

二硝酰胺铵(ADN)的燃烧特性研究进展*

杨荣杰

(北京理工大学 材料科学与工程学院, 北京 100081)

摘 要: 综述了国外二硝酰胺铵(ADN)燃烧特性和燃烧机理研究的进展, 包括 ADN 及其复合推进剂的燃烧特点, 燃速-压力依赖关系, 燃烧波温度分布特征, 初始分解机理, 低压下燃烧暗区形成的机理和存在燃速不稳定压力区的原因分析。此外, 对暗区形成的机理进行了讨论。

关键词: 高能氧化剂; 二硝酰胺铵⁺; 燃烧性能; 述评

中图分类号: V512.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4055 (2003) 02-0097-07

Combustion characteristics and mechanisms of ammonium dinitramide

YANG Rong-jie

(Coll. of Materials Science and Engineering, Beijing Inst. of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: Advances in studies of combustion characteristics and mechanism of ammonium dinitramide (ADN) were reviewed. The relationships between burning rate and pressure of ADN were introduced with description of combustion phenomena under different pressures. The experimental temperature profiles in combustion wave of ADN were collected. Initial thermal decomposition reactions and dark-zone formation mechanisms in ADN combustion were discussed combining with the author's analysis.

Key words: High energy oxidizer; Ammonium dinitramide⁺; Combustion performance; Review

1 引 言

二硝酰胺铵(Ammonium dinitramide, ADN)的化学式为 $\text{NH}_4^+ \text{N}(\text{NO}_2)_2^-$, 是二硝酸酸(Dinitramic acid $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$, DA)的铵盐。ADN 的密度是 1.801 g/cm^3 (纯度 99%), 熔点一般在 $92^\circ\text{C} \sim 95^\circ\text{C}$; 生成热为 $\Delta H_f = -174.3 \text{ kJ/mole}$, 高于硝酸铵(AN, $\Delta H_f = -326.6 \text{ kJ/mole}$)和高氯酸铵(AP, $\Delta H_f = -296.0 \text{ kJ/mole}$)^[1]。由于 ADN 高能、高燃速和不含氯的特点, 能够满足高能推进剂低特征信号和环境友好的需要, 是在复合固体推进剂中替代 AP 的重要候选氧化剂^[2-4]。

ADN 热分解的物理和化学问题, 已有许多研究报道^[5-18]。在通常的加热速度 ($5^\circ\text{C/min} \sim 20^\circ\text{C/min}$) 下, ADN 的快速热分解在 155°C 开始, 主要分解产物包括 N_2O , NO_2 , NO , NH_3 , H_2O , N_2O 和 AN, 与 AN 的热分解产物非常相似。ADN 的热分解特性的确与 AN 的热性质有紧密的关系。

ADN 的燃烧性质有不少研究^[4,8,19-23], 包括采用恒压燃速测定、热电偶燃烧波温度分布测定、激光点火燃烧产物分析、平面激光诱导荧光光谱、ADN/粘合剂夹层燃烧试验、燃烧模拟研究等。ADN 燃烧基本特点是: 高燃速、低的燃烧表面温度、存在不稳定燃烧区等。国内关于 ADN 燃烧性质的研究还较少见。本文综述了国外 ADN 燃烧研究的进展, 以期对进一步开展 ADN 燃烧性能研究和应用研究有所助益。

2 ADN 燃烧特性

在 10 MPa 以下, 与 AP, AN, 黑索今(RDX), HMX 和六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)等固体推进剂组分相比, ADN 具有最高的燃烧速度^[24]。在颗粒度与燃速的关系上, ADN 与 AP 不同。增大粒度, AP 燃速减小, 但 ADN 燃速增加^[3]。纯的 ADN 的燃速对初温也很敏感。高的燃速温度敏感性是 ADN 重要的燃烧特性^[23]。

ADN 的燃烧有很强的压力依赖性^[4,8,13,21]。

* 收稿日期: 2002-08-08; 修订日期: 2002-10-15。

作者简介: 杨荣杰 (1963—), 男, 教授, 博士, 研究领域为固体推进剂、燃烧与催化。E-mail: yryj@bit.edu.cn

0.1MPa~0.3MPa 低压下,药柱为无焰燃烧,只产生白烟,称为“冷”火焰,燃速在 3.5mm/s~11mm/s。ADN 在激光支持下的燃烧依赖于压力和激光热流的能量,0.3MPa 下,ADN 的燃烧产生不稳定的火焰^[8]。

在 0.5MPa~0.6MPa 压力下,ADN 开始能够稳定地发光燃烧。纯的 ADN 第一个稳态燃烧压力区在 0.5MPa~2MPa,在 2MPa 时,燃速在 20mm/s 左右。燃速(r_b)-压力(p)方程^[21]为

$$r_b = 20.72p^{0.604} (p = 0.2\text{MPa} \sim 1.5\text{MPa}) \quad (1)$$

2MPa~8MPa 范围是纯 ADN 的不稳定燃烧区; ADN 燃速不规则上下跳动,也不依赖于压力。ADN 单晶在此压力范围不能实现燃烧。

ADN 的高压稳态燃烧区在 10MPa~36MPa (20MPa 下燃速约 50mm/s), r_b - p 方程^[21]为

$$r_b = 8.50p^{0.608} (p = 10\text{MPa} \sim 36\text{MPa}) \quad (2)$$

Zenin 等^[4]提出 ADN 质量燃速 m (g/cm²·s) 和燃烧表面温度 T_s (K) 的关系式,即式(3),称为气化律 (Gasification law),及固相反应速度常数,即式(4)。活化能 $E_a = 159.1\text{kJ/mole}$ 与 N-NO₂ 键的断裂能一致。

$$m = 13.67 \times 10^6 \exp(-38000/2RT_s) \quad (3)$$

$$k = 5 \times 10^{17} \exp(-38000/RT_s), s^{-1} \quad (4)$$

在图 1 中给出了不同的研究者测得的 ADN 的燃速与压力的关系,其一致性很好。其中 Fogelzang^[21] 给出了很宽压力范围的燃速测定结果。图中可以看出 ADN 在上述三个不同压力区的燃烧特征。

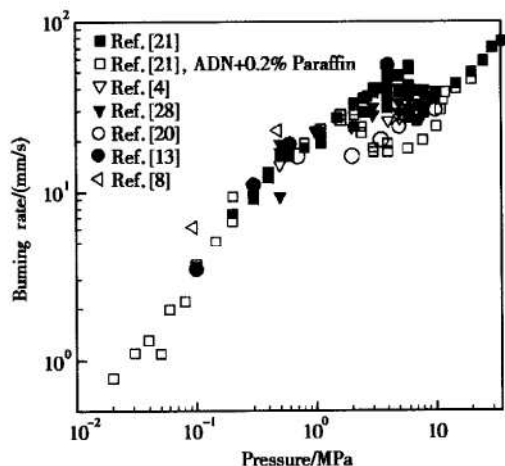


Fig. 1 $r_b \sim p$ relationships of ADN

许多二硝酰胺的有机胺盐与 ADN 有相同或相似的燃烧特性^[19]。具有高的胺碱性的苯胺和乙醇胺的二硝酰胺盐在 r_b - p 曲线上也显示出不稳定燃烧区。

而大多数的高或低碱性有机胺的二硝酰胺盐在 r_b - p 曲线上显示出低压力指数的过渡区,例如乙烯二胺和胺基胍。碱性最小的有机胺二硝酰胺盐在整个压力区均能够稳定燃烧,且压力指数恒定。在低压力下,二硝酰胺盐的燃速随着有机胺碱性减小而降低。

值得注意的是,ADN + 0.2% 石蜡的药柱在 0.02MPa~0.2MPa 的低压下能够产生发光燃烧,而且能够消除 2MPa~8MPa 的压力范围纯 ADN 的不稳定燃烧,并显示出麦撒燃烧性质(图 1)。此外,ADN/粘合剂三明治夹层结构^[20]和 ADN + HTPB 复合推进剂在 0.1MPa 以下即能够产生有焰燃烧^[25-27]。

Atwood 等^[23]测定了 ADN 粉末压制的药柱在 298K 和 348K 初温下的燃速,在 2MPa~10MPa 范围内的数据散布也很大,在环境温度下的燃速与 Fogelzang 等人的数据接近。至于 ADN 燃速的散布问题, Fogelzang 等认为是 ADN 不稳定燃烧, Atwood 等认为可能与在热应力下 ADN 结晶样品的破碎有关。大尺寸的未受限的 HMX 单晶会发生热应力破碎,而且 Fogelzang 等^[21]也发现大的 ADN 单晶在此压力区间容易碎裂,不能实现燃烧。

Atwood 等^[23]以 298K 和 348K 初温下的燃速,计算出 ADN 燃速温度敏感性 σ_p 随压力增加而减小, 0.69MPa 下 σ_p 约为 0.58, 6MPa 下 σ_p 约为 0.3。

Price 等^[20]研究了 ADN 与 AP, Al, Fe₂O₃ 和 PBAN (聚丁二烯-丙烯酸-丙烯腈)的二元复合体系的燃烧性质。试样包括片状、三明治夹层和复合推进剂。在 0.7MPa~10.5MPa 压力下得到了以下结果:

(1)片状 ADN 的燃速高于 AP,燃速压力敏感性低于 AP;(2)ADN + Al 混合物压片的燃速高于纯 ADN 压片;(3)超细 Fe₂O₃ 对 ADN 燃速没有催化作用;(4) ADN/PBAN 夹层结构燃速高于片状 ADN,燃速压力敏感性相似;(5)PBAN/ADN 和 PBAN/ADN/AP 两种复合推进剂,在低压下的燃速低于纯 ADN 压片和 ADN/PBAN 夹层结构的燃速,燃速压力敏感性则高得多。

Parr^[29-31]的研究表明,三明治夹层结构的 ADN/粘合剂的燃速由 ADN 控制,即使是 ADN 与含能的叠氮粘合剂(例如叠氮聚醚 GAP)的夹层结构,燃烧结束后仍有粘合剂的残留。说明在夹层结构中,ADN 和粘合剂的燃速是不匹配的。在 0.2MPa~0.3MPa 以下,ADN/粘合剂夹层呈现清晰的扩散火焰;随着压力增加,表观的扩散火焰变弱,甚至不再存在。

Korobeinichev 等^[25,26]对 ADN/HTPB 复合推进剂的

燃烧特性研究显示, ADN/HTPB 组成为 80/20 时, 0.1MPa 燃速约为 0.9mm/s, 燃烧表面有泡状炭质; ADN/HTPB = 90/10 时, 0.1MPa 燃速达到 1.5mm/s, 0.3MPa 时燃速加倍, 燃烧表面局部有炭质; ADN/HTPB = 97/3 时, 0.1MPa 燃速约 1.2mm/s, 0.6MPa 燃速约 7.5mm/s, 火焰结构中有暗区; 接近氧平衡的 ADN/HTPB = 93/7 配方, 燃速在 0.6MPa 约 7.3mm/s, 最高火焰温度大于 3300K。加入 HTPB 等有机燃料的 ADN 燃速低于纯 ADN 的燃速, 因为 HTPB 在 ~ 673K 才开始分解, 在 ADN 分解(405K)时, HTPB 犹如惰性填料。

3 ADN 燃烧波结构

Fetherolf 等^[8]对 0.5MPa 和激光加热条件下用热电偶测得的 ADN 药柱燃烧实验的温度分布: 初始阶段凝缩相温度线性上升到 87℃(接近 ADN 的熔点), 然后继续增加到 145℃(相应于 ADN 快速裂解的开始), 随后温度快速上升到 400℃(ADN 燃烧的表面温度), 之后进入 557℃左右气相准备区(平台温度区), 最后上升到 1170℃, 即该压力下的最终火焰区。

正如 Fetherolf 所述, ADN 燃烧波的气相温度分布呈现依赖于压力的多阶段结构。图 2 给出了文献[4, 13, 21]测定的 ADN 燃烧波温度图。

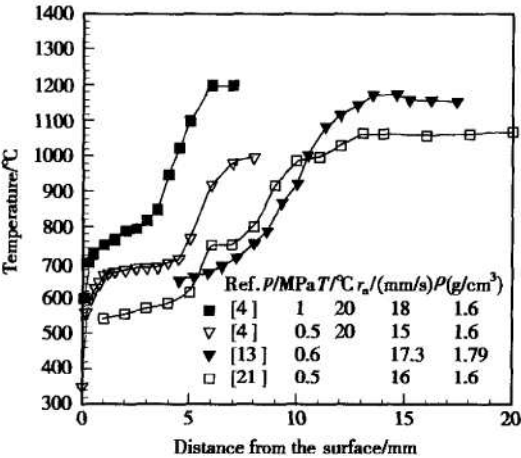


Fig.2 Temperature profiles of ADN combustion

0.1MPa, ADN 燃烧表面以上燃烧区只能达到 450℃左右的温度, 即只发生无焰燃烧。在 4MPa 以下, ADN 燃烧最高火焰温度 T_f 在 1000℃ ~ 1600℃, 压力增加, T_f 升高。在 0.5MPa ~ 4MPa, 离开表面一定距离内, ADN 燃烧波中出现一个温度在 600℃ ~ 1000℃的温度平台(称为暗区或“冷”火焰区)。2MPa

下, 暗区平台温度 T_d 在 570℃ ~ 620℃(Fogelzang 等)和 900℃ ~ 1000℃(Zenin 等)。随压力增加, 暗区温度 T_d 升高, 但平台宽度变窄, 且移向表面区。在 6MPa, ADN 燃烧能够实现最终火焰区温度 1800℃, 暗区消失。

表 1 给出了表面温度 T_s , 暗区温度 T_d 和最终火焰温度 T_f 的数据。ADN 燃烧的表面温度 T_s 比较低, 0.1MPa ~ 0.3MPa 下 T_s 在 280℃ ~ 340℃, 0.5MPa ~ 1MPa 下 T_s 在 340℃ ~ 400℃。随压力增加, T_s 增加。ADN 的 T_s 接近于 AN 的分解温度 280℃ ~ 320℃。事实上, AN 的燃烧表面温度也在 300℃ ~ 350℃(2.5MPa)。由于 AN 是 ADN 分解的主要产物, ADN 低的燃烧表面温度与表面上 AN 的吸热解离有关。图 1 也列出了 Zenin 的初始温度为室温 and 不同压力下凝缩相加热层厚度 l_c (从 T^* 到 T_s 的距离, $T^* = (T_s - T_0)/2.72 + T_0$, T_0 为初始温度)、表面熔化层厚度 l_m (从 T_s 到熔点 $T_m = 92℃$ 的距离)、暗区宽度 L_d 和气相区宽度 L 。Zenin^[4]还指出, ADN 的高燃速归于凝缩相放热 Q , 气相热反馈 q 很小, 约为 1% ~ 2% Q 。

Table 1 Temperature and structure parameters of ADN combustion wave

p/MPa	0.1	0.3	0.5	0.6	1	2	3	4	6	Ref.
$T_f/^\circ\text{C}$			100		1200	1400	1580	1700	1800	[4]
			~ 800		~ 1010	~ 1100		~ 1240		[21]
				1080				1700		[13]
					~ 1050	1120				[8]
$T_s/^\circ\text{C}$	280		340		345	355	362	368	370	[4]
	300		~ 400							[8]
$T_d/^\circ\text{C}$	450		700		800	950	1050	1200		[4]
	450		~ 545		~ 580	~ 620		~ 780		[21]
	~ 370	540								[13]
	427	~ 550								[8]
$l_c/\mu\text{m}$	60				14	13				[4]
$l_m/\mu\text{m}$	80				19	17		14	11	[4]
L_d/mm					4.0	2.5		1.5		[4]
L/mm					6.0	4.0		3.0	2.5	[4]

根据 Zenin 等^[4]的热电偶测试结果, 在凝聚相区和表面区, 温度曲线是光滑的。这与 ADN 药柱的低压燃烧(0.1MPa ~ 0.6MPa)条件下燃烧表面上有一熔化层有关, 在连续的熔化层中温度波动较小。随压力增加, 熔化层变薄。进入气相区, 温度曲线脉动较大。

根据 Korobeinichev 等^[25, 26]的研究, 在 0.1MPa, ADN/HTPB(97/3)复合推进剂燃烧能够达到最高火焰温度 2100℃, 但火焰并不是稳态的, 分离的火焰束在表面上是移动的, 在离开表面 1.5mm ~ 4mm 的火焰

区,热电偶测得的温度波动在 400K 左右;暗区宽度约 1.5mm。在 0.6MPa, ADN/HTPB(97/3) 燃烧火焰相比 0.1MPa 下稳定得多,暗区宽度约 0.3mm。

Korobeinichev 等^[32]对 ADN/聚己内酯(PCL)二元复合推进剂研究表明:在 0.1MPa, PCL 分子相对质量 10000 时的 ADN(89.08)/PCL(10.92) 只发生无焰燃烧,气相区产物温度 ~670K,与纯 ADN 的燃烧温度相近,表明在此条件下只是 ADN 燃烧,PCL 只熔化和部分分解。而对低分子相对质量 1250 的 PCL,在 0.1MPa, ADN/PCL 发生非稳态的不均一的有焰燃烧,表面以上的暗区十分明显。热电偶温度曲线和火焰录像显示了火焰结构和温度分布的变化,最终火焰温度 2600K。在燃烧表面观察到 PCL 的熔化液斑形成和液斑聚集的过程,之后出现分离的火焰束,然后分离的火焰束汇合,火焰不能覆盖药柱的整个燃烧表面。热电偶温度曲线和探针质谱数据反映,在 0.1MPa, ADN/PCL(1250) 燃烧呈现三个燃烧区:离开表面约 0.5mm 的近表面暗区(~1120K),相应与初始火焰;离表面较远的暗区(~1400K),相应与第二火焰区;最终火焰区(~2600K)。这类似于纯的 ADN。

4 ADN 燃烧机理

ADN 的燃烧机理基本上有两种观点。一是 Fogelzang 等提出的 ADN 凝缩相反应产生 AN, AN 后续解离成为 NH_3 和 HNO_3 , 这一机理控制了 ADN 燃烧表面温度,即控制了燃速。二是 Korobeinichev 等提出的近表面区 ADN 首先汽化,然后解离为 NH_3 和 DA。共同的观点是 ADN 的燃烧是凝缩相反应控制的。

ADN 在 0.1MPa ~ 0.3MPa 低压下无焰燃烧的白色烟雾中包含了大量的凝缩相粒子^[8], Weiser 等^[28]在 0.5MPa 仍观察到气相凝缩相粒子的存在。这实际是 AN 微粒,可能是被气体产物带到气相区的,也可能在低压下气相反应中形成的。一般地,发光火焰区不再有 AN 粒子存在。低压下(0.3MPa ~ 0.6MPa), ADN 燃烧的气相产物主要是 N_2 , NO , N_2O , H_2O 及少量的 NH_3 和 O_2 , NH_3 只存在于近表面区^[8,13,25,27,28]。

Fogelzang 等^[21]对纯 ADN 燃烧的固相剩余物分析得到,在 0.6MPa, 剩余物 ADN/AN < 1/99; 0.3MPa, 剩余物 ADN/AN < 3/97。对 ADN + 0.2% 石蜡,收取的未反应的固相剩余物中 ADN/AN 比例分别是:0.025MPa 下, ADN/AN = 30/70; 0.1MPa 下, ADN/AN = 6/94; 0.3MPa 和 0.6MPa 下, ADN/AN < 1/99。可见,随压力增加,ADN 燃烧的固相剩余物中 AN 的含量增加。因

此, Fogelzang 等提出,在凝缩相, ADN(Condensed) 的分解机理是生成 AN 和 N_2O 的反应(R1)。

Fogelzang 等^[21]提出,气体产物可将 ADN, AN 微小液滴从燃烧表面的液层中带入气相区,在气相中解离。ADN 液滴的解离反应是 R2, 计算的解离能是 205kJ/mole, ADN 燃烧的暗区温度 T_d 是该压力下的解离温度。给出的压力 p^* 和 T_d 的关系为式(5)。



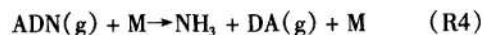
$$\lg p^* = -4929.6/T_d + 6.9 \quad (5)$$

Fogelzang 的观点,燃烧的初始火焰区(近表面暗区)的主要反应是 ADN 和 AN 液滴解离,且 ADN 和 AN 解离不在一个温度区,AN 解离发生在更高温度下。

Korobeinichev 等^[13]通过多种实验,检测到气相的 ADN 存在,并建立了蒸气压与温度的关系,指出 ADN 的分解与其他铵盐不同。ADN 控制性的初始分解过程是固体 ADN(s) 的升华,即反应 R3, ADN 蒸气压 p_v 和温度 T 的关系是式(6);气态 ADN 再解离为 NH_3 和 DA,即反应 R4。反应 R4 的速度常数 k 由式(7)决定。



$$p_v(\text{ADN}) = 2.52 \times 10^{23} \exp(-167\text{kJ/mole}/RT), \text{Pa} \quad (6)$$



$$k = 3.2 \times 10^{12} \exp(-48.1\text{kJ/mole}/RT), \text{cm}^3/(\text{mole} \cdot \text{s}) \quad (7)$$

Korobeinichev 等的观点为近表面初始火焰(暗区)主要反应是 ADN(g) 解离为 NH_3 和 DA,之后是 DA 的单分子分解反应 $\text{HN}(\text{NO}_2)_2 \rightarrow \text{HNNO}_2 + \text{NO}_2$ 和随后的快速反应 $\text{HNNO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{OH} + \text{M}$ 。第二火焰区(离表面较远的暗区)中 $\text{NH}_3 + \text{HNO}_3$ 反应是关键。

关于 ADN 和 ADN/HTPB 的燃烧产物, Korobeinichev 等^[26]用探针质谱获得了气相物质相对浓度数据。对 ADN,在近表面暗区中, NH_3 浓度和 HNO_3 浓度较高,分别为 0.15 和 0.23,而在离表面较远的最终产物中 NH_3 和 HNO_3 (NO_2) 几乎不存在; NO 浓度在近表面暗区和最终产物中均为 0.25; N_2O 浓度在近表面暗区和最终产物中分别为 0.16 和 0.25。对 ADN/HTPB,气相产物组成变化不大,表明 HTPB 对 ADN 凝缩相反应没有有效影响。

Liau 和 Yang^[22], Korobeinichev 等^[25,27]基于反应

R3 和 R4 及式(6)和(7)的初始机理,用一个 33 种物质-180 个反应的动力学模型,模拟了 0.6MPa 压力下 ADN 燃烧波中温度和物质浓度分布。模拟结果与 Korobeinichev 等的实验结果符合很好,见图 3。说明 R3 和 R4 的初始机理有合理性。作者、Liao 和 Yang 曾应用反应机理 R1 和估算的反应动力学参数进行 ADN 燃烧模拟,得到 ADN 几乎是发生爆燃的模拟结果。Liao 和 Yang 的反应敏感性模拟计算显示 NH_3 , NH_2 和 HONO 的氧化反应是第一火焰区最重要的反应。图 3 中 1000K~1500K 温度区, NH_3 和 HNO_3 快速消耗, NO 浓度下降一个台阶, N_2 浓度上升一个台阶,说明反应体系中 NH_3 , HNO_3 , 和 NO 是主要反应物质。

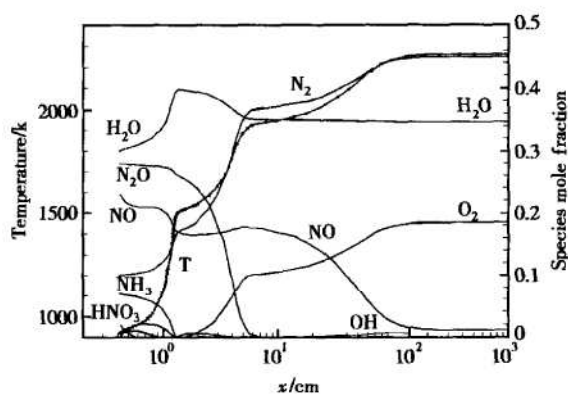


Fig.3 Predicted temperature and species concentration profiles of entire ADN gas flame at 0.6MPa by ref.[22]

ADN 低压燃烧波中存在类似双基(DB)固体推进剂和硝胺固体推进剂燃烧的暗区现象^[33-36]。DB 和硝胺推进剂的暗区温度一般在 1000℃~1400℃,暗区形成的机理与气相产物 NO 和 HCN 低的反应性有关。对于富含氮、不含碳的 ADN,燃烧区中高的 NO 产物浓度同样是存在燃烧暗区的重要原因。ADN 低压(0.3MPa~0.6MPa)燃烧时,不同研究者^[8,13,22,25]给出的暗区 NO 的 mole 分数在 0.14~0.26, N_2O mole 分数在 0.18~0.26, H_2O mole 分数在 0.3~0.44。

实际上,在 0.5MPa~4MPa, ADN 似乎有两个暗区^[4,21]。以 1MPa 为例,第一暗区在 600℃~800℃;同时由于在此压力范围 ADN 燃烧不能实现最终火焰,燃烧终止在 1000℃~1200℃,这个温度与 DB 和硝胺推进剂燃烧的暗区温度在相同范围。

Lin 等^[37-43]对 ADN, DA 和 $\text{NH}_x + \text{NO}_x$ 系统反应进行了全面研究。 $\text{NH}_3 + \text{NO}_2$ 反应体系 660℃以下,随着反应温度升高, NH_3 和 NO_2 浓度快速下降, NO 和

N_2O 浓度迅速上升;660℃以上,随温度升高,物质浓度的变化明显地缓慢,几乎出现 NO 浓度平台。

根据 Bedford 和 Thomas^[39]的试验及 Thaxton 等^[40]的计算研究,对 $\text{NH}_3 + \text{NO}_2$ 的反应, NO 的加入显著降低 NO_2 浓度衰减的速率。

$\text{NH}_3 + \text{NO}_2$ 反应体系中,反应 R5-R6 十分重要。NO 对 $\text{NH}_3 + \text{NO}_2$ 反应体系有抑制作用,原因在于 NO 能够由反应 R5 消除最具活性的自由基 NH_2 ,生成稳定的 N_2 和 H_2O , NO 浓度增加将影响链反应的传播。反应 R6 是有利于链反应传播的。NO 和 NH_2 的反应 R5 和 R6 是两个重要的分支反应,分支比与反应温度有关,随温度增加,反应 R6 分支比增加。根据 Lin 等^[41-43]的研究,300K 时, $\text{R5/R6} = 0.9/0.1$; 1000K 时, $\text{R5/R6} = 0.78/0.28$; 1500K 时, $\text{R5/R6} = 0.5/0.5$ 。



基于上述,作者认为,低压下 ADN 燃烧的两个暗区,即初始火焰之后的近表面暗区和第二火焰之后离表面较远的暗区,均与 $\text{NH}_3 + \text{NO}_2$ 反应体系的特点有关, R5 和 R6 及其分支比起到关键作用。低压下,在近表面区, ADN 和 AN 的解离反应是控制性的, $\text{NH}_3 + \text{HNO}_3(\text{NO}_2)$ 反应贡献很小;在离表面较远的暗区, $\text{NH}_3 + \text{NO}_2$ 反应体系的特点是控制性的。随着压力升高,暗区反应温度提高,关键反应的分支发生变化,导致最终暗区的消失。

ADN 在 2MPa~8MPa 的不稳定燃烧, Fogelzang 等^[21]认为与 ADN 初始分解机理 $\text{ADN}(\text{Condensed}) \rightarrow \text{AN} + \text{N}_2\text{O}$ 有关。低压下, ADN 凝缩相分解是靠 $\text{ADN} \rightarrow \text{AN} + \text{N}_2\text{O}$ 放热反应维持的。随压力增加,表面温度增加,仅凝缩相分解放热不足以维持已升高的表面温度和支持后续的解离反应,而气相反应放热的反馈很小,对凝缩相热平衡没有有效的贡献,凝缩相热过程的不平衡造成 2MPa~8MPa 压力区的不稳定燃烧。

Atwood 等^[23]认为 2MPa~8MPa 压力区的 ADN 燃速出现较大的散布与热应力下 ADN 结晶样品的破碎有关。阴翠梅等^[44]在研究二硝酸钾盐(KDN)热分解时观察到在 90℃ KDN 晶体碎裂的现象,大的 KDN 晶体粒子快速分解成小的粒子,伴随 KNO_3 的产生。

作者认为 ADN 在 2MPa~8MPa 燃速不稳定与 ADN 晶粒的碎裂有关。碎裂可能是由于热应力或 ADN 固相分解成 $\text{AN} + \text{N}_2\text{O}$ 造成的。ADN 晶粒碎裂的非一致性导致燃速不稳定。低压下, ADN 首先熔

化,然后发生液相分解,ADN 晶粒的碎裂较少发生,即使发生了也会被表面熔化层覆盖,表观上燃速稳定。随压力升高,燃烧表面熔化层变薄,且 ADN 固相分解越来越多,ADN 晶粒碎裂开始发生,燃速不稳定现象出现;另一方面,压力升高会抑制碎裂颗粒的分离和分解气体的释出,同时也会增加气体向裂缝中对流传热,这对燃速不稳定也有贡献。高压下,燃速很高,表面温度很高,ADN 的固相分解和燃烧及产物 AN 的后续分解燃烧可以同步进行,ADN 晶粒碎裂的非一致性不再对燃速构成影响,ADN 燃速-压力关系变得稳定。

此外,固体推进剂中 ADN 燃速与粒度的负效应(ADN 粒度增加,推进剂燃速不是减小,反而增加)也应与 ADN 晶粒碎裂有关。ADN 大的颗粒的碎裂产生更多的裂缝和孔隙,因而导致更高的推进剂燃速。

5 结束语

基于 ADN 的高能、高燃速和不含氯的特征,未来在高性能推进剂中具有重大应用价值。CL-20 固然能够提升高能低特征信号推进剂的性能水平,但由于 CL-20 氧平衡的问题,在非硝酸酯增塑的复合固体推进剂的应用有一定的限度。而 ADN 在非硝酸酯增塑的高能低特征信号复合推进剂中将发挥重要作用。为早日实现 ADN 的应用,单质 ADN 燃烧性质全面深入的研究与控制,及其在复合推进剂中的应用探索研究十分迫切和重要。

参考文献:

- [1] Bottaro J C, Penwell P E, Schmitt R J. 1,1,3,3-tetraoxo-1,2,3-triazapropene anion, a new oxy anion of nitrogen: the dinitramide anion and its salts[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119: 9405 ~ 9410.
- [2] 王文俊. 新型含能材料及其推进剂的研究进展[J]. *推进技术*, 2001, 22(4): 269 ~ 275.
- [3] Pak Z. Some ways to higher environmental safety of solid rocket propellant application[R]. *AIAA-93-1755*.
- [4] Zenin A A, Puchkov V M, Finjakov S V. Physics of ADN combustion[R]. *AIAA-99-0595*.
- [5] Brill T B, Brush P J, Patil D G. Thermal decomposition of energetic materials 58: chemistry of ammonium nitrate and ammonium dinitramide near the burning surface temperature[J]. *Combustion and Flame*, 1993, 92: 178 ~ 186.
- [6] Russell T P, Stern A G, Koppes W M, et al. Thermal decomposition and stabilization of ammonium dinitramide[A]. 29th JANNAF Combustion Subcommittee Meeting[C]. *CPIA Pub.* 1992, 593, II: 339 ~ 345.
- [7] Mebel A M, Lin M C, Morokuma K, et al. Theoretical study of the gas-phase structure, thermochemistry, and decomposition mechanisms of NH_4NO_2 and $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$ [J]. *J. Phys. Chem.*, 1995, 99: 6842 ~ 6848.
- [8] Fetherolf B L, Litzinger T A. CO_2 laser-induced combustion of ammonium dinitramide (ADN) [J]. *Combustion and Flame*, 1998, 114: 525 ~ 530.
- [9] Rossi M J, Bottaro J C, McMillen D F. The thermal decomposition of new energetic material ammonium dinitramide $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$ in relation to nitramide NH_2NO_2 and NH_4NO_3 [J]. *Int. J. Chem. Kinet.*, 1993, 25: 549 ~ 570.
- [10] Lobbecke L, Krause H H, Pfeil A. Thermal analysis of ammonium dinitramide decomposition[J]. *Propel., Explos., Pyrotech.*, 1997, 22: 184 ~ 188.
- [11] Kazakov A I, Rubtsov Y I, Manelis G B. Kinetics and mechanism of thermal decomposition of dinitramide[J]. *Propel., Explos., Pyrotech.*, 1999, 24: 37 ~ 42.
- [12] Tompa A S. Thermal analysis of ammonium dinitramide (ADN) [J]. *Thermochimica Acta*, 2000, 357-358: 177 ~ 193.
- [13] Korobeinichev O P, Kuibida L V, Paletsky A A, et al. Development and application of molecular beam mass-spectrometry to study of ADN combustion chemistry[R]. *AIAA 98-0445*.
- [14] Politzer P, Seminario J M, Concha M C, et al. Density functional study of structure and some decomposition reactions of the dinitramide anion $\text{N}(\text{NO}_2)_2$ [J]. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 1993, 287: 235 ~ 240.
- [15] Oxley J C, Smith J L, Zhang W, et al. Thermal decomposition studies on ammonium dinitramide (ADN) and ^{15}N and ^2H isotopomers[J]. *J. Phys. Chem.*, 1997, 101: 5646 ~ 5652.
- [16] Vyazovkin S, Wight C. Ammonium dinitramide: kinetics and mechanism of thermal decomposition[J]. *J. Phys. Chem.*, 1997, 101: 5653 ~ 5658.
- [17] Vyazovkin S, Wight C. Thermal decomposition of ammonium dinitramide at moderate and high temperature[J]. *J. Phys. Chem.*, 1997, 101: 7217 ~ 7221.
- [18] Vyazovkin S, Wight C. Isothermal and nonisothermal reaction kinetics in solids: in search of ways toward consensus[J]. *J. Phys. Chem.*, 1997, 101: 8279 ~ 8284.
- [19] Sinditskii V P, Fogelzang A E, Levshenkov A I, et al. Combustion and behavior of dinitramide salts[R]. *AIAA 98-0808*.
- [20] Price E W, Chakravathy S R, Freeman J M, et al. Combustion of propellants with ammonium dinitramide[R]. *AIAA 98-3387*.
- [21] Fogelzang A E, Sinditskii V P, Egroshev V Y, et al. Com-

- bustion behavior and flame structure of ammonium dinitramide [A]. *The proceedings of 28th Int. Annu. Conf. ICT* [C]. Karlsruhe, FRG, June 24-27, 1997:99.1 ~ 99.14.
- [22] Liao Y C, Yang V, Lin M C, et al. Analysis of ammonium dinitramide (ADN) combustion with detailed chemistry [A]. *The proceedings of 35th JANNAF Combustion Subcommittee Meeting* [C]. CPIA Pub., 1998.
- [23] Atwood A I, Boggs T L, Curran P O, et al. Burning rate of solid propellant ingredients, (Part 1 and Part 2) [J]. *Journal of Propulsion and Power*, 1999, 15:740 ~ 752.
- [24] Beckstead M W. Overview of combustion mechanisms and flame structure for advanced solid propellants [A]. Yang V, Brill T B, Ren W Z, Ed. *Progress in Astronautics and Aeronautics: Solid Propellant Chemistry, Combustion, and Motor Interior Ballistics* [C]. 2000, 185:267 ~ 285.
- [25] Korobeinichev O P. Flame structures of solid propellant [A]. Yang V, Brill T B, Ren W Z, Ed. *Progress in Astronautics and Aeronautics: Solid Propellant Chemistry, Combustion, and Motor Interior Ballistics* [C]. 2000, 185:335 ~ 354.
- [26] Korobeinichev O P, Paletsky A A. Flame structure of ADN/HTPB composite propellants [J]. *Combustion and Flame*, 2001, 127:2059 ~ 2065.
- [27] Korobeinichev O P, Bolshova T A, Paletsky A A. Modeling the chemical reactions of ammonium dinitramide (ADN) in a flame [J]. *Combustion and Flame*, 2001, 126:1516 ~ 1523.
- [28] Weiser V, Eisenrich N, Baier A, et al. Burning behavior of ADN formulations [J]. *Propel., Explos., Pyrotech.*, 1999, 24:163 ~ 167.
- [29] Parr T, Hanson-Parr D. ADN propellant diffusion flame structure [A]. *The proceedings of 29th JANNAF Combustion Subcommittee Meeting* [C]. CPIA Pub. 593, II, 1992:313 ~ 327.
- [30] Parr T, Hanson-Parr D. ADN diffusion flame structure at elevated pressure [A]. *The proceedings of 30th JANNAF Combustion Subcommittee Meeting* [C]. CPIA Pub. 606, II, 1993:1 ~ 13.
- [31] Parr T P, Hanson-Parr D M. Solid propellant diffusion flame structure [A]. 26th Symposium (International) on Combustion [C]. *The Combustion Institute, Pittsburgh*, 1996:1981 ~ 1987.
- [32] Korobeinichev O P, Volkov E N, Paletsky A A. Flame structure and combustion chemistry of ammonium dinitramide/polycaprolactone propellant [A]. *The proceedings of 33rd International Annual Conference of ICT, July 2 ~ 5, Germany*, 2002:104-1 ~ 104-14.
- [33] Kubota N. Combustion of HMX-CMDB propellant (I) [A]. Kuo K K, Summerfield M Ed. *Progress in Astronautics and Aeronautics: Fundamentals of Solid-propellant Combustion* [M]. 1984, 90:1 ~ 52.
- [34] Vanderhoff J A, Teague M W, Kotlar A J. Adsorption spectroscopy through the dark zone of solid propellant flames [A]. *The proceedings of 30th JANNAF Combustion Subcommittee Meeting* [C]. CPIA Pub. 606, II, 1993:465 ~ 475.
- [35] Hanson-Parr d, Parr T. RDX laser-assisted flame structure [A]. *The proceedings of 31st JANNAF Combustion Subcommittee Meeting* [C]. CPIA Pub. 412, II, 1993:407 ~ 423.
- [36] Liao Y C, Yang V. On the existence of dark-zone temperature plateau in RDX monopropellant combustion [R]. *AIAA* 97-0587.
- [37] Chakraborty D, Lin M C. Gas-phase chemical kinetics of [C, H, N, O] systems relevant to combustion of nitramine [A]. In: Yang V, Brill T B, Ren W Z Ed. *Progress in Astronautics and Aeronautics: Solid Propellant Chemistry, Combustion, and Motor Interior Ballistics* [M]. 2000, 185:33 ~ 71.
- [38] Park J, Lin M C. A systematic study of elementary reactions in $\text{NH}_3/\text{deNO}_x$ process [J]. *Int. J. Chem. Kinet.*, 1996, 28:879 ~ 883.
- [39] Bedford G, Thomas J H. Reaction between ammonia and nitrogen dioxide [J]. *JCS Faraday Trans. I*, 1972, 68:2163 ~ 2170.
- [40] Thaxton A G, Hsu C C, Lin M C. Rate constant for the $\text{NH}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NH}_2 + \text{HONO}$ reaction: comparison of kinetically modeled and predicted results [J]. *Int. J. Chem. Kinet.*, 1997, 29:245 ~ 251.
- [41] Park J, Lin M C. Laser-induced NO reduction by NH_3 : total rate constant and product branching ratio measurements for the $\text{NH}_2 + \text{NO}$ reaction [J]. *J. Phys. Chem. A*, 1997, 101:5 ~ 13.
- [42] Park J, Lin M C. A mass spectrometric study of the $\text{NH}_2 + \text{NO}_2$ reaction [J]. *J. Phys. Chem. A*, 1997, 101:2643 ~ 2647.
- [43] Park J, Lin M C. Direct determination of product branching for the $\text{NH}_2 + \text{NO}$ reaction at temperatures between 302K and 1060K [J]. *J. Phys. Chem.*, 1996, 100:3317 ~ 3319.
- [44] Yin C, Liu Z, Kong Y, et al. Thermal decomposition of potassium dinitramide at elevated pressure [A]. In: Yang V, Brill T B, Ren W Z Ed. *Progress in Astronautics and Aeronautics: Solid Propellant Chemistry, Combustion, and Motor Interior Ballistics* [M]. 2000, 185:425 ~ 437.

(编辑:王居信)