

模压可燃药筒的孔隙结构分析

邹伟伟, 肖乐勤, 管晓霞, 周伟良

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘 要:采用5种测试仪测定了两种可燃药筒的真密度和表观密度,用氮气吸附法和压汞法对两种可燃药筒的孔隙结构进行了表征,研究了药筒的孔隙率、比表面积、孔容和孔径分布。结果表明,振实密度法和气体置换法可用于测定可燃药筒的表观密度和真密度,药筒的孔以狭缝形和楔形孔为主,孔径分布较宽。压汞法可用于可燃药筒的孔结构分析,测得可燃药筒的孔隙率大于25%,孔径为0.2~60 μm的孔容积占总孔容的67%以上;药筒孔隙的总比表面积约为20 m²/g,小于0.1 μm的孔的比表面积占总比表面积的95%以上。

关键词:材料科学;可燃药筒;真密度;表观密度;孔隙结构

中图分类号:TJ55; TQ562

文献标志码:A

文章编号:1007-7812(2011)03-0065-04

Analysis of Pore Structure for Molded Combustible Cartridge Case

ZOU Wei-wei, XIAO Le-qin, JIAN Xiao-xia, ZHOU Wei-liang

(School of Chemistry and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: Absolute density and apparent density of two combustible cartridge cases were studied by different instruments, and porosity, specific surface area, pore volume and pore size distribution of two combustible cartridge cases were analyzed by using nitrogen gas adsorption method and mercury intrusion porosimetry. Results showed that tap density method and gap displacement method were better suited to measure absolute density and apparent density of combustible cartridge cases respectively. Pores of combustible cartridge case were mainly slit-shaped and wedge-shaped, and pore size distribution was scattered. Compared with nitrogen gas adsorption method, mercury intrusion porosimetry was more suitable for determining pore structure of combustible cartridge case. The porosity of combustible cartridge case was over 25%. The volume fraction of macropores with diameters of 0.2–60 μm was above 67%. The specific surface area of combustible cartridge case was about 20 m² · g⁻¹, and the specific surface area of pores less than 0.1 μm was above 95%.

Key words: material science; combustible cartridge case; absolute density; apparent density; pore structure

引 言

可燃药筒是一种含能的结构功能性多孔材料,其中的孔隙主要是在制备过程中组分间形成的间隙和组分内在的孔隙,孔结构呈随机分布状态。孔结构是影响可燃药筒材料性能和使用效果的关键因素之一。多孔结构设计主要为满足药筒燃烧性能和完全燃尽的要求,而适当的孔隙率可使药筒具有足够的力学强度,以满足使用要求^[1]。

早期由于孔结构表征技术手段的限制,可燃药

筒孔结构研究主要是密度和孔隙率的表征^[2],然而仅用密度或孔隙率难以揭示药筒复杂的孔结构信息。目前,材料孔隙结构的表征方法有电镜观察法、小角X射线衍射法^[3]、气体渗透法、泡点法、气体吸附法和压汞法等^[4],主要采用气体吸附法和压汞法表征多孔材料的孔隙结构^[5]。气体吸附法适用于尺寸较小的中微孔的测定^[6]。压汞法适用于含大孔(3 nm~360 μm)的孔隙结构研究。

本研究采用氮气吸附法和压汞法对药筒的孔隙结构进行了表征,并探讨了两种方法在可燃药筒孔隙结构分析研究中的优劣。

收稿日期:2011-01-20; 修回日期:2011-03-31

作者简介:邹伟伟(1984—),男,博士研究生,研究方向为含能材料。

通讯作者:肖乐勤(1972—),女,副教授,研究方向为含能材料与高分子材料。

1 实 验

1.1 试样的制备

可燃药筒的配方见表 1。采用抽滤模压工艺制备 N1 和 N2 可燃药筒作为孔结构研究试样。

表 1 可燃药筒配方

Table 1 Formulation of combustible cartridge cases

可燃药筒	$w(\text{硝化棉})/\%$	$w(\text{黏结剂, 增强剂})/\%$	$w(\text{添加剂})/\%$
N1	62	35.5	2.5
N2	71	26.5	2.5

1.2 试验方法

真密度:采用美国麦克仪器公司的 Micromeritics AccuPyc II 1340 型真密度分析仪测试,测试介质为高纯氦气,测试温度 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$,试样尺寸为 $35\text{ mm} \times 21\text{ mm} \times 2.5\text{ mm}$,每个试样测试 3 次求平均值。

表观密度:采用密度测定器和美国麦克仪器公司的 Micromeritics GeoPyc1360 振实密度仪测定。按照 GJB 5472.14-2005 标准测试,密度瓶内径 35 mm ,高 60 mm ,读数管 100 mL ,刻度范围 50 mL ,分度值 0.1 mL ;振实密度仪采用的量杯直径 50.8 mm ,测试介质为干粉。测试温度 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$,试样尺寸 $35\text{ mm} \times 21\text{ mm} \times 2.5\text{ mm}$,每个试样测试 3 次求平均值。

微观形貌:将可燃药筒沿径向和横向切片,把切片粘在铜台上喷金处理,用日本 JEOL 公司的 JSM-6380LV 型扫描电子显微镜进行观察。

孔隙结构:用美国麦克仪器公司的 Micromeritics ASAP2020 型氮气分子吸脱附孔径分布测试仪和 Micromeritics AutoPore IV 9500 型压汞仪分别表征可燃药筒的比表面积、孔容及孔径分布,测试室温为 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$,试样尺寸为 $6.5\text{ mm} \times 6.5\text{ mm} \times 2.5\text{ mm}$ 。

2 结果与讨论

2.1 可燃药筒密度测试方法的比较

用不同方法测得 N1 和 N2 可燃药筒试样的密度,结果见表 2。

表 2 中的表观密度实质上是一种体密度,真密度是除去孔隙体积后的密度。从表 2 中可以看出,密度测定器和压汞仪的测定结果较振实密度仪偏大。用密度测定器测定可燃药筒时,试样需要用石蜡包裹以防止测试过程中液态介质进入试样而产

生体积变化,但难以避免石蜡浸入试样表面的开孔部分,浸入的程度直接影响测试结果,浸入药筒表面开孔的体积越大,得到药筒的表观密度就越大。压汞法测量过程中,液体汞在填充样品间隙的同时也会进入样品表面的开孔中,造成表观体积降低,表观密度增大。振实密度法测得的表观密度最小,说明测试介质进入表面开孔的量最小,因此可燃药筒的表观密度(体密度)以振实密度法为佳。压汞法测得的真密度偏低。真密度分析仪以气体置换法为原理,通过氦气置换试样中的微孔后得到试样的实际体积,由于氦气分子较小,能够进入药筒的微孔中,因而测得药筒的真密度较准确。从测试原理看,药筒的真密度表征以气体置换法为佳。

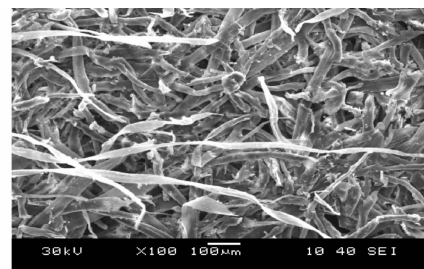
表 2 可燃药筒密度的测定结果

Table 2 Density of combustible cartridge case

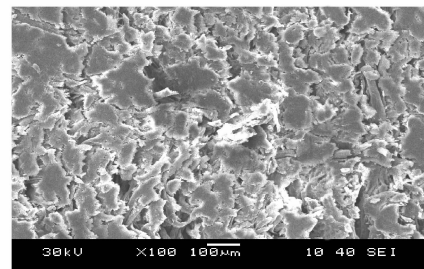
测试仪器	密度	$\rho / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	
		N1	N2
密度测定器	表观密度	1.10	1.00
振实密度仪	表观密度	0.88	0.90
压汞仪	表观密度	1.06	0.99
真密度仪	真密度	1.55	1.58
压汞仪	真密度	1.46	1.49

2.2 可燃药筒的显微结构

采用扫描电子显微镜对 N1 可燃药筒的径向截面与横向截面进行观察,结果如图 1 所示。



(a) 径向截面



(b) 横向截面

图 1 N1 可燃药筒的径向截面和横向截面的 SEM 照片

Fig. 1 SEM photographs of radial cross and cross section of N1 combustible cartridge case

由图 1 可见,可燃药筒具有丰富的孔隙结构,主要由纸纤维、功能纤维、硝化纤维素堆积形成,孔隙的形态主要为长条状的狭缝形和楔形孔。

2.3 可燃药筒的孔结构分析

2.3.1 基本原理

氮气吸附法依据 BET 多层吸附理论及吸附等温线方程得到药筒的孔隙比表面积,通过测定相对压力为 0.98 时药筒所吸附的氮气体积推算出药筒的孔容积。压汞法是通过测定总的汞进入量得到药筒的孔容积,以测定的压力-容积曲线为基础得到药筒的孔隙比表面积,计算公式为:

$$S_g = - \frac{1}{\sigma m \cos\theta} \int_0^{V_{\max}} p dV$$

式中: S_g 为药筒孔隙的总比表面积; σ 为汞的表面张力(0.48 N/m); θ 为汞与药筒的接触角(130°); m 为药筒的质量; p 为外加压力; V 为相应压力下注入汞的体积。

2.3.2 氮气吸附脱附等温线

图 2 是氮气吸附法测得的两种可燃药筒吸脱附等温线,该曲线的形状反映了药筒的孔隙结构特征。

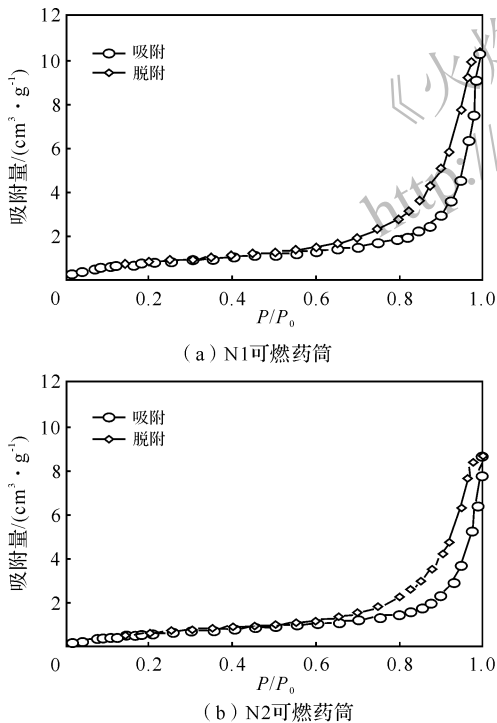


图 2 N1 和 N2 可燃药筒的吸脱附等温线

Fig. 2 Isotherms of adsorption-desorption for N1 and N2 combustible cartridge cases

从图 2 可见,两个试样的吸脱附等温线形状相似,属于 BDDT 分类法中规定的 V 型等温线,说明药筒中存在中孔和大孔,此外吸附等温线与脱附等温线不重合,分离形成滞后环,滞后环的形状介于

IUPAC 分类标准^[7]中定义的 B 类与 C 类滞后环之间,说明可燃药筒中的孔隙形状主要为具有平行板结构的狭缝孔和锥形结构的楔形孔,这与扫描电镜观察结果一致。

2.3.3 孔容积和比表面积

氮气吸附法和压汞法测得的 N1 与 N2 可燃药筒孔隙的比表面积和孔容积的数据见表 3。

由表 3 可知,压汞法测试的可燃药筒的孔隙率大于 25%,比表面积约为 20 m²/g。与氮气吸附法相比,压汞法测出的可燃药筒的比表面积和孔容大幅增加,这是由于二者的测量原理与测量范围不同而形成的。氮气吸附法依据多层吸附原理和毛细管凝聚原理得到药筒的比表面积和孔容积,适用于中微孔(0.3~300 nm)的测定,难以体现药筒中大孔的特征,而压汞法则是通过测定给定压力下的进汞量得到样品的孔结构信息,测试范围为 3 nm~360 μm,可以测得药筒中大孔对应的孔容和比表面积。

表 3 可燃药筒的孔结构参数

Table 3 Pore structure parameter of combustible cartridge case

试样	$S_g / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$		$V_g / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$		$\theta / \%$
	氮气吸附法	压汞法	氮气吸附法	压汞法	压汞法
N1	2.98	20.2	0.016	0.26	27.5
N2	2.49	19.8	0.013	0.35	4.3

注: S_g 为比表面积; V_g 为孔容积; θ 为孔隙率。

图 3 是两个试样的累积比表面积-孔径曲线。由图 3 可见,小孔对比表面积贡献大,小于 0.1 μm 孔隙的比表面积占总比表面积的 95% 以上。

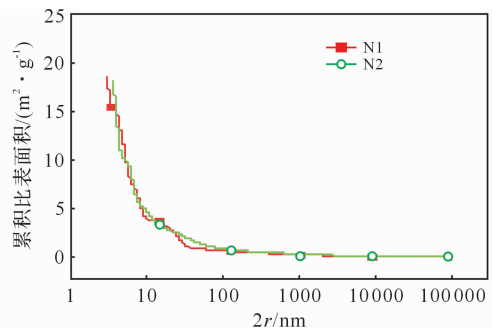


图 3 可燃药筒累积比表面积-孔径曲线(压汞法)

Fig. 3 Curves of cumulative pore area and pore size of combustible cartridge cases by mercury intrusion porosimetry

2.3.4 孔径分布

氮气吸附法对孔径分布的计算在不同的孔径范围内采用不同的方法解析。在微孔区,以氮气吸

附等温线低压吸附分支为基准,采用 HK 方法进行解析;而对于中孔的解析,则是以氮气吸附等温线脱附分支为基准,采用 BJH 独立圆筒模型进行解析,两个试样基于吸脱附等温线的孔径分布曲线见图 4,以孔容-孔径分布表示。图 5 为压汞法测得的孔径分布曲线,以 $D_V(r)-2r$ 表示, $D_V(r)$ 是用单位孔半径的孔体积表示的孔径分布函数,其中 V 为进汞体积, r 为孔半径。

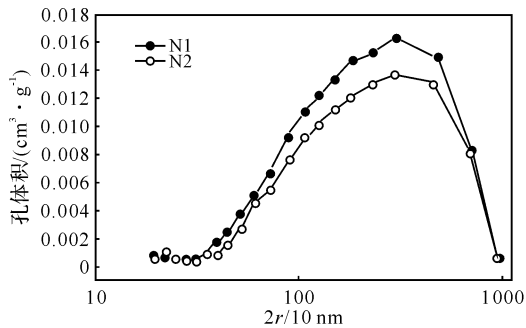


图 4 可燃药筒的孔容-孔径分布曲线(氮气吸附法)

Fig. 4 Distribution curves of pore volume and pore size of combustible cartridge cases by nitrogen gas adsorption method

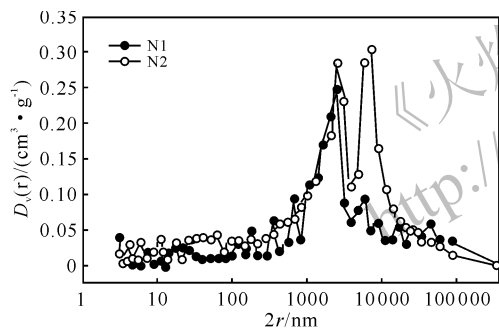


图 5 可燃药筒的 $D_V(r)-2r$ 分布曲线(压汞法)

Fig. 5 $D_V(r)-2r$ curves of combustible cartridge cases by mercury intrusion porosimetry

由图 4 可知,氮气吸附法测得孔径分布主要在 $3\sim 100\text{ nm}$,呈单峰结构,而压汞法测得药筒的孔径分布较宽,孔径分布曲线上出现多个峰值,在孔径 $0.2\sim 60\text{ }\mu\text{m}$ 的范围内具有最大的分布面积,最可几尺寸峰值出现在 $2\sim 6\text{ }\mu\text{m}$ (见图 5)。可见,对于药筒中大于 100 nm 的孔隙分布不能通过氮气吸附法得出有效的测试结果,具有一定的局限性,而压汞法测得药筒的孔径分布在 $3\text{ nm}\sim 300\text{ }\mu\text{m}$,比较适于研究药筒的孔径分布。

2.3.5 孔体积分布

从上述结果可知,可燃药筒的孔径分布范围较广,为了便于分析孔体积分布特征,将孔径划分为 4 个区间,依次为 $0\sim 0.2\text{ }\mu\text{m}$ 、 $0.2\sim 4\text{ }\mu\text{m}$ 、 $4\sim 60\text{ }\mu\text{m}$ 、大于 $60\text{ }\mu\text{m}$,不同孔径范围内的孔体积分布

见图 6。由图 6 可知,药筒的孔体积主要分布在 $0.2\sim 4\text{ }\mu\text{m}$ 与 $4\sim 60\text{ }\mu\text{m}$ 两个区间内,其对应的体积占总体积的 67% 以上,大于 $60\text{ }\mu\text{m}$ 的孔对应的孔体积最小,体积分数小于 10%,对总的孔体积贡献较小。

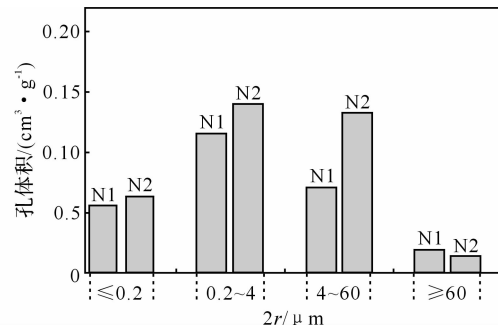


图 6 不同孔径范围内可燃药筒孔体积分布

Fig. 6 Pore volume distribution of combustible cartridge cases

3 结 论

(1) 振实密度法和气体置换法可用于测量可燃药筒表观密度和真密度。

(2) 可燃药筒的孔以狭缝形和楔形孔为主,孔径分布宽泛,大孔数量较多,压汞法相比氮气吸附法更适合可燃药筒的孔结构分析。

(3) 压汞法测得可燃药筒的孔隙率大于 25%,总比表面积约为 $20\text{ m}^2/\text{g}$;小于 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 的孔对比表面积的贡献最大,超过 95%; $0.2\sim 60\text{ }\mu\text{m}$ 孔径的孔容占总孔容的 65% 左右。

参考文献:

- [1] Kurulkar G R, Syal R K, Singh H. Combustible cartridge case formulation and evaluation[J]. Journal of Energetic Materials, 1996, 14(2):127-132.
- [2] 王康谊,韩焱.可燃药筒密度检测系统[J].火炮发射与控制学报,2002(1):54-56.
WANG Kang-yi, HAN Yan. Measuring system for density of combustible cartridge[J]. Gun Launch and Control Journal, 2002(1): 54-56.
- [3] Peterlik H, Kromp K. Pore structure of carbon/carbon composites studied by small-angle X-ray scattering [J]. Carbon, 1994, 32(5): 939-945.
- [4] 陈永.多孔材料制备与表征[M].合肥:中国科学技术大学出版社,2010.
- [5] 王蕾,张福勤,夏莉红,等.压汞法分析 C/C 复合材料平板的孔隙结构[J].矿冶工程,2009, 29(4):95-98.

(下转第 82 页)

伸速率越大对推进剂试件反复拉伸破坏次数的影响却越来越小,最终趋于恒定。这是由于推进剂本身黏弹特性决定,即黏弹材料在高频加载时有抵抗加载频率的特性。

3 结 论

(1) 推进剂试件反复拉伸循环中所产生的残余应变,随着循环次数增加而不断增加,它可作为建立损伤模型的损伤变量。

(2) 不同定应力反复拉伸试验中,应力大小与循环破坏次数的自然对数采用指数方程拟合能更好地模拟推进剂损伤。

(3) 推进剂试件反复拉伸过程中,拉伸速率越快,每一个加载循环所产生的损伤越大,但随着拉伸速率增加,每一个加载循环产生的损伤趋于恒定。

参考文献:

- [1] 侯林法. 复合固体推进剂[M]. 北京: 宇航出版社, 1994: 230-302.
- [2] 郭翔, 张小平, 张伟. 拉伸速率对 NEPE 推进剂力学性能的影响[J]. 固体火箭技术, 2007, 30(4): 321-323.
- GUO Xiang, ZHANG Xiao-ping, ZHANG Wei. Effect of tensile rate on mechanical properties of NEPE propellant[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2007, 30(4): 321-323.
- [3] Ozupek S. Constitutive equations for solid propellants

[D]. Austin: The University of Texas, 1995.

- [4] 曾甲牙. 丁羟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.
- [5] 刘著卿, 李高春, 王玉峰, 等. 应变加载历史对推进剂力学性能的影响[J]. 火炸药学报, 2010, 33(4): 5-9.
- LIU Zhu-qing, LI Gao-chun, WANG Yu-feng, et al. Effect of strain loading history on the mechanical property of propellant[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants. 2010, 33(4): 5-9.
- [6] 清水盛生, 种村利春, 伊藤克弥, 等. 复合固体推进剂的破坏过程(反复拉伸产生的破坏能量)[J]. 工业火药, 1981, 41(8): 55-60.
- Shimizu S R, Tanemura T, Iton T, et al. Damage process of composite solid propellant (Damage energy generated in repeated tension)[J]. Industry Explosive and Propellants, 1981, 41(8): 55-60.
- [7] QJ924-85. 复合固体推进剂单向拉伸试验方法[S]. 北京: 航天工业部, 1992.
- [8] 邢耀国, 董可海, 沈伟, 等. 固体火箭发动机使用工程[M]. 北京: 国防工业出版社, 2010: 57-59.
- [9] Bills K W. Observations on the linear cumulative damage concept[C]// Proceedings of the JANNAF Structures and Mechanical Behavior Subcommittee Meeting. [S. l.]: Chemical Propulsion Information Agency Publication, 1980: 57-59.

(上接第 68 页)

- WANG Lei, ZHANG Fu-qin, XIA Li-hong, et al. Investigation of pore structures of C/C composite plate by mercury intrusion method[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2009, 29(4): 95-98.
- [6] WEI Li, ZHAO Hui chen. Pore geometry of 3D-Cf/SiC composites by mercury intrusion porosimetry[J].

Ceramics International, 2009, 35(2): 747-753.

- [7] Kaufmann. Pore space analysis of cement-based materials by combined nitrogen sorption-wood's metal impregnation and multi-cycle mercury intrusion[J]. Cement and Concrete Composites, 2010, 32: 514-522.