

文章编号: 1006-9941(2018)02-0150-06

## 高温及机械应力对 PBX 力学行为的影响规律及机理分析

唐明峰, 温茂萍, 涂晓珍, 蓝林钢, 代晓淦

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999)

**摘要:** 为了获得高温和机械应力对高聚物粘接炸药(PBX)力学行为的影响规律,基于材料试验机的结果获得了以 HMX 为基的 PBX-1 及以 TATB 为基的 PBX-2 在不同高温和机械应力作用下的力学响应规律,用动态热机械分析仪(DMA)和扫描电子显微镜(SEM)分析了它们的力学性能的变化机理。结果表明,在 25~90 °C 高温-力耦合加载下,两种 PBX 的拉伸、压缩强度随温度升高而降低,但破坏应变在一些温度点产生突变,PBX-1 的应变突变温度点约为 65 °C,PBX-2 分别约为 35、55 °C 和 75 °C; PBX-1 的高温-力顺序加载响应规律包含两个温度段,25~150 °C 为第一阶段,该范围的高温作用下材料压缩强度和破坏应变几乎不会变化,150~200 °C 为第二阶段,破坏应变随温度升高而增大,压缩强度先减小后增大,在 180 °C 最低。高温-力耦合作用下,粘结剂相态变化和粘弹特性改变是影响 PBX 高温软化和力学性能劣化的主要原因,其软化-流动-粘流化将引起 PBX 的变形行为特别是拉伸及压缩破坏应变的突变,同时导致 PBX 破坏模式由脆断向脱粘失效转变,PBX 的突变温度与粘结剂的物态转变温度相对应。对于高温-力顺序加载,粘结剂弹性回复和炸药晶体无损伤是 PBX-1 在 25~150 °C 力学性能不变的主要原因,炸药晶体在 180 °C 附近会发生高温破碎,导致 PBX-1 的压缩强度在 180 °C 附近达到最低值。

**关键词:** 高聚物粘接炸药(PBX); 机械应力; 力学行为

**中图分类号:** TJ55; O34

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.02.007

### 1 引言

高聚物粘结炸药(PBX)是由高能单质炸药及高聚物粘结剂等按一定比例组成的混合炸药,在军用炸药中占有重要的地位。作为武器系统的重要组成部分,PBX 必须在较为宽泛的温度、机械力作用下保持良好的环境适应性<sup>[1]</sup>,其中高温作用是容易导致 PBX 力学性能、安全性能下降的因素之一<sup>[2-4]</sup>,也是炸药配方鉴定过程中需要考虑的重要因素。

韦兴文等<sup>[5]</sup>对某 TATB 基 PBX 经高温作用后的力学性能变化进行了研究,发现即使经过 75 °C、时间大于 1 年的高温作用,TATB 晶体与粘合剂仍具有良好的粘合界面,PBX 的拉伸、压缩性能也没有明显变化,仅仅是密度有所降低。而温茂萍等<sup>[6]</sup>对某 HMX 基 PBX 的研究表明,该 PBX 经过高温作用后,呈现出

压缩性能降低而拉伸性能增强的反向变化现象,并认为是高温作用后,晶体与粘结剂界面作用增强所导致。国外对 PBX9501、EDC37 及 PBXN-109 等炸药均进行了较系统的高温力学性能研究<sup>[7-8]</sup>,获得了相关材料在 20~60 °C 的大量静、动态力学性能数据及与温度载荷之间的线性关系,并指出粘结剂的松弛特性在其中的关键作用,为炸药的高温劣化和温-时等效性研究提供了支撑。美国 Los Alamos 实验室的 Philip 等<sup>[9]</sup>还研究了 PBX-9501 在更高温下的压缩力学性能,发现在 23~180 °C,PBX-9501 的压缩强度随温度升高而降低,但当温度继续升高至 190 °C 时,压缩强度却突然增大,其原因被初步归结于 HMX 的相变和晶粒细化。上述研究成果表明,高温作用可能引起 PBX 力学性能的劣化,但由于配方的分散性,得到的影响规律并不是很明确,同时由于加载过程往往伴随着机械作用,对多种耦合作用下 PBX 劣化机理的认识也不够深入。例如对于不同体系的 PBX,或者是不同的加载历史(高温-力顺序加载或高温-力耦合加载),高温对 PBX 的影响规律及作用机制并不是完全一致的<sup>[6,9-10]</sup>。为了进一步认识高温和机械应力对 PBX 力学行为的影响,本实验对以 HMX 为基和以 TATB 为基的两种 PBX 开展了高温力学性能研究,获得了两种 PBX 在不同温度下

**收稿日期:** 2017-01-05; **修回日期:** 2017-10-19

**基金项目:** 国防基础科研项目资助(B1520132004),中物院发展基金资助(2013A0203006),NSAF 联合基金资助(U1330202)

**作者简介:** 唐明峰(1988-),男,研究实习员,主要从事含能材料力学性能研究。e-mail: tangmingfeng@caep.cn

**通信联系人:** 蓝林钢(1972-),男,助理研究员,从事炸药力学性能、库存性能研究。e-mail: llg20@sina.com

的应力-应变响应,并结合扫描电子显微镜 (SEM) 及动态力学分析仪 (DMA) 的观测结果,总结归纳了 PBX 力学性能的高温劣化机理。

## 2 实验部分

### 2.1 试样制备

PBX-1 以 HMX 为基,粘结剂为 F2311, PBX-2 以 TATB 为基,粘结剂为 F2314,所有试样均通过机械加工制备而成。拉伸试样为标准的哑铃型,静态压缩试样为  $\Phi 20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$  的圆柱,出于安全考虑  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  以上的高温压缩试验采用  $\Phi 5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$  的小圆柱。对所有样品进行无损探伤和密度测试后,选取其中没有显著缺陷且密度差异小于  $0.003 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  的作为待测试样。

### 2.2 实验装置

静态拉伸、压缩试验在配备高温试验箱的 INSTRON 5969 万能材料试验机上进行,通过载荷传感器、应变引伸计以及位移传感器分别记录试样的压力、应变以及横梁位移,动态力学分析仪采用 TA 公司的 DMA Q800,扫描电镜采用 HITACHI 公司的 TM-100。

### 2.3 实验内容

试验共包括 3 项:以 HMX 为基的 PBX-1 静态拉伸、压缩试验,温度范围  $25 \sim 75 \text{ }^\circ\text{C}$ ,温度间隔  $10 \text{ }^\circ\text{C}$ ,采取高温-力耦合加载的方式,测试强度及破坏应变;以 TATB 为基的 PBX-2 静态拉伸、压缩试验,其中拉伸试验温度范围  $20 \sim 90 \text{ }^\circ\text{C}$ ,压缩试验温度范围  $20 \sim 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ,温度间隔均为  $5 \text{ }^\circ\text{C}$ ,采取高温-力耦合加载的方式,测试强度及破坏应变;以及 PBX-1 的极高温静态压缩试验,试验温度包括  $25, 50, 100, 150, 180, 200 \text{ }^\circ\text{C}$ ,采取高温-力顺序加载的方式,即先对试样进行高温作用,冷却至室温后再进行静态压缩,试验测试最大载荷及最大加载位移量。以上试验加载速度均取  $0.5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ ,典型试验结果如图 1 所示, test-1~test-5 代表  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  的 5 次试验,可见本实验具有较好的重复性。

## 3 结果与讨论

### 3.1 高温-力耦合加载下 PBX 的力学性能

PBX-1 在  $20 \sim 75 \text{ }^\circ\text{C}$  的力学性能测试结果如图 2 所示。图 2a 为拉伸试验结果,从图 2a 中可以看出, PBX-1 的拉伸强度随试验温度的升高而降低,而拉伸破坏应变先是随温度的升高而增加,在  $65 \text{ }^\circ\text{C}$  左右达到最大,该处峰值约为  $0.14\%$ ,此后温度继续增加时,

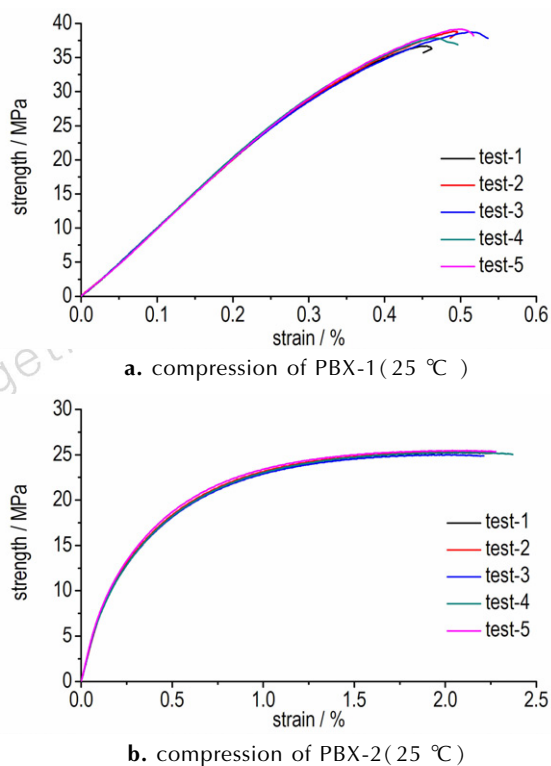


图 1 PBX-1 和 PBX-2 的典型压缩试验结果

Fig.1 Typical compression test results of PBX-1 and PBX-2

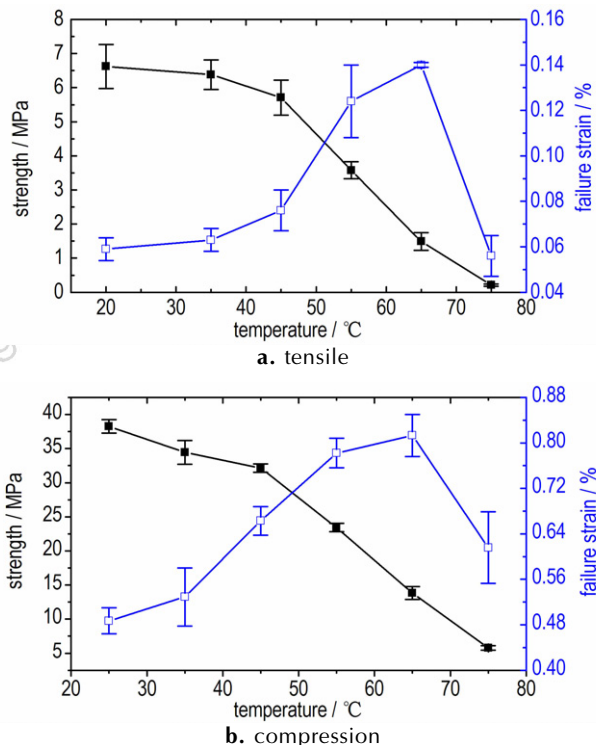


图 2 PBX-1 的拉伸强度和拉伸破坏应变与温度和压缩强度和压缩破坏应变与温度的关系

Fig.2 Relationship of tensile strength and tensile failure strain vs. temperature and compression strength and compression failure strain vs. temperature for PBX-1

破坏应变反而下降, 75 °C 的破坏应变值为 0.056%。PBX-1 压缩试验结果如图 2b, 从图 2b 可见 PBX-1 压缩力学性能随温度的变化规律与拉伸试验一致, 当试验温度从 25 °C 升高到 75 °C 时, PBX-1 的压缩强度随之降低, 而压缩破坏应变则是先增加后降低, 在 65 °C 处达到峰值 0.813%。

图 3 为 PBX-2 在高温力-热耦合加载作用下的力学性能测试结果。从图 3 中可以看出, PBX-2 在高温-力耦合作用下的力学规律比 PBX-1 更为复杂。图 3a 为高温拉伸试验结果, 由图 3a 可见, PBX-2 的拉伸强度随试验温度的升高而降低, 但在 75~80 °C 处有一小段增强的过程; 其拉伸破坏应变随温度的变化规律比较复杂, 35 °C 之前随温度升高而增加, 35~55 °C 随温度的升高而降低, 55~70 °C 又随温度升高呈增加的趋势, 当温度升至 75 °C 时, PBX-2 的破坏应变突然降到最低点, 其值仅为 0.087%, 此后破坏应变随温度升高而继续增大。图 3b 是 PBX-2 高温压缩试验的结果, 其规律与拉伸试验基本一致, 20~70 °C, 压缩强度随温度增加单调降低; 压缩破坏应变先是随温度升高而增加 (20~35 °C), 在 35~55 °C 又随温度升高而下

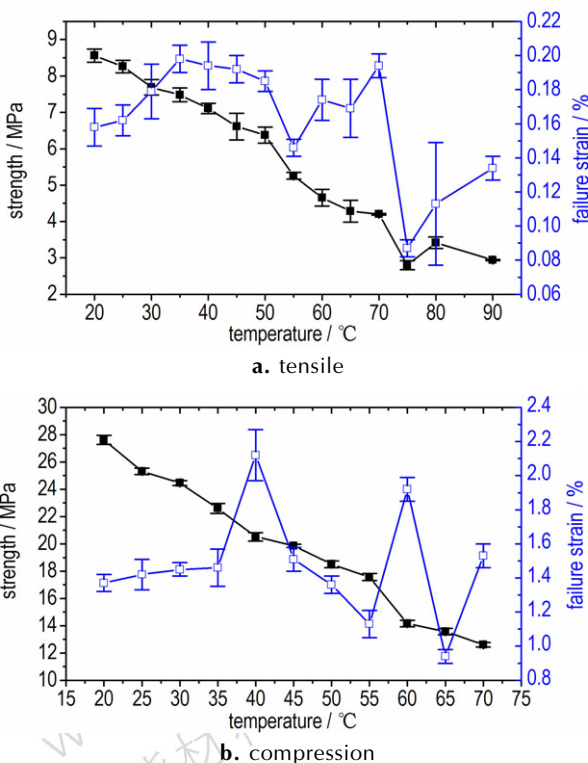


图 3 PBX-2 的拉伸强度和拉伸破坏应变与温度和压缩强度和压缩破坏应变与温度的关系

**Fig.3** Relationship of tensile strength and tensile failure strain vs. temperature and compression strength and compression failure strain vs. temperature for PBX-2

降, 而 55~75 °C 破坏应变值变化较为复杂, 呈现波动趋势, 这可能与拉伸、压缩两种载荷作用下 PBX 的破坏模式不同有关。由此可见, 在高温力-热耦合作用下, PBX-2 的力学性能变化规律存在 35, 55, 75 °C 三个特征温度点, 并对应着 20~35 °C、35~55 °C、55~75 °C 三个特征区间, PBX-2 的力学性能在特征温度点处发生规律性突变。

### 3.2 高温-力顺序加载下 PBX 的力学性能

为了深入认识高温作用对 PBX 力学性能的影响, 进一步开展了高温-力顺序加载试验, 并取 25 °C 点的数据作为室温对比。图 4 是 PBX-1 经高温作用后的准静态压缩试验结果。与高温-力耦合加载不同的是, 高温-力顺序加载条件下 PBX-1 的力学响应的变化规律包括两个特征温度段: 25~150 °C 为第一个温度段, 150~200 °C 为第二个温度段。在第一温度段内, PBX-1 经高温作用前后的力学性能基本没有变化, 并非如图 2b 所示的强度随温度升高而降低, 破坏应变随温度升高先增加后降低, 其压缩强度和变形量始终保持 36.87 MPa 和 1.64%, 压缩强度与图 2b 中 25 °C 时的强度一致, 表明 25~150 °C 范围内单一的高温作用对 PBX-1 力学性能的影响是可恢复的, 这与文献 [5] 的结论一致。而在第二温度段内, 高温作用对 PBX-1 的力学性能产生了较大影响, 随着温度升高, 材料的变形近似线性增加, 从 150 °C 的 1.63% 增加到 200 °C 时的 5.22%, 强度则呈现了先下降后上升的趋势, 150 °C 为 35.46 MPa, 180 °C 下降到了 12.14 MPa, 200 °C 时又增加到 20.81 MPa。对比两个阶段, 可发现 25~150 °C 范围内的温度作用对 PBX-1 力学性能的影响是可逆的, 而高于 150 °C 的温度对 PBX-1 力学性能造成的影响是不可逆的, 即材料产生了损伤。

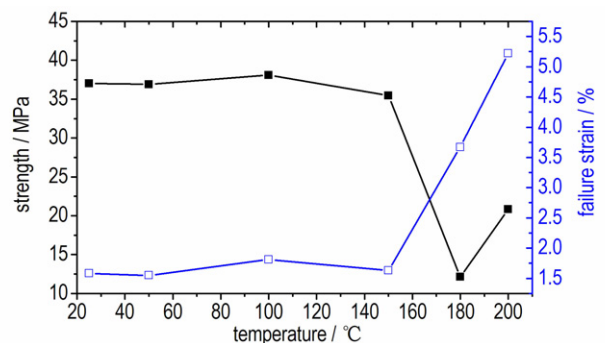


图 4 高温处理 PBX-1 的压缩强度和压缩破坏应变与温度的关系

**Fig.4** Relationship of compression strength and compression failure strain vs. temperature of PBX-1 with high temperature treatments



### 3.3 高温对 PBX 力学性能影响机理分析

#### 3.3.1 高温对粘结剂的影响

图 2、图 3 的结果表明,两种 PBX 在温度升高的条件下均有不同程度的软化现象。PBX 的主要成分为高能炸药晶体和粘结剂,由于炸药晶体在本试验温度下是比较稳定的<sup>[11]</sup>,初步分析上述软化现象主要是由粘结剂性能变化所引起。为此,对 PBX 用两种粘结剂 F2311 和 F2314 开展了动态机械热分析,结果如图 5 所示。图 5a 表明粘结剂 F2311 的储能模量在 20~80 °C 下降明显,其中 20~60 °C 为明显的软化段,粘结剂开始软化但仍有一定的约束力,这对应了图 2 中 PBX-1 强度的下降及破坏应变的增加;而 60 °C 之后粘结剂接近于粘流态,此时粘结剂对炸药晶体的粘接力和约束几乎已经消失,这就解释了图 2 中 65 °C 之后的破坏应变突然剧烈下降的原因。

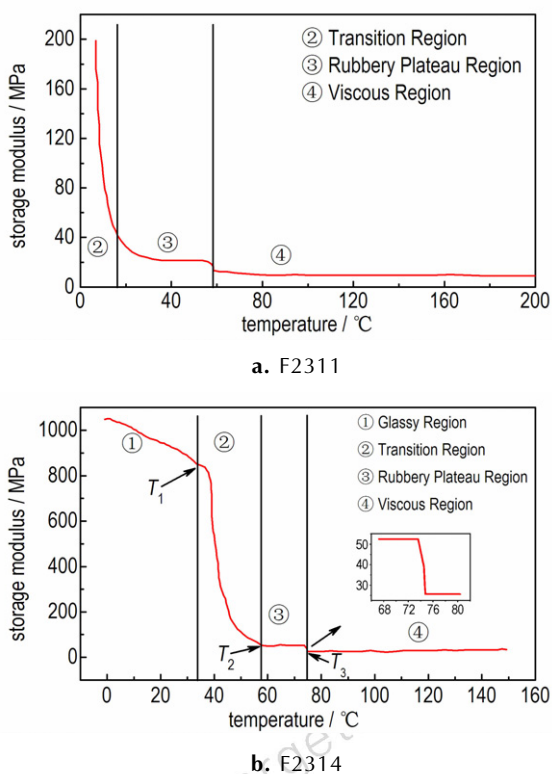


图 5 F2311 和 F2314 的 DMA 结果  
Fig.5 DMA results of F2311 and F2314

与图 5a 不同,图 5b 曲线上有三个明显的拐点,对应于图 3 中应变破坏的三个阶段。第一个拐点温度  $T_1$  位于 35~40 °C,当试验温度小于  $T_1$  时,粘结剂处于完全玻璃态,随温度升高缓慢软化,这印证了 35 °C 之前 PBX-2 的破坏应变随温度升高而增大;第二个拐点

温度  $T_2$  位于 55~60 °C,当试验温度从  $T_1$  继续升高但低于  $T_2$  时,粘结剂处于从玻璃态与橡胶态之间的转化区,强度降低,对炸药晶体的粘接能力变弱,因此温度升高时 PBX-2 的破坏应变减小;第三个拐点温度  $T_3$  位于 70~75 °C,当温度高于 75 °C 以后,粘结剂 F2314 从橡胶态向粘流态转变,基本失去了对炸药晶体的粘接作用,这表现在图 3a 中 75 °C 处的拉伸破坏应变比 70 °C 突然下降了超过一半。

值得指出的是,氟橡胶 F2311、F2314 具有橡胶特性,在力热耦合加载温度不是特别高的情况下,单纯由温度造成的软化应是可以恢复的,上述现象的出现是由于同时受到机械力加载的作用,以致粘结剂来不及恢复和固化。如果采用高温-力顺序加载的方式,即图 4,可见在温度小于 150 °C 的情况下(由下文分析该温度可能会更高),PBX 经高温作用后恢复至室温时,两条曲线在 150 °C 之前基本保持水平,说明粘结剂的性能与高温作用前相比基本保持不变。

#### 3.3.2 高温对炸药晶体形貌的影响

前文初步分析当温度高于 150 °C 之后,PBX-1 中的 HMX 晶体可能会发生某种变化,为此,观察了不同高温处理后 HMX 的晶体形貌,结果如图 6 所示。

由图 6 可以看出,经过 30 °C 作用后 HMX 晶体的形貌保持完整,没有出现损伤;150 °C 高温作用后该 HMX 晶体的表面形貌和微结构也基本没有变化;而当温度升高至 180 °C 时,HMX 晶体出现了较普遍的开裂现象,甚至有晶体已经完全破碎。分析认为,这是由于此时 HMX 晶体已经丧失了部分承载能力,导致 PBX 整体承载能力下降,所以 PBX-1 在 180 °C 处的强度突然下降(图 4)。

#### 3.3.3 高温对炸药晶体-粘结剂界面的影响

对于本实验所采用的高温-力耦合加载方式,当温度引起粘结剂软化时,机械力的作用将不可避免地同时导致炸药晶体-粘结剂粘结情况的改变。为此,对 PBX-1 在高温-力耦合加载后的试样进行了收集,并对断面形貌进行了扫描电镜分析,结果如图 7 所示。由图 7 可以看出,35 °C 时的炸药晶体与粘结剂结合紧密(图 7a),断口比较平整,局部纹理具有方向性,脆断的特征明显,表明主要为粘结剂的直接断裂和撕裂,同时伴随着少量破碎晶体被拉出;55 °C 的断面形貌较为复杂(图 7b),既有脆断的特征,也有粘结剂的撕裂,同时有大颗粒炸药的拉出现象;而 65 °C 时由于粘结剂流动性变强,因此炸药颗粒从粘结剂拉出现象变得更为明显(图 7c),粘结剂分布更为零散和松散,表明在

高温作用过程中粘结剂对炸药晶体的粘接力已经十分微弱。上述界面特征的改变与宏观试验结果的变化规

律一致,并从另一个侧面佐证了前文对温度升高过程中粘结剂的软化、流动行为的解释。

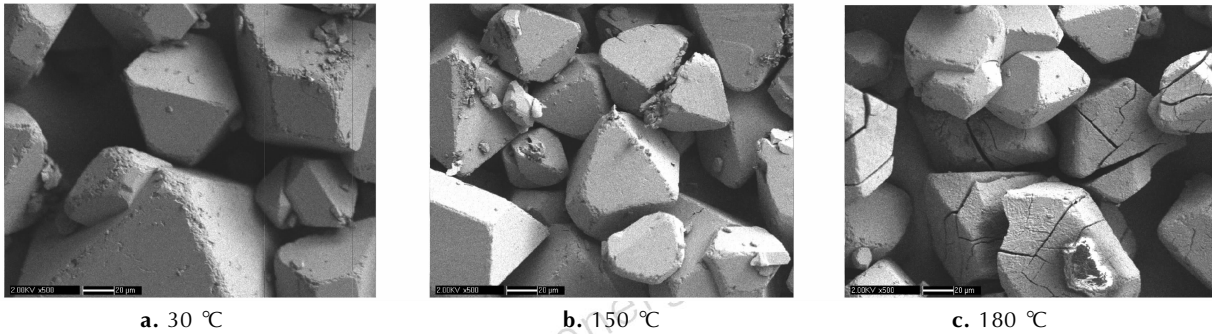


图6 不同高温处理后 HMX 炸药晶体的 SEM 图像

Fig.6 SEM images of explosive crystal in PBX-1 after high temperature treatments

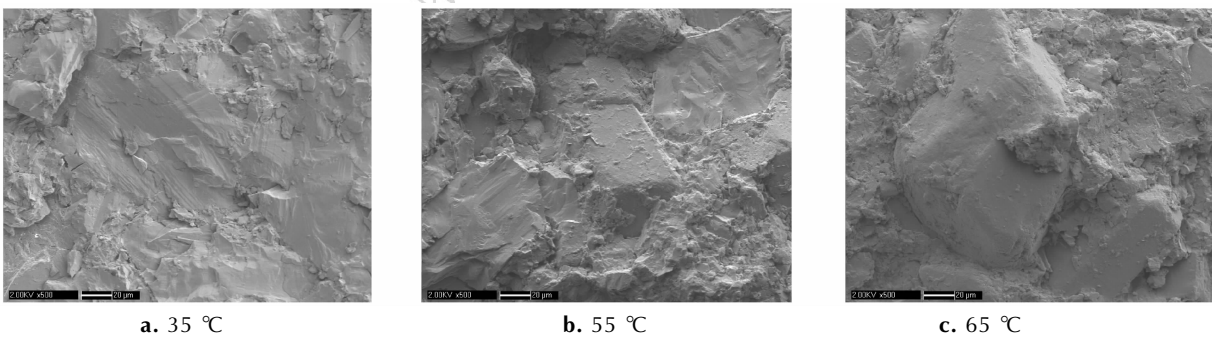


图7 PBX-1 在不同温度下的拉伸断面 SEM 图像

Fig.7 SEM images of tensile section of PBX-1 at different temperatures

## 4 结 论

(1) PBX-1 和 PBX-2 在 25~90 °C 高温-力耦合加载下,拉伸、压缩强度均随温度升高而单调降低,但拉伸、压缩破坏应变非单调变化,PBX-1 在 65 °C 附近产生应变突变,PBX-2 在 35,55,75 °C 附近产生应变突变。

(2) PBX-1 在 25~200 °C 高温-力顺序加载下的响应可分为两个温度阶段,25~150 °C 范围的高温加载后材料压缩强度和破坏应变几乎不会变化,150~200 °C 高温加载后 PBX-1 的破坏应变随温度升高而增大,但压缩强度先减小后增大,在 180 °C 达到最低值。

(3) 25~90 °C 高温-力耦合加载下 PBX 力学性能的劣化原因主要为粘结剂的高温软化,粘结剂的相态和粘弹性变化会引起 PBX 拉伸、压缩破坏应变的突变,其玻璃态、转变区、橡胶态、粘流态的转变温度与 PBX 的应变突变温度一一对应,同时粘结剂高温软化将导致 PBX 的破坏模式由脆断向脱粘失效转变。

(4) PBX-1 经历高温-力顺序加载时,若温度低于

150 °C, HMX 晶体和 F2311 粘结剂的变形是可恢复的,若温度高于 180 °C, HMX 晶体将发生高温破碎,从而导致 PBX 的力学性能突变。

### 参考文献:

- [1] Thompson D G, Deluca R, Brown G W. Time-temperature analysis, tension and compression in PBXs[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2012, 30(4): 299-323.
- [2] 涂小珍, 张波, 韦兴文, 等. TATB 基高聚物粘结炸药高温力学性能[J]. *含能材料*, 2013, 21(3): 306-309.  
TU Xiao-zhen, ZHANG Bo, WEI Xing-wen, et al. Mechanical properties of TATB based PBX at high temperature[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(3): 306-309.
- [3] Li Junling, Lu Fangyun, Qin Jingui, et al. Effects of temperature and strain rate on the dynamic responses of three polymer-bonded explosives[J]. *The Journal of Strain Analysis for Engineering Design*, 2011, 47(2): 104-112.
- [4] DAI Xiao-gan, WEN Yu-shi, WEN Mao-ping, et al. Projectile impact ignition and reaction violent mechanism for HMX-based polymer bonded explosives at high temperature[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2017, 42(7): 1-11.
- [5] 韦兴文, 李敬明, 涂小珍, 等. 热老化对 TATB 基高聚物粘结炸药力学性能的影响[J]. *含能材料*, 2010, 18(2): 157-161.  
WEI Xing-wen, LI Jing-ming, TU Xiao-zhen, et al. Effects of ther-

- mal aging on mechanical properties of PBX based on TATB [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(2): 157-161.
- [6] 温茂萍, 周红萍, 徐涛, 等. 高温老化后 HMX 基 PBX 的压缩与拉伸性能反向变化研究 [J]. 含能材料, 2011, 19(4): 420-424.  
WEN Mao-ping, ZHOU Hong-ping, XU Tao, et al. Reverse change of compressive and tensile properties of PBX based on HMX aged at high temperature [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(4): 420-424.
- [7] Williamson D M, Siviour C R, Proud W G, et al. Temperature-time response of a polymer bonded explosive in compression (EDC 37) [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2008, 41(8): 085404.
- [8] Thompson D G, Deluca R, Wright W J. Time-temperature superposition applied to PBX mechanical properties [C] // AIP Conference Proceedings, 2012, 1426: 657-660
- [9] Philip J R, Gray R P, Peter M D. The high temperature stress/strain and stress relation response of unconfined PBX 9501 between 21 and 210 °C [C] // Proceedings of the 14th International Detonation Symposium, 2010.
- [10] 上官佩珺, 蓝林钢, 李敬明. 高温条件下两种 PBX 的压缩性能研究 [C] // 中国·云南, 第十一届全国爆轰学术会议论文集, 2016: 179-185.
- [11] Mader C L, Gibbs T R, Morris C E, et al. LASL explosive property data [M], University of California Press, 1980.

## Influence and Mechanism of High Temperature and Mechanical Stress on the Mechanical Behaviors of PBXs

TANG Ming-feng, WEN Mao-ping, TU Xiao-zhen, LAN Lin-gang, DAI Xiao-gan

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621999, China)

**Abstract:** To obtain the influence of high temperature and mechanical stress on the mechanical behaviors of polymer bonded explosive (PBX), the response of HMX-based PBX-1 and TATB-based PBX-2 under the action of different high temperature and mechanical stress were obtained based on the results of material testing machine, and their change mechanism of mechanical properties are analyzed by dynamic mechanical analyzer (DMA) and scanning electron microscopy (SEM). Results show that the tensile strength and compressive strength of the two PBXs decrease with temperature increasing under coupled high temperature-mechanical stress loading at 25-90 °C, but the failure strain undergoes saltation at some temperature point, which is about 65 °C for PBX-1 and 35 °C, about 55 °C and 75 °C for PBX-2. The response rule of PBX-1 subjected to sequence high temperature-mechanical stress loading contains two temperature ranges, 25-150 °C for the first stage, the compressive strength and failure strain of materials under the action of the high temperature in the range almost do not change, 150-200 °C for second stage, the failure strain increases with the increase of temperature, the compressive strength first decreases and then increases, which is lowest at 180 °C. Under coupled high temperature-mechanical stress action, the phase change of binder and its change of viscoelastic characteristics is the main reason affecting the high temperature softening and deterioration of mechanical properties of PBX. The deformation behaviors of PBX, especially its saltation of tensile failure strain and compressive failure strain are caused by softening-flow-viscous flow. At the same time, the failure mode of PBX changes from brittle fracture to debonding failure and the saltation temperature of PBX corresponds to the transition temperature of the state of matter for binder. For sequence high temperature-mechanical stress loading, the elastic recovery of binder and explosive crystal without damage is the main reason for no change of the mechanical properties of PBX-1 at 25-150 °C. The crushing of explosive crystals occurs at high temperature around 180 °C, leading to the compressive strength of PBX-1 reaches the minimum at around 180 °C.

**Key words:** polymer bonded explosive (PBX); mechanical stress; mechanical behavior

**CLC number:** TJ55; O34

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.02.007