

固体推进剂最大固体填充量的计算

杨可喜

摘 要

本文提出了复合固体推进剂中最大固体颗粒填充量的概念,并通过多组分固体颗粒混合物料平均空隙率的计算来预估最大固体填充体积分数。通过有限级配的球形过氯酸铵进行了验证,表明了计算结果和实测值一致。

一、前 言

复合固体推进剂可视为含无机固体颗粒填料的高分子复合材料。其药浆为一种悬浮体。根据药浆流变学,悬浮体系存在着一个最大颗粒填充体积分数。这个最大颗粒填充体积分数不仅影响着药浆的流变性能^[1-4],而且还影响着药柱的力学性质^[5]和装药过程的安全性。因而最大颗粒填充体积分数是配方设计和性能研究的一个重要参数。

最大颗粒填充体积分数与固体填料的类型、粒径、形状、颗粒分布和级配有关。其值的计算牵涉到固体颗粒的堆积理论。本文基于固体填料密实堆积原理出发导得的多组分混合物料平均空隙率计算式^[6],建立了最大固体填充量的计算程序。对有限级配计算结果和从实测空隙率得到的最大固体填充体积分数一致。最大固体填充体积分数以往是用实验方法求得的^[7、8],本计算不仅为最大填充体积分数提供了一种简便方法,而且对药浆粘度和药柱力学性能预测提供了一个重要参数。

二、定 义

固体推进剂药浆可视为固体颗粒填料和液体粘合剂构成的悬浮体。当固体填料和液体相混后,液体流入固体颗粒之间的空隙中,待全部颗粒堆积空隙充满液体时其固体含量为最大固体填充量。若固体颗粒堆积平均空隙率为 $\bar{\epsilon}$,则最大固体填充体积分数为:

$$\phi_m = 1 - \bar{\epsilon} \quad (1)$$

若填料体积分数为 ϕ ,则对于不加稀释剂配方存在着:

$$\phi < \phi_m \quad (2)$$

若配方中存在着 $\phi > \phi_m$,则为保证装药工艺的安全可靠必须加入稀释剂其用量应满足:

$$V_X > [V_{AP} + V_{A1} - \phi_m(V_{AP} + V_{A1} + V_B)] / \phi_m \quad (3)$$

其中 V_{AP} 、 V_{A1} 和 V_B 分别为过氯酸铵、铝粉和粘合剂体系的体积。

药柱的平均比重可由下列公式计算:

$$\begin{aligned}\bar{d}_p &= (1 - \phi)d_B + \phi d_s \quad (\phi < \phi_m) \\ \bar{d}_p &= [(1 - \phi)d_B + \phi d_s]\phi_m / \phi \quad (\phi > \phi_m)\end{aligned}\quad (4)$$

式中 d_B 、 d_s 分别为液体粘合剂体系和固体填料平均比重。图1为典型的球形氧化剂二级配药柱比重随体积分数变化曲线，当 $\phi = \phi_m$ 时药柱比重最大。

由上可知，降低颗粒堆积的平均空隙率，有利于提高最大固体填充量，而颗粒平均空隙率可通过颗粒级配来调节〔9〕。

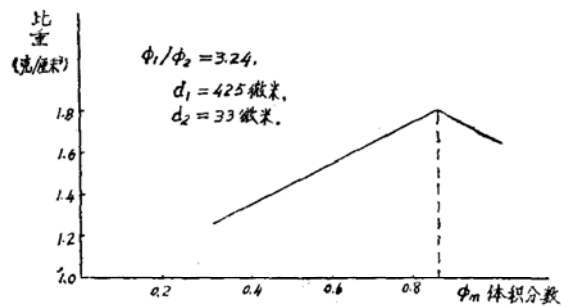


图1 球形氧化剂二级配固体填料体积分数对药柱比重影响。

三、计 算

不同情况下最大固体填充体积分数计算如下：

1. 单分散颗粒堆积 ϕ_m 计算

单分散颗粒堆积几何研究〔10〕表明：空隙率仅与颗粒堆积方式有关而与粒径无关。但实测的颗粒物料空隙率却与粒径有关，并存在着一个临界直径 d_C 。据实验测得〔6〕球形过氯酸铵的空隙率得 ϕ_m 与粒径关系为：

$$\begin{aligned}\phi_m &= 0.4555 + 7.6 \times 10^{-3}d \quad (d < d_C) \\ \phi_m &= 0.6989 - 6.24 \times 10^{-5}d \quad (d > d_C) \\ d_C &= 31.7754\end{aligned}\quad (5)$$

非球形过氯酸铵的 ϕ_m 值与粒径关系为：

$$\begin{aligned}\phi_m &= 0.3082 + 1.01 \times 10^{-2}d \quad (d < d_C) \\ \phi_m &= 0.6004 - 9.81 \times 10^{-6}d \quad (d > d_C) \\ d_C &= 28.9021\end{aligned}\quad (6)$$

非球形铝粉的 ϕ_m 与粒径关系为：

$$\begin{aligned}\phi_m &= 0.2655 + 1.93 \times 10^{-2}d \quad (d < d_C) \\ \phi_m &= 0.5589 - 7.8 \times 10^{-4}d \quad (d > d_C) \\ d_C &= 14.6116\end{aligned}\quad (7)$$

2. 最密实堆积时的 Φ_m 计算

最密实堆积原理为：在单位体积中填满大颗粒，在大颗粒空隙中填入颗粒比大颗粒小得多的第二种粒子，第二种粒子充满大颗粒空隙后，总体积没有增加。接着以粒径比第二种粒子小得多的第三种粒子充满第二种粒子空隙，其总体积没有增加。依次填入更细的粒子，使单位体积中填充量最大。

设所考虑颗粒为球形粒子，各级分颗粒直径有：

$$\frac{d_2}{d_1} = \frac{d_3}{d_2} = \dots = \frac{d_{n+1}}{d_n} = K^{\frac{1}{n}} \quad (8)$$

式中 $K = d_{n+1}/d_1$ ， n 为填充入大颗粒中的级分数。最密实堆积时各级分的体积分数为：

$$\phi_{0i} = \frac{(1 - \varepsilon_1) \prod_{j=1}^{i-1} \varepsilon_j}{1 - \prod_{i=1}^{n+1} \varepsilon_i} \quad (9)$$

最密实堆积时的 ϕ_m 为：

$$\phi_m = \frac{1 - \varepsilon_1}{\left[1 + \left(\sum_{i=1}^n \prod_{j=1}^i \varepsilon_j \right) \left(2.62K^{\frac{1}{n}} - 1.62K^{\frac{2}{n}} \right) \right]} \phi_{01} \quad (10)$$

3. 双组分级配时的 ϕ_m 计算

双组分球形粒子混合时，小颗粒填满大颗粒空隙，总体积为大颗粒所占体积，此时为最密实堆积；当大颗粒体积小于最密实堆积配比时，颗粒堆积视为最密实堆积部分和多余的小颗粒体积部分组成；当大颗粒体积大于最密实堆积时，颗粒堆积视为最密实堆积部分和多余的大颗粒体积部分组成。

设 ϕ_1 、 ϕ_2 和 ε_1 、 ε_2 及 d_1 、 d_2 分别为大小颗粒的体积分数和空隙率及粒径，根据方程(8)得：

$$K = d_2/d_1$$

由方程(9)得：

$$\phi_{01} = \frac{1 - \varepsilon_1}{1 - \varepsilon_1 \varepsilon_2}$$

$$\phi_{02} = \frac{(1 - \varepsilon_2) \varepsilon_1}{1 - \varepsilon_1 \varepsilon_2}$$

由方程(10)得最密实堆积时空隙率为：

$$\varepsilon_m = 1 - \frac{1 - \varepsilon_1}{[1 + \varepsilon_1(2.62K - 1.62K^2)] \phi_{01}}$$

当 $\phi_1 < \phi_{01}$ 时可得 ϕ_m 计算式为:

$$\phi_m = 1 - [\phi_1 \varepsilon_m + (\phi_{01} \phi_2 - \phi_{02} \phi_1) \varepsilon_2] / \phi_{01} \quad (11)$$

当 $\phi_1 > \phi_{01}$ 时可得 ϕ_m 计算式为:

$$\phi_m = 1 - [\phi_2 \varepsilon_m + (\phi_{02} \phi_1 - \phi_{01} \phi_2) \varepsilon_1] / \phi_{02} \quad (12)$$

4. 多组分混合物料的 ϕ_m 计算一般程序

随着混合物料组分数的增加、堆积方式也随之增加, 双组分级配存在着二种堆积方式, 三组分级配时存在着六种堆积方式。级配组分数的增多, 循环计算最密实堆积的次数也随之增加, 计算多组分混合物料 ϕ_m 的一般程序为:

① 输入参数

$\phi_1, \phi_2 \dots$

$\varepsilon_1, \varepsilon_2 \dots$

$d_1, d_2 \dots$

② 计算一次最密实堆积量

K

$\phi_{01}, \phi_{02} \dots$

ε_{m1}

V_{c1}

③ 计算二次最密实堆积组成

$\phi_1^{\text{II}}, \phi_2^{\text{II}} \dots$

$\phi_{01}^{\text{II}}, \phi_{02}^{\text{II}} \dots$

ε_{m2}

V_{c2}

④ 循环计算各次最密实堆积直至最后余一个组分。

⑤ 计算平均空隙率

$\bar{\varepsilon} = V_{c1} \varepsilon_{m1} + V_{c2} \varepsilon_{m2} + \dots + V_{ck} \varepsilon_k$

⑥ 计算 ϕ_m 值

$$\phi_m = 1 - \bar{\varepsilon}$$

ϕ_m 的一般计算程序示意框图为图 2 所示

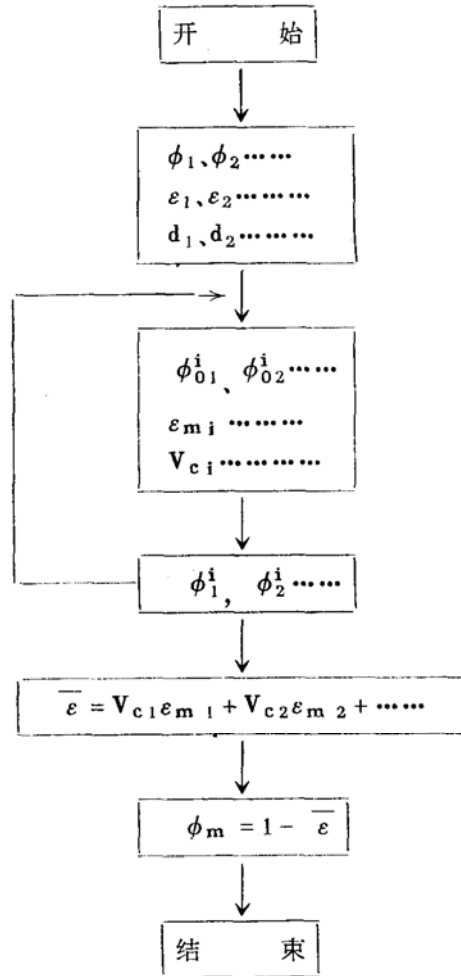


图 2 ϕ_m 计算程序示意框图

验 证 实 例

利用球形过氯酸铵对不同粒径比的五组双级配混合物料, 每组又以九个不同体积比进行了计算, 并且对其级配的实际空隙率进行测定后算出最大填充体积分数。级配的大颗粒直径为 $d_1 = 425$ 微米所用材料按文献〔11〕制备, 空隙率按文献〔12〕测定。结果表 1 和图 3 所示。其结果表明: 理论计算和实测结果一致, 98% 的计算结果在实测值的 $\pm 3\%$ 范围内。

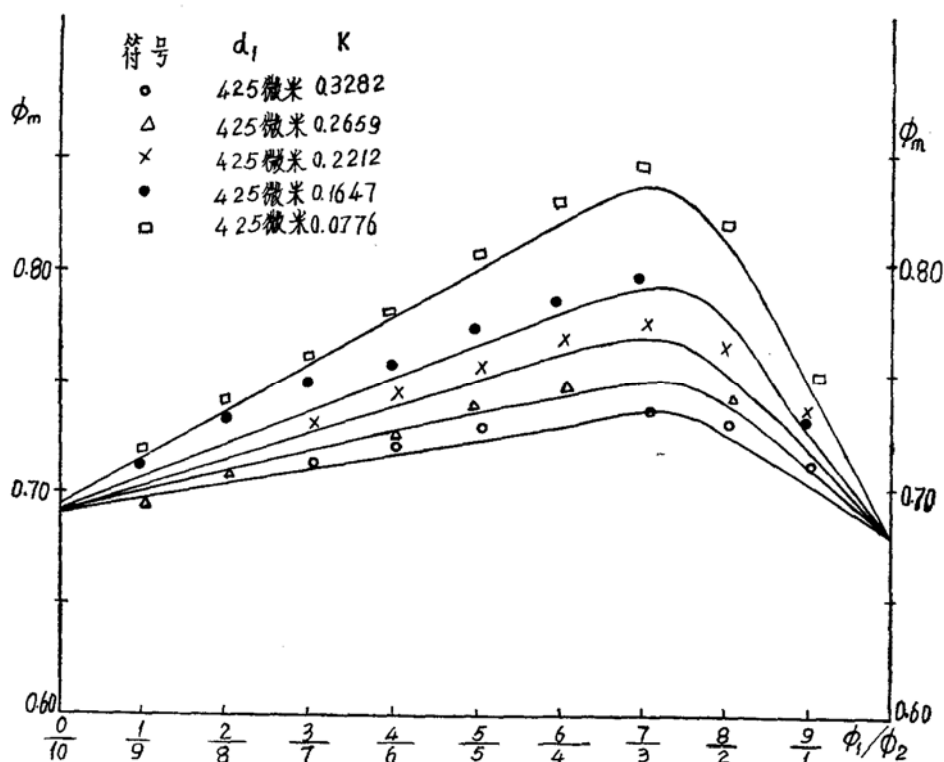


图3 不同粒径比双级配球形过氯酸铵 ϕ_m 随体积比变化曲线

表1 不同粒径氧化剂双级配 ϕ_m 的计算值和实测值

$\phi_{\text{粗}} / \phi_{\text{细}}$	K = 0.3282		K = 0.2659		K = 0.2212		K = 0.1647		K = 0.0776	
	计算	实测	计算	实测	计算	实测	计算	实测	计算	实测
0/10	/	0.6902	/	0.6918	/	0.6930	/	0.6945	/	0.6968
1/9	0.6960	0.7011	0.7003	0.6870	0.7037	0.7026	0.7084	0.7150	0.7169	0.7220
2/8	0.7018	0.7162	0.7087	0.6986	0.7143	0.7197	0.7224	0.7359	0.7370	0.7429
3/7	0.7077	0.7198	0.7171	0.7129	0.7250	0.7314	0.7363	0.7469	0.7570	0.7654
4/6	0.7135	0.7177	0.7256	0.7229	0.7356	0.7482	0.7501	0.7531	0.7773	0.7796
5/5	0.7193	0.7321	0.7340	0.7333	0.7463	0.7598	0.7641	0.7751	0.7974	0.8098
6/4	0.7271	0.7448	0.7425	0.7404	0.7570	0.7719	0.7780	0.7829	0.8175	0.8307
7/3	0.7309	0.7357	0.7510	0.7525	0.7677	0.7796	0.7919	0.7963	0.8376	0.8523
1/2	0.7210	0.7323	0.7376	0.7426	0.7519	0.7725	0.7722	0.7893	0.8102	0.8206
1	0.6969	0.7107	0.7051	0.7226	0.7121	0.7382	0.7223	0.7321	0.7412	0.7508
0	/	0.6724	/	0.6724	/	0.6724	/	0.6724	/	0.6724

结 论

1. 复合固体推进剂配方中, 有机液体粘合剂系统充填满固体颗粒堆积空隙率时的固体体积分数为最大固体填充量, 其值为 1 减去颗粒堆积平均空隙率。

2. 通过多组分颗粒混合料平均空隙率计算关系式计算的最大颗粒填充体积分数其结果与实测空隙率所得最大颗粒填充体积分数一致, 98% 的计算结果在实测值的 $\pm 3\%$ 范围内。

参 考 文 献

- [1] Sweeney K.H., Greckler R.D., J. Appl. Phys. 25 1135, 1954.
- [2] Landel R.F., Moser B.G., Bauman A.J., Proceeding of the fourth international Congress on Rheology, Part 3 663—692 N.Y., 1965.
- [3] Chong J.S., Christiansen E.B., Baer A.D., J. Appl. Polym. Sci 15(8)2007, 1971.
- [4] 伊东威、获原丰、池本宏一:《工业火药》28(5)391, 1967.
- [5] Eringen A.C. 等: Mechanics and chemistry of solid propellant, N.Y., 1967, P. 575.
- [6] 固体推进剂颗粒填料最佳堆积研究(一)。上海航天局七〇一三厂 内部资料 1983.3.
- [7] Landel R.F., AIAA 76—191.
- [8] 赵世昭、高慧清: 过氯酸铵含量对药浆性能影响研究。七机部四院四十二所, 内部资料, 1965. 10.
- [9] 固体推进剂颗粒填料最佳堆积研究(综合报告)。上海航天局七〇一三厂, 内部资料, 1983.3.
- [10] Gratton Fraser, J. Geology, 43. 785, 1935.
- [11] 固体推进剂颗粒填料最佳堆积研究(四)。上海航天局七〇一三厂, 内部资料, 1983.3.
- [12] 固体推进剂颗粒填料最佳堆积研究(五)。上海航天局七〇一三厂, 内部资料, 1983.3.

附 录

三级配填充料最大体积分数计算

最大固体颗粒填充体积分数定义为:

$$\phi_m = 1 - \bar{\varepsilon} \quad (1)$$

平均堆积空隙率 $\bar{\varepsilon}$ 计算如下:

1. 当 $\phi_1 < \phi_{01}$, $\phi_2 > \phi_{02}$, $\phi_3 > \phi_{03}$, 并 $\frac{\phi_2}{\phi_1} \phi_{01} > \phi_{02}$, $\frac{\phi_3}{\phi_1} \phi_{01} > \phi_{03}$ 时,

$$\begin{aligned} \bar{\varepsilon} = & \frac{\phi_1}{\phi_{01}} \varepsilon_{m1} + \left(\frac{\phi_2 \phi_{01} - \phi_{02} \phi_1}{\phi_{01} \phi_{02}^{\frac{\pi}{2}}} \right) \varepsilon_{m2} + \left(\frac{\phi_3 \phi_{01} - \phi_{03} \phi_1}{\phi_{01}} \right. \\ & \left. - \frac{\phi_2 \phi_{01} - \phi_{02} \phi_1}{\phi_{01}} \cdot \frac{\phi_{03}^{\frac{\pi}{2}}}{\phi_{02}^{\frac{\pi}{2}}} \right) \varepsilon_3 \end{aligned} \quad (2)$$

其中

$$\phi_{01} = \frac{1 - \varepsilon_1}{1 - \varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_3}$$

$$\phi_{02} = \frac{(1-\varepsilon_2)\varepsilon_1}{1-\varepsilon_1\varepsilon_2\varepsilon_3} \quad (3b)$$

$$\phi_{03} = \frac{(1-\varepsilon_3)\varepsilon_1\varepsilon_2}{1-\varepsilon_1\varepsilon_2\varepsilon_3} \quad (3c)$$

$$\varepsilon_{m1} = 1 - \frac{1-\varepsilon_1}{[1+(1+\varepsilon_2)\varepsilon_1(2.62K^{\frac{1}{2}}-1.62K)]\phi_{01}} \quad (4)$$

$$K = d_3/d_1$$

$$\phi_{02}^{\text{II}} = \frac{1-\varepsilon_2}{1-\varepsilon_2\varepsilon_3} \quad (5a)$$

$$\phi_{03}^{\text{II}} = \frac{(1-\varepsilon_3)\varepsilon_2}{1-\varepsilon_2\varepsilon_3} \quad (5b)$$

$$\varepsilon_{m2} = 1 - \frac{1-\varepsilon_2}{[1+\varepsilon_2(2.62K-1.62K^2)]\phi_{02}^{\text{II}}} \quad (6)$$

$$K = d_3/d_2$$

2. 当 $\phi_1 < \phi_{01}$, $\phi_2 > \phi_{02}$, $\phi_3 > \phi_{03}$, 并 $\frac{\phi_3}{\phi_{01}} \phi_1 > \phi_{03} \frac{\phi_2}{\phi_1} \phi_{01} > \phi_{02}$ 时,

$$\begin{aligned} \bar{\varepsilon} = & \frac{\phi_1}{\phi_{01}} \varepsilon_{m1} + \left(\frac{\phi_3 \phi_{01} - \phi_{03} \phi_1}{\phi_{01} \phi_{03}^{\text{II}}} \right) \varepsilon_{m2} + \left(\frac{\phi_2 \phi_{01} - \phi_{02} \phi_1}{\phi_{01}} \right. \\ & \left. - \frac{\phi_3 \phi_{01} - \phi_{03} \phi_1}{\phi_{01}} \cdot \frac{\phi_{02}^{\text{II}}}{\phi_{03}^{\text{II}}} \right) \varepsilon_2 \end{aligned} \quad (7)$$

其中

ϕ_{01} , ϕ_{02} , ϕ_{03} 与方程(3)相同

ϕ_{02}^{II} , ϕ_{03}^{II} 与方程(5)相同

ε_{m1} 与方程(4)相同

ε_{m2} 与方程(6)相同

3. 当 $\phi_1 > \phi_{01}$, $\phi_2 < \phi_{02}$, $\phi_3 > \phi_{03}$ 并 $\frac{\phi_1}{\phi_2} \phi_{02} > \phi_{01}$, $\frac{\phi_3}{\phi_2} \phi_{02} > \phi_{03}$ 时,

$$\begin{aligned} \bar{\varepsilon} = & \frac{\phi_2}{\phi_{02}} \varepsilon_{m1} + \left(\frac{\phi_1 \phi_{02} - \phi_{01} \phi_2}{\phi_{02} \phi_{01}^{\text{II}}} \right) \varepsilon_{m2} + \left(\frac{\phi_3 \phi_{02} - \phi_{03} \phi_2}{\phi_{02}} \right. \\ & \left. - \frac{\phi_1 \phi_{02} - \phi_{01} \phi_2}{\phi_{02}} \cdot \frac{\phi_{03}^{\text{II}}}{\phi_{01}^{\text{II}}} \right) \varepsilon_3 \end{aligned} \quad (8)$$

其中:

$$\varepsilon_{m2} = 1 - \frac{1-\varepsilon_1}{[1+\varepsilon_1(2.62K-1.62K^2)]\phi_{01}^{\text{II}}} \quad (9)$$

$$K = d_3/d_1$$

$$\phi_{01}^{\text{II}} = \frac{1-\varepsilon_1}{1-\varepsilon_1\varepsilon_3} \quad (10a)$$

$$\phi_{03}^{\text{II}} = \frac{(1-\varepsilon_3)\varepsilon_1}{1-\varepsilon_1\varepsilon_3} \quad (10b)$$

4. 当 $\phi_1 > \phi_{01}$, $\phi_2 < \phi_{02}$, $\phi_3 > \phi_{03}$ 并 $\frac{\phi_3}{\phi_2} \phi_{02} > \phi_{03}$, $\frac{\phi_1}{\phi_2} \phi_{02} > \phi_{01}$ 时

$$\begin{aligned} \bar{\varepsilon} = & \frac{\phi_2}{\phi_{02}} \varepsilon_{m1} + \left(\frac{\phi_3 \phi_{02} - \phi_{03} \phi_2}{\phi_{02} \phi_{03}^{\Pi}} \right) \varepsilon_{m2} + \left(\frac{\phi_1 \phi_{02} - \phi_{01} \phi_2}{\phi_{02}} \right. \\ & \left. - \frac{\phi_3 \phi_{02} - \phi_{03} \phi_2}{\phi_{02}} \cdot \frac{\phi_{01}^{\Pi}}{\phi_{03}^{\Pi}} \right) \varepsilon_1 \end{aligned} \quad (11)$$

其中:

ε_{m2} 与方程(9)相同

ϕ_{01}^{Π} , ϕ_{03}^{Π} 与方程(10)相同

5. 当 $\phi_1 > \phi_{01}$, $\phi_2 > \phi_{02}$, $\phi_3 < \phi_{03}$ 并 $\frac{\phi_1}{\phi_3} \phi_{03} > \phi_{01}$, $\frac{\phi_2}{\phi_3} \phi_{03} > \phi_{02}$ 时

$$\begin{aligned} \bar{\varepsilon} = & \frac{\phi_3}{\phi_{03}} \varepsilon_{m1} + \left(\frac{\phi_1 \phi_{03} - \phi_{01} \phi_3}{\phi_{03} \phi_{01}^{\Pi}} \right) \varepsilon_{m2} + \left(\frac{\phi_2 \phi_{03} - \phi_{02} \phi_3}{\phi_{03}} \right. \\ & \left. - \frac{\phi_1 \phi_{03} - \phi_{01} \phi_3}{\phi_{03}} \cdot \frac{\phi_{02}^{\Pi}}{\phi_{01}^{\Pi}} \right) \varepsilon_2 \end{aligned} \quad (12)$$

其中:

$$\varepsilon_{m2} = 1 - \frac{1 - \varepsilon_1}{[1 + \varepsilon_1(2.62K - 1.62K^2)]\phi_{01}^{\Pi}}$$

$$K = d_2/d_1$$

$$\phi_{01}^{\Pi} = \frac{1 - \varepsilon_1}{1 - \varepsilon_1 \varepsilon_2} \quad (14a)$$

$$\phi_{02}^{\Pi} = \frac{(1 - \varepsilon_2) \varepsilon_1}{1 - \varepsilon_1 \varepsilon_2} \quad (14b)$$

6. 当 $\phi_1 > \phi_{01}$, $\phi_2 > \phi_{02}$, $\phi_3 < \phi_{03}$ 并 $\frac{\phi_2}{\phi_3} \phi_{03} > \phi_{02}$, $\frac{\phi_1}{\phi_3} \phi_{03} > \phi_{01}$ 时

$$\begin{aligned} \bar{\varepsilon} = & \frac{\phi_3}{\phi_{03}} \varepsilon_{m1} + \left(\frac{\phi_2 \phi_{03} - \phi_{02} \phi_3}{\phi_{03} \phi_{02}^{\Pi}} \right) \varepsilon_{m2} + \left(\frac{\phi_1 \phi_{03} - \phi_{01} \phi_3}{\phi_{03}} \right. \\ & \left. - \frac{\phi_2 \phi_{03} - \phi_{02} \phi_3}{\phi_{03}} \cdot \frac{\phi_{01}^{\Pi}}{\phi_{02}^{\Pi}} \right) \varepsilon_1 \end{aligned} \quad (15)$$

其中:

ε_{m1} 与方程(13)相同

ϕ_{01}^{Π} , ϕ_{02}^{Π} 与方程(14)相同