

金属橡胶材料孔隙结构特性参数

国亚东¹, 赵 辉², 付翠亭¹, 刘国荣¹, 周 彬¹

(1. 中国石油大学化学工程学院, 山东青岛 266580; 2. 中国石油克拉玛依石化公司设计所, 新疆克拉玛依 834000)

摘要:通过对金属橡胶材料微观孔隙结构进行合理的简化,以毛细管模型为基础,根据相关的流体力学公式,采用理论分析与实验验证相结合的方法,对金属橡胶材料的孔隙度、比表面积、平均孔径及最大孔径等参数进行研究,推导出其相应的理论计算公式,并通过压汞实验法对理论计算公式进行验证。结果表明:金属橡胶比表面积仅与其孔隙度和丝线直径有关,比表面积随着孔隙度增加线性降低,且与丝线直径成反比关系。平均孔径是孔隙度和丝线直径的函数,随着孔隙度增加,平均孔径增大,丝线直径与平均孔径呈线性递增关系。金属橡胶最大孔径随着孔隙度增大呈非线性增大,丝线直径与最大孔径呈线性递增关系,其最大孔径不受其材料厚度影响。

关键词:金属橡胶; 孔隙结构; 孔隙度; 比表面积; 平均孔径; 最大孔径

中图分类号:TH 137.85

文献标志码:A

Pore structure characteristic parameters of metal rubber material

GUO Ya-dong¹, ZHAO Hui², FU Cui-ting¹, LIU Guo-rong¹, ZHOU Bin¹

(1. College of Chemical Engineering in China University of Petroleum, Qingdao 266580, China;

2. PetroChina Karamay Petrochemical Company Design Institute, Karamay 834000, China)

Abstract: According to a reasonable simplification of microscopic pore structure, the metal rubber pore structure parameters including material porosity, specific surface area, average pore diameter and the maximum pore size were systematically studied by combining theoretical analysis with experimental verification based on capillary model and relevant hydrodynamic equations. The theoretical formulas of the parameters were deduced and verified by mercury experiments. The results indicate that the specific surface area of metal rubber relates to porosity and thread diameter. It linearly decreases with the porosity increasing, and has an inverse relationship with thread diameter. The average pore size is a function of porosity and thread diameter. It increases with the porosity increasing, and has an increasing linear relationship with thread diameter. The maximum pore size nonlinearly increases with the porosity increasing and also linearly increases with the thread diameter increasing, but has nothing to do with the thickness of the material.

Key words: metal rubber; pore structure; porosity; specific surface area; average pore size; maximum pore size

孔隙度、比表面积、平均孔径及最大孔径等是表征多孔材料的重要孔隙结构参数,对多孔材料的透过性、渗透速率和过滤性能等均有显著影响。例如,多孔材料过滤器的主要功能是截留流体中分散的固体颗粒,而其平均孔径和最大孔径决定过滤精度和截留效率^[1]。俄罗斯萨马拉国立航空航天大学在金属橡胶材料研究与应用方面一直走在世界的前列^[2]。国内,近十几年金属橡胶材料在航天航空、大型工业设备中得到了应用^[3,4],但

目前其研究和应用主要集中在减振缓冲性能、吸声降噪性能、力学本构模型及密封等方面^[5-8],关于金属橡胶多孔材料本身的孔隙结构方面的研究较少。笔者通过对金属橡胶材料微观孔隙结构进行合理的简化,采用理论分析与实验验证相结合的方法,对金属橡胶材料的孔隙度、比表面积、平均孔径及最大孔径等参数进行研究,并通过压汞实验法对理论计算公式进行验证。

收稿日期:2012-10-22

基金项目:国家自然科学基金项目(61103056);中央高校基本科研业务费专项(27R1204023A);山东省博士后基金项目(201002039)

作者简介:国亚东(1978-),男,讲师,博士,从事金属橡胶技术及过滤技术研究。E-mail:guoyd@upc.edu.cn。

1 实验

金属橡胶作为一种均质的功能性多孔材料,其材料的内部组织结构是金属丝之间相互交错勾联的网状结构,如图1所示。



图1 金属橡胶材料内部组织

Fig.1 Inner texture of metal rubber materials

采用压汞法对金属橡胶材料的孔径及比表面积等孔隙结构参数进行实验测定。压汞法的基本物理现象是在给定的外界压力下将一种非浸润且无反应的液体(通常选用汞)强制压入多孔材料。根据毛细管现象,若液体对多孔材料不浸润(即浸润角 $\alpha > 90^\circ$),则表面张力将阻止液体浸入孔隙。但对液体施加一定压力后,外力即可克服这种阻力而驱使液体浸入孔隙中。因此,用液体充满一给定孔隙所需压力即可度量该孔径的大小。

压汞法测定多孔材料的孔径即是利用汞对固体表面不浸润的特性,其孔隙半径公式^[9]为

$$r = -2\sigma \cos \alpha / p. \quad (1)$$

式中, r 为孔隙半径,m; σ 为汞的表面张力,N/m; α 为汞对材料的浸润角,($^\circ$),由于汞对多孔材料不浸润,故 α 在 $90^\circ \sim 180^\circ$; p 为将汞压入半径为 r 的孔隙所需压力,Pa。

由于金属橡胶所含有的孔隙均为开孔^[10],所以也可以采用压汞法测定其比表面积。比表面积为

$$\tau = \frac{1}{\alpha m \cos \alpha} \int_0^{V_{\max}} p dV. \quad (2)$$

式中, τ 为多孔材料的比表面积, $1/\text{m}$; m 为多孔材料质量,kg; V 为半径小于 r 的所有开孔体积, m^3 。

采用的 AutoPore IV 9500 全自动压汞仪主要用于固体的孔径分布测量和比表面积孔隙率、孔隙分形维数等物理性质的测量。其技术指标:低压站测孔径范围为 $3.6 \sim 360 \mu\text{m}$,高压站可测到的最小孔径为 $0.003 \mu\text{m}$,压力为 $3.4 \sim 20\,685 \text{ kPa}$ ($0.5 \sim 6\,000 \text{ psi}$),数据采集方式为扫描法和分步升压。

2 结果分析

2.1 孔隙度

多孔材料的孔隙度是指孔隙或者空隙在材料的总体积中所占的分数。多孔材料的孔隙度 φ ^[11]可表示为

$$\varphi = V_{\text{por}} / V_{\text{tot}}. \quad (3)$$

式中, V_{por} 为多孔材料中孔隙所占体积, m^3 ; V_{tot} 为多孔材料总体积, m^3 。

由于总体积中未被孔隙占据的部分由固体材料所占据,因此可以得到:

$$1 - \varphi = V_{\text{sol}} / V_{\text{tot}}. \quad (4)$$

式中, V_{sol} 为多孔材料中固体所占的体积, m^3 。

根据以上定义,对于金属橡胶多孔材料,固体所占体积为

$$V_{\text{sol}} = m_{\text{MR}} / \rho. \quad (5)$$

将式(5)代入式(4)中,既可得到孔隙度的计算公式为

$$\varphi = 1 - m_{\text{MR}} / (V_{\text{MR}} \rho). \quad (6)$$

式中, V_{MR} 为金属橡胶多孔材料的体积, m^3 ; m_{MR} 为构成金属橡胶材料的金属丝质量,kg; ρ 为金属丝密度, kg/m^3 。

2.2 比表面积

多孔材料的比表面积是指单位体积多孔材料的总表面积^[12],即

$$\tau = S_{\text{tot}} / V_{\text{tot}}. \quad (7)$$

式中, τ 为比表面积, $1/\text{m}$; S_{tot} 为总表面积, m^2 。

对于金属橡胶多孔材料, V_{tot} 和 S_{tot} 可以用其金属丝直径、丝线总长度及孔隙度进行表示,关系式为

$$V_{\text{tot}} = \frac{V_{\text{sol}}}{1 - \varphi}, \quad (8)$$

$$V_{\text{sol}} = \frac{1}{4} \pi d_w^2 l_w, \quad (9)$$

$$S_{\text{tot}} = \pi d_w l_w. \quad (10)$$

将式(8)、(9)、(10)代入到式(7),整理后可以得到金属橡胶材料比表面积的计算公式为

$$\tau = 4(1 - \varphi) / d_w. \quad (11)$$

为了对式(11)进行验证,采用压汞法对金属橡胶孔隙结构进行测定,图2为金属橡胶比表面积与其孔隙度、金属丝直径的关系。

从图2可以看出,金属橡胶比表面积与其孔隙度呈线性关系,随着孔隙度增加,比表面积线性降低。金属橡胶比表面积与丝线直径成反比;同时,还可以看出实验测得的比表面积与推导出的理论计算公式(11)的计算结果吻合较好。

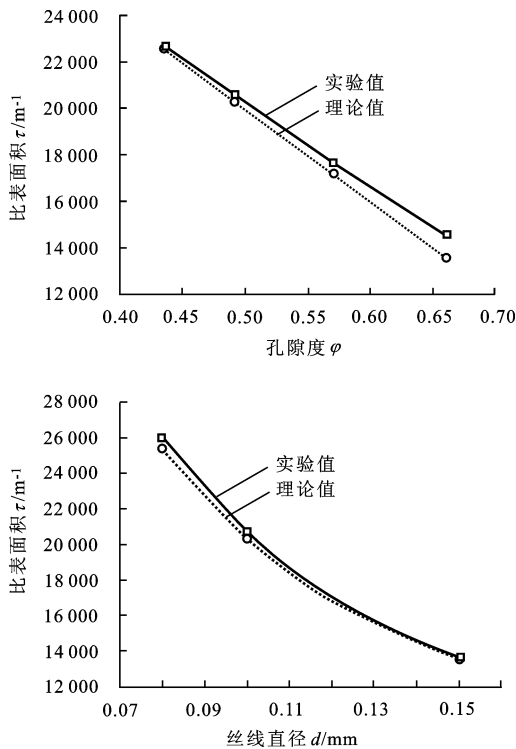


图 2 比表面积与孔隙度及丝线直径关系
Fig.2 Relation between specific surface area and porosity and thread diameter

2.3 平均孔径

金属橡胶材料平均孔径与其水力直径近似相等^[13],因此可用水力直径计算式表示平均孔径。水力直径 d_{hyd} 表示为

$$d_{hyd} = 4A/\chi. \tag{12}$$

式中, A 为非圆管的截面积, m^2 ; χ 为非圆管的湿周, m 。

对于多孔材料,式(12)也可以改写为

$$d_{hyd} = 4V_{por}/S_{tot}. \tag{13}$$

对于金属橡胶材料, V_{por} 可以用其金属丝直径、丝线总长度及孔隙度进行表示,关系式为

$$V_{por} = \frac{V_{sol}}{1 - \varphi} = \frac{\frac{1}{4}\pi d_w^2 l_w}{1 - \varphi}. \tag{14}$$

将式(10)、(14)代入式(13),经整理可以求得圆柱形和圆环形金属橡胶材料水力直径(或平均直径)为

$$d_{hyd} = d_{ave} = \frac{\varphi d_w}{1 - \varphi}. \tag{15}$$

图 3 为金属橡胶材料平均孔径与其孔隙度、丝线直径的关系。从图中可以看出,随着孔隙度增加,平均孔径增大,丝线直径与平均孔径呈线性递增关系,并且实验值与理论计算值符合较好。

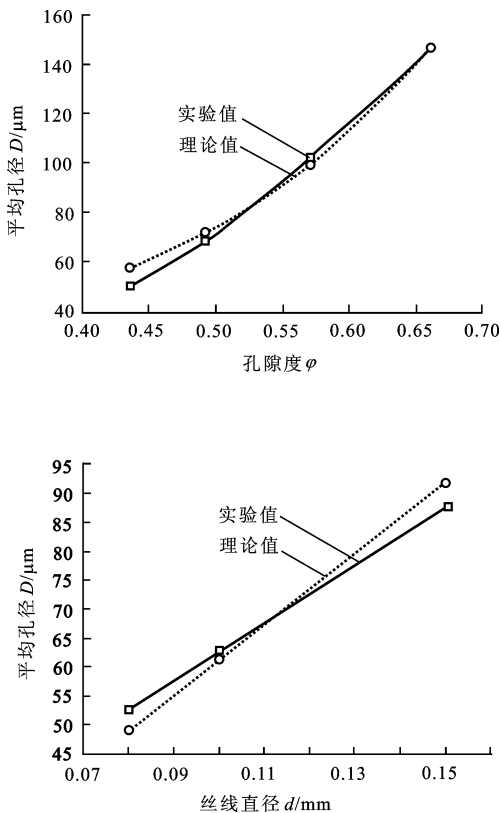


图 3 平均孔径与孔隙度及丝线直径关系
Fig.3 Relation between average pore size and porosity and thread diameter

2.4 最大孔径

通过对金属橡胶微观孔隙结构进行合理的简化,以毛细管模型为基础,运用数理统计的方法推导出金属橡胶多孔材料最大孔径理论计算公式,并通过实验进行验证,同时考察了金属橡胶材料厚度对其最大孔径的影响。

$$d_{max} = 1.337 \frac{\varphi d_w}{1 - \varphi}. \tag{16}$$

研究表明,金属橡胶最大孔径随着孔隙度增大而呈非线性增大。同时增大丝线直径,金属橡胶最大孔径也会增大,但在孔隙度较小时改变金属丝直径对金属橡胶最大孔径影响较小,在孔隙度较大时改变金属丝直径对金属橡胶最大孔径影响明显。金属橡胶最大孔径不受其材料厚度影响。

3 结 论

(1)能够对金属橡胶多孔材料孔隙度进行计算,金属橡胶比表面积与其孔隙度呈线性关系,随着孔隙度增加,比表面积线性降低。金属橡胶比表面积与丝线直径成反比。

(2)金属橡胶材料平均孔径是其孔隙度、丝线直径的函数,随着孔隙度增加,平均孔径增大,丝线

直径与平均孔径呈线性递增关系,并且其实验值与理论计算值符合较好。

(3) 金属橡胶材料最大孔径随着孔隙度增大呈非线性增大,同时增大丝线直径,金属橡胶最大孔径也会增大,但在孔隙度较小时改变金属丝直径对金属橡胶最大孔径影响较小,在孔隙度较大时改变金属丝直径对金属橡胶最大孔径影响明显。最大孔径不受其材料厚度影响。

参考文献:

- [1] ZALEWSKA M, BOBRYK E, PEDZIKIEWICZ A, et al. Porous ceramic materials for virus filtration [J]. Archives of Metallurgy and Materials, 2011, 56(4): 1193-1197.
- [2] ЧЕГОДАЕВ Е, МУЛЮКИН О П. Конструирование рабочих органов машин и оборудования из упругого материала МР[М]. Самара: НППУ Авиавтор, 1994: 156-160.
- [3] 武国启, 闫辉, 夏宇宏, 等. 金属橡胶材料单层结构吸声特性研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2010, 39(10): 1923-1927.
WU Guo-qi, YAN Hui, XIA Yu-hong, et al. Study on the sound absorption performance of single layer structure metal rubber material [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2010, 39(10): 1923-1927.
- [4] 闫辉, 姜洪源, 刘文剑, 等. 某飞行器用金属橡胶材料抗冲击实验研究[J]. 功能材料, 2009, 40(7): 1127-1129.
YAN Hui, JIANG Hong-yuan, LIU Wen-jian, et al. Experimental study of anti-shock performance of metal rubber material used in aircraft [J]. Journal of Functional Materials, 2009, 40(7): 1127-1129.
- [5] 闫辉, 姜洪源, 赵宏宇, 等. 金属橡胶材料温度特性分析[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40(12): 2092-2095.
YAN Hui, JIANG Hong-yuan, ZHAO Hong-yu, et al. Temperature characteristics of metal rubber material [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2011, 40(12): 2092-2095.
- [6] 胡志平, 周汉, 吴九汇. 基于湍流类比的金属橡胶吸声特性定量分析[J]. 力学学报, 2012, 44(2): 197-203.
HU Zhi-ping, ZHOU Han, WU Jiu-hui. Turbulentlike quantitative analysis on the sound absorbing characteristics of metal rubber [J]. Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics, 2012, 44(2): 197-203.
- [7] 李宇燕, 黄协清, 李福林. 基于BP神经网络的金属橡胶本构关系的预估方法[J]. 航空动力学报, 2011, 26(5): 1128-1134.
- LI Yu-yan, HUANG Xie-qing, LI Fu-lin. Prediction for constitutive relationship of metallic rubber based on BP neural net [J]. Journal of Aerospace Power, 2011, 26(5): 1128-1134.
- [8] 夏宇宏, 姜洪源, 闫辉, 等. 直角滑环式组合型金属橡胶密封件的密封机理及应用研究[J]. 宇航学报, 2003, 24(4): 404-409.
XIA Yu-hong, JIANG Hong-yuan, YAN Hui, et al. Sealing mechanism and application research of combined MR sealing element [J]. Journal of Astronautics, 2003, 24(4): 404-409.
- [9] ZHOU J A, YE G A, VAN B K. Characterization of pore structure in cement-based materials using pressurization-depressurization cycling mercury intrusion porosimetry (PDC-MIP) [J]. Cement and Concrete Research, 2010, 40(7): 1120-1128.
- [10] PLOTZE M, NIEMZ P. Porosity and pore size distribution of different wood types as determined by mercury intrusion porosimetry [J]. European Journal of Wood and Wood Products, 2011, 69(4): 649-657.
- [11] 王晓畅, 李军, 张松扬, 等. 基于测井资料的裂缝面孔率标定裂缝孔隙度的数值模拟及应用[J]. 中国石油大学学报: 自然科学版, 2011, 35(2): 51-56.
WANG Xiao-chang, LI Jun, ZHANG Song-yang, et al. Numerical simulation and application of fracture surface porosity calibrating fracture porosity by logging data [J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2011, 35(2): 51-56.
- [12] 刘培生. 多孔材料比表面积和孔隙形貌的测定方法[J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(S2): 25-29.
LIU Pei-sheng. Determining methods for specific surface area and pore morphology of porous materials [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2006, 35(S2): 25-29.
- [13] 夏宇宏, 姜洪源, 李瑰贤, 等. 0Cr18Ni9Ti 金属橡胶多孔材料的气体渗透性[J]. 功能材料, 2004, 35(2): 267-270.
XIA Yu-hong, JIANG Hong-yuan, LI Gui-xian, et al. Test of gas penetrability of porous metal rubber material made of 0Cr18Ni9Ti [J]. Journal of Functional Materials, 2004, 35(2): 267-270.
- [14] 姜洪源, 国亚东, 陈照波, 等. 0Cr18Ni9Ti 金属橡胶过滤材料最大孔径研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(12): 2116-2120.
JIANG Hong-yuan, GUO Ya-dong, CHEN Zhao-bo, et al. Research on maximal pore size of 0Cr18Ni9Ti metal rubber filtering material [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2009, 38(12): 2116-2120.

(编辑 沈玉英)