

文章编号: 1006-9941(2000)02-0086-05

PBX 材料的蠕变损伤本构关系

丁雁生¹, 潘颖², 蔡瑞娇², 郝向东³, 杨玉明³

(1. 中国科学院力学研究所, 北京 100080;

2. 北京理工大学, 北京 100081;

3. 中国工程物理研究院结构力学研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 依据分子链变形和滑动观点分析了 PBX 材料的蠕变机理, 指出聚合物蠕变是颗粒高度填充聚合物基复合材料蠕变的主要根源。用一维粘弹性蠕变损伤模型对 Johnson 的实验数据作进一步分析, 讨论了 PBX 造型粉粒度等因素对 PBX 聚合物基复合材料蠕变损伤的影响, 并指出 PBX 材料的蠕变损伤存在某种随机性。

关键词: 聚合物基复合材料; 高聚物粘结炸药; 粘弹性; 蠕变损伤

中图分类号: O344.6

文献标识码: A

1 引言

高聚物粘结炸药 (PBX), 是一种颗粒高度填充的聚合物基复合材料 (颗粒质量分数为 90% 以上)。它在不太高的温度, 甚至在室温下都能产生明显的蠕变。

本研究将纯聚合物的粘弹性理论^[1,2], 用于处理 PBX 这类颗粒高度填充聚合物基复合材料蠕变行为, 用文献[3]的一维粘弹性蠕变损伤模型对 Johnson 的实验数据^[4,5]进行了讨论, 分析了 PBX 造型粉粒度对材料蠕变损伤的影响, 探讨了 PBX 材料的损伤演化时间及 PBX 材料蠕变损伤的随机性。

2 从分子链变形滑动角度描写 PBX 中聚合物基体的粘弹性^[6]

2.1 高分子聚合物的分子运动机理

从分子运动和变化的角度来看, 高分子材料的蠕变过程包括下面三种形变: 普弹形变 ϵ_1 (分子链内部键长和键角的变化)、高弹形变 ϵ_2 (分子链通过链段运动逐渐伸展)、永久形变 ϵ_3 (分子间没有化学交联的线形高聚物产生分子间的相对滑移)。

高聚物受到外力作用时, 以上三种形变是一起发

生的, 三种形变的相对比例依具体条件不同而不同。在玻璃化温度以下链段运动的松弛时间 τ 很长, 所以 ϵ_2 很小; 分子之间的内摩擦阻力很大, 所以 ϵ_3 也很小。这时 ϵ_1 起主要作用, 因此整体形变很小。在玻璃化温度以上, τ 随着温度的升高而变小, 所以 ϵ_2 比较大, 整体形变主要来自 ϵ_2 , 显著大于材料在玻璃化温度以下的形变。温度再升到粘流温度以上, 不但 τ 变小, 而且分子之间的内摩擦力也减小, ϵ_2 和 ϵ_3 都比较显著, 整体形变量更大了。

2.2 聚合物的粘弹性力学模型

用简单的力学模型可以帮助我们理解高聚物的粘弹性现象。这个模型有四个元件, 用弹簧模拟分子链的理想弹性, 用装有牛顿液体的粘壶模拟分子间的作用力或粘性阻力 (见图 1)。

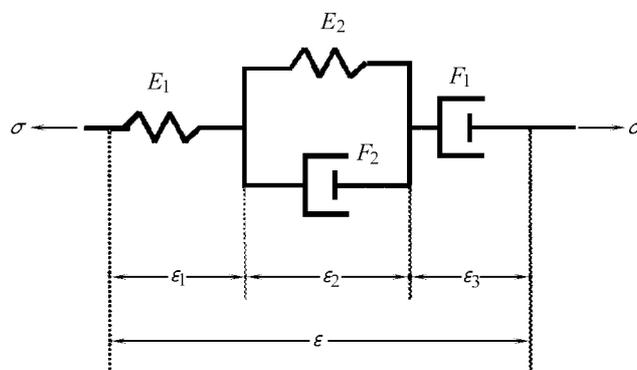


图 1 四元件模型

Fig. 1 Four elements model

收稿日期: 1999-04-08; 修回日期: 2000-03-15

基金项目: 中国工程物理研究院基金资助项目 (960310)

作者简介: 丁雁生 (1941 -), 男, 研究员, 从事爆炸力学研究。

四元件模型是根据高分子的运动机理设计的。高聚物形变由三部分组成:第一部分是瞬时完成的普弹形变,用一个弹性模量为 E_1 的弹簧来模拟(弹性模量 $E = \sigma/\varepsilon$);第二部分是随时间而变化的高弹形变,用弹性模量为 E_2 的弹簧和粘性系数为 F_2 的粘壶并联起来模拟(粘性系数 $F = \sigma/\dot{\varepsilon}$, $\dot{\varepsilon}$ 为应变率);第三部分是随时间线性发展的粘性流动,用一个粘性系数为 F_1 的粘壶来模拟。高聚物的整体形变等于这三部分形变的总和,因此,模型的这三部分元件应该串联起来。

用这个四元件模型来描述线性高聚物的蠕变过程,则 $\sigma = \sigma_0 = \text{常数}$ 。于是,高聚物的整体应变与时间的关系为:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 = \frac{\sigma_0}{E_1} + \frac{\sigma_0}{E_2}(1 - e^{-\frac{E_2}{F_2}t}) + \frac{\sigma_0}{F_1}t \quad (1)$$

改写此式,得到积分形式的本构关系

$$J(t) = \frac{1}{E_1} + \frac{1}{E_2}(1 - e^{-\frac{E_2}{F_2}t}) + \frac{t}{F_1} \quad (2)$$

式中, $J = \varepsilon/\sigma_0$ 为蠕变柔量, F_2/E_2 为松弛时间,可以记作 τ 。

上述模型可以表示出高聚物粘弹性行为的主要特征,但它只能给出具有单一松弛时间的指数形式的响应。然而高聚物由于结构单元的多重性及其运动的复杂性,其力学松弛过程不止一个松弛时间,而是一个分布很宽的连续谱。为此需采用含有更多元件的模型,由许多弹簧-粘壶串联结构并联起来,或许多弹簧-粘壶并联结构串联起来,还要考虑粘弹性参数的温度效应,才能精确地描述高聚物的真实应力-应变关系。

3 PBX 的粘弹性模型与高聚物的粘弹性模型的比较

文献[3]从等效均相材料的角度,根据 Johnson 的蠕变实验数据,考虑材料的损伤提出了 PBX 聚合物基复合材料的一维粘弹性蠕变损伤模型,由此导出与(1)式相同的损伤前的材料应力-应变关系、与(2)式相同的损伤前的蠕变柔量表达式。

张双寅等^[7]在研究纤维增强聚合物基复合材料蠕变性能时提出,基体的蠕变是复合材料蠕变的主要根源,基体控制着材料变形。潘颖等^[8]指出 PBX 复合材料中粘结相的粘性掩盖了颗粒相的脆性。PBX 模拟材料拉伸破坏的韧窝断口及扫描电镜实时观察 PBX 模拟材料拉伸断裂面时看到的丝状组织,都表明

尽管 PBX 材料中聚合物含量很少,但其聚合物蠕变仍是 PBX 复合材料蠕变的主要根源。由此判断,纯聚合物的线性粘弹性理论可用于处理 PBX 这类颗粒高度填充聚合物基复合材料的蠕变行为。

4 用一维粘弹性蠕变损伤模型处理 Johnson 的蠕变实验数据

文献[3]引用损伤度概念,给出唯象描写 PBX 蠕变三个阶段的蠕变-损伤方程:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 \quad (3)$$

$$E_1\varepsilon_1 = \frac{1 - D_0}{1 - D} \sigma \quad (4)$$

$$E_2\varepsilon_2 + F_2\dot{\varepsilon}_2 = \frac{1 - D_0}{1 - D} \sigma \quad (5)$$

$$F_1\dot{\varepsilon}_3 = \frac{1 - D_0}{1 - D} \sigma \quad (6)$$

$$D = H(\varepsilon_c) \frac{\eta}{t_c} \frac{\varepsilon - \varepsilon_c}{1 - D} \quad (7)$$

式中, D 为损伤度, η 为损伤演化系数, t_c 与 ε_c 分别为特征时间与特征应变。

由于 PBX 中使用的高分子聚合物是多组分混合物,没有这种高聚物的现成力学性质数据,无法直接讨论基体对材料整体性质贡献的大小。文献[3]采取上述一维粘弹性蠕变损伤模型,用最小二乘法对 Johnson 的蠕变实验数据^[4,5]进行了拟合。这里引用文献[3]的拟合结果,就造型粉粒度、临界应变 ε_c 对 PBX 蠕变损伤的影响、损伤演化时间的计算公式及某些 PBX 材料参数的随机性进行一些讨论。

4.1 造型粉粒度的影响

在给定初始损伤度 D_0 、损伤起始时间 t_c 的条件下拟合得到的 PBX 材料 LX-14 (HMX/estane) 的蠕变损伤参数见表 1。 η_1 、 η_2 、 η_3 分别为同一样品在不同损伤开裂时间 t_{11} 、 t_{12} 、 t_{13} 下的损伤演化系数。粗、中、细样品的粒径分别为 2.07、1.38、0.80 mm。

给定 $D_0 = 0.01$ 、 t_c ; 从表 1 知,细颗粒的 $\Delta\eta$ 小, η 的分散较小;中、粗颗粒的 $\Delta\eta$ 大, η 的分散较大。可见粒度影响 η 的取值。

从粒度和损伤起始时间数据得到图 2。由图可见,造型粉颗粒度(r)小,损伤演化开始晚;造型粉颗粒度大,损伤演化开始得早。

表 1 不同粒径和成型方式的 LX-14 试样在 0.48 MPa, 49 °C 下的蠕变损伤参数

Table 1 Creep-damage parameters of the different granularity specimens at 49 °C with load of 0.48 MPa

样品	成型方式	$F_1/\text{MPa} \cdot \text{s}$	E_1/MPa	$F_2/\text{MPa} \cdot \text{s}$	E_2/MPa	D_0	t_c	t_{II}	t_{I2}	t_{I3}	η_1	η_2	η_3	$\Delta\eta$
粗 LX145	机械加工	1.3×10^9	999	4.7×10^4	234	0.01	400	629	700	858	2852	1874	984	1868
LX146	压制	4.8×10^9	711	6.1×10^4	250	0.01	564	862	950	1092	3306	2245	1413	1893
中 LX147	机械加工	8.9×10^9	1170	7.6×10^4	220	0.01	350	562	754	808	2702	1000	808	1844
LX148	压制	1.1×10^9	740	3.6×10^4	230	0.01	708	1048	1205	1384	3510	1970	1224	2286
细 LX149	机械加工	3.3×10^5	1720	2.5×10^4	920	0.01	815	1193	1230	1277	2204	1880	1553	651
LX1410	压制	5.0×10^5	790	6.1×10^4	920	0.01	1170	1684	1850	1930	2255	1395	1150	1105

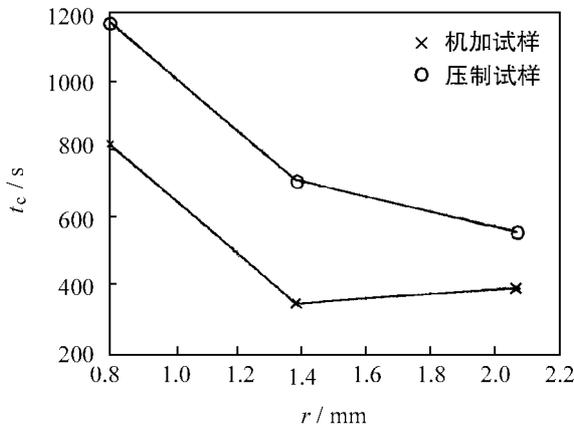


图 2 造型粉粒度对损伤起始时间的影响

Fig. 2 Effect of the granularity on the start time of damage

由表 1 还可见,不同粒度的机加试样的损伤演化时间 $\Delta t = t_i - t_c$ 发散较大;不同粒度的压制试样的演化时间发散较小。可能由于机加试样初始损伤的随机性较强,导致损伤演化时间 Δt 发散较大。

依据上述数据判断,损伤起始时间 t_c 、损伤演化系数 η 和损伤演化时间 Δt 明显受造型粉粒度影响,都是随机变量。显然,这种随机性与造型粉粒度、炸药晶粒的随机性紧密相关。另外,与造型粉粒度、炸药晶粒紧密相关的 PBX 材料的初始损伤度也是随机的。

4.2 有关临界参数 ϵ_c 、 t_c 、 σ_c 和长时拉伸强度 σ_L 的讨论

由积分形式的本构关系(2)式知

$$\frac{1}{E_2} e^{-\frac{E_2}{F_2} t_c} = \frac{1}{E_1} + \frac{1}{E_2} - \frac{\epsilon_c}{\sigma_0} + \frac{t_c}{F_1}$$

记 $\frac{1}{E_2} e^{-\frac{E_2}{F_2} t_c} = y_1(t_c, E_2, F_2)$, $\frac{1}{E_1} + \frac{1}{E_2} - \frac{\epsilon_c}{\sigma_0} + \frac{t_c}{F_1} =$

$y_2\left(\frac{t_c}{F_1}, \frac{\epsilon_c}{\sigma_0}, E_1, E_2\right)$, 则该本构关系便可改写作

$$y_1(t_c, E_2, F_2) = y_2\left(\frac{t_c}{F_1}, \frac{\epsilon_c}{\sigma_0}, E_1, E_2\right)$$

若给定材料的 ϵ_c 和粘弹性参数,则由此可解出 t_c 和 σ_0 的关系。4.1 节曾指出 t_c 有依赖于造型粉粒度和炸药晶粒的随机性,所以我们在此假设 ϵ_c 也有赖于造型粉粒度和炸药晶粒的随机性。

在 $y - t_c$ 平面上(图 3),积分形式的本构关系是两组曲线。第一组随 t_c 呈指数衰减,第二组是一族以 ϵ_c/σ_0 为参数的斜直线。指数曲线与斜直线的交点对应着 t_c 的解。当给定 ϵ_c 时,不论 σ_0 多么小, t_c 总有解。 σ_0 的最大值为 $E_1 \epsilon_c = \sigma_c$ (称 σ_c 为临界损伤应力,它也应是随机量),此时 $t_c \rightarrow 0$ 。

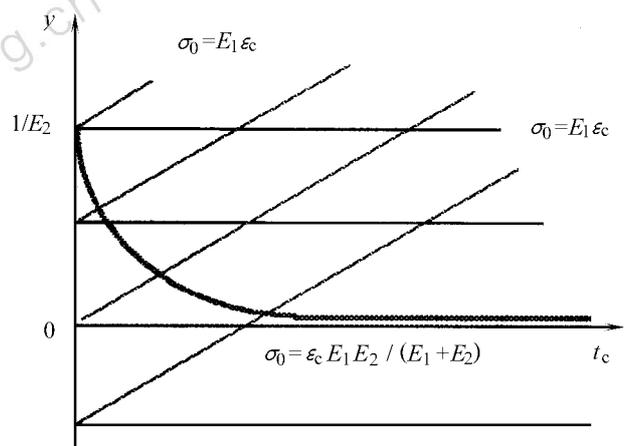


图 3 反映积分形式本构关系的曲线

Fig. 3 Curves corresponding to constitutive relation in its integral form

当 $F_1 \rightarrow \infty$ 时,第二组线与 t_c 无关,退化为一族以 ε_c/σ_0 为参数的水平线。当给定 ε_c 时,如果 σ_0 够小,

$$\text{使 } \frac{\varepsilon_c}{\sigma_0} > \frac{1}{E_1} + \frac{1}{E_2} \quad (8)$$

则 $y_2\left(\frac{t_c}{F_1}, \frac{\varepsilon_c}{\sigma_0}, E_1, E_2\right) < 0, t_c$ 无解。若

$$\frac{\varepsilon_c}{\sigma_0} = \frac{1}{E_1} + \frac{1}{E_2} \quad (9)$$

则 $y_2\left(\frac{t_c}{F_1}, \frac{\varepsilon_c}{\sigma_0}, E_1, E_2\right) \rightarrow 0, t_c \rightarrow \infty$, 即 $F_1 \rightarrow \infty$ 时的三参数粘弹性体的本构关系存在极限情况。

满足(9)式时,材料需很长时间才发生蠕变损伤。

称 $\varepsilon_c \frac{E_1 E_2}{E_1 + E_2}$ 或 $\frac{E_2}{E_1 + E_2} \sigma_c$ 为三参数粘弹性体的长时拉伸强度 σ_L , 它也应当是随机量。当 $F_1 < \infty$ 时,材料为四参数粘弹性体,其本构关系不存在极限情况,长时拉伸强度 σ_L 趋于零。因此,改善 PBX 材料的粘性,使其 $F_1 \rightarrow \infty$, 且满足 $\frac{\varepsilon_c}{\sigma_0} \leq \frac{1}{E_1} + \frac{1}{E_2}$ 时,材料不会发生损伤破坏。这对防止 PBX 材料发生蠕变损伤破坏十分有意义。

从无量纲载荷 $\bar{\sigma}_0 = \sigma_0/\sigma_c$ 与损伤起始时间 t_c 、损伤开裂时间 t_f 的关系(图 4、图 5)来看, σ_0 接近 σ_c, t_c 和 t_f 趋近于 0, 曲线缓慢变化。因此又称 σ_c 为瞬时拉伸强度。 σ_0 逐渐减小, t_c, t_f 都逐渐增大。 σ_0 接近极限状态时, t_c, t_f 急剧增长, 即降低外加恒定表观载荷 σ_0 , 材料达到 ε_c 的时间及损伤破坏时间会显著延长。成形方式不同对此规律无影响。

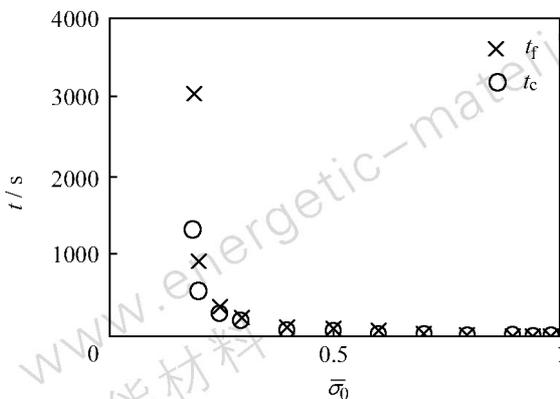


图 4 无量纲载荷 $\bar{\sigma}_0$ 对损伤起始时间 t_c 、损伤开裂时间 t_f 的影响 (F_1 无界)

Fig. 4 Effect of the dimensionless load $\bar{\sigma}_0$ on the time of damage development (F_1 is unbounded)

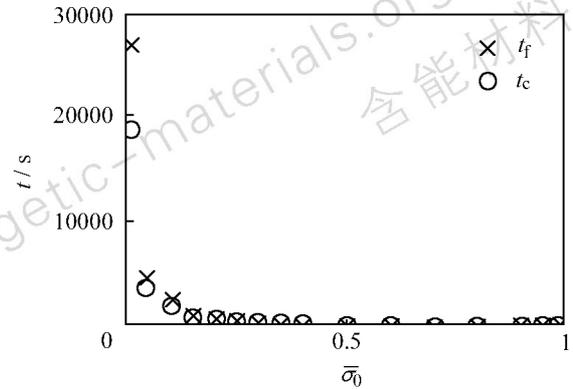


图 5 无量纲载荷 $\bar{\sigma}_0$ 对损伤起始时间 t_c 、损伤开裂时间 t_f 的影响 (F_1 有界)

Fig. 5 Effect of the dimensionless load $\bar{\sigma}_0$ on the time of damage development (F_1 is bounded)

4.3 关于损伤起始时间 t_0 和损伤开裂时间 t_f 的关系的讨论

从图 4、图 5 还可以看到,调整载荷 σ_0 时,损伤起始时间 t_c 和损伤开裂时间 t_f 像是按照某种比例关系同步改变。本节尝试讨论损伤起始时间 t_c 和损伤破坏时间 t_f 的关系。

积分基本方程组(3)~(7),得到近似关系式

$$\frac{t_f - t_c}{t_c(1 - D_0)} \approx f(\eta)$$

由表 1 提供的不同粒度、不同初始损伤度、不同制样方法的数据通过拟合可以得到 $\frac{1}{1 - D_0} \frac{\Delta t}{t_c}$ 与 $\eta, \eta^{0.64} \frac{t_f - t_c}{t_c(1 - D_0)}$ 与 η 的关系。前者反映了无量纲损伤演化时间 $\Delta t/t_c$ 与参数 η 间存在很有规律的联系,还表明三参数模型和四参数模型的 $\Delta t/t_c$ 随 η 的改变有系统的差异。后者表明 $\eta^{0.64} \frac{t_f - t_c}{t_c(1 - D_0)}$ 与 η 无明显关系。从实验拟合点,可以得到无量纲开裂时间 \bar{t}_f 的计算公式:

$$\bar{t}_f = 1 + C\eta^{-\alpha}(1 - D_0) \quad (10)$$

式中,经验指数 $\alpha \approx 0.64$; 当材料服从三参数模型, $C = 90 \sim 100$; 当材料服从四参数模型, $C = 60 \sim 65$ 。拟合关系表明,模型类型、参数 η 和初始损伤度 D_0 对无量纲开裂时间 \bar{t}_f 影响显著。

(10)式表明, t_c 和 t_f 之间确实存在一定比例关系。按照 4.2 节的讨论,给定载荷 σ_0 和材料性质参数 ε_c ,求得 t_c ,即可用经验公式(10)计算给定损伤演化系

数 η 和初始损伤度 D_0 时的损伤开裂时间 t_f , 即材料的寿命。前文曾指出 t_c 、 η 和 D_0 都是随机变量, 所以从 (10) 式推算的材料寿命也是随机的。

5 结 论

(1) 对于颗粒高度填充聚合物基复合材料, 颗粒相坚硬时, 尽管聚合物含量很少, 但其基体的蠕变仍然是复合材料蠕变的主要根源。纯聚合物的线性粘弹性理论可用于处理 PBX 这类颗粒高度填充聚合物基复合材料的蠕变行为。

(2) PBX 的材料参数存在某种随机性, 使得对 PBX 蠕变损伤的评估复杂化。炸药晶粒和造型粉粒度的随机性, 对初始损伤度 D_0 、临界参数 ε_c 、 t_c 、长时拉伸强度 σ_L 、瞬时拉伸强度 σ_c 、损伤演化系数 η 及损伤开裂时间 t_f 等的随机性有直接影响。

(3) 满足三参数模型的 PBX 材料, 其长时拉伸强度 $\sigma_L = \frac{E_2}{E_1 + E_2} \sigma_c$; 满足四参数模型的 PBX 材料, 其长时拉伸强度 σ_L 为零。要寻找有较高的长时拉伸强度的 PBX 材料, 即应设法制造满足三参数模型的 PBX 材料。

(4) 对于一组造型粉粒度不同的塑料粘结炸药

LX-14, 无量纲开裂时间 $\bar{t}_f = 1 + C\eta^{-\alpha}(1 - D_0)$ 。式中经验指数 $\alpha = 0.64$; 当材料服从三参数模型, $C = 90 \sim 100$; 当材料服从四参数模型, $C = 60 \sim 65$ 。该式表明, 模型类型、损伤演化系数 η 和初始损伤度 D_0 对 \bar{t}_f 影响显著。希望此式可用于估计 PBX 材料寿命。

参考文献:

- [1] Ferry J D. Viscoelastic properties of polymers [M]. 2nd Ed., John Wiley, New York, 1970.
- [2] Wald J M. Mechanical properties of solid polymers [M]. Wiley-Interscience, London, 1970.
- [3] 潘颖, 丁雁生, 蔡瑞娇. PBX 聚合物基复合材料蠕变损伤一维模型 [J]. 兵工学报, 2000(2): 123 - 127.
- [4] Johnson H D. MHSMP - 75 - 40D, 1975.
- [5] Johnson H D. MHSMP - 79 - 26, 1979.
- [6] 何曼军, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理 [M]. 复旦大学出版社, 1990.
- [7] 张双寅. 聚合物基复合材料蠕变及其与疲劳断裂的关系 [J]. 复合材料学报, 1987, 4(2): 1 - 9.
- [8] 潘颖, 丁雁生, 蔡瑞娇, 等. 刚性粒子填充高聚物粘弹性细观损伤显微观察 [J]. 北京理工大学学报, 2000, 1: 125 - 128.

The Creep-damage Constitutive Relation of PBX

DING Yan-sheng¹, PAN Ying², CAI Rui-jiao², YU Xiang-dong³, YANG Yu-ming³

(1. Institute of Mechanics, CAS, Beijing 100080, China;

2. Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

3. Southwest Institute of Structural Mechanics, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: A creep mechanism of PBX which is a polymer matrix composite filled by large number of solid particle is studied from the theory of deformation and sliding of molecular chain of the polymer in this paper. It is shown that the creep property of the polymer is the main factor influencing on the creep-damage properties of the composite though polymer content is so little in amount. The creep experimental results of Johnson are analyzed further by one-dimensional viscoelasticity-damage model about creep. The influence of the granularity on the creep-damage of PBX material and a certain probability of the creep-damage of PBX material are discussed initially.

Key words: polymer matrix composite; PBX; viscoelasticity; creep-damage