

颗粒级配优化研究——滚动级配法

肖 扬 华

(国营经纬化工厂)

摘 要: 提出了一个颗粒级配优化新理论——滚动级配法。揭示了宽广级配范围内,在相同配方系和相等颗粒比表面条件下粘度最低的级配规律。用这一理论指导配方设计时,不仅药浆工艺性能最好而且有较宽的配方“自由度”以满足弹道和力学性能的要求。本研究全部实验结果表明:凡是符合滚动级配法的推进剂配方,其药浆粘度最低;反之,粘度就大。认为“最紧密排列理论”是滚动级配法的特例。

主题词: 复合推进剂, 颗粒, 粘度, 优化, 研究

OPTIMIZATION STUDY ON GRADING COMPOSITION-METHOD OF GRADING COMPOSITION WITH ROLLING PARTICLES

Xiao Yianghua

(Jinwei Chem. Plant)

Abstract: A new theory of grading composition, method of grading composition with rolling particles (named MORPE), is expounded. MORPE shows up the regular conditions of a widerange grading with the lowest viscosity, if the ingredients and the surface of particles are consistent. Not only the paste technological property is the best, but also the grading composition has a wide-freedom for meeting the needs of ballistic and mechanic properties, when MORPE is applied to design of composite propellants. All the results from this study show that the viscosity is lower according with MORPE. Otherwise, the viscosity is higher. It is thought that most close-packed theory is the special case of MORPE.

Keywords: Composite propellant, Particle, Viscosity, Optimization, Research

1 引言

在高密度比冲复合推进剂的研制中,其工艺性能因受弹道和力学性能诸方面因素的制约,是一个困难而又必须解决的问题。难点为三个方面:颗粒级配技术、球形化技术和分散剂技术。

对于球形化和分散剂技术,近年虽有突破,并能生产球形铝粉^[1]。但实用的复合推进剂配方的有效弹道固体含量很难超过90%的水平。

对于颗粒级配技术,国内外都进行了大量的实验研究,取得了一些粘度较低的典型级配配方。但对于有特定弹道和力学性能要求的推进剂,尚不能把既定配方的级配预先推衍到高、中、低广谱燃速的配方中去,仍然采用多次试验筛选解决,难免有很多重复或盲目试验。

因而,开展复合推进剂工艺基础理论的研究十分必要。除了颗粒球形化和高效分散剂之外,应该从理论上系统地研究颗粒的优化级配,以实现配方状况相同的推进剂药浆粘度最低、综合性能最好。

目前,在化工、建材与复合推进剂等领域内,颗粒级配的理论基本上是以“最紧密排列理论”和干涉论为主导的^[2],如Horsfield和Hudson法^[3,4]。也有颗粒级配新理论的报道,但都替代不了最紧密排列理论的权威地位。人们从实践中体会到,最紧密排列理论存在很大的局限性、级配的变动范围很窄,满足不了广谱燃速的需要。

实际上,一个流动的颗粒系统包含着两方面的物理特性——单纯的空间堆积即静态特性和运动的加速度即动态特性。最紧密排列理论和干涉论仅仅强调了颗粒系统运动的静态特性,忽视了动态特性。因而是不完整的理论。

从颗粒系统运动的静态与动态概念出发,本文提出了“滚动级配法”,以揭示高固体含量悬浮颗粒系统粘度最低的级配变化规律。与实验结果比较,是吻合的。

2 物理模型

2.1 颗粒滚动论

在非单一直径的颗粒体系流动的某一瞬间,必然有一部分颗粒处于滚动状态,另一部分处于滑动状态。如果大颗粒的转动惯量比小颗粒的大得多,则大颗粒的角速度最小故滑动机率最大,而小颗粒则反之,滚动机率最大。如图1所示,设想向一对相邻的等径颗粒的质心施加一对剪切力时,在很大程度上犹如对两块平行板施加同样的力(对于非球形颗粒更是如此),其运动状况以滑动为主,摩擦阻力较大;如果在两球之间加上一层小球,在施加同样的力时,就变成滚动为主了,摩擦阻力较前者小得多。且小球的质量(或半径)越小,系统的转动惯量也相对越小,则加速度越大,类比于体系的流动性越好或粘度越低。

如果在小球之间再夹进一层微球,且如此一层层地夹进去,体系的全部颗粒都被“滚”动起来,这样的体系必然具有很强的流动性。若小球的数量不足则大球与大球之间彼此摩擦的

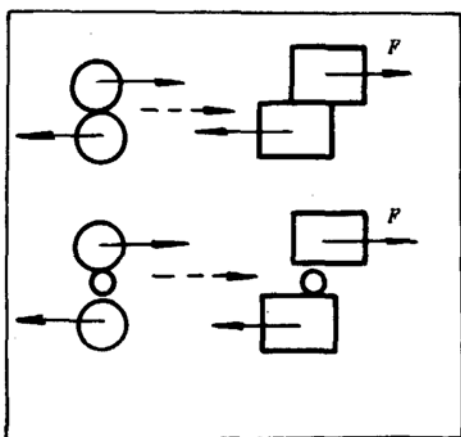


图1 滚动论示意

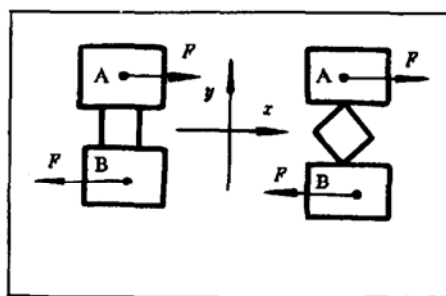


图2 势能因素示意

机会太多,导致“滑动性”加强,“滚动性”削弱;若小球的数量过多则小球之间也会重复前者的情况,体系的流动性变差,因而应选择最佳的小球数量,方能维持体系时刻处于滚动状态,保持较低的粘度。

2.2 势能因素

对于非球形颗粒而言,影响流动性的因素除了滚动性之外,另一个重要因素是势能。如图2所示,虽然实际颗粒的形状各异但是理论上用立方体形进行简化,模拟非球形颗粒体系的流动状态并不失其代表意义。当A、B两颗粒受剪切力作用时,两者的质心会产生 x 轴方的位移,由于C颗粒的转动导致A、B的质心还产生 y 轴方向的附加位移。显然,C颗粒的直径越大,附加位移量也越大。换言之,当推动颗粒体系产生同等 x 轴方向位移量时,C颗粒的直径越大对颗粒体系所需做的功也越多,反之亦然,当对颗粒体系施以等量的剪切功时,C颗粒越小则剪切位移量越大,类比于流动性越好。

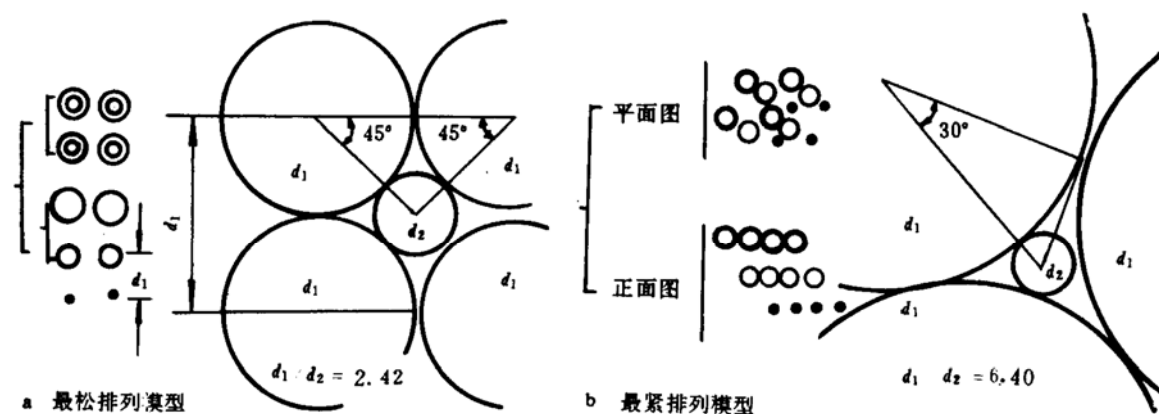
2.3 空隙度恒定假设

本文空隙度系指真空空隙度,对于带流体吸附层的颗粒应把吸附层的“厚度”计入颗粒的刚性直径之内,故认为空隙度与颗粒直径无关而与堆积方式等因素有关。

单一直径的球体存在两种基本的堆积方式——最紧排列和最松排列。如图3(a,b)所示,最松排列的特点是体积单元为正六面体,空隙度最大 $\varepsilon_{\max}=0.4764$;最紧排列的特点是体积单元为正四面体,空隙度最小 $\varepsilon_{\min}=0.2595$ 。颗粒的实际排列方式(或称自然排列)既不是最紧也不是最松,而是介于二者之间的一种随机无规排列,其空隙度与颗粒特性、下落方式、容器尺寸以及表面特性有关。对于光滑球体在无限大容器($D/d \geq 50$)中,空隙度总是在0.375~0.420之间,接近于 $\varepsilon_N=0.3935$ 。自然排列的方式实际上是最紧与最松的某种线性组合,也许是按“混乱度”最大原则组合,设含有最松排列的成分为 x ,则

$$\varepsilon_N \approx \varepsilon_{\max} \cdot x + \varepsilon_{\min} \cdot (1 - x) \quad (1)$$

将前面的值代入得 $x \approx 0.618$,即几乎按黄金分割法组合;并把这一组合原则演绎到二维空间,认为等径球体在平面上的自然排列是含0.618正方形与0.382三角形。这就是空隙度恒定原



(·, O, O' 分别为 1, 2, 3 层球心位置)

图3 直径为 d_1 等径球体两种理想堆积图解

则假设。

2.4 颗粒分级原则

分级原则是以干涉论为基础的。在实际配方中,单一直径的颗粒几乎没有,绝大多数是有一定的粒径分布宽度。尤其是经过结晶化或粉碎的,一般具有相同或相近的分布形态与分布宽度,因而可视为按单一直径进行分级,但应遵守下列原则:

- 平均粒径——按单峰分布颗粒的沉降粒径 d_{50} , 记为 d , d_i 或 d_j ;
- 颗粒分级——当粒径比例 $\gamma = d_i/d_j \leq 2.42$ 为同一级, > 2.42 为相邻级, > 16 为相间级;
- 混合粒径——当 $\gamma \leq 2.42$, 不同的 d_i , d_j 颗粒系统合为同一级时,变成了多峰分布则混合后的平均粒径按体积分数计算,即 $D_n = \sum v_i \cdot d_i$ 。 v_i 是直径为 d_i 的颗粒占同级颗粒的体积分数;
- 混合粒径比例——不同级别的混合颗粒其直径比例按 $\gamma = D_n/D_{n+1}$ 计算。

3 数学描述

3.1 简化条件

在数学推导时使用了下列简化近似:

- 全部颗粒视作球体,且小球在大球表面上作单层排列,每个小球所占有的面积与在平面上同样排列时所占有的面积相等;
- 据二维空隙度恒定假设,平面上自然密集的单个小球所占有的面积 $a_2 \approx 0.618(d_2 + 2\delta)^2 + 0.382 \frac{\sqrt{3}}{2}(d_2 + 2\delta)^2$, 即 $a_2 \approx 0.949(d_2 + 2\delta)^2$, 大球的表面积 $a_1 = \pi[(d_1 + 2\delta) + (d_2 + 2\delta)]^2$ 。

式中 d_1 , d_2 ——分别是大球和小球的原始直径;

δ ——大球和小球表面上吸附层厚度的平均值;

- 认为两个大球之间共用小球的锥角符合图4的定义,即

$$\beta = 2 \cdot \operatorname{tg}^{-1}[\gamma_0/2(1 + \gamma_0)] \quad (2)$$

$$\gamma_0 = (d_1 + 2\delta)/(d_2 + 2\delta) \quad (3)$$

式中 β ——共用粒子的锥角，以度为单位；

γ_0 ——带液体吸附层的大球与小球的直径之比。

d. 认为吸附层厚度与吸附表面下的曲率半径有关，曲率半径越小则吸附层越薄。根据 Koch H W 等人^[2]有关颗粒吸附体积增量约 17.6% 的试验结果，吸附层厚度 δ 约为 0.3~0.8 μm 。因而在复合推进剂中，可取近似值：

$$\gamma_0 \approx 0.97\gamma = 0.97(d_1/d_2) \quad (4)$$

3.2 最佳小球数量的确定

根据颗粒滚动论，每个大球必须配上最佳数量的小球方能保持颗粒体系时刻处于滚动态有较低的粘度，即求最佳的大、小颗粒体积比例问题。

首先，考虑小球的最少数目。笔者认为小球的最少数目应与等径球体的配位数相等。对于最松排列每个球和相邻的六个球相切，即配位数是六；对于最紧排列每个球和相邻的十二个球相切，即配位是十二；对于自然排列，Rump^[5,6]指出，配位数 N_c 与无规排列的空隙度 ε 有对应的关系：

$$N_c \approx \pi/\varepsilon \quad (5)$$

π 为圆周率，用 $\varepsilon_N = 0.3935$ 代入得自然排列的配位数 $N_c = 8$ 。

其次，考虑小球的最大数量。此数应等于按二维空隙度恒定原则在大球表面上排列一层小球的总数再减“共用粒子数”的一半。可以导出有如下关系式：

$$N_{\max} = 1.054\pi(1 + \gamma_0)^2(2 \cdot \cos\beta/2 - 1) \quad (6)$$

式中 $N_{\max}$ ——每个大球拥有小球的最多个数。

再次，考虑小球的最佳数量。笔者认为介于 $N_{\max}$ 与 N_c 之间，取含 0.618 $N_{\max}$ 和 0.382 N_c 的线性组合即可：

$$N_s = 0.6514\pi(1 + \gamma_0)^2(2 \cdot \cos\beta/2 - 1) + 3.056 \quad (7)$$

为了函数形式简炼，将上式作几何保形简化得：

$$N_s \approx \pi(1 + \gamma_0)^2(1.70\cos\beta/2 - 1) \quad (8)$$

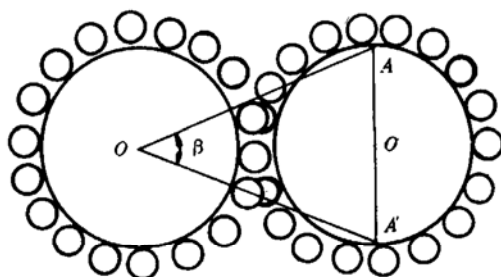
最后，得到小球的总体积与大球的总体积之比 R 为：

$$R = \pi(1 + \gamma_0)^2(1.70\cos\beta/2 - 1)/\gamma^3 \quad (9)$$

式中 γ ——无吸附层颗粒的大球与相邻级小球直径之比。由于 β 和 γ_0 都是 γ 的函数，故 R 也仅仅是 γ 的函数，见图 5。

3.3 最佳直径比例范围的确定

一方面，从滚动和势能因素考虑，小颗粒的直径越小对降低粘度越有利。但是，如图 5 所示，小颗粒的直径越小（即 γ 越大）时， R 也越小。当 R 小于最紧排列的空隙度 0.2595 时，可能集中于大球空隙中的小球占多数，而大球表面上小球数量相对不足，滚动条件被破坏使体



O, O' 是相邻两球的球心，
 AA' 分别为直径与大圆的交点，
 $\overline{OA}$ 连线绕 OO' 轴旋转一周
所围成的锥角即 β

图 4 共用粒子锥角 β 的定义

系的流动性变差。若取粒径比相等的无穷级配,则维持滚动的必要条件是:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} (R + R^2 + R^3 + \dots + R^n) \geq 0.2595 \quad (10)$$

亦即 $R \geq 0.206$, 由图 5 得 $\gamma \leq 10$ 。

另一方面,小球的直径应尽可能保持不因小球的插入而改变原来大球的自然排列方式。由图 3 (a, b) 可知,若为最松与最紧排列 γ 应分别大于(等于) 2.42 和 6.40;若为自然排列,可按空隙度恒度原则取最松与最紧的黄金分割值:

$$\gamma_n \geq 2.42 \times 0.618 + 6.40 \times 0.382 = 4.0 \quad (11)$$

因此得到最佳粒径比例的范围是:

$$\gamma = 4 \sim 10 \quad (12)$$

粒径比的最佳中值应为上限与下限的几何平均值:

$$\gamma = (4 \times 10)^{1/2} = 6.32 \quad (13)$$

第三方面,对于三级配以上且粒径比例不相等的颗粒体系,不同级别的颗粒可能存在一定的“混级”现象。因而各级粒子的平均粒径比例应相应提高,才能使级配层次更为有效。认为只要平均粒径比例 $\bar{\gamma}$ 向最佳中值移动即可:

$$\bar{\gamma} = (\prod \gamma_i)^{1/n} \geq (4 \times 6.32)^{1/2} = 5.0 \quad (14)$$

综上所述,滚动级配法的充分必要条件的数学表达式是:

- 最佳粒径比例: $\gamma = 4 \sim 10$ 或 $\bar{\gamma} = 5 \sim 10$;
- 最佳体积比例: $R = \pi(1 + \gamma_0)^2(1.7\cos\beta/2 - 1)/\gamma^3$;
- a 和 b 两个条件必须同时满足。

4 实验比较

试验是结合某型号发动机推进剂配方研制进行的,有的数据源于历史资料。

4.1 试验概况

所有配方没有加挥发性稀释剂,用落球法测定粘度的变化符合指数增长率:

$$\eta = \eta_0 \exp(K \cdot t) \quad (15)$$

式中 η ——40℃下不同时间的粘度, Pa·s;

η_0 ——药浆的起始粘度, pa·s;

K ——粘度增长速率常数, 40℃下本试验全部配方的 K 值为 0.28~0.30 h⁻¹;

t ——粘度变化时间, h。

所有配方的弹道固体含量为 86~89%,颗粒的表面积按沉降粒度分布曲线假定为球形体计算的,覆盖比较面积即单位液体体积所包覆的颗粒表面积 (m²/cm³),本文认为丁腈羧胶和

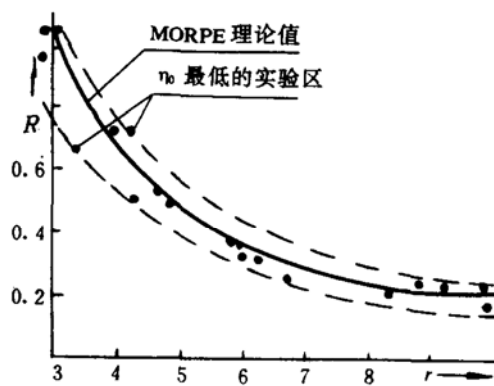


图5 体积比 R 与粒径比 γ 的对应关系理论与实验的比较

丁羟胶等高分子预聚物既非液体也非固体, 故视其体积为零。颗粒状况列于表 1。

表 1 实际颗粒基本状况

颗粒级别	1 级 (粗粒群)		2 级 (中级群)			3 级 (细粒群)
材料名称	AP		AP	Al		AP
标称粒径	60—80 目	100—140 目	30 μm	29 μm	13 μm	<6 μm
沉降粒径, d_{50}	196 ± 7 (μm)	123 ± 3 (μm)	30 ± 1.5	30 ± 1.5	15 ± 1.0	5.7 ± 0.3
分布形态	正态	正态	对数正态	对数正态	对数正态	对数正态
分布宽度, σ	42 (μm)	44 (μm)	0.52	0.49	0.58	0.50
长径比 L/D	1.0	1.05	—	2.20	—	—
球形度	1.0	0.95	—	0.90	—	—

4.2 结果比较

不同混合粒径比, 体积含量和覆盖比表面对起始粘度的影响试验结果列于表 2。以起始粘度 (η_0) 为纵标, 覆盖比表面 (S/V_i) 为横标, 将表 2 中的数据点全部描绘在图 5, 6 上。在图 6 中, 沿着最高点作一条连线, 即 $\eta_{\max}$ 线; 再作一条 $\frac{1}{2}\eta_{\max}$ 线。从图 5 中看到, 凡是在 $\frac{1}{2}\eta_{\max}$ 以下的点, 也就是粘度最低的点都分布在理论 R - γ 曲线附近的, 也就是说, 当

a. 混合粒比例: γ_m 和 $\gamma_s \geq 4$ 或者 $\bar{\gamma} = (\gamma_m \cdot V_s)^{\frac{1}{2}} \geq 4.98$;

b 体积含量比例: R_m 和 $R_s \rightarrow$ 接近 R_m° 或 $R_s^\circ = \pi(1 + \gamma_0)^2(1.7\cos\beta/2 - 1)/\gamma^3$;

c a 和 b 同时满足时, 在相同覆盖比表面下体系的粘度最低。若取最佳粒径比例中的中值 $\gamma = 6.32$, 则粘度最低体积比例 R 应为 $R = 0.355$, 若大颗粒的体积为 74, 中颗粒的体积应为 $74 \times 0.355 = 26.2$, 小颗粒的体积应为 $26.2 \times 0.355 = 9.3$, 这正好是美国一个粘度最低的配方中所采用的级配结构, 表 2 中序 9 (89-C27) 配方试验结果也证实了这一点。

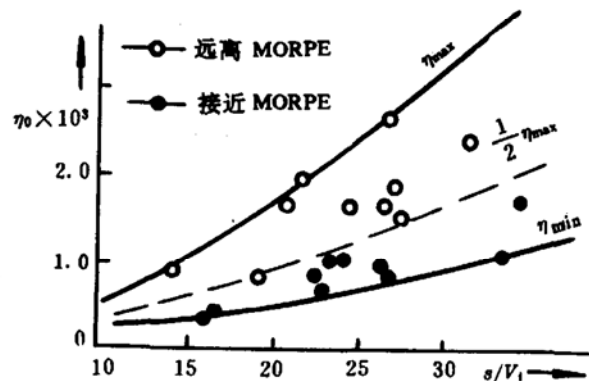


图 6 级配状况和比表面积对粘度的影响

表2 试验结果

序号	样品编号	固液体积比	覆盖比表面	颗粒直径比		实际含量比		理论含量比		平均粒径比	起始粘度 40℃	相对最大粘度
		V_0/V_1	S/V_1	1/2级 r_m	2/3级 r_s	2/1级 R_m	3/2级 R_s	2/1级 R_m^*	3/2级 R_s^*	$\sqrt{\gamma_s \cdot \gamma_m}$	η_0	$\eta_0/\eta_{\max}$
1	TK-761	6.30	19.0	6.4	3.3	0.212	1.560	0.320	0.900	4.59	750	0.52
2	89-C10	6.87	15.8	10.0	2.7	0.205	1.320	0.180	1.250	5.19	270	0.26
3	89-C12	7.13	14.2	3.1	3.3	0.460	0.220	0.900	5.17	820	1.0	
4	89-C13	9.33	27.4	8.1	3.3	0.610	0.410	0.220	0.900	5.17	1400	0.54
5	89-C14	8.69	23.8	4.2	4.9	0.470	0.466	0.610	0.480	4.53	990	0.48
5	89-C213	11.9	33.7	6.7	3.7	0.330	0.700	0.300	0.760	4.98	1000	0.23
7	89-C23	8.62	21.4	5.1	4.7	0.640	0.330	0.450	0.520	4.90	1900	1.00
8	89-C25	7.50	20.7	5.6	4.1	0.330	0.700	0.390	0.570	4.96	1600	1.00
9	89-C27	10.0	22.6	6.0	5.0	0.384	0.385	0.350	0.370	5.90	610	0.32
10	89-C34	9.06	25.8	6.2	4.0	0.330	0.700	0.330	0.660	4.98	900	0.37
11	89-C35	9.71	22.3	6.0	4.7	0.360	0.540	0.350	0.520	5.31	800	0.42
12	89-C37	9.08	24.4	6.0	4.4	0.691	0.335	0.350	0.630	4.96	1600	0.73
13	89-C41	9.84	27.1	7.7	3.2	0.337	0.650	0.235	0.930	4.96	1600	0.69
14	89-C42	11.6	26.7	8.9	3.7	0.385	0.384	0.195	0.760	5.74	2600	1.00
15	89-C45	9.94	31.5	6.5	3.8	0.400	0.654	0.310	0.720	4.97	2300	0.70
16	89-C51	9.93	34.5	8.4	3.0	0.250	1.220	0.210	1.055	5.02	1600	0.45
17	201-02	10.3	26.4	7.5	3.7	0.290	0.660	0.250	0.760	5.27	1600	0.60
18	201-04	8.42	23.6	10.4	2.7	0.270	0.640	0.180	1.250	5.30	990	0.50
19	90-C56	5.89	16.7	8.9	3.2	0.283	0.621	0.218	0.930	5.33	400	0.40
20	90-C57	8.28	26.7	9.4	2.7	0.250	0.900	0.205	1.250	5.03	780	0.31

注：① S/V_1 的单位是 m^2/cm^3 ；② η_0 的单位是 $Pa \cdot s$ ；③序2~9为丁腈橡胶，其余为丁羟胶

因此，理论计算值与试验结果是几乎完全一致的。

5 基本结论

经过上述理论推导与实验的比较，可以得出以下几点结论：

1) 滚动级配法揭示了高固体含量悬浮颗粒体系降低粘度的本质在于取得良好的群体静态特性和动态特性——空间堆积特性和滚动特性。

(下转第54页)

参 考 文 献

- 〔1〕 王秉勋. JL-1 导弹的两级发动机结构可靠性综合评定: 航天科技报告. HT-860677J, 1987
- 〔2〕 Margetson J. Failure Modes and Probability of Failure of High Strength Steel Rocket Motor Cases. AIAA 81-1465
- 〔3〕 任国周. 固体火箭发动机结构强度可靠性计算方法分析: 中国国防科技报告, GF-71803, 1987
- 〔4〕 林升光, 高鹏遐. 轴向, 横向载荷小子样分布拟合优度检验. 见: 系数可靠性评定方法论文集, 一院 14 所, 1987
- 〔5〕 郑道钦. 极值 I 型-正态模式结构可靠性估计. 见: 系数可靠性评定方法论文集, 一院 14 所, 1987
- 〔6〕 胡保朝. 失效树分析法在固体火箭发动机可靠性分析中的应用: [硕士论文]. 西北工业大学, 1990

~~~~~  
(上接第 67 页)

2) 最紧密排列理论实际上是滚动级配法的特例。

3) 当滚动级配法用来指导复合推进剂配方设计时, 比最紧密排列理论更具有机动性和灵活性, 可满足宽广燃速和力学性能的特定要求。

### 参 考 文 献

- 〔1〕 徐俊等. 用高温金相显微镜研究推进剂中铝粉的性质. CSR PR-87-PP07
- 〔2〕 张景春. 固体推进剂化学与工艺学. 国防科技大学, 1989
- 〔3〕 Horsfield H T. J. Soc. Ind. 1934, 53 (108)
- 〔4〕 Hudson D R. J. Appl. Phys. 1949, 20 (154)
- 〔5〕 Rumpf H. Chem. Eng. Techn. 1959, 30 (144)
- 〔6〕 黄长雄等. 化学工程手册. 化学工业出版社, 1989