

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2014.04.003

含金属氢化物的 p(BAMO-AMMO) 基推进剂能量特性*

裴江峰^① 赵凤起^① 焦建设^② 李 猛^① 徐司雨^① 陈俊波^①

①西安近代化学研究所燃烧与爆炸技术重点实验室(陕西西安, 710065)

②炮兵防空兵装备技术研究所(北京, 100012)

[摘 要] 为了考察金属氢化物(MH)对 3,3-二叠氮甲基氧杂环丁烷(BAMO)与 3-甲基-3-叠氮甲氧基氧杂环丁烷(AMMO)嵌段共聚物 p(BAMO-AMMO)基推进剂的能量特性影响,设计了高氯酸铵(AP)、MH、p(BAMO-AMMO)组成的三组元推进剂配方体系,计算了用不同的 MH 逐步取代 AP 时的标准理论比冲变化规律,同时计算并比较了含六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)的四组元 p(BAMO-AMMO)基推进剂配方体系的标准理论比冲。研究发现 AlH_3 对提升推进剂能量效果最为明显,以其取代 25% (质量分数) AP 的三组元推进剂和取代 20% (质量分数) AP 的四组元推进剂能量分别达到最高值(2764.9 N·s/kg 和 2829.3 N·s/kg);当 AlH_3 完全取代某实际推进剂配方中的 Al 时,推进剂的标准理论比冲提高了 5.1%。

[关键词] 金属氢化物;BAMO-AMMO 共聚物;推进剂;能量特性;理论计算

[分类号] TQ562;V512

引言

3,3-二叠氮甲基氧杂环丁烷(BAMO)与 3-甲基-3-叠氮甲氧基氧杂环丁烷(AMMO)的嵌段共聚物 p(BAMO-AMMO)是一种叠氮聚醚类含能热塑性弹性体,具有较低的玻璃化转变温度和较高的正生成焓,力学性能优良,以 p(BAMO-AMMO)为基的固体推进剂可通过添加高含量的高能物质以提高能量,具有高能、钝感、低特征信号及低污染等性能,同时具有可回收再利用的特点,因此成为目前国内外高性能推进剂的重点研究方向之一^[1-4]。

金属氢化物(MH)作为优良的储氢材料,其氢质量分数可达 15%,并具有较高的热值,含 MH 的推进剂燃烧反应生成氢气和金属,氢气可使燃烧产物平均相对分子质量降低,而金属则在燃烧反应时释放大量热量,从而使比冲增加。因此,在推进剂中添加 MH 是研发高能推进剂的有效途径之一^[5-7]。国外对 MH 材料的合成、表征进行了大量研究和应用,例如俄罗斯将三氢化铝(AlH_3)与新型含能氧化剂二硝酰胺铵(ADN)应用于推进剂配方体系,使其比冲实测值高于 2940 N·s/kg,而国内对 MH 在固体推进剂中的应用研究还处于起步阶段^[8-10]。

本研究设计了以 p(BAMO-AMMO)为黏合剂,以六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)、高氯酸铵(AP)等为高能氧化剂,Al 和 MH 为高能燃料的推进剂基础配方,采用最小自由能原理方法计算并考察了不同 MH 对推进剂能量特性的影响规律,为含金属氢化物的 p(BAMO-AMMO)基固体推进剂配方设计及应用研究提供理论依据。

1 计算理论模型^[11-13]及条件

根据热力学原理,当化学反应体系达到平衡时,各体系内各物质的物质的量不再有自发变化的趋势,此时体系的自由能最小,而物质的自由能是关于压力、温度和浓度(组成)的函数,因此,将质量和能量守恒作为约束条件,并给定温度和压力,通过求解推进剂燃烧反应时体系的化学平衡方程,可获得给定条件下绝热燃烧温度等热力学参数及反应产物的组成,进一步可获得推进剂的能量特性参数。

本研究中给定初始条件为:燃烧室内平衡压力为 7.0 MPa;喷管出口压力 0.1 MPa;且燃烧产物组成瞬时达到平衡(平衡流假设)。

2 结果与分析

设计了两种 p(BAMO-AMMO)推进剂配方:三

* 收稿日期:2014-05-15

基金项目:国家自然科学基金(No. 2173163)

作者简介:裴江峰(1983~),男,博士研究生,工程师,主要从事固体火箭推进剂配方与工艺研究。E-mail: pjjfpm@163.com

通信作者:赵凤起(1963~),男,博士,研究员,主要从事含能材料研究。E-mail: npecc@163.com

组元配方体系[AP/MH/p(BAMO-AMMO)]和四组元配方体系[CL-20/AP/MH/p(BAMO-AMMO)],计算 MH 种类及含量变化时的推进剂能量特性。然后计算和分析了不同 MH 对真实 p(BAMO-AMMO)基推进剂能量特性参数的影响。表 1 列出了所用 MH 材料性能参数^[14]。

表 1 MH 材料的理化性质

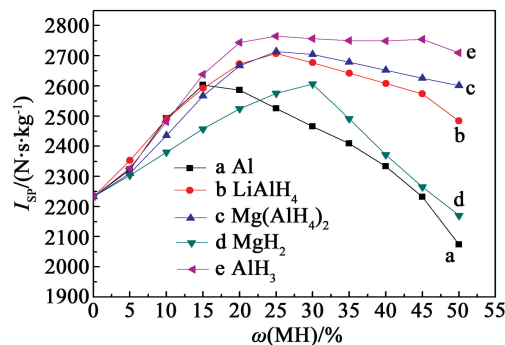
Tab. 1 physicochemical properties of MH			
MH	密度/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	氢质量分数/ %	生成焓 $\Delta_f H_m$ / ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
AlH_3	1.486	10.00	-11.51
BaH_2	4.210	1.45	-178.70
CsH	3.400	0.75	-54.20
LiAlH_4	0.917	10.60	-116.30
$\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$	1.046	9.34	-152.70
MgH_2	1.450	7.60	-76.15
TiH_2	3.750	4.04	-144.35
ZrH_2	5.670	2.16	-169.00

2.1 AP/MH/p(BAMO-AMMO) 三组元推进剂

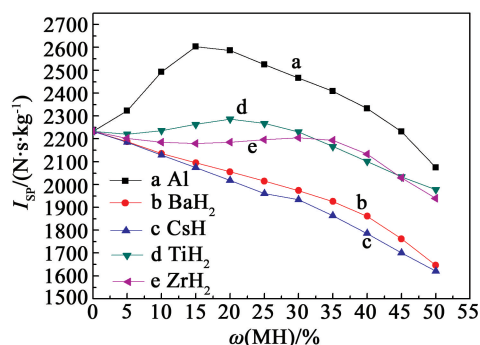
选定 AP/MH/p(BAMO-AMMO) 配方体系进行能量特性计算,其中质量分数之比 $[w(\text{AP}) + w(\text{MH})]/w[\text{p(BAMO-AMMO)}] = 50/50$,用 MH 逐步替代 AP,获得了 MH 质量分数对推进剂标准理论比冲(I_{sp})的影响关系,见图 1。

从图 1 可看出,以含 Al 推进剂的 I_{sp} 为基准,可将表 1 中所列 MH 分为 2 类,分别为:标准理论比冲高于 Al 推进剂的 MH 与低于 Al 推进剂的 MH,由此说明并非所有的 MH 都能够使推进剂的能量提高。由图 1(a)可知,随着 MH 或 Al 质量分数的逐步增加,推进剂的 I_{sp} 基本呈线性上升的趋势,当质量分数增加到一定量时, I_{sp} 达到最大值,之后呈现下降的趋势。同时发现,当 MH 质量分数小于 15% 时,含 AlH_3 、 $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ 、 LiAlH_4 的推进剂能量与相同质量分数 Al 的推进剂标准理论比冲接近,说明这几种 MH 对推进剂能量的贡献与 Al 相当。当 MH 质量分数大于 15% 时, AlH_3 、 $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ 、 LiAlH_4 表现出对推进剂能量的贡献能力高于 Al。此外,含 MgH_2 推进剂能量变化曲线与含 Al 推进剂变化曲线之间有交点,说明 Al 增加到一定程度时,对推进剂能量的贡献程度低于 MgH_2 。由图 1(b)可知,随着 MH 质量分数的增加, TiH_2 、 CsH 、 ZrH_2 及 BaH_2 使推进剂的标准理论比冲不断下降,说明它们对推进剂能量的贡献均比 Al 小。这是由于标准理论比冲与燃气平均相对分子质量成反比,而 AlH_3 、 $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ 、 LiAlH_4 、 MgH_2 的氢含量比 TiH_2 、 CsH 、

ZrH_2 及 BaH_2 高,较高的氢含量使推进剂的燃气平均相对分子质量降低幅度更大,可获得更高的标准理论比冲。



(a) 标准理论比冲高于 Al 推进剂的 MH



(b) 标准理论比冲低于 Al 推进剂的 MH

图 1 AP/MH/p(BAMO-AMMO) 三组元推进剂的标准理论比冲

Fig. 1 Theoretical specific impulse of AP/MH/p(BAMO-AMMO) propellants

对于标准理论比冲高于 Al 推进剂的 MH,表 2 列出了含这些 MH 或 Al 推进剂的标准理论比冲最大值及其他能量特性参数。表中, w 为能量特性最佳值配方中 MH 质量分数; I_{sp} 为标准理论比冲; C 为特征速度; T_c 为燃烧温度; M_c 为燃气平均相对分子质量。

由表 2 看出,含 MH 推进剂的最佳标准理论比

表 2 含不同 MH 的 p(BAMO-AMMO) 三组元推进剂的最佳能量特性

Tab. 2 Optimum energy characteristics values of AP/MH/p(BAMO-AMMO) propellants containing different MH

MH	w / %	I_{sp} / ($\text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$)	C / ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	T_c / K	M_c
AlH_3	25	2764.9	1501.3	3298.2	23.1
LiAlH_4	25	2707.7	1474.8	3175.5	22.4
$\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$	25	2713.8	1480.0	3305.1	23.6
MgH_2	30	2605.9	1438.5	3289.9	24.5
Al	15	2605.7	1435.1	3331.1	25.4

冲由大到小为: $\text{AlH}_3 > \text{Mg}(\text{AlH}_4)_2 > \text{LiAlH}_4 > \text{MgH}_2 \approx \text{Al}$, 特征速度最佳值的排序亦然, 燃烧温度的排序为 $\text{Al} > \text{Mg}(\text{AlH}_4)_2 > \text{AlH}_3 > \text{MgH}_2 > \text{LiAlH}_4$ 。含 MH 的推进剂中燃气平均相对分子质量以 MgH_2 最大, LiAlH_4 最小, 但均小于含 Al 推进剂。综合燃烧温度与燃气平均相对分子质量, 尽管含 LiAlH_4 的推进剂燃气平均相对分子质量较小, 但由于其燃烧温度较低, 因此没有获得较高的标准理论比冲。而对于含 MgH_2 推进剂, 由于其燃气平均分子质量较大, 因此也没有获得更高的能量, 其特征速度与标准理论比冲与含 Al 推进剂接近。

2.2 CL-20/AP/MH/p(BAMO-AMMO) 四组元推进剂能量计算及分析

为进一步提高推进剂的能量, 将 CL-20 加入 p(BAMO-AMMO) 推进剂体系, 设计了 CL-20/AP/MH/p(BAMO-AMMO) 四组元配方体系, 其中质量分数之比 $w(\text{CL-20})/[w(\text{AP}) + w(\text{MH})]/w[\text{p(BAMO-AMMO)}] = 40/30/30$, 并以 MH 或 Al 逐步替代 AP, 对其进行能量计算, 考察不同 MH 对 p(BAMO-AMMO) 基推进剂能量特性的影响规律, 见图 2。对比图 1 可以看出, 在 p(BAMO-AMMO) 基推进剂中引入 CL-20 后, 推进剂的标准理论比冲都

有明显提升。与三组元推进剂类似, 同样可将 MH 分为 2 类, 分别为: 标准理论比冲高于 Al 推进剂的 MH 与低于 Al 推进剂的 MH。

其中由图 2(a) 可知, 推进剂的标准理论比冲随 MH 质量分数的增加也呈线性上升的趋势, 并增加到一定程度时达到最大值, 之后呈现下降的趋势, 对于含 AlH_3 推进剂, 其标准理论比冲在 $w(\text{MH}) < 10\%$ 范围内与含 Al 推进剂基本相同, 当 $w(\text{MH}) > 10\%$ 时, 推进剂的标准理论比冲大于含 Al 推进剂, 说明当 AlH_3 质量分数增加到一定程度时, 对推进剂能量的贡献大于 Al; 但对于含 $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ 、 LiAlH_4 或 MgH_2 推进剂, 其标准理论比冲变化曲线均与含 Al 推进剂的曲线均有交叉点, 这与三组元推进剂标准理论比冲的变化规律略有不同, 说明对于含 CL-20 的 p(BAMO-AMMO) 基推进剂, 当 MH 质量分数较小时对能量的贡献小于 Al, 只有当 MH 质量分数增加到一定程度时, 才能体现其提高推进剂能量水平的优势。由图 2(b) 可知, 对于 TiH_2 、 CsH 、 ZrH_2 及 BaH_2 呈现出与三组元推进剂能量变化相同的规律, 即随着 MH 质量分数的增加, TiH_2 、 CsH 、 ZrH_2 及 BaH_2 使推进剂的标准理论比冲不断下降。

对于标准理论比冲高于 Al 的 MH, 表 3 列出了含这些 MH 或 Al 推进剂的标准理论比冲最大值及其他能量特性参数。表中, w 为能量特性最佳值配方中 MH 质量分数; I_{sp} 为标准理论比冲; C 为特征速度; T_c 为燃烧温度; M_c 为燃气平均相对分子质量。

表 3 含不同 MH 的 p(BAMO-AMMO) 四组元推进剂的最佳能量特性

Tab. 3 Optimum energy characteristics values of CL-20/AP/MH/p(BAMO-AMMO) propellants containing different MH					
MH	$w/\%$	$I_{\text{sp}}/(\text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1})$	$C/(\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$	T_c/K	M_c
AlH_3	20	2829.3	1531.8	3498.1	23.6
LiAlH_4	20	2759.6	1511.7	3283.3	23.0
$\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$	20	2792.4	1519.7	3408.2	24.2
MgH_2	25	2697.0	1469.9	3410.0	25.7
Al	15	2705.1	1488.3	3699.5	26.9

由表 3 可知, 特征速度与标准理论比冲最佳值的大小排序一致: $\text{AlH}_3 > \text{Mg}(\text{AlH}_4)_2 > \text{LiAlH}_4 > \text{Al} > \text{MgH}_2$, 燃烧温度较三组元推进剂相比有所提升, 同样是以含 Al 推进剂最高, 含 LiAlH_4 推进剂最低。含 MH 推进剂的燃气平均相对分子质量均小于含 Al 推进剂, 其中以 LiAlH_4 推进剂最小, 但由于其燃

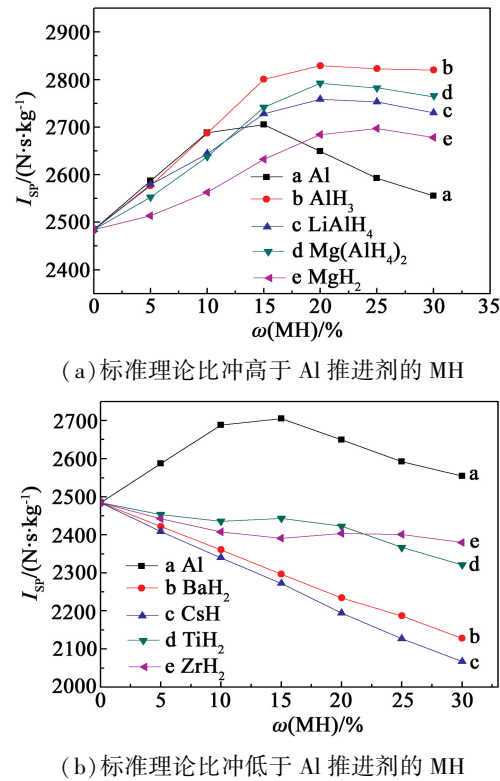


图 2 CL-20/AP/MH/p(BAMO-AMMO) 四组元推进剂的标准理论比冲

Fig. 2 Theoretical specific impulse of CL-20/AP/MH/p(BAMO-AMMO) propellants

烧温度较低,因此该配方没有获得较高的标准理论比冲。对于含 MgH_2 的推进剂,CL-20 的引入使其标准理论比冲最佳值较含 Al 推进剂反而有所降低,并且综合图 1(a) 可看出,若使推进剂能量达到与含 Al 推进剂相当水平,则配方中的 MgH_2 含量要远高于 Al,较高的金属添加物含量会使工艺性下降、成本增加,因此在设计含 MgH_2 的 p(BAMO-AMMO) 基推进剂配方时,需慎重考虑。

2.3 含 MH 的 p(BAMO-AMMO) 推进剂能量特性计算

对于某实际 p(BAMO-AMMO) 基推进剂基础配方,其组成(质量分数)为:p(BAMO-AMMO) (5% ~ 20%)、AP (55% ~ 75%)、Al (18%)、燃烧催化剂 (3.5% ~ 4.5%)、其他助剂 (4.5% ~ 6.5%)。在该配方基础上,以 AlH_3 、 LiAlH_4 、 $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ 逐步替代配方中的 Al,计算推进剂的能量特性。图 3 分别为 3 种推进剂的标准理论比冲、特征速度、燃烧室温度及燃气平均相对分子质量随 MH 质量分数变化的趋势图。

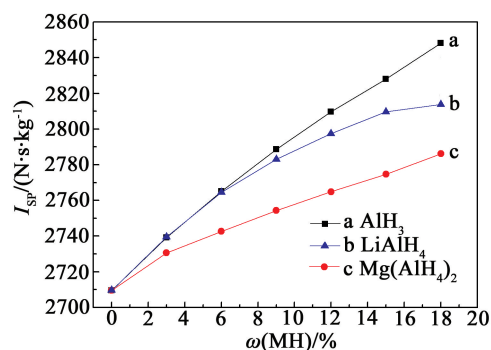
由图 3(a) 与图 3(b) 可知,随着 3 种 MH 分别逐步取代推进剂中 Al,推进剂能量均逐步提高,其中以 AlH_3 的提高幅度最大。当 Al 被 MH 完全取代时, AlH_3 、 LiAlH_4 与 $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ 使推进剂的标准理论比冲分别提高了 5.1%、3.8% 和 2.8%,特征速度较原来分别提高了 5.5%、5.3% 和 2.9%,效果明显。由图 3(c) 与图 3(d) 可知,随着 MH 逐渐取代 Al,燃烧温度和燃气平均相对分子质量均逐渐下降,而 LiAlH_4 对降低燃温和降低燃气平均相对分子质量的效果最明显。

3 结论

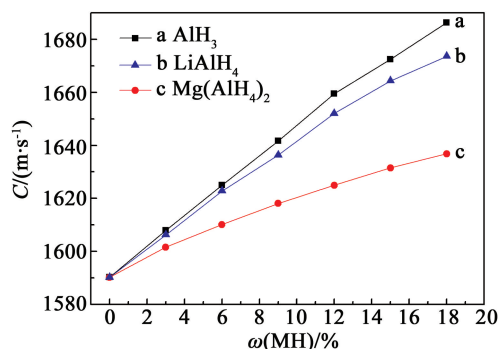
1) 以 AP/MH/p(BAMO-AMMO) 组成的三组元配方体系中,当 AlH_3 、 LiAlH_4 、 $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ 或 MgH_2 的质量分数小于 15% 时,对标准理论比冲的贡献与 Al 相当,当质量分数大于 15% 时,对推进剂能量的贡献高于 Al,而 TiH_2 、 ZrH_2 、 BaH_2 及 CsH 对推进剂能量的贡献较小,取代 AP 后使推进剂能量降低。

2) 在三组元配方体系中加入 CL-20 组成的四组元配方体系,可进一步提高推进剂能量水平,金属氢化物对四组元配方体系能量水平影响规律与三组元配方体系基本相同,但对于 $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ 、 LiAlH_4 或 MgH_2 ,其添加量较少时(约 $w < 13\%$),对推进剂能量的贡献较 Al 小。

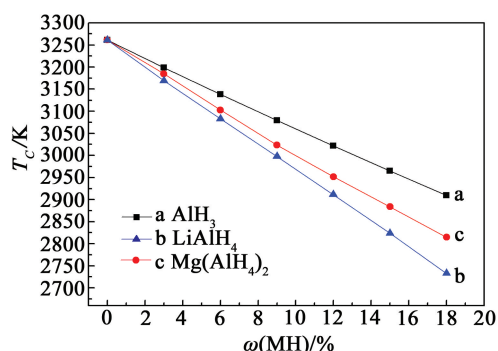
3) 含 AlH_3 、 LiAlH_4 、 $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ 、 MgH_2 、Al 的 p(BAMO-AMMO) 基推进剂配方体系均存在最佳能量特性参数,其中 AlH_3 对推进剂的能量贡献最大。



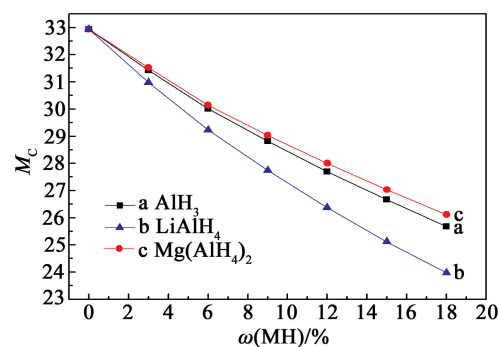
(a) 标准理论比冲



(b) 特征速度



(c) 燃烧室温度



(d) 燃气平均相对分子质量

图 3 MH 对推进剂能量特性的影响

Fig. 3 Effect of MH on energy characteristics of propellant

4) 采用 AlH_3 、 LiAlH_4 与 $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ 逐步取代某 p(BAMO-AMMO) 基推进剂配方中的 Al, 均能使推进剂能量水平不断提高, 其中 AlH_3 使配方体系标准理论比冲提高效果明显, 完全取代 Al 后可使标准理论比冲提高 5.1%。

参 考 文 献

- [1] Oyumi Y, Inokami K, Yamazaki K, et al. Burning rate augmentation of BAMO based propellants [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1994, 19(4):180-186.
- [2] Kimura E, Oyumi Y. Thermal decomposition of BAMO copolymers [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1995, 20(6):322-326.
- [3] Sikder A K, Reddy S. Review on energetic thermoplastic elastomers (ETPEs) for military science [J]. Propellants Explosives, Pyrotechnics, 2013, 38(1):14-28.
- [4] 宋秀铎, 赵凤起, 王江宁, 等. BAMO-AMMO 的热行为及其与含能组分的相容性 [J]. 火炸药学报, 2008, 31(3):75-78.
Song Xiuduo, Zhao Fengqi, Wang Jiangning, et al. Thermal behaviors of BAMO-AMMO and its compatibility with some energetic materials [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2008, 31(3):75-78.
- [5] Bazyn T, Eyer R, Krier H, et al. Dehydrogenation and burning of aluminum hydride at elevated pressures [C]//42nd AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit. Reno, NV, 2004.
- [6] Athar J, Ghosh M, Dendage P S, et al. Nanocomposites: an ideal coating material to reduce the sensitivity of hydrazinium nitroformate (HNF) [J]. Propellants, Explosive, Pyrotechnics, 2010, 35(2):153-158.
- [7] Grochala W, Edwards P P. Thermal decomposition of the non-interstitial hydrides for the storage and production of hydrogen [J]. Chemical Reviews, 2004, 104:1283-1315.
- [8] 刘磊力, 李凤生, 支春雷, 等. 镁基储氢材料对 AP/Al/HTPB 复合固体推进剂性能的影响 [J]. 含能材料, 2009, 17(5):501-504.
Liu Leili, Li Fengsheng, Zhi Chunlei, et al. Effect of magnesium based hydrogen storage materials on the properties of composite solid propellant [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2009, 17(5):501-504.
- [9] 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 Jingru, Luo Yunjun, Yang Yin. Energetic characteristics calculation of a new generation of high energy solid propellant [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2008, 16(1):94-99.
- [10] 李猛, 赵凤起, 徐司雨, 等. 含金属氢化物的复合推进剂能量特性 [J]. 固体火箭技术, 2014, 37(1):86-90.
Li Meng, Zhao Fengqi, Xu Siyu, et al. Energetic characteristics of composite propellant containing different metal hydride [J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2014, 37(1):86-90.
- [11] Chenoweth J D, Brinckman K W, York B J, et al. Progress in modeling missile fuel venting and plume contrail formation [C]//45th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit. Reno, NV, 2007.
- [12] Gordon S, McBride B J. Computer Program for calculation chemical equilibrium compositions and applications I. analysis [R]. NASA Reference Publication 1311, 1994.
- [13] McBride B J, Gordon S. Computer program for calculation of chemical equilibrium compositions and applications II. users manual and program description [R]. NASA Reference Publication 1311, 1996.
- [14] 田德余, 赵凤起, 刘剑洪. 含能材料及相关物手册 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2011.
Tian Deyu, Zhao Fengqi, Liu Jianhong. Handbook of energetic materials and the related compounds [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2011.

Energetic Characteristics of BAMO-AMMO Based Propellants Containing Different Metal Hydride

PEI Jiangfeng^①, ZHAO Fengqi^①, JIAO Jianshe^②, LI Meng^①, XU Siyu^①, CHEN Junbo^①

① Science and Technology on Combustion and Explosion Laboratory, Xi'an Modern Chemistry Research Institute
(Shaanxi Xi'an, 710065)

② Equipment and Technologies Research Institute of FA and ADA (Beijing, 100012)

[ABSTRACT] Formulas consisting of AP/MH/p(BAMO-AMMO) propellant was designed to study the effect of metal hydride (MH) on energetic characteristics of propellants based on copolymer of 3,3'-bis(azidomethyl) oxetane (BAMO) and 3-azidomethyl-3-methyloxetane (AMMO). Through gradual substitution of MH for AP, the effect laws of MH to the theoretical specific impulse (I_{sp}) of AP/MH/p(BAMO-AMMO) propellants was obtained. Results show that AlH_3 was the most effective material for increasing the I_{sp} of propellants. The I_{sp} of AP/MH/p(BAMO-AMMO) propellant is up to 2764.9 N·s/kg when 25% AP is replaced by AlH_3 , and the I_{sp} of CL-20/AP/MH/p(BAMO-AMMO) propellant is up to 2829.3 N·s/kg when 20% AP is replaced. When all Al is redaced by AlH_3 , the I_{sp} of a propellant containing p(BAMO-AMMO) is improved by 5.1%.

[KEY WORDS] metal hydride (MH); p(BAMO-AMMO); propellants; energy characteristics; theoretical calculation