合和浇注的工艺条件。配方组分中, 粘合剂是影响性能参数和捏合浇注的因素之一。在 AP 含量一定的条件下, 计算了 BAMO/AN、GAP/AN 比例改变时, 体系比冲的变化。表 4 只给出了以 BAMO 为粘合剂时的配方组成和计算结果。为了比较惰性粘合剂和含能粘合剂对 AN/AP 推进剂能量的影响程度, 在 AN/AP 含量相同时, 同时计算了以 PET、HTPB 作粘合剂时体系的比冲及其它性能参数, 其关系见图 3; 以 GAP、PET 和 HTPB 为粘合剂体系的配方组成与表 4 相同。

计算结果说明, 在 AP 含量一定的条件下, 在一定的含量范围内, BAMO 有提高 AN 推进剂比冲的作用。当 BAMO 含量小于 18% 时, BAMO 含量增加, 比冲增大; 当含量超过 20% 时, 推进剂的比冲随 BAMO 含量的增加逐渐下降。推进剂的比冲与燃气的平均分子量 \bar{M} 和燃气温度存在下列关系:

$$I_{sp} \propto \sqrt{\frac{T_c}{\bar{M}}}$$

由上式可知, 推进剂的比冲与燃气的平均分子质量的平方根成反比, 与燃烧温度的平方根成正比。表中结果显示, 当配方组成为 16% BAMO/69% AN/15% AP 时, 燃烧温度最高, 分子质量最大, 此时配方的比冲主要由燃烧温度决定, 因此比冲最高。当 BAMO 大于 20% 时, 虽然燃气的平均分子质量下降, 但燃烧温度亦呈下降趋势, 并低于含 10% BAMO 配方的燃烧温度, 此时的比冲主要由燃烧温度决定, 比冲随 BAMO 含量的增大呈下降趋势。图 3 清楚地显示了粘合剂与 AN 比例变化对 AN 基推进剂能量的影响。

表 4 BAMO 含量变化对 AN 推进剂性能的影响

Table 4 Effect of BAMO content on energy of AN-based propellant

No.	content/%			property parameter				
	BAMO	AN	AP	I_{sp} /N·s·kg ⁻¹	C^* /m·s ⁻¹	T_c /K	\bar{M}	OB
1	10	75	15	2078.4	1318.3	2129.0	24.1	0.0677
2	12	73	15	2159.4	1365.0	2282.0	24.3	0.0370
3	14	71	15	2235.1	1410.0	2422.0	24.4	0.0063
4	15	70	15	2270.9	1430.1	2477.0	24.4	-0.0090
5	16	69	15	2279.6	1438.0	2502.0	24.3	-0.0243
6	17	68	15	2269.6	1403.3	2491.0	24.1	-0.0397
7	18	67	15	2258.6	1427.1	2463.0	23.9	-0.0550
8	20	65	15	2235.5	1414.0	2396.0	23.6	-0.0857
9	25	60	15	2173.1	1296.3	2212.0	22.7	-0.1623
10	28	57	15	2132.6	1355.1	2099.0	22.2	-0.2083

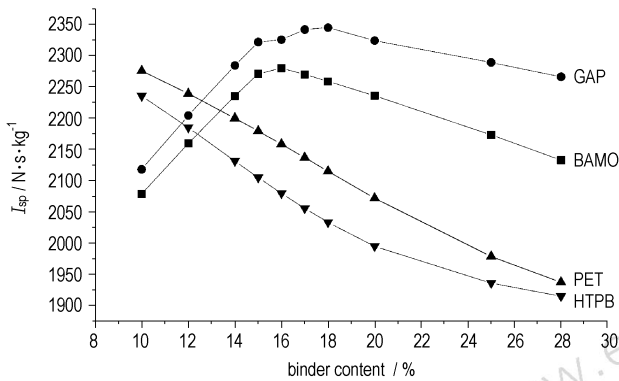


图3 AN/AP推进剂粘合剂与比冲的关系曲线
Fig.3 Curves of the specific impulse vs. binder content of AN-based propellant

图3显示,不同的粘合剂在不同的含量范围内,对比冲的影响不同。在低含量(<12%)的粘合剂体系中,使用惰性粘合剂对提高推进剂的比冲比含能粘合剂有利,并且使用PET提高比冲的幅度大于HTPB。在粘合剂含量较高(>13%)的体系中,使用含能粘合剂比惰性粘合剂对提高比冲有利,使用GAP提高AN/AP推进剂比冲的幅度大于BAMO。并且每种粘合剂都有一最佳用量,如GAP为18%,BAMO为16%。对于AN基推进剂,应优先选用GAP,其次是BAMO,既提高了体系的比冲,又有利于捏合、浇注工艺条件的改善。

3 结论

(1) 无论是含能粘合剂BAMO或惰性粘合剂PET体系,当粘合剂的含量为15%时,在AN基推进剂的配方中加入HNIW,提高比冲的效果介于AP和HMX两种氧化剂之间。当粘合剂(BAMO、PET)含量为5%时,HNIW和HMX提高AN基推进剂能量的幅度高于AP,但当HNIW的含量高于28%时,HNIW提高推进剂能量的幅度远高于HMX。

(2) 对提高AN基推进剂的比冲,应根据粘合剂含量来确定选用粘合剂的种类,如在低含量(<12%)的粘合剂体系中,应选用PET、HTPB等惰性粘合剂;在高粘合剂(>13%)体系中,应选用GAP、BAMO等粘合剂,并且每种含能粘合剂都有一最佳用量,如GAP为18%,BAMO为16%。

参考文献:

- [1] Klaus Menke, Jutta B, hlein-Mauß, et al. Characteristic properties of AN/GAP-propellants [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1996,21: 139-145.
- [2] Oommen, Charlie, Haim, Sampat R. Phase-stabilizes ammonium nitrate-based propellants using binders with N-N bonds[J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2000AIAA,16(1): 133-138.
- [3] Yoshio Oyumi, Eishu Kimura. Insensitive munition(IM) an combustion characteristics of GAP/AN propellants [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1996,21: 271-275.

Calculation and Analysis on Energy Characteristics of AN-based Propellants

ZHANG Jie, HE Jun

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

Abstract: The effect of oxidizers (HNIW, AP and HMX) and binders (BAMO, GAP, PET and HTPB) on energy characteristics of the AN-based propellants is investigated by the least free energy method. Results show that high energy compound HNIW to increase energy level of the AN-based propellants is always not higher than that of other two oxidizers. The amplitude of HNIW to increase the specific impulse of the AN-based propellants is higher than that of HMX, and less than that of AP when the content of binder is equal to 15%, however the amplitude of HNIW to increase the specific impulse of the AN-based propellants is higher than that of HMX and AP when the content of binder is equal to 5%. Non-energetic binders benefit increasing energy of the AN-based propellants in lower content (<12%) binder system, but energetic binders benefit increasing energy of the AN-based propellants in higher content(>13%) binder system. GAP is more beneficial to increasing energy better than BAMO, and every binder all exists a optimum addition amount.

Key words: physical chemistry; ammonium nitrate(AN); propellant; specific impulse; low signature sign; binder