

# 纳米压痕法研究 NEPE 推进剂的细观力学性能<sup>\*</sup>

郑雪,李敬明,蓝林刚,李伟

(中国工程物理研究院 化工材料研究所,四川 绵阳 621900)

**摘要:**对 NEPE 固体推进剂样品进行了温度冲击处理,并用纳米压痕仪测试了 3 种样品表面不同位置的硬度和弹性模量.结果表明,该型固体推进剂的硬度和模量值会随着压入深度以及压痕位置的变化而发生变化.分析表明,组分的非均衡分布是导致性能变化的主要原因.

**关键词:**材料力学;固体推进剂;纳米压痕;微观结构;弹性模量

**中图分类号:** T55

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1006-0707(2009)10-0049-03

复合固体推进剂是一类以粘合剂为基体、且填充有固体填料的多相非均匀含能复合材料.除本身的组分构成因素外,其结构特性也是影响安全性能的重要因素.因此,研究高能固体推进剂结构的分析方法和表征技术,可进一步掌握结构和结构缺陷与推进剂安全性能的相关性,也可为高能固体推进剂的配方设计提供重要的信息.

在推进剂的结构研究方面,杜磊等<sup>[1]</sup>从表面化学原理出发,对推进剂的表面性质进行了研究;庞爱民<sup>[2-3]</sup>则用 DMA 法研究了推进剂中炸药颗粒和粘结剂间的粘结构,并利用颗粒充填交联弹性体中的应力-应变公式,用单向拉伸法判断了填料/粘合剂的作用效果.这些研究均有助于从介观尺度了解固体推进剂的结构.

纳米压痕技术是近年来在国际上兴起的一种测定材料细观力学行为的新方法.该方法利用具有极高力分辨率和位移分辨率的纳米硬度计,在压针压入过程中可连续获得载荷-压深加载和卸载曲线,并通过数学解析可得到材料的纳米硬度和弹性模量值.其实验在测定晶体和复合材料界面区的力学性能方面取得了长足的进步<sup>[4-5]</sup>.随后, PETHICA、OLIVER 和 PHARR 等<sup>[6-8]</sup>发展了纳米压痕测试手段,提出了连续刚度测量原理(CSM),并利用动态刚度测量研究了材料硬度和弹性模量的动态变化过程.这些研究侧重于单晶材料及一些合金材料,而应用于含能材料方面的研究报道则很少<sup>[9]</sup>.

为此,本文中利用纳米压痕仪,从细观层面对 N15 高能固体推进剂的力学结构进行表征,并通过模量差异间接反映推进剂中的粘合剂与填料结构,从而得到表征推进剂微观结构的方法,进而掌握影响推进剂性能的结构因素.

此外,考虑到环境温度剧变容易引起推进剂老化,进而带来推进剂在细观结构上的变化,因此,对 NEPE 推进剂样品还分别进行了液氮冷冻和高低温冲击处理,通过与原样进行对比,可研究温度处理为 NEPE 推进剂所带来的细观力学性能变化.

## 1 实验

### 1.1 推进剂试样的状态

将实验所用的推进剂 N15 浇铸成型后制成尺寸为 20 mm × 20 mm 的样品.取部分样品分别进行高低温冲击、液氮冲击处理.

1) 高低温冲击处理.试验时,将推进剂试样从实验室环境放入(-50.0 ± 0.5) 低温箱中,停留约 60 min,然后迅速从低温箱中取出并放入(60.0 ± 0.5) 的高温箱中,过渡时间控制在 2 s 左右,并在高温箱中放置 60 min 后取出.重复此冲击过程,到最后一次循环结束待测.

2) 液氮冷冻处理.试验时,将推进剂试样从实验室环境中放入充有液氮的罐中,停留一定时间(如 20 s)后,迅速取出,恢复至室温后待测.

### 1.2 硬度、模量测试

实验在 Hysitron 公司纳米压痕仪的低载荷单元上进行.选用具有三棱锥形式的 Berkovich 压头(针尖曲率半径约为 50 nm),实验环境度为 20 .系统的载荷分辨率为 50 nN,位移分辨率为 0.01 nm.实验加载过程如下:采用载荷控制模式,每个压痕点的载荷采用 3 段式加载曲线——即每个压痕实验的加载过程分为加载段、保载段和卸载段,每

\* 收稿日期:2009-08-25

基金项目:国家 973 资助项目(6133703).

作者简介:郑雪(1973—),女,重庆人,工程师,主要从事含能材料的性能表征研究.

段持续 5 s, 并利用加、卸载曲线来分析计算推进剂试样的硬度和弹性模量。

## 2 结果与分析

### 2.1 纳米压痕试验中固体推进剂的性能表现

在纳米压痕实验中, 有几个因素可能影响测得的推进剂样品模量的分散性。第一是样品本身的非均质特性, 第二是“尺寸效应”, 其次还有纳米压痕实验的载荷依赖特性。

图 1 所示为推进剂样品某一界面处颗粒 (J) 和推进剂中颗粒 (H) 压痕点的载荷—压深加卸载曲线。推进剂样品的界面处和中部颗粒处的最大加载载荷相近, 约为 20mN。两处颗粒在最大载荷处都表现出了明显的蠕变特性, 只是程度有所不同。

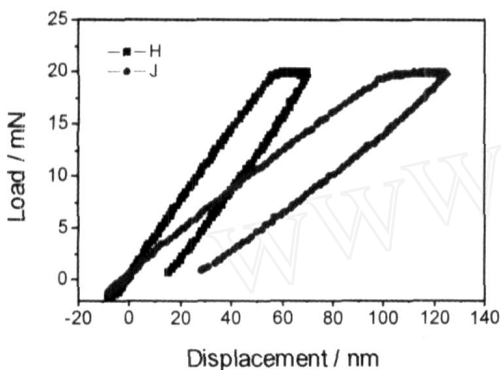


图 1 界面处颗粒和推进剂中颗粒的典型的载荷—压深加卸载曲线

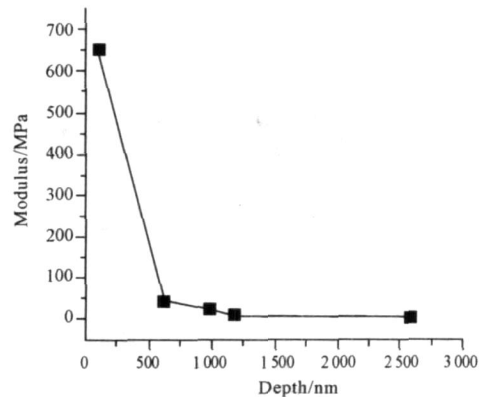
此外, 通过比较图 1 中的两曲线斜率可知, 界面处颗粒的卸载曲线斜率要大于样品中部颗粒的卸载曲线斜率。通过计算发现, 界面处颗粒表面的模量在 1 GPa 左右, 推进剂中颗粒模量为 0.5 GPa 左右。

图 2 所示为推进剂原样的压痕实验结果。图 2 中 a)、b) 分别为硬度—压深曲线和弹性模量—压深曲线。

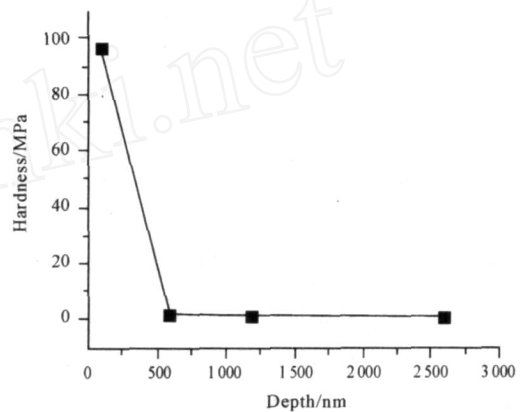
从图 2 可见, 推进剂原样的模量和硬度均随着压针压入深度的增加而下降, 表现出不规则的梯度下降, 模量最大处为 650 MPa, 最小处为 3.8 MPa, 模量变化的梯度值达 170; 硬度最大为 97 MPa, 最小为 0.11 MPa, 梯度值可达 880。

推进剂样品不同部分的模量和硬度差别很大, 这与样品结构的复杂性有关。如前所述, 本实验所用的 NEPE 推进剂由多相组分混合而成, 其各自的模量有数量级的差异。推进剂试样的主体成分是单质颗粒状炸药 HMX、AP 及 Al 粉, 粘合剂约占 25%。从图 3 所给出的实验样品表面形貌来看, 粘合剂相对均匀地包覆在单质 HMX、AP 晶体和 Al 上, 或者分散其间, 但 HMX、AP 晶体颗粒和 Al 粉的平均粒径相差较大, 因此从细观尺度角度则有明显的非均匀特性。一般将弹性模量大于 100 MPa 的压入点认为是 AP 的大颗粒, 介于 30 ~ 100 MPa 间的认为是小颗粒炸药 (可能是 HMX 或小 AP), 小于 10 MPa 的则认定为粘合剂基体。模量

的变化反映了不同组分在推进剂药柱中的分布情况。



a) 硬度-压深曲线



b) 弹性模量-压深曲线

图 2 推进剂原样的压痕试验结果

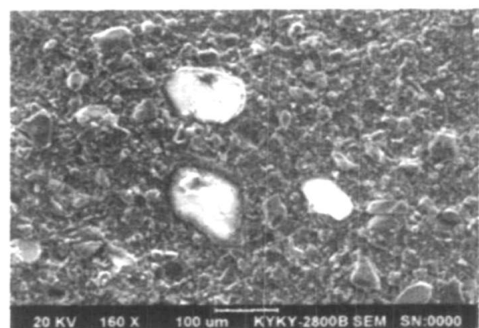


图 3 NEPE 推进剂表面的细观形貌

由于纳米压痕所用压头尖端曲率半径只有 50 nm 左右, 实验压入点可能落在固体填料 AP、HMX 晶体或 Al 粉颗粒上, 也可能落在粘合剂区域上。考虑到粘合剂对晶体颗粒的包覆情况, 纳米压痕的每次压入都会首先进入粘合剂层, 如果粘合剂层较浅, 则随着压入载荷的增加, 将会压入粘合剂层下的晶体。这就是纳米压痕实验测定 PBX 模量有较大分散性的直接原因。根据图 2 所示的实验数据, 第 1 压痕点可能是大颗粒 AP 上, 获得的模量值很大; 第 2、3 个压痕点则可能是在小颗粒 AP 或 HMX 颗粒上, 模量值变小; 第 4、5 个压痕点的模量值则很小, 可能是粘合剂基体。

必须指出,即便压痕实验中的压头压入位置在粘结剂上,其所测定的模量值也远高于单纯的粘结剂所获得的模量值,而接近于推进剂的宏观模量值.这是因为粘结剂作为组分之一进入推进剂后,其单组分的力学性能得到了晶体颗粒的极大增强,这正是多组分复合材料的协同增强效应所致.

2.2 温度冲击样品的纳米压痕性能

图4所示为高低温冲击处理后样品的压痕实验结果.

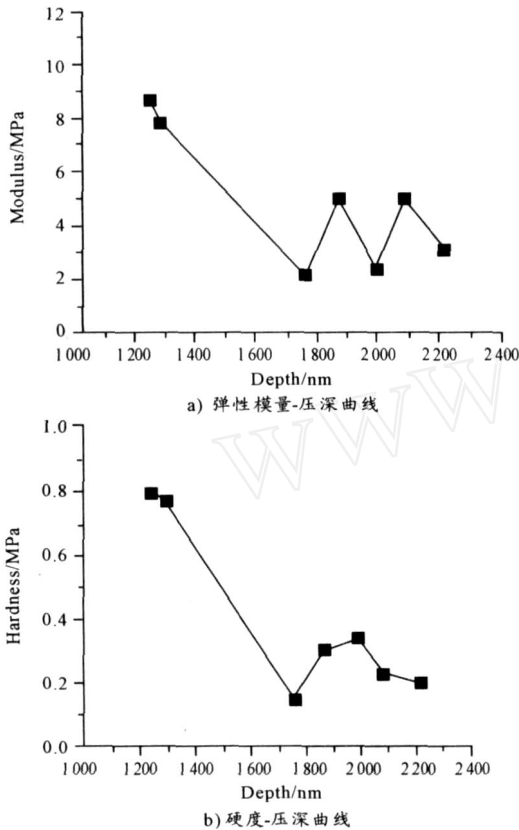


图4 推进剂高低温冲击样的压痕试验结果

压针在各测试点的压入深度较原样深得多,热冲击后的推进剂样品没有出现模量较高的测试点,图4中b)也表明冷热冲击后测试点的硬度值变得很小.这可能是由于冷热交替处理使推进剂基体因老化而弹性变差、基体与填料颗粒间因发生“脱粘”而减弱了相互作用,这样压针即使是压在填料颗粒上也会因基体极大的塑性形变而被压得更深.另一个原因则怀疑是热冲击可能引起了AP颗粒的迁移以及增塑剂的析漏,从而减少了颗粒在推进剂表面的分布.

图5为液氮处理后推进剂样品的压痕试验结果.可以看到,推进剂表面的模量值普遍较高,所测得的最小模量也达30MPa,这是因为液氮处理会使推进剂的整个体系变硬,基体和颗粒的弹性模量和硬度增大.

表1列出了3种推进剂的弹性模量和纳米硬度的对比情况.可以看出,推进剂样品在经过液氮冲击处理后,其表面的模量和硬度均呈增大趋势;但经高低温循环冲击处理

后的样品,其表面的弹性模量和硬度却均呈下降趋势.

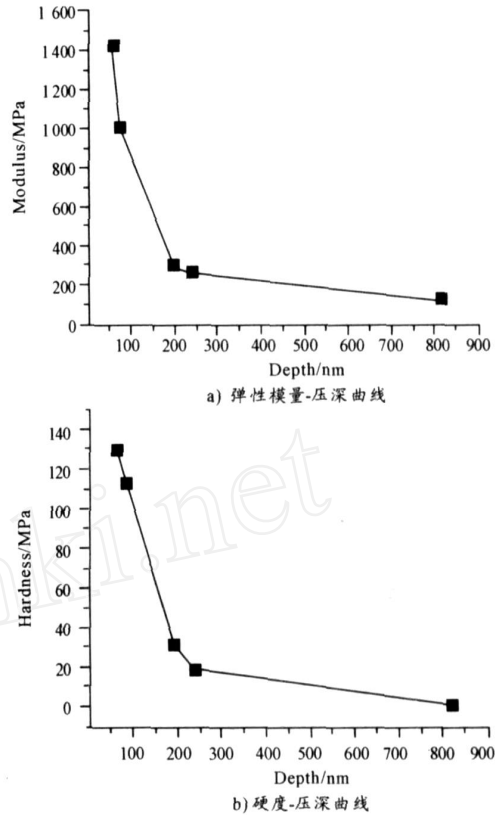


图5 推进剂液氮冲击样的压痕试验结果

表1 不同推进剂的模量、硬度对比

样品	弹性模量/MPa		硬度/MPa	
	max	min	max	min
原样	650	3.8	97	0.11
高低温冲击后	8.7	2.2	0.791	0.159
液氮冲击后	1420	30	130	1.5

文献[10-11]指出在纳米压痕实验中,即便对于均匀的单晶材料,其测定的模量值也会随着载荷条件变化而发生变化,这与材料的均匀程度以及“尺寸效应”有很大关系.在纳米压痕这样的小尺度实验中,推进剂中各局部位置的力学性能差异被显著“放大”,其分散性表现得尤为明显.从这一意义上讲,纳米压痕实验可以精细地反映材料组间间的力学性能差异,也可用来表征材料的细观结构是否发生了变化.

3 结论

1) 纳米压痕方式是一种无损测定细观力学性能的方法,运用他可以测定固体推进剂的硬度和弹性模量.纳米压痕法可以多点测量,可以很好地表征固体推进剂的细观结构特性(如组分的分布)和细观力学性能.

(下转第67页)

系统空闲概率:

$$P_0 = \left[ \sum_{n=0}^{C-1} \frac{\mu^n}{n!} + \frac{\mu^C}{C! (1 - \frac{\mu}{C})} \right]^{-1} = 0.1428$$

等待维修的手机数:

$$L_q = \frac{\mu^{C+1} P_0}{(C-1)! (C-\mu)^2} = 0.559 (\text{部})$$

店中平均滞留手机数:

$$L_s = \frac{\mu^{C+1}}{(C-1)! (C-\mu)^2} P_0 + \mu = 2.378 (\text{部})$$

手机平均待修时间:

$$W_q = \frac{L_q}{\mu} = 1.331 \text{ 小时}$$

手机平均滞留时间:

$$W_s = W_q + \frac{1}{\mu} = 5.671 \text{ 小时}$$

## 2.4 结论

由上述主要指标来看,该维修点越有五分之一时间为空闲状态,各维修师傅劳动强度一般,但手机在店中平均滞留时间较长,手机用户会等较长时间才能领回手机,会对手机用户带来一定损失。

现假设  $C=4$  算得系统相应指标为  $P_0=0.1428$ ,  $L_q=0.559$ ,  $L_s=2.378$ ,  $W_q=1.331$ ,  $W_s=5.671$ 。从这里可以看到,维修师傅增加时,系统各项主要指标明显优化。当维修师傅有4名时,来修手机的人等待时间越少,基本上一到维修点就可以得到服务,并且不用等太长时间就可以取,损失大大降低,手机用户满意度增加。作为一个品牌手机,即使因为多请维修师傅会增加投资,这也是值得的,有了良好的

售后服务体系,也有利于提高市场占有率。

类似地,可用这种分析方法去分析其它种类的维修服务,得出系统的基本数量指标,作为决策者作出决策时的参考依据。

## 参考文献:

- [1] 郑欢. 大超市顾客缴费排队系统优化分析[J]. 管理学报, 2005(2): 11-13.
- [2] 邓小琳. 基于排队理论的最优生产线设计[J]. 运筹学与管理, 2000, 9(3): 17-18.
- [3] 陈庆宏. 排队论在生产过程时间组织中的应用[J]. 北方经贸, 2003(11): 15-17.
- [4] 于志青. 排队论在交通工程中的应用研究[J]. 中州大学学报, 2005(1): 23-25.
- [5] 胡宗. 排队论在管理决策中的应用[J]. 盐城工业专科学校学报, 1995, 10(3): 22-25.
- [6] 张会宾. 基于排队论的车辆维修保障中维修组个数优化[J]. 兵工自动化, 2007(2): 20-22.
- [7] 陆船贵. 排队论[M]. 北京: 北京邮电大学出版社, 1993.
- [8] 孙荣恒, 李建平. 排队论基础[M]. 北京: 北京科技出版社, 2002.
- [9] 朱勇华. 应用数理统计[M]. 武汉: 武汉水利电力大学出版社, 1999.
- [10] 高世泽. 概率统计引论[M]. 重庆大学出版社, 2000.

(上接第51页)

2) 固体推进剂样品经过不同方式的温度冲击后, 纳米压痕测得的表面硬度和弹性模量值会出现明显差别, 因此可用纳米压痕手段来表征固体推进剂样品在贮存或备用状态下的性状变化(是否产生结构缺陷)。

## 参考文献:

- [1] 杜磊, 邓剑如, 李洪旭. 表面化学原理在复合固体推进剂中的应用[J]. 推进技术, 2000, 21(1): 64-66.
- [2] 庞爱民. 键合剂偶联效果的动态分析法表征[J]. 固体火箭技术, 1997(1): 66.
- [3] 庞爱民. 评价复合固体推进剂中填料/粘合剂相互作用的新方法[J]. 固体火箭技术, 2000, 23(4): 33-36.
- [4] 华文深, 吴杏芳, 陆华, 等. TiC/Ni<sub>3</sub>Al 复合材料界面显微结构及界面纳米硬度与弹性模量分布[J]. 金属学报, 2002, 38(10): 1109-1114.
- [5] 汪久根, Rymuza Z. 硅晶体纳米压痕试验与应力场分

析[J]. 摩擦学学报, 2001, 21(6): 488-490.

- [6] Pethica J B, Oliver W C. Tip surface interaction in STM and AFM[J]. Phys Scr, 1987(19): 61-68.
- [7] Pharr G M, Oliver W C, Brotzen F R. On the generality of the relationship among contact stiffness, contact area, and elastic modulus during indentation[J]. J Mater Res, 1992(7): 613-617.
- [8] Chromik R R, Vinci R P, Aallen S L, et al. Nanoindentation measurements on Cu-Sn and Ag-Sn intermetallics formed in Pb-free solder joints[J]. J Mater Res, 2003, 18(9): 2251-2261.
- [9] 李明, 蓝林钢, 庞海燕, 等. 基于纳米压痕方式测定PBX弹性模量[J]. 含能材料, 2007, 15(2): 101-105.
- [10] 张泰华. 微/纳米力学测试技术及其应用[M]. 北京: 机械工业出版社, 2005.
- [11] 霍德鸿, 梁迎春, 程凯, 等. 基于原子力显微镜和分子动力学的纳米压痕技术研究[J]. 机械工程学报, 2004, 40(6): 40-44.