

固体推进剂中有关粒度分布的数学处理

金荣超 李疏芬

(中国科学技术大学, 合肥 230026)

摘要 介绍了固体推进剂中有关颗粒度分布的数学处理方法, 用几种数据统计分析的理论分布函数——正态分布、对数-正态分布、K分布, 并以铝粉和含铝推进剂燃烧残渣的颗粒分布为例进行了分析。根据 Culick 微粒阻尼的理论计算模型, 讨论了粒度分析在阻尼效应计算中的应用。

关键词 固体推进剂 铝粉 残渣 粒度分布

1 引言

为了提高固体推进剂的密度及能量, 往往要添加一定量的铝粉。铝粉的性能与其粒度及分布密切相关, 如超细铝粉(小于 $1\mu\text{m}$)在某些条件下燃烧时, 不发生明显的凝聚; 而粗铝粉(如 $50\mu\text{m}$)则可有效地改善药浆的流变特性。推进剂中的铝粉在燃烧时, 主要产物为 Al_2O_3 。若生成的 Al_2O_3 微粒具有合适的尺寸, 则可有效地抑制发动机中声频不稳定燃烧, 即“微粒阻尼效应”。

粒度分析是评价推进剂燃烧性能的一种重要方法, 对发动机的稳定性分析及两相流计算 also 具有重要的意义。

2 粒度分布的数学统计模型

颗粒的粒径分布可分为对称分布与不对称分布两种。统计分析中, 常用的理论分布有正态分布、对数-正态分布、K分布等几种。通过数学处理, 可得出分布的特征粒径和标准离差等表征颗粒分布的重要参数, 常用的几种特征粒径介绍如下。

平均粒径 $\bar{x}$ 的定义为

$$\bar{x} = \frac{\sum x \cdot \Delta F(x)}{\sum \Delta F(x)} = \frac{\int x \cdot f(x) dx}{\int f(x) dx} \quad (1)$$

式中: x 为粒径; $\Delta F(x)$ 为区间 $[x, x+\Delta x]$ 内的颗粒含量; $f(x)$ 为密度函数(亦称微分分布函数)。

中值粒径 x_{50} 定义为颗粒累计含量为 50% 时的粒径, 可由累计分布得出。 x_{50} 反映在 $f(x)$ 密度曲线上, 通过 x_{50} 的垂线把曲线下围面积等量地分为两半。 x_{50} 作为特征粒径用于表征分散颗粒族, 其优点是不受个别值的影响, 而均值 $\bar{x}$ 则不然。

峰值粒径 x_p 亦称最可几粒径, 其含义为 $f(x)$ 最大值处的粒径, 可由极值条件求解; 即

$$\frac{df(x)}{dx} = 0, \quad \frac{d^2f(x)}{dx^2} < 0 \quad (2)$$

2.1 几种常用的理论分布模型

2.1.1 正态分布

正态分布 $N(\bar{x}, \sigma)$ 为对称分布, 是一种应用很广的分布, 其密度函数为

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left\{-\frac{(x - \bar{x})^2}{2\sigma^2}\right\} \quad (3)$$

式中: σ 为标准离差 (亦称形状参数), 反映了颗粒分布的离散程度。 σ 越小, 反映在微分曲线上, $\bar{x}$ 处的峰就越尖锐, 表明粒径分布越集中在 $\bar{x}$ 附近; σ 越大, 则峰越平坦。

粒度测定得到的是离散值 ($x_1, x_2, \dots, x_n$), 数理统计中称为一组随机样本 X 的观测值。相应的分布密度 (f_i) 也是离散值, 下文中分别记为 x_i, f_i 。

(1) 图解法^[1]

正态分布曲线 $F(x) \sim x$ 标绘于正态概率纸上为一条直线, 其中, $F(x)$ 为分布函数, 由 $f(x)$ 积分得到。粒度分析中, $F(x)$ 表示颗粒分布的累计含量。 $\bar{x}$ 和 σ 的计算公式为

$$\begin{cases} \bar{x} = x_{50} & (4) \end{cases}$$

$$\begin{cases} \sigma = (x_{84} - x_{16})/2 & (5) \end{cases}$$

式中: x_{84}, x_{16} 分别为累计含量为 84% 和 16% 对应的粒径, 可由正态概率图得出。但有一点须指出, 由于样本的随机波动, 作图时点可能不严格地共线, 考虑到正态概率的权重分布, 作图时中间点的偏差应尽可能小, 两端点的偏差允许大一些。另外, 是否服从正态模型应看 $F(x) = 10 \sim 90\%$ 范围内是否为直线, 而不是 $0 \sim 100\%$ 范围, 因为从概率意义上讲, 累计概率为 0 和 100% 意味着积分限为 $-\infty$ 和 $+\infty$, 这不符合粒度分布的实际情况。

(2) 线性回归法

当粒径数据为等间隔时 (区间长度 h), 可利用回归法处理数据。式 (3) 等价于:

$$\ln f_i = -\frac{(x_i - \bar{x})^2}{2\sigma^2} - \ln(\sqrt{2\pi}\sigma) \quad (6)$$

令 δ_i 为 $\ln f_i$ 的一阶差分, $\delta_i = \ln f_{i+1} - \ln f_i$, 即推得线性式

$$\delta_i = -ax_i + b \quad (7)$$

其中: $a = h/\sigma^2$, $b = \frac{(2\bar{x} - h)}{2\sigma^2} \cdot h$, 由 a, b 进一步解得

$$\begin{cases} \bar{x} = \frac{h}{2} + \frac{b}{a} & (8) \end{cases}$$

$$\begin{cases} \sigma = \left(\frac{h}{a}\right)^{\frac{1}{2}} & (9) \end{cases}$$

因此, 根据实验数据求出 δ_i , 再对 δ_i, x_i 进行线性拟合, 得出直线斜率 $-a$, 截距 b , 由 (8) 和 (9) 求得 $\bar{x}$ 和 σ 。线性回归法处理结果原则上很可靠, 但运算量稍大; 而图解法简便、直观, 但结果仅为一次近似值。

2.1.2 对数-正态分布

对数-正态分布 $LN(\bar{x}_g, \sigma_g)$ 是一个很有用的统计模型, 其特点是粒径 x 的对数 $\ln x$

(或 $\lg x$) 服从正态分布, 密度函数为

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \ln \sigma_g} \exp \left\{ -\frac{(\ln x - \ln \bar{x}_g)^2}{2 \ln^2 \sigma_g} \right\} \quad (10)$$

式中: 分布参数 $\bar{x}_g, \sigma_g$ 相应地称为(几何)平均粒径和(几何)标准离差, 定义为

$$\ln \bar{x}_g = \frac{\sum (\ln x) \cdot \Delta F(x)}{\sum \Delta F(x)} \quad (11)$$

$$\ln \sigma_g = (\ln x_{g4} - \ln x_{g16})/2 \quad (12)$$

由定义式可进一步推得

$$\bar{x}_g = x_{g50} \quad (13)$$

$$\sigma_g = \left(\frac{x_{g4}}{x_{g16}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (14)$$

粒度分析中, 通常有两种分布基准, 即个数基准和体积(或质量)基准。对于 LN 分布, 一个重要的结论是: 当颗粒个数服从 LN 分布时, 其体积或质量分布也服从 LN 分布, 且具有相同的标准离差 σ_g , 不难推得如下两式:

$$\ln \bar{x}_{gV} = \ln \bar{x}_{gN} + 3 \ln^2 \sigma_{gN} \quad (15)$$

$$\sigma_{gV} = \sigma_{gN} \overset{\text{简记}}{\sigma_g} \quad (16)$$

上两式中, $\bar{x}_{gN}$ 为数均粒径(基于个数分布), $\bar{x}_{gV}$ 为容均粒径(基于体积分布)。

2.1.3 K 分布

在 LP 系列复合推进剂的残渣粒度测定中, 出现较多的样品服从如式(17)的经验分布, 即 K 分布, 简记 $K(n, \alpha)$, 其分布密度为

$$f(x) = Ax^n \cdot \exp(-\alpha x) \quad (17)$$

式中, n, α 为待定参数, 与具体试样有关, 通常先设 n 为某一整数, 通过拟合得出另一参数 α 。由归一化积分得 $A = \frac{\alpha^{n+1}}{n!}$, 其中, $n!$ 为阶乘。

由(17)可推得:

$$\begin{cases} \bar{x} = (n+1)/\alpha \\ x_p = n/\alpha \\ \sigma = \frac{\sqrt{n+1}}{\alpha} \end{cases} \quad (18) \quad (20)$$

2.2 多峰分布的解析

当粒度呈多峰分布时, 峰间可能迭加。多峰重叠成分的剥离, 数学上可通过各峰的权重^[2]来处理。现以正态分布为例, 设第 I 个数据群(对应峰 I)的权为 W_I , 即

$$W_I = f_i(\sqrt{2\pi}\sigma_i) \exp \left\{ -\frac{(x_i - \bar{x}_I)^2}{2\sigma_i^2} \right\} \quad (21)$$

式中: x_i 为第 I 群的数据点。首先考虑两侧数据群对中间数据群的影响, 即

$$f = \frac{W_I}{\sqrt{2\pi}\sigma_i} \exp \left\{ -\frac{(x - \bar{x}_I)^2}{2\sigma_i^2} \right\} \quad (22)$$

式中: I 代表影响中间群的相邻数据群, 逐点计算出中间数据群的修正值, 根据修正值重

新按(7)~(9)及(21)式处理,得出校正后的中间数据群的权、均值和标准离差。同样,根据中间数据群的结果,考虑对两侧数据群的影响。最后,颗粒的总计(加权)平均粒径可表为

$$\bar{x} = \frac{\sum_i W_i \cdot \bar{x}_i}{\sum_i W_i} \quad (23)$$

式中: W_i 和 $\bar{x}_i$ 分别为经过校正的权和均值。

3 应用

3.1 铝粉的粒度分析

铝粉是复合推进剂中的一种重要组分。下面以国产铝粉为例,应用正态分布理论进行数据处理(以颗粒个数为基准)。图1、图2分别是铝粉A、B的颗粒微分布曲线^[3],B呈多峰分布。按线性回归法处理(公式(7)~(9)),回归直线示于图3、图4,处理结果见表1。

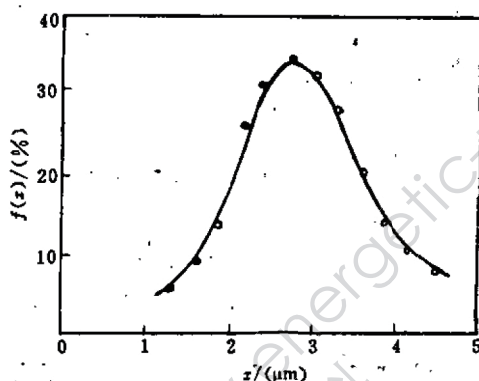


图1 铝粉A的分布密度曲线

Fig. 1 $f(x)$ curve of aluminium powder A

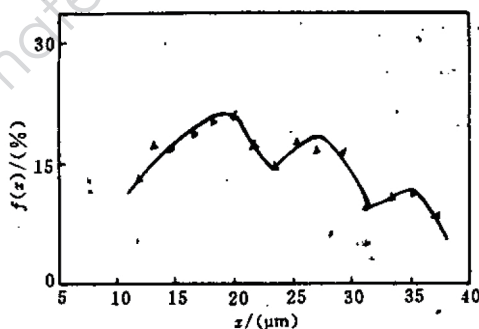


图2 铝粉B的分布密度曲线

Fig. 2 $f(x)$ curve of aluminium powder B

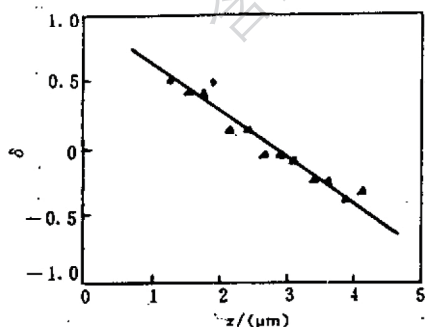


图3 铝粉A的回归直线

Fig. 3 Linear regression line of aluminium powder A

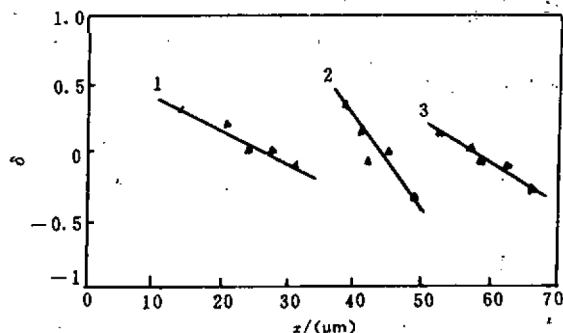


图4 铝粉B的回归直线

Fig. 4 Linear regression line of aluminium powder B

表1 铝粉A、B的处理结果

Table 1 Particle size analysis results of aluminium powder A and B

	线性回归方程	线性相 关系数	结果		
			各峰的权 W_i	$\bar{x}/(\mu\text{m})$	$\sigma/(\mu\text{m})$
铝粉 A	$\delta = -0.34x + 0.96$	-0.92	/	2.92	0.87
铝粉 B	$\delta_1 = -0.024x + 0.64$	-0.96	422.2(60%)	28.8	5.4
	$\delta_2 = -0.07x + 3.15$	0.98	47.9(7%)	45.0	3.5
	$\delta_3 = -0.026x + 1.47$	-0.94	237.5(33%)	56.5	5.2
	样品 B 的(加权)平均粒径 $\bar{x} = 39.2\mu\text{m}$				

3.2 推进剂燃烧残渣的粒度分析

以含铝推进剂的燃烧残渣为例,图5是残渣A的颗粒个数统计图,图6是在对数正态概率纸上绘出的个数分布和体积分布的 $F(x) \sim x$ 曲线,两者相互平行,表明个数分布和体积分布具有相同的标准离差。应用(13)和(14)两式;由图解得

个数分布: $\bar{x}_{gN} = 10.0\mu\text{m}$

$$\sigma_{gN} = \left(\frac{17.0}{5.5} \right)^{\frac{1}{2}} = 1.76\mu\text{m}$$

体积分布: $\bar{x}_{gV} = 26.0\mu\text{m}$

$$\sigma_{gV} = \left(\frac{48.0}{15.5} \right)^{\frac{1}{2}} = 1.76\mu\text{m}$$

图7是残渣B的累计质量分布曲线^[4]。其中,曲线1、2、3分别对应原始残渣的三个分级试样;曲线4为总计的累计分布曲线,呈多峰分布。由图得 $x_{50} = 1.20\mu\text{m}$ 。

图8给出了残渣C的颗粒累计分布和微分分布(个数基准)。采用 $K(n, \alpha)$ 分布 $n=1$ 的情况来处理,将 $K(1, \alpha)$ 变换为

$$\lg \frac{f(x)}{x} = -\frac{\alpha}{2.303} \cdot x + \text{常数} \quad (24)$$

对 $\lg \frac{f(x)}{x} \sim x$ 进行线性拟合,拟合所得的线性方程为: $\lg \frac{f(x)}{x} = -0.407x + 1.977$ (相关系数: -0.9975),求得 $\alpha = 0.9386$,故 $\bar{x} = 2.13\mu\text{m}$, $x_p = 1.06\mu\text{m}$, $x_{50} = 1.85\mu\text{m}$ (由 $F(x)$ 求得), $\sigma = 1.50\mu\text{m}$ 。

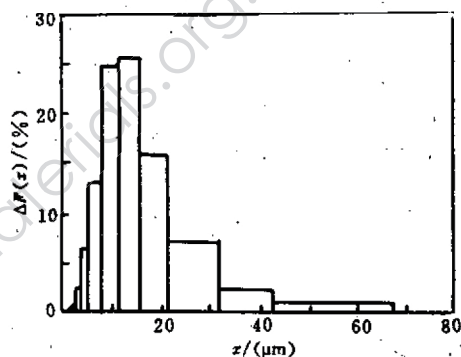


图5 残渣A的颗粒统计图

Fig. 5 Statistical graph of residue A particles

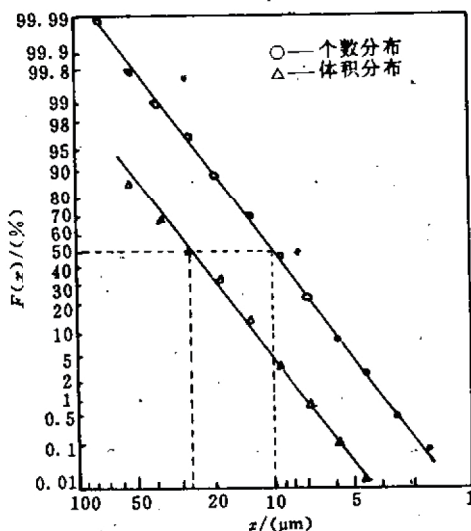


图6 残渣A的颗粒分布(LN概率纸)

Fig. 6 Particle size distribution of residue A (Log Normal probability paper)

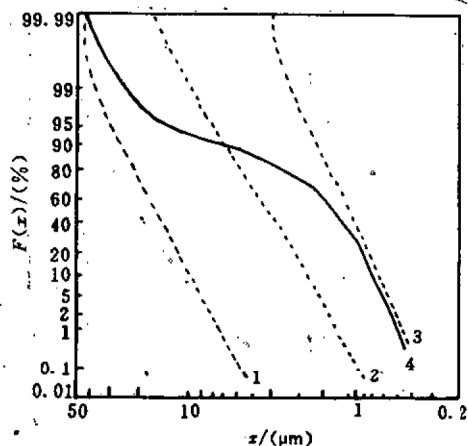


图7 残渣B的累计质量分布

Fig. 7 Cumulative mass distribution of subfraction (·····) and of total sample (—) of residue B

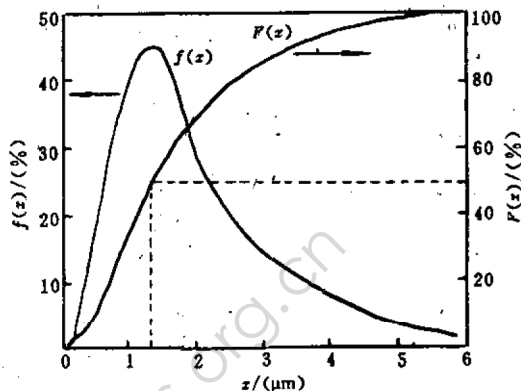


图8 残渣C的分布曲线

Fig. 8 Differential and cumulative distribution of residue C

3.3 粒度分析在阻尼计算中的应用

固体火箭发动机在工作时,有可能出现高频或低频、线性或非线性的声频不稳定燃烧。含铝推进剂的燃烧产物颗粒对高频部分有很好的抑制作用,其机理主要是颗粒对声波的阻尼效应。阻尼效应的理论计算采用 Culick 模型^[5],即

$$\alpha_D = -\frac{1}{2} \frac{\bar{C}_m}{1 + \bar{C}_m} \sum_{i=1}^n \left\{ \frac{\omega^2 \tau_{di}}{1 + (\omega \tau_{di})^2} + (\bar{\gamma} - 1) \frac{C}{\bar{C}_p} \frac{\omega^2 \tau_{ti}}{1 + (\omega \tau_{ti})^2} \right\} \cdot X_i \quad (25)$$

式中: α_D 为阻尼速率; τ_{di} 、 τ_{ti} 分别为颗粒的动力松弛和热松弛时间; X_i 为颗粒的质量分数。不难看出, α_D 是颗粒分布、颗粒浓度及声频 ν 的函数,图 9 给出了 α_D 随 x 、 σ 和 ν 的变化曲线。由图可看出,阻尼效应主要来自 2~20 μm 范围的微粒的贡献,大于 40 μm 的颗粒在阻尼计算中常被略去,因此,对 40 μm 以下的颗粒分布作细致的分析是有必要的。粒度分布数据代入到 (25) 式中,可计算出阻尼曲线,如图 10 所示。

阻尼计算数据结合 T-燃烧器的燃烧响应数据可对发动机的稳定性作出预估,作为全尺寸发动机试验的依据。

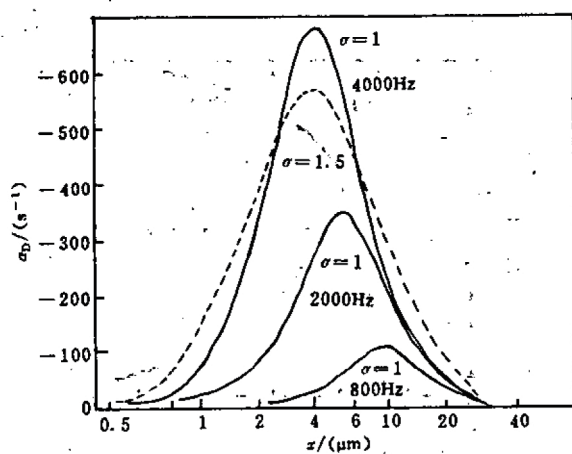
图9 微粒阻尼与 x 、 σ 和频率的关系

Fig. 9 Relation of damping vs particle diameter, standard deviation and frequency

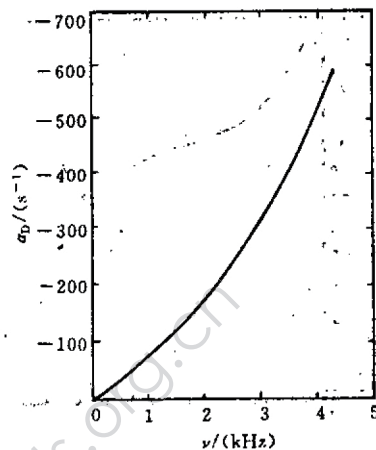


图10 残渣B的阻尼曲线

Fig. 10 Particle damping vs frequency based on size distribution of residue B

4 结 论

本文运用数理统计的方法,对铝粉及含铝推进剂燃烧残渣的颗粒度分布进行了分析,其中,对数-正态分布在推进剂燃烧残渣的粒度分析中应用较广。还就含铝推进剂燃烧产物颗粒对声波的阻尼效应及其对发动机稳定性的影响进行了论述,在工程上对改善药浆的流变性,提高发动机稳定性均具有一定指导意义。

参 考 文 献

- 1 浙江大学数学系高等数学教研组编. 概率论与数理统计. 北京:高等教育出版社, 1984.
- 2 Bhattacharya C G. Biometrics, 1967, 23:115~135
- 3 李疏芬等. 中国科技大学近代化学系科研报告, KD4203-911, 1991.
- 4 Kraeutle K J. Particle Size Analysis in Solid Propellant Combustion Research. China Lake, Calif., Naval Weapons Center, Aug. 1978.
- 5 Culick E C. T-Burner Testing of Metallized Solid Propellants. Edwards, Calif., Air Force Rocket Propulsion Lab., Rept., AFRPL-TR-74-28, Oct. 1974.

MATHEMATIC TREATMENT OF PARTICLE SIZE DISTRIBUTION IN SOLID PROPELLANT

Jin Rongchao Li Shufen

(University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

ABSTRACT Mathematic treatment of particle size distribution in solid propellant is presented, and the particle size distribution of aluminium powder and combustion residue of Al-containing propellant are taken as examples to be analysed by means of commonly used theoretical distribution functions, including normal distribution, log-normal and K-distribution, in statistic analysis of particle size data. On the basis of Culick's damping model the effect of particle size distribution on instable combustion in rocket motors are evaluated and discussed.

KEYWORDS solid propellant, aluminium powder, combustion residue, particle size distribution.