

文章编号: 1006-9941(2015)09-0865-06

含 2-偕二硝甲基-5-硝基四唑羟胺盐的推进剂能量特性计算

张敏, 毕福强, 许诚, 刘庆, 葛忠学, 王伯周, 汪伟, 朱勇

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 采用最小自由能法, 在标准状态下(膨胀比为 70/1), 计算了含 2-偕二硝甲基-5-硝基四唑羟胺盐(HADNMNT)的丁羟复合推进剂和改性双基推进剂的能量特性。理论计算可知, HADNMNT 单元推进剂的密度比冲为 $4936.4 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{dm}^{-3}$, 高于黑索今(RDX), 低于奥克托今(HMX)和六硝基氮杂异伍兹烷(CL-20); 利用 HADNMNT 完全取代高氯酸铵(AP)后, 丁羟复合推进剂的比冲提高了 $428.7 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$; 绘制了 HADNMNT 与 RDX、Al 组成的丁羟复合推进剂的等比冲三角图, 直观的反映了比冲与配方的关系, HTPB、HADNMNT、RDX 及 Al 的含量分别为 10%、60%~62%、14%~16% 以及 14%~15% 时, 获得推进剂的最高理论比冲为 $2778.9 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。利用 HADNMNT 完全取代 RDX 后, 改性双基推进剂的比冲为 $2522.9 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$; 通过添加 Al 并调节 HADNMNT 与 Al 在改性双基推进剂中的含量, 获得推进剂的优化配方为: NC 25%, NG 33%, HADNMNT 11%, Al 20%, DINA 3.5%, 其他助剂 7.5%, 其理论比冲为 $2598.5 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

关键词: 2-偕二硝甲基-5-硝基四唑羟胺盐(HADNMNT); 氧化剂; 高能推进剂; 能量特性

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.09.006

1 引言

氮杂环化合物(呋咱类、咪唑类、三唑类、四唑类等)具有较高的氮含量, 较高的密度及高正生成焓等特点, 同时具有热稳定性和安定性较好的优点, 对大幅度提高推进剂的能量水平具有重要的意义^[1-3]。我们研究组^[4-5]合成出一种国内外未见文献报道的四唑类含能化合物——2-偕二硝甲基-5-硝基四唑羟胺盐(HADNMNT, $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_8\text{O}_7$), 该化合物不含卤素, 具有较高的正氧平衡(6.35%), 理论计算结果表明其能量水平与奥克托今(HMX)相当^[5]。因此, 利用 HADNMNT 取代高氯酸铵(AP)用于推进剂中, 则有望实现提高推进剂能量、降低特征信号、减少环境污染的目标。

本研究理论计算了 HADNMNT 和其他高能氧化剂的能量特性, 利用美国 NASA-CEA 软件^[6]计算了推进剂的能量特性参数, 主要选取丁羟复合推进剂(HTPB)和改性双基推进剂(CMDB)两种体系, 考察添加不同含量 HADNMNT 时, HTPB 和 CMDB 推进剂能量特

性的变化规律, 并评价了几种含 HADNMNT 推进剂配方的能量性能。

2 HADNMNT 及其它含能材料的性能

为了比较 HADNMNT 与 AP、二硝酰胺铵盐(ADN)等氧化剂及黑索今(RDX)、奥克托今(HMX)等高能组分的性能, 利用量子化学方法^[7-14]计算了 HADNMNT 的密度(ρ)和固相生成焓($\Delta_f H$), 并采用美国 NASA-CEA 软件^[6], 在标准状态下(压强为 6.86 MPa, 膨胀比为 70/1), 对各化合物单元推进剂的氧系数(Φ)、燃温(T_c)、产物平均分子质量(\bar{M}_w)、特征速度(C^*)、理论比冲(I_{sp})及密度比冲(I_p)进行计算, 结果见表 1。

表 1 中列出了 HADNMNT、RDX 及 AP 等各化合物的能量性能, HADNMNT 的特征速度远远高于 AP 和 ADN, 低于 HMX、RDX 及 CL-20; HADNMNT 具有较高的单元比冲, 仅低于 CL-20; 而就密度比冲而言, HADNMNT 的密度比冲高于 AP、AND 及 RDX, 低于 HMX 与 CL-20。与 RDX、HMX、CL-20 等高能炸药相比, HADNMNT 的氧系数为 1.167, 均有较大提高; 与 AP、ADN 等氧化剂相比, HADNMNT 的氧系数低, 但具有较高的生成焓, 且其分子中不含卤素, 燃烧产物清洁。因此, HADNMNT 是一种能量较高、正氧平衡的

收稿日期: 2013-11-26; 修回日期: 2014-03-18

基金项目: 国家自然科学基金资助(21373157)

作者简介: 张敏(1990-), 女, 实习研究员, 主要从事含能材料的合成研究。e-mail: 631520072@qq.com

通信联系人: 葛忠学(1966-), 男, 研究员, 主要从事含能材料的合成与性能研究。e-mail: gzx204@sina.com.cn

含能化合物,可作为含能氧化剂或高能组分应用于推进剂配方中,部分或全部取代常用氧化剂 AP 或高能炸药组分 RDX、HMX 等,有望实现推进剂的高能化和少烟化。

3 含 HADNMNT 的丁羟复合推进剂能量特性计算

3.1 含 HADNMNT 的丁羟复合推进剂

考察了 HADNMNT 取代 AP 后,对丁羟复合推进剂能量性能的影响规律。实际采用的丁羟复合推进剂配方(质量分数)为^[16]: HTPB 10%, Al 5%, AP 85%。保持 HTPB 的含量不变,利用 HADNMNT 逐步取代 AP,对推进剂能量性能进行计算,结果列于表 2 中。

由表 2 可知,利用 HADNMNT 逐步取代 AP 时,随着体系中 HADNMNT 含量增加, T_c 逐渐提高, \bar{M}_w 不断降低。 T_c 愈大,用来转换成燃气动力所提供的热量就愈多; \bar{M}_w 愈小,单位质量推进剂所产生的气体体积愈大,均有利于推进剂比冲的提高。因此,当 HADNMNT 完全取代 AP 后,丁羟复合推进剂的能量性能最优, I_{sp} 为 2760.0 N·s·kg⁻¹, C^* 为 1676 m·s⁻¹,分别较原配

方提高了 428.7 N·s·kg⁻¹ 和 246 m·s⁻¹。HADNMNT 的氮含量、碳含量较 AP 高,氢含量较 AP 低,因而,随其含量增加,燃烧产物中 N₂、CO 的生成量不断增加, H₂O 含量不断下降。同时, HADNMNT 的氧平衡较 AP 低,随其含量增加,推进剂的 ϕ 值逐步降低,但在 $\phi > 1$ 时,富余的 O 可将 CO 氧化成 CO₂,使产物中 CO₂ 的含量不断增大,当 $\phi < 1$ 时,CO₂ 含量则不断降低,燃烧产物中 O₂ 含量也不断降低。随着 HADNMNT 取代 AP,燃烧产物中腐蚀性气体 HCl 的含量不断下降。因此,该配方丁羟复合推进剂中,可利用高能氧化剂 HADNMNT 完全取代常规氧化剂 AP,兼顾了对推进剂环境友好及高能的要求。

3.2 HADNMNT 与高能组分复配的丁羟复合推进剂

在推进剂实际配方中,通常采用高能炸药与氧化剂配合使用,以达到提高推进剂能量性能的目的。鉴于上述结论,考察了固定 HTPB 含量为 10%, Al 含量为 5%,利用氧化剂 HADNMNT 分别与高能炸药 RDX、HMX 及 CL-20 等进行复配(总含量 85%)的推进剂能量性能。结果列于图 1。

表 1 HADNMNT 和其他含能材料的性能比较

Table 1 Performance parameters of HADNMNT and some energetic materials

| compd. | $\rho^{1)}/g \cdot cm^{-3}$ | $\Delta_f H^{2)}/kJ \cdot mol^{-1}$ | $\phi^{3)}$ | $T_c^{4)}/K$ | $\bar{M}_w^{5)}$ | $C^*^{6)}/m \cdot s^{-1}$ | $I_{sp}^{7)}/N \cdot s \cdot kg^{-1}$ | $I_p^{8)}/N \cdot s \cdot dm^{-3}$ |
|----------------------|-----------------------------|-------------------------------------|-------------|--------------|------------------|---------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|
| HADNMNT | 1.87 | 299.40 | 1.167 | 3462 | 27.45 | 1609.0 | 2639.8 | 4936.4 |
| RDX | 1.82 | 61.55 ^[15] | 0.667 | 3277 | 24.27 | 1645.0 | 2608.9 | 4748.2 |
| HMX | 1.90 | 75.02 ^[15] | 0.667 | 3269 | 24.28 | 1642.0 | 2604.1 | 4947.8 |
| CL-20 ^[3] | 2.04 | 415.5 | 0.800 | 3586 | 27.36 | 1638.0 | 2673.3 | 5453.5 |
| AP ^[3] | 1.95 | -290.45 | 2.666 | 1433 | 27.92 | 990.3 | 1550.3 | 3034.2 |
| ADN ^[3] | 1.82 | -149.80 | 2.000 | 2096 | 24.80 | 1282.1 | 2008.5 | 3614.3 |

Note: 1) density; 2) enthalpy of formation; 3) oxygen balance; 4) chamber temperature; 5) relative average molecular mass of products; 6) characteristic velocity; 7) specific impulse; 8) density impulse.

表 2 HADNMNT 含量对 HTPB 推进剂的能量特性及燃烧产物的影响

Table 2 Effect of HADNMNT content on energy characteristics and combustion products of HTPB propellant

| content/% | | ϕ | energy characteristics | | | $C^*/m \cdot s^{-1}$ | mole fraction of combustion product /% | | | | | |
|-----------|----|--------|------------------------|-------------|----------------------------------|----------------------|--|-----------------|-------|----------------|----------------|-------|
| HADNMNT | AP | | T_c/K | \bar{M}_w | $I_{sp}/N \cdot s \cdot kg^{-1}$ | | H ₂ O | CO ₂ | CO | O ₂ | N ₂ | HCl |
| 0 | 85 | 1.413 | 3005 | 30.10 | 2331.3 | 1430 | 40.53 | 10.09 | 0 | 13.93 | 10.81 | 21.00 |
| 10 | 75 | 1.321 | 3150 | 29.95 | 2407.9 | 1471 | 39.35 | 12.53 | 0.02 | 11.27 | 14.34 | 18.31 |
| 20 | 65 | 1.238 | 3270 | 29.73 | 2475.2 | 1507 | 38.02 | 14.90 | 0.12 | 8.58 | 17.89 | 15.56 |
| 30 | 55 | 1.162 | 3372 | 29.45 | 2533.7 | 1538 | 36.42 | 16.98 | 0.51 | 6.04 | 21.43 | 12.86 |
| 40 | 45 | 1.092 | 3459 | 29.14 | 2584.4 | 1566 | 34.60 | 18.64 | 1.30 | 3.87 | 25.00 | 10.40 |
| 50 | 35 | 1.028 | 3536 | 28.80 | 2630.2 | 1593 | 32.38 | 19.36 | 2.92 | 2.27 | 28.45 | 7.99 |
| 60 | 25 | 0.968 | 3606 | 28.46 | 2671.1 | 1619 | 29.91 | 19.14 | 5.36 | 1.27 | 31.75 | 5.66 |
| 70 | 15 | 0.913 | 3671 | 28.10 | 2708.4 | 1641 | 27.35 | 18.29 | 8.31 | 0.67 | 34.91 | 3.38 |
| 80 | 5 | 0.861 | 3733 | 27.74 | 2743.3 | 1665 | 24.76 | 17.04 | 11.58 | 0.34 | 37.93 | 1.13 |
| 85 | 0 | 0.837 | 3764 | 27.57 | 2760.0 | 1676 | 23.46 | 16.30 | 13.28 | 0.23 | 39.38 | 0 |

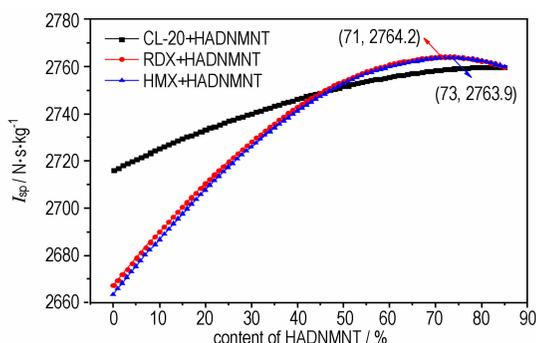


图 1 HADNMNT 含量对 HTPB 推进剂理论比冲的影响

Fig. 1 Effect of HADNMNT content on the specific impulse of HTPB propellant

图 1 中三条曲线分别表示高能氧化剂 HADNMNT 与高能炸药 CL-20、RDX 及 HMX 复配时, HADNMNT 含量对推进剂理论比冲的影响规律。由图可知, 在 HADNMNT 与 CL-20 复配时, 随着 HADNMNT 含量增加, 推进剂的 I_{sp} 不断增加; HADNMNT 与 RDX 及 HMX 分别进行复配时, 随着 HADNMNT 含量不断增加, 丁羟复合推进剂的 I_{sp} 先不断提高, 并分别在 HADNMNT 含量为 71% 和 73% 达到最大值 $2764.2 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $2763.9 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$, 继续增加 HADNMNT 的含量至 85%, I_{sp} 则小幅降低。因此, 选取高能氧化剂 HADNMNT 与高能炸药 RDX 进行复配, 获得优化的推进剂配方为: HTPB 10%, Al 5%, HADNMNT 71%, RDX 14%。

3.3 Al 含量对含 HADNMNT 的丁羟复合推进剂的影响

实际配方中, 为提高推进剂的能量, 往往需要向推进剂中加入单位质量放热量大的 Al 粉, 因此, 进一步对以 HTPB、Al、HADNMNT 及 RDX 为主要组分的丁羟复合推进剂的能量性能进行计算, 固定 HTPB 含量为 10%, Al、RDX 及 HADNMNT 的总含量为 90% (金属 Al 粉的最大含量为 23%), 考察了 Al、RDX 及 HADNMNT 的含量对推进剂理论比冲的影响, 绘制了推进剂的等比冲三角图, 如图 2 所示。

由图 2 中曲线可见, HADNMNT 含量一定时, I_{sp} 随着 Al 含量增加呈现出先提高后降低的趋势 (转折区间在 Al 含量为 15% ~ 16% 范围内), 其原因可能为, 推进剂中高能燃料 Al 粉的加入, 有利于提高 I_{sp} , 但当 Al 含量过大时, 推进剂体系的氧系数逐渐降低, 造成不完全燃烧加剧, 从而使 I_{sp} 下降。由图 2 可见, 推进剂高比冲

配方有较大的调节范围, 推进剂 $I_{sp} > 2770.0 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的优化配方为 HADNMNT 含量为 35% ~ 80%, RDX 含量为 0% ~ 40%, Al 粉含量为 7% ~ 16%。丁羟复合推进剂的最高理论比冲为 $2778.9 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$, 其配方范围为 HADNMNT 的含量为 60% ~ 62%, RDX 及 Al 粉含量分别为 14% ~ 16% 和 14% ~ 15%。

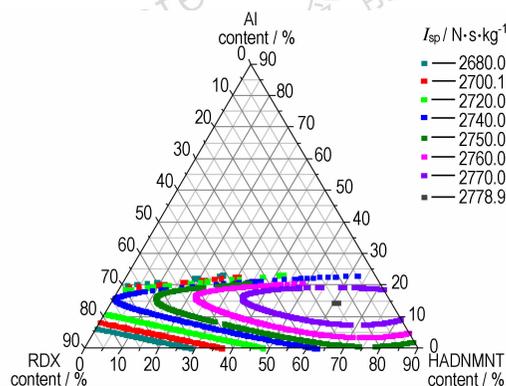


图 2 HTPB/HADNMNT/RDX/Al 组成的丁羟复合推进剂的等比冲三角图

Fig. 2 Iso-impulse trigonal figure of the HTPB/HADNMNT/RDX/Al propellant

4 含 HADNMNT 的改性双基推进剂能量特性计算

4.1 含 HADNMNT 的改性双基推进剂

考察了微烟改性双基推进剂中, 利用 HADNMNT 逐步取代高能炸药 RDX 对推进剂能量特性的影响。实际采用的 CMDB 推进剂配方 (质量分数) 为^[17]: 硝化棉 (NC, 含氮量 12.6%) 25%, 硝化甘油 (NG) 33%, RDX 31%, DINA 3.5%, 其他助剂 7.5%。保持 NC、NG、DINA 及其他助剂的含量不变, 利用 HADNMNT 逐步取代 RDX, CMDB 推进剂的能量性能列于表 3 中。

由表 3 可知, 与 RDX 相比, HADNMNT 具有较高的氮含量和氧平衡, 随着配方中 HADNMNT 含量增加, 氧系数由 0.679 增加至 0.763, 使得燃烧更加充分, 燃气产物中 H_2O 、 CO_2 的含量增加, N_2 生成量增加, 使得 \bar{M}_w 小幅度增加, 但同时燃烧放热增加, T_c 变大, 有利于提高推进剂的能量。因此, 该配方中, HADNMNT 作为高能组分取代 RDX 时, 随着 HADNMNT 含量增加, 推进剂的理论比冲和特征速度均提高。HADNMNT 完全取代 RDX 后, 推进剂的 I_{sp} 和 C^* 达到最大值 $2522.9 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $1576 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 较原配方提高了 $91.3 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $42 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

表 3 HADNMNT 含量对 CMDB 推进剂能量性能的影响

Table 3 Effect of HADNMNT content on energy characteristics of CMDB propellant

| content/% | | ϕ | energy characteristics | | | $C^*/\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ | mole fraction of combustion product /% | | | | |
|-----------|-----|--------|------------------------|-------------|---|------------------------------------|--|----------------------|-------|---------------|--------------|
| HADNMNT | RDX | | T_c/K | \bar{M}_w | $I_{sp}/\text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$ | | H_2 | H_2O | CO | CO_2 | N_2 |
| 0 | 31 | 0.679 | 2969 | 24.98 | 2431.6 | 1534 | 14.26 | 21.61 | 25.87 | 18.70 | 19.56 |
| 3 | 28 | 0.686 | 3000 | 25.13 | 2441.4 | 1539 | 13.57 | 22.12 | 25.50 | 18.94 | 19.87 |
| 6 | 25 | 0.694 | 3030 | 25.27 | 2451.0 | 1544 | 12.88 | 22.62 | 25.11 | 19.19 | 20.18 |
| 9 | 22 | 0.702 | 3058 | 25.42 | 2460.5 | 1549 | 12.21 | 23.11 | 24.70 | 19.48 | 20.50 |
| 12 | 19 | 0.709 | 3086 | 25.56 | 2469.7 | 1554 | 11.54 | 23.59 | 24.27 | 19.78 | 20.83 |
| 15 | 16 | 0.717 | 3112 | 25.70 | 2478.7 | 1558 | 10.89 | 24.05 | 23.80 | 20.11 | 10.89 |
| 18 | 13 | 0.726 | 3137 | 25.84 | 2487.6 | 1562 | 10.24 | 24.49 | 23.32 | 20.47 | 21.48 |
| 21 | 10 | 0.734 | 3160 | 25.97 | 2496.1 | 1566 | 9.61 | 24.93 | 22.80 | 20.85 | 21.82 |
| 24 | 7 | 0.743 | 3182 | 26.11 | 2504.5 | 1570 | 8.99 | 25.34 | 22.25 | 21.26 | 22.16 |
| 27 | 4 | 0.751 | 3203 | 26.24 | 2512.5 | 1573 | 8.39 | 25.74 | 21.68 | 21.69 | 22.51 |
| 30 | 1 | 0.760 | 3222 | 26.37 | 2520.3 | 1575 | 7.80 | 26.12 | 21.07 | 22.16 | 22.86 |
| 31 | 0 | 0.763 | 3228 | 26.42 | 2522.9 | 1576 | 7.60 | 26.25 | 20.86 | 22.32 | 22.97 |

4.2 Al 含量对含 HADNMNT 的改性双基推进剂的影响

向推进剂中加入高能燃烧剂,利用其燃烧时放出的大量热能,提高推进剂的燃温,从而达到提高理论比冲与特征速度的目的。考察高能燃烧剂铝粉含量对含 HADNMNT 的 CMDB 推进剂的能量特性影响规律。采用上述优化的推进剂配方:硝化棉(NC,含氮量 12.6%) 25%,硝化甘油(NG) 33%,HADNMNT 31%,DINA 3.5%,其他助剂 7.5%。利用 Al 粉逐步取代 HADNMNT,考察了添加不同含量 Al 粉对含 HADNMNT 的 CMDB 推进剂能量性能的影响,结果列于表 4 中。

由表 4 可见,利用高能燃烧剂 Al 替代高能组分 HADNMNT 的过程中,随着 Al 含量增加,推进剂 ϕ 值明显降低, T_c 先增加后降低, \bar{M}_w 不断增大, I_{sp} 和 C^* 均呈现先增加后减小的趋势。Al 含量为 20%,HADNMNT 含量为 11%,获得推进剂的较高比冲为 2598.5 $\text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$,继续增加金属 Al 粉的含量,推进剂 I_{sp} 和 C^* 均出现明显下降。造成上述现象的原因,Al 的燃烧效率较高,氧含量较高时,增加 Al 含量,有利于提高推进剂的能量;而当 Al 含量过多时,不完全燃烧现象加剧,使得推进剂的能量急剧下降。同时,Al 含量增加的过程中,伴随推进剂的氧平衡下降,燃气产物中 Al_2O_3 含量不断增加。因而,推进剂配方中

表 4 Al 含量对 CMDB 推进剂能量性能的影响

Table 4 Effect of Al content on energy characteristics of CMDB propellant

| content/% | | ϕ | energy characteristics | | | $C^*/\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ | mole fraction of combustion product /% | | | | | |
|-----------|----|--------|------------------------|-------------|---|------------------------------------|--|----------------------|-------|---------------|--------------|-------------------------|
| HADNMNT | Al | | T_c/K | \bar{M}_w | $I_{sp}/\text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$ | | H_2 | H_2O | CO | CO_2 | N_2 | Al_2O_3 |
| 31 | 0 | 0.763 | 3228 | 26.42 | 2522.9 | 1576 | 7.60 | 26.25 | 20.86 | 22.32 | 22.97 | 0 |
| 27 | 4 | 0.718 | 3347 | 27.26 | 2553.4 | 1582 | 9.44 | 24.02 | 25.95 | 16.98 | 21.57 | 2.03 |
| 23 | 8 | 0.675 | 3467 | 28.14 | 2576.2 | 1586 | 11.85 | 21.19 | 30.64 | 12.03 | 20.12 | 4.12 |
| 19 | 12 | 0.634 | 3582 | 29.06 | 2590.5 | 1589 | 15.08 | 17.46 | 34.67 | 7.71 | 18.61 | 6.26 |
| 15 | 16 | 0.596 | 3686 | 30.01 | 2595.9 | 1589 | 19.35 | 12.56 | 37.73 | 4.31 | 17.05 | 8.46 |
| 11 | 20 | 0.559 | 3758 | 30.97 | 2598.5 | 1585 | 24.85 | 6.58 | 39.91 | 1.84 | 15.47 | 10.73 |
| 7 | 24 | 0.524 | 3732 | 31.81 | 2580.4 | 1562 | 30.41 | 0.11 | 41.30 | 0.02 | 13.79 | 12.81 |
| 3 | 28 | 0.491 | 3540 | 32.40 | 2464.0 | 1502 | 30.24 | 0.01 | 40.93 | 0 | 11.32 | 11.46 |
| 0 | 31 | 0.467 | 3318 | 32.73 | 2381.3 | 1441 | 29.82 | 0.01 | 40.66 | 0 | 8.43 | 10.70 |

引入 Al 粉,一方面可以提高推进剂的能量性能,但另一方面却导致推进剂燃烧时产生可见烟雾和羽焰闪光,Al 粉燃烧时产生的浓烟则干扰制导信号、污染环境等。因此,基于该配方的改性双基推进剂设计,应结合实际进行,在高能量和低信号特征两者之间进行权衡。

5 结 论

(1) HADNMNT 的氧系数为 1.167,低于 AP,高于 RDX、HMX 及 CL-20。其密度比冲为 $4936.4 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{dm}^{-3}$,高于 RDX,低于 HMX 及 CL-20,因此,是一种兼顾氧平衡和高能量的化合物,可分别作为含能氧化剂及高能组分应用于推进剂配方设计中。

(2) 丁羟复合推进剂中,用 HADNMNT 完全取代 AP,可提高推进剂的理论比冲和特征速度。HADNMNT 与高能炸药 RDX 进行复配,实现了提高推进剂能量的目的。通过改变 HADNMNT、RDX 及 Al 含量,获得推进剂的等比冲三角图,获得了最高比冲的推进剂配方: HADNMNT 含量为 60%~62%, RDX 含量为 14%~16%, Al 粉含量为 14%~15%, I_{sp} 为 $2778.9 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

(3) 用 HADNMNT 完全取代改性双基推进剂中的 RDX,可以提高推进剂的理论比冲和特征速度。通过进一步加入 Al 粉,调节 HADNMNT、Al 的含量分别为 11% 和 20% 时,最高理论比冲可达 $2598.5 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] 刘晶如, 罗运军, 杨寅. 新一代高能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. Energetic characteristics calculation of a new generation of high energy solid propellant [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(1): 94-99.
- [2] 何春林, 杜志明, 丛晓民, 等. 偶氮四唑二胍的表征及性能研究[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2009, 7(6): 31-34.
HE Chun-lin, DU Zhi-ming, CONG Xiao-min, et al. Study on characterization and performance of guanidinium azotetrazolate [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2009, 7(6): 31-34.
- [3] 罗阳, 高红旭, 赵凤起, 等. 含 2,4-二硝基呋喃基氧化呋喃 (DNTF) 推进剂的能量特性[J]. 含能材料, 2005, 13(4): 225-228.
LUO Yang, GAO Hong-xu, ZHAO Feng-qi, et al. Energy characteristics of propellant containing 3, 4-dinitrofurazanfuroxan (DNTF) [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(4): 225-228.
- [4] 张敏, 葛忠学, 毕福强, 等. 2-偕二硝甲基-5-硝基四唑的合成与性能[J]. 含能材料, 2013, 21(5): 688-690.
ZHANG Min, GE Zhong-xue, BI Fu-qiang, et al. Synthesis and Properties of 2-Dinitromethyl-5-nitrotetrazole [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(5): 688-690.
- [5] 张敏, 毕福强, 许诚, 等. 2-偕二硝甲基-5-硝基四唑羟胺盐的合成与性能研究[J]. 含能材料, 2015, 23(7): 653-656.
ZHANG Min, BI Fu-qiang, XU Cheng, et al. Synthesis and Theoretical Study of Hydroxylammonium 2-dinitromethyl-5-nitrotetrazolate [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(7): 653-656.
- [6] Gordon S, McBride B J. Computer program for calculation chemical equilibrium compositions and applications: I Analysis, NASA RP-1311 [R]. Washington D C: NASA, 1994.
- [7] Becke A D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1993, 98(7): 5648-5652.
- [8] Lee C, Yang W, Parr R G. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density [J]. *Physical Review B: Condensed Matter*, 1988, 37: 785-789.
- [9] GAO Hai-xiang, Ye Cheng-feng, Piekarski C M, et al. Computational Characterization of Energetic Salts [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111: 10718-10731.
- [10] Curtiss L A, Raghavachari K, Redfern P C, et al. Assessment of Gaussian-2 and density functional theories for the computation of enthalpies of formation [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1997, 106(3): 1063.
- [11] Byrd E F C, Rice B M. Improved prediction of heats of formation of energetic materials using quantum chemical methods [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2006, 110(3): 1005-1013.
- [12] Rice B M, Pai S V, Hare J. Predicting heats of formation of energetic materials using quantum chemical calculations [J]. *Combustion and Flame*, 1999, 118(3): 445-458.
- [13] Ochterski J W, Petersson G A, Montgomery J A. A complete basis set model chemistry V. extension to six or more heavy atoms [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1996, 104(7): 2598-2619.
- [14] Montgomery J A, Frisch M J, Ochterski J W, et al. A complete basis set model chemistry VII. Use of the minimum population localization method [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2000, 112(15): 6532-6542.
- [15] Stull D R, Westrum E F, Sinke G C. The chemical thermodynamics of organic compounds [M]. John Wiley & Sons Inc, New York, 1969: 807.
- [16] 刘晶如, 杨寅, 辛伟. 含 1,3,3-三硝基氮杂环丁烷 (TNAZ) 推进剂能量特性计算研究[J]. 固体火箭技术, 2009, 32(3): 318-322.
LIU Jing-ru, YANG Yin, XIN Wei. Computational investigation of energy characteristics of propellant containing 1, 3, 3-trinitroazetidene (TNAZ) [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2009, 32(3): 318-322.
- [17] FAN Xue-zhong, LI Ji-zhen, ZHANG Ya-jun, et al. Characteristics of the smokeless CMDB propellants with 1, 3, 3-trinitroazetidene [J]. *Chinese Journal of Explosive & Propellants*, 2005, 28(4): 35-40.

Computational Investigation of Energy Characteristics of Propellant Containing Hydroxylammonium 2-Dinitromethyl-5-nitrotetrazolate

ZHANG Min, BI Fu-qiang, XU Cheng, LIU Qing, GE Zhong-xue, WANG Bo-zhou, WANG Wei, ZHU Yong

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

Abstract: Under the standard condition (ratio of chamber pressure to exit pressure ($p_c:p_e$) is 70/1), the energy parameters of HTPB and CMDB propellants containing hydroxylammonium 2-dinitromethyl-5-nitrotetrazolate (HADNMNT) were calculated by minimum free energy method. The density impulse of the HADNMNT monopropellant is $4936.4 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-3}$, which is higher to that of the RDX and lower to HMX and CL-20. Replacing AP with HADNMNT in HTPB propellant can increase specific impulse by $428.7 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$. The iso-impulse trigonal figure of the HTPB propellant is drawn out, and the relationship between specific impulse and ingredients was discovered. The impulse of HTPB propellant is up to $2778.9 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$, when the mass fractions of HTPB, HADNMNT, RDX and Al powder are 10%, 60%–62%, 14%–16% and 14%–15%, respectively. Replacing RDX with HADNMNT in smokeless CMDB propellant, the specific impulse increases to $2522.9 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$. Moreover, the specific impulse of CMDB propellant can be remarkably improved through adjusting the mass fractions of HADNMNT and Al powder. The impulse of CMDB propellant reaches $2598.5 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$, when the mass fractions of NC, NG, HADNMNT, Al, DINA and Al powder are 25%, 33%, 11%, 20%, 3.5% and 7.5%, respectively.

Key words: hydroxylammonium 2-dinitromethyl-5-nitrotetrazolate (HADNMNT); oxidizer; high energy propellant; energy characteristics

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.09.006



读者·作者·编者

《含能材料》高效毁伤弹药专栏征稿

高效毁伤弹药以“利用最小化成本获得最大化效果”为目标,对含能材料的性能和能量提出了更高的要求。为进一步促进高效毁伤弹药及其技术的研究,本刊将于2015年增设高效毁伤弹药专栏,内容涉及(1)传统含能材料的优化和改进以及先进含能材料的开发和应用,包括:传统含能材料合成、制造、处理和应用的新技术,新的CHON含能材料的开发和应用,金属化炸药,非传统概念炸药(如燃料空气炸药、温压炸药),高能量密度材料;(2)含能材料能量的控制输出研究,包括:能量输出增强(如组合装药),能量输出聚焦/定向,能量输出模式可控(如多模装药),能量输出范围可控(如低附带毁伤炸药)。欢迎广大学者投稿,来稿时请选择对应的专栏。

《含能材料》编辑部