

文章编号: 1006-9941(2015)08-0807-06

含 5-氨基四唑硝酸盐(5-ATEZN)推进剂的能量特性

杜旭杰¹, 李晓东², 李树奎², 邹美帅², 杨荣杰², 李玉川², 庞思平²

(1. 湖北航天飞行器研究所, 湖北 武汉 430040; 2. 北京理工大学材料学院, 北京 100081)

摘要: 利用最小自由能法, 在标准条件(燃烧室压力 p_c : 喷管出口处压力 $p_e = 70:1$)下, 计算了含 5-氨基-四唑硝酸盐(5-ATEZN)推进剂的能量特性。结果表明, 5-ATEZN 单元推进剂的比冲为 $2371.38 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$, 与黑索今(RDX)及奥克托今(HMX)单元推进剂接近, 且 5-ATEZN 的氧平衡(-10.8%)远高于 RDX 及 HMX。用 5-ATEZN 取代粘合剂端羟基聚丁二烯(HTPB)推进剂中的高氯酸铵(AP)和 RDX 时, 推进剂比冲和特征速度均降低; 而用 5-ATEZN 取代 GAP 推进剂中的 AP 时, 推进剂比冲和特征速度随 5-ATEZN 含量增多呈抛物线形变化, 最高比冲可达 $2580.62 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$, 与原配方相比提高 $17.93 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。同时由于 5-ATEZN 不含氯元素, 对降低推进剂的特征信号十分有利。因此, 用 5-ATEZN 取代适量 AP 是实现 GAP(聚叠氮缩水甘油醚)推进剂高能化和少烟化的一个可行途径。

关键词: 5-氨基-四唑硝酸盐(5-ATEZN); 高能化合物; 固体推进剂; 能量特性

中图分类号: TJ55; V512

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.08.019

1 引言

近年来, 唑类富氮化合物因其优异的理化性能和爆轰性能在高能钝感炸药、推进剂、发射药及气体发生剂等领域的应用中显现出巨大的优势。与传统含能化合物相比, 唑类富氮化合物的结构中含有大量 N—N 和 C—N 键因而具有非常高的正生成焓、较高的密度和氧平衡^[1]。唑类离子盐是一类独特的唑类含能化合物, 可由唑类分子化合物经一步酸化法或氨基化-置换两步法制得。与相应的分子化合物相比, 唑类离子盐具有更高的正生成焓和密度、更好的力学性能、较低的蒸汽压和感度, 对环境也更加友好(除高氯酸盐外), 且唑类离子盐种类繁多、容易修饰^[2-6]。

四唑环是目前能够稳定存在的、含氮量最高的一种结构单元, 也是唑类化合物中正生成焓最高的结构($\Delta H_f^\circ = 237.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)^[2, 7-8]。为继续提高氮含量, 研究者将氨基引入四唑。氨基四唑类化合物不仅氮含量很高, 有很高的正生成焓, 且表现出较好的热力学稳

定性和较低的感度^[9-10]。

Denffer 等^[9, 11]报道了 5-氨基四唑(5-ATEZ)和硝酸反应高收率制备 5-氨基四唑硝酸盐(5-ATEZN)的方法, 并对产物的基本性质和晶体结构进行了表征。结果表明, 5-ATEZN 为白色晶体化合物, 分子式为 $\text{CH}_4\text{N}_6\text{O}_3$, 分子量 148, 含氮量 56.76%, 理论密度 $1.81 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 实测密度 $1.847 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 摩尔生成热 $87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 燃烧热 $(6020 \pm 200) \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, 熔点 446.15 K , 晶体结构属于单斜晶系。根据 K-J 经验公式^[12], 5-ATEZN 的爆速和爆压分别为 $8900 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 35.7 GPa 。Ma 等^[13]采用热重(TG)和差示扫描量热(DSC)方法对 5-ATEZN 的热性质进行了研究。研究发现, 5-ATEZN 的热稳定性好, 分解温度为 466.15 K , 热分解过程由两个明显的放热阶段组成。此外, 5-ATEZN 还具有安定性好、感度低、无毒等优点^[9, 11, 13]。从上述实验和理论计算结果可看出, 5-氨基四唑硝酸盐(5-ATEZN)是一种感度低、氧平衡性好、热稳定性佳的高能化合物, 有望成为发射药及固体推进剂组分的理想材料。

配方设计与优化是推进剂研究中的重要一环, 而理论研究含能材料的能量特性对指导推进剂的配方设计具有重要的意义, 对新出现的含能材料而言更是如此。能量特性的理论计算是选择高能量特性推进剂配方的一项重要工作。能量特性的计算关键在于求解燃

收稿日期: 2014-02-18; 修回日期: 2014-10-12

基金项目: 国防预研项目资助(40406050101, 62201070103)

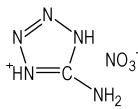
作者简介: 杜旭杰(1982-), 男, 工程师, 主要从事固体火箭发动机设计研究。e-mail: duxujie2008@163.com

通信联系人: 李晓东(1969-), 男, 副教授, 主要从事含能材料研究。e-mail: duxujie2046@163.com

烧室的平衡成分。平衡常数法和最小自由能法是求解平衡成分的两种主要方法^[14-17]。本研究比较了5-ATEZN和其它高能化合物的能量特性,采用最小自由能法^[15-17]在标准条件($p_c/p_e=70:1$, p_c 为燃烧室压力, p_e 为喷管出口处压力)下,计算了含5-ATEZN固体推进剂的能量特性参数,探讨了5-ATEZN对HTPB推进剂和GAP推进剂能量特性的影响规律,评价了含5-ATEZN推进剂的能量水平。计算条件,推进剂初温298 K,燃烧室压力6.86 MPa,喷管出口压力0.098 MPa。

2 5-ATEZN 与其它高能化合物的性能比较

5-ATEZN 的化学结构式如下:



一种新的含能材料能否得到实用,首先取决于它的能量水平。能量水平主要取决于密度、标准生成焓及氧平衡^[16,18]。一般而言,密度越高、氧平衡越接近于零、标准生成焓越高的含能材料,其能量水平越高。几种典型高能化合物及5-ATEZN的性质同列于表1中。由表1可知,5-ATEZN的密度、氧平衡和生成焓分别为 $1.847 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, -10.8% 和 $87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[13],三项指标均优于传统高能化合物黑索今RDX,而生成焓又远高于高氯酸铵(AP)、二硝酰胺铵(ADN)及硝仿肼(HNF)等高能化合物,且5-ATEZN不含氯,以它

表1 几种高能化合物的性质^[9,13]

Table 1 Properties of some high energy compounds^[9,13]

sample	chemical formula	molecular mass	oxygen balance /%	melting point /K	density / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	formation enthalpy / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
AP	NH_4ClO_4	117.54	34.04	>423 decomposition	1.95	-290.45
RDX	$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$	222.12	-21.61	477	1.818	61.53
HMX	$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_8\text{O}_8$	296.17	-21.63	549	1.9	74.89
ADN	$\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$	124.05	25.79	364.5	1.8	-140.3
HNF	$\text{N}_2\text{H}_5\text{C}(\text{NO}_2)_3$	184.07	13.11	396 decomposition	1.87	-72
5-ATEZN	$\text{CH}_4\text{N}_6\text{O}_3$	148	-10.8	446.15	1.847	87

表2 几种高能化合物单元推进剂的能量特性

Table 2 Energy characteristics of some monopropellants of high energy compounds

energy parameter	AP	RDX	HMX	ADN	HNF	5-ATEZN
$I_{sp}/\text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$	1550.23	2610.01	2596.95	2002.41	2338.77	2371.38
$C^*/\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	990.3	1650.2	1642.9	1282.6	1467.0	1510.3
T_c/K	1433.0	3297.0	3276.0	2100.0	2912.0	2859.0
\bar{M}	28.92	24.68	24.68	24.81	27.75	24.68

Note: I_{sp} , specific impulse, $\text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$; C^* , characteristic velocity, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$; T_c , combustion temperature, K; \bar{M} , average molecular mass of combustion products.

为高能添加剂的推进剂烟少,对环境安全。

为了解5-ATEZN的能量水平,采用最小自由能法计算了这几种高能化合物的单元推进剂的能量特性,结果见表2。

由表2可知,5-ATEZN单元推进剂的比冲为 $2371.38 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$,远高于AP、ADN及HNF单元推进剂;燃烧产物的平均分子量为24.68,与RDX及HMX单元推进剂相当,大大低于其它化合物。燃烧温度为2859.0 K,远低于RDX及HMX的3297.0 K和3276.0 K。以上数据表明,5-ATEZN是一种有很大潜力的富氮高能添加剂;且从其化学组成看,燃烧产物中无污染的成分。

3 含5-ATEZN的HTPB推进剂的能量特性

3.1 5-ATEZN取代AP对HTPB推进剂能量特性的影响

推进剂组成:粘合剂端羟基聚丁二烯(HTPB);氧化剂5-氨基四唑硝酸盐(5-ATEZN)、AP和RDX以及固体填料铝粉(Al)。本研究基础配方质量比为:HTPB:Al:AP:RDX=10:5:60:25。

依据基础配方设计了H2~H8配方的HTPB推进剂,其中HTPB、Al和RDX的含量分别为10%、5%和25%。配方中AP的含量逐步由5-ATEZN取代,采用最小自由能法计算了7个配方HTPB推进剂的能量特性,结果见表3。

表 3 AP/RDX/5-ATEZN 对 HTPB 推进剂能量特性的影响 (RDX=25%)

Table 3 Effect of AP/RDX/5-ATEZN content on energy characteristics of HTPB propellant (RDX=25%)

No.	content/%		energy parameter			
	RDX	5-ATEZN	$I_{sp}/N \cdot s \cdot kg^{-1}$	$C^*/m \cdot s^{-1}$	T_c/K	\bar{M}
H1	60	0	2542.18	1587.1	3209.0	26.16
H2	55	5	2529.03	1582.8	3159.0	25.65
H3	50	10	2514.32	1577.0	3103.0	25.17
H4	40	20	2480.71	1561.5	2977.0	24.26
H5	30	30	2441.91	1541.4	2836.0	23.41
H6	20	40	2398.20	1517.6	2685.0	22.62
H7	10	50	2349.64	1525.2	2527.0	21.93
H8	0	60	2298.81	1483.5	2367.0	21.64

由表 3 可知,对于 H2 ~ H8,当 5-ATEZN 逐步取代基础配方中的 AP 时,随配方中 5-ATEZN 含量的增多,四个能量特性参数均降低,特征速度略有反复。当 5-ATEZN 含量介于 10% 至 40% 时,5-ATEZN 每取代 10% AP,推进剂的比冲(I_{sp})、特征速度(C^*)、燃烧温度(T_c)和产物平均分子量(\bar{M})分别平均降低 38.71 $N \cdot s \cdot kg^{-1}$ 、19.8 $m \cdot s^{-1}$ 、139.3 K 和 0.85,降低幅度分别为 1.54%、1.26%、4.49% 和 3.38%。当 5-ATEZN 完全取代配方中的 AP 时,即对于配方 H8,推进剂的 I_{sp} 、 C^* 、 T_c 和 \bar{M} 均最小值,分别为 2298.81 $N \cdot s \cdot kg^{-1}$ 、1483.5 $m \cdot s^{-1}$ 、2367.0 K 和 21.64。配方中含能化合物的能量水平直接影响推进剂的能量水平,而含能化合物的能量水平与其密度、生成焓及氧平衡密切相关^[16]。分析认为,当 5-ATEZN 取代 AP 后,体系的氧平衡和密度降低,虽然 5-ATEZN 的生成焓远高于 AP,但高生成焓引起的正效应无法完全弥补氧平衡和密度降低引起的负效应,所以 5-ATEZN 取代 AP 后体系的能量水平降低。

3.2 5-ATEZN 取代 RDX 对 HTPB 推进剂能量特性的影响

依据基础配方设计了 H9 ~ H13 配方的 HTPB 推进剂,其中 HTPB、Al 和 AP 的含量分别为 10%、5% 和 60%。配方中 RDX 的含量逐步由 5-ATEZN 取代,采用最小自由能法计算了 5 种配方 HTPB 推进剂的能量特性,结果见表 4。

由表 4 可知,对于 H9 ~ H13,当 5-ATEZN 逐步取代基础配方中的 RDX 时,随配方中 5-ATEZN 含量的增多,推进剂的 I_{sp} 、 C^* 和 T_c 三个能量特性参数呈现出线性下降趋势,但下降幅度较小;而 \bar{M} 在整个取代过

程中几乎保持不变。5-ATEZN 每取代 5% RDX,推进剂的 I_{sp} 、 C^* 和 T_c 平均降低 10.53 $N \cdot s \cdot kg^{-1}$ 、6.16 $m \cdot s^{-1}$ 和 19.2 K,降低幅度分别为 0.41%、0.39% 和 0.60%,远小于之前 5-ATEZN 取代 AP 时各能量特性参数的降低幅度。分析认为,推进剂的比冲 I_{sp} 与燃烧温度 T_c 成正比,与燃烧产物平均分子量 \bar{M} 成反比。由于 5-ATEZN 取代 RDX 后,体系的 \bar{M} 几乎不变,而富余的 5-ATEZN 燃烧会使燃烧室的 T_c 降低;因此 5-ATEZN 取代 RDX 后体系的比冲 I_{sp} 降低。

表 4 AP/RDX/5-ATEZN 对 HTPB 推进剂能量特性的影响 (AP=60%)

Table 4 Effect of AP/RDX/5-ATEZN content on energy characteristics of HTPB propellant (AP=60%)

No.	content/%		energy parameter			
	RDX	5-ATEZN	$I_{sp}/N \cdot s \cdot kg^{-1}$	$C^*/m \cdot s^{-1}$	T_c/K	\bar{M}
H1	25	0	2542.18	1587.1	3209.0	26.16
H9	20	5	2531.87	1581.0	3191.0	26.16
H10	15	10	2521.40	1575.2	3172.0	26.16
H11	10	15	2510.88	1568.8	3152.0	26.16
H12	5	20	2500.26	1562.7	3133.0	26.16
H13	0	25	2489.54	1556.3	3113.0	26.16

4 含 5-ATEZN 的 GAP 推进剂的能量特性

推进剂组成:粘合剂聚叠氮缩水甘油醚(GAP);氧化剂 5-氨基四唑硝酸盐(5-ATEZN)、高氯酸铵(AP)和黑索今(RDX)以及固体填料铝粉(Al)。基础配方为: GAP:Al:AP:RDX=13:4:60:23。

4.1 5-ATEZN 取代 AP 对 GAP 推进剂能量特性的影响

含能粘合剂 GAP 具有机械感度低、热稳定性好及与固体推进剂常用的一些含能添加剂相容性好等特性,且 GAP 推进剂的燃速高。依据基础配方设计了 G2 ~ G13 配方的 GAP 推进剂,其中 GAP、Al 和 RDX 的含量分别为 13%、4% 和 23%。配方中 AP 的含量逐步由 5-ATEZN 取代,采用最小自由能法计算了 12 种配方 GAP 推进剂的能量特性,结果见表 5。

由表 5 可知,对于 G2 ~ G13,当 5-ATEZN 逐步取代基础配方中的 AP 时,随配方中 5-ATEZN 含量的增多,体系的能量水平逐步升高;当配方中 5-ATEZN 的含量达到 15% 时,体系的能量水平达到最高, I_{sp} 、 C^* 、 T_c 和 \bar{M} 分别为 2580.62 $N \cdot s \cdot kg^{-1}$ 、1588.3 $m \cdot s^{-1}$ 、

3380.0 K 和 28.75; 继续增大配方中 5-ATEZN 的含量时, 体系的能量水平反而降低。各能量特性参数随 5-ATEZN 含量的变化趋势如图 1 所示。分析认为, 当配方中 5-ATEZN 的含量不大于 15% 时, 5-ATEZN 的高生成焓引起的正效应占据主导地位, 故随着配方中 5-ATEZN 含量的增多体系的能量水平不断升高; 当配方中 5-ATEZN 含量大于 15% 后, 5-ATEZN 的低密度和负氧平衡引起的负效应占据主导地位, 导致体系的能量水平随 5-ATEZN 含量的增多不断降低。

表 5 AP/RDX/5-ATEZN 组合对 GAP 推进剂能量特性的影响 (RDX=23%)

Table 5 Effect of AP/RDX/5-ATEZN content on energy characteristics of GAP propellant (RDX=23%)

No.	content / %		energy parameter			
	RDX	5-ATEZN	$I_{sp} / \text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$	$C^* / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	T_c / K	\bar{M}
G1	60	0	2562.69	1561.5	3367.0	30.47
G2	55	5	2574.57	1572.5	3379.0	29.96
G3	50	10	2580.06	1581.3	3383.0	29.36
G4	45	15	2580.62	1588.3	3380.0	28.75
G5	40	20	2577.30	1593.5	3368.0	28.15
G6	35	25	2570.87	1595.9	3347.0	27.57
G7	30	30	2561.85	1596.5	3318.0	27.02
G8	25	35	2550.65	1594.4	3279.0	26.48
G9	20	40	2537.58	1590.8	3232.0	25.97
G10	15	45	2522.85	1585.0	3178.0	25.47
G11	10	50	2506.62	1577.9	3118.0	24.99
G12	5	55	2488.98	1569.7	3051.0	24.54
G13	0	60	2470.03	1560.0	2981.0	24.09

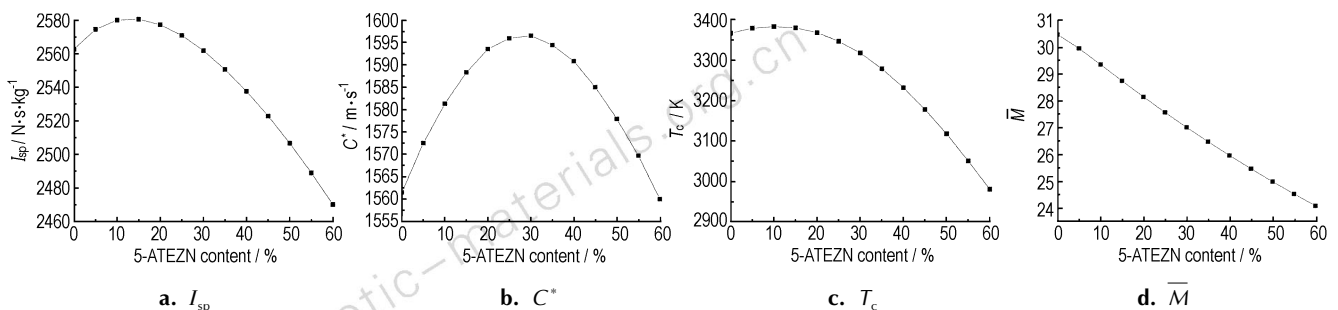


图 1 GAP 推进剂能量特性参数随 5-ATEZN 含量变化曲线 (RDX=23%)

Fig. 1 Curves of energy parameters vs 5-ATEZN content for GAP propellant (RDX=23%)

4.2 5-ATEZN 取代 RDX 对 GAP 推进剂能量特性的影响

依据前面所得能量最优配方 G4 设计了 G14 ~ G18 配方的 GAP 推进剂, 其中 GAP、Al 和 AP 的含量分别为 13%、4% 和 45%。配方中 RDX 的含量逐步由 5-ATEZN 取代, 采用最小自由能法计算了 5 种配方 GAP 推进剂的能量特性, 结果见表 6。由表 6 可知, 对

由图 1 可知, 在用 5-ATEZN 逐步取代 AP 的过程中, I_{sp} 、 C^* 和 T_c 三个能量特性参数均先增大后减小呈抛物线形变化, 但三参数极值点的出现位置不同, T_c 、 I_{sp} 和 C^* 极值点分别出现在 5-ATEZN 含量 10%、15% 和 30% 处。当配方中 5-ATEZN 含量小于 10% 时, T_c 随 5-ATEZN 含量的增多而升高, 而 \bar{M} 随 5-ATEZN 含量的增多而减小, 故由式 $I_{sp} \propto \sqrt{T_c / \bar{M}}$ 可知此阶段 I_{sp} 随 5-ATEZN 含量的增多而升高; 当 5-ATEZN 含量介于 10% 至 15% 之间时, T_c 和 \bar{M} 均随 5-ATEZN 含量的增多而减小, 但后者的减小速度更快, 故此阶段 I_{sp} 仍随 5-ATEZN 含量的增多而升高; 当 5-ATEZN 含量大于 15% 后, T_c 和 \bar{M} 均随 5-ATEZN 含量的增多而减小, 且前者的减小速度更快, 故此阶段随 5-ATEZN 含量的增多 I_{sp} 开始降低。同理由式 $C^* = \sqrt{1000RT_c / \bar{M}} / \Gamma$ 可解释 C^* 极值点较 T_c 滞后的现象, 其中 Γ 是燃气比热比 γ 的函数。可见, I_{sp} 和 C^* 除与 T_c 有关外还受 \bar{M} 的影响, 且 C^* 还与 γ 有关, 因此 I_{sp} 、 C^* 及 T_c 的变化趋势并非完全同步。

由上述计算结果可知, 对于配方 G4, 即当 5-ATEZN 的取代量达到 15% 时, GAP 推进剂能量水平最高, I_{sp} 可达到 $2580.62 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$, 与基础配方相比提高 $17.93 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。同时, 随着配方中 AP 含量逐步降低, 尾气中的 HCl 烟雾也越来越少, 对降低推进剂的特征信号十分有利。因此, 用 5-ATEZN 取代适量 AP 是实现 GAP 推进剂高能化和少烟化的一个可行途径。

于 G14-G18, 当 5-ATEZN 逐步取代配方中的 RDX 时, 随配方中 5-ATEZN 含量的增多, 推进剂的 I_{sp} 、 C^* 和 T_c 三能量特性参数呈现出线性下降趋势, 但下降幅度较小; 而 \bar{M} 在整个取代过程中几乎保持不变。5-ATEZN 每取代 5% RDX, 推进剂的 I_{sp} 、 C^* 和 T_c 平均降低 $9.34 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $5.36 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 18.0 K , 降低幅度分

别为 0.36%、0.34% 和 0.53%，这与之前 HTPB 推进剂中的情况类似。

表 6 AP/RDX/5-ATEZN 组合对 GAP 推进剂能量特性的影响 (AP=45%)

Table 6 Effect of AP/RDX/5-ATEZN content on energy characteristics of GAP propellant (AP=45%)

No.	content/%		energy parameter			
	RDX	5-ATEZN	$I_{sp}/N \cdot s \cdot kg^{-1}$	$C^*/m \cdot s^{-1}$	T_c/K	\bar{M}
G4	23	15	2580.62	1588.3	3380.0	28.75
G14	20	18	2571.54	1583.4	3363.0	28.75
G15	15	3	2562.32	1577.9	3345.0	28.75
G16	10	28	2552.98	1572.8	3327.0	28.75
G17	5	33	2543.51	1567.3	3309.0	28.76
G18	0	38	2533.93	1561.5	3290.0	28.76

5 结论

(1) 5-ATEZN 的氧平衡和生成焓分别为 -10.8% 和 87 kJ·mol⁻¹，两项指标均高于 HMX 和 RDX；密度为 1.847 g·cm⁻³，与 RDX 及 HMX 处于同一水平。5-ATEZN 单元推进剂的 I_{sp} 为 2371.38 N·s·kg⁻¹，与 HMX 及 RDX 单元推进剂接近。可见，对固体推进剂而言，5-ATEZN 是一种颇具应用前景的富氮高能添加剂。

(2) AP/RDX/5-ATEZN/Al/HTPB 推进剂中，用 5-ATEZN 取代其中的 AP，随配方中 5-ATEZN 含量的增多 I_{sp} 等四能量特性参数均降低， C^* 略有反复；用 5-ATEZN 取代其中的 RDX， I_{sp} 、 C^* 和 T_c 三能量特性参数呈现出线性下降趋势，但下降幅度较小，而 \bar{M} 在整个取代过程中几乎保持不变。

(3) AP/RDX/5-ATEZN/Al/GAP 推进剂中，用 5-ATEZN 取代其中的 AP， I_{sp} 、 C^* 和 T_c 均先增大后减小呈抛物线形变化，但各参数极值点的出现位置不同；而 \bar{M} 不断降低。当 5-ATEZN 的取代量达到 15% 时，即 GAP:Al:AP:RDX:5-ATEZN=13:4:45:23:15，推进剂的能量水平最高，比冲可达 2580.62 N·s·kg⁻¹，与基础配方相比提高了 17.93 N·s·kg⁻¹。同时由于 5-ATEZN 不含氯元素，故将其引入 GAP 推进剂中对提高推进剂的综合性能将是有益的。

(4) AP/RDX/5-ATEZN/Al/GAP 推进剂中，用 5-ATEZN 取代其中的 RDX，各能量特性参数的变化趋势与之前 HTPB 推进剂中的情况类似，即 I_{sp} 、 C^* 和 T_c 三能量特性参数呈现出线性下降趋势，但下降幅度较小，而 \bar{M} 在整个取代过程中几乎保持不变。

参考文献:

- [1] 阳世清, 徐松林, 黄亨健, 等. 高氮化合物及其含能材料[J]. 化学进展, 2008, 20(4): 526-537.
- [2] 黄海丰, 孟子晖, 周智明, 等. 含能盐和含能离子液体[J]. 化学进展, 2009, 21(1): 152-163.
- [3] Sivabalan R, Talawar M B, Senthilkumar N, et al. Studies on azototrazolate based high nitrogen content high energy materials potential additives for rocket propellants[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2004, 78(3): 781-92.
- [4] 李娜, 柴春鹏, 甘志勇, 等. 含能离子化合物的分子设计与性能研究进展[J]. 含能材料, 2010, 18(4): 467-475.
- [5] Singh R P, Verma R D, Meshri D T, et al. Energetic nitrogen-rich salts and ionic liquids[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2006, 45(22): 3584-3601.
- [6] Steinhäuser G, Klapotke T M. "Green" pyrotechnics: A chemists' challenge[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2008, 47(18): 3330-3347.
- [7] 刑其毅, 徐瑞秋, 周政, 等. 基础有机化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1980: 933-943.
- [8] Murlowska K, Sadlej-Sosnowska N. Absolute calculations of acidity of C-substituted tetrazoles in solution[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2005, 109(25): 5590-5595.
- [9] Von Denffer M, Klapotke T M, Kramer G, et al. Improved synthesis and X-ray structure of 5-aminotetrazolium nitrate[J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2005, 30(3): 191-195.
- [10] Klapotke T M, Karaghiosoff K, Mayer P, et al. Synthesis and characterization of 1,4-dimethyl-5-aminotetrazolium 5-nitrotetrazolate[J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2006, 31(3): 188-195.
- [11] 刘晓建, 张慧娟, 林秋汉, 等. 唑类含能离子化合物的合成研究进展[J]. 火炸药学报, 2010, 33(1): 6-10.
- [12] Kamlet M J, Jacobs S J. Chemistry of Detonation I. A simple method for calculating detonation properties of C—H—N—O explosives[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1968, 48(1): 23-35.
- [13] Ma G X, Zhang T L, Zhang J G, et al. Thermal decomposition and molecular structure of 5-aminotetrazolium nitrate[J]. *Thermochimica Acta*, 2004, 423(1-2): 137-141.
- [14] 刘继华. 火药物理化学性能[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1997: 92-115.
- [15] GJB/Z84-1996, 推进剂能量计算方法[S]. The calculation method for the energy of propellant—GJB/Z84-96[S].
- [16] 刘晶如, 罗运军, 杨寅. 含八硝基立方烷(ONC)推进剂的能量特性计算研究[J]. 含能材料, 2007, 15(4): 367-369.

- LIU Jing-ru, LUO Yun-jun, YANG Yin. Energy characteristics computation of propellant containing octanitrocubane (ONC) [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(4): 367–369.
- [17] 刘晶如, 罗运军, 杨寅. 新一代固体推进剂的能量特性计算研究

- [J]. 含能材料, 2008, 16(1): 94–99.
- LIU Jing-ru, LUO Yun-jun, YANG Yin. Energy characteristics calculation of a new generation of high energy solid propellant [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(1): 94–99.

Energy Characteristics of Solid Propellant Containing 5-Amino-tetrazolium Nitrate (5-ATEZN)

DU Xu-jie, LI Xiao-dong, LI Shu-kui, ZOU Mei-shuai, YANG Rong-jie, LI Yu-chuan, PANG Si-ping

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

Abstract: Under standard condition (chamber pressure p_c ; nozzle exit pressure $p_e = 70 : 1$), the energy characteristic parameters of solid propellant containing 5-amino-tetrazolium nitrate (5-ATEZN), a novel kind of high energy compounds with high nitrogen content, were calculated by the least free energy method. Results show that specific impulse of 5-ATEZN monopropellant is $2371.38 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$, which is similar to that of RDX and HMX monopropellant. Moreover, the oxygen balance of 5-ATEZN (-10.8%) is much higher than that of RDX and HMX. Specific impulse and characteristic velocity of HTPB propellant decrease with substituting 5-ATEZN for the ingredient AP or RDX. But for GAP propellant, specific impulse and characteristic velocity are characterized by a parabola with substituting 5-ATEZN for the ingredient AP. The maximum specific impulse can reach $2580.62 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$, which is $17.93 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$ higher than that of previous formula without 5-ATEZN. Since 5-ATEZN has no chlorine, it's helpful to reduce the characteristic signal of propellant. Therefore, substituting 5-ATEZN for the ingredient AP appropriately is a feasible approach to achieve the target of higher-energy and less-smoke for GAP propellant.

Key words: 5-amino-tetrazolium nitrate (5-ATEZN); high energy compound; solid propellant; energy characteristics

CLC number: TJ55; V512

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.08.019