

高氯酸铵和黑索金对硝酸羟胺基 电控固体推进剂性能的影响

杨猛¹, 黄婉婷¹, 方鸣¹, 才佳俊¹, 黄印², 李门³, 汤成龙¹, 黄佐华¹

(1. 西安交通大学能源与动力工程学院, 710049, 西安; 2. 湖北航天化学技术研究所, 441001, 湖北襄阳;
3. 陆军工程大学弹药保障与安全性评估国家级实验教学示范中心, 050000, 石家庄)

摘要: 为提升硝酸羟胺(HAN)基电控固体推进剂(ECSP)的能量、导电及点火燃烧特性,以高氯酸铵(AP)和黑索金(RDX)为添加剂,制备不同电控固体推进剂。采用 NASA CEA 软件计算比较了 4 种 HAN 基 ECSP 配方的理论比冲和燃烧温度;采用交流阻抗法和同步热分析仪分别研究了 4 种样品的电导率和热分解过程,并在 200 V 电压下开展燃烧实验,获得其点火延迟时间和燃烧速度。结果表明:加入 AP 或 RDX 后,推进剂样品的理论比冲和燃烧温度均有所增加,同时放热量增加且热分解反应活化能降低;在电导率方面,添加 AP 使推进剂电导率增大,而添加 RDX 则导致电导率下降,且随 RDX 含量增加电导率进一步降低;在燃烧性能上,基础配方点火延迟时间为 4.95 s,燃烧速度为 0.35 mm/s;添加质量分数为 10% AP 后点火延迟时间缩短、燃烧速度增加;添加质量分数为 10% RDX 的样品点火提前,燃烧速度略有提升;但添加质量分数为 20% RDX 的样品点火困难,燃烧速度降至最低。此外,随着电压的增加,4 种样品的点火延迟时间缩短,燃烧速度增加。

关键词: 硝酸羟胺;电控固体推进剂;电导率;热分解;燃烧特性

中图分类号: V512 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202605009 **文章编号:** 0253-987X(2026)05-0091-11

Effects of Ammonium Perchlorate and RDX on the Performance of Hydroxylammonium Nitrate-Based Electrically Controlled Solid Propellants

YANG Meng¹, HUANG Wanting¹, FANG Ming¹, CAI Jiajun¹, HUANG Yin²,
LI Men³, TANG Chenglong¹, HUANG Zuohua¹

(1. School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 2. Hubei Institute of Aerospace Chemical Technology, Xiangyang, Hubei 441001, China; 3. National Demonstration Center of Experimental Teaching for Ammunition Support and Safety Evaluation Education, Army Engineering University of PLA, Shijiazhuang 050000, China)

Abstract: To enhance the energy, conductivity, and ignition/combustion characteristics of hydroxylammonium nitrate (HAN)-based electrically controlled solid propellants (ECSPs), different ECSP formulations are prepared using ammonium perchlorate (AP) and research department explosive(RDX) as additives. NASA CEA is employed to calculate and compare the theoretical specific impulse and combustion temperature of four HAN-based ECSP formulations. The electrical conductivity of the four samples was studied using AC impedance spectroscopy, while their thermal decomposition processes were investigated using synchronous thermal analysis. Combustion

experiments were conducted under a voltage of 200 V to determine the ignition delay time and burning rate. The results indicate that the addition of AP or RDX increases both the theoretical specific impulse and combustion temperature of the propellant samples, while also raising the heat release and reducing the activation energy of the thermal decomposition reaction. In terms of electrical conductivity, the addition of AP increases the conductivity of the propellant, whereas the addition of RDX reduces it, with conductivity further decreasing as the RDX content increases. Regarding combustion performance, the baseline formulation exhibits an ignition delay time of 4.95 s and a burning rate of 0.35 mm/s. The addition of 10% AP shortens the ignition delay time and increases the burning rate. The sample with 10% RDX shows earlier ignition and a slight improvement in burning rate. However, the sample with 20% RDX experiences ignition difficulties, and its burning rate drops to the lowest value. Furthermore, as the voltage increases, the ignition delay time of all four samples decreases, and the burning rate increases.

Keywords: hydroxylammonium nitrate; electronically controlled solid propellant; electrical conductivity; thermal decomposition; combustion performance

固体火箭发动机凭借结构简洁、体积小、维护便捷、使用成本低廉以及可长期储存等优势,在各类精准制导装备和姿态控制系统中得到了广泛应用。然而,这类发动机在推力实时调节和多次重复点火方面存在明显局限^[1]。具体而言,固体推进剂通常只能按照预设参数运行,其燃烧速度调节主要依赖于改变燃烧药柱形状、调整喷管喉部尺寸、采用反推力机制或分段燃烧等机械调节手段,难以在飞行过程中根据环境变化进行实时调整^[2]。电控固体推进剂是一类特殊的导电复合材料,它可以通过施加外部电压实现启动点火和断开电压自动熄火,改变电压大小来控制燃烧速度从而实现推力可控。此外,电控固体推进剂(ECSP)火箭发动机具备传统发动机的优点,并且对外界刺激敏感度极低,不易受到静电、明火、撞击等影响,可满足战时复杂变化条件下的变轨和姿态控制需求,应用前景广阔,受到广泛的关注^[3-8]。

Sawka等^[9]首先合成了以硝酸铵(AN)为主要氧化剂的第一代可控可燃固体推进剂,其最大比冲可达到230 s,但点火延迟时间长(>10 s),熔点低,燃烧过程中易发生预熔,限制了其在固体发动机中的应用。为了获得更高的能量和更好的电控性,电响应快、比冲高($2\,400\sim2\,550$ m/s)、电导率高的离子液体氧化剂硝酸羟胺(HAN)取代了AN氧化剂。Klingenberg^[10]团队针对HAN基液体推进剂开展了点火试验,结果发现单纯依靠电加热或电化学转化,均无法通过初级分解产物达成点火目的,只有两者结合所产生的反应中间产物,才能实现有效点火。He等^[11]利用差示扫描量热法(DSC)和热重分析

(TG),对不同升温速率下HAN基ECSP的热分解特性开展研究,结果表明在 $112\sim238$ °C的温度区间内,HAN基ECSP会发生分解反应,在转化程度处于0.1~0.9时,其活化能为 $42.82\sim48.49$ kJ/mol^[11]。鲍立荣等通过热分解、电导率测试及燃烧试验,研究了HAN基ECSP热分解行为,获得了热分解产物以及压力与温度对电导率的影响规律,拟合出燃烧速度与功率和压强的经验公式^[12-13]。Bao等^[14]研究了含铝(Al)的HAN基ECSP燃烧特性,获得了不同Al颗粒大小和含量对ECSP燃烧性能的影响规律,并提出相关的燃烧机理。此外,有学者研究了添加石墨(C)对ECSP燃烧特性的影响,证明C可以提高ECSP的电导率和燃烧速度^[15],但是Al和C添加量过高会导致ECSP失去电控性能。黄印等^[4]利用添加铝(Al)粉、高氯酸铵(AP)、黑素金(环三亚甲基三硝胺,RDX)的硝酸羟胺基电控固体推进剂研究了其燃烧速度与电能参数之间的相关性,结果表明功率是电能参数中调控电控固体推进剂燃烧速度的核心因素。但并未对添加AP、RDX等氧化剂或高能炸药后HAN基ECSP的能量性能、电导率、热解及燃烧特性进行深入研究,阻碍了相关电控固体推进剂的进一步应用与发展。

本研究首先通过能量计算软件及电化学工作站对比分析添加AP和RDX对HAN基ECSP理论比冲、燃温及电导率的影响;其次,利用差示扫描量热仪及热重分析仪开展含不同添加剂的HAN基ECSP热分解实验;最后,利用可视化燃烧实验平台,对添加AP和RDX的HAN基ECSP的燃烧性能进行测试,并深入分析其作用机理。

1 实验部分

1.1 样品配方设计与制备

HAN 基电控固体推进剂配制需要的主要材料包括: HAN 溶液(氧化剂,质量分数为 90%,湖北航天化学技术研究所自制);聚乙烯醇(PVA,黏合剂,1799 型,分子量 70 000~80 000,麦克林试剂公司);硼酸(HB,质量分数为 99.99%,上海阿拉丁生化科技公司);高氯酸铵(AP,Ⅲ类,湖北航天化学技术研究所自制);黑索金(RDX,V类,湖北航天化学技术研究所自制)。样品的详细配方如表 1 所示,样品 1 为不含添加剂的 HAN 基电控固体推进剂基础配方,样品 2~4 分别为添加 10%(质量分数,后同)AP、10% RDX 和 20% RDX 的 HAN 基电控固体推进剂样品。

表 1 ESCP 样品配方组成

Table 1 Sample formulation compositions of ECSP

编号	质量分数/%			添加剂 (质量分数)
	HAN 溶液	PVA	硼酸	
1	85	14	1	
2	75	14	1	AP(10%)
3	75	14	1	RDX(10%)
4	65	14	1	RDX(20%)

电控固体推进剂样品的配置工艺流程如图 1 所示。首先,向烧杯中加入 HAN 溶液,随后按比例依次加入 HB、PVA 和添加剂组分,搅拌混合均匀后倒入搅拌杯中,采样真空搅拌机(ZKJ-3)以 270 r/min 的转速进行脱泡处理,直至溶液变为拉丝黏稠状时浇注模具(尺寸为 $\Phi 25\text{ mm}\times 30\text{ mm}$),放入 50℃ 真空烘干箱进行固化 2~5 d,最终得到成型的 HAN 基电控固体推进剂样品。

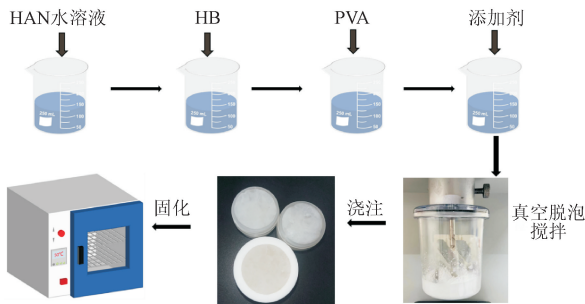


图 1 ESCP 样品制备工艺流程

Fig. 1 Preparation procedure of ECSP formulations

HAN 基电控固体推进剂主要成分的不同配比会改变推进剂的氧燃比,从而影响推进剂的比冲和燃烧特性。为对比不同添加剂对 HAN 基电控固体

推进剂能量和燃烧特性的影响,利用 NASA 化学平衡软件 CEA^[16] 对 4 种配方的理论比冲、燃烧温度及产物进行计算,燃烧室压强设定为 7 MPa,出口压强为 0.1 MPa,初始温度 298.15 K。配方中 HAN 溶液以质量分数 90% HAN 和质量分数 10% H₂O 来计算。4 种 ECSP 样品的理论比冲、燃烧室温度及燃烧后产物组分含量的计算结果分别如图 2 和表 2 所示。可以看出,添加 10% AP、10% RDX 或 20% RDX,推进剂比冲和燃烧温度均有所增加。其中,比冲与特征速度和推力系数的乘积成正相关。计算 4 种配方 ECSP 样品推力时,选择的模型均为火箭模型,燃烧室压力与出口压力相同,其推力系数仅与燃气的比热比有关。而特征速度与燃温和比热比有关。添加 10% AP 样品的燃温高于样品 1;而样品 1 和 2 燃烧后的各产物组分含量相近,表明比热比相近。因此,样品 2 的比冲高于样品 1。而添加 RDX 后,推进剂燃烧产物中 CO 和 H₂ 明显增加,H₂O 明显减少,表明不完全燃烧程度增加,比热比减小,推力系数增加。添加 RDX 后样品燃烧不完全,由于 RDX 能量高于 HAN,燃烧温度高于样品 1;但随着 RDX 含量的增加燃烧温度有所降低。样品 3 和 4 的推力系数提升,特征速度增加,导致比冲升高。样品 4 的比冲高于样品 3,主要是因为比热比的升高程度大于燃烧温度的下降程度。

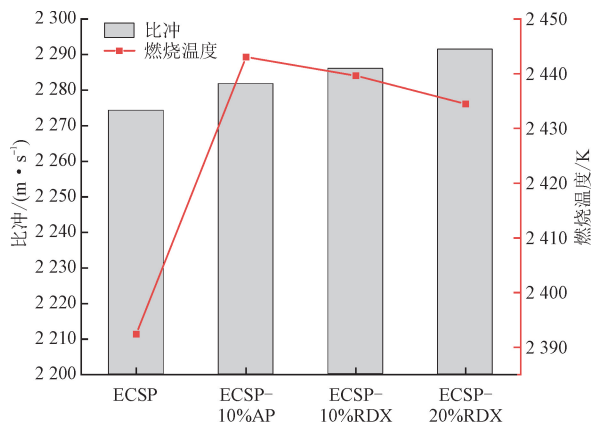


图 2 不同配方 ECSP 理论比冲及燃烧温度

Fig. 2 Theoretical specific impulse and combustion temperature of ECSP with different formulations

1.2 实验系统及方法

为了判断样品中 HAN 和 PVA 的混合交联情况,使用扫描电子显微镜(SEM,ZEISS EVO 10,加速电压 15 kV)和能量色散光谱仪(EDS)对推进剂表面的微观形貌和元素分布情况进行表征,样品表征前进行喷金处理。

表 2 不同配方产物组分摩尔分数
Table 2 Content of product components with different formulations

样品编号	摩尔分数/%							
	CO	CO ₂	H ₂	H ₂ O	NO	N ₂	OH	O ₂
1	0.565	14.598	0.422	64.196	0.125	18.939	0.363	0.386
2	0.595	14.813	0.416	62.423	0.173	17.982	0.479	0.638
3	4.465	13.718	3.15	58.296	0.022	19.757	0.159	0.009
4	8.761	12.275	6.16	51.846	0.01	20.416	0.098	0.002

电控固体推进剂的电导率是一个重要的特性参数,可以反映推进剂中离子的迁移能力。电导率测试系统如图 3 所示,主要由燃烧室系统、配气系统、电化学工作站及数据采集系统。其中,燃烧室中置有平板式电极结构,下极板通过弹簧固定于底座上,通过弹簧弹力保证样品与电极板始终保持接触。采用电化学工作站型号为辰华 CHI660E。电导率的测试方法为:将样品尺寸为 $\Phi 16\text{ mm}\times 12\text{ mm}$ 的 ECSP 样品放置于燃烧室内的电极结构中,电极材料为 316 不锈钢;通过真空泵和高压 N_2 气瓶可以给燃烧室提供 $0\sim 3\text{ MPa}$ 的环境压力,电化学工作站连接燃烧室外导线接口;采用电化学交流阻抗法(EIS)分别测量 4 种配方的样品在 0.1 、 0.5 、 1 、 1.5 、 2.0 、 2.5 、 3.0 MPa 下的电阻。电导率的计算公式为

$$\sigma = \frac{4L}{\pi R_b D^2}$$

(1)

式中: σ 为电导率; R_b 为电阻; L 、 D 分别为实验样品长度、直径。

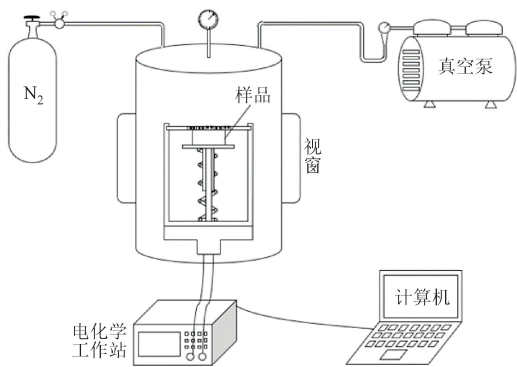


图 3 电导率测试系统

Fig. 3 Testing system of electrical conductivity

HAN 基电控固体推进剂样品及主要组成的热分解过程采用 PerkinElmer STA 6000 型 TG-DSC 同步热分析仪进行实验研究。具体步骤为:将样品置于加盖的 Al_2O_3 坩埚内,实验样品质量为 $1\sim 2\text{ mg}$,载气为纯氮气,吹扫气流量为 50 mL/min ,保护气流

量为 20 mL/min ,测试温度范围为 $30\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$,对 4 种样品分别以 5 、 10 、 15 、 $20\text{ }^\circ\text{C/min}$ 的升温速率进行实验。

图 4 为 HAN 基电控固体推进剂点火燃烧实验平台示意图,主要包括点火系统、电控系统、高速摄影系统及数据采集系统。其中,点火系统中点火方式为平行极板式电极点火,推进剂样品位于上下极板之间,上极板为多孔筛网结构(孔直径 2 mm ,间距为 1 mm),接直流电源正极,下极板接直流电源负极;为保证推进剂样品始终与上下极板接触,利用压力弹簧和导向机构进行支撑。电控系统包括同步触发器、直流电源($0\sim 500\text{ V}$ 可调)、开关、电阻、LED 灯;高速相机(Phantom V2012)拍摄频率为 500 帧/s ,分辨率为 $1\,280\times 800$,用于记录电控固体推进剂燃烧点火及火焰发展过程;采集系统包括示波器、电源探头、电压探头、采集卡等。HAN 基电控固体推进剂点火燃烧实验的工作过程为:将尺寸为 $5\text{ mm}\times 5\text{ mm}\times 15\text{ mm}$ 的电控固体推进剂样品置于平行电极上下极板之间,按照图 4 所示的连接方式将各部分利用导线连接,并在正负电极两端并联 LED 灯和定值电阻。闭合回路开关后,由同步触发器同时向直流电源和高速相机发出启动信号,确保相机在通电瞬间立即开始拍摄。在燃烧过程中,示波器通过连接的

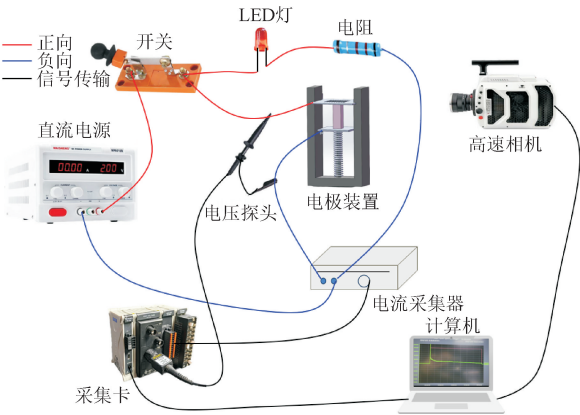


图 4 燃烧测试平台示意图

Fig. 4 Schematic diagram of combustion test platform

电压探头和电流探头实时监测电路中的电压和电流变化。定义点火延迟时间为 LED 灯亮时刻至高速图像首次出现着火时刻之间的时间。

2 结果与讨论

2.1 表面形貌及元素分布

HAN 基电控固体推进剂的表面微观形貌和元素分布如图 5 所示。推进剂样品中的 PVA 分子链聚集形成了均匀致密的碳链骨架结构,且在表面形成了微米级孔隙。这是由于当 PVA 粉末与 HAN 溶液混合时,原本 PVA 分子链间存在的氢键会被溶液中的自由水分子破坏,随后水分子会与 PVA 分子形成全新的氢键网络^[17]。在样品固化过程中,随着水分逐渐蒸发,分子链间的距离不断缩小,此时 PVA 分子链间的氢键网络会重新构建,相邻分子链间的氢键相互作用得到增强,进而促使 PVA 分子链重新聚集,最终形成结构更为紧密的碳链骨架,并形成孔隙^[18]。通过元素分布可以发现,C、O 等主要元素在样品表面分布均匀,表明 HAN 均匀分布在 PVA 碳链骨架和空隙处。HAN 在体系中解离产生离子,这些离子可以与水分子上的氢键或者 PVA 分子链上的羟基结合,并发生移动,由此形成了 HAN 离子的导电通道,使得 HAN 基电控固体推进剂具有良好的导电性^[19]。

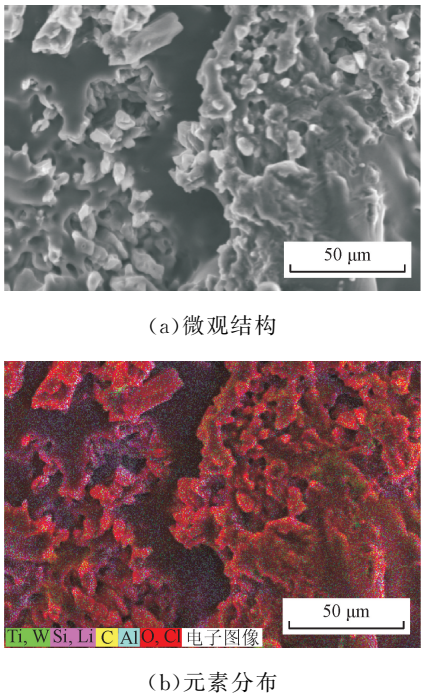


图 5 HAN 基电控固体推进剂微观结构及元素分布
Fig. 5 Microstructure and elemental distribution of HAN based ECSP

2.2 电导率特性

利用电化学工作站测得常温常压下燃烧室内电极点火装置的系统电阻为 0.4 Ω,较推进剂样品电阻(几十 Ω)可忽略不计。4 种 HAN 基 ECSP 样品在不同环境压力下的电导率如图 6 所示。4 种 HAN 基 ECSP 样品电导率均随着环境压力的增加而升高,电导率升高率随着环境压力的增加而变缓。这是由于随着环境压力的增加,推进剂内部 PVA 和硼酸形成的交联网络体系中,离子与离子之间、离子与网络之间距离缩小,结构更加紧密,相互作用关系更强,因此导电性增强^[8]。但随着环境压力的进一步增加,由于库仑斥力和泡利不相容理论的存在,离子与离子之间、离子与网络之间的距离变化较小,则导电性增加缓慢。对比 4 种推进剂样品在相同环境压力下的电导率可知,含 10%AP 的 HAN 基 ECSP 样品较基础配方 ECSP 样品的电导率有大幅提升,而添加了 RDX 的 HAN 基 ECSP 样品的电导率较之下降,且添加 RDX 越多,推进剂样品电导率越低。这是由于 HAN 基 ECSP 是水凝胶状态,高氯酸铵在水中完全解离为 NH₄⁺ 和 ClO₄⁻,因此凝胶中离子质量分数增大,导电性增强;而黑索金(RDX)在水中溶解度很低,约为 20 mg/L,大部分以微小的固体颗粒状态存在,在电的作用下迁移能力很低,所以电导率降低。

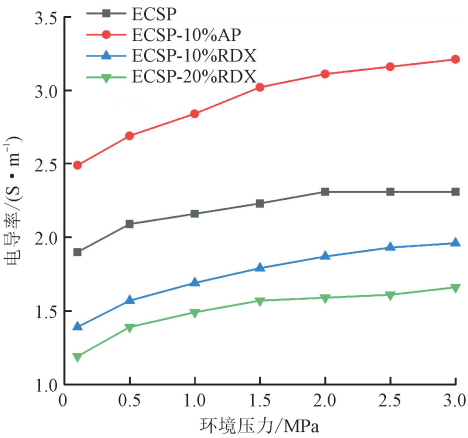


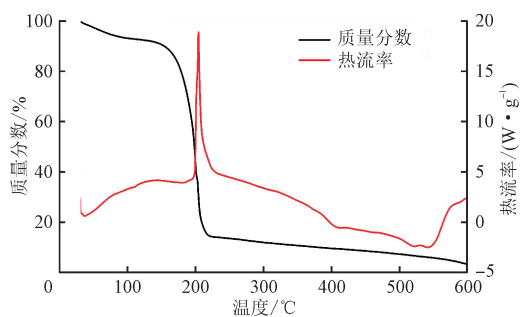
图 6 不同环境压力下 ECSP 样品的电导率
Fig. 6 Electrical conductivity of ECSP samples under different pressures

2.3 热分解特性

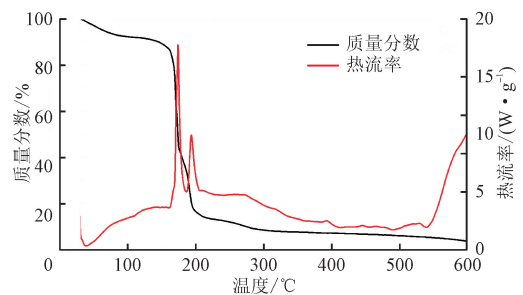
利用差示扫描量热仪和热重分析仪对 4 种推进剂样品及其主要成分进行了热分解实验研究。结果表明:HAN 热分解发生在 160~240 ℃^[20-21];PVA 热解过程主要分为两个阶段,第一阶段为 240~350 ℃,第

二阶段为 $380\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$; AP 的低温分解发生在 $260\sim 340\text{ }^{\circ}\text{C}$, 高温分解发生在 $350\sim 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[22]; RDX 的热解过程主要发生在 $200\sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[23-24]。此外, 图 7 给出了 4 种 HAN 基 ECSP 在 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率下典型的 TG 和 DSC 曲线。由图 7(a) 可以发现, 在 $30\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 内, 样品质量呈现缓慢下降趋势, 原因为样品中水的吸热蒸发, 使样品质量变化约为 10% ; 随后在 $160\sim 225\text{ }^{\circ}\text{C}$ 出现明显的质量损失(质量下降约 75%)和放热(684.1 J/g)。HAN 基 ECSP 主要是由氧化剂 HAN 和黏合剂 PVA 组成。结合纯 HAN 溶液和 PVA 的热分解结果可以发现, HAN 的存在促进了 PVA 的热分解过程向低温区域移动, 且集中在 $160\sim 225\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内。在该温度区域内主要发生 HAN 和 PVA 热分解及 PVA 与 HAN 热解产物的相互反应, 其中 HAN 和 PVA 与 HAN 热解产物的相互反应为放热过程, PVA 热分解为吸热过程。

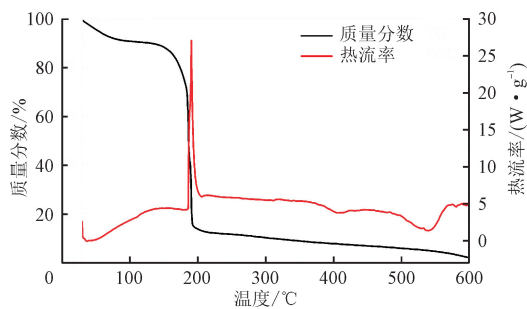
添加 10% AP 的 HAN 基 ECSP 在 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率下 TG 和 DSC 曲线如图 7(b) 所示。可以看出: 在 $30\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 内, 表现出与基础配方样品相似的水吸热蒸发过程。当温度继续升高时, 样品的反应过程分为 3 个阶段: 第 1 阶段为 $160\sim 185\text{ }^{\circ}\text{C}$, 主要发生 HAN 的热分解(质量下降约 50%), 生成 H_2O 、 N_2 、 NO 和 N_2O 等产物^[6]; 第 2 阶段为 $185\sim 210\text{ }^{\circ}\text{C}$ (质量下降约 20%), 除剩余 HAN 继续分解外, HAN 的热解产物与 PVA 发生相互反应, 生成 CO 和 CO_2 等; 第 3 阶段为 $210\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (质量下降约 6%), 主要为 AP 的热分解、AP 和 HAN 热解产物与 PVA 的相互反应。添加 10% AP 的 HAN 基 ECSP 总的放热量为 728.4 J/g 。添加 10% RDX 和 20% RDX 的 HAN 基 ECSP 在 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率下的 TG 和 DSC 曲线如图 7(c) 和 7(d) 所示。可以看出: 在升温初始阶段($30\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$), 样品中水的吸热蒸发, 质量下降约为 10% ; 对于含 10% RDX 的 HAN 基 ECSP, 其主要的热解发生在 $160\sim 210\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度范围内的单阶段过程, 质量下降约 75% , 主要反应包括 HAN、PVA 和 RDX 的热分解, PVA、RDX 与 HAN 热解产物的相互反应, 总的放热量为 766.67 J/g 。随着 RDX 含量增加到 20% , 样品主要的热解发生在 $150\sim 215\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度范围内, 质量下降约 80% 。由单阶段反应变为两阶段反应: 第一阶段为主要的热解放热阶段, 涉及的反应包括 HAN、PVA 和 RDX 的热分解, PVA、RDX 与 HAN 热解产物的相互反应; 第二阶段主要包括未反应的 RDX 与 HAN 小分子产物的相互反应。两阶段总的放热量为 785.12 J/g 。



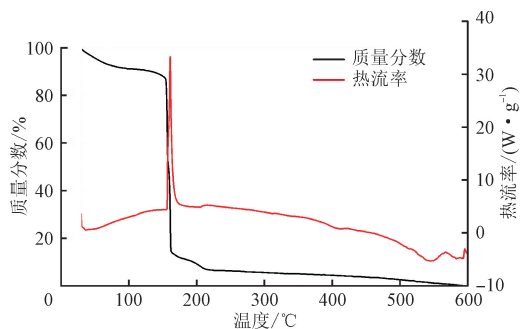
(a) 基础配方 HAN 基 ECSP



(b) 含 10% AP 的 HAN 基 ECSP



(c) 含 10% RDX 的 HAN 基 ECSP



(d) 含 20% RDX 的 HAN 基 ECSP

图 7 4 种不同 HAN 基电固体推进剂的 TG 和 DSC 曲线
Fig. 7 TG and DSC curves of 4 different HAN based ECSP

4 种样品分别对应 684.1 、 728.4 、 766.67 、 785.12 J/g 的放热量, 说明不同添加剂以及不同含量的添加剂对于 HAN 基电固体推进剂的特征速度都有一定程度的提升。同时, 添加 AP 的样品 2 燃烧后产物组分质量分数相近, 比热比几乎相同, 从而使得样品 2 的比冲高于样品 1。而添加 RDX 的

样品 3 和 4 燃烧不完全,生成大量双原子分子 CO 和 H₂,导致比热比减小,比冲升高。这与 CEA 计算得到的理论比冲结果趋势保持一致。

为了进一步认识不同 HAN 基 ECSP 的热分解过程,对反应过程进行了动力学分析。从图 7 的热重曲线可看出,样品放热分解主要发生在转化率为 0.2~0.8 范围内。采用 Flynn-Wall-Ozawa(FWO)法^[25]计算不同转化率下的反应活化能 E_a 。动力学参数计算关系式为

$$\ln \beta = \ln \left(\frac{AE_a}{RG(\alpha)} \right) - 5.3308 - 1.0516 \frac{E_a}{RT} \quad (2)$$

对其进行转化得

$$\ln \frac{\beta_1}{\beta_2} = \frac{E_a}{R} 1.0516 \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \quad (3)$$

式中: β_1 、 β_2 是 2 组升温速率; α 为转化率; T_1 、 T_2 是转化率为 α 时, β_1 、 β_2 分别对应的温度; E_a 为转化率为 α 时的反应活化能。算术平均后得到的不同样品热分解反应的活化能如表 3 所示。基础配方样品的反应活化能最高,而加入 10%AP 的样品热分解反应活化能最低,且添加 20%RDX 的样品反应活化能比添加 10%RDX 的样品低。反应活化能越低,意味着反应越容易发生,因此加入 AP 和 RDX 后热分解反应更易发生,但同时具有电控特性更弱的特点。

表 3 不同样品的反应活化能

Table 3 Reaction activation energies of different samples				
α	$E_a / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$			
	ECSP	ECSP-10%AP	ECSP-10%RDX	ECSP-20%RDX
0.2	105.6	76.2	113.4	180.1
0.3	125.5	74.8	161.9	166.0
0.4	140.3	87.3	167.4	123.4
0.5	199.3	88.7	160.4	112.5
0.6	243.8	84.3	156.5	112.7
0.7	302.1	86.1	156.0	99.5
0.8	459.6	84.3	150.1	92.1
平均	225.2	83.1	152.2	126.6

2.4 燃烧性能

图 8 给出了 4 种 HAN 基 ECSP 样品在 200 V 和 1 个标准大气压下燃烧的电流曲线,加入 AP 的样品 2 电流高于其他样品,因为含 10%AP 的 HAN 基 ECSP 中存在 NH₄⁺ 和 ClO₄⁻,离子质量分数增大,导电性增强,在基体中形成了连续导电路径,显

著降低了推进剂的电阻率,促进了电荷的传输,导致整体电流较大。添加 10%RDX 的 HAN 基 ECSP 较基础配方 HAN 基 ECSP 样品的电流偏小,10%RDX 的添加使样品导电特性略微降低,表明在反应过程中起导电主导地位的为占比最多的 HAN 组分。随着 RDX 添加量增加到 20%时,样品的通电电流显著降低,在电的作用下迁移能力很低,这是因为 RDX 在样品中主要以微小的固体颗粒状态存在,使得整体的导电性下降。

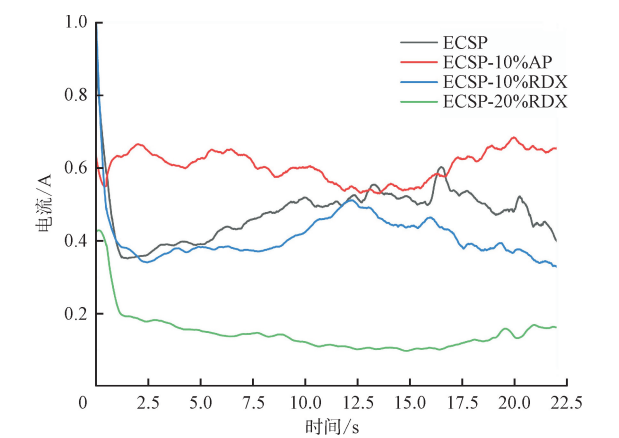


图 8 4 种 HAN 基 ECSP 燃烧过程中的电流变化曲线
Fig. 8 Current variation curves during the combustion process of four HAN-based ECSPs

点火特性是评价电控固体推进剂对电响应的重要指标。4 种 HAN 基 ECSP 在 1 个标准大气压和 200 V 电源下的点火和燃烧过程的高速图像如图 9 所示。定义实验电路中 LED 灯亮时刻为 0 s 时刻。由图 9 可以发现,通电后推进剂开始产生未充分燃烧的黑色烟雾,同时各成分发生热分解反应,产生小分子碳氢化合物及含氮化合物等。4.95 s 时,在上极板上方产生火核,样品开始着火,其着火延迟期为 4.95 s。燃烧初期由于放热量较少,温度升高缓慢,样品反应仍以热解为主,产生较多黑色烟雾。随着燃烧持续进行,在 10 s 左右时,较高的温度促使样品发生完全燃烧,黑色烟雾逐渐减少。此外,样品在 10 s 后发生完全燃烧后,样品燃烧火焰强度较小(图 9(a))。而对于添加 AP 的样品 2,其着火延迟期明显缩短,在通电 1.64 s 时,样品与上极板接触面开始产生火花,随后火焰迅速扩展,火焰强度与 HAN 基 ECSP 基础配方的火焰强度相似。而添加 10%RDX 的样品 3,着火延迟时间为 2.19 s,火花在上极板附近形成后,迅速在极板上方扩散,其燃烧火焰强度高于样品 1 和 2,表明添加 RDX 增加了 HAN 基 ECSP 燃烧时的放热量。

继续增加 RDX 至 20% 时,样品 4 着火延迟时间显著增加,通电后 23.75 s 出现火核。

相比基础配方的电控固体推进剂点火延迟时间,添加 10% AP 和 10% RDX 的样品表现出显著的点火性能改善,其点火延迟时间分别缩短至 1.64、

2.19 s。而添加 20% RDX 的样品点火延迟时间延长为 23.75 s。实验结果表明,适量添加 AP 或 RDX(10%)能有效提升推进剂的点火响应速度,但过量添加 RDX(20%)会对点火性能产生负面影响。



图 9 4 种样品燃烧过程演化图像

Fig. 9 High-speed images of four different samples

为了分析 4 种推进剂样品在 200 V 和 1 个标准大气压下的燃烧速度,基于图 9 的燃烧演化图像,获得燃烧 15 mm 样品所需的时间。本文将燃烧速度定义为推进剂长度(15 mm)与样品燃烧完全所需时间的比,计算结果如表 4 所示。HAN 基 ECSP 基础配方的燃烧速度为 0.35 mm/s。相比基础配方的电控固体推进剂,添加 10% AP 的样品 2 点火延迟时间缩短,燃烧速度加快。结合热分解实验结果,电场对添加 AP 的电控固体推进剂的燃烧强化作用主要源于 3 个协同机制:电场驱动下可加速 AP 晶格中 NH_4^+ 和 ClO_4^- 离子的迁移,增加电导率;电流通过 AP 颗粒会产生局部焦耳热,引起局部升温,加快其热分解速率,降低分解活化能;AP 在高温下分解会生成氧化性气体,如 O_2 、 ClO_x 等,氧化性气体能

与黏合剂 PVA 发生氧化反应,释放能量,同时 AP 的高能量密度和放热分解特性,显著提高燃烧温度,也使得燃烧波的温度梯度更陡峭,热量更快地从反应区向未燃烧区传递,进一步加速电控固体推进剂的燃烧。

表 4 4 种实验样品的燃烧速度			
Table 4 Burning rates of four samples			
样品 编号	点火延迟 时间/s	样品长度/ mm	燃烧速度/ (mm · s ⁻¹)
1	43.09	15	0.35
2	35.24	15	0.43
3	39.65	15	0.38
4	100.84	15	0.15

添加 10%RDX 的样品 3 点火延迟时间缩短,燃烧速度略有升高;而添加 20%RDX 的实验样品点火困难,且燃烧反应非常缓慢。表明 HAN 基 ECSP 的燃烧行为受 RDX 添加比例影响显著:RDX 作为非离子性晶体,能阻断离子的传输路径,降低电导率,使得电化学反应变弱,削弱电流对燃烧的促进作用,RDX 质量分数越高,削弱的影响越显著。对于低质量分数 RDX(10%)样品,RDX 颗粒的引入虽然降低了材料整体电导率,但在电场作用下,HAN 分解产生的氧化性气体产物促进了 RDX 在较低温度下的分解及氧化反应,导致着火延迟期缩短。其次,RDX 的分解温度高于 HAN 基体的分解温度,虽然 RDX 分解的放热量高,但在通电起始阶段,HAN 基体先发生电化学反应分解,产生的热量部分消耗于加热 RDX,延长燃烧波传递时间,延缓了热量的积累,用于维持 HAN 快速分解的热量减少,因此燃烧速度降低;但由于 RDX 燃烧后的放热量很高,随着燃烧反应的继续发生,燃烧反应越来越剧烈,最终燃烧 15 mm 样品的燃烧速度略高于不含 RDX 的 HAN 基 ECSP 的燃烧速度。当 RDX 质量分数提升至 20%时,过量 RDX 在 HAN 基体中形成非连续相,破坏离子迁移路径并产生绝缘效应,导致电场能量无法有效转化为局部热量。此外,高密度 RDX 颗粒增加体系热容,延缓热积累速率,使得着火所需能量阈值提高。微观上,RDX 团聚结构阻碍燃烧波的连续性传播,其分解吸热过程与 HAN 放热反应形成热力学竞争,进一步降低燃烧稳定性。上述结果表明,含能添加剂的浓度梯度可通过调控电-热-化学耦合机制,非单调地改变电控推进剂的点火与燃烧特性,这为设计高性能可调控的电控固体推进剂提供了理论依据。

不同电压条件下 4 种配方的点火延迟时间与燃烧速度分别如表 5 和 6 所示。结果发现,在 100 V 电压下,4 种样品均未发生着火,但有少量烟雾生成,表明样品发生了部分热分解反应,但放出的热量不足以着火。当电压提高至 150 V 时,样品 1、2 和 3 均发生着火,其着火延迟时间分别为 6.13、3.29、4.82 s,燃烧速度分别为 0.29、0.32、0.25 mm/s,而样品 4 由于 RDX 含量较多,仍未发生着火。继续升高电压时,4 种样品均发生着火。对于同一种样品,其着火延迟时间随着电压增大而缩短,燃烧速度则随着电压增大而增加。主要是因为样品电阻不变

时,随着电压的增大,在样品接触面产生的热量越多,点火延迟时间就会缩短,促进其燃烧过程。

表 5 不同电压条件下 4 种实验样品的点火延迟时间
Table 5 Ignition delay times of different samples at different voltages

编号	延迟时间/s				
	100 V	150 V	200 V	250 V	300 V
1		6.13	4.95	3.18	1.43
2		3.29	1.64	1.03	0.39
3		4.82	2.19	1.42	0.89
4			23.75	14.61	7.22

表 6 不同电压条件下 4 种实验样品的燃烧速度
Table 6 Burning rates of different samples at different voltages

编号	燃烧速度/(mm·s ⁻¹)				
	100 V	150 V	200 V	250 V	300 V
1		0.29	0.35	0.46	0.63
2		0.32	0.43	0.61	0.83
3		0.25	0.38	0.52	0.69
4			0.15	0.27	0.46

3 结 论

- (1)与基础配方 HAN 基电控固体推进剂相比,加入 AP 或 RDX 后的推进剂样品理论比冲和燃烧温度均有所增加。
- (2)加入 AP 后,HAN 基电控固体推进剂电导率增大;而加入 RDX 后的推进剂样品电导率下降,且随着 RDX 含量的增加,电导率下降。
- (3)AP 或 RDX 加入 HAN 基 ECSP 后,样品的放热量增加,热分解反应活化能降低。
- (4)HAN 基 ECSP 基础配方点火延迟时间为 4.95 s,燃烧速度为 0.35 mm/s。添加 10%AP 的样品点火延迟时间缩短,燃烧速度增加;添加 10%RDX 的样品点火提前,燃烧速度略有增加;而添加 20%RDX 的实验样品点火困难,且燃烧速度最小。此外,随着电压的增加,样品 1~4 的点火延迟时间缩短,燃烧速度增加。
- 参考文献:
- [1] 刘佩进,魏少娟,王琢璞,等. 固体火箭发动机燃烧不稳定研究进展与展望 [J]. 推进技术, 2021, 42(9): 1921-1935.
- LIU Peijin, WEI Shaojuan, WANG Zhuopu, et al.

- Advances and prospects of combustion instability in solid rocket motors [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2021, 42(9): 1921-1935.
- [2] 侯晓, 付鹏, 武渊. 固体火箭发动机能量管理技术及其新进展 [J]. *固体火箭技术*, 2017, 40(1): 1-6.
HOU Xiao, FU Peng, WU Yuan. Energy management technology of SRM and its development [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2017, 40(1): 1-6.
- [3] 张益铭, 付小龙. 电控固体推进剂研究进展 [J]. *兵器装备工程学报*, 2025, 46(4): 316-327.
ZHANG Yiming, FU Xiaolong. Research progress of electronically controlled solid propellants [J]. *Journal of Ordnance Equipment Engineering*, 2025, 46(4): 316-327.
- [4] 黄印, 彭圆坤, 张哲, 等. 电控固体推进剂常压燃速与电能参数的响应关系研究 [J]. *固体火箭技术*, 2025, 48(1): 114-123.
HUANG Yin, PENG Yuankun, ZHANG Zhe, et al. Response relationship between burning rate of electrically controlled solid propellant and electric energy parameters at atmospheric pressure [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2025, 48(1): 114-123.
- [5] 奈慧敏, 刘富涵, 王斌, 等. 半互穿网络 HAN 基电控固体推进剂力学性能及燃烧启停性能 [J]. *含能材料*, 2025, 33(2): 188-197.
NAI Huimin, LIU Fuhuan, WANG Bin, et al. Mechanical properties and combustion start-stop performance of semi-interpenetrating-network HAN based electrically controlled solid propellants [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2025, 33(2): 188-197.
- [6] 李门, 李天鹏, 高欣宝. 基于组合 DFT 方法的 ECSP 配比设计策略研究 [J]. *固体火箭技术*, 2024, 47(4): 557-564.
LI Men, LI Tianpeng, GAO Xinbao. Research on ECSP proportioning design strategy based on combination DFT method [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2024, 47(4): 557-564.
- [7] 李洋, 夏智勋, 马立坤, 等. 电控固体推进剂的点火、燃烧及熄灭特性研究进展 [J]. *含能材料*, 2023, 31(9): 931-948.
LI Yang, XIA Zhixun, MA Likun, et al. Research progress on ignition, combustion and extinction characteristics of electrically controlled solid propellant [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2023, 31(9): 931-948.
- [8] GNANAPRAKASH K, LIM D, YOH J J. Combustion characteristics of lithium perchlorate-based electrically controlled solid propellants at elevated pressures [J]. *Thermochimica Acta*, 2023, 720: 179421.
- [9] SAWKA W N, McPherson M. Electrical solid propellants: A safe, micro to macro propulsion technology [C]//49th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference. Reston, VA, USA: AIAA, 2013: 4168.
- [10] KLINGENBERG G, FRIESKE H J, ROCKSTROH H. Electrical ignition of HAN-based liquid propellants: ADA226314 [EB/OL]. (1990-08-01) [2025-09-26]. https://archive.org/details/DTIC_ADA226314.
- [11] HE Zhicheng, XIA Zhixun, HU Jianxin, et al. Thermal decomposition and kinetics of electrically controlled solid propellant through thermogravimetric analysis [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2020, 139(3): 2187-2195.
- [12] 鲍立荣, 张伟, 陈永义, 等. HAN 基电控固体推进剂的热分解和电导率特性 [J]. *含能材料*, 2019, 27(9): 743-748.
BAO Lirong, ZHANG Wei, CHEN Yongyi, et al. Thermal decomposition and conductivity characteristics of HAN-based electrically controlled solid propellants [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2019, 27(9): 743-748.
- [13] 鲍立荣, 汪辉, 王志文, 等. HAN 基电控固体推进剂电热耦合特性及燃烧特性实验研究 [J]. *推进技术*, 2021, 42(6): 1410-1417.
BAO Lirong, WANG Hui, WANG Zhiwen, et al. Experimental study on electrothermal coupling and combustion characteristics of HAN-based electrically controlled solid propellant [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2021, 42(6): 1410-1417.
- [14] BAO Lirong, ZHANG Wei, ZHANG Xiaojun, et al. Impact of MWCNT/Al on the combustion behavior of hydroxyl ammonium nitrate (HAN)-based electrically controlled solid propellant [J]. *Combustion and Flame*, 2020, 218: 218-228.
- [15] BAO Lirong, WANG Hui, ZHENG Tingting, et al. Exploring the influences of conductive graphite on hydroxylammonium nitrate (HAN)-based electrically controlled solid propellant [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2020, 45(11): 1790-1798.
- [16] 李猛, 王宏, 陈雪莉. 复杂化学平衡应用计算程序 [J]. *四川兵工学报*, 2010, 31(9): 132-134.
LI Meng, WANG Hong, CHEN Xueli. Application calculation program of complex chemical equilibrium [J]. *Journal of Sichuan Ordnance*, 2010, 31(9): 132-134.
- [17] 何志成. 改性 PVA 基电控固体推进剂及性能研究 [D].

- 长沙: 国防科技大学, 2021.
- [18] FARD H N, POUR G B, SARVI M N, et al. PVA-based supercapacitors [J]. *Ionics*, 2019, 25(7): 2951-2963.
- [19] 胡泽君, 吴建军, 欧阳, 等. 硝酸羟胺基固体推进剂电控燃烧特性实验研究 [J]. *宇航学报*, 2024, 45(7): 1040-1051.
- HU Zejun, WU Jianjun, OU Yang, et al. Experimental study on electronic control combustion characteristics of hydroxylamine-nitrate-based solid propellant [J]. *Journal of Astronautics*, 2024, 45(7): 1040-1051.
- [20] 程红波, 王拯, 陶博文, 等. 硝酸羟胺热分解特性及其稳定化技术研究 [J]. *化学推进剂与高分子材料*, 2018, 16(4): 80-85.
- CHENG Hongbo, WANG Zheng, TAO Bowen, et al. Study on thermal decomposition characteristics of hydroxylammonium nitrate and its stabilization technology [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2018, 16(4): 80-85.
- [21] 刘建国, 安振涛, 张倩, 等. 硝酸羟胺的热稳定性评估及热分解机理研究 [J]. *材料导报*, 2017, 31(4): 145-152.
- LIU Jianguo, AN Zhentao, ZHANG Qian, et al. Thermal stability evaluation and thermal decomposition mechanism of hydroxylamine nitrate [J]. *Materials Review*, 2017, 31(4): 145-152.
- [22] YANG Meng, YOH J J, TANG Chenglong, et al. Effect of tungsten size on thermal analysis and mechanism of lithium perchlorate-based electrically controlled solid propellant [J]. *Case Studies in Thermal Engineering*, 2023, 47: 103135.
- [23] SINAPOUR H, DAMIRI S, POURETEDAL H R. The study of RDX impurity and wax effects on the thermal decomposition kinetics of HMX explosive using DSC/TG and accelerated aging methods [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2017, 129(1): 271-279.
- [24] SINAPOUR H, DAMIRI S, RAVANBOD M, et al. The effect of HMX impurity and irganox antioxidant on thermal decomposition kinetics of RDX by TG/DSC non-isothermal method [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2019, 44(4): 429-437.
- [25] OZAWA T. A new method of analyzing thermogravimetric data [J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1965, 38(11): 1881-1886.
- (编辑 亢列梅)

(上接第 81 页)

- [28] HAN Junchao, YUAN Wuning, WEI Menghui, et al. Real-time tunable hydrogen generation from hydrolysis of borohydrides using 3D magnetic catalysts [J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2023, 10(6): 1876-1886.
- [29] ZHANG Huanhuan, ZHANG Ke, ASHRAF S, et al. Polar O—Co—P surface for bimolecular activation in catalytic hydrogen generation [J]. *Energy & Environmental Materials*, 2023, 6(1): e12273.
- [30] 刘姝. 铝锂体系水解产氢行为的研究 [D]. 杭州: 中国计量学院, 2012.
- [31] YANG Na, BU Fanqi, GU Mengyue, et al. Interfacial coating of graphene nanosheets to control the hydrolysis kinetics of LiAlH_4 at subzero temperatures [J]. *Energy and Fuels*, 2024, 38(17): 17017-17025.
- [32] YANG Na, YAO Huchen, BU Fanqi, et al. Hydrolysis kinetics of LiAlH_4 at subzero temperatures [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2023, 6(4): 2550-2558.
- [33] YANG Na, FU Chengcheng, BU Fanqi, et al. Alcoholysis features of lithium aluminum hydrides for its hydrolysis reaction at low-temperature [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(68): 29382-29389.
- [34] GURVICH L V, VEYTS I V, ALCOCK C B. Thermodynamic properties of individual substances [M]. Boca Raton, FL, USA: CRC Press, 1994.
- [35] CLIFT R, GRACE J R, WEBER M E. Bubbles, drops, and particles [M]. Pittsburgh, PA, USA: Academic Press, 1978.
- (编辑 亢列梅)