

压痕法测试 NEPE 推进剂/衬层界面的弹性模量

蓝林钢, 甘海啸

(中国工程物理研究院 化工材料研究所, 绵阳 621900)

摘要:通过推进剂压痕测试方法及试验数据的处理,实现了 NEPE 推进剂/衬层界面区以及推进剂本体的弹性模量测试。结果表明:NEPE 推进剂界面区弹性模量低于其本体弹性模量;65 ℃ 老化条件下,在试验时间内,总体上推进剂本体和界面区的弹性模量均增大,但老化后界面区与本体弹性模量的变化存在一定的差异。

关键词:NEPE 推进剂;衬层;界面;压痕法;弹性模量

中图分类号:V512

文献标志码:A

文章编号:1001-4012(2014)10-0731-04

Measuring Interface Elastic Modulus of NEPE Propellant/Liner by Indentation Method

LAN Lin-gang, GAN Hai-xiao

(Institute of Chemical Materials of CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: Through indentation method and test data processing, the interface and body elastic modulus of NEPE propellant/liner was gotten. The results show that the elastic modulus of propellant/liners interface was lower than that of the propellant body. Under the condition of aging at 65 ℃, the elastic modulus of the propellant body and the interface both increased, but there was difference between the elastic modulus changing of interface and body.

Keywords: NEPE propellant; liner; interface; indentation method; elastic modulus

固体火箭发动机中,推进剂/衬层界面脱粘是固体火箭发动机最主要的失效形式。硝酸酯增塑聚醚(NEPE)推进剂与端羟基聚丁二烯(HTPB)衬层在界面区存在键合作用、组分迁移、水解、交联等反应,使得界面区材料性能发生变化。目前,界面粘接性能的评价方法主要是矩形试件扯离法和剪切法,然而该方法得到的都是整体粘接强度,并不能够得到界面区的力学性能。界面区的力学性能与界面处的反应密切相关,针对界面区力学性能表征研究,对于认识界面脱粘过程,研究界面反应机理具有一定的意义,并可为界面性能的数值模拟提供基础数据。李晓光等^[1]针对丁羟推进剂/衬层粘接界面,采用微型拉伸试验方法,得出了该推进剂材料在粘接界面处的受影响区域范围及相应的材料性能特征。杨根等^[2]采用动态热机械分析(DMA)方法通过储

存模量对界面处的衬层性能进行了表征。由于推进剂的弹性模量与拉伸强度具有较强的相关性^[3],为此笔者尝试通过压痕法实现界面区的弹性模量测试,用弹性模量的变化来反映推进剂拉伸强度的变化。

1 压痕法测试原理

压痕法测试原理源自 19 世纪 Herz 和 Boussinesq 的接触理论,是在硬度计的基础上改进而来,通过压入过程中载荷、位移的采集,记录如图 1 所示曲线,通过计算卸载曲线最大载荷处切线得到卸载刚度 S 和接触面积 A ,然后由下列公式计算得到材料的弹性模量。定义复合模量为:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi} S}{2\beta A} \quad (1)$$

式中: β 为与压针形状有关的修正因子,对于 Berckvich 针尖, $\beta=1.00$; S 为卸载刚度; A 为接触面积。

收稿日期:2013-09-03

作者简介:蓝林钢(1972—),男,助理研究员。

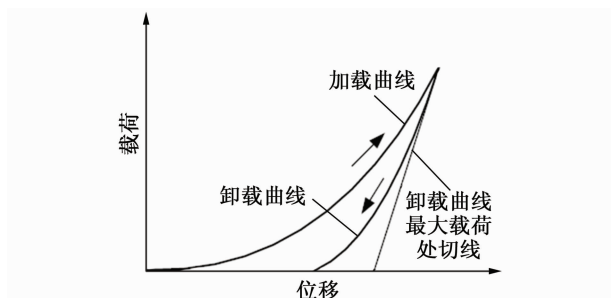


图 1 压痕仪压入曲线示意图

Fig. 1 Sketch of the indentation curve

试样弹性模量为:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^2)}{E_{\text{specimen}}} + \frac{(1-\nu^2)}{E_{\text{indenter}}} \quad (2)$$

式中: E, ν 分别为试样和金刚石压针的弹性模量和泊松比,金刚石的弹性模量为 1 104 GPa,如果金刚石的弹性模量远大于测试试样的,则式(2)中第二项趋近于 0,复合模量接近于试样的弹性模量。

2 NEPE 推进剂/衬层界面弹性模量测试方法

纳米压痕试样一般要固定在底座上,以消除接触间隙的影响。而推进剂不易用市场上常用的胶黏剂粘接,为此笔者尝试采用双面胶来粘接推进剂试样。对间隙的影响则通过分别采用 502 胶固定与双面胶粘接的钢试样对比分析得到,如图 2 所示,两者在 10 mN 作用下间隙引起的位移差为 300 nm,而推进剂在该载荷下的压入深度最少在 15 μm 以上。因此,由间隙引起的误差对于推进剂测试结果影响很小,试样固定可以采用双面胶的粘接方式。

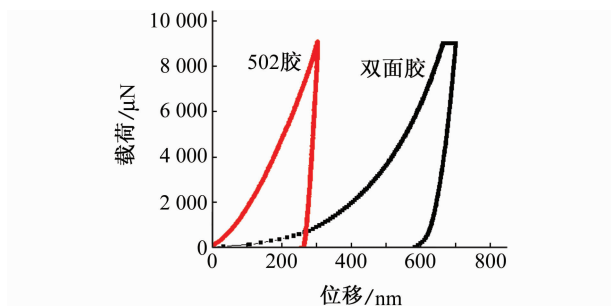
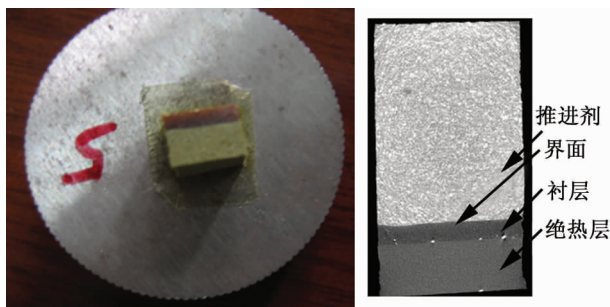


图 2 502 胶和双面胶固定的钢试样载荷-位移压入曲线

Fig. 2 Load-displacement curves of steel sample glued by 502 glue and double-faced glue

由于化学环境的重要性,在测试时需原位测试,推进剂/衬层界面测试试样保留了绝热层,如图 3 所示。依据化学成分分析^[4],在界面数百微米范围内



(a) 推进剂测试试样 (b) 推进剂/衬层界面

图 3 NEPE 推进剂/HTPB 衬层测试试样形貌

Fig. 3 The morphology for NEPE propellant/HTPB liner sample

(a) Morphology of the sample

(b) Morphology of the interface

推进剂化学成分与本体有所不同。因此,选择距推进剂/衬层界面 100 μm 处推进剂侧的弹性模量作为界面区的弹性模量,在距界面 2 mm 处测试推进剂本体的弹性模量。

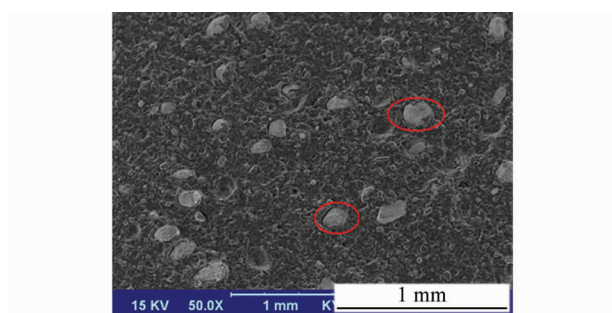
一般人们认为复合材料有某种周期性,可以从微结构中隔离出一段达到优良的统计均匀性,该段微结构称为代表性体积单元。对于推进剂,该微结构尺度为边长 690 μm 的立方体^[5]。当多个体积代表元参与压痕变形时,测试的弹性模量可认为是材料的弹性模量。

对于推进剂界面微区力学性能测试,690 μm 的尺度则太大,以下对减小推进剂的体积代表元进行探讨。如图 4(a)所示,推进剂含有少量粒径 200 μm 左右的颗粒,这是较大体积代表元的原因。如图 4(b)所示,推进剂主要由 5~20 μm 的小颗粒构成,如果仅考虑小颗粒的影响,将大颗粒的影响通过一定的数据处理方法考虑进去,则可以大大减小体积代表元的尺度。

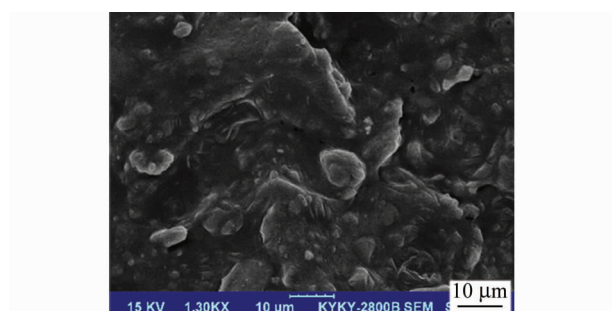
大颗粒对于推进剂弹性模量的贡献实际上很有限,采用不考虑颗粒相互影响的稀疏解,和考虑颗粒相互作用的 Mori-Tanaka 解,由于单质颗粒与粘合剂的弹性模量比值在 10^4 以上,推进剂的弹性模量数倍于粘合剂模量。Paul^[6]应用线弹性力学的极值方法来讨论多相材料弹性模量的界限,当聚合物材料被认为是线弹性材料时,可以应用变分原理确定模量的上、下界限,得到串联模型和并联模型如下:

$$E_U = \phi_1 E_1 + \phi_2 E_2 \quad (3)$$

$$\frac{1}{E_L} = \frac{\phi_1}{E_1} + \frac{\phi_2}{E_2} \quad (4)$$



(a) 50×



(b) 1 300×

图 4 NEPE 推进剂扫描图像

Fig. 4 SEM morphology of NEPE propellant

式中: E_U 是材料弹性模量上限; E_L 是弹性模量下限; E_i 和 ϕ_i 分别是第 i 相的弹性模量和体积分数。

对于 NEPE 推进剂,采用式(4)更加符合实测情况。在数据处理上,借用上述方法,对多次测试结果采用式(4)计算平均值,减少大颗粒的影响权重。

加载曲线如图 5 所示,确定载荷为 10 mN,保载时间为 5 s,以消除粘弹性所引起的曲线外凸现象。载荷-位移曲线如图 6 所示,该载荷下大部分曲线压入深度在 30 μm 以上,压痕尺度远大于单个小颗粒的尺度。

表 1 为 NEPE 推进剂初始弹性模量,通过两组 6 点数据对比,可见整体数据分散性较小,平均弹性模量采用式(4)计算得到,可见两次的测试结果也比

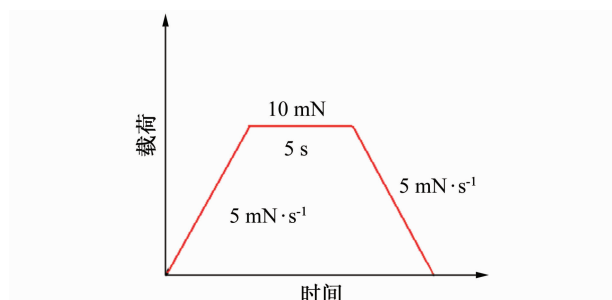


图 5 NEPE 推进剂加载曲线

Fig. 5 Force curve of NEPE propellant

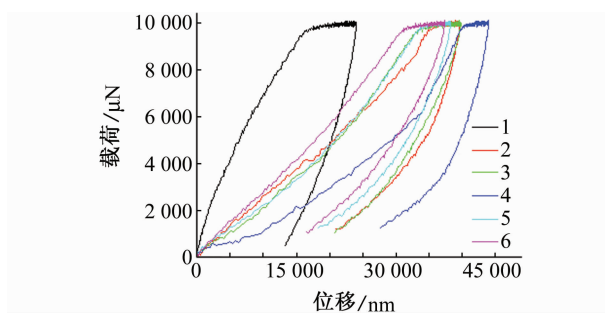


图 6 NEPE 推进剂本体的载荷-位移曲线

Fig. 6 Load-displacement curve of NEPE propellant

表 1 NEPE 推进剂初始模量

Tab. 1 Modulus of fresh sample of NEPE propellant

编号	初始弹性模量/MPa						平均弹性模量/MPa
	1	2	3	4	5	6	
第一组	12.38	4.27	4.26	4.59	4.29	4.26	4.9
第二组	4.06	7.13	6.75	5.98	5.88	4.01	5.4

较接近。郑雪^[7]等采用材料试验机测试的 NEPE 推进剂药柱的压缩弹性模量为 7.2 MPa,可见两者处于同一个数量级。

3 试验方法

使用美国 Hysitron 公司压痕仪进行试验,载荷范围 10 μN ~10 N,压针为 Berkovich 压针。试样为 EPDM 绝热层/HTPB 衬层/NEPE 推进剂的联合粘接试样,开展 65 $^{\circ}\text{C}$ 老化试验,依据不同的时间取出试样。在距界面 100 μm 推进剂侧沿法向压入 6 点测试界面区的弹性模量,在距界面 2 mm 处压入 6 点测试推进剂本体的弹性模量。

4 试验结果与讨论

图 7 为 NEPE 推进剂本体和界面区在 65 $^{\circ}\text{C}$ 老

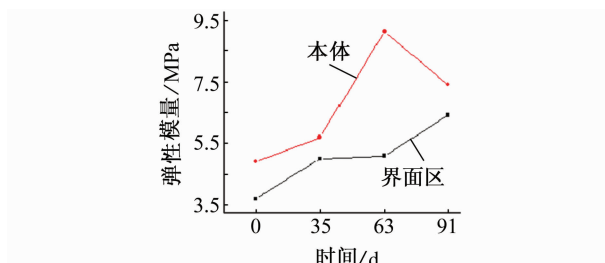


图 7 NEPE 推进剂本体和界面区弹性模量在 65 $^{\circ}\text{C}$ 随老化时间的变化

Fig. 7 Modulus-time curves of NEPE/liner interface and body aged at 65 $^{\circ}\text{C}$

化不同时间弹性模量的变化,可见推进剂本体的初始弹性模量为 4.9 MPa,推进剂界面区的初始弹性模量为 3.7 MPa,表明推进剂/衬层界面区的弹性模量要低于推进剂本体的弹性模量。在 65 ℃ 老化条件下,推进剂本体弹性模量和界面区的弹性模量都增加,本体弹性模量老化 63 d(天)达到最大值后又逐渐减小,而界面区的弹性模量则缓慢增加。

上述测试结果表明,NEPE 推进剂界面区初始弹性模量低于其本体初始弹性模量,这解释了未老化 NEPE 推进剂原位拉伸试验显示裂纹在界面区出现的现象^[8]。由于对粘接性能影响较大的是推进剂稳定剂的迁移和固化推进剂 TBA 的迁移,其迁移影响着 NEPE 界面推进剂的固化以及交联密度,从而造成推进剂界面区的弹性模量低于推进剂本体的弹性模量^[9]。

张昊等^[3]将 NEPE 推进剂的老化过程分为两个阶段,其中第一阶段为硝酸酯分解产物消耗安定剂阶段,能够抑制硝酸酯的自催化分解和粘合剂体系的降解。第二阶段为自催化分解反应阶段,聚醚体系的凝胶含量和交联密度迅速下降,进而导致力学性能迅速下降。现有的测试结果显示,在 60 ℃ 老化条件下推进剂界面区和推进剂本体都出现了弹性模量增大的现象,表明 NEPE 推进剂中的 PEG 首先发生聚合反应,而不是发生降解反应。

5 结论

通过压痕法及试验数据的处理,实现了 NEPE 推进剂界面性能的原位测试。结果显示,初始状态 NEPE 推进剂/衬层界面区的弹性模量要低于其本体弹性模量。65 ℃ 老化条件下,在试验老化时间

内,总体上推进剂本体和界面区的弹性模量均增大,但老化后界面区与本体弹性模量的变化存在一定的差异。

参考文献:

- [1] 李晓光,阳建红. 丁羟推进剂/衬层粘接界面材料力学性能研究[J]. 化学推进剂与高分子材料,2007(6):52-55.
- [2] 杨根,彭松,池旭辉,等. 丁羟推进剂/衬层界面粘接性能劣化的动态力学表征[J]. 化学推进剂与高分子材料,2012(5):79-84.
- [3] 张昊,彭松,庞爱民,等. NEPE 推进剂力学性能与化学安定性关联老化行为及机理[J]. 推进技术,2007(3):327-332.
- [4] 尹华丽,王玉,李东峰. HTPB/TDI 衬层与 NEPE 推进剂的界面反应机理[J]. 固体火箭技术,2010(1):63-67.
- [5] 王广,赵奇国,武文明. 复合固体推进剂/衬层粘接细观结构数值建模及脱模过程模拟[J]. 科学技术与工程,2012(30):7972-7979.
- [6] 万志敏,谢志民,盛京. 聚丙烯/聚苯乙烯共混体系模量的细观力学研究[J]. 复合材料学报,2003(2):100-105.
- [7] 郑雪,李敬明,赵孝彬. NEPE 推进剂在变温环境下的损伤结构及冲击波感度变化研究[J]. 固体火箭技术,2009(1):67-69.
- [8] 陈刚,王小英,张雪. 未老化 NEPE 推进剂/衬层粘接试件原位拉伸失效模式研究[J]. 固体火箭技术,2012(6):309-315.
- [9] 尹华丽,李东峰,王玉,等. 组分迁移对 NEPE 推进剂界面粘接性能的影响[J]. 固体火箭技术,2005(2):51-54.



机械工程师® 杂志(月刊)

2015 征订中.....

创刊于 **1969** 每月10号出版

地址:哈尔滨市香坊区文治头道街30号(150040)
 电话:0451-82120966 传真:0451-82127726
 投稿:hrbengineer@163.com jixie888@126.com
 网址:www.jxgcs.com

邮发代号:14-53 中国连续出版物号:ISSN 1002-2333 / CN23-1196 / TH 国内定价:15元