

文章编号: 1006-9941(2011)01-0046-04

# 团聚硼颗粒表面粗糙度和粒径分布对富燃料推进剂药浆流变性能的影响

庞维强, 樊学忠

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘要:** 计算了固体颗粒表面粗糙度和粒径分布分形维数, 研究了团聚硼颗粒表面粗糙度和粒径分布与分形维数、富燃料推进剂流变性能的关系。结果表明, 团聚硼颗粒的表面粗糙度越小, 其分形维数越小; 团聚硼颗粒的粒径中值越大, 细粒度的团聚硼颗粒含量越少, 其分形维数越小, 含硼富燃料推进剂的工艺性能越好。

**关键词:** 物理化学; 团聚硼颗粒; 表面粗糙度; 粒径分布; 分形维数

**中图分类号:** TJ55; V512

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.01.011

## 1 引言

硼以其高质量热值和体积热值成为富燃料推进剂最具发展潜力的固体添加剂。由于无定形硼粉粒度小, 形状不规则, 大多呈“锯齿”形, 且其表面存在酸性杂质, 给高含硼量富燃料推进剂的制备工艺带来难题。采用高分子黏合剂对无定形硼粉进行团聚处理是显著提高富燃料推进剂中硼含量的有效途径之一, 且无定形硼粉经团聚处理后其球形度有明显提高<sup>[1-3]</sup>。有关文献<sup>[4-6]</sup>报道了散粒体的表面粗糙度和粒径分布的分形特性, 发现其遵循一定的分形规律, 然而在富燃料推进剂中固体组分的表面粗糙度和粒径分布特性对推进剂药浆的工艺性能的影响研究尚未见报道。为了定量研究团聚硼颗粒的表面粗糙度和粒径分布对富燃料推进剂工艺性能的影响, 本文采用分形维数对团聚硼颗粒表面粗糙度和粒径分布的分形维数进行了定量计算, 对团聚硼颗粒表面粗糙度和粒径分布分别与分形维数和模拟富燃料推进剂药浆的流变性能之间的关系进行了研究, 以此为团聚硼颗粒的制备工艺提供理论依据。

## 2 分形维数的计算原理

分形是 1973 年由 Mandelbrot 首先提出, 分形理论的基本特点是事物的局部在某些方面(形态、结构、功能等)表现出相似性, 它从自身非线性复杂系统入

手, 将不能定量描述或难以定量描述的复杂对象用一种较为便捷的定量方法表述出来<sup>[7]</sup>, 它具有两个重要特征——自相似性和标度不变性<sup>[8]</sup>。

团聚硼颗粒是一个三维空间实体, 在一定的尺度范围内呈现出自相似分形结构。研究这类材料的表面粗糙度主要有吸附法、图象分析法及小角 X 射线散射法等<sup>[9]</sup>, 然而其测量及计算都比较困难。本研究采用两种简单方法(分规法和周长-面积法)计算出团聚硼颗粒的分形维数, 即将团聚硼颗粒投影到二维平面上, 对其轮廓投影线进行了分析。

### 2.1 表面粗糙度分形维数的计算

#### (1) 分规法<sup>[10]</sup>

设  $C$  是分形曲线, 则 Mandelbrot 给出:

$$L_E = L_H \delta^{1-D} \quad (1)$$

式中,  $L_E$  表示  $C$  的欧氏长度,  $L_H$  表示  $C$  的 Hausdorff 长度, 待定常数,  $\delta$  表示  $C$  的标度,  $D$  表示  $C$  的分形维数。

如果  $\delta$  为分规间距, 则  $L_E$  可看作是用间距为  $\delta$  的分规测量  $C$  所得到的长度,  $L_E/\delta$  则为以  $\delta$  为步长, 测量  $C$  时得到的步数, 记作  $N(\delta) = L_E/\delta$

对式(1)变形整理最后可得:

$$D = \lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{\lg N(\delta)}{-\lg(\delta)} \quad (2)$$

在不同的步长  $\delta_i$  (标度) 下, 测量分形曲线  $C$  得到不同的  $N_i(\delta_i)$ , 在双对数坐标系中, 拟合数据  $(-\lg \delta_i, \lg N_i(\delta_i))$  所得直线斜率即为  $D$ 。

#### (2) 周长-面积法<sup>[11]</sup>

设  $C$  是封闭的分形曲线, 则由分形几何理论有:

$$P_H^{\frac{1}{D}} = \alpha_0 A^{\frac{1}{2}} \text{ 和 } P_E = P_H \delta^{1-D}$$

收稿日期: 2010-03-10; 修回日期: 2010-04-24

作者简介: 庞维强(1977-), 男, 博士, 主要从事复合固体推进剂研究。  
e-mail: nwpu\_pwq@163.com

式中,  $P_H$  为  $C$  的 Hausdorff 长度,  $A$  为  $C$  所包围的欧氏面积,  $D$  为  $C$  的分形维数,  $\alpha_0$  是无量纲常数, 称为形状因子,  $P_E$  为  $C$  的欧氏长度 (周长)。

对式(1)和(2)整理变形可得:

$$D = \lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{\lg(P_E/\delta)}{\lg\alpha_0 + \lg(A^{\frac{1}{2}}/\delta)} \quad (3)$$

由于对给定的几何图形,  $\alpha_0$  和  $D$  都是常数, 所以在不同的尺度  $\delta_i (i = 1, 2, \dots, n)$  下, 测量分形曲线  $C$  得到  $n$  个周长值  $P_{Ei}$  和  $n$  个面积值  $A_i$ , 在双对数坐标系中, 对数据  $(\lg(A_i^{\frac{1}{2}}/\delta_i), \lg(P_{Ei}/\delta_i))$  做线性回归即可求得  $D$ 。

### 2.2 粒径分布分形维数的计算

团聚硼颗粒的大小及其分布与团聚硼颗粒的制备工艺及参数密切相关<sup>[11]</sup>。团聚硼颗粒是无定形硼粉经高分子聚合物团聚成粒径更大的颗粒而成, 在其制备过程中, 不论是无定形硼粉团聚成颗粒稍大的团聚硼, 还是小的团聚硼颗粒团聚成更大的团聚颗粒, 其动力学机制一样, 且其物理过程复杂, 表现出一定的随机性和不规则性。团聚硼颗粒粒径分布是分形的, 可用分形维数来进行度量。

根据图像分析得出的颗粒粒度分布数据, 计算粒度分布分形维数。先将不同类型颗粒、不同等效粒度范围内的数量累积百分比统计, 将粒度值  $A$  和累积百分比  $B$  取对数, 在双对数坐标系内画出对应的散点图, 进行线性拟合, 得到的直线斜率的负值即为该类型颗粒的粒度分布的分形维数。假定颗粒分布满足:

(1) 幂次律<sup>[12]</sup>

$$N(r) = kr^{-D} \quad (4)$$

式中,  $N(r)$  是特制尺寸大于  $r$  的团聚硼颗粒的数目,  $k, D$  均为待定常数。

(2) Weibull 分布模型<sup>[12]</sup>

$$\frac{M(r)}{M_T} = 1 - \exp\left(-\left(\frac{r}{\sigma}\right)^\alpha\right) \quad (5)$$

式中,  $M(r)$  是半径小于  $r$  的颗粒总质量,  $M_T$  是所有颗粒的总质量,  $\sigma$  是与平均粒径有关的量, 通常取颗粒最大粒径,  $\alpha$  是待定常数, 称为 Weibull 模量;

当  $\frac{r}{\sigma} \ll 1$  时, 则式(5)可简化为:

$$\frac{M(r)}{M_T} = \left(\frac{r}{\sigma}\right)^\alpha \quad (6)$$

由式(6)可得:

$$\sigma = r \left/ \left( \frac{M(r)}{M_T} \right)^{\frac{1}{\alpha}} \right., \quad \alpha = \lg \frac{M(r)}{M_T} / \lg \left( \frac{r}{\sigma} \right) \quad (7)$$

即:

$$D = 3 - \alpha \quad (8)$$

利用最小二乘法, 进行曲线拟合, 求待定常数  $\alpha, \sigma$ , 再利用式(8)可求出粒径分布分形维数  $D$ 。







## 3 结果与讨论

### 3.1 团聚硼颗粒表面粗糙度的表征

根据团聚硼颗粒表面粗糙度的不同, 将团聚硼颗粒的轮廓投影线分成 6 组 (其中, 1~3 组为细轮廓投影线; 4~6 组为粗轮廓投影线), 每组包括 20~30 种典型的团聚硼颗粒轮廓投影线, 然后用上述两种方法, 分别对其求平均分形维数, 具体实验步骤见参考文献 [13]。表 1 是典型团聚硼颗粒的轮廓投影线及分形维数 (其中:  $D_1$ -用分规法计算;  $D_2$ -用周长-面积法计算, 在此对每一组剖面线, 取 2 个具有代表性的剖面)。

表 1 典型团聚硼颗粒表面粗糙度和对应的轮廓投影线及分形维数

Table 1 Typical agglomerated boron particle surface roughness and the corresponding profiles projection outline, fractal dimensions

No.	projection outline profiles	fractal dimensions	$\bar{D}$
1		$D_1 = 1.023$ $D_2 = 1.068$	1.046
2		$D_1 = 1.036$ $D_2 = 1.084$	1.060
3		$D_1 = 1.040$ $D_2 = 1.098$	1.069
4		$D_1 = 1.045$ $D_2 = 1.108$	1.077
5		$D_1 = 1.048$ $D_2 = 1.124$	1.086
6		$D_1 = 1.054$ $D_2 = 1.139$	1.097

Note:  $D_1$  is obtained by dispart gauge method;  $D_2$  is obtained by perimeter-area method;  $\bar{D} = (D_1 + D_2) / 2$ ; group 1 - 3 is thin profiles projection outline; the group 4 - 6 is thick profiles projection outline.

由表 1 可以看出: 1) 团聚硼颗粒轮廓投影线表面相对越凹凸不平滑, 团聚硼颗粒的表面粗糙度越大, 其平均分形维数越大, 此结果与颗粒的分形特征<sup>[14]</sup>: 颗粒的表面粗糙度与颗粒轮廓投影的分维均值排序相一致, 分维值越大, 表明其偏离圆的程度越大, 粗糙度也越大的结论相一致。2) 对于表面不规则的团聚硼颗粒, 用周长-面积法计算的分形维数大于用分规法计算的分形维数, 这说明用分形维数  $D$  可以度量团聚硼颗粒的整体粗糙度。3) 对于同-团聚硼颗粒, 利用不同方位的多个剖面线进行综合分析, 或用多重分形进行研究可望得到更多的、可真实反映出团聚硼颗粒的特性。

### 3.2 团聚硼颗粒粒径分布的表征

利用最小二乘法, 进行曲线拟合, 并利用式(8)求出团聚硼颗粒粒径分布分形维数  $D$ , 结果见表 2。其中, 实验样品采用溶剂挥发法制备, 方法见文献[15]。

由表 2 中数据结果可以看出, 1) 粒径中值越小, 细粒度的团聚硼含量越多, 其分形维数越大; 2) 团聚硼颗粒的形成是由无定形硼粉经高分子聚合物粘结团聚而成粒径更大的团聚硼颗粒, 各种粒径的团聚硼颗粒的粒径分布是分形的。各种团聚硼颗粒分布的分形维数  $D$  的范围在 2.55 ~ 2.90 之间, 它不仅受团聚硼颗粒的制备工艺影响, 而且与团聚剂的量、碰撞及搅拌速度等因素有关<sup>[15]</sup>。

表 3 团聚硼颗粒表面粗糙度和粒径分布对富燃料推进剂流变性能的影响

Table 3 Effects of surface roughness and distribution of agglomerated boron particles on the rheological properties for fuel-rich propellant

samples	rheological characteristics of agglomerated boron particles				
	surface roughness ( $F_{50}$ )	grain diameter median ( $d_{50}$ )/mm	apparent viscosity ( $\eta$ )/Pa·s	yield value ( $\tau$ )/Pa	flowing properties of B/HTPB slurry
1#	1.128	0.104	98.9	50.6	D
2#	1.087	0.125	96.3	48.2	D
3#	1.077	0.143	87.6	42.9	C
4#	1.065	0.178	79.9	38.7	C
5#	1.051	0.190	72.3	33.8	B
6#	1.043	0.208	68.7	30.2	B
7#	1.029	0.234	67.5	28.4	A
8#	1.015	0.250	60.1	23.5	A

Note: A - D represents that the flowing properties of B/H slurry suspend is from good to bad in turn;  $F_{50}$  is obtained by profiles projection method.

由表 3 结果可以看出, 在 50 °C 下, 随着团聚硼颗粒的粒径中值的减小, 颗粒表面粗糙度越大, 表明其偏离圆的程度越大, B/H 悬浮液体系的表现粘度和屈服值均增大, 含硼富燃料推进剂的药浆流变性能变差; 这可能是由于团聚硼颗粒的粒径中值减小, 其比表面积增大, 颗粒表面粗糙度增加, 从而使得团聚硼颗粒的分形维数值  $D$  增大的缘故。据文献[13]报道, 采用

表 2 团聚硼颗粒粒径分布的分形维数

Table 2 Fractal dimensions for a variety of agglomerated boron particles

preparation parameters			grain diameter median ( $d_{50}$ )/mm	fractal dimensions
H/B	T/°C	R/r · min <sup>-1</sup>		
1/9	40	70	0.104	2.88
1/9	20	70	0.125	2.81
1/9	20	50	0.143	2.77
1/9	40	50	0.178	2.75
2/8	40	70	0.190	2.71
2/8	20	70	0.208	2.63
2/8	40	50	0.234	2.59
2/8	20	50	0.250	2.55

Note: H/B, mass ratio of HTPB with boron powder; T, craftwork temperature; R, stirring rates.

### 3.3 团聚硼颗粒表面粗糙度和粒径分布与富燃料推进剂药浆流变性能的关系

为研究团聚硼颗粒表面粗糙度和粒径分布对富燃料推进剂药浆流变性能的影响, 将不同粒径中值的团聚硼颗粒与端羟基聚丁二烯黏合剂(HTPB)以 2/3 的质量配比进行混合并充分搅拌, 50 °C 烘箱中保温 2 h 后, 测量 B/H (团聚硼颗粒与 HTPB 的质量比值) 悬浮液在 50 °C 下 1 h 时的表现粘度和屈服值, 表 3 即为结果。其中, 实验样品采用溶剂挥发法制备。

“中位维( $F_{50}$ )”参数的大小表征固体颗粒的表面粗糙度得出的结果与本文结果一致。

通过上述分析可知, 团聚硼颗粒的表面粗糙度和粒径分布与分形维数和富燃料推进剂药浆流变特性有关。团聚硼颗粒的表面粗糙度越大, 粒径中值越小, B/H 悬浮液体系的药浆流变性能越差, 其分形维数越大。因而采用团聚硼颗粒分形维数的大小可间接判断

团聚硼颗粒的表面粗糙度、粒径分布和含硼富燃料推进剂药浆流变性能的好坏。

## 4 结 论

(1) 团聚硼颗粒表面粗糙度的分形维数,与团聚硼颗粒的不规则性有关,颗粒表面越粗糙,分形维数越大;颗粒表面越光滑,分形维数越小。

(2) 从分形角度看,团聚硼颗粒的制备工艺过程相同,且工艺参数基本一致,因此其具有相同的分形机制,对于 HTPB 团聚硼颗粒来说,其分形维数  $D$  的值基本在 2.55 ~ 2.90 之间。

(3) 团聚硼颗粒的表面粗糙度越小,粒径中值越大,其分形维数越小,富燃料推进剂的药浆流变性能越好。

### 参考文献:

- [1] 庞维强,樊学忠,张教强,等. 无定形硼粉的团聚技术[J]. 火炸药学报,2008,31(2): 46-48.  
PANG Wei-qiang, FAN Xue-zhong, ZHANG Jiao-qiang, et al. Agglomerated technology for amorphous boron powder [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2008, 31(2): 46-48.
- [2] 高东磊,张炜,朱慧,等. 团聚硼对富燃料推进剂燃烧性能的影响[J]. 固体火箭技术,2008,31(2): 161-164.  
GAO Dong-lei, ZHANG Wei, ZHU Hui, et al. Effect of agglomerated boron on combustion properties of fuel-rich propellants[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2008, 31(2): 161-164.
- [3] 庞维强,张教强,胡松启,等. 团聚硼对富燃料推进剂燃速的影响[J]. 火炸药学报,2006,29(3): 20-22.  
PANG Wei-qiang, ZHANG Jiao-qiang, HU Song-qi, et al. The influence of agglomerated boron on burning rate of fuel-rich solid propellant[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2006, 29(3): 20-22.
- [4] 胡荣泽,刘森英. 颗粒的表面粗糙度[J]. 粉体技术,1998,4(3): 1-3.  
HU Rong-ze, LIU Sen-ying. Surface roughness of particles[J]. *Powder Science and Technology*, 1998, 4(3): 1-3.
- [5] 杨华山,方坤河,涂胜金. 磷渣粉体颗粒表面粗糙度的定量表征[J]. 粉煤灰综合利用,2008(3): 55-56.

- YANG Hua-shan, FANG Kun-he, TU Sheng-jin. Surface roughness measurement of phosphorous slag powder [J]. *Flyash Comprehensive Utilization*, 2008(3): 55-56.
- [6] 邵龙义,沈蓉蓉,杨书申. 北京市 PM10 粒度分布分形维数特征[J]. 中国矿业大学学报,2008,37(3): 803-807.  
SHAO Hua-yi, SHEN Rong-rong, YANG Shu-shen. Fractal dimensions of size distribution of airborne inhalable particulates (PM10) in Beijing [J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2008, 37(3): 803-807.
- [7] 彭瑞东,谢和平,鞠杨. 二维数字图像分形维数的计算方法[J]. 中国矿业大学学报,2004,33(1): 19-25.  
PENG Rui-dong, XIE He-ping, JU Yang. Computation method of fractal dimension for 2-D digital image [J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2004, 33(1): 19-25.
- [8] 张济忠. 分形[M]. 北京: 清华大学出版社,1995.
- [9] 鲁植雄,张维强,潘君拯. 分形理论及其在农业土壤中的应用[J]. 土壤学进展,1994,22(5): 44-45.  
LU Zhi-xiong, ZHANG Wei-qiang, PAN Jun-zheng. Fractal theory and its application in the agriculture soil [J]. *Progress in Soil Science*, 1994, 22(5): 44-45.
- [10] Mandelbrot B B. The Fractal Geometry of Nature [M]. San Francisco: Freeman, 1982.
- [11] 李后强,汪富泉. 分形理论及其在分子科学中的应用[M]. 北京: 科学出版社,1993.
- [12] Turcotte D L. Fractal and fragment [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1986, 98(B2): 1921-1926.
- [13] 王飞,吴成宝. 用投影轮廓分维中位维表征颗粒群粗糙度的研究[J]. 中国粉体技术,2006(6): 24-28.  
WANG Fei, WU Cheng-bao. Study on projected outline fractal dimension mid-position fractal dimension characterizing particle group's degree of roughness [J]. *Chinese Journal of Powder Technology*, 2006(6): 24-28.
- [14] 李克. 将分形维作为粉体颗粒参数的讨论[J]. 锦州师范学院学报(自然科学版),1993(1): 66-68.  
LI Ke. Fractal dimensions a new parameter of powder matter [J]. *Journal of Jingzhou Normal College*, 1993(1): 66-68.
- [15] 樊学忠,庞维强,胥会祥,等. 球形团聚硼颗粒制备工艺优化[J]. 火炸药学报,2010,33(1): 64-66.  
FAN Xue-zhong, PANG Wei-qiang, XU Hui-xiang, et al. Optimization of preparation process for spherical agglomerated boron particles [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2010, 33(1): 64-66.

## Fractal Dimension Calculation on Roughness and Size Distribution of Agglomerated Boron Particles and Its Relationship with Rheological Properties for Fuel-rich Propellant

PANG Wei-qiang, FAN Xue-zhong

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** An evaluation of fractal dimensions of both physical particle roughness and grain size distribution of agglomerated boron was determined. The relationship between the roughness and size distribution of boron agglomerate particles and the fractal dimension as well as rheological property of fuel-rich propellant were analyzed. The results show that the rougher the boron particles, the higher the corresponding fractal dimensions, and the higher the fragmentation fractal dimensions, the higher the relative percentage of fine boron particles in the size distribution. The fractal theory is applicable to quantify the irregularity of agglomerated boron particles surface and grain size distribution.

**Key words:** physical chemistry; agglomerated boron particle; surface roughness; particle size distribution; fractal dimension

**CLC number:** TJ55; V512

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.01.011