

复合固体推进剂颗粒填充模型及其统计特性分析*

颜小婷, 夏智勋, 那旭东, 沙本尚

(国防科技大学 空天科学学院, 湖南 长沙 410073)

摘要:复合固体推进剂属于高填充比颗粒类复合材料,氧化剂和金属颗粒在基体中的随机分布使其在细观尺度具有非均质的特点。从细观尺度研究固体推进剂燃烧及力学性能时,必须考虑颗粒级配、空间分布和种类等因素的影响。采用分子动力学方法,以硝酸酯增塑聚醚高能复合固体推进剂为研究对象,将固体颗粒模型化为球形,生成其在基体内随机分布的颗粒填充模型。利用 Monte-Carlo 算法模拟计算颗粒填充模型细观结构的两点概率函数,并研究了颗粒填充体积分数、尺寸与级配等参数对其的影响规律。从统计意义上给出具有各态历经性、统计均匀性和各向同性特点的颗粒填充构型最小周期性代表体元尺寸,可有效减小后续研究的计算量,节约计算成本。所构建的推进剂细观几何构型及对最小周期性代表体元尺寸的计算为后续开展复合固体推进剂细观尺度燃烧、燃面处铝团聚及力学性能数值研究奠定了基础。

关键词:硝酸酯增塑聚醚;固体推进剂;细观结构;分子动力学算法;两点相关函数;Monte-Carlo 方法

中图分类号:V435 文献标志码:A 开放科学(资源服务)标识码(OSID):

文章编号:1001-2486(2021)05-061-11



听语音
与作者互动
聊科研

Particle packing model of composite solid propellant and its statistical analysis

YAN Xiaoting, XIA Zhixun, NA Xudong, SHA Benshang

(College of Aerospace Science and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: Composite solid propellant is a kind of composite material with high packing fraction. It has the characteristic of heterogeneity in meso-scale because of the random distribution of oxidizer and metal particles in the matrix. Effects of particle gradation, spatial distribution and content must be taken into consideration while studying the combustion characteristics and mechanical property of the solid propellant in meso-scale. A random sphere packing model of nitrate ester plasticized polyether propellant based on molecular dynamics method was built. Monte-Carlo simulation was used to calculate the two-point correlation function of the random sphere pack. The effects of packing fraction, particle gradation and particle size on the two-point correlation function were studied. From the statistical significance, to obtain the minimum size of representative volume element with the characteristics of ergodicity, statistical homogeneity and isotropy can effectively reduce the calculation cost of subsequent research. The meso-scale propellant model established in this research is important and basic for the study on the complex nonlinear processes of the composite solid propellant such as combustion, decomposition, agglomeration.

Keywords: nitrate ester plasticized polyether; solid propellant; meso-scale structure; molecular dynamics algorithm; two-point correlation function; Monte-Carlo method

固体火箭发动机具有成本低、结构简单、可靠性高等特点,在火箭和导弹中均有广泛应用。固体推进剂是固体火箭发动机的主要能量来源,其燃烧特性可显著影响固体火箭发动机的性能。固体推进剂的燃烧特性会同时受到外部燃烧环境和内部细观结构的影响,从细观角度研究各种因素对固体推进剂燃烧特性的影响,找出各种因素之间的制约关系,不仅可以掌握改善和提高推进剂

燃烧性能的方法,还可以对推进剂配方的设计提供建议,大大降低推进剂配方研制的成本和危险。

当对体积足够大的复合固体推进剂进行空间平均分析时,推进剂的化学性质和物理性质均趋于一致。然而,从细观角度上来讲,复合固体推进剂中氧化剂颗粒和金属颗粒在基体中随机分布,会造成局部不均匀。推进剂宏观尺度上的燃烧特性和力学特性与推进剂成分组成、粒径分布以及

* 收稿日期:2020-11-17

基金项目:湖南省自然科学基金资助项目(2020JJ4665)

作者简介:颜小婷(1992—),女,辽宁本溪人,博士研究生,E-mail:yanxiaoting10@nudt.edu.cn;

夏智勋(通信作者),男,教授,博士,博士生导师,E-mail:zxia@nudt.edu.cn

细观尺度上的颗粒排列均密切相关,如燃烧速率、金属团聚或弹性模量等均在一定程度上由细观结构形态控制^[1]。要分析细观结构对推进剂性质的影响,首先要对推进剂的细观结构有一个直观详细的认识。目前可采用的试验手段包括光学分析方法^[2]、微型计算机电子扫描(microComputer Tomography, micro-CT)^[3-5]和 X 射线断层摄影术(X-ray Computed Tomography, XCT)^[6-7]等。由于试验方法耗时长、成本较高,且得到的推进剂细观结构不易直接用于后续计算分析,需要建立一个能够描述给定成分组成的推进剂异质细观结构颗粒填充模型,以此来预测推进剂特性。

利用数值算法生成颗粒填充模型的相关研究始于 20 世纪 50 年代,其所仿真的对象不仅限于固体推进剂,还包括沥青、混凝土、土壤等任意颗粒填充系统^[8],目前已成功实现三维填充模型的

颗粒形状包括球体、椭球体、圆柱体以及各种多面体等^[9]。表 1 对目前已有的部分颗粒填充模型进行了分类总结。复合固体推进剂填充体积分数较大且颗粒多采用多级配粒径分布,因此采用分子动力学方法更为普遍。Lubachevsky 等首次提出了事件驱动的并行颗粒随机装填算法,也被称为 LS 算法^[12]。之后又对算法进行了改进,使其可以用于二维圆盘颗粒和三维球状颗粒的随机装填^[13]。由于 LS 适应性比较强,许多学者以其为基础发展了自己的颗粒填充模型^[14-22]。本文所研究的对象为复合固体推进剂,因此采用的是事件驱动分子动力学方法。本文工作是之后固体推进剂细观燃烧模型和铝团聚模型的基础。与颗粒粒径和颗粒质量分数相比,颗粒形状对推进剂燃烧性能的影响相对较小,因此模型中所有颗粒简化为球体。

表 1 颗粒填充模型分类

Tab. 1 Classification of particle packing model

模型分类	模型思路	优势	劣势	
按时间分类	时间驱动 ^[10]	考虑设定时间内所有颗粒可能发生的所有事件	具有颗粒追踪的良好延展性	计算效率和计算精度低
	事件驱动 ^[11]	由事件的平均速率计算出两次事件之间的时间间隔,前进相应的时间长度	可精确地描述动力学演变过程	计算量大
按对颗粒处理分类	连续算法	将颗粒逐一按照一定规则排列入计算空间内,直至体积分数达到给定值时停止计算	计算速度快	无法胜任高体积分数填充模型
	并行算法	将颗粒全部同时填充入计算空间内形成初始构型,然后通过一定算法重新布置颗粒,直至满足指定要求	算法适应性强,可实现高填充分数的填充模型的构建	计算量大

利用颗粒填充模型得到的推进剂细观结构常用于后续对推进剂的燃烧性能或力学性能相关研究。然而,由于结构中颗粒数目大、计算量惊人,无法直接利用与实际试验所用尺寸相同的颗粒堆积体来进行数值计算。因此,研究者通常利用颗粒堆积体的代表体元(Representative Volume Element, RVE)来进行后续研究。此时,可以认为作为研究对象的复合材料的微结构为周期性结构,即为代表体元的重复性排列,代表体元必须可以在统计意义上代表整个颗粒堆积体,即与颗粒堆积体具有相同的统计相关函数值。显然,代表体元的尺寸越大,计算结果越准确,然而所需的计算成本也越高。因此,研究者必须要在保证计算精度的前提下找到尺寸最小的代表体元。

材料微观结构的统计相关函数的量化对于其结构、特性等相关研究非常重要,不同统计相关函数可以定义特定类别的无序材料的材料特性^[23],还可以用于计算异质推进剂的局部密度波动的固有长度,进而研究其对燃烧不稳定的影响^[24]。Smith 等对复合材料的统计特性进行了长期研究。起初的研究对象为由基体和单一半径颗粒组成的二维可穿透同心壳(Penetrable-Concentric-Shell, PCS)模型^[25],研究了颗粒不同渗透性下两点函数与两点距离和颗粒体积分数之间的关系。之后对单分散球体进行了拓展,针对“最近颗粒表面”建立了“最近表面分布函数”^[26]。Hlushkou 等^[27]研究了三种不同粒径分布的颗粒填充结构的统计特性,计算得到多分散硬球随机填充结构的扩散系数。Lochmann 等^[28]研究了四种不同颗

粒粒径分布的随机填充结构的统计特性,发现颗粒粒径分布对于结构的几何特性和统计特性具有较大影响。Kumar 等^[29]使用 Rocpack 生成了固体推进剂的微观结构,通过对一点和两点概率函数的计算描述了其统计形态,并引入增强模拟退火对周期单元内的颗粒位置进行了优化。Collins 等^[30]同样利用 Rocpack 生成固体推进剂微观结构并对其一点、两点和三点概率函数进行了研究,研究非线性过程时,更高阶统计可以对材料给出更精确的描述。

本文采用分子动力学方法,以硝酸酯增塑聚醚(Nitrate Ester Plasticized Polyether, NEPE)固体推进剂作为研究对象,生成了三维球状颗粒的随机填充结构体。利用 Monte-Carlo 方法对颗粒填充结构体的两点相关函数进行了计算,研究了细观特性对颗粒填充结构体的统计特性的影响。此外,基于得到的两点相关函数计算了不同颗粒相的最小 RVE 尺寸,进而得到了该 NEPE 固体推进剂的最小 RVE 尺寸,为后续 NEPE 固体推进剂细观燃烧模型相关研究提供基础。

1 复合固体推进剂颗粒填充几何模型

1.1 算法基本原理

NEPE 推进剂由基体、氧化剂颗粒和金属颗粒构成,其中氧化剂颗粒和金属颗粒在基体中随机分布。在利用分子动力学生成推进剂颗粒填充模型过程中,首先将氧化剂颗粒和金属颗粒的中心随机分布在基体内建立初始构型,然后给定颗粒速度和粒径增长速度,其中粒径增长速度与颗粒粒径成正比。采用分子动力学算法计算基体内颗粒运动、颗粒间碰撞以及颗粒变大过程。随着颗粒粒径不断增大,颗粒体积分数不断上升,最后达到给定体积分数。颗粒粒径增大和颗粒运动会致颗粒间碰撞的发生,从而使得颗粒位置不断调整,以避免出现颗粒重叠的情况。当颗粒体积分数到达给定体积分数时,计算停止,生成给定配方的推进剂颗粒填充模型。由此可见,分子动力学颗粒填充算法的核心问题是预测颗粒间的碰撞时间和碰撞后颗粒运动速度的改变量。所有颗粒被简化为球形颗粒进行处理。

由于颗粒在基体中随机分布,颗粒的初始位置和初始速度可以由随机数发生器随机给出。在初始时刻指定颗粒所占基体体积分数为 1%,根据配方颗粒粒径分布来给定颗粒初始粒径。指定

颗粒 i 的直径为 d_i ,粒径增长速度为 a_i ,则 t 时刻该颗粒的粒径为 $d_i(t) = a_i t$, ($t > d_{i0}/a_i$),颗粒状态变量为 $S(t) = (R_i(t), V_i(t))$,其中 $R_i(t)$ 和 $V_i(t)$ 分别为颗粒 i 的颗粒中心位置和运动速度。根据分子动力学算法基本原理可以看出,颗粒初始状态对最终形成的推进剂颗粒填充模型的细观结构会有所影响,初始状态不同,最终形成的推进剂细观结构也不同,但是不会影响后续从宏观上对推进剂属性的分析和计算。

在从宏观角度研究推进剂特性时,可将整个复合材料视为代表性体积单元的周期性堆积。由于颗粒的运动与初始位置都是随机的,可能会出现颗粒越过 RVE 边界的情况,此时需要给出边界的颗粒施加周期性边界条件。对于 D 维问题,认为其周边有 $3^D - 1$ 个计算域与其相邻,计算域边界设置为周期性边界,具有可穿透性,以此来确保填充模型体积分数的的一致性和颗粒个数的恒定性。

1.2 NEPE 推进剂颗粒填充几何模型构建

研究对象为 NEPE 推进剂,其主要成分粒径分布及质量分数如表 2 所示。其中黏合剂包括 25% 的聚乙二醇(PolyEthylene Glycol, PEG)和 75% 的塑化剂,塑化剂主要成分组成为 50% 的硝酸甘油(NitroGlycerin, NG)和 50% 的 1,2,4-丁三醇三硝酸酯(ButaneTriol TriNitrate, BTTN)。

表 2 NEPE 推进剂主要成分粒径分布及质量分数
Tab.2 Particle size distribution and mass fraction of main components of NEPE propellant

成分	粒径/ μm	质量分数
AP	130	8
AP	13	8
HMX	86	20
HMX	12	20
Al	28	18
黏合剂		26

利用上文介绍的颗粒填充算法,根据所给配方和给定基体尺寸计算生成各颗粒的个数,计算得到 NEPE 推进剂的颗粒填充结构体。由于颗粒粒径之间差距较大,为了提高计算效率,生成两种不同边长的推进剂填充体用来分别计算不同粒径颗粒相的两点相关函数。实际生成的 NEPE 推进剂结构体边长分别为 400 μm 和 1 000 μm ,各相的颗粒个数和体积分数见表 3。

表 3 NEPE 推进剂颗粒填充结构体颗粒组成及体积分数

Tab. 3 Composites and volume fraction of NEPE propellant pack

填充体边长/ μm	颗粒种类	颗粒个数	体积分数/%
400	AP130	4	7.189 7
	AP13	4 185	7.522 2
	HMX86	37	19.253 8
	HMX12	13 579	19.196 9
	Al28	681	12.230 4
1 000	AP130	65	7.477 3
	AP13	65 384	7.521 4
	HMX86	576	19.183 0
	HMX12	212 177	19.197 3
	Al28	10 634	12.222 8

由于填充体中颗粒个数须为整数,无法保证不同边长填充体中各颗粒相体积分数完全相同,在此研究中近似认为生成的两填充体中同种颗粒相的体积分数相同。图 1 给出了构建的边长为 400 μm 的颗粒填充结构体的三维模型。其中,红色颗粒分别代表 AP130 和 AP13,蓝色颗粒分别代表 HMX86 和 HMX12,白色颗粒代表 Al28。

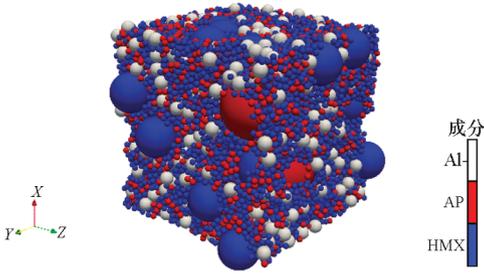


图 1 NEPE 推进剂颗粒填充结构体

Fig. 1 Pack of NEPE propellant

图 2 给出了在扫描电子显微镜下观察到的 NEPE 推进剂的表面形态,可以看出,颗粒随机分布在基体内且整体分布均匀,小颗粒可均匀分布于大颗粒之间,颗粒所占体积分数较高。这说明利用颗粒填充模型生成的颗粒填充体可以较好地体现出实际推进剂的微观结构。为了更准确直观地验证计算结果的准确性和可行性,在表 4 中将利用颗粒填充模型计算得到的颗粒体积分数与文献[5]中通过微计算机断层扫描技术重构丁羟推进剂微观结构得到的颗粒体积分数进行对比。对比结果显示,本文建立的微观填充模型与实际推进剂的颗粒体积分数误差较小,主要误差来自于

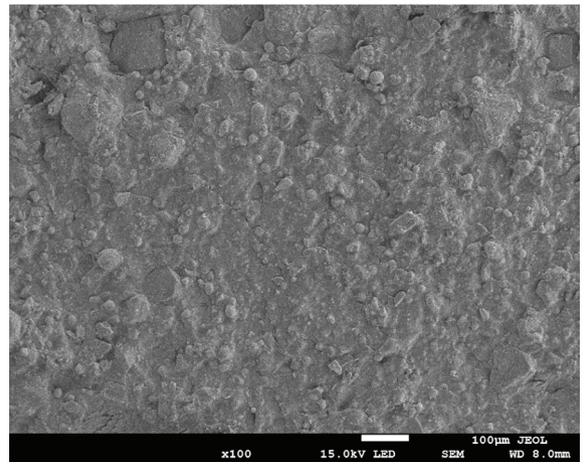


图 2 扫描电子显微镜下 NEPE 推进剂表面形态

Fig. 2 Surface morphology of NEPE propellant observed by the scanning electron microscope (SEM)

微观填充模型无法考虑推进剂中可能存在的孔隙。

表 4 丁羟推进剂二维断层图像^[5]与微观填充体中各组分体积含量对比Tab. 4 Comparison of the volume fraction of each component between the two-dimensional tomographic image of butyl hydroxide propellant^[5] and the pack

目标相	实验结果 ^[5] /%	计算结果/%
AP	62.41	61.27
HTPB	25.17	26.95
Al	12.28	11.78
孔隙	0.12	

2 复合固体推进剂微观结构统计特性分析

2.1 两点概率函数及其 Monte-Carlo 模拟

给定颗粒条件和颗粒堆积体的边长时,颗粒随机填充模型可以有多种实现方式,最终生成 N 种颗粒堆积构型,所有这些不同的颗粒随机堆积构型即构成样本总体 Ω ,每个构型均为该样本总体的成员,且空间为 ω 。从微观角度来看,样本总体中每个成员的微结构都与其他成员不同,但同时从宏观角度考虑则是相同的。宏观尺度是一种长度尺度,此时材料可被假设为具有平均量的连续结构。因此,可将整体均值定义为集合中所有成员上这些数量的期待值。即当样本总体中每个成员的概率和概率密度分别为 $P(\omega)$ 和 $p(\omega)$ 时,在填充模型中的 x 点处的函数 $F(x, \omega)$ 的总体均值可定义为:

$$\begin{aligned}\langle F(\mathbf{x}) \rangle &= \sum_{i=1}^N F(\mathbf{x}, \omega_i) P(\omega_i) \\ &= \int_{\Omega} F(\mathbf{x}, \omega) p(\omega) d\omega\end{aligned}\quad (1)$$

此时为计算 $F(\mathbf{x}, \omega)$ 的总体均值,需要计算每个成员的 $F(\mathbf{x}, \omega)$ 值来求取平均值,计算量较大,因此可通过引入各态历经性来简化求值过程。

各态历经性的基本假设是样本总体中任一成员的所有状态都可应用于样本总体中的所有成员。由于从宏观尺度上来讲,颗粒填充模型生成的所有构型具有相同的物理性质和化学性质,因此可以认为样本总体 Ω 符合各态历经性假设,样本成员的体积为 V_{ω} 。此时,可以通过研究单个样本成员的体积平均值来得到样本总体均值,即

$$\langle F(\mathbf{x}) \rangle = \overline{F(\mathbf{x})} = \lim_{V_{\omega} \rightarrow \infty} \frac{1}{V_{\omega}} \int_{V_{\omega}} F(\mathbf{x}, \omega) dV \quad (2)$$

由于在宏观尺度下材料可被视为具有周期性结构,因此可利用体积为 V_0 的单个周期单元来计算样本总体均值,即

$$\overline{F(\mathbf{x})} = \lim_{V_{\omega} \rightarrow \infty} \frac{1}{V_{\omega}} \int_{V_{\omega}} F(\mathbf{x}, \omega) dV = \frac{1}{V_0} \int_{V_0} F(\mathbf{x}, \omega) dV \quad (3)$$

为描述多相颗粒填充模型的统计特性,首先要定义特征函数 $I_{\gamma}(\mathbf{x}, \omega)$ 。

$$I_{\gamma}(\mathbf{x}, \omega) = \begin{cases} 1, & \mathbf{x} \in V_{\gamma}(\omega) \\ 0, & \mathbf{x} \notin V_{\gamma}(\omega) \end{cases} \quad (4)$$

即当投点 \mathbf{x} 落入 γ 相颗粒中时,特征函数取值为 1,否则取值为 0。

根据前文,其总体均值可由式(5) 计算得到。

$$\begin{aligned}\langle I_{\gamma}(\mathbf{x}, \omega) \rangle &= \int_{\Omega} I_{\gamma}(\mathbf{x}, \omega) p(\omega) d\omega \\ &= \lim_{V_{\omega} \rightarrow \infty} \frac{1}{V_{\omega}} \int_{V_{\omega}} I_{\gamma}(\mathbf{x}, \omega) dV\end{aligned}\quad (5)$$

n 点相关函数可以用来研究异质颗粒填充模型的微观结构的统计特性,其定义式可表示为:

$$S_{\gamma_1 \cdots \gamma_n}^{(n)}(\mathbf{x}_1, \cdots, \mathbf{x}_n) = \langle I_{\gamma_1}(\mathbf{x}_1, \omega), \cdots, I_{\gamma_n}(\mathbf{x}_n, \omega) \rangle \quad (6)$$

即 n 点相关函数等于 n 个点 $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \cdots, \mathbf{x}_n$ 随机投入空间时分别同时处于 $\gamma_1, \gamma_2, \cdots, \gamma_n$ 相的概率。通常来说, n 点相关函数很难计算。研究对象仅为颗粒填充模型的几何参数即代表体单元的长度,不涉及颗粒间作用力对生成的推进剂的力学性质的影响,因此只需研究常用的一点相关函数和两点相关函数即可。

一点相关函数为最简单的多点概率统计,计

算可得到生成推进剂颗粒填充模型中 \mathbf{x} 点位于 γ 相的概率,其定义如下:

$$S_{\gamma}^{(1)}(\mathbf{x}) = \langle I_{\gamma}(\mathbf{x}, \omega) \rangle \quad (7)$$

引入各态历经性,则一点相关函数可表示为:

$$\begin{aligned}S_{\gamma}^{(1)}(\mathbf{x}) &= \int_{\Omega} I_{\gamma}(\mathbf{x}, \omega) p(\omega) d\omega \\ &= \lim_{V_{\omega} \rightarrow \infty} \frac{1}{V_{\omega}} \int_{V_{\omega}} I_{\gamma}(\mathbf{x}, \omega) dV = \phi_{\gamma}\end{aligned}\quad (8)$$

式中, ϕ_{γ} 为颗粒填充模型中 γ 相所占体积分。

两点相关函数计算得到的是推进剂模型中两点 $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2$ 分别同时位于 γ_1 相和 γ_2 相的概率,其定义为:

$$\begin{aligned}S_{\gamma_1, \gamma_2}^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) &= \int_{\Omega} I_{\gamma_1}(\mathbf{x}_1, \omega) I_{\gamma_2}(\mathbf{x}_2, \omega) p(\omega) d\omega \\ &= \lim_{V_{\omega} \rightarrow \infty} \frac{1}{V_{\omega}} \int_{V_{\omega}} I_{\gamma_1}(\mathbf{x}_1, \omega) I_{\gamma_2}(\mathbf{x}_2, \omega) dV\end{aligned}\quad (9)$$

根据两点相关函数的定义,在极端条件下两点相关函数满足以下取值式:

$$\lim_{x_{12} \rightarrow 0} S_{\gamma_1, \gamma_2}^{(2)} = \delta_{\gamma_1, \gamma_2} S_{\gamma_1}^{(1)} = \delta_{\gamma_1, \gamma_2} \phi_{\gamma_1} \quad (10)$$

$$\lim_{x_{12} \rightarrow \infty} S_{\gamma_1, \gamma_2}^{(2)} = S_{\gamma_1}^{(1)} S_{\gamma_2}^{(1)} = \phi_{\gamma_1} \phi_{\gamma_2} \quad (11)$$

其中, $\delta_{\gamma_1, \gamma_2}$ 为克罗内克符号 (Kronecker symbol), 即

$$\delta_{\gamma_1, \gamma_2} = \begin{cases} 1, & \gamma_1 = \gamma_2 \\ 0, & \gamma_1 \neq \gamma_2 \end{cases} \quad (12)$$

x_{12} 趋于 0 时,两点趋于一点。由于同一点不可能同时位于两个不同相内,因此 γ_1 和 γ_2 为不同相时,两点相关函数取值为零; γ_1 和 γ_2 为相同相时,两点相关函数转变为一点概率函数问题。 x_{12} 趋于无穷时,由于两点之间距离足够大,此时 \mathbf{x}_1 和 \mathbf{x}_2 具有统计独立性,两点相关函数取值为常数,与两点坐标及相对位置无关。

由于一点相关函数和两点相关函数较难直接计算,通常采用 Monte-Carlo 积分方法对其进行估算,即利用无穷和来近似积分。因此一点相关函数和两点相关函数可分别由式(13)、式(14) 计算。

$$S_{\gamma}^{(1)}(\mathbf{x}) = \frac{1}{V_0} \int_{V_0} I_{\gamma}(\mathbf{x}) dV = \lim_{M \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{M} \sum_{i=1}^M I_{\gamma}(\mathbf{x}_i) \right] \quad (13)$$

$$\begin{aligned}S_{\gamma_1, \gamma_2}^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) &= \frac{1}{V_0} \int_{V_0} I_{\gamma_1}(\mathbf{x}_1) I_{\gamma_2}(\mathbf{x}_2) dV \\ &= \lim_{M \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{M} \sum_{i=1}^M I_{\gamma_1}(\mathbf{x}_{1i}) I_{\gamma_2}(\mathbf{x}_{2i}) \right]\end{aligned}\quad (14)$$

由上文可知,两点相关函数值会随两点之间距离增大最终收敛趋近于 $\phi_{\gamma_1} \phi_{\gamma_2}$ 。本文目的在于

得到最小周期单元体的尺寸,当随机选取两点 x_1 和 x_2 的两点相关函数值与 $\phi_{y1}\phi_{y2}$ 足够接近时,可以认为尺寸不小于此时两点距离的推进剂颗粒填充模型与宏观推进剂在几何统计角度上具有相同特性。由于算法生成的推进剂颗粒填充模型具有各向同性,周期单元体的最小尺寸在各个方向具有相同值。因此, Monte-Carlo 方法的实施主要通过颗粒填充模型中多次置入距离为 r_d 的两点来进行,通过计算不同 r_d 下的两点概率函数来得到周期单元体的最小尺寸。

为了兼顾计算效率和计算精确性,采用介于投针方法和采样模板 (Sampling Template, ST) 方法之间的伪投针方法,即在颗粒填充模型中首先随机选取点 x_1 作为球心,然后随机给出 N_2 组天顶角 θ 和方位角 φ ,以 r_d 作为半径在球面上随机选取 N_2 个点作为 x_2 ,该过程重复进行 N_1 次。对 x_1 的取值施加边界限制,若 x_2 位于颗粒填充体之外,则对其相应坐标施加周期性边界条件以保证计算结果的完整性。

2.2 NEPE 推进剂微观结构统计特性及其 RVE 最小尺寸

根据上文可知,在极端条件下两点相关函数取值仅与两点所在两相的体积分数相关,为两相体积分数之积。因此可以将该值作为收敛值,随着两点距离增加,两点相关函数的值会逐渐趋近于该收敛值。当两点相关函数值与收敛值的误差始终小于 5% 时,认为其达到收敛值,此后两点之间距离继续增大对于两点相关函数的值不再有影响。达到收敛值时的两点之间距离则为对应颗粒相具有统计均匀性的微观结构的最小代表体元尺寸。所有颗粒相的最小代表体元尺寸的最大值即为该颗粒填充体的最小代表体元尺寸。

3 两点相关函数计算结果及影响因素分析

3.1 取样次数和球面取点数

研究对象为六相体,具有 21 个不同的两点相关函数,由于整体来说不同的两点概率函数具有相同的分布趋势,仅数值不同,因此这里只给出 AP13 - AP13 的两点概率函数作比较。

图 3 给出了球面取点数 N_2 均为 100 时不同 N_1 下的两点相关函数,宏观来看曲线基本重合。图 4 给出了 5 次试验下两点相关函数的标准差,可以看出,标准差随 N_1 的增大逐渐降低,当 N_1 取 50 000 时,标准差基本比较稳定,并始终处于较低

水平。

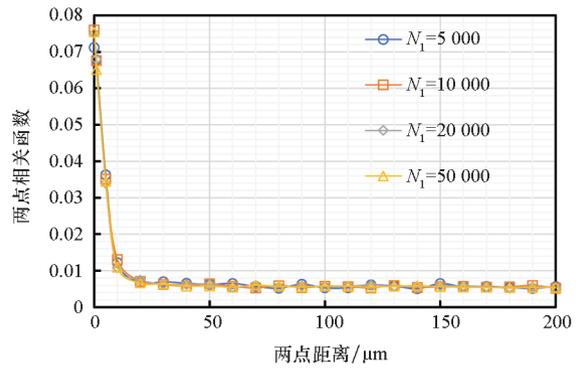


图 3 N_2 为 100 时的两点相关函数

Fig. 3 Two-point correlation function when N_2 is 100

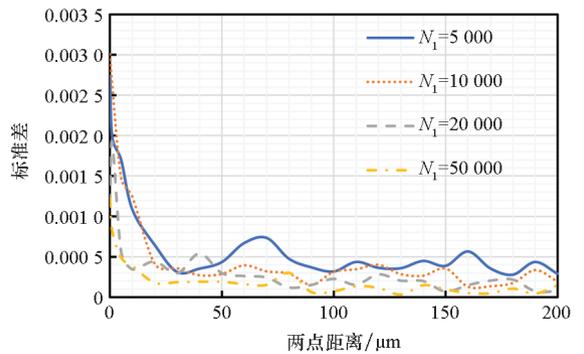


图 4 N_2 为 100 时两点相关函数的标准差

Fig. 4 Standard deviation of two-point correlation function when N_2 is 100

图 5 和图 6 给出了取样次数为 50 000 时,不同 N_2 下的两点相关函数及标准差,可发现此时 N_2 对取值准确度的影响已基本可以忽略。 N_1 取 50 000 时,无论 N_2 如何取值,两点相关函数达到稳定值以后标准差始终低于 0.000 5。因此,为同时保证计算精度和计算效率,在本文中取样次数 N_1 和球面取点数 N_2 分别取 50 000 和 25。

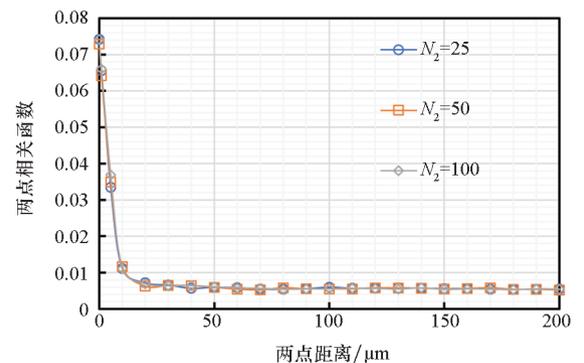


图 5 N_1 为 50 000 时的两点相关函数

Fig. 5 Two-point correlation function when the N_1 is 50 000

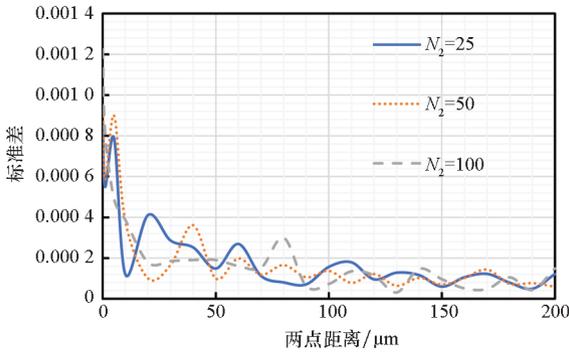


图6 N_1 为 50 000 时的两点相关函数的标准差

Fig. 6 Standard deviation of two-point correlation function when the N_1 is 50 000

3.2 颗粒粒径

颗粒体积分数相同时,颗粒粒径越大,个数越少。图7和图8分别给出了HMX12和HMX86的两点相关函数和标准差随两点距离的变化情况,为提高计算效率,HMX12的两点相关函数利用边长为400 μm 的填充体进行计算。

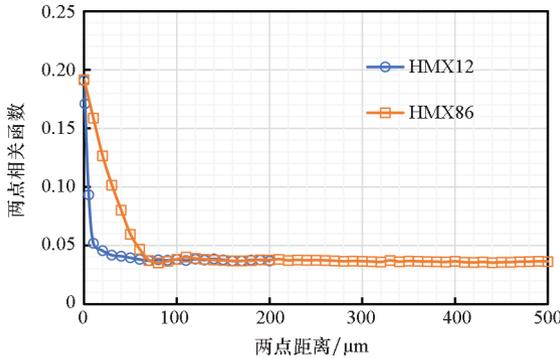


图7 HMX12和HMX86的两点相关函数与两点距离的关系

Fig. 7 Two-point correlation function as a function of r_d of HMX12 and HMX86

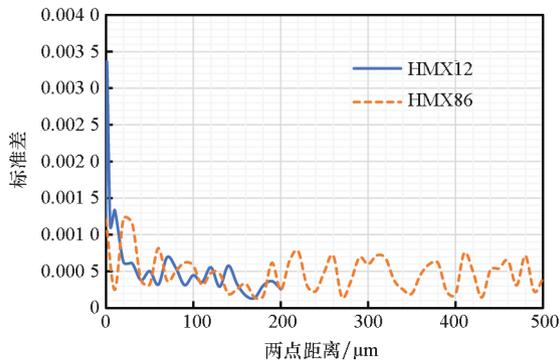


图8 HMX12和HMX86的两点相关函数的标准偏差与两点距离的关系

Fig. 8 Standard deviation of two-point correlation functions as a function of r_d of HMX12 and HMX86

由图7~8可以发现,颗粒体积分数相同时,两

种颗粒的两点相关函数收敛于相同值,粒径小的颗粒的两点相关函数达到收敛时所需两点之间的距离更小。由于两种颗粒个数不同,用变异系数(Coefficient of Variation, CV)来比较数据的离散程度。HMX12和HMX86的变异系数随两点距离的变化情况如图9所示,标准差和变异系数随两点距离与颗粒粒径比的变化情况分别如图10、图11所示。

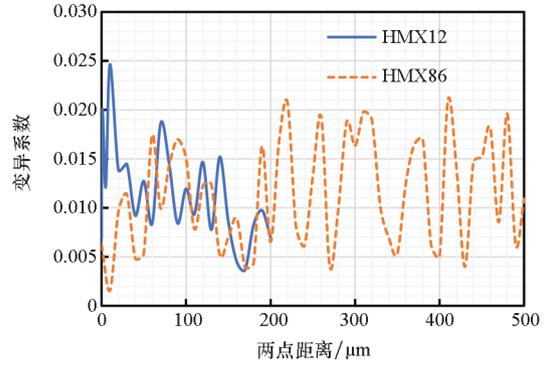


图9 HMX12和HMX86的变异系数与两点距离的关系

Fig. 9 Coefficient of variation comparison of two-point correlation functions as a function of r_d of HMX12 and HMX86

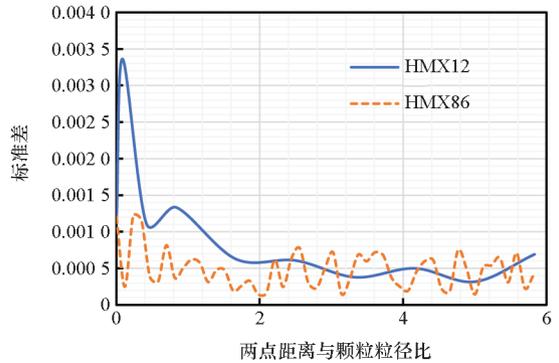


图10 HMX12和HMX86的两点相关函数的标准差与两点距离与颗粒粒径比的关系

Fig. 10 Standard deviation of two-point correlation functions as a function of r_d/d of HMX12 and HMX86

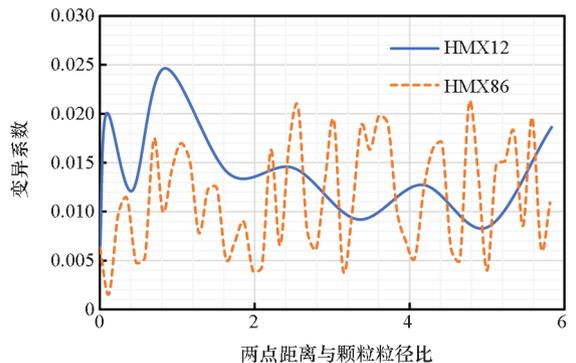


图11 HMX12和HMX86的变异系数与两点距离与颗粒粒径比的关系

Fig. 11 Coefficient of variation comparison of two-point correlation functions as a function of r_d/d of HMX12 and HMX86

N_1 和 N_2 相同时,从图 9 可知 HMX12 的变异系数似乎低于 HMX86。在图 10 和图 11,以两点距离与颗粒粒径的比值作为横坐标,可发现在趋于收敛之后两种颗粒的标准差和变异系数均基本处于相同水平。因此可认为,两种颗粒体积分数相同时,其颗粒粒径对于 N_1 和 N_2 的选取没有什么影响。

图 12 给出了 HMX12 和 HMX86 的两点相关函数相对于收敛值的误差,可看出 HMX12 的两点相关函数更快达到收敛。为更直观地观察达到收敛值时两点之间的距离,选取局部图进行放大,如图 13 所示。通过观察和计算可得到在此推进剂填充模型中 HMX12 的代表体元尺寸为 $60 \mu\text{m}$, HMX86 的代表体元尺寸为 $300 \mu\text{m}$ 。即体积分数相同时,粒径小的颗粒所需的 RVE 尺寸更小。

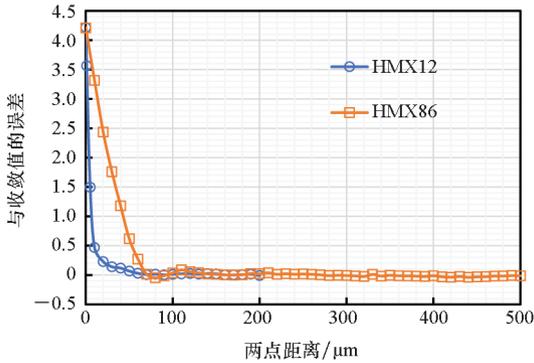


图 12 HMX12 和 HMX86 的两点相关函数关于收敛值的误差

Fig. 12 Error between two-point correlation function and convergence value of HMX12 and HMX86

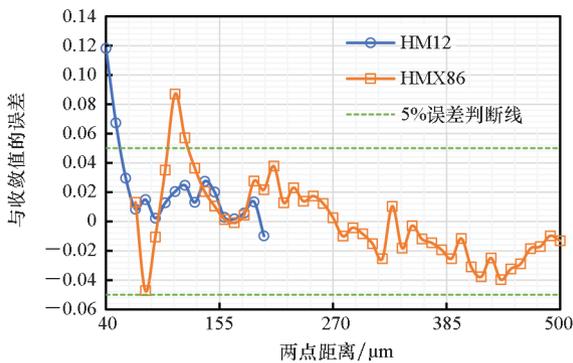


图 13 HMX12 和 HMX86 两点相关函数关于收敛值误差的局部放大图

Fig. 13 Error comparison between two-point correlation functions of HMX12 and HMX86 and the convergence value within a certain range

3.3 颗粒体积分数

图 14 比较了 AP13 和 HMX12 的两点相关函

数,可以发现在粒径相近时,两种颗粒收敛的速度近似相同,需要分别计算其最小 RVE 尺寸才能发现体积分数对其的影响。图 15 给出了 AP13 和 HMX12 的变异系数随两点距离的变化情况。从图 15 可发现,AP13 的变异系数基本上均大于 HMX12,说明当颗粒粒径相同时,其在颗粒填充体内所占体积分数越大,利用 Monte-Carlo 方法计算其两点相关函数时所需取点越少。

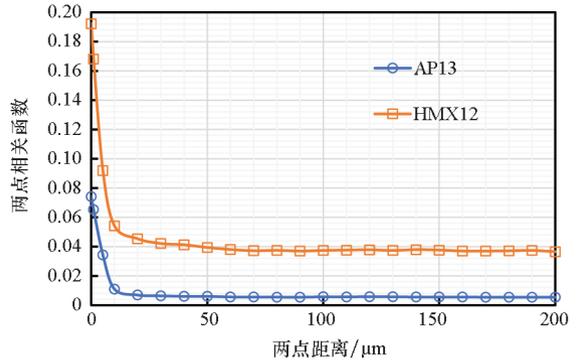


图 14 AP13 和 HMX12 的两点相关函数

Fig. 14 Two-point correlation functions of AP13 and HMX12

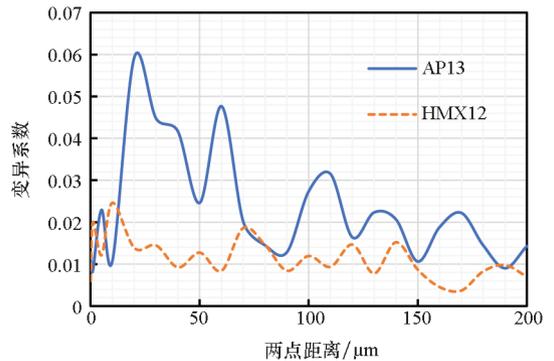


图 15 AP13 和 HMX12 的变异系数

Fig. 15 Coefficient of variation comparison of two-point correlation functions of AP13 and HMX12

图 16 给出了 AP13 和 HMX12 的两点相关函数值对于收敛值的误差,根据 2.2 节给出的 RVE 最小尺寸判断依据可看出,AP13 和 HMX12 均可选取 $60 \mu\text{m}$ 作为其代表体元尺寸,由于 AP13 和 HMX12 的粒径较小,这种结果可能是由取点不够密集造成。因此,在两点距离 $50 \sim 70 \mu\text{m}$ 之间重新密集取点计算两点相关函数及其相对于收敛值的误差,进而计算 AP13 和 HMX12 的代表体元尺寸。图 17 为图 16 的局部放大图。根据 RVE 最小尺寸判断依据,由图 17 可得,HMX12 在两点距离为 $54 \mu\text{m}$ 时达到收敛,AP13 在两点距离为 $60 \mu\text{m}$ 时达到收敛,且 AP13 相对于收敛值的误差波动更大。说明颗粒粒径相近时,体积分数越大,其代表体元长度越小。

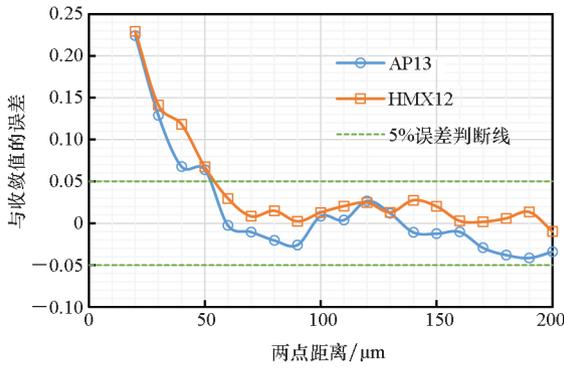


图 16 API3 和 HMX12 的两点相关函数关于收敛值的误差

Fig. 16 Error comparison between two-point correlation functions of API3 and HMX12 and the convergence value

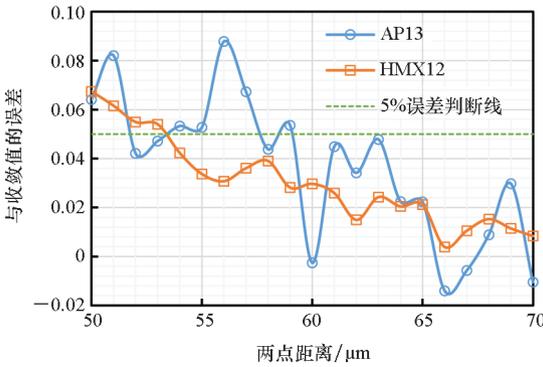


图 17 API3 和 HMX12 的两点相关函数关于收敛值误差的局部放大图

Fig. 17 Error comparison between two-point correlation functions of API3 and HMX12 and the convergence value within a certain range

3.4 不同颗粒粒径分布

图 18 给出了两种颗粒相的三个两点相关函数的分布,图 19 比较了这三个两点相关函数的变异系数。可以发现,API30 - API30 的变异系数最大且波动较大,HMX86 - HMX86 的变异系数始

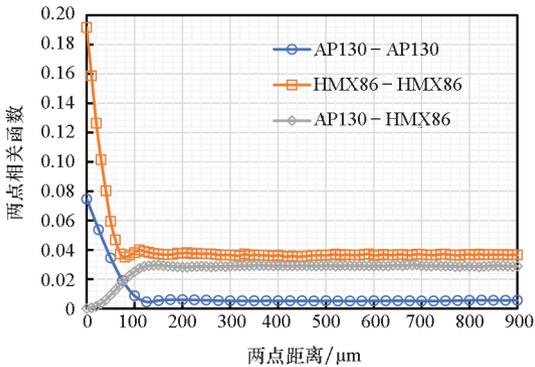


图 18 API30 - API30, HMX86 - HMX86 和 API30 - HMX86 的两点相关函数

Fig. 18 Two-point correlation functions of API30 - API30, HMX86 - HMX86 and API30 - HMX86

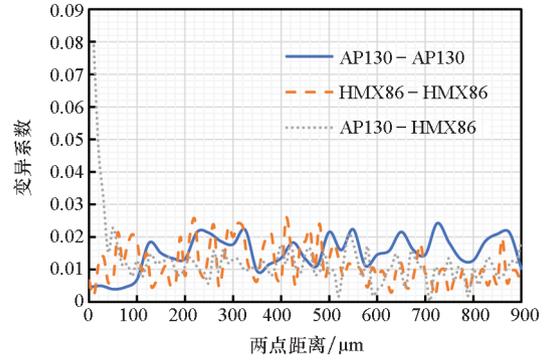


图 19 API30 - API30, HMX86 - HMX86 和 API30 - HMX86 的变异系数

Fig. 19 Coefficient of variation comparison of two-point correlation functions of API30 - API30, API30 - HMX86 and API30 - HMX86

终处于较低水平且相对平缓,API30 - HMX86 的变异系数基本处于二者之间。

图 20 给出了这两种颗粒相的三个两点相关函数关于收敛值的误差。可发现,在给定两点长度内,两点相关函数已达到较好收敛效果。为了更清晰地比较不同两点相关函数收敛速度及其最小代表体元尺寸,图 21 通过对数据范围进行筛选对图 20 进行了放大。根据 RVE 最小尺寸判断依据可得出 API30 - API30 的最小代表体元尺寸为 750 μm, HMX86 - HMX86 的最小代表体元尺寸为 130 μm, API30 - HMX86 的最小代表体元尺寸为 120 μm。由此可推,对于多级配模型,不同颗粒相的两点相关函数比单颗粒相的两点相关函数收敛更快,其最小代表体元尺寸比两种单颗粒相的最小代表体元尺寸小。

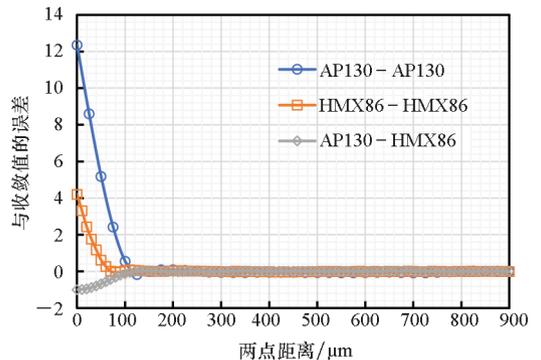


图 20 API30 - API30, HMX86 - HMX86 和 API30 - HMX86 的两点相关函数关于收敛值的误差

Fig. 20 Error between two-point correlation functions of API30 - API30, HMX86 - HMX86 and API30 - HMX86 and the convergence value

4 结论

本文利用基于分子动力学的复合固体推进剂

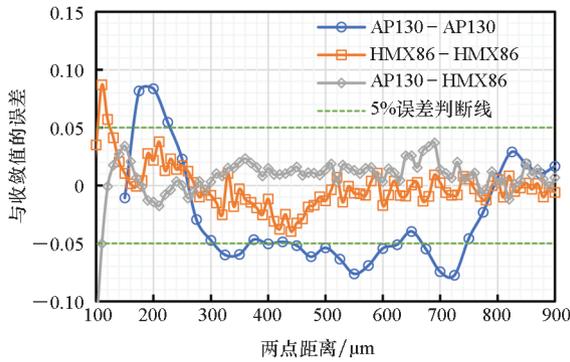


图 21 AP130 - AP130, HMX86 - HMX86 和 AP130 - HMX86 的两点相关函数关于收敛值误差的局部放大图

Fig. 21 Error comparison between two-point correlation functions of AP130 - AP130, HMX86 - HMX86 and AP130 - HMX86 and the convergence value within a certain range

颗粒填充模型,以 NEPE 固体推进剂为研究对象,生成了指定成分的 NEPE 推进剂的颗粒填充体。为了得到颗粒填充体的最小代表体元尺寸,为之后对于推进剂燃烧特性的研究提供模型基础,基于 Monte-Carlo 理论,采用伪投针方法对颗粒填充体的统计特性进行了研究。研究发现:

1) 两种颗粒体积分数相同时,其颗粒粒径对于投点次数的选取几乎没有影响,但是对最小代表体元尺寸有较大影响。体积分数相同时,最小代表体元尺寸与颗粒相直径具有直接关系,直径越大,实现统计均匀性所需的两点距离越大。

2) 当颗粒粒径固定时,其在颗粒填充体内所占体积分数越大,利用 Monte-Carlo 方法计算其两点相关函数时所需取点的次数越少。当颗粒相直径相近时,颗粒在填充体中体积分数越大,实现统计均匀性所需的两点距离越小,即其最小代表体元尺寸也越小。

3) 对于多级配粒径分布模型,分别位于不同颗粒相的两点相关函数比对应的两种单颗粒相的两点相关函数收敛更快,即多级配颗粒的最小代表体元尺寸要小于对应单颗粒的最小代表体元尺寸。为保证计算精度,颗粒填充体的最小代表体元尺寸应不小于填充体内所有颗粒相的最小代表体元尺寸中的最大值。因此,在实际应用中,可考虑只计算单颗粒相的最小代表体元尺寸,其中的最大值即可用作该颗粒填充体的最小代表体元尺寸。

参考文献 (References)

[1] KUBOTA N. Propellants and explosives: thermochemical

aspects of combustion [M]. 2nd ed. Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.

- [2] TALUKDAR M S, TORSAETER O, IOANNIDIS M A, et al. Stochastic reconstruction, 3D characterization and network modeling of chalk [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2002, 35(1/2): 1 - 21.
- [3] GILLMAN A, MATOUŠ K, ATKINSON S. Microstructure-statistics-property relations of anisotropic polydisperse particulate composites using tomography [J]. *Physical Review E*, 2013, 87(2): 022208.
- [4] LEE H, BRANDYBERRY M, TUDOR A, et al. Three-dimensional reconstruction of statistically optimal unit cells of polydisperse particulate composites from microtomography [J]. *Physical Review E, Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 2009, 80(6): 061301.
- [5] 马昌兵, 强洪夫, 武文明, 等. 丁羟推进剂微观结构的统计特性分析 [J]. *火炸药学报*, 2011, 34(3): 52 - 56. MA Changbing, QIANG Hongfu, WU Wenming, et al. Statistical character analysis on microstructure of HTPB propellant [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2011, 34(3): 52 - 56. (in Chinese)
- [6] ASTE T, SAADATFAR M, SAKELLARIOU A, et al. Investigating the geometrical structure of disordered sphere packings [J]. *Physica A: Statistical Mechanics and Its Applications*, 2004, 339(1/2): 16 - 23.
- [7] ASTE T, SAADATFAR M, SENDEN T J. Geometrical structure of disordered sphere packings [J]. *Physical Review E*, 2005, 71(6): 061302.
- [8] 那旭东. NEPE 高能固体推进剂细观燃烧模型研究 [D]. 长沙: 国防科技大学, 2019. NA Xudong. Research on meso-scale combustion model of NEPE high performance propellant [D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2019. (in Chinese)
- [9] MALMIR H, SAHIMI M, RAHIMI TABAR M R. Statistical characterization of microstructure of packings of polydisperse hard cubes [J]. *Physical Review E*, 2017, 95(5): 052902.
- [10] RASHKOVSKII S A. Structure of heterogeneous condensed mixtures [J]. *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 1999, 35(5): 523 - 531.
- [11] 赵海波. 颗粒群平衡模拟的随机模型与燃煤可吸入颗粒物高效脱除的研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2007. ZHAO Haibo. Stochastic solution of population balance modeling and the research on high-efficiency removal of particulate matter from coal combustion [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2007. (in Chinese)
- [12] LUBACHEVSKY B D, STILLINGER F H. Geometric properties of random disk packings [J]. *Journal of Statistical Physics*, 1990, 60(5): 561 - 583.
- [13] LUBACHEVSKY B D, STILLINGER F H, PINSON E N. Disks vs. spheres: contrasting properties of random packings [J]. *Journal of Statistical Physics*, 1991, 64(3/4): 501 - 524.
- [14] KANSAL A R, TORQUATO S, STILLINGER F H. Computer generation of dense polydisperse sphere packings [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2002, 117(18): 8212 - 8218.
- [15] KANSAL A R, TORQUATO S, STILLINGER F H. Diversity of order and densities in jammed hard-particle packings [J]. *Physical Review E, Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 2002, 66(4): 041109.

- [16] MAGGI F, STAFFORD S, JACKSON T L, et al. Nature of packs used in propellant modeling[J]. *Physical Review E, Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 2008, 77(4): 046107.
- [17] BAIETTA A, MAGGI F. Parallel packing code for propellant microstructure analysis [J]. *Aerospace Science and Technology*, 2015, 46: 484–492.
- [18] MAGGI F, DELUCA L T, BANDERA A. Pocket model for aluminum agglomeration based on propellant microstructure[J]. *AIAA Journal*, 2015, 53(11): 3395–3403.
- [19] STAFFORD D S, JACKSON T L. Using level sets for creating virtual random packs of non-spherical convex shapes [J]. *Journal of Computational Physics*, 2010, 229(9): 3295–3315.
- [20] TORQUATO S, JIAO Y. Dense packings of polyhedra; Platonic and Archimedean solids[EB/OL]. (2009–09–04) [2020–01–12]. <https://arxiv.org/abs/0909.0940>.
- [21] TORQUATO S, JIAO Y. Robust algorithm to generate a diverse class of dense disordered and ordered sphere packings via linear programming[J]. *Physical Review E, Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 2010, 82(6): 061302.
- [22] JIAO Y, TORQUATO S. Maximally random jammed packings of Platonic solids; hyperuniform long-range correlations and isostaticity[J]. *Physical Review E, Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 2011, 84(4): 041309.
- [23] TORQUATO S. Statistical description of microstructures[J]. *Annual Review of Materials Research*, 2002, 32(1): 77–111.
- [24] KOCHEVETS S V. Random sphere packing model of heterogeneous propellants [D]. Urbana: University of Illinois at Urbana-Champaign, 2002.
- [25] SMITH P, TORQUATO S. Computer simulation results for the two-point probability function of composite media[J]. *Journal of Computational Physics*, 1988, 76(1): 176–191.
- [26] LU B, TORQUATO S. Nearest-surface distribution functions for polydispersed particle systems [J]. *Physical Review A, Atomic, Molecular, and Optical Physics*, 1992, 45(8): 5530–5544.
- [27] HLUSHKOU D, LIASNEUSKI H, TALLAREK U, et al. Effective diffusion coefficients in random packings of polydisperse hard spheres from two-point and three-point correlation functions[J]. *Journal of Applied Physics*, 2015, 118(12): 124901.
- [28] LOCHMANN K, OGER L, STOYAN D. Statistical analysis of random sphere packings with variable radius distribution[J]. *Solid State Sciences*, 2006, 8(12): 1397–1413.
- [29] KUMAR N C, MATOUŠ K, GEUBELLE P H. Reconstruction of periodic unit cells of multimodal random particulate composites using genetic algorithms [J]. *Computational Materials Science*, 2008, 42(2): 352–367.
- [30] COLLINS B, MAGGI F, MATOUS K, et al. Using tomography to characterize heterogeneous propellants [C]// *Proceedings of 46th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit*, 2008: 1–7.