

文章编号:1006-9941(2009)02-0241-03

NEPE 推进剂拉伸破坏过程实验研究

李敬明¹, 郑 雪¹, 李 伟¹, 赵孝彬²

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900;

2. 航天科技集团公司四院四十二所固体推进剂安全与贮存评估中心, 湖北 襄樊 441003)

摘要:为研究 NEPE 推进剂在拉伸载荷作用下的破坏情况,利用扫描电镜对其在拉伸载荷作用下的细观形貌变化进行了原位观察。结果表明:NEPE 推进剂在静态拉伸应力作用下首先在大填充颗粒处出现界面脱粘,形成微裂纹,同时粘合剂被拉成丝状。然后微裂纹沿着附近的大填充颗粒处进行扩展,形成宏观裂纹,同时伴随着粘合剂的断裂,并最终导致 NEPE 推进剂出现整体断裂。本文进一步利用有限元方法对不同大小填充颗粒在拉伸作用下的受力情况进行了分析,结果表明在相同应变下,大颗粒粘结界面的应力明显大于小颗粒粘结界面的应力。因此,认为 NEPE 推进剂在静态拉伸过程中的主要破坏模式为大填充颗粒处的粘结界面的破坏。

关键词:材料科学; NEPE 推进剂; 拉伸; 破坏; SEM 原位观察

中图分类号:TJ55; V512

文献标识码:A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.02.028

1 引 言

NEPE 推进剂是一种混合硝酸酯增塑的聚醚推进剂,具有能量高和力学性能好等优点,是当前及未来高能推进剂研制和使用的重点^[1]。拉伸性能是推进剂的重要性能之一,研究 NEPE 推进剂的拉伸破坏过程和机理具有重要意义。

材料破坏过程或失效机制的确定,通常采用常规力学性能的测试并通过断口形态的观察和分析来建立断裂模式。但这些工作所得结论往往受到静态条件和某些假设的限制,易产生分歧。因此动态跟踪材料损伤与断裂过程的技术近年愈来愈受到重视。扫描电镜(SEM)原位观察是一种非常有效直观的断裂研究手段,它可用于观察损伤与断裂过程中表面裂纹的萌生、扩展及断裂过程或疲劳的累积损伤等^[2-5]。关于推进剂材料破坏过程的 SEM 原位观察国内也开展过相关研究,如曾甲等^[6]利用 SEM 研究了丁羟推进剂在定速拉伸条件下截面细观形貌的变化,陈煜等^[7]利用数字图像分析和分形法对 NEPE 推进剂在拉伸过程中的固体粒子和粘合剂基体的脱湿情况进行了表征,但对脱湿的原因和机理未进行分析。本研究利用 SEM 拉伸装置对 NEPE 破坏过程中的形貌变化过程进行了观察和分析,并利用有限元方法对不同大小的填充颗粒

在拉伸作用下的受力情况进行了分析,揭示了 NEPE 推进剂拉伸破坏的主要机制,从而为其工程应用和性能改进等提供参考。

2 实 验

2.1 试 样

NEPE 推进剂是由粘合剂和固体粒子组成的高分子聚合物基复合材料,在微观结构上表现出固体粒子呈分散相分布,而粘合剂呈连续相。实验采用的 NEPE 拉伸试样为哑铃片形,其长度为 8 mm,厚度为 2 mm。试样首先放在真空镀膜机中溅镀一层金膜,以使其具有良好的导电性,从而可得到较清晰的扫描电镜图像。

2.2 实验方法

NEPE 的拉伸实验在 KYKY-2800 型扫描电镜中进行,实验时将试样安装在加载台上,并将哑铃片试样的两端夹紧。通过电镜筒外的加载杆可对筒内的试样进行单轴拉伸加载。加载由手动螺杆控制,加载速率接近准静态。在加载过程中记录应变的变化情况,并在加载过程中对试样在不同应变状态下表面结构进行扫描电镜观察。

3 试验结果

分别在不同放大倍数($\times 16$, $\times 160$)下对 NEPE 推进剂在不同应变下的细观形貌进行了观察。图 1 为 NEPE 推进剂在应变为 0 时的形貌图,可见 NEPE 推进剂表面不均匀分布着许多大小约为 100 μm 左右的大颗粒,由于在加工过程中要受到切削力的作用,因此大

收稿日期:2008-06-19;修回日期:2008-09-09

基金项目:国家安全重大基础研究课题子专题(61337030203)

作者简介:李敬明(1971-),男,副研究员,主要从事材料库存储老化及性能研究。e-mail: jmlj7288@sina.com

颗粒周围存在细微的初始脱粘区。其余的小颗粒在粘合剂的作用下紧密堆积在一起,小颗粒周围无脱粘区域。

图2为NEPE推进剂在应变为10%时的细观形貌图,从图2b可见,大颗粒周围的粘合剂已经被拉成丝状,其脱粘区域增大,并已形成明显的微裂纹。

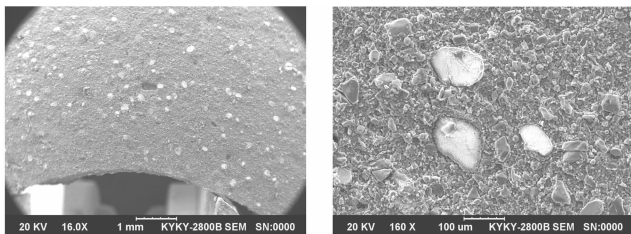
图3为NEPE推进剂在应变为20%时的细观形貌图,从图3b可见,大颗粒周围的微裂纹沿向其最近的大颗粒进行扩展,形成了明显的裂纹带。同时部分小填充颗粒周围也出现了脱粘情况,小颗粒周围的粘合剂也出现了少许丝状。

图4为NEPE推进剂在应变为40%时的细观形貌图,从图4a可见,NEPE推进剂表面在大填充颗粒周围出现了大量小孔,这说明大填充颗粒均出现了明显

的脱粘情况。从图4b可见,裂纹出现了进一步的扩展,裂纹的数量增加,宽度增大,同时丝状粘合剂也出现了断裂的现象。

图5为NEPE推进剂在应变为54%时的细观形貌图,从图5a可见,NEPE推进剂表面大填充颗粒周围的小孔面积扩大,同时在中间边缘部位出现了上下贯穿性裂纹。从图5b也可地发现表层的丝状粘合剂全部断裂,下面的填充颗粒清晰可见,同时下面的填充颗粒也出现了明显脱粘现象,这说明NEPE推进剂即将出现整体断裂。

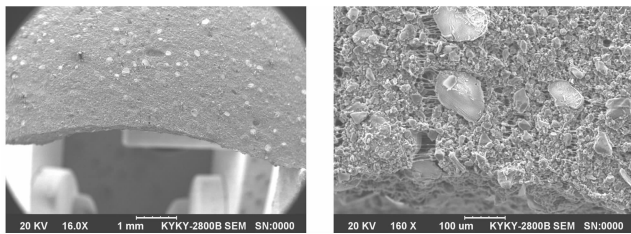
图6为NEPE推进剂在拉伸破坏后的细观形貌图,从图6可见,NEPE推进剂表面出现了大量的裂纹,且裂纹沿着大填充颗粒进行扩展。



a. $\varepsilon = 0$ ($\times 16$) b. $\varepsilon = 0$ ($\times 160$)

图1 NEPE推进剂的初始细观形貌

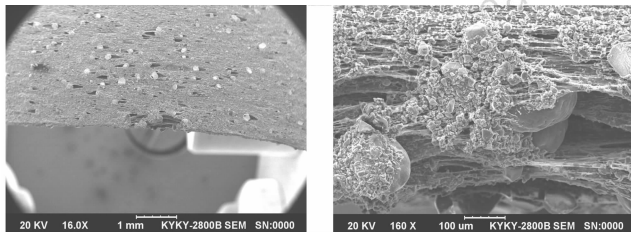
Fig.1 Micro-structure of original NEPE propellant



a. $\varepsilon = 20\%$ ($\times 16$) b. $\varepsilon = 20\%$ ($\times 160$)

图3 NEPE推进剂在拉伸应变为20%时的细观形貌

Fig.3 Micro-structure of NEPE propellant under 20% tensile strain



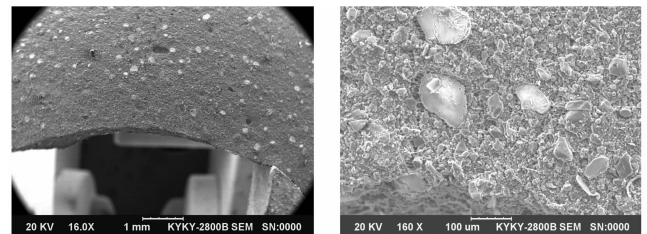
a. $\varepsilon = 54\%$ ($\times 16$) b. $\varepsilon = 54\%$ ($\times 160$)

图5 NEPE推进剂在拉伸应变为54%时的细观形貌

Fig.5 Micro-structure of NEPE propellant under 54% tensile strain

4 分析与讨论

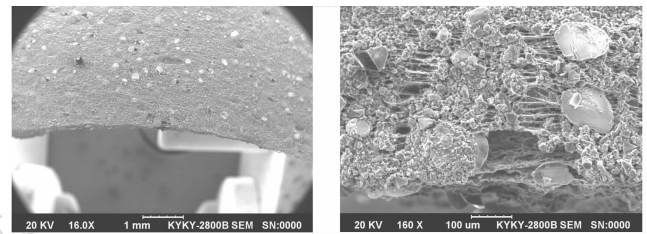
为研究NEPE推进剂首先在大填充颗粒处形成损伤的原因,利用ANSYS有限元分析软件^[8],对不同尺寸的填充颗粒在相同应变下内部的受力情况进行了分



a. $\varepsilon = 10\%$ ($\times 16$) b. $\varepsilon = 10\%$ ($\times 160$)

图2 NEPE推进剂在拉伸应变为10%时的细观形貌

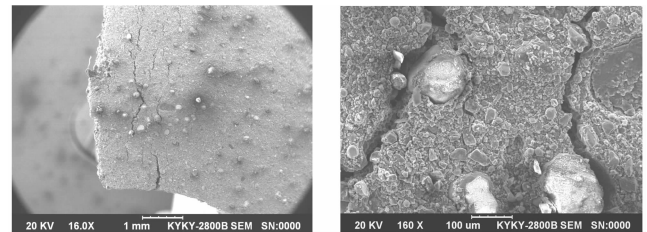
Fig.2 Micro-structure of NEPE propellant under 10% tensile strain



a. $\varepsilon = 40\%$ ($\times 16$) b. $\varepsilon = 40\%$ ($\times 160$)

图4 NEPE推进剂在拉伸应变为40%时的细观形貌

Fig.4 Micro-structure of NEPE propellant under 40% tensile strain



a. 断裂后 ($\times 16$) b. 断裂后 ($\times 160$)

图6 NEPE推进剂在拉伸破坏后的细观形貌

Fig.6 Micro-structure of damaged NEPE propellant

析。不妨假设推进剂颗粒粘合单元为圆形填充颗粒外面包裹一层粘合剂组成的小正方体,其中最薄处粘合剂的厚度为 $2\ \mu\text{m}$ 。计算采用轴对称模型,单元类型为Plane42^[8],载荷为上下两端面施加1%的拉伸应变。

另外,填充颗粒的模量取 3000 MPa,泊松比取 0.25,粘合剂的模量取 2 MPa,泊松比取 0.46^[9]。图 7 和图 8 给出了填充颗粒的半径分别为 10 μm 和 100 μm 的推进剂颗粒粘合单元内部在拉伸应变为 1% 时的等效应力大小及分布情况。

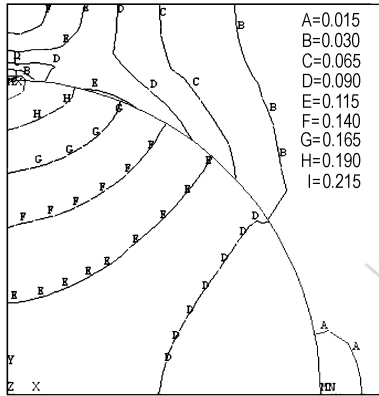


图 7 颗粒半径为 10 μm 粘合单元在拉伸应变为 1% 时的等效应力图

Fig. 7 Effective stress of 10 μm grain-binder unit under 1% tensile strain

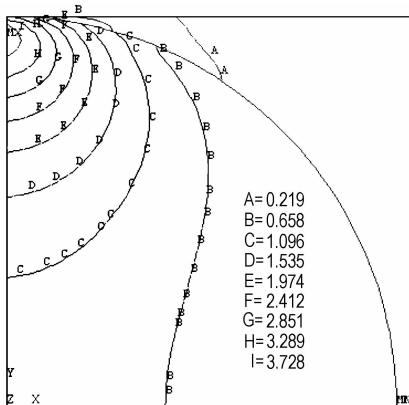


图 8 颗粒半径为 100 μm 粘合单元在拉伸应变为 1% 时的等效应力图

Fig. 8 Effective stress of 100 μm grain-binder unit under 1% tensile strain

从图 7 和图 8 可见,推进剂颗粒粘合单元内部的最大等效应力位于拉伸方向轴心部位的颗粒和粘合剂界面处。另外,当拉伸应变同为 1% 时,颗粒半径为 10 μm 的粘合单元内部的最大等效应力仅为 0.2 MPa,而颗粒半径为 100 μm 的粘合单元内部的最大等效应力达到了 3.7 MPa。可见,在相同应变条件下,随着推进剂填充颗粒尺寸的增大,其粘合单元内部的界面处应力将会明显增加。因此,在推进剂拉伸破坏过程中,其内部损伤将首先在大填充颗粒周围产生,并且裂纹

将会沿着大颗粒方向进行扩展。结合前述的实验结果,我们认为 NEPE 推进剂在静态拉伸过程中的主要破坏模式为大填充颗粒处的粘结界面的破坏。

5 结 论

对 NEPE 推进剂在静态拉伸条件下破坏过程的 SEM 原位观察表明,NEPE 推进剂在拉伸应力作用下将会在大填充颗粒处出现界面脱粘,形成微裂纹,且裂纹沿着附近的大填充颗粒处进行扩展。对推进剂颗粒粘合单元在拉伸作用下的有限元受力分析表明,大颗粒粘结界面处的应力明显大于小颗粒粘结界面处的应力,从而使大颗粒粘合单元在相同应变作用下最先出现脱粘界面破坏并进一步形成微裂纹。

参考文献:

- [1] 郑剑,侯林法,杨仲雄. 高能固体推进剂技术回顾与展望[J]. 固体火箭技术,2001,24(1): 28-34.
ZHENG Jian, HOU Lin-fa, YANG Zhong-xiong. The progress and prospects of high energy propellants [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2001, 24(1): 28-34.
- [2] JIA Zhen-zhang, JIA Zhong-zhang, ZHAO Xin-meng. Direct high resolution in situ SEM observations of very small fatigue crack growth in the ultra-fine grain aluminium alloy IN 9052 [J]. *Scripta Materialia*, 2004(50): 825-828.
- [3] Andersson H, Persson C. In-situ SEM study of fatigue crack growth behaviour in IN718 [J]. *International Journal of Fatigue*, 2004(26): 211-219.
- [4] Meyer M A, Herrmann M, Langer E, et al. In situ SEM observation of electromigration phenomena in fully embedded copper interconnect structures [J]. *Microelectronic Engineering*, 2002(64): 375-382.
- [5] 李敬明,郭坤,周红萍,等. MVQ 海绵拉伸和压缩过程的 SEM 原位观察[J]. 橡胶工业,2007,54: 84-87.
LI Jing-ming, GUO Kun, ZHOU Hong-ping, et al. In situ SEM observation of MVQ sponge during tensile procedure [J]. *Rubber Industry*, 2007, 54: 84-87.
- [6] 曾甲牙. 丁羟基推进剂拉伸断裂行为的扫描电镜研究[J]. 固体火箭技术,1999,22(4): 72-76.
ZENG Jia-ya. Study on the fracture behavior of HTPB propellant by means of SEM [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 1999, 22(4): 72-76.
- [7] 陈煜,刘云飞,谭惠民. NEPE 推进剂的细观力学性能研究[J]. 火炸药学报,2008,31: 56-59.
CHEN Yu, LIU Yun-fei, TAN Hui-min. Study on the micromechanics of the NEPE solid propellant [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2008, 31: 56-59.
- [8] 王国强. 实用工程数值模拟技术及其在 ANSYS 上的实践 [M]. 西安: 西北工业大学出版社, 2000.
- [9] 陈鹏万. 高聚物粘结炸药的细观结构及力学性能 [D]. 北京: 中国科学院力学研究所, 2001.

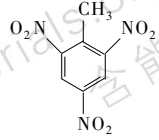

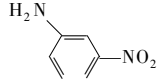
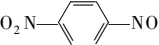
(下转 250 页)

被洗脱下来,基线达到新的平衡,此时 MIPs 再生完毕,重新投入使用。对该反应器反复进行吸附-洗脱-再吸附的试验以确定其重复利用性,经 9 轮再生,重复使用 10 次后,吸附容量仅有少量降低 (< 15%),由 $118 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 降至 $101 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 干树脂, MIPs 表现出了良好的重复使用性,吸附容量的损失可能是由聚合物的少量流失所造成的。为了考察模拟反应器对 TNT 的类似物如对硝基苯酚,对二硝基苯,间二硝基苯等的有效吸附容量,结果见表 2。

实验结果表明, MIPs 对 TNT 的类似物有一定的吸附能力,体现了一定的族分离性能,这有益于实际废水的处理。开发的 MIPs 有一定的实用价值。对从 MIPs 洗脱下的 TNT 等硝基苯类化合物,经回收后可用于民用炸药。

表 2 模拟反应器对 TNT 类似物的有效吸附量

Table 2 Efficient adsorption capacity of MIPs to different nitroaromatic compounds

nitroaromatic compounds	structure	efficient adsorption capacity/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$
TNT		65
<i>p</i> -nitro phenol		15
<i>m</i> -nitroaniline		5
<i>p</i> -dinitrobenzene		15

Note: Flowing rate is $35 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, concentration for nitrobenzenes is $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Adsorption of TNT using Beaded Molecularly-imprinted Polymer

ZHANG Qiu-yue¹, MOU Jing-hai², MENG Zi-hui¹, HUANG Ying¹, WANG An¹

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. No. 375 Factory, Beijing 111000, China)

Abstract: Molecular imprinting is a promising technology in molecular recognition. Beaded molecularly-imprinted polymers (MIPs) were synthesized by using suspension polymerization methods. MIPs were packed into a flash chromatograph column to simulate adsorptive reactor, performance parameters obtained can be applied for scale-up experiment.

Key words: analysis chemistry; molecular imprinting; suspension polymerization; trinitrotoluene; preparative chromatograph

(上接 243 页)

Experimental Study on Tensile Damage Process of NEPE Propellant

LI Jing-ming¹, ZHENG Xue¹, LI Wei¹, ZHAO Xiao-bin²

(1. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China;

2. Assessment Center of Solid Propellant's Safety and Aging,

The 42nd Institute of the Fourth Academy of CASC, Xiangfan 441003, China)

Abstract: In order to study the damage process of NEPE propellant during tensile condition, the micro-structure of NEPE sample was observed by in situ SEM. The results show that the interphase dewetting and crack are first founded around big grains. And the binder is pulled into silk shape. Then the crack in NEPE propellant extends through the big grains and collects into macro-crack. On the other hand, the stress distribution in grain-binder unit was also analyzed by finite element method. The analysis shows that the effective stress in big grain-binder unit is much greater than that of small grain-binder unit. So, the main damage model of NEPE propellant during tensile process is interphase damage between big grain and binder.

Key words: materials science; NEPE propellant; tension; damage; in situ SEM observation