

文章编号:1006-9941(2023)02-0170-07

HATO-AP 复合物点火燃烧特性

冯博,冯晓军,张坤,薛乐星,潘文,陶俊,王晓峰

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 采用干混法和溶剂-非溶剂重结晶法分别制备了1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐(HATO)和高氯酸铵(AP)的混合物和复合物,通过扫描电子显微镜(SEM)和国军标方法分析了HATO、AP、HATO+AP混合物以及HATO-AP复合物的微观形貌和机械感度,并试验对比了它们的点火和燃烧压力特性,结合热重-质谱(TG-MS)分析结果讨论了HATO-AP复合物的反应特性。结果表明,HATO-AP复合物中可能存在HATO和AP共晶、混晶或者相互包覆的情况,使其机械感度相比HATO+AP混合物大幅降低。HATO的燃烧压力峰值和压力上升速率均远高于AP,而HATO-AP复合物能够消除AP的不利影响,使其燃烧压力峰值比HATO提高17.3%。由于HATO-AP复合物实现了2种材料在更小的微观尺度上良好接触,复合物中HATO与AP两分子趋向于直接反应,反应过程中N元素可能直接通过反应生成NH₃、HCN、NO或者其它NO_x,而反应过程不再有N₂生成,复合物反应历程的改变可能导致其具有不同的燃烧压力特性。

关键词: 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐(HATO);复合物;燃烧;反应特性;重结晶

中图分类号: TJ55; O65

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2021225

0 引言

目前不敏感弹药已经成为弹药发展的主流,炸药作为弹药的毁伤能量来源和敏感元件,不敏感化是发展的关键。现在应用的混合炸药是以单质炸药、金属燃料、氧化剂以及粘结剂等为主要组成的非理想体系,低感度或不敏感含能材料(单质炸药)的应用是实现混合炸药高能不敏感化的重要途径^[1-2]。

1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐(HATO,国外称为TKX-50)是一种新型高能量、低感度三代单质含能材料^[3-4],是以羟胺为阳离子,1,1'-二羟基-5,5'-联四唑为阴离子组成的离子化合物,2012年德国慕尼黑大学Fischer等^[5]首先报道了该材料的合成,并将其命名为TKX-50,理论密度为1.918 g·cm⁻³、爆速9679 m·s⁻¹、标准生成焓446.6 kJ·mol⁻¹,计算表明其能量与六硝基六

氮杂异伍兹烷(CL-20)相当,是一种预期综合性能优异的不敏感含能化合物^[6-8]。然而,俄罗斯学者Sinditskii^[9]通过燃烧实验发现HATO的燃烧热仅为(2054±6) kJ·mol⁻¹,由此推算出HATO的生成焓仅为(111±16) kJ·mol⁻¹,与标准生成焓446.6 kJ·mol⁻¹存在较大差距,可能存在燃烧释能不完全的现象。研究同时发现,HATO作为离子盐类含能化合物,其反应与输出特点有别于黑索今(RDX)、奥克托今(HMX)等传统的共价键型含能材料,使其在燃烧爆炸过程可能存在反应释能不完全的问题,因此在混合炸药中直接使用HATO替代主炸药会使炸药输出性能降低,难以兼顾高能和不敏感的要求^[10]。目前,国内针对HATO的晶体特性、热分解特性等基础性能进行大量的研究^[11-13],并在此基础上研究了HATO与高能氧化剂的复合改性,将其与CL-20、3,4-二硝基呋喃基氧化呋喃(DNTF)、高氯酸铵(AP)等高能氧化剂的复合^[14-16],改善HATO的反应释能特性,但这些研究主要集中在HATO复合材料的形貌、结构、热分解以及感度等基础理化性能的特征,而对复合物实际应用过程关注的燃烧、爆炸等反应特性研究很少涉及,难以体现材料复合后的反应输出效果。

收稿日期:2021-08-23;修回日期:2021-11-11

网络出版日期:2022-10-31

作者简介:冯博(1987-),男,副研究员,主要从事炸药爆轰与配方技术研究。e-mail:81342338@qq.com

通信联系人:冯晓军(1976-),男,研究员,主要从事炸药爆轰及性能评估技术研究。e-mail:bingqi204suo@163.com

引用本文:冯博,冯晓军,张坤,等. HATO-AP复合物点火燃烧特性[J]. 含能材料,2023,31(2):170-176.

FENG Bo, FENG Xiao-jun, ZHANG Kun, et al. Ignition and Combustion Characteristics of HATO-AP Composite[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2023, 31(2):170-176.

为此,本研究采用干混法和溶剂-非溶剂重结晶法分别制备了 HATO+AP 混合物和 HATO-AP 复合物,为初步验证复合物的反应输出效果,采用自主设计的环形点火燃烧装置测量 HATO 及其复合物的点火和燃烧自持性,在此基础上进一步采用密闭爆发器试验对比研究了 HATO、AP、HATO+AP 混合物、HATO-AP 复合物等 4 种材料的燃烧压力特性,结合热重-质谱联用的热分析结果,讨论了 HATO-AP 复合物的反应特性。

1 实验部分

1.1 原料

HATO,白色粉末,样品纯度大于 99%,西安近代化学研究所自制。AP,白色粉末,样品纯度大于 99%,平均粒径 D_{50} 约为 150 μm ,西安近代化学研究所自制。

1.2 样品制备

HATO+AP 混合物:采用干混法制备,HATO 与 AP 质量比为 7:3(零氧平衡),按比例称量后,放入锥形瓶中通过晃动实现物理混合均匀。

HATO-AP 复合物:采用溶剂-非溶剂重结晶法制备,根据 HATO、AP 在溶剂中解析率,将 HATO、AP 按一定比例加入到溶剂二甲基亚砜中加热搅拌溶解,然后加入非溶剂乙酸乙酯并降温,晶体析出,过滤、干燥获得 HATO-AP 复合物。制备的复合物通过蒸馏水洗涤去除 AP 后实测 HATO 质量分数为 70.5%,表明复合物的组成比例与混合物基本一致。

1.3 性能测试

表征:扫描电子显微镜(SEM),日本日立公司 JSM-5800 扫描电镜,加速电压为 20 kV。能谱仪(EDS),英国牛津公司 IN-CA PENPAPETX3 能谱仪,测试温度为室温,样品测试氛围为真空(10^{-3} Pa)。热重-质谱联用(TG-MS):德国耐驰公司 449C 型 TG-MS 联用热分析仪,试样量 2 mg,采用三氧化二铝坩埚,载气为氩气(流量 $25\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$),升温速率 $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$,温度测试范围 $30\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$;德国耐驰公司 QMS403 四级杆质谱仪,热分析仪器与质谱连接管温度: $190\text{ }^\circ\text{C}$,接口温度: $200\text{ }^\circ\text{C}$,测试质量范围: $1.0\sim 300.0\ \mu\text{m}$,分辨率 $<0.5\ \text{amu}$,检测极限 $>1\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

机械感度测试:撞击感度依据“GJB 772A-1997 方法 601.1 撞击感度 爆炸概率法^[17]”进行,锤重 10 kg,落高 25 cm,药量 50 mg;摩擦感度依据“GJB 772A-1997

方法 602.1 摩擦感度 爆炸概率法^[17]”进行,摆角 90° ,表压 3.92 MPa,药量 20 mg。

点火特性测试:采用自主设计的环形点火燃烧装置进行,装置为钢制类圆环形,样品槽宽度 2 cm,试验温度为常温,试验药量 20 g,点火方式采用 2#硝化棉(NC)和 Ni-Cr 点火丝组成的点火药包。

燃烧压力特性测试:参照“GJB 770B-2005 方法 703.1 密闭爆发器试验 微分压力法^[18]”进行,密闭爆发器容积选用 100 mL,试验温度为常温,试验药量 12 g,点火药为 1 g NC,点火电压 12 V。

2 结果与讨论

2.1 微观形貌

采用 SEM 对原料 HATO、原料 AP、HATO+AP 混合物以及 HATO-AP 复合物的微观形貌进行分析,4 种样品的电镜照片如图 1 所示。

通过图 1 可以看出,HATO 和 AP 晶体(图 1a 和图 1b)颗粒形貌存在较大不同,其中 HATO 和 AP 分别表现为多方体形和类球形;HATO+AP 混合物(图 1c)为 2 种晶体颗粒的随机混合状态,2 种颗粒结合较为松散;而 HATO-AP 复合物(图 1d)的颗粒形态表现为类球形或椭球形,其中已难以区分出 HATO 和 AP 的晶体颗粒。为进一步分析 HATO-AP 复合物的微观组成状态,采用 EDS 随机选取了 3 个复合颗粒进行了表面

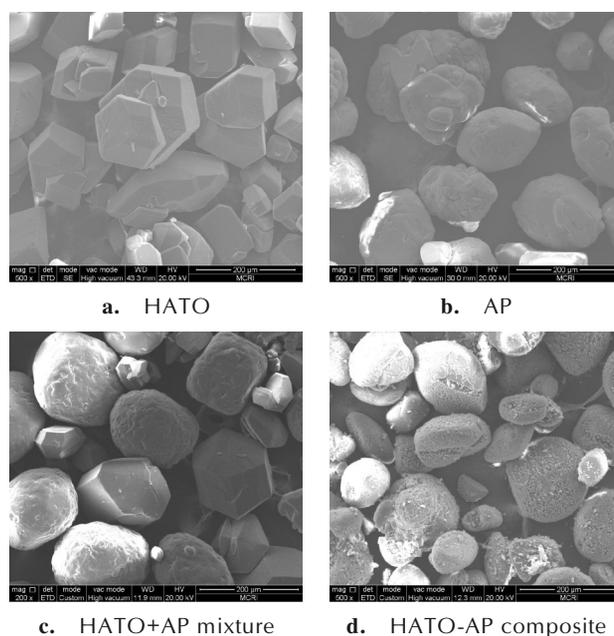


图 1 4 种样品的 SEM 照片

Fig.1 The scanning electron microscope photographs of four samples

元素检测,结果如图2所示。根据检测结果,3个复合颗粒表面Cl元素的质量百分比分别为0.4%、0.8%和1.5%,远低于AP中Cl元素的质量百分比30.2%,因此初步推断通过溶剂-非溶剂重结晶法制备的HATO-AP复合物为HATO和AP晶体杂糅而成,可能存在HATO和AP共晶、混晶或者相互包覆的现象。

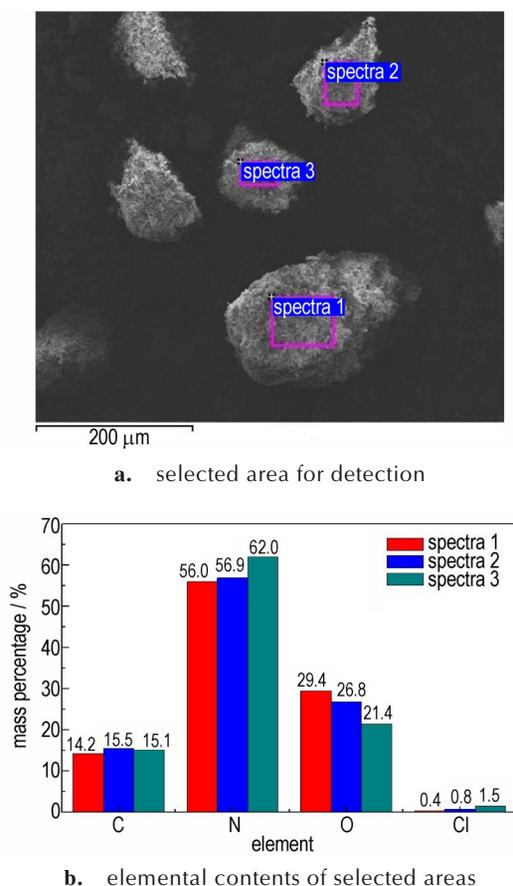


图2 HATO-AP复合物能谱检测结果

Fig. 2 The test results of HATO-AP composite obtained by energy dispersive spectroscopy

2.2 机械感度

HATO、AP、HATO+AP混合物和HATO-AP复合物的机械感度如表1所示,可以看出,HATO的机械感度远低于AP,HATO+AP混合物的机械感度与AP基本相当,而HATO-AP复合物的机械感度相比混合物显著降低。

目前,含能材料颗粒在机械加载下发火机理一般适用于热点理论^[19],认为受冲击或摩擦时,晶体的位错和缺陷、颗粒间撞击摩擦导致的晶体破碎、空穴或气孔压缩以及材料的塑性流变效应导致机械能集中在局部区域使温度迅速升高并形成热点,炸药颗粒在热点位置发生点火,进而发展成燃烧、爆炸等剧烈化学

表1 4种样品的机械感度

Table 1 Mechanical sensitivity of four samples

samples	impact sensitivity /%	friction sensitivity /%
raw HATO	16	24
raw AP	100	100
HATO+AP mixture	96	96
HATO-AP composite	56	60

反应。

根据上述理论分析,HATO和AP物理混合后2种材料依然保持与原料相同的晶体状态和特性,因此HATO+AP混合物的机械感度主要由高感度的AP决定。而通过溶剂-非溶剂重结晶法制备的HATO-AP复合物,其颗粒的微观形貌表现为类球形或椭球形,且复合物的电镜照片中难以明显区分出HATO和AP原料的晶体,可能存在HATO和AP共晶、混晶或者相互包覆的现象,复合物中HATO晶体和AP晶体实现在更小的微观尺度上结合或接触,复合物晶体状态的优化导致热点不易形成,因此使复合物的机械感度相比混合物大幅降低。

2.3 点火特性分析

采用设计的环形点火燃烧装置开展HATO及其复合物的点火试验,如图3所示,试验时通过改变点火药量确定试样在不同点火药量下的点火及燃烧自持性,其中燃烧自持性的判断主要根据试样在环形装置内燃烧是否中断,以表明试样点火后在无外界条件辅助下能否燃烧完全,最后通过点火药量计算出点火能量范围。

传统的点燃方式是采用点火头和黑火药组成的点火药包进行引燃,但黑火药燃烧产生黑烟和固体残渣会对燃烧传播的判断造成影响,本研究点燃试验采用2#NC和Ni-Cr点火丝组成的点火药包,点火采用12V脉冲电源,点火能量主要根据点火药NC的质量确定。试验获得了HATO、AP、HATO+AP混合物和HATO-AP复合物在不同点火药量下的点火特性,试验结果如表2所示。表2结果表明,上述4种样品均可在试验最小点火药量(0.5g)下被可靠点燃并能自持燃烧完全,根据点火药NC的爆热计算4种材料的点火能阈值均不高于1850J,且具有较好的反应自持性。

2.4 燃烧压力特性分析

利用100mL密闭爆发器测定了HATO、AP、HATO+AP混合物和HATO-AP复合物的燃烧压力增长历程,根据点火试验结果,本试验中4种样品均能够可靠点



图3 环形点火燃烧装置

Fig.3 The pictures of annular ignition and combustion device

表2 4种样品的点火试验结果

Table 2 Ignition test results of four samples

samples	ignition dose(NC)/g				threshold of energy for ignition/J
	3	2	1	0.5	
raw HATO	√, +	√, +	√, +	√, +	<1850
raw AP	√, +	√, +	√, +	√, +	
HATO+AP mixture	√, +	√, +	√, +	√, +	
HATO-AP composite	√, +	√, +	√, +	√, +	

Note: √ is ignited, + is combustion self-sustained.

火并燃烧完全, 试验通过压力传感器获得燃烧过程压力-时间关系曲线($p-t$ 曲线), 并进一步求导得到压力变化速率随时间的变化曲线($dp/dt-t$ 曲线), 如图4所示, 通过曲线分析了不同试样的燃烧压力峰值、峰值到达时间、压力上升速率以及最大压力增速等参数, 分析结果列于表3。

对比图4和表3中HATO与AP的压力曲线和参数, HATO燃烧到达峰值时间短、压力峰值高, AP燃烧到达峰值时间较长、压力峰值低, HATO的压力峰值约是AP的2.4倍, 同时HATO的燃烧压力上升速率均远高于AP, 初步表明HATO的燃烧速率和放气量均高于AP。AP的 $dp/dt-t$ 曲线(图4b)呈现出双峰现象, 表3

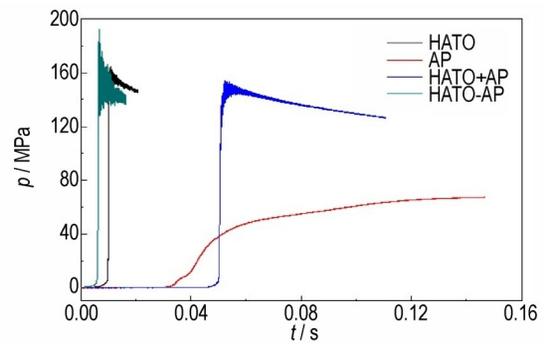
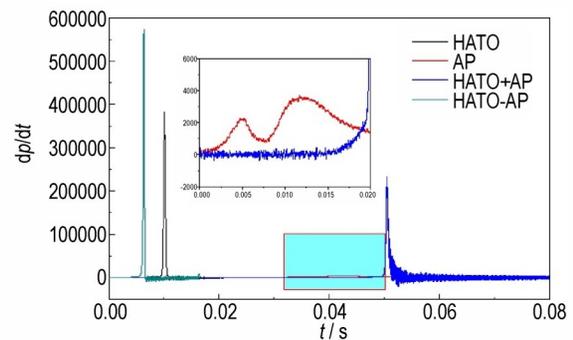
a. $p-t$ curvesb. $dp/dt-t$ curves

图4 4种样品的燃烧压力曲线

Fig.4 Combustion pressure curves of four samples

中显示AP第1个峰($2.261 \times 10^3 \text{ MPa} \cdot \text{s}^{-1}$)的出峰时间约40 ms, 对应 $p-t$ 曲线(图4a)的约10 MPa的压力平台, 为1 g点火药NC的燃烧压力峰, 之后压力上升速率先降低再升高, 说明燃烧试验中AP存在较为明显的点火延迟现象。

对比图4和表3中HATO+AP混合物与HATO-AP复合物的压力曲线和参数, HATO+AP混合物的压力峰值和达到压力峰值时间基本与HATO处于相同水平, 其压力上升速率处于HATO和AP之间, 其中 $dp/dt-t$ 曲线(图4b)并未出现双峰现象, HATO+AP混合物的燃烧性能主要体现为HATO的特性, 但AP使混合物的达到压力峰值时间延长, 压力峰值降低; 而HATO-AP复合物的达到压力峰值时间虽然与HATO相同, 但复合物的压力峰值比HATO提高了17.3%, 表明HATO-AP复合物消除了AP的对燃烧反应的不利影响。

综上所述, HATO与AP通过简单物理混合, 其燃烧性能与2种原材料HATO、AP的燃烧性能呈现出一定的加和性, 混合物的燃烧压力峰值和压力上升速率均低于HATO, 由于HATO+AP混合物中HATO占比70%, 因此混合物的燃烧性能更加接近于HATO; 而采用溶剂-非溶剂重结晶法制备的HATO-AP复合物, 不

表3 4种样品的燃烧压力参数

Table 3 Combustion pressure parameters of four samples

samples	peak pressure /MPa	peak arrival time /ms	pressurization rate /MPa·s ⁻¹	maximum rate of pressurization /MPa·s ⁻¹
raw HATO	164.2	0.7	234.6×10 ³	381.8×10 ³
raw AP (bimodal)	67.4	108.3	0.622×10 ³	2.261×10 ³ 3.684×10 ³
HATO+AP mixture	154.1	2.6	59.27×10 ³	233.7×10 ³
HATO-AP composite	192.6	0.7	275.1×10 ³	573.0×10 ³

仅消除了物理混合导致的AP对燃烧反应的不利影响,同时复合物的燃烧压力峰值和压力上升速率比HATO更高,表明HATO与AP复合后具有比2种原材料HATO、AP更优的燃烧性能。结合图1中不同材料的微观结构进行分析,相比HATO与AP晶体颗粒的直接混合,通过溶剂-非溶剂重结晶法进行材料复合后,一定程度改变了HATO与AP的微观结合状态,能够使HATO与AP在更小的微介观尺度上接触,增强了组分间的相互作用,为两组分间的快速反应提供了条件,甚至有可能改变或影响了两者之间的反应历程,因此HATO-AP复合物展现出最优的燃烧反应特性。

2.5 HATO-AP复合物的反应特性分析

为了进一步分析与验证HATO-AP复合物对HATO和AP之间反应历程的影响,采用TG-MS联用技术重点对比分析了HATO、HATO+AP混合物、HATO-AP复合物的热分解气体产物,升温速率为10 K·min⁻¹,热重分析曲线如图5所示。由图5可以看出,HATO+AP混合物的质量损失历程基本与AP较为相似,质量损失大致分为2个阶段,质量损失率分别为44.1%和55.8%;HATO-AP复合物与2种原材料HATO、AP的质量损失历程均不同,质量损失具有明显的3个阶段,质量损失率分别为12.8%,72.1%和13.8%。结果表明,HATO-AP复合物的热分解历程与HATO+AP混合物存在较大区别,复合物的分解历程也并非2种原材

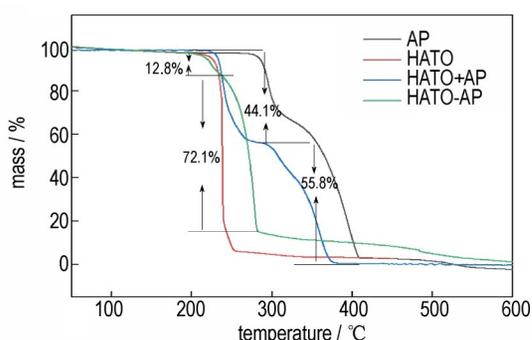


图5 4种样品的TG曲线

Fig.5 TG curves of four samples heated at a heating rate of 10 K·min⁻¹

料HATO、AP的简单加合。

HATO、HATO+AP混合物、HATO-AP复合物热分解过程气体产物的质谱检测结果如图6所示,质谱曲线纵坐标为离子电流,表示检测出的离子碎片的强度,可以半定量表征不同质核比气相产物的浓度。图6的质谱检测表明,HATO的热分解气体产物主要有NH₃、H₂O、HCN、N₂、NO、N₂O(CO₂)、NO₂;HATO+AP混合物的热分解气体产物主要有NH₃、H₂O、HCN、N₂、NO、N₂O(CO₂);HATO-AP复合物的热分解气体产物主要有NH₃、H₂O、HCN、NO、N₂O(CO₂)、NO₂。根据检测结果,HATO-AP复合物的热分解气体产物中并未检出N₂,而HATO和HATO+AP混合物的热分解气体产物中均有N₂,进一步证明HATO-AP复合物相比混合物的热分解历程发生很大变化。进一步对比图6b和图6c,相比于HATO+AP混合物,HATO-AP复合物的分解产物中NH₃、HCN以及NO的离子碎片强度变化较明显,说明在复合条件下HATO和AP分子不再是独立分解,而是趋向于相互反应,分子中N元素可能直接通过反应生成NH₃、HCN、NO或者其它NO_x,而不再是N₂,HATO与AP的复合改变了材料的分解反应历程。

综合对比分析HATO+AP混合物和HATO-AP复合物的热分解过程和燃烧压力特性,采用溶剂-非溶剂重结晶法将HATO与AP复合后,实现了2种材料在更小的微观尺度上良好接触,为HATO与AP之间快速反应提供了有利条件。在外界能量激发下,HATO-AP复合物中HATO与AP两分子趋向于直接反应,而非HATO与AP单独分解后产物之间进行二次反应,反应过程中N元素可能直接通过反应生成NH₃、HCN、NO或者其它NO_x,而反应过程不再有N₂生成,HATO-AP复合物具备了与原材料HATO和AP完全不同的反应特性,反应历程的改变进一步提高了复合物的燃烧压力峰值和压力上升速率,对于复合材料的燃烧反应输出压力产生了有益效果。因此,通过溶剂-非溶剂重结晶法制备的HATO与AP的复合物,能

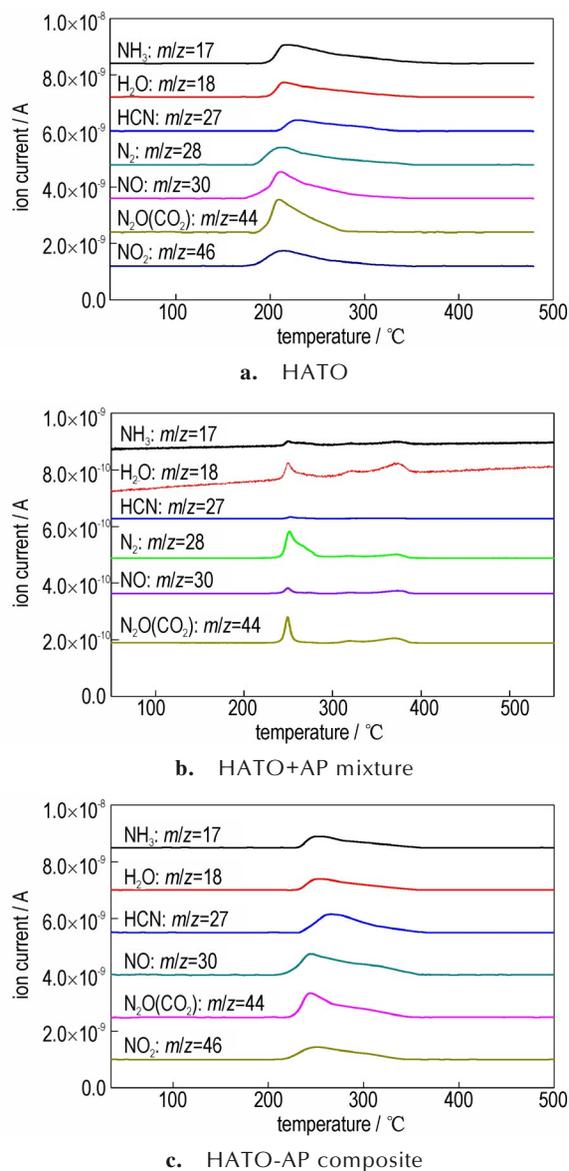


图6 热分解气体产物质谱图

Fig.6 Mass spectra of thermal decomposition gaseous products

够一定程度影响材料的反应历程,可能进一步对复合物燃烧压力特性产生影响。

3 结论

(1)采用溶剂-非溶剂重结晶法制备的HATO-AP复合物中可能存在HATO和AP共晶、混晶或者相互包覆的情况,其微观形貌难以区分出HATO和AP的晶体颗粒,使HATO-AP复合物的机械感度相比HATO+AP混合物大幅降低,爆炸概率由96%降低到60%以下。

(2)在所有样品均能够可靠点火并燃烧完全的前提下,HATO的燃烧压力峰值和压力上升速率均远高

于AP,HATO+AP混合物受AP影响导致燃烧压力峰值和压力上升速率均大幅降低,而HATO-AP复合物的燃烧压力峰值比HATO提高了17.3%。

(3)HATO-AP复合物实现了2种材料在更小的微观尺度上良好接触,在外界能量激发下,复合物中HATO与AP两分子趋向于直接反应,而并非HATO与AP单独分解后产物之间进行二次反应,反应过程中N元素可能直接通过反应生成NH₃、HCN、NO或者其他NO_x,而反应过程不再有N₂生成。

参考文献:

- [1] 王晓峰. 军用混合炸药的发展趋势[J]. 火炸药学报, 2011, 34(4): 1-4.
WANG Xiao-feng. Developmental trends in military composite explosive [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2011, 34(4): 1-4.
- [2] 杨志剑, 刘晓波, 何冠松, 等. 混合炸药设计研究进展[J]. 含能材料, 2017, 25(1): 2-11.
YANG Zhi-jian, LIU Xiao-bo, HE Guan-song, et al. Advances in design and research of composite explosives [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(1): 2-11.
- [3] 霍欢, 轩春雷, 毕福强, 等. 不敏感含能化合物合成最新研究进展[J]. 火炸药学报, 2019, 42(1): 6-16.
HUO Huan, XUAN Chun-lei, BI Fu-qiang, et al. Recent progress in synthesis of insensitive energetic compounds [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2019, 42(1): 6-16.
- [4] 黄晓川, 郭涛, 刘敏, 等. 联唑类含能化合物及其含能离子盐研究进展[J]. 含能材料, 2015, 23(3): 291-301.
HUANG Xiao-chuan, GUO Tao, LIU Min, et al. Review on bis-azoles and its energetic ion derivatives [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(3): 291-301.
- [5] FISCHER N, FISCHER D, KLAPITKE T M, et al. Pushing the limits of energetic materials: The synthesis and characterization of dihydroxylammonium-5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(38): 20418-20422.
- [6] 张为鹏, 毕福强, 王永顺, 等. 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐理论爆速的计算[J]. 火炸药学报, 2015, 38(6): 67-71.
ZHANG Wei-peng, BI Fu-qiang, WANG Yong-shun, et al. Calculation of theory detonation velocity of dihydroxylammonium-5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate [J]. *Chinese Journal of Explosive & Propellants*, 2015, 38(6): 67-71.
- [7] 毕福强, 肖川, 许诚, 等. 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐的合成与性能[J]. 含能材料, 2014, 22(2): 272-273.
BI Fu-qiang, XIAO Chuan, XU Cheng, et al. Synthesis and properties of dihydroxylammonium-5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(2): 272-273.
- [8] 葛忠学, 毕福强. 高能不敏感含能材料—HATO[J]. 含能材料, 2014, 22(4): 434-435.
GE Zhong-xue, BI Fu-qiang. HATO, the insensitive high energetic material [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(4): 434-435.
- [9] SINDITSKII V P, FILATOV S A, KOLESOV V I, et al. Combustion

- tion behavior and physico-chemical properties of dihydroxylammonium-5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate (TKX-50) [J]. *Thermochimica Acta*, 2015, 614: 85-92.
- [10] Xiaoling Xing, Shengxiang Zhao, Xiaofeng Wang, et al. The detonation properties research on TKX-50 in high explosives [J]. *Propellants Explos. Pyrotech.* 2019, 44: 408-412.
- [11] 毕福强, 葛忠学, 孙序东, 等. 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐和CMDB推进剂组分的相容性[J]. 含能材料, 2014, 22(5): 716-718.
Bi Fu-qiang, GE Zhong-xue, SUN Xu-dong, et al. Compatibility of dihydroxylammonium-5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate with components of CMDB propellant [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(5): 716-718.
- [12] 许诚, 张敏, 赵娟, 等. 重结晶工艺对1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐热性能和机械感度的影响[J]. 含能材料, 2017, 25(5): 409-412.
XU Cheng, ZHANG Min, ZHAO Juan, et al. Influence of recrystallization process on the thermal properties and mechanical sensitivity of dihydroxylammonium-5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate (HATO) [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(5): 409-412.
- [13] 齐晓飞, 闫宁, 李宏岩. HATO晶体形貌、体膨胀系数和力学性能的分子动力学模拟[J]. 火工品, 2018, 5: 37-40.
QI Xiao-fei, YAN Ning, LI Hong-yan. Molecular dynamic simulation on crystal Face, volume expansion coefficient and mechanical properties for HATO [J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2018, 5: 37-40.
- [14] 屈晨曦, 葛忠学, 张敏, 等. CL-20/HATO复合物的制备、表征及性能[J]. 含能材料, 2018, 26(10): 850-855.
QU Chen-xi, GE Zhong-xue, ZHANG Min, et al. Preparation, characterization and properties of CL-20/HATO composite [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(10): 850-855.
- [15] 王浩, 高杰, 陶俊, 等. DNTF/HATO混合体系安全性及分子动力学模拟[J]. 含能材料, 2019, 27(11): 897-901.
WANG Hao, GAO Jie, TAO Jun, et al. Safety performances and molecular dynamics simulation of DNTF/HATO [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2019, 27(11): 897-901.
- [16] 张坤, 陶俊, 王晓峰, 等. AP对HATO热分解影响的机制[J]. 含能材料, 2019, 27(11): 908-914.
ZHANG Kun, TAO Jun, WANG Xiao-feng, et al. Effect of AP on the thermal decomposition mechanism of HATO [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2019, 27(11): 908-914.
- [17] 国防科学技术工业委员会. GJB 772A-1997, 炸药试验方法[S]. 北京: 国防科工委军标出版发行部, 1997.
Commission of Science, Technology and Industry for National Defense. GJB 772A-1997, Explosive test method[S]. Beijing: Publication and Distribution Department of Military Standards, STIND, 1997.
- [18] 国防科学技术工业委员会. GJB 770B-2005, 火药试验方法[S]. 北京: 国防科工委军标出版发行部, 2005.
Commission of Science, Technology and Industry for National Defense. GJB 770B-2005, Test method of propellant[S]. Beijing: Publication and Distribution Department of Military Standards, STIND, 2005.
- [19] 田轩, 冯晓军, 封雪松, 等. 国外高能炸药点火机理研究进展[J]. 爆破器材, 2014, 43(1): 49-56.
TIAN Xuan, FENG Xiao-jun, FENG Xue-song, et al. Research progress on the mechanism of the ignition for the high explosives[J]. *Explosive Materials*, 2014, 43(1): 49-56.

Ignition and Combustion Characteristics of HATO-AP Composite

FENG Bo, FENG Xiao-jun, ZHANG Kun, XUE Le-xing, PAN Wen, TAO Jun, WANG Xiao-feng

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

Abstract: The mixture and composite of dihydroxylammonium-5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate (HATO) and ammonium perchlorate (AP) were prepared by dry-mixing and solvent-nonsolvent recrystallization, respectively. The microstructure and mechanical sensitivity of HATO, AP, HATO+AP mixture and HATO-AP composite were analyzed by scanning electron microscope (SEM) and military standard methods, and the ignition and combustion pressure characteristics of four materials mentioned above were also compared experimentally. In addition, the reaction characteristics of HATO-AP composite was discussed based on the thermogravimetry-mass spectrometry (TG-MS) results. Results show that HATO and AP may be cocrystal, crystal mixed or coated with each other in HATO-AP composite, which makes the mechanical sensitivity of HATO-AP composite significantly lower than that of HATO+AP mixture. The peak of combustion pressure and pressurization rate of HATO are much higher than that of AP. The HATO-AP composite can eliminate the adverse effects of AP in combustion property, and increase the peak of combustion pressure by 17.3% compared with raw. Because of the intimate contact between HATO and AP on a smaller microscopic scale in the composite, this allows these two molecules to react directly. The N element may directly react to form NH₃, HCN, NO or other NO_x instead of N₂ in the reaction process. The changes in reaction mechanism may make a difference on combustion pressure characteristics of HATO-AP composite.

Key words: dihydroxylammonium-5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate(HATO); composite; combustion; reaction mechanism; recrystallization

CLC number: TJ55; O65

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2021225

(责编: 姜梅)