

过氯酸铵(AP)爆燃的模拟

赵 银 田德余 江 瑜

(材料科学与应用化学系)

摘 要 本文提出一个描述AP爆燃的物理化学模型,并计算了AP晶粒在10~800大气压下的爆燃速度、压力指数、燃面温度等参数值,计算结果和T.L.Boggs等人的实验结果相符。文中提出AP爆燃过程中,在低压和高压下,可能存在着两种不同的凝聚相反应机理,并用以解释Boggs的实验现象。此外,本文还提出了一种描述绝热体系中,预混火焰燃烧时的化学反应速度表示式和计算方法,使气相温度梯度及热传导的计算简单合理,这也是本模拟研究取得成功的因素之一。

关键词 固体推进剂, 燃烧

过氯酸铵(AP)是复合固体推进剂中最常用的氧化剂,含量也最多,因此,AP爆燃过程的精确模拟,对推进剂燃烧特性的模拟研究具有重要意义,四十年代以来,已对AP爆燃提出了多种理论模型^[1],解释了很多现象,但也有不足,特别是不能在大压力范围内进行准确模拟,因而,使含AP固体推进剂燃烧过程的精确模拟受到限制。本文的任务就是想在在这方面作些探索。

1. AP火焰的动力学描述

AP爆燃时化学反应十分复杂,要确定AP预混火焰中的化学反应级数和整个气相中的温度梯度确实相当困难。但没有这些参数,就不可能进行AP爆燃特性的模拟计算。这里,我们想就如何确定这些参数提出一些看法。

1.1 AP爆燃时气相反应的特点

推进剂在发动机中的燃烧可近似地视为绝热过程,本文提出的观点都基于这一条件,AP爆燃模型如图1所示,总的包括固相分解和气相反应两个阶段。固相分解产物在气相中进一步反应,反应时放出的热量使体系温度不断升高,热量反馈至燃面,又促进了固相分解,气流则以速度 u 不断向前流动,直至某温度 T_F 时达到平衡。

由于反应时温度不断升高,某一温度下的稳定产物,完全可能成为另一温度下的反应物,而且可以断言,一定还有各种活

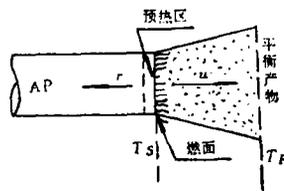
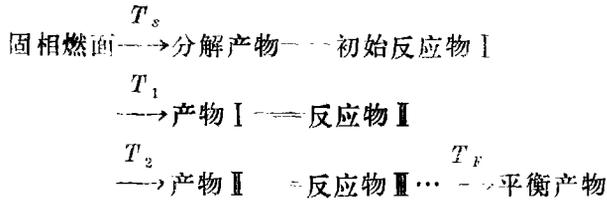


图1 AP爆燃模型(一维)

液中间体瞬时存在。我们可用下列简单模式来表示这一过程：



因此，在实际燃烧过程中，“反应物”与“产物”很难有严格的区分，前一个温度的产物可能作为另一个温度下的反应物进一步发生作用。反应从 T_s 到 T_F ，中间经历了无限多个不同温度下的复杂反应微过程。因此，要确切地确定这种反应的反应级数和机理确实是困难的；同时，用动力学中原来表示反应速度的方法即用某一物质浓度的改变来描述反应速度也遇到了矛盾。表1为AP在70大气压下爆燃时，不同反应温度下的平衡组分（表中所列只为其中的六种，由最小自由能法^[4]算得）。从中可看出，作为最初气相反应物之一的 NH_3 在900K时已全部消失，但体系的温度还在迅速升高，反应并未终止。又如作为900K时的反应产物 H_2O 、 Cl_2 等，随着温度的升高，其浓度降低，这说明某些

表1 几种气相组份摩尔数随温度的变化

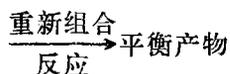
温 度 (K)	组 份 摩 尔 数					
	HCl	H ₂ O	NO	Cl ₂	NH ₃	O ₂
900.00	3.4559	15.3018	0.0002	2.5291	0.0000	9.3778
930.00	3.7730	15.1426	0.0002	2.3705	0.0000	9.4570
960.00	4.0824	14.9883	0.0003	2.2158	0.0000	9.5343
990.00	4.3813	14.8389	0.0005	2.0662	0.0000	9.6091
1020.00	4.6680	14.6958	0.0007	1.9228	0.0000	9.6805
1050.00	4.9410	14.5581	0.0009	1.7861	0.0000	9.7466
1080.00	5.1993	14.4294	0.0012	1.6568	0.0000	9.8127
1110.00	5.4424	14.3083	0.0016	1.5350	0.0000	9.8734
1140.00	5.6697	14.1941	0.0021	1.4210	0.0000	9.9298
1170.00	5.8817	14.0879	0.0027	1.3147	0.0000	9.9825
1200.00	6.0783	13.9897	0.0034	1.2156	0.0000	10.0312
1230.00	6.2601	13.8987	0.0043	1.1243	0.0000	10.0762
1260.00	6.4278	13.8154	0.0053	1.0397	0.0000	10.1174
1290.00	6.5819	13.7380	0.0065	0.9617	0.0000	10.1550
1320.00	6.7230	13.6670	0.0079	0.8900	0.0000	10.1896
1350.00	6.8521	13.6025	0.0095	0.8241	0.0000	10.2206
1380.00	6.9701	13.5437	0.0113	0.7636	0.0000	10.2492
1410.00	7.0773	13.4900	0.0134	0.7081	0.0000	10.2742
1434.00	7.1561	13.4500	0.0153	0.6671	0.0000	10.2927

产物在另一较高的温度又成了反应物。因此,显然很难用它们的浓度变化来表示整个过程的反应速度。所以我们认为,用常温常压下的化学反应速度表示方式来描述这种近似绝热的 AP 预混火焰燃烧反应是不完全合适的,需要选择一个更能代表这种体系中反应速度的量来表示它,这个量就是体系的温度随时间的变化率。

1.2 气相反应级数的确定

如前所述,在 AP 爆燃后的气相反应中,可说每一瞬间,各种物质都在变化,但其本质总是氧化性原子(或自由基)和还原性原子(或自由基)之间的反应。如果放入的 AP 量一定,则从宏观来看,密闭体系中氧化性原子(基团)和还原性原子(基团)的比例关系也是一定的。因此,我们可以抽象出下列反应模式:

1 摩尔氧化性原子(基团)的价电子(化合价) + Φ 摩尔还原性原子(基团)的价电子(化合价)



上式中的 Φ 可定义为

$$\Phi = \frac{\text{总的还原性原子(基团)的价电子摩尔数}}{\text{总的氧化性原子(基团)的价电子摩尔数}}$$

在计算元素的化合价时,均以其最稳定的化合物形式,如 N_2 、 H_2O 、 CO_2 、 HCl 等进行计算,因为重新组合的趋势总是生成最稳定的化合物。据此计算,AP 爆燃时气相反应的 $\Phi = 0.45$,反应级数就可认为是 $1 + \Phi = 1.45$ 。 $1 + \Phi$ 在整个反应过程中保持不变,但随燃料的不同而异。根据 Φ 的大小,我们可以估计燃烧过程的某些特性,如:

$\Phi = 1$, 完全燃烧,反应级数为 2

$\Phi < 1$, 富氧燃烧,反应级数为 $1 + \Phi$

$\Phi > 1$, 贫氧燃烧,反应级数为 $1 + \frac{1}{\Phi}$

可见,任何 AP 预混火焰化学反应的反应级数 n 只能是: $1 < n \leq 2$

1.3 气相反应速度的表示式

如前所述,在讨论 AP 爆燃这一类似于绝热反应的速度时,如果忽略了反应过程中放出的热量对反应速度的影响显然是不恰当的。因此,我们试图用体系的温度这一强度量随时间的变化率来描述 AP 爆燃这一类反应的反应速度。参照质量作用定律,我们提出如下表示式:

$$\begin{aligned} \frac{dT}{dt} &= k C_{\text{氧化原子价电子}} \cdot C_{\text{还原原子价电子}}^{\Phi} \cdot \left\{ \exp \left[\frac{C_p(T_F - T)}{RT} \right] - 1 \right\} \\ &= k \left(\frac{X_{\text{氧化原子价电子}} \cdot P}{RT} \right) \left(\frac{X_{\text{还原原子价电子}} \cdot P}{RT} \right)^{\Phi} \left\{ \exp \left[\frac{C_p(T_F - T)}{RT} \right] - 1 \right\} \\ &= k \left(\frac{P}{RT^n} \right)^{\Phi} \left\{ \exp \left[\frac{C_p(T_F - T)}{RT} \right] - 1 \right\} \end{aligned} \quad (1.1)$$

其中 $n=1+\Phi$, T_F 为 P 压力下的绝热火焰温度, 根据碰撞理论, $k=B_1\sqrt{T}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$,

于是

$$\frac{dT}{dt} = B_1\sqrt{T}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\left(\frac{P}{RTn}\right)^n\Phi\left\{\exp\left[\frac{C_p(T_F-T)}{RT}\right]-1\right\} \quad (1.2)$$

该式中大括号以前的部份与质量作用定律没有区别。 B_1 为经验常数, E 为气相反应活化能, 在整个反应中不变。

$\left\{\exp\left[\frac{C_p(T_F-T)}{RT}\right]-1\right\}$ 反映了发生反应的潜在可能性, 也反映了温度差 T_F-T

(反应到达平衡点的距离) 对反应速度的影响。可简单说明如下:

设从固相分解产物到气相反应平衡产物之间, 经历如下途径: (图 2)

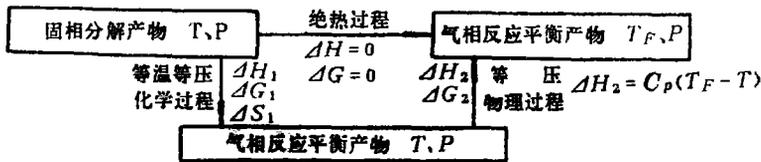


图 2

$$\text{因 } \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0, \therefore -\Delta H_1 = \Delta H_2 = C_p(T_F - T) \quad (1.3)$$

从(1.3)式可看出: ΔH_1 数值越大, $T_F - T$ 数值也越大。又因 ΔH_1 为负值, 说明化学反应释放的热量越多, 反应速度越快。再从 ΔG 看:

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2, \text{ 而 } \Delta G_1 = \Delta H_1 - T\Delta S_1, \Delta G_2 = -S\Delta T = -S(T_F - T)$$

$$\therefore \Delta G = \Delta H_1 - T\Delta S_1 - S(T_F - T) \quad (1.4)$$

式中 $\Delta H_1 < 0$, 固相分解产物的分子数小于气相平衡产物的分子数, 故 $\Delta S_1 > 0$, $T_F - T > 0$, 因此, 该反应的 $\Delta G < 0$, 说明能自发进行, 而且 $T_F - T$ 数值愈大, ΔG 愈负。所以, $T_F - T$ 也表明反应进行的潜在可能性的大小。由(1.2)式可知, 当 $T = T_F$ 时,

$\frac{dT}{dt} = 0$, 意味着反应达到平衡。

从以上讨论, 我们可更明确地了解(1.2)式的意义, 对于绝热体系中的放热反应, 可用能量释放的速度来表示反应速度, 宏观上表现为温度随时间上升的速度。

$$\left\{\exp\left[\frac{C_p(T_F - T)}{RT}\right]-1\right\}$$

实质上是按方程式所写的单位摩尔反应所释放的能量对反应速度的影响, 其前面各项则表示参加反应的各物质总量对反应速度的影响, 从而较完整地构成绝热体系中的化学反应速度表示式。

1.4 燃面附近的温度梯度计算

由图 1 可知: 燃面上分解出的气体在进行气相反应的同时以速度 u 向前运动, 因此

$$\frac{dT}{dt} = \frac{dT}{dx} \cdot \frac{dx}{dt} = \frac{dT}{dx} \cdot u \quad (1.5)$$

$$u = \frac{\dot{m}}{\rho'} = \frac{\gamma \cdot \rho}{\rho'} \quad (1.6)$$

\dot{m} 为AP的质量燃速, γ 为AP的线性燃速, ρ 为AP密度, ρ' 为气相密度。对于实际气体

$$P\tilde{V} = ZRT \quad \text{其中 } Z \text{ 为压缩因子} \quad (1.7)$$

$$\therefore d\tilde{H} = d\tilde{U} + d(P\tilde{V}), \text{ 即 } \tilde{C}_p dT = \tilde{C}_v dT + d(P\tilde{V})$$

$$\therefore (\tilde{C}_p - \tilde{C}_v) dT = d(P\tilde{V}) = ZRdT, \text{ 即 } \tilde{C}_p - \tilde{C}_v = ZR \quad (1.8)$$

$$\text{代入(1.7)得: } P = \frac{W}{\tilde{V}} (C_p - C_v) T = \rho' (C_p - C_v) \cdot T \cdot 10^3 \quad (1.9)$$

这里的 \tilde{C}_p 、 \tilde{C}_v 和 C_p 、 C_v 分别为气体的摩尔等压、等容热容及气体的等压、等容比热容。 C_p 、 C_v 随温度、压力的变化关系可查表或由实验求得。为简便起见,我们在实际计算中假定 $C_p - C_v = C_s$ 为常数。

$$\text{从(1.9)得 } \rho' = \frac{P \times 10^{-3}}{(C_p - C_v) \cdot T} = \frac{P \times 10^{-3}}{C_s \cdot T} \quad (1.10)$$

$$\text{将(1.10)代入(1.6), 得 } u = \frac{C_s \cdot T \cdot \gamma \cdot \rho}{P \times 10^3} \quad (1.11)$$

$$\text{从(1.5)式可得: } \frac{dT}{dx} = \frac{1}{u} \frac{dT}{dt}$$

将(1.11)及(1.2)代入上式, 并合并常数, 可得

$$\frac{dT}{dx} = B_2 \frac{\sqrt{T} \cdot n}{\gamma \cdot \rho \cdot C_s} \left(\frac{\rho}{R \cdot n \cdot T} \right)^{1+n} \Phi^\phi \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \left\{ \exp\left[\frac{C_p(T_f - T)}{RT}\right] - 1 \right\} \quad (1.12)$$

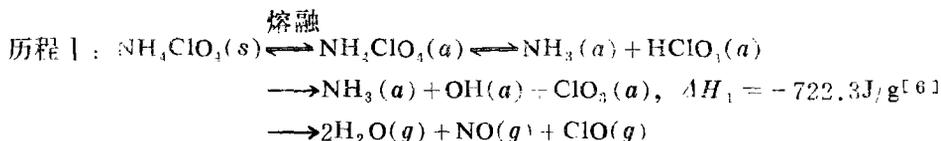
这样就求得了燃面处的温度梯度 $\left(\frac{dT}{dx}\right)_{T=\tau_s}$, 就可求出气相对燃面的热传量。

2. AP爆燃过程中凝聚相反应机理探讨

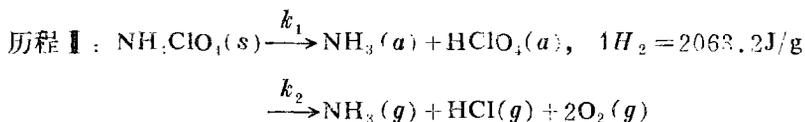
1970年, T.L.Boggs等人用高速摄影技术和电子显微镜仔细研究了AP的爆燃特性^[2]。他们发现, AP在较低压力下爆燃时, 晶体首先软化, 然后粘结成团, 高温时燃面出现液相, 在高压下则液相逐渐消失, 出现针状结构, 压力愈高, 针状结构愈多。爆燃速度, 压力指数受压力的影响也较大, 单个AP晶体(密度为1.95)的燃速与压力的关系如图3所示。Boggs等人在结论中说: “任何AP爆燃过程的理论模拟, 如果它是真实地反映了实际的爆燃过程, 就必须能够描述曲线所示的全部特征。”通过对AP爆燃时凝聚相反应特性的研究, 我们有可能得到这样一种理论模拟。

2.1 凝聚相反应在不同压力下的两种反应机理

图2说明:随着燃烧压力的升高,AP燃速经历了一个由上升到下降再上升的曲折过程,这意味着AP爆燃的凝聚相分解,燃面反应及气相反应历程可能随压力的变化而变化。从燃面能量平衡的角度可进一步设想:由于气相反馈给燃面的热量,一般随压力的增加而增加。因而,燃速随压力的升高而降低,应该说是凝聚相反应总放热量的减少速度大于气相反馈给燃面热量的增加速度的必然结果。那么,凝聚相反应放热量较大幅度减少的原因是什么?不少学者提出^[7],对于AP爆燃,低压下凝聚相反应占主导地位,高压下气相反应占主导地位。导致这种转移的关键又在那里?再考虑到低压下燃面呈熔融态而高压下燃面呈干燥的针状结构等事实,我们提出如下假设:不同压力下AP的凝聚相有着不同的分解历程,即低压下AP在熔融层中分解,其产物进一步发生作用的放热反应历程(I)和高压下固相AP直接分解并气化的吸热分解历程(II),可表示如下:



其中 s 、 a 、 g 分别表示固态、吸附态和气态。



我们认为 Boggs 等人的实验结果,正是这两种历程在不同压力条件下相互竞争的结果。可具体说明如下:在20至140大气压时,反应历程I占主导地位,此时燃面温度较低,AP首先发生熔融,并分解成 NH_3 和 HClO_4 ,产物在熔融层中进一步反应,这是一个放热过程。放出的热量一方面使处于吸附态的反应产物获得能量而气化,同时又促使附近区域作类似反应。因此,在这种条件下,固相分解所需热量主要由凝聚相放热反应提供。随着压力增高,熔融层逐渐变薄,凝聚相放热量逐渐减少,但气相热传导量增加较快,总的结果使燃面温度和燃速不断上升。自140至300大气压间,随着压力增高,凝聚相反应放热量愈来愈少,以至出现负值(见表2 Q_{BG} 栏),说明此时已发生了AP直接固相分解的吸热反应,但气相热传导的热量还不足以全面持续地维持此种吸热反应的进行,因此,燃面温度及燃速均不断下降直至最低点。当压力超过300大气压时,AP直接固相分解逐渐占主导地位。因为高压使气相放热反应速度很大,在燃面附近形成很高的温度梯度,使气相向燃面传导的热量多且快(见表2 Q_{ox} 栏),可以在瞬间补偿AP吸热分解所需能量,并使极不稳定的 HClO_4 一形成就立即分解成气态产物^[8], $\text{NH}_3(a)$ 也紧接着被气化。压力愈高,传至燃面的热量愈多,因此,燃面温度及燃速又随压力的增

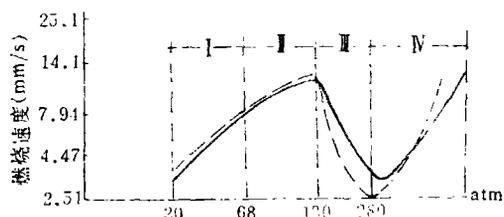


图3 过氯酸铵的爆燃速度
 {为T.L. Boggs实验结果
 { ——为理论计算结果

大而上升。由于此时已消失了AP的熔融层, AP几乎完全由固相直接分解进入气相, 因而气相反应在AP整个爆燃过程中占了主导地位。因这种反应是按温度梯度最大的纵向接受热传导而发生的, 燃面出现密而细的针状结构可能与此有关。

根据以上分析看图3, 可认为AP爆燃时的固相分解, I区以历程I占绝对优势, II区历程I仍占优势, 但历程II开始出现, III区是历程I到历程II的过渡阶段, IV区历程II占优势。

无论历程I或历程II, 其控制步骤均为 $\text{HO}-\text{ClO}_3 \rightarrow \text{OH} + \text{ClO}_3$, 这是一个独立的断键反应, 活化能近似于O-Cl的键能。因此, AP爆燃的固相分解活化能为:

$$E_{ox} = 204.82 \text{ KJ/mol}$$

4.2 凝聚相反应热的计算

如前所述, AP爆燃时, 不同压力下凝聚相反应的净放热量是不同的。但无论在何种条件下, 历程I所占面积分数 H_{Ba} 总只能是 $0 \leq H_{Ba} < 1$ 。因此, 我们可假设一个指数函数关系。

$$H_{Ba} = \exp\left(-B_3 \cdot \frac{P^\beta}{T_s}\right) \quad (2.1)$$

式中 B_3 、 β 均为经验常数。总的凝聚相反应热

$$Q_{Ba} = \Delta H_1 \cdot H_{Ba} + \Delta H_2 (1.0 - H_{Ba}) \quad (2.2)$$

3. AP爆燃的模拟计算

3.1 基本假设

- 1) AP爆燃近似于绝热体系, 不计热量损失;
- 2) 火焰是一维的;
- 3) 火焰对燃面的传热方式主要是热传导, 忽略辐射传热。

3.3 计算公式

- 1) 燃面上能量平衡方程

$$\gamma \cdot \rho \cdot C_s (T_s - T_0) = Q_{ox} + \gamma \cdot \rho \cdot Q_{Ba} \quad (3.1)$$

式中 Q_{ox} 为气相对燃面的热传导量

- 2) AP固相分解速度方程:

$$\gamma_{AP} = B_4 \exp\left(-\frac{E_{ox}}{R \cdot T_s}\right), \quad B_4 \text{ 为经验常数} \quad (3.2)$$

3.3 方程中各参数的计算

- 1) C_s AP的 $C_p = 0.576 + 1.7197 \times 10^{-3} T$ (J/g·K) [5]

从 T_0 到 T_s 间的平均热容为 C_s

$$C_s = \frac{1}{T_s - T_0} \int_{T_0}^{T_s} C_p dT = 0.576 + 8.5985 \times 10^{-4} (T_s + T_0) \quad (3.3)$$

$$2) \quad Q_{ox} = \lambda'_{\text{固}} \left(\frac{dT}{dx} \right)_{T=T_s} \quad (3.4)$$

式中 $\lambda'_{\text{固}}$ ($\text{J}/\text{K}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{s}$) 为燃面热传导系数。这里用燃面而不用气体的热传导系数, 一方面是假设气体的热传导系数为一常数, 另一方面因为不同的燃面结构有不同的热传导系数。针对本文情况, 就是 $\lambda'_{\text{固}}$ 随压力和燃面温度而变化。

$$\lambda'_{\text{固}} = \lambda_{\text{液}} H_{BG} + \lambda_{\text{固}}(1.0 - H_{BG})$$

$\lambda_{\text{液}}$ 、 $\lambda_{\text{固}}$ 分别为熔融态和晶态 AP 的热传导系数, H_{BG} 是熔融态燃面的面积分数。

$$3) \quad Q_{BG} = \Delta H_1 \cdot H_{BG} + \Delta H_2(1.0 - H_{BG})$$

$$4) \quad T_F(K) \quad \text{用最小自由能法求得} [4]。$$

3.4 模拟计算结果和讨论

1) 计算步骤: ①用最小自由能法求所设压力下的 T_F ; ②将 T_F 和其他参数代入方程 (3.1)(3.2), 在计算机上迭代求解, 可得 γ 和 T_s ; ③用分段线性回归法计算压力指数。

2) 一些常数取值, 大部分常数已在前面的理论分析中得到。另外几个经验常数是实验确定的, 现一并列出:

$$\Delta H_1 = -722.3 \quad (\text{J/g})$$

$$\Delta H_2 = 2063.2 \quad (\text{J/g})$$

$$E_{OX} = 204.8 \quad (\text{KJ/mol})$$

$$E = 91.9 \quad (\text{KJ/mol})$$

$$\lambda_{\text{液}} = 3.28 \times 10^{-3} \quad (\text{J}/\text{cm}^2 \cdot \text{s})$$

$$\lambda_{\text{固}} = 3.98 \times 10^{-4} \quad (\text{J}/\text{cm}^2 \cdot \text{s})$$

$$n = 1 + \Phi = 1 + 0.45 = 1.45$$

$$\rho = 1.95 \quad (\text{g}/\text{cm}^3)$$

$$B_2 = 0.14 \times 10^{13}$$

$$B_3 = 0.22 \times 10^{-7}$$

$$B_4 = 0.1 \times 10^{14}$$

$$\beta = 4.45$$

3) 不同压力下 (20~800 大气压) 的各参量及燃速计算结果见图 3 及表 2。从中可

表 2 几个参数值及燃速随压力的变化

$P(\text{atm})$	$T_F(K)$	H_{BG}	$Q_{OX}(J/S)$	$Q_{BG}(J/g)$	$T_s(K)$	$Rate(\text{cm}^2/s)$
20.0	1425.2456	1.0000	16.9469	722.8253	793.0696	0.3131
40.0	1430.7695	0.9996	62.3822	721.8722	807.9028	0.5542
60.0	1434.3467	0.9978	129.6609	716.3025	817.9307	0.8057
80.0	1437.1672	0.9922	221.1587	701.6217	824.4687	1.0234
100.0	1439.4246	0.9791	346.6000	666.0928	827.9326	1.1598
120.0	1441.1836	0.9536	520.5766	596.9233	828.6931	1.1919
140.0	1442.8149	0.9099	755.1266	478.1270	827.4121	1.1382
160.0	1444.2981	0.8424	1048.7911	294.5737	824.8362	1.0371
180.0	1445.5752	0.7476	1378.8477	37.0539	821.5120	0.9189
200.0	1446.8000	0.6268	1700.2015	-291.0139	817.7320	0.7999
220.0	1447.8596	0.4880	1953.3017	-668.2086	813.6104	0.6865
240.0	1448.7954	0.3456	2085.8629	-1055.0538	809.2102	0.5822
260.0	1449.7505	0.2175	2082.3345	-1403.1366	804.6919	0.4907
280.0	1450.6155	0.1185	1984.2223	-1672.0720	800.4763	0.4175
300.0	1451.4082	0.0544	1878.6445	-1846.1561	797.3369	0.3698
320.0	1452.1970	0.0205	1844.8733	-1938.2819	795.9998	0.3511
340.0	1452.9077	0.0062	1903.5924	-1977.2894	796.4282	0.3570
360.0	1453.5598	0.0014	2027.1325	-1990.1937	797.9004	0.3780
400.0	1454.8425	0.0000	2349.2323	-1994.0111	801.6208	0.4363
440.0	1456.0254	0.0000	2699.1294	-1994.0919	805.1880	0.5000
480.0	1457.0847	0.0000	3064.0026	-1994.0919	808.4731	0.5663
520.0	1458.0559	0.0000	3442.8701	-1994.0940	811.5173	0.6349
560.0	1458.9395	0.0000	3835.0264	-1994.0940	814.3545	0.7058
600.0	1459.9409	0.0000	4240.7886	-1994.0940	817.0164	0.7790
640.0	1460.5964	0.0000	4657.6522	-1994.0940	819.5144	0.8541
680.0	1461.3481	0.0000	5087.0189	-1994.0940	821.8770	0.9312
720.0	1462.0322	0.0000	5527.7707	-1994.0940	824.1152	1.0103
800.0	1463.3521	0.0000	6442.5655	-1994.0940	828.2720	1.1740

看出：模拟计算结果和实验结果在20~500大气压范围内符合得相当好。

4. 结 论

1) 本文用温度随时间的变化率来表示 AP 爆燃这种近似于绝热体系中的反应速度，并给出了数学表达式。

2) 根据 Boggs 等所做燃速随压力变化的实验结果，我们提出如下观点：AP 在低压和高压下的爆燃有不同机理。低压下，AP 首先熔融，分解，并进一步相互作用，所需热量主要由凝聚相放热反应提供；高压下，AP 直接发生固相分解并气化，所需热量几乎全由气相热传导提供。

3) 用以上观点进行数学处理，计算结果与 Boggs 等的实验结果符合较好，因而该模型可在10~800大气压范围内模拟 AP 爆燃过程。

参 考 文 献

- [1] 兵器部210研究所. 1977年固体推进剂燃烧机理研究会议资料选编, 1979, p.170—239
- [2] T.L.Boggs 等. AIAA, J.Vol.8, No.5, 1970, p.867—872
- [3] <无机化学>编写组. 无机化学(下册), 1978, p.63
- [4] 田德余. 化学推进剂能量学(下册), 1983
- [5] 叶大伦. 实用无机化合物热力学数据手册, 1982
- [6] AD 466956, 1965
- [7] 格拉兹阔娃. 爆炸物燃烧的催化作用, 1982

A Study on Strengthening of S147 Aluminum Alloy by Deformation Aging

Li Jie Sun Haiyang

Abstract

The microstructure and the properties of s147 aluminum alloy plate at each stage of deformation aging have been studied. The fracture aspects of the material have been analyzed and examined with a SEM. The microstructures and features of transition phase precipitates of s147 aluminum alloy after deformation aging have been analyzed and investigated with thin foil specimens by TEM. The results show that the optimum deformation aging can greatly increase the strength, plasticity and toughness of s147 aluminum alloy, and improve the feature and process of transition phase precipitates.

Key words Aluminum alloy, Deformation aging

Modeling Investigation of Self Deflagration of Ammonium Perchlorate

Zhao Yin Tian Deyu Jiang Yu

Abstract

A physiochemical model of the self-deflagration of pure single crystal of ammonium perchlorate (AP) has been developed in this paper. The values of the self-deflagrating rate, pressure exponent and burning surface temperature at the pressures between 10 and 800 atm are calculated. The results are in good agreement with the experimental data made by Boggs.^[2]

The calculations are based upon the assumptions that the decomposition of crystal AP follows two competitive processes. At low pressures, AP melts at first, decomposes and then the products react each other in the condensed phase accompanying with the generation of heat. The exothermic reaction in the condensed phase is the main heat source of AP deflagration at low pressures. And at the high pressures, the heat transferred from the gas phase to the burning surface increases rapidly, forming the direct decomposition and vaporization of crystal AP. The regularity of burning rate changing with the

pressure obtained by Boggs' experiments can be clearly illustrated from these assumptions and calculations.

This paper also uses a kind of new chemical reaction rate expression $\frac{dT}{dt}$ (T is "temperature") to describe the AP deflagration and presents the calculation method. This new expression facilitates the calculation of gas phase temperature gradient and makes the theoretical modeling succeed.

Key words: Solid propellants, Combustion

Study of the aging of HTPB Propellants(IV): The Effects of Ammonium Perchlorate(AP) Particle Size on the Aging Behaviour of HTPB Propellants

Ho Nanchang Lu Guohua, Song Ginliu

Abstracts

In this paper, the effects of the oxidizer particle size on the aging behaviour of HTPB propellants have been studied. The experiments are done in air at 90°C. The aging behaviour is estimated by means of the changes in mechanical properties, hardness, weight loss and changes in burning rate of HTPB propellants. Also, the DSC is referred to. The results of these experiments show that, in HTPB propellants, the reduction of the oxidizer particle size facilitates the increase of the aging behaviour of HTPB propellants. The DSC of the oxidizer particle size has further confirmed the conclusion.

Key words: Properties of propellant, Aging, Hydroxy terminated polybutadiene propellant