

含铝固体推进剂多相燃烧产物物理化学特性参数 研究综述^{*}

董和磊^{1,2}, 刘 涛^{1,2}, 敖 文³, 吕 翔³, 项志强^{1,2},
谭秋林^{1,2}, 熊继军^{1,2}

- (1. 中北大学 省部共建动态测试技术国家重点实验室, 山西 太原 030051;
2. 中北大学 电子测试技术重点实验室, 山西 太原 030051;
3. 西北工业大学 航天学院, 陕西 西安 710072)

摘 要: 含铝固体推进剂在燃烧过程中会产生大量铝的氧化物和亚氧化物, 了解燃烧产物的物理化学特性对发动机内的燃烧、流动等多物理过程的精细化研究及解决燃烧过程中的安全问题意义重大。本文针对铝和三氧化二铝的物理特性参数, 铝和氧气、二氧化碳与水蒸汽的化学反应参数, AlO, Al₂O₂, Al₂O, AlO₂等铝的亚氧化物的比热容、生成焓, 以及AlO同氧化性组分发生反应的反应热、活化能和指前因子等参数, 综述国内外在不同温度下的实验测试和理论计算方法及结果, 对发动机内多相燃烧产物的物理化学特性进行了综合研究。

关键词: 固体火箭发动机; 固体推进剂; 多相燃烧产物; 物理化学特性参数; 综述

中图分类号: V435 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4055 (2023) 10-2206011-14

DOI: 10.13675/j.cnki. tjjs. 2206011

Review of Physico-Chemical Parameters of Multiphase Combustion Products of Aluminized Solid Propellant

DONG He-lei^{1,2}, LIU Tao^{1,2}, AO Wen³, LYU Xiang³, XIANG Zhi-qiang^{1,2}, TAN Qiu-lin^{1,2}, XIONG Ji-jun^{1,2}

- (1. State Key Laboratory of Dynamic Measurement Technology, North University of China, Taiyuan 030051, China;
2. Key Laboratory for Electronic Measurement Technology, North University of China, Taiyuan 030051, China;
3. School of Astronautics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Aluminum containing solid propellant will produce a large number of aluminum oxides and protoxides in the combustion process. Understanding the physical and chemical characteristics of combustion products is of great significance to the fine research of combustion, flow and multi physical processes in the motor and to solving the safety problems in the combustion process. In this paper, the physical parameters of aluminum and alumina, chemical reaction parameters of aluminum and oxygen, carbon dioxide and water vapor, specific heat capacity and enthalpy of formation of protoxide of aluminium such as AlO, Al₂O₂, Al₂O, AlO₂, and reaction heat, activation energy and pre-exponential factor of AlO reacting with oxidizing components were investigated.

^{*} 收稿日期: 2022-06-06; 修订日期: 2023-02-25。

基金项目: 山西省留学人员科技活动择优资助项目(20210011); 国家自然科学基金面上项目 (52175525); 国家自然科学基金金创新研究群体项目(51821003)

作者简介: 董和磊, 博士, 副教授, 研究领域为极端环境下特种传感与测试技术。

通讯作者: 熊继军, 博士, 教授, 研究领域为极端环境下动态测试技术。E-mail: xiongijun@nuc.edu.cn

引用格式: 董和磊, 刘 涛, 敖 文, 等. 含铝固体推进剂多相燃烧产物物理化学特性参数研究综述[J]. 推进技术, 2023, 44(10): 2206011. (DONG He-lei, LIU Tao, AO Wen, et al. Review of Physico-Chemical Parameters of Multiphase Combustion Products of Aluminized Solid Propellant[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2023, 44(10): 2206011.)

The experimental test and theoretical calculation methods and results at different temperatures at home and abroad are reviewed. The physical and chemical characteristics of multi-phase combustion products in the motor are comprehensively studied.

Key words: Solid rocket motor; Solid propellant; Multi-phase combustion products; Physico-chemical parameters; Review

1 引言

现代固体推进剂中添加金属燃烧剂可以有效提升推进剂的比冲。铝粉因其高热值的特点,常被用作能量材料的添加剂,广泛应用在推进剂和火炸药之中。AP/Al/HTPB复合固体推进剂是最典型的三组元复合固体推进剂。固体推进剂的燃烧过程不仅受自身各组分之比、是否使用催化剂以及固体推进剂颗粒大小等因素的影响,还会受点火时的温度和压力等外界环境因素的影响^[1-3]。对于含铝复合推进剂,发动机工作过程中将产生大量的 Al_2O_3 凝相颗粒,颗粒中会包裹有少量未完全燃烧的铝^[4]。复合推进剂的燃烧温度最高为3800K,已经超过了Al和 Al_2O_3 的沸点,所以在燃烧过程中铝粉会经历熔融液化、蒸发,并且会和氧化组分以及反应产物进一步发生化学反应,而 Al_2O_3 在生成后也会经历熔融液化、蒸发等过程^[5]。

含铝固体复合推进剂一般会有较多的碱金属杂质,例如锂、铍、硼、镁等,火箭在飞行过程中,发动机管道的高温燃气内会夹杂铝和碱金属杂质受热电离产生的金属离子,严重干扰测控信号产生,从而影响发射场对火箭的遥测,而且随着 Al_2O_3 含量增加,干扰作用增加^[6]。除此以外,铝颗粒在推进剂燃面会发生团聚现象,团聚会形成比原始颗粒更大的大尺寸颗粒,这将加剧发动机内的熔渣沉积,影响发动机的工作安全性和稳定性,同时铝及氧化铝的颗粒尺寸和粒度分布会影响固体火箭发动机的比冲^[7]。综上所述,针对发动机内燃烧过程和多相燃烧产物开展物理化学特性研究是现代固体火箭技术研究的重点方向。

针对液态Al和 Al_2O_3 的密度、黏度、表面张力、导热系数及定压比热容等物性参数,夏盛勇等^[8]进行了详细的研究,但未涉及两种物质固态和气态的物理特性参数研究。由于这些参数受温度的影响变化比较大,所以研究这些物性参数随温度的变化趋势,可以深入了解发动机内的燃烧、流动等多物理过程,帮助解决燃烧过程中的安全问题,完善现有推进剂燃烧产物数据,以此来研发新的固体推进剂和新型高

比冲固体火箭发动机。此外,燃烧是剧烈的化学反应,且反应过程中会同时存在固液气相的反应产物,因此对多相燃烧产物的化学特性参数测量研究也是极为必要。

本文总结了Al和 Al_2O_3 的相变温度及相变焓、以及两者在不同温度条件下的密度、定压比热容、饱和蒸汽压、弹性模量等物理特性参数;总结了铝的4种亚氧化物在不同温度和气压条件下的比热容和生成焓;研究了Al和AlO的化学性质,并列举了两种物质在特定温度区间内可能发生的化学反应,对这些化学反应的化学反应速率常数、活化能、指前因子和反应热进行了研究和计算。对于上述参数,综述国内外实验测试和理论计算方法,对其进行比较和分析,提出适用于固体发动机环境条件下的Al和 Al_2O_3 物理特性参数计算方法,以及不同温度下铝同氧化组分反应的化学特性参数计算方法。

2 铝物理特性参数

在常温常压下,铝是一种银白色有光泽的金属,密度为 $2.699\text{g}/\text{cm}^3$,具有良好的延展性和导电性,相对分子质量为26.9815,在工业上被称为万能金属^[9]。气相铝的研究较为困难,文献记录较少,所以本文主要针对固液相铝的物理特性参数进行分析研究。

2.1 相变温度及相变焓

相变温度是指物质在不同相之间转变时的临界温度,通常所说的熔点和沸点就是物质从固相变为液相和从液相变为气相的相变温度。三相点温度在热力学里是指可使一种物质固、液、气三相共存的温度。文中给出的熔沸点数据均为常压下的数据。

1969年,Honig^[10]研究得到铝的熔点为933.45K,沸点为2793K,三相点温度为933.25K。1984年,Hatch^[11]研究得到铝的熔点为933K,沸点为2767K。1985年,邱竹贤^[12]通过计算得到高纯铝(纯度为99.996%)熔点的精确测定值为933.4K,熔化热在933K时为 $10.71\pm 0.21\text{kJ}/\text{mol}$ (或 $396\text{J}/\text{g}$),由此可以算出熔化熵为 $11.5\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ 。同时计算得到了铝的沸点、蒸发热及蒸发熵的精确数值,其沸点为2467℃(即2740K),蒸发热为 $306\text{kJ}/\text{mol}$ (或 $113\text{J}/\text{g}$),蒸发熵

为 112J/(mol·K)。

综合上述研究结果,目前公认的铝的熔点为 660℃,即 933K,较精确的值为 933.4K;沸点为 2467℃,即 2740K。

2.2 密 度

1985 年,邱竹贤^[12]对铝在 0~2000K 的密度进行了研究,得到了在该温度范围内密度随温度升高而减小的变化趋势,虽未得到固态铝密度随温度变化的关系式,但得到了固态铝密度随温度变化的大致趋势曲线,同时还计算得到了铝(纯度为 99.75%)在熔点之上的密度关系式,未给出不确定度。

$$\rho = 2382 - 0.273(T - 659) \quad (1)$$

1983 年,Gathers^[13]利用等压膨胀装置,在 0.3GPa 高压条件下得到了铝的比体积与温度的变化关系式。1993 年,Blairs 等^[14]将其关系式经过变换,计算得到了液态铝密度与温度的关系式(不确定度为±5%)。

$$\begin{aligned} \rho &= 2606 - 0.21T \\ 933\text{K} \leq T \leq 4000\text{K}, 0.3\text{GPa} \end{aligned} \quad (2)$$

式中 ρ 为密度(kg/m³), T 为温度(K)。

2006 年,Assael 等^[15]总结分析了之前研究液态铝密度的实验方法和结果数据,得到液态铝密度的计算关系式(不确定度为±0.7%)。

$$\begin{aligned} \rho &= 2377.23 - 0.311(T - 933.47) \\ 933\text{K} \leq T \leq 1190\text{K} \end{aligned} \quad (3)$$

根据上述三种密度关系式,铝在不同温度下的密度值如图 1 所示。使用外插法对数据进行分析,从图中可以明显看出,邱竹贤给出了固态铝随温度变化的曲线,且铝到达熔点之后密度发生了突变,明显减小。在铝的熔点之上,由 Gathers 公式得到的密度值明显大于其他两种计算结果,但斜率明显更小,原因可能是测量结果是在 0.3GPa 的高压条件下得到的。邱竹贤给出的密度值略大于 Assael 的测量结果,原因可能是 99.75% 的原铝中含有氧化铝等其他物质,使得铝的密度会有所增大。

在三个关系式中,铝的密度随温度变化的趋势相同,都是随着温度的升高而逐渐减小,其中 Gathers 的研究所处的压力环境远大于发动机内部压力,邱竹贤的研究结果未给出不确定度,Assael 通过总结分析之前的数据得到的结果不确定度最小。综合分析可以得到,在固体火箭发动机内铝液滴的密度计算关系采用 Assael 的结果,即式(3)较为合适^[15]。

2.3 定压比热容

在固体火箭发动机工作时,固体推进剂被点燃

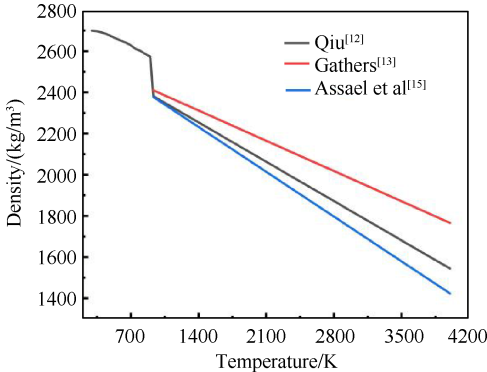


Fig. 1 Density of aluminum versus temperature

后瞬间产生高温高压的燃气,燃气充满喷管且一直向外喷射。因此,可以认为在固体推进剂点燃后,发动机的工作环境是一个高压且恒压的环境,本文中提到的比热容和热容量均是在恒压条件下,即定压,且热容量 C_p 计算公式所涉及的 t 均为 $T(\text{K})/1000$ 。

定压比热容 c_p (J/(kg·K)) 与定压热容量 C_p (J/(mol·K)) 的关系是

$$c_p = C_p \times (n/M) \quad (4)$$

式中 n 为物质的量, M 为物质的相对分子质量。

1998 年,Chase^[16]通过汇总之前的研究数据得到了不同状态铝的热容量计算公式,但未给出不确定度,其中,固态铝的热容量可以通过式(5)得到,液态铝的热容量可以通过式(6)得到,气态铝的热容量可以通过式(7)得到。

$$\begin{aligned} C_p &= 28.0892 - 5.414849t + 8.560423t^2 + \\ &\quad 3.42737t^3 - 0.277375/t^2 \\ 298\text{K} \leq T < 933\text{K} \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} C_p &= 31.75104 + 3.935826 \times 10^{-8}t - 1.786515 \times \\ &\quad 10^{-8}t^2 + 2.694171 \times 10^{-9}t^3 + 5.480037 \times 10^{-9}/t^2 \\ 933\text{K} \leq T < 2790\text{K} \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} C_p &= 20.37692 + 0.660817t - 0.313631t^2 + \\ &\quad 0.045106t^3 + 0.078173/t^2 \\ 2790\text{K} \leq T \leq 6000\text{K} \end{aligned} \quad (7)$$

经使用 Chase 得到的公式计算,液态铝的比热容几乎是一个定值,为 1176.77J/(kg·K),这与 Hatch 认为当温度介于熔点到沸点之间时,液态铝的比热容基本维持为一个恒定值 1176.8J/(kg·K) 的结论相一致^[11]。

2005 年,Forsblom 等^[17]运用分子动力学模拟方法,研究发现液态铝的定压比热容随温度的升高略微有所增大,但变化很小,基本维持恒定。

2013 年 Houim 等^[18]在对固体发动机内铝液滴的蒸发燃烧过程进行数值研究时,采用了恒定定压比热容为 1177J/(kg·K),铝的定压比热容随温度变化关

系如图2所示。由图2可见,Houim,Chase和Hatch得到的结果基本一致。根据图2所示,Chase的计算公式适用的温度区间范围更大,对其结果进行分析发现,铝在达到熔点之前,即固态铝的比热容是随温度的升高而显著增大的;在铝到达沸点后,即气态铝的比热容是随温度的升高而细微增大的。温度在铝的熔点附近时,比热容有一个小幅度的减小;温度在铝的沸点附近时,比热容出现了一个跃变,突然变小,这种情况出现可能是因为在发生相变时,铝的密度减小,分子间间隔突然变大而导致的。经比较分析,可以认为液态铝的比热容基本维持为一个恒定值1176.8J/(kg·K)。对于固态和气态铝的比热容,Chase的结果是参考之前的大量研究数据所得,可以采用其计算公式进行计算。

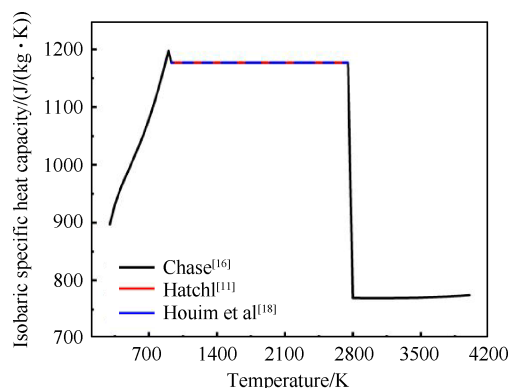


Fig. 2 Isobaric specific heat capacity of aluminum versus temperature

2.4 饱和蒸汽压

1947年,Stull^[19]在总结大量化学文献中的蒸汽压力数据的基础上,得到在1555~2327K铝的饱和蒸汽压公式,未给出不确定度,即

$$\lg(p) = 4.73623 - \frac{13204.109}{T - 24.306} \quad (8)$$

式中 p 为饱和蒸汽压(MPa)。

由图3可知,在1555~2327K,饱和蒸汽压先随温度的升高而缓慢增大,后随温度的升高而显著增大。

3 铝化学特性参数

火箭发动机正常工作,要求其固体推进剂中的氧化剂具有很高的有效氧含量,氧化剂分子中全部可燃元素的化合价得到满足后,余下氧的质量与氧化剂分子量之比称为有效氧含量。可燃元素通常包括C,H和金属元素,其被完全氧化后分别生成 CO_2 , H_2O 和金属氧化物^[20]。在发动机的工作环境中,固体推进剂中的铝主要会与氧气、二氧化碳以及水蒸

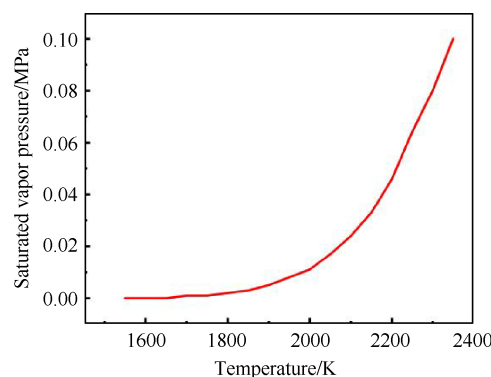


Fig. 3 Saturated vapor pressure of aluminum versus temperature

汽等发生化学反应,了解这些化学反应的活化能、指前因子和反应热对火箭发动机的研发具有重要价值。

3.1 铝和氧气反应

铝和氧气反应除了会生成 Al_2O_3 之外,还会反应产生 AlO 和氧原子,反应式如下: $\text{Al} + \text{O}_2 \rightarrow \text{AlO} + \text{O}$ 。1974年,Fontijn等^[21]通过利用高温下通有Ar气氛的管式快流反应堆对 $\text{Al} + \text{O}_2 \rightarrow \text{AlO} + \text{O}$ 反应进行测量实验,在1000~1700K,133~6666Pa的压力条件下,直接测量得到该反应化学反应速率常数为 $3.01 \times 10^{-11} (\pm 1.99 \times 10^{-11}) \text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,由此可以得到该反应的指前因子为 $3.01 \times 10^{-11} \text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,但未给出活化能。1975年,Fontijn等^[22]进一步在Ar氛围下的航空化学高温快流反应堆中,在1000~1700K,133~6666Pa的压力条件下,研究了铝氧化动力学。通过原子吸收法和荧光法测量铝元素的去向,得到在整个压力范围内,均相气相反应为 $\text{Al} + \text{O}_2 \rightarrow \text{AlO} + \text{O}$,并计算得到该反应的化学反应速率常数为 $3.01 \times 10^{-11} (\pm 1.99 \times 10^{-11}) \text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

1977年,Fontijn等^[23]使用高温快流反应器(HTF-FR)测量铝和氧气在300~1400K,86.66Pa的Ar压力条件下的反应,发现存在两个反应: $\text{Al} + \text{O}_2 \rightarrow \text{AlO} + \text{O}$ 和 $\text{Al} + \text{O}_2 \rightarrow \text{AlO}_2 + \text{O}$ 。计算得到两个反应的化学反应速率常数分别为 $3.4 \times 10^{-11} (\pm 2.2 \times 10^{-11}) \text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $4.8 \times 10^{-13} (\pm 3.1 \times 10^{-13}) \text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,此外还发现在如此大的温度范围内,化学反应速率系数明显不存在正温度依赖性。

1983年,Cohen等^[24]通过一种新的化学动力学数据汇编和评价程序,给出 $\text{Al} + \text{O}_2 \rightarrow \text{AlO} + \text{O}$ 反应在300~2000K内的化学反应速率常数为 $3.32 \times 10^{-11} \text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,不确定度为 $\pm 2\%$ 。该反应在上述条件下的指前因子为 $3.32 \times 10^{-11} \text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

1992年, Garland^[25]在高温反应器中, 利用激光泵和探针技术获得该反应的基本反应速率常数, 在298~1100K, 1333~13300Pa压力条件下, 化学反应速率常数为 $1.27 \times 10^{-10} (\pm 1.15 \times 10^{-11}) e^{(707 \pm 375)/(RT)} \text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。该反应在上述条件下的活化能为-0.707J/mol, 指前因子为 $1.27 \times 10^{-10} \text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。1992年, Nancy等^[26]通过观察Al的消失和AlO的出现, 测量了Al和O₂反应速率常数的温度和压力依赖性。研究发现, 室温下Ar的总压在1333~13333Pa, 没有观察到压力依赖性。在298~1080K, 7999~13300Pa的压力条件下, 与测量数据拟合得到 $1.3 \times 10^{-10} (\pm 1.05 \times 10^{-11}) e^{(665 \pm 333)/(RT)} \text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。由此可得该反应在上述条件下的活化能为-665J/mol, 指前因子为 $1.3 \times 10^{-10} \text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

1997年, Picard等^[27]首先进行了在低温及超低温下铝与氧气的动力学研究。在均匀超声速回流反应动力学装置中, 使用脉冲激光光解仪诱导荧光技术测量了23~295K在 $2.03 \times 10^5 \text{Pa}$ 的He压力条件下的速率常数, 研究发现速率常数随着温度的降低而单调增加: $1.74 \times 10^{-10} (\pm 1.05 \times 10^{-11}) (T/298\text{K})^{(-0.25 \pm 0.02)} e^{(58.20 \pm 23.86)/(RT)} \text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。还使用基于绝热捕捉的理论方法计算了Al与O₂反应的速率常数作为温度的函数近似法, 计算结果与实验结果一致, 并且能够通过反应物的开壳性质解释所观察到的温度依赖性。由此可得该反应在上述条件下的活化能为-60J/mol, 指前因子为 $1.74 \times 10^{-10} \text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

2017年, Martin等^[28]在激光烧蚀快流管装置上, 通过监测原子铝共振吸收和AlO激光诱导荧光(LIF), 测量了Al和O₂反应的速率系数, 得到在298K的温度下, 107Pa的压力条件下, 化学反应速率常数为 $1.68 \times 10^{-10} (\pm 2.4 \times 10^{-11}) \text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 由此可得该反应在上述条件下的指前因子为 $1.68 \times 10^{-10} \text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

3.2 铝和二氧化碳反应

在固体推进剂燃烧过程中会产生大量二氧化碳, 所以了解铝和二氧化碳反应的反应参数也极为重要。铝和二氧化碳的主要反应为: $\text{Al} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{AlO} + \text{CO}$ 。

1977年, Fontijn等^[29]在高温快流反应器中测量Al和CO₂的反应速率系数及其精确度, 得到在310K, 490K, 750K, 1500K和1880K时的反应速率系数分别为 $(1.5 \pm 0.6) \times 10^{13}$, $(6.9 \pm 2.7) \times 10^{13}$, $(1.6 \pm 0.7) \times 10^{12}$, $(9.0 \pm 3.8) \times 10^{12}$ 和 $(3.8 \pm 1.5) \times 10^{11}$, 单位均为 $\text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。在考虑了影响测量精度的因素后, 最后发现只有在310~750K和1500~1880K内的数据拟合后

服从Arrhenius公式。经推导后, 得到在310~750K内, 在400~4000Pa的Ar压力条件下, 化学反应速率常数为 $9.78 \times 10^{-12} e^{(-10892 \pm 5438)/(RT)} \text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 由此可得该反应在上述条件下的活化能为10892J/mol, 指前因子为 $9.78 \times 10^{-10} \text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。在1500~1880K, 400~4266Pa的Ar压力条件下, 化学反应速率常数为 $1.12 \times 10^{-8} e^{-88965/(RT)} \text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 由此可得该反应在上述条件下的活化能为88965J/mol, 指前因子为 $1.12 \times 10^{-8} \text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

1992年, Garland^[25]在高温反应器中, 利用激光泵和探针技术获得该反应的基本反应速率常数, 在298K温度下, 1400Pa的Ar压力条件下, 化学反应速率常数为 $1.15 \times 10^{-12} (\pm 1.15 \times 10^{-13}) \text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 由此可得该反应在上述条件下的指前因子为 $1.15 \times 10^{-12} \text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。在750~1200K, 2666~40kPa的Ar压力条件下, 化学反应速率常数为 $2.91 \times 10^{-10} (\pm 6.97 \times 10^{-11}) e^{(-26.77 \pm 1.60)/(RT)} \text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 由此可得该反应在上述条件下的活化能为26770J/mol, 指前因子为 $2.91 \times 10^{-12} \text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

同年, Garland等^[30]在高温反应器中测量了133~79800Pa总压和298~1215K温度下, Al和CO₂反应速率常数的压力和温度依赖性。Al(CH₃)₃经248nm光解生成Al原子并与CO₂进行反应, 采用激光诱导荧光进行探测。低于700K时, 速率常数表现出强烈的压力依赖性, 这表明反应是通过络合物形成机制进行的, 络合物分解为产物AlO和CO。高于700K时, 观察到的速率常数与压力无关, 表明直接提取通道占主导地位。实验得到在298~483K, 1.333~80kPa的Ar压力条件下, 化学反应速率常数为 $5.6 \times 10^{-12} (\pm 1.3 \times 10^{-12}) e^{(-2.00 \pm 0.66)/(RT)} \text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 由此可得该反应在上述条件下的活化能为2000J/mol, 指前因子为 $5.6 \times 10^{-12} \text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

2017年, Honma等^[31]采用交叉束技术研究了气相铝原子与二氧化碳分子在两种碰撞能量(27.9kJ/mol和52.8kJ/mol)下的氧化反应, 并利用AlO的D²Σ⁺-X²Σ⁺跃迁进行了共振增强多光子电离。结果表明, 该反应是通过一种短寿命的中间产物进行的, 未给出反应的化学反应速率常数、活化能和指前因子。

3.3 铝和水蒸汽反应

在固体推进剂燃烧过程中会产生大量水蒸汽, 而铝和水蒸汽的反应比较多样。

1993年, McClean等^[32]在298~1174K内研究了Al和H₂O反应的温度依赖性。铝原子由Al(C₂H₅)₃的光

解产生,并通过激光诱导荧光进行检测。实验发现,室温下速率常数与总压(Ar缓冲气体)在133~14630Pa的压力无关,该结果可解释为两个具有不同Arrhenius参数的复分解反应,一个生成AlO,另一个生成AlOH。最后得到在298~1174K内,2793Pa的压力条件下,该反应的化学反应速率常数为 $7.66 \times 10^{-14} (T/298K)^{3.59} e^{4365/(RT)} \text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,由此可得该反应在上述条件下的活化能为-4365J/mol,指前因子为 $7.66 \times 10^{-14} \text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

2011年,Sharipov等^[33]使用B3LYP,CBS-QB3和G3等量子化学方法,在200~4000K内为对基态铝原子与水蒸汽分子的反应能量学进行计算研究。势能面分析表明, $\text{Al} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{AlO} + \text{H}_2$ 反应必须视为一个复杂的过程,其包括两个步骤: $\text{Al} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{AlOH} + \text{H}$ 和 $\text{AlOH} + \text{H} \rightarrow \text{AlO} + \text{H}_2$ 。理论分析表明,Al和 H_2O 生成产物的反应速率常数和 $\text{Al} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{AlOH} + \text{H}$ 的反应路径有关。在200~4000K条件下的化学反应速率常数为 $4.82 \times 10^{-14} (T/298K)^{0.82} e^{-65219/(RT)} \text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,由此可得该反应在上述条件下的活化能为65219J/mol,指前因子为 $4.82 \times 10^{-14} \text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

3.4 铝的反应热

反应热的计算方法有很多,大致可分为以下几类:(1)由反应物和生成物的总能量计算反应热,反应热等于生成物的总能量减去反应物的总能量;(2)利用键能计算反应热,反应热等于反应物的键能总和与生成物键能总和之差;(3)根据反应物和生成物的生成焓来计算,对于一定温度,标准压力下的反应,它的反应热等于所有参与反应的物质在该状态下的生成焓与该物质在化学方程式中的化学计量系数的乘积的代数和,可以利用盖斯定律和生成焓的定义加以证明,本文采用第三种方法进行反应热的计算,即讨论的都是等压情况下的反应。生成焓 H° 计算公式中的 t 均为 $T(K)/1000$ 。

固态铝的标准摩尔生成焓为 $0 \text{kJ/mol}^{[16]}$ 。标准摩尔生成焓就是在标准条件(298.15K, 10^5Pa)的生成焓。

$$H_{\text{Al}}^0 = 28.08920t - 5.414849t^2/2 + 8.560423t^3/3 + 3.427370t^4/4 + 0.277375t - 9.147187 \quad (9)$$

$$298\text{K} \leq T \leq 933\text{K}$$

铝在标准条件下的液体生成焓为 $10.56 \text{kJ/mol}^{[16]}$ 。

$$H_{\text{Al}}^0 = 31.75104t + 3.935826 \times 10^{-8}t^2/2 - 1.786515 \times 10^{-8}t^3/3 + 2.694171 \times 10^{-9}t^4/4 - 5.480037 \times 10^{-9}/t - 0.945684$$

$$933.45\text{K} \leq T < 2790.812\text{K}$$

(10)

铝在标准条件下的气体生成焓为 $329.70 \text{kJ/mol}^{[16]}$ 。

$$H_{\text{Al}}^0 = 20.37692t + 0.660817t^2/2 - 0.313631t^3/3 + 0.045106t^4/4 - 0.078173/t + 323.8575$$

$$2790.812\text{K} \leq T \leq 6000\text{K} \quad (11)$$

氧气的标准摩尔生成焓为 $0 \text{kJ/mol}^{[16]}$ 。

$$H_{\text{O}_2}^0 = 31.32234t - 20.23531t^2/2 + 57.86644t^3/3 - 36.50624t^4/4 + 0.007374t - 8.903471$$

$$100\text{K} \leq T < 700\text{K} \quad (12)$$

$$H_{\text{O}_2}^0 = 30.03235t + 8.772972t^2/2 - 3.988133t^3/3 + 0.788313t^4/4 + 0.741599/t - 11.32468$$

$$700\text{K} \leq T < 2000\text{K} \quad (13)$$

$$H_{\text{O}_2}^0 = 20.91111t + 10.72071t^2/2 - 2.020498t^3/3 + 0.146449t^4/4 - 9.245722/t + 5.337651$$

$$2000\text{K} \leq T \leq 6000\text{K} \quad (14)$$

氧化铝的标准摩尔生成焓为 $66.94 \text{kJ/mol}^{[16]}$ 。

$$H_{\text{AlO}}^0 = 35.53572t - 3.947982t^2/2 + 7.684670t^3/3 - 1.626841t^4/4 + 0.371449/t + 55.19826$$

$$298\text{K} \leq T < 2000\text{K} \quad (15)$$

$$H_{\text{AlO}}^0 = 74.71327t - 9.426846t^2/2 + 0.739790t^3/3 + 0.011019t^4/4 + 55.39407/t - 27.74339$$

$$2000\text{K} \leq T \leq 6000\text{K} \quad (16)$$

氧原子的标准摩尔生成焓为 $249.18 \pm 0.10 \text{kJ/mol}^{[34]}$ 。

二氧化碳的标准摩尔生成焓为 $-393.52 \text{kJ/mol}^{[16]}$ 。

$$H_{\text{CO}_2}^0 = 24.99735t + 55.18696t^2/2 - 33.69137t^3/3 + 7.948387t^4/4 + 0.136638t - 403.6075$$

$$298\text{K} \leq T < 1200\text{K} \quad (17)$$

$$H_{\text{CO}_2}^0 = 58.16639t + 2.720074t^2/2 - 0.492289t^3/3 + 0.038844t^4/4 + 6.447293/t - 425.9186$$

$$1200\text{K} \leq T \leq 6000\text{K} \quad (18)$$

一氧化碳的标准摩尔生成焓为 $-110.53 \text{kJ/mol}^{[16]}$ 。

$$H_{\text{CO}}^0 = 25.56759t + 6.096130t^2/2 + 4.054656t^3/3 - 2.671301t^4/4 - 0.131021/t - 118.0089$$

$$298\text{K} \leq T < 1300\text{K} \quad (19)$$

$$H_{\text{CO}}^0 = 35.15070t + 1.300095t^2/2 - 0.205921t^3/3 + 0.013550t^4/4 + 3.282780/t - 127.8375$$

$$1300\text{K} \leq T \leq 6000\text{K} \quad (20)$$

水蒸汽的标准摩尔生成焓为 $-241.83 \text{kJ/mol}^{[16]}$ 。

$$H_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 30.09200t + 6.832514t^2/2 + 6.793435t^3/3 - 2.534480t^4/4 - 0.082139/t - 250.8810$$

$$500\text{K} \leq T < 1700\text{K} \quad (21)$$

$$H_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 41.96426t + 8.622053t^2/2 - 1.499780t^3/3 + 0.098119t^4/4 + 11.15764/t - 272.1797$$

$$1700\text{K} \leq T \leq 6000\text{K} \quad (22)$$

氢气的标准摩尔生成焓为 $0 \text{kJ/mol}^{[16]}$ 。

$$H_{\text{H}_2}^0 = 33.066178t - 11.363417t^2/2 + 11.432816t^3/3 - 2.772874t^4/4 + 0.158558/t - 9.98079$$
$$298\text{K} \leq T < 1000\text{K}$$

(23)

$$H_{\text{H}_2}^0 = 18.563083t + 12.257357t^2/2 - 2.859786t^3/3 + 0.268238t^4/4 - 1.977990/t - 1.147438$$
$$1000\text{K} \leq T < 2500\text{K}$$

(24)

$$H_{\text{H}_2}^0 = 43.413560t - 4.293079t^2/2 + 1.272428t^3/3 - 0.096876t^4/4 + 20.533862/t - 38.515158$$
$$2500\text{K} \leq T \leq 6000\text{K}$$

(25)

Al 的生成焓随温度变化关系如图 4 所示,根据标准生成焓计算反应热公式得到数据如图 5 所示,Al 和二氧化碳、氧气、水蒸汽的化学反应的反应热随着温度的升高而逐渐减小,在 Al 的熔点附近有小幅度的跳变,在沸点出现了很大的跳变,与 Al 的生成焓的跳变温度一致,分析原因可能是在这三个反应中除了 Al 以外其他物质的熔沸点都很低,其他物质的生成焓随温度的变化幅度较小,所以在反应中 Al 的生成焓变化占主导地位。

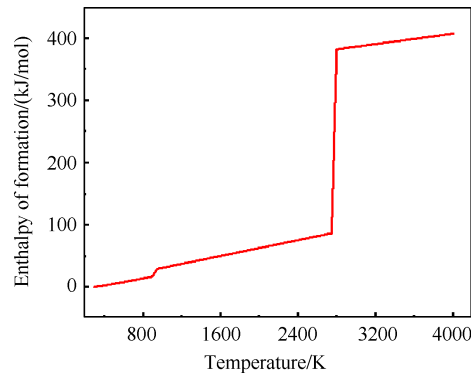


Fig. 4 Enthalpy of formation of aluminum versus temperature

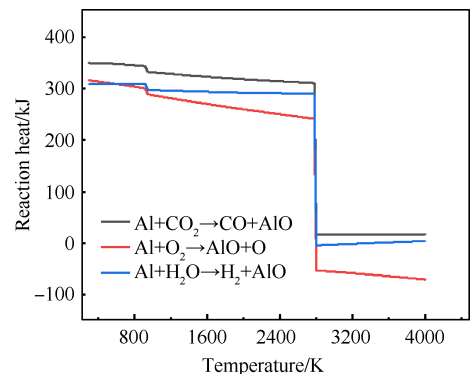


Fig. 5 Temperature dependence of reaction heat of aluminum with carbon dioxide, oxygen and water vapor

4 氧化铝物理特性参数

Al_2O_3 在常温常压下的密度约为 3970kg/m^3 , 相对分子质量为 101.9613, 是一种高硬度的无机化合物, 常用于制造耐火材料。 Al_2O_3 主要有 3 种晶型: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 在 1300°C 以上的高温时几乎完全转化为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

Al_2O_3 的沸点过高, 暂时未有可靠的气相氧化铝研究数据, 所以本文主要研究在不同温度下固液相 Al_2O_3 的物理特性参数的实验测量及计算方法。

4.1 相变温度及相变焓

在常压下, 高纯氧化铝熔点温度为 2327K , 即 2054°C , 沸点温度为 3253K , 即 2980°C ^[35]。1986 年, 张佩璜等^[36]用带有自动绝热控制电路的高温落入式铜块量热计, 测定了 $550\sim 2400\text{K}$ 温区 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的熔点为 $(2328\pm 7)\text{K}$, 熔化热为 1137.90J/g , 换算后为 116.02kJ/mol 。经查数据表^[16]并计算后可得, 在 2327K 时, 固态氧化铝标准生成焓为 -1420.93kJ/mol , 液态氧化铝标准生成焓为 -1309.85kJ/mol , 熔化热为差值 111.13kJ/mol , 与张佩璜等^[36]的结果相近。由于氧化铝的沸点太高, 所以暂时没有蒸发热的相关数值报道。

4.2 密 度

1960 年, Kirshenbaum 等^[37]使用钼坩埚和钨沉降片, 在 $2375\sim 2625\text{K}$, 使用天平进行实时测量, 利用沉降片完全浸入液态 Al_2O_3 时的重力减浮力等于天平质量变化的重力, 从而计算得到液态 Al_2O_3 的密度, 其测量结果如下式, 未给出该关系式的不确定度。

$$\rho = 5632 - 1.127T$$
$$2375\text{K} \leq T \leq 2625\text{K}$$

(26)

1999 年, Glorieux 等^[38]通过分析各种气体中 $2000\sim 3100\text{K}$ 的高速视频数字图像, 利用空气动力悬浮装置和二氧化碳激光器, 对 Al_2O_3 液滴的密度进行了非接触测量。通过多次实验并总结, 拟合得到密度与温度的变化关系式(不确定度为 $\pm 1.5\%$)。

$$\rho = 2790 - 0.117738(T - 2500)$$
$$2000\text{K} \leq T \leq 3100\text{K}$$

(27)

2004 年, Paradis 等^[5]通过静电悬浮、激光加热熔融 Al_2O_3 颗粒, 并利用高速摄影技术对液滴的体积进行了测量和分析, 从而计算得到 Al_2O_3 液滴的密度, 其得到如下关系式(不确定度为 $\pm 2\%$)。

$$\rho = 2930 - 0.12(T - 2327)$$
$$2175\text{K} \leq T \leq 2435\text{K}$$

(28)

液态 Al_2O_3 密度随温度变化关系如图6所示, 可以看到温度在其熔点附近时, 三个关系式所得的密度值接近; 但随着温度升高, Kirshnbaum 得到的密度值明显低于其它两项值, 而 Glorieux 与 Paradis 得到的值接近。但式(28)适用温度范围更低, 远低于实际发动机燃烧室的温度, 考虑上述关系式的温度适用范围, 选择 Glorieux 的研究结果, 即式(27)发动机内液态 Al_2O_3 的密度计算关系式更为合理。

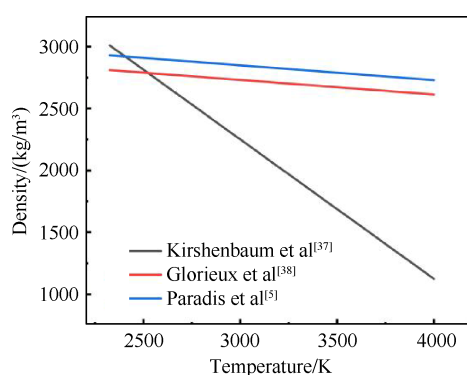


Fig. 6 Density of liquid alumina versus temperature

4.3 定压比热容

固体 Al_2O_3 的热容量可以得到^[16]

$$C_p = 102.429 + 38.7498t - 15.9109t^2 + 2.628181t^3 - 3.007551/t^2$$

$$298\text{K} \leq T < 2327\text{K}$$

(29)

温度高于熔点以后的 Al_2O_3 热容量可以得到^[16]

$$C_p = 192.464 + 9.519856 \times 10^{-8}t - 2.858928 \times 10^{-8}t^2 + 2.929147 \times 10^{-9}t^3 + 5.599405 \times 10^{-8}/t^2$$

$$2327\text{K} \leq T \leq 4000\text{K}$$

(30)

根据 Chase 给出的公式进行计算, Al_2O_3 在 2327~4000K 的热容量为 192.46J/(mol·K), 换算为比热容后为 1887.62J/(kg·K), 基本是一个恒定值。

对于液态 Al_2O_3 的定压比热容, 2004 年, Paradis 等^[5]通过静电悬浮、激光加热 Al_2O_3 颗粒, 并利用高速摄影技术测量液滴表面积, 根据辐射测量温度变化, 得到经过计算后的定压比热容随温度变化关系式(不确定度为 $\pm 5\%$)。

$$c_p = 1504.9 + 0.0304(T - 2327)$$

$$2175\text{K} \leq T \leq 2435\text{K}$$

(31)

近年来, 美国先进火箭研究中心的 Najjar 等^[39]在研究大型固体火箭发动机内流场时, 对 Al_2O_3 液滴采用的定压比热容数值为 1100J/(kg·K), 但未给出取值的来源。

根据 Chase 给出的公式得到氧化铝在 298~4000K 内比热容的变化关系如图7所示, 从图中可以看到, 在氧化铝到达熔点前, 比热容随温度的升高而增大, 但增大的幅度越来越小; 温度在熔点附近, 氧化铝的比热容有一个大的跃变, 原因是氧化铝从固态转变为液态, 其性质发生了比较大的变化, 因此其比热容也发生了较大的变化; 到了熔点之上的温度, 比热容基本是一个恒定值, 为 1887.62J/(kg·K)。

采用外插法计算式(31)液态氧化铝比热容随温度的变化值, 并与 Chase 和 Najjar 等的结果进行比较, 结果如图8所示。由图中可以明显看出, Paradis 研究得出的数据明显大于 1100J/(kg·K), 小于 1887.62J/(kg·K), 且随温度变化不大。考虑式(31)实验测量结果, 且给出了不确定度, 因此发动机内可以采用式(31)计算 Al_2O_3 液滴的定压比热容, 固态氧化铝的比热容计算可以采用 Chase 的研究结果, 即式(29)。

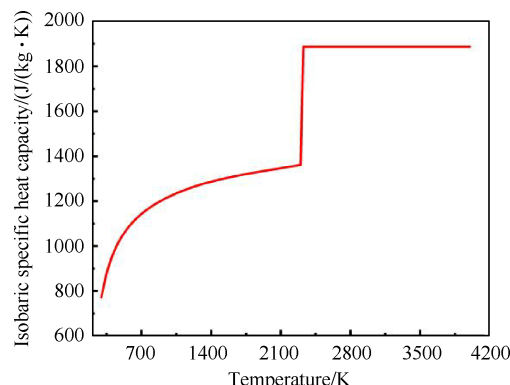


Fig. 7 Isobaric specific heat capacity of alumina versus temperature

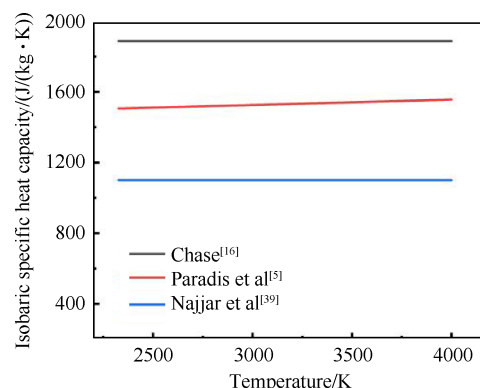


Fig. 8 Isobaric specific heat capacity of liquid alumina versus temperature

4.4 弹性模量

2012 年, 卢超等^[40]通过特定的实验并利用 Mori-Tanaka 方法进行测定密度为 $3.97 \times 10^3 \text{kg/m}^3$ 的氧化铝

晶体,弹性模量为380GPa,泊松比为0.27。

2019年,郭彦杰等^[41]采用三点弯曲试验的方法来测量陶瓷在不同温度下的弯曲强度和模量,在测试过程中对陶瓷逐步施加载荷使其发生弯曲变形,测量了温度分别为25℃,800℃,1200℃和1500℃的99Al₂O₃(纯度为99%)和97Al₂O₃(纯度为97%)的弯曲弹性模量。

99Al₂O₃和97Al₂O₃的弯曲弹性模量随温度变化的拟合曲线如图9所示,从图中可以看出在25~1500℃时,99Al₂O₃的弯曲弹性模量明显大于97Al₂O₃,在1500℃左右时两者的值较为接近,但还是99Al₂O₃的弯曲弹性模量略大一些。

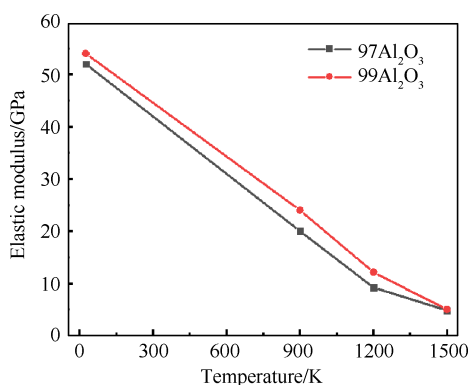


Fig. 9 Flexural elastic modulus of alumina versus temperature

5 铝的亚氧化物

5.1 物理性质

含铝固体推进剂在燃烧过程中不仅会产生氧化铝,还会产生大量铝的亚氧化物,包括AlO, AlO₂, Al₂O₂, Al₂O,这些产物常温下呈气态,本文主要对这些物质的比热容和生成焓进行研究,并对其中相对含量比较大的AlO在发动机内可能发生的化学反应进行研究。

经过Chase^[16]的汇总研究,得到了AlO的摩尔质量为42.9809g/mol,标准摩尔生成焓为66.94kJ/mol,标准摩尔气体熵为218.33J/(mol·K)。热容量公式和生成焓公式分别如下,其中 $t=T(K)/1000$:

$$C_p = 35.53572 - 3.947982t + 7.684670t^2 - 1.626841t^3 - 0.371449/t^2 \quad (32)$$

$$H_{AlO}^0 = 35.53572t - 3.947982t^2/2 + 7.684670t^3/3 - 1.626841t^4/4 + 0.371449/t + 55.19826 \quad (33)$$

298K ≤ T < 2000K

$$C_p = 74.71327 - 9.426846t + 0.739790t^2 + 0.011019t^3 - 55.39407/t^2 \quad (34)$$

$$H_{AlO}^0 = 74.71327t - 9.426846t^2/2 + 0.739790t^3/3 + 0.011019t^4/4 + 55.39407/t - 27.74339 \quad (35)$$

2000K ≤ T ≤ 6000K

AlO₂摩尔质量为58.9803g/mol,标准摩尔生成焓为-86.19kJ/mol,标准摩尔气体熵为251.83J/(mol·K)。热容量公式和生成焓公式分别为

$$C_p = 39.43040 + 58.35630t - 57.07000t^2 + 19.94580t^3 - 0.213463/t^2 \quad (36)$$

$$H_{AlO_2}^0 = 39.43040t + 58.35630t^2/2 - 57.07000t^3/3 + 19.94580t^4/4 + 0.213463/t - 100.7920 \quad (37)$$

298K ≤ T < 1000K

$$C_p = 65.18890 - 2.675200t + 0.788830t^2 - 0.053813t^3 - 2.866541/t^2 \quad (38)$$

$$H_{AlO_2}^0 = 65.18890t - 2.675200t^2/2 + 0.788830t^3/3 - 0.053813t^4/4 + 2.866541/t - 112.9770 \quad (39)$$

1000K ≤ T ≤ 6000K

Al₂O₂的摩尔质量为85.9619g/mol,标准摩尔生成焓为-394.55kJ/mol,标准摩尔气体熵为280.9J/(mol·K)。热容量公式和生成焓公式分别为

$$C_p = 80.97797 + 1.839923t - 0.497222t^2 + 0.042360t^3 - 1.303940/t^2 \quad (40)$$

$$H_{Al_2O_2}^0 = 80.97797t + 1.839923t^2/2 - 0.497222t^3/3 + 0.042360t^4/4 + 1.303940/t - 423.1447 \quad (41)$$

298K ≤ T ≤ 6000K

Al₂O摩尔质量为69.9625g/mol,标准摩尔生成焓为-145.19kJ/mol,标准摩尔气体熵为252.24J/(mol·K)。热容量公式和生成焓公式分别为

$$C_p = 58.99022 + 2.945512t - 0.861624t^2 + 0.085153t^3 - 0.725284/t^2 \quad (42)$$

$$H_{Al_2O}^0 = 58.99022t + 2.945512t^2/2 - 0.861624t^3/3 + 0.085153t^4/4 + 0.725284/t - 165.3270 \quad (43)$$

298K ≤ T ≤ 6000K

根据公式得到铝的亚氧化物比热容和生成焓随温度变化关系如图10和图11所示,从图10中可以看出AlO₂, Al₂O₂, Al₂O三个物质的比热容随温度变化的趋势基本一致,随着温度的升高,比热容的增大幅度在减小,在800K左右趋于平缓。AlO的比热容在298~2400K基本呈线性,之后趋于平缓并且大约在2800K以后有所减小。从图11中可以明显看到四种

物质的生成焓均随着温度的升高而增大,相同温度下生成焓由大到小依次为 AlO , AlO_2 , Al_2O , Al_2O_2 。

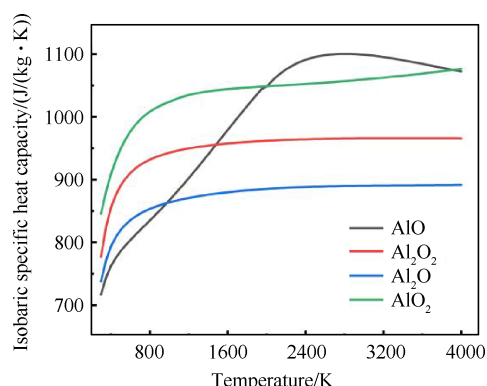


Fig. 10 Isobaric specific heat capacity of protoxide of aluminium versus temperature

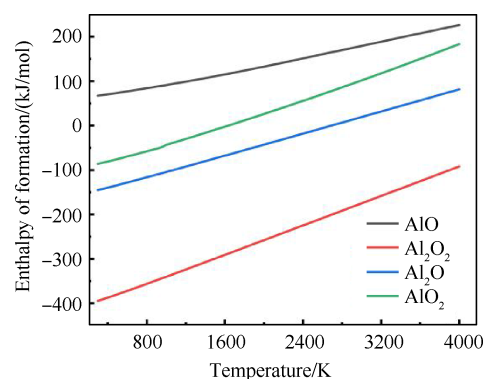


Fig. 11 Enthalpy of formation of protoxide of aluminium versus temperature

5.2 AlO 的化学性质

在铝的四种亚氧化物中, AlO 易与氧气、二氧化碳和氧原子发生反应。

1976年, Felder等^[42]使用高温快流反应器通过激光诱导荧光在 1400K 附近研究了 AlO 与 O_2 的均相气相反应: $\text{AlO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{AlO}_2 + \text{O}$ 。研究得到该反应在 2266~6399Pa 的压力条件下, 化学反应速率常数为 $3.11 \times 10^{-13} (\pm 1.66 \times 10^{-13}) \text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。由此可得该反应在上述条件下的指前因子为 $3.11 \times 10^{-13} \text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

1977年, Fontijn等^[23]同样通过高温快流反应器, 使用一种新型的染料激光器进行激发, 用可见—紫外吸收技术进行分析, 研究了化学反应 $\text{AlO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{AlO}_2 + \text{O}$ 。得到该反应在 300~1400K, 400~413Pa 的压力条件下的化学反应速率常数为 $4.8 \times 10^{-13} (\pm 3.16 \times 10^{-13}) \text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。由此可得该反应在上述条件下的指前因子为 $4.8 \times 10^{-13} \text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

1995年, Cohen等^[24]通过一种新的化学动力学数据汇编和评价程序, 在数据表中给出 $\text{AlO} + \text{O} \rightarrow \text{Al} + \text{O}_2$ 反应在 300~2000K 内的化学反应速率常数为 $1.93 \times 10^{-11} (T/298\text{K})^{-0.50} e^{-9977/(RT)} \text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 不确定度为 $\pm 5\%$ 。由此可得该反应在上述条件下的活化能为 9977J/mol, 指前因子为 $1.93 \times 10^{-11} \text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

1986年, Rogowski等^[43]在高温快流反应器中, 通过激光诱导荧光的监测方法检测 AlO 在反应时的走向, 最后得到在 500~1300K 内, 1320~5146Pa 的压力条件下, 反应 $\text{CO}_2 + \text{AlO} \rightarrow \text{CO} + \text{AlO}_2$ 的化学反应速率常数为 $2.51 \times 10^{-14} (\pm 1.3 \times 10^{-14}) e^{(3326 \pm 2328)/(RT)} \text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。由此可得该反应在上述条件下的活化能为 -3326 J/mol, 指前因子为 $2.51 \times 10^{-14} \text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

Belyung等^[44]在 700~10000Pa 的高温快流反应器中研究了 AlO 和 O_2 反应体系的动力学, 并通过激光诱导荧光监测 AlO 的相对浓度。研究发现在 1000K 以下, AlO 消耗取决于压力大小, 反应的最初产物是 AlO_3 ; 而在较高温度下, 系统变得与压力无关, AlO_2 和 O 是可能的产物。最后得到在 305~1010K 内, 160~580Pa 的压力条件下, 反应 $\text{O}_2 + \text{AlO} \rightarrow \text{AlO}_3$ 的化学反应速率常数为 $2.87 \times 10^{-30} (T/298\text{K})^{-1.69} \text{cm}^6 \cdot \text{molecule}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, 由此可得该反应在上述条件下的指前因子为 $2.87 \times 10^{-30} \text{cm}^6 \cdot \text{molecule}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$; 在 1200~1690K, 1467~8706Pa 条件下, 反应 $\text{O}_2 + \text{AlO} \rightarrow \text{AlO}_2 + \text{O}$ 的化学反应速率常数为 $7.69 \times 10^{-10} e^{-83.14/(RT)} \text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。由此可得该反应在上述条件下的活化能为 83145J/mol, 指前因子为 $7.69 \times 10^{-10} \text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

5.3 AlO 的反应热

利用盖斯定律和反应物的标准生成焓对 AlO 分别和氧气、二氧化碳、氧原子发生的反应进行反应热的计算, 得到的结果如图 12 所示。

从图中可以看出, AlO 和氧气的化学反应的反应热随着温度的升高而缓慢减小, AlO 和二氧化碳的化学反应的反应热随着温度的升高而缓慢增大, 而 AlO 和氧原子的化学反应的反应热随着温度的升高而逐渐增大, 并且有着两个跳变点, 主要原因可能是由于生成物中含有 Al , 而 Al 的熔沸点在参加反应的物质中是随温度变化幅度最明显的, 所以在该反应的反应热变化中起主导作用。

6 计算方法总结

本文通过分析各类实验研究和计算方法的精确度和适用性, 提出了适用于固体火箭发动机内不同状态 Al 和 Al_2O_3 的物性参数计算方法, 最后得到

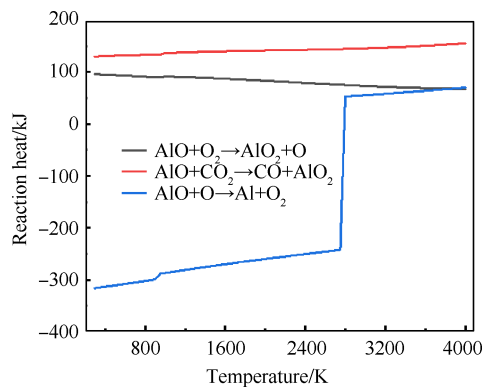


Fig. 12 Temperature dependence of reaction heat of aluminum with oxygen, carbon dioxide and oxygen atoms

Al 和 Al_2O_3 的物理特性参数如表 1 和表 2 所示,得到各物质的标准摩尔生成焓如表 3 所示,Al 和 AlO 各自在不同条件下的化学反应参数如表 4 和表 5 所示。通过对表 4 和表 5 的数据综合分析发现:(1)反应压力条件一定时,反应温度越高,化学反应速率

越快,但反应需要的活化能越大,如表 4 中 Al 与 CO_2 的反应所示;(2)反应温度条件一定时,反应压力越大,反应的化学反应速率越快,如表 4 中 AlO 与 O_2 的反应所示;(3)温度对于化学反应的影响远大于压力对化学反应的影响。。

7 结论与展望

复合固体推进剂燃烧过程及其多相燃烧产物的物理化学特性研究对固体火箭发动机内燃烧、流场及其性能的精细化研究具有重要参考价值。本文在总结国内外研究的过程中,针对目前尚未解决的一些问题,提出以下几点未来的研究方向:

(1)目前针对 Al 和 Al_2O_3 的物理特性参数研究都是对两种物质的固液相进行的,然而发动机工作过程中的实际温度是超过二者的沸点的,因此需要对气相态 Al 和 Al_2O_3 的物理特性参数开展研究。

Table 1 Physical characteristic parameters of aluminum

Physical characteristic parameter	Applicable formula
Phase transition temperature/K	Melting point: 933, boiling point: 2740
Latent heat/(kJ/mol)	Heat of fusion: 10.71 Heat of evaporation: 306
Density/(kg/m ³)	$\rho = 2377.23 - 0.311(T - 933.47)$
Isobaric specific heat capacity/(J/kg·K)	1176.77
Saturated vapor pressure/MPa	$\lg(p) = 4.73623 - \frac{13204.109}{T - 24.306}$

Table 2 Physical characteristic parameters of alumina

Physical characteristic parameter	Applicable formula
Phase transition temperature/K	Melting point: 2327, boiling point: 3253
Latent heat/(kJ/mol)	Heat of fusion: 116.02
Density/(kg/m ³)	$\rho = 2790 - 0.117738(T - 2500)$
Isobaric specific heat capacity/(J/kg·K)	1887.62
Elastic modulus/GPa	380

Table 3 Enthalpy of formation at standard conditions of various substances

Substance	Enthalpy of formation at standard conditions/(kJ/mol)
Al(solid)	0
Al(liquid)	10.56
Al(gas)	329.70
Al_2O_3 (solid)	-1675.69
Al_2O_3 (liquid)	-1620.57
AlO	66.94
Al_2O	-145.19
AlO_2	-86.19
Al_2O_2	-394.55

Table 4 Reaction of aluminum with carbon dioxide, oxygen and water vapor

Reaction	Temperature/K	Pressure/Pa	Pre-exponential factor/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	Activation energy/ (J/mol)
$\text{Al} + \text{O}_2 \rightarrow \text{AlO} + \text{O} \cdot$	23~295	2.03×10^5	1.74×10^{-10}	-60
	298~1100	1333~13300	1.27×10^{-10}	-707
	1700~2000	-	3.32×10^{-11}	-
	1100~1700	133~6666	3.01×10^{-11}	-
$\text{Al} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{AlO}$	298	14000	1.15×10^{-12}	-
	298~483	1330~80000	5.60×10^{-12}	2004
	310~750	400~4000	9.78×10^{-12}	10892
	700~1220	2666~40000	2.91×10^{-10}	26773
	1500~1800	400~4266	1.12×10^{-8}	88965
$\text{Al} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{AlO}$	200~4000	-	4.82×10^{-14}	65219

Table 5 Reaction of AlO with oxygen, carbon dioxide and oxygen atoms

Reaction	Temperature/K	Pressure/Pa	Pre-exponential factor/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	Activation energy/ (J/mol)
$\text{AlO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{AlO}_2 + \text{O} \cdot$	300~1400	400~413	4.80×10^{-13}	-
	1400	2266~6399	3.11×10^{-13}	-
	1400~1690	1467~8706	7.69×10^{-10}	83145
$\text{AlO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{AlO}_2$	500~1300	1320~5146	2.51×10^{-14}	-3326
$\text{AlO} + \text{O} \cdot \rightarrow \text{Al} + \text{O}_2$	300~2000	-	1.93×10^{-11}	9977

(2)对于 Al 的弹性模量和 Al_2O_3 的饱和蒸汽压,这两个参数随温度的变化目前还没有特别详细的研究,这些参数对发动机内流场数值研究至关重要,因此未来有必要针对上述参数开展更为精确的实验测量研究。

(3)目前对于 Al 和 Al_2O_3 在不同温度条件下的密度、定压比热容、饱和蒸汽压、弹性模量等物理特性参数已经有了不少的研究,但还没有具体针对不同压力条件对于这些物性参数的影响研究。在固体推进剂燃烧过程中,发动机内部的压力不是一个恒定的值,而是在变化的,因此需要对上述参数开展不同压力条件下的实验研究。

(4)本文中虽然对 Al 和 AlO 的化学性质进行了总结,并列举了两种物质在特定温度区间内可能发生的化学反应,但是其反应条件与发动机内部的实际环境还是存在一定的差距。为了更好地为工程应用提供数据,需要模拟真实的发动机燃烧环境开展实验。

致 谢:感谢山西省留学人员科技活动择优资助项目、国家自然科学基金面上项目、国家自然科学基金创新研究群体项目的资助。

参考文献

[1] 申依欣,任 震,周立生,等. 固体推进剂用纳米燃烧催化剂的研究进展[J]. 化工新型材料, 2020, 48 (8): 56-61.

[2] 颜 密. AP/HTPB 复合推进剂压力耦合响应测试方法与数值模型研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2020.

[3] 王春利. 航空航天推进系统[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2004.

[4] 张胜敏,胡春波,徐义华,等. 固体火箭发动机燃烧室凝相颗粒燃烧特性分析[J]. 固体火箭技术, 2010, 33(3): 256-259.

[5] Paradis P F, Ishikawa T, Saita Y, et al. Non-Contact Thermophysical Property Measurements of Liquid and Undercooled Alumina[J]. *Japanese Journal of Applied Physics Part 2, Letters*, 2004, 43: 1496-1500.

[6] 孙 行,聂万胜,蔡红华,等. 固体火箭尾焰雷达散射截面数值计算 [J]. 导弹与航天运载技术, 2019, 5: 59-63.

[7] 刘 欢,刘佩进,胡松启,等. 收集处理方法对含铝固体推进剂凝相燃烧产物特性影响 [J]. 推进技术, 2019, 40(1): 206-214. (LIU Huan, LIU Pei-jin, HU Song-qi, et al. Effects of Collection and Treatment Methods on Characteristics of Condensed Combustion Prod-

- ucts of Aluminized Solid Propellant[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2019, 40(1): 206-214.)
- [8] 夏盛勇, 胡春波. 液态铝和三氧化二铝物性参数计算方法综述[J]. 推进技术, 2019, 40(5): 7-15. (XIA Sheng-yong, HU Chun-bo. Review of Physical Property Calculations of Liquid Aluminum and Alumina[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2019, 40(5): 7-15.)
- [9] 侯前进. 铝的发现与应用[J]. 课程教育研究, 2014 (33): 212-213.
- [10] Honig R E. Vapor Pressure Data for the Solid and Liquid Elements[J]. *RCA Review*, 1969, 30(2).
- [11] Hatch J E. Aluminum Properties and Physical Metallurgy [J]. *Automotive Engineering*, 1984, 92(11).
- [12] 邱竹贤. 铝冶金物理化学[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1985.
- [13] Gathers G R. Thermophysical Properties of Liquid Copper and Aluminum[J]. *International Journal of Thermophysics*, 1983, 4(3): 209-226.
- [14] Blaris S, Abbasi M H. Internal Pressure Approach for the Estimation of Critical Temperatures of Liquid Metals [J]. *Acta Acustica United with Acustica*, 1993, 79(1): 64-72.
- [15] Assael M J, Kakosimos K, Banish R M, et al. Reference Data for the Density and Viscosity of Liquid Aluminum and Liquid Iron [J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2006, 35: 285-300.
- [16] Chase Jr M W. NIST-JANAF Thermochemical Tables Fourth Edition [M]. New York: American Chemical Society and the American Institute of Physics, 1998.
- [17] Forsblom M, Grimvall G. Heat Capacity of Liquid Al: Molecular Dynamics Simulations [J]. *Physical Review B Condensed Matter & Materials Physics*, 2005, 72(13): 1-4.
- [18] Houim R W, Kuo K K. A Ghost Fluid Method for Compressible Reacting Flows with Phase Change [J]. *Journal of Computational Physics*, 2013, 235: 865-900.
- [19] Stull D R. Vapor Pressure of Pure Substances. Organic and Inorganic Compounds [J]. *Indengchem*, 1947, 39 (4): 517-540.
- [20] Kishore K, Drasad G, 王培林. 复合固体推进剂中氧化剂和粘合剂的分解/爆燃综述[J]. 固体火箭技术, 1985(2): 62-68.
- [21] Fontijn A, Felder W, Houghton J J. Tubular Fast-Flow Reactor Studies at High Temperatures. Kinetics of the AlO_2 Reaction [J]. *Chemical Physics Letters*, 1974, 27 (3): 365-368.
- [22] Fontijn A, Felder W, Houghton J J. Homogeneous and Heterogeneous Kinetics of the Atomic Al/O_2 Reaction in the 1000~1700K Range [J]. *Symposium on Combustion*, 1975, 15(1): 775-784.
- [23] Fontijn A, Felder W, Houghton J J. Hiffr Kinetics Studies Temperature Dependence of Al/O_2 and AlO/O_2 Kinetics from 300 to 1700/1400K [J]. *Symposium on Combustion*, 1977, 16(1): 871-879.
- [24] Cohen N, Westberg K R. Chemical Kinetic Data Sheets for High-Temperature Chemical Reactions [J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1983, 12(3): 531-590.
- [25] Garland N L. Kinetic Studies of Boron and Aluminum Species [J]. *Gas Phase Metal Reactions*, 1992, DOI: 10.1016/b978-0-444-89070-2.50008-6.
- [26] Nancy L G, Nelson H H. Temperature Dependence of the Kinetics of the Reaction $\text{Al}+\text{O}_2\rightarrow\text{AlO}+\text{O}$ [J]. *Chemical Physics Letters*, 1992(3/4): 269-272.
- [27] Picard S, Canosa A, Travers D, et al. Experimental and Theoretical Kinetics for the Reaction of Al with O_2 at Temperatures Between 23 and 295K [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 1997, 101(51): 9988-9992.
- [28] Martin J, Daly S M, Brooke J, et al. Absorption Cross Sections and Kinetics of Formation of AlO at 298 K [J]. *Chemical Physics Letters*, 2017, 675: 56-62.
- [29] Fontijn A, Felder W. Hiffr Kinetics Studies of $\text{Al}+\text{CO}_2\rightarrow\text{AlO}+\text{CO}$ from 300 to 1900K, a Non-Arrhenius Reaction [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1977, 67(4): 1561-1569.
- [30] Garland N L, Douglass C H, Nelson H H. Pressure and Temperature Dependence of the Kinetics of the Reaction $\text{Al}+\text{CO}_2$ [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1992, 96(21): 8390-8394.
- [31] Honma K, Hirata D. Reaction Dynamics of $\text{Al} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{AlO} + \text{CO}$ Studied by a Crossed-Beam Velocity Map Imaging Technique [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2017, 147(1).
- [32] McClean R E, Nelson H H, Campbell M L. Kinetics of the Reaction Aluminum(2P0) + Water over an Extended Temperature Range [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1993, 97(38): 9673-9676.
- [33] Sharipov A, Titova N, Starik A. Kinetics of $\text{Al}+\text{H}_2\text{O}$ Reaction: Theoretical Study [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2011, 115(17): 4476-4481.
- [34] Cox J D, Wagman D D, Medvedev V A. CODATA Key Values for Thermodynamics [M]. USA: Hemisphere Pub

- Corp, 1989.
- [35] 毛华茂. 氧化铝、刚玉与宝石[J]. 化学教学, 1998, (3): 22-23.
- [36] 张佩璜, 唱润忠, 魏 臻, 等. 550~2400K 温区 α -氧化铝焓值, 熔点和熔化热的实验测定[J]. 计量学报, 1986(2): 33-39.
- [37] Kirshenbaum A D, Cahill J A. The Density of Liquid Aluminium Oxide [J]. *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry*, 1960, 14(3/4): 283-287.
- [38] Glorieux B, Millot F, Rifflet J C, et al. Density of Superheated and Undercooled Liquid Alumina by a Contactless Method [J]. *International Journal of Thermophysics*, 1999, 20(4): 1085-1094.
- [39] Najjar F M, Ferry J P, Haselbacher A, et al. Simulations of Solid-Propellant Rockets: Effects of Aluminum Droplet Size Distribution [J]. *Journal of Spacecraft and Rockets*, 2015, 43(6): 1258-1270.
- [40] 卢 超, 王晓峰, 刘辉敏. 氧化铝-碳耐火材料弹性模量细观力学分析[J]. 洛阳理工学院学报(自然科学版), 2012, 22(4): 1-6.
- [41] Guo Y, Lu F, Zhang L, et al. Properties of Ceramic Substrate Materials for High-Temperature Pressure Sensors for Operation above 1000°C [J]. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2018, 2018: 1-6.
- [42] Felder W, Fontijn A. High-Temperature Fast-Flow Reactor Kinetic Studies. The AlO/O_2 Reaction near 1400 K [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1976, 64(5): 1977-1980.
- [43] Rogowski D F, English A J, Fontijn A. A High-Temperature Fast-Flow-Reactor Kinetics Study of the Reaction $\text{AlO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{AlO}_2 + \text{CO}$ Thermochemical Implications [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1986, 90(8): 1688-1691.
- [44] Belyung D P, Fontijn A. The $\text{AlO} + \text{O}_2$ Reaction System over a Wide Temperature Range [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1995, 99(32).

(编辑:白 鹭)