

挤压流变计的研制

张景春 杜又新 姚东生 崔瑞禧

提 要 本文就挤压流变计的设计进行了说明,并用该仪器测定了HTPB推进剂药浆的流变特性。

一、引 言

复合固体推进剂药浆是一种高固体含量的浓悬浮液,固体含量通常为85—90%(重量百分数)。在浇铸时,药浆必须具有能够顺利流进发动机壳体内各部位的流变性能,这就是通常所说的“可加工性”[1][4]。可加工性是选择推进剂配方时应考虑的一个重要因素,因此,寻找对推进剂可加工性的最好测量方法,以及研究影响推进剂可加工性的各种因素,对于发展性能优良的推进剂具有重要意义。

评价推进剂可加工性(即流变特性),通常使用各式各样的粘度计。据文献[2]介绍,在推进剂的研究、试制和生产中,可供使用的有九种粘度计,其中三种是旋转式的,三种是流动式的,三种是其他类型的。虽然旋转粘度计广泛用于测量推进剂药浆的粘度和预示药浆的可浇铸性,然而这种仪器不能模拟浇铸操作中药浆在管内的流动情况,因此,不能精确地测量药浆的剪切应力与剪切速率的相互关系,而挤压流变计却能取得这些数据,更适用于推进剂药浆流变性能的研究。

我国目前在推进剂药浆流变性能研究中,主要使用旋转粘度计和压杆落球粘度计[8],尚没有一种结构简单使用方便的挤压流变计可供使用,这正是我们要研制挤压流变计的原因。

二、仪器设计的理论基础

我们所设计的挤压流变计是一种定压挤出式的细管粘度计[3],当牛顿流体在外界恒压作用下流经均匀细管时,由于流体的内摩擦力(粘滞力)以及流体与管壁摩擦力的存在,流体在稳定层流的情况下,流体粘度 η 与流体体积流量 Q 、细管长度 L 、半径 R 以及细管两端压力降 ΔP 遵守哈根——泊肃叶(Hagen—Poiseuille)定律,即有

$$\eta = \frac{\pi R^4 \Delta p}{8QL} \quad (1)$$

(1)式只适用于牛顿流体,而推进剂药浆多属于幂律流体^{[6][8]},它们符合幂律公式

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (2)$$

式中 τ 为剪切应力; $\dot{\gamma}$ 为剪切速率; K 为粘度系数; n 为剪切速率指数。

用(2)式代替导出哈根——泊肃叶方程时的牛顿粘性定律,即可导出适用于幂律流体的哈根——泊肃叶方程:

$$Q = \pi \left(\frac{\Delta p}{2KL} \right)^{1/n} \left(\frac{n}{3n+1} \right) R^{(3n+1)/n} \quad (3)$$

由(3)式可以看出,体积流量 Q 与细管两端压力降 Δp 已不是正比关系。若改变压力,测出对应的体积流量,即可测出表征流体类型的剪切速率指数 n :

$$n = \frac{\lg(\Delta p_1 / \Delta p_2)}{\lg(Q_1 / Q_2)} \quad (4)$$

在实际测量中,常用紧靠细管壁处的剪切应力 τ_w 和剪切速率 $\dot{\gamma}_w$ 作图来求出流变参数 η_a 和 ψ (屈服应力)^[5],此时有

$$\tau_w = \frac{R \Delta P}{2L} \quad (5)$$

$$\dot{\gamma}_w = \left(\frac{3n+1}{n} \right) \frac{Q}{\pi R^3} \quad (6)$$

$$\eta_a = \frac{\tau_w}{\dot{\gamma}_w} \quad (7)$$

而任意剪切速率下的表观粘度为

$$\eta_a = K \dot{\gamma}_w^{n-1} \quad (8)$$

以上各式即为挤压流变计设计的理论基础,也是实际测量中所使用的基本关系式。

三、误差分析及仪器设计

用挤压流变计测量流体的粘度值属于间接测量,在间接测量的基础上,通过哈根——泊肃叶方程求出粘度值。 Δp 、 Q 、 R 、 L 各量各有测量误差,它们都会影响粘度值的精度,其影响大小可把函数关系式(1)求导,用下式近似求出总误差:

$$\frac{d\eta}{\eta} = 4 \left| \frac{dR}{R} \right| + \left| \frac{dL}{L} \right| + \left| \frac{dQ}{Q} \right| + \left| \frac{dp}{p} \right| \quad (9)$$

根据以上分析,我们提出如下设计要求:

1. 粘度测量范围: 10^0 — 10^6 泊;
2. 仪器有效容积: 120 毫升;
3. 压力范围: 0.1—15 公斤/厘米²;
4. 粘度值误差: $\leq 3\%$ 。

各项直接测量误差,应在以下范围内:

1. 压力测量相对误差 $\leq 1\%$;

2. 细管半径相对误差 $\leq 0.25\%$;
3. 细管长度相对误差 $\leq 0.1\%$;
4. 流量测量相对误差 $\leq 0.5\%$.

我们根据上面的要求进行了仪器设计和研究。

1. 主体设计

主体由缸体组件、活塞组件、细管、恒温水套、底座和外罩等部分组成。

① 缸体组件, 由缸体、上密封盖、下密封盖、导杆等组成, 其作用有: *a.* 与活塞配合, 构成挤压系统; *b.* 与活塞配合, 构成流量测量系统; *c.* 容纳被测流体。

② 活塞组件, 由活塞、压力传感器和导杆组成, 传感器的导线由导杆中心引出, 其作用与缸体组件大体相同, 并要求活塞与缸体的配合既能保证气密性, 又要运动灵活。

③ 细管设计, 由粘度测量基本原理及误差分析可知, 细管的几何尺寸及加工精度对粘度测量精度影响甚大。因此, 要求细管必须准直, 内径均匀光滑。为保证流体层流, 则必须有 $Re < 1000$, 从而限定细管最小直径应 $> 0.03\text{mm}$, 根据加工的可能和测量范围的要求, 我们取最小的细管直径为 0.4mm 。

文献[2]指出, 细管长度设计应考虑两点, 一是末端效应; 二是动能损失。当长径比大于 80 时, 这两方面的影响都不大, 如 1# 细管 (见表 3), 但对长径比小于此值的几个细管就应考虑这两项影响。我们以长径比最小的 5# 为例, 分析如下:

文献[2]指出, 层流助跑距离可由下式计算:

$$l_i > 0.26R \cdot Re \quad (10)$$

按 5# 细管的实际情况, $R = 0.5\text{cm}$, 以最大流量计, $Q = 5\text{厘米}^3/\text{秒}$, 此时

$$\begin{aligned} Re &= \frac{vRp}{\eta} = \frac{Qp}{\pi\eta R} \\ &= \frac{5 \times 1.8}{3.14 \times 10000 \times 0.5} = 0.00057 \\ l_i &= 0.26 \times 0.5 \times 0.00057 \\ &= 0.000074\text{厘米} \end{aligned}$$

可见助跑距离是很小的, 因此管口效应可不考虑。

关于动能损失, 文献[2]给出了动能修正率 (动能修正量被粘度除得的值) 为

$$e_c = \frac{\rho R^4 \Delta P}{64 L^2 \eta^2} \quad (11)$$

若以 5# 细管测定推进剂药浆为例, 即 $\rho = 1.7\text{克/厘米}^3$, $R = 0.5\text{厘米}$, $\Delta P = 15 \times 980000$ 达因/厘米², $L = 7\text{厘米}$, $\eta = 10000$ 泊, 此时动能修正率 $e = 0.000004$, 可见, 亦可不予考虑。

细管选用内径均匀的玻璃管, 截取所需长度, 精磨两个端面后与不锈钢管座胶接而成。细管内径用显微测量仪测定, 其结果与粘度测量范围见表 3。

2. 压力检测系统

压力检测系统由压力传感器、直流放大器及电流表组成。电路的特点是: 压力敏感

元件接成半桥电路输入放大电路, 放大电路采用高增益集成放大器 (BG305E), 电路加入深度负反馈, 保证放大精度。电路图见图 1。

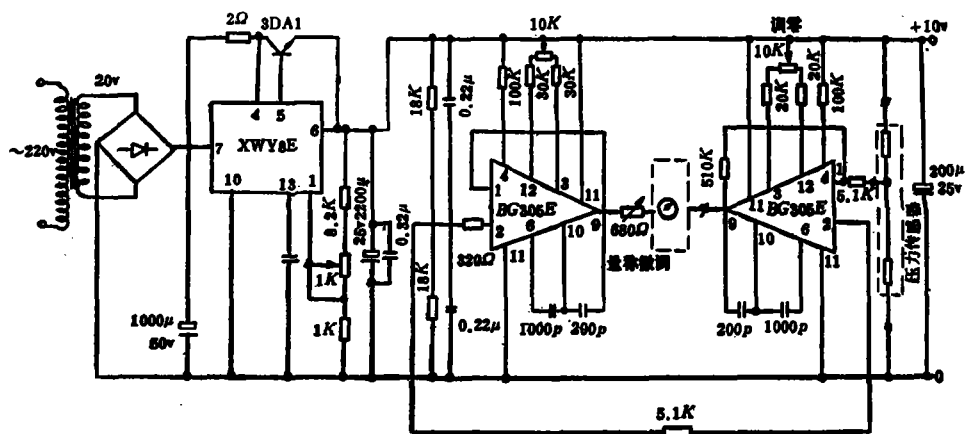


图 1 直流放大器电路图

压力检测系统用活塞式压力计 (1—60公斤/厘米², 0.05 级) 标定, 结果见表 1。

压力标定结果

表 1

标准值	电表读数 (升压)	电表读数 (降压)
1	1.00	1.00
2	2.00	2.00
3	2.85	2.90
4	3.85	4.00
5	4.97	4.90
6	5.95	6.07
7	6.90	7.00
8	8.00	8.00
9	9.00	9.10
10	10.10	10.00
11	11.10	11.10
12	12.10	12.07
13	13.07	13.05
14	14.00	14.10
15	15.02	15.02

由标定结果可以看出, 压力检测系统达到了设计的精度要求。

3. 流量检测系统

流量检测系统示意图见图2。活塞位移量 h 通过导杆由缸体导出，用百分表测量，并用秒表测量与活塞位移量相对应的时间 t 。此时流量 Q 可用公式(12)计算：

$$Q = \frac{\pi R_1^2 h}{t} \quad (12)$$

式中 R_1 为活塞半径； h 为活塞在 t 时间内的位移量。

测量误差分析由下式给出：

$$\frac{dQ}{Q} = 2 \left| \frac{dR_1}{R_1} \right| + \left| \frac{dh}{h} \right| + \left| \frac{dt}{t} \right| \quad (13)$$

将 R_1 、 h 、 t 等单项测量误差代入(13)式，可算出 $dQ/Q \leq 0.5\%$ 。

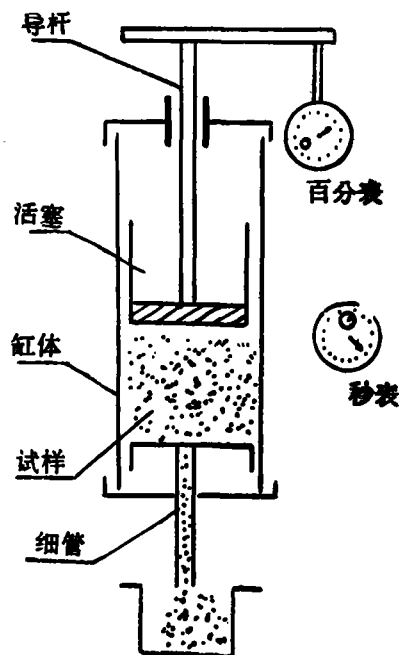


图2 流量检测系统

四、仪器的标定及仪器常数

1. 仪器标定

我们选用甘油作为标准物质，文献[9]给出了甘油纯度、温度与甘油粘度的关系。用比重法测得甘油纯度为98%，在30℃时，其粘度为4.24泊。在29.8℃条件下用1#细管测定其粘度，结果见表2。

表 2

Δp (公斤/厘米 ²)	升 压				降 压			
	1.80	2.80	4.50	5.40	5.40	4.20	1.80	1.30
h (毫米)	3	4	5	5	5	5	2	2
t (秒)	61.3	54.0	41.1	34.4	34.3	44.1	41.2	57.0
η (泊)	4.30	4.36	4.32	4.34	4.32	4.32	4.33	4.32

测量结果分析如下:

$$\bar{\eta} = 4.33 (\text{泊})$$

$$\eta = \bar{\eta} \pm \frac{t\sigma}{\sqrt{N}}$$

$$N = 8 \text{ 时}, t = 2.37, \sigma = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum (\bar{\eta} - \eta)^2} = 0.018$$

因此, $\eta = 4.33 \pm 0.015$ 泊与文献[9] 值相比, 其相对误差为 2.1%。由甘油粘度测量结果来看, 该仪器的测量精度是令人满意的。

2. 仪器常数

当被测物质属牛顿流体或剪切速率指数 n 在 0.9~1.1 的范围内时, 可按下式计算:

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{\pi R^4}{8Q} \frac{\Delta p}{L} = \pi R^4 \times 980000 \Delta p / 8L (\pi R_1^2 h / t) \\ &= C_1 \Delta p \frac{t}{h} \end{aligned} \quad (14)$$

$$\text{其中, 仪器常数 } C_1 = \frac{R^4 \times 980000}{8LR_1^2}$$

$$\tau = \frac{R \Delta p}{2L} = C_2 \Delta p \quad (15)$$

$$\text{其中, 仪器常数 } C_2 = \frac{R}{2L} \times 980000$$

$$\dot{\gamma}_w = \frac{4Q}{\pi R^3} = \frac{4\pi R_1^2 h / t}{\pi R^3} = C_3 \frac{h}{t} \quad (16)$$

$$\text{其中, 仪器常数 } C_3 = \frac{4R_1^2}{R^3}$$

常数 C_1, C_2, C_3 的值见表 3。

细管尺寸及仪器常数

表 3

仪器参数 \ 细管编号	1	2	3	4	5
细管长度(cm)	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00
细管半径(cm)	0.0404	0.1084	0.1797	0.3400	0.5073
测量范围(泊)	1—40	20—10 ³	10 ² —10 ⁴	10 ³ —10 ⁵	10 ⁵ —10 ⁷
C ₁	0.01165	0.6030	4.5622	58.465	289.76
C ₂	2.825 × 10 ³	7.588 × 10 ³	1.258 × 10 ³	2.38 × 10 ⁴	3.551 × 10 ⁴
C ₃	2.436 × 10 ⁵	1.258 × 10 ⁴	2.757 × 10 ³	4.071 × 10 ²	1.226 × 10 ²

如果 n 在 0.9—1.1 以外时, 按修正后的哈根——泊肃叶公式计算。粘度系数为

$$K = \left[\frac{n\pi}{3n+1} \left(\frac{\Delta p}{2L} \right)^{1/n} \frac{1}{Q} R^{(3n+1)/n} \right]^n \quad (17)$$

此时剪切速率为

$$\dot{\gamma}_w = \left(\frac{3n+1}{n} \right) Q / \pi R^3 \quad (18)$$

五、挤压流变计在 HTPB 推进剂流变性能研究中的应用

文献[1]指出, 只有粘度值不足以说明推进剂药浆的可加工性能。一般来说, 至少还要有如下五个数据:

- ① 有无屈服值及其大小;
- ② 切变速率大小及其适用范围;
- ③ 粘度曲线不再近似地服从幂律定律的切变率极限值;
- ④ 在 $\dot{\gamma}=1$ 时的剪切应力值;
- ⑤ 固化速率的估计值及其温度对固化速度的影响, 等等。

上述的各流变性能参数值, 均可由挤压流变计测得。此外, 还可以把所测得的数据处理成推进剂药浆在管内流动时 Δp 与 Q 的关系。

在 HTPB 推进剂配方中, 我们主要改变了氧化剂 AP (过氯酸铵) 的粒度、粒形及级配, 研究其对药浆流变特性的影响。HTPB 的基础配方见表 4, 实验结果见表 5, 图 3 至图 6。

HTPB 推进剂基础配方

表 4

名 称	过氯酸铵	铝 粉	丁 羟 胶	氯丙啶 磷化氧	甲苯二异 氰酸酯	癸二酸 二辛酯	苯 乙 烯
规 格	见表 5	13.3 μ	$\bar{M}=4600$ $E_{OH}=4.8 \times 10^{-4}$	纯 度 85.44%	98%	工业品	化学纯
配比%	70%	16%	13%			1%	外加 4%

氧化剂粒度、粒形、级配对HTPB推进剂流变性能的影响

表 5

编 号 项 目	1	2	3	4	5	6	7	8	9
氧化剂规格 (目)	20—24	28—45	60—80	75—100	100—140	4—3*	150—260	60—80 各半 100—140	60—80, 70% 100—140, 30%
平均粒度(μ)	860	515	220	204	128	50	29.6		
粒 形	非球形	非球形	球 形	部分球形	球 形	部分球形	非球形	球 形	球 形
比表面 cm^2/g	35.7	59.7	136	151	254	615	1040		
剪切速率 指数 n	1.23	0.75	0.98	0.82	1.04	0.75	0.53	1.06	0.98
粘度系数 K	13800	30800	4550	9380	4010	46200	680000	3480	2830
表观粘度** (泊)	23500	17300	3150	6200	4400	26000	230000	4000	2700

* 4—3, 为气流粉碎的氧化剂, 进口气压 $4\text{kg}/\text{cm}^2$, 出口压力 $3\text{kg}/\text{cm}^2$.** 表观粘度: 是在加入固化剂 3 小时, $\dot{\gamma} = 10\text{秒}^{-1}$ 时的表观粘度值。温度 $= 40^\circ\text{C}$.

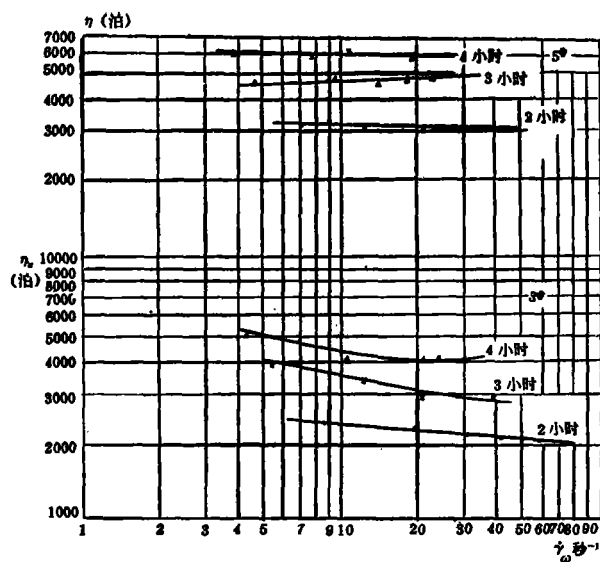


图 3 3#,5# 配方 $\eta_a - \dot{\gamma}_w$ 关系曲线

图 3 至图 6 各图上曲线的编号见表 4。

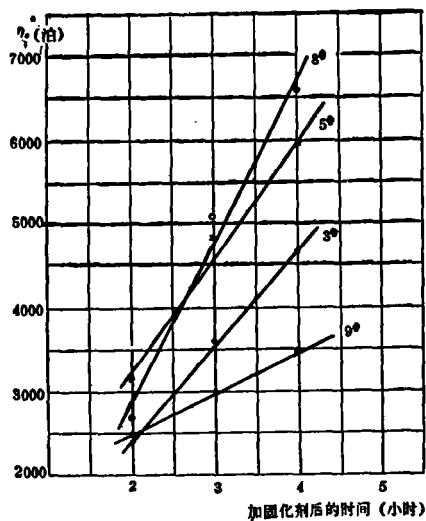
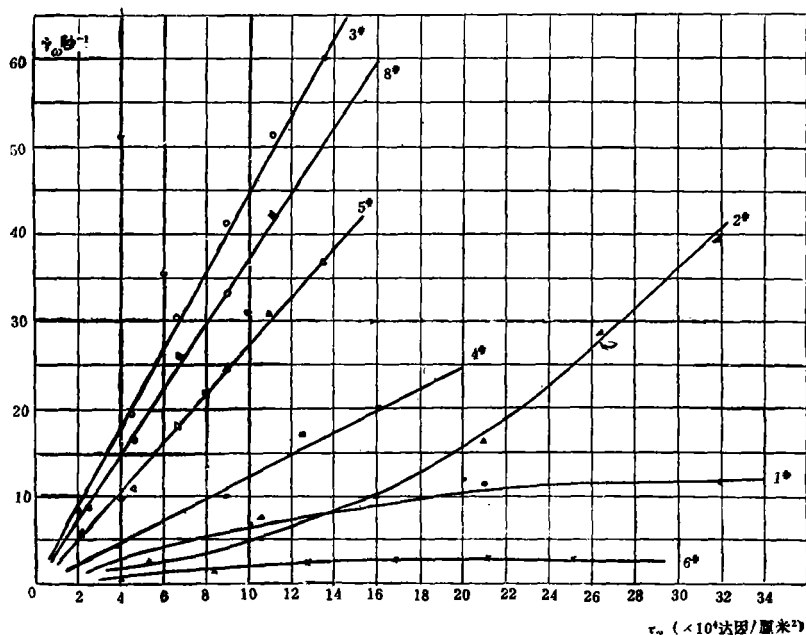
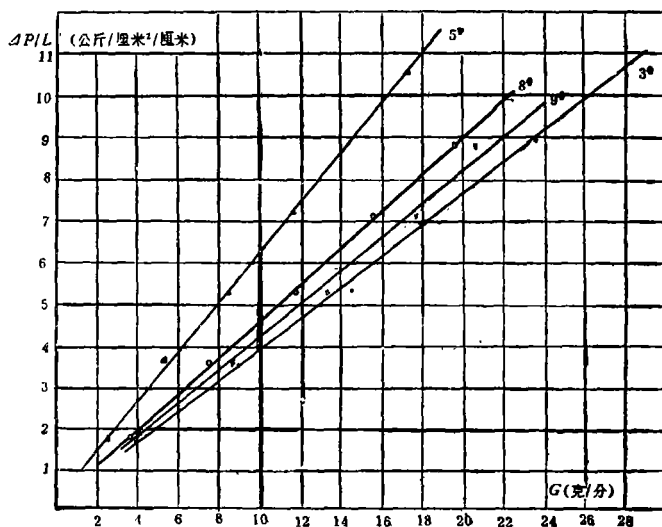


图 4 药浆粘度和加入固化剂后时间的关系
*该表观粘度 η_a 为 $\dot{\gamma}_w = 10^{-1}$ 秒的粘度值

图 5 $\eta_{sp}-\tau_w$ 关系曲线图 6 压力降和药浆流量的关系 (在 $D = 0.359\text{cm}$ 管中的流量)

从图 5 实验结果可以看出, 在其他配方变量完全固定的情况下, 氧化剂的粒度、粒形和级配的改变, 对药浆的流变特性有着极大的影响。3[#]、4[#]、5[#]配方的实验结果表明, 用球形氧化剂时, 其药浆有着牛顿流体的特性, 而且粘度值随粒度的减小而增加, 这是因为小颗粒的氧化剂有较大的比表面所致。1[#]、2[#]、6[#]配方的实验结果表明, 非球形的氧化剂, 其药浆是非牛顿型的, 而且都有着较高的粘度。

六、结 论

1. 本文介绍的挤压流变计经过理论误差分析和标准物质的实际标定, 证明其精度达到了设计要求。

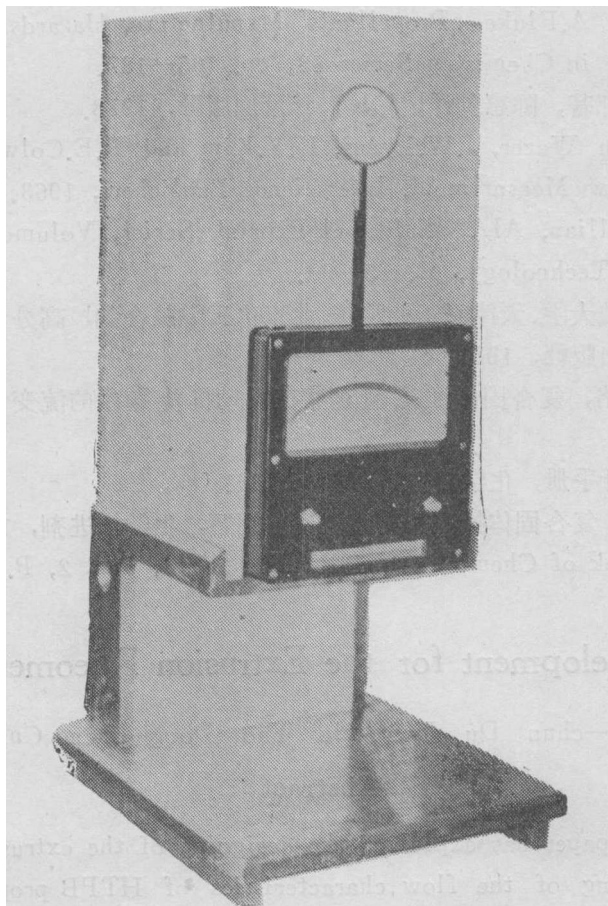
2. 该仪器适用于推进剂药浆等流体的流变性能研究, 可以测得表观粘度、剪切速率指数、屈服值以及 $\dot{\gamma}-\tau$ 、 $\eta_0-\dot{\gamma}$ 、 $\Delta P/L-Q$ 等关系曲线, 这些都是推进剂药浆可加工性的重要参数。

3. 由于改进了测流量系统, 使该仪器操作方便, 准确可靠。

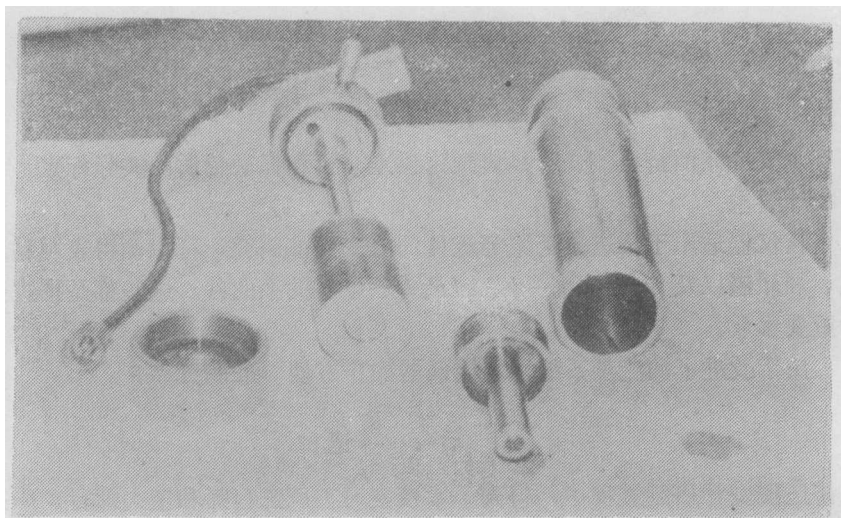
后 记

在挤压流变计研制过程中, 得到了本校实习工厂工程师和工人师付, 一系 109 研究室的老师和工人师付的大力支持, 特致谢意。

附: 仪器照片



照片 1 仪器外形



照片2 缸体、活塞、细管、密封盖

参 考 文 献

- [1] Gordon A. Fluke, Propellants Manufacture, Hazards and Testing, Advance in Chemistry Series 88, pp. 165—187.
- [2] 川田裕郎著, 陈惠钊译, 粘度, 计量出版社, 1978.
- [3] J.R.Wan Wazer, J.W.Lyens, K.Y.Kim and R.E.Colwell, Viscosity and Flow Measurement, Interscience Publishers, 1963.
- [4] W.P.Killian, AIAA Selected Reprint Series, Volume X—Solid Propellant Technology, pp. 75—90.
- [5] 成都科技大学、天津轻工业学院、北京化工学院合编, 高分子化学物理学, 轻工业出版社, 1981.
- [6] K.克拉格, 复合固体推进剂药浆在发动机浇铸中的流变性, 科委情报所, 1980.
- [7] 机械设计手册, 化学工业出版社, 1980.
- [8] 朱万章, 复合固体推进剂药浆流变学问题, 化学推进剂, 1978. 2期。
- [9] Handbook of Chemistry and Physics 38TH, Part 2, P. 2043.

Development for the Extrusion Rheometer

Zhang Jing—chun Du You—xin Yao Dong—shen Cui Rui—xi

Abstract

The present paper has explained the designing of the extrusion rheometer, and the measuring of the flow characteristics of HTPB propellant by the extrusion rheometer.