

文章编号: 1006-9941(2005)03-0150-05

TATB 基高聚物粘结炸药的蠕变特性研究

李 明, 温茂萍, 何 强, 庞海燕, 敬世明

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 研究了一种含 TATB 的高聚物粘结炸药(PBX)的蠕变性能及其蠕变柔量函数形式。不同温度下的压缩破坏实验表明,其力学性能与温度强烈相关,实验中得到一个明显的转变温度区间(40~60℃)。多个温度条件下的压缩蠕变实验表明,高聚物粘结炸药可以视为简单热流变材料,符合时温等效原理。选取 55℃ 作为参考温度,获得长时蠕变主曲线和柔量曲线。利用 7 级 Prony 级数模拟的蠕变柔量函数与试验叠合主曲线能很好地吻合。

关键词: 固体力学; 高聚物粘结炸药(PBX); 压缩蠕变; 蠕变柔量; Prony 级数

中图分类号: TJ55; O344

文献标识码: A

1 引 言

高聚物粘结炸药(PBX)存在突出的粘弹性现象(如蠕变、蠕变回复和应力松弛等现象)并强烈地依赖外加机械载荷、温度以及时间。研究 PBX 的粘弹性性能,目的是为了得到相关参数,为固体炸药部件结构的设计提供依据。如同其他高分子聚合物一样,要描述 PBX 的粘弹性蠕变行为,必须同时考虑应力(应变)、时间和温度等参数。

对蠕变行为的研究缘于上个世纪后半叶高分子材料的大量使用,蠕变的相关理论最早运用于传统高分子材料,如塑料、橡胶等^[1-3]。随着新的复合材料的广泛应用,具有高聚物成分的 PBX 和固体燃料推进剂的蠕变行为也受到了重视^[4,5]。初期的研究表明,PBX 中添加的少量高分子粘结剂在整个粘弹性行为中起重要作用^[6]。对于一些新类型的固体高聚物粘结炸药(如含 TATB 的混和炸药)来说,由于其中单质炸药晶体的特殊结构使得其本身也表现出粘弹性,因此含 TATB 的 PBX 的蠕变不单单是其高聚物粘结剂的粘弹性性能的体现,其中单质炸药晶体也对蠕变有一定程度的贡献。

在蠕变试验中,蠕变应变可以转由蠕变柔量来表示,因而蠕变柔量也是粘弹性行为的重要表征量之一,研究蠕变柔量函数的表达形式具有重要意义。本文首先进行了不同温度下含 TATB 的 PBX 的压缩破坏实验,

证明其力学性能与温度相关,并进行了短时压缩蠕变实验。利用时温等效原理获得蠕变主曲线和蠕变柔量主曲线,并利用 Prony 级数来模拟蠕变柔量主曲线,以期得到描述含 TATB 的 PBX 炸药蠕变行为的数学模型。

2 力学性能与温度的相关性

PBX 的蠕变行为与温度密切相关,为了更好的理解其粘弹性力学性能的温度相关性,首先进行了多种温度下的压缩破坏实验,研究其基本力学性能与温度的相关性。实验加载速度为 $0.5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$,试样是以 TATB 为基的模压 PBX 标准试样($\Phi 20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$),标距为 15 mm,应变率为 0.00056 s^{-1} 。实验在 Instron 5582 材料试验机上进行,实验温度分别为 10, 20, 30, ..., 70℃,得到了相应的应力/应变曲线如图 1 所示。

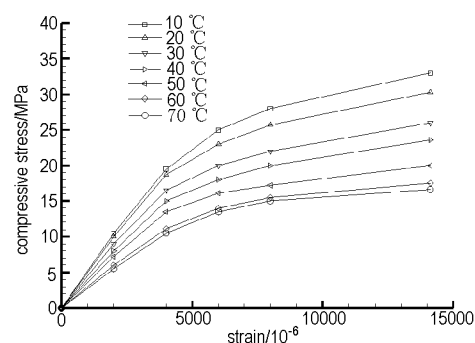


图 1 不同温度下压缩破坏应力/应变曲线

Fig. 1 Compressive stress/strain curves at different temperatures

从图 1 中可以看出 PBX 力学性能(压缩破坏应力和应变)与温度相关。例如,在 10℃ 对应的压缩破坏应力是 33.1 MPa, 20℃ 下是 30 MPa, 30℃ 是 26.1 MPa,而在 70℃ 下,则急剧降为 16.4 MPa,比 10℃

收稿日期:2004-11-02;修回日期:2005-01-04

基金项目:中国工程物理研究院化工材料研究所所长基金项目 (No. 42105080106)

作者简介:李明(1971-),男,博士,从事材料物理与力学研究。
e-mail: mingli_email@sina.com

下降了 50%, 比 20 °C 下降了 45%。破坏应变(见图 2)也是随着温度的上升而下降, 例如在 40 °C 下是 18800 $\mu\epsilon$, 50 °C 下是 14700 $\mu\epsilon$, 60 °C 下是 14000 $\mu\epsilon$, 70 °C 下是 12600 $\mu\epsilon$ 。值得注意的是在 20 ~ 40 °C 的温度范围内, 应变不符合此规律, 相反, 破坏应变在此温度范围有上升的趋势。可能的解释是: 在该温度下, 试样受到类似于热处理中的“退火”处理, 粘结剂有些软化, 改善了 PBX 中颗粒界面结合能力, 释放了加工中带来的残余应力, 提高了其破坏应变, 而随着进一步升温, 则在 PBX 中造成界面“脱粘”, 使得破坏应变显著降低, 例如, 60 °C 的破坏应变比 30 °C 降低了 25.5%, 比 50 °C 降低了 4.7%, 而 70 °C 比 40 °C 和 50 °C 分别降低了 33% 和 14.2%。同时, 图 2 表明 40 ~ 60 °C 可能是该型炸药的一个转变温度区域, 跃过此温度区域, PBX 的抗压缩性能急剧劣化。

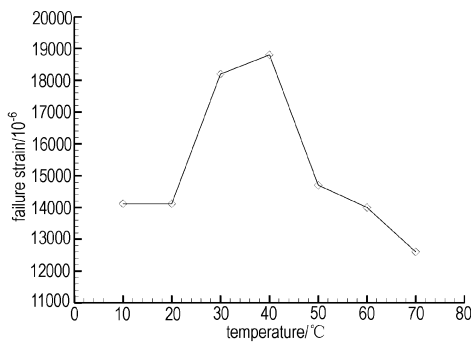


图 2 不同温度下断裂应变曲线

Fig. 2 Failure strain curves at different temperatures

3 蠕变试验与模型

3.1 蠕变实验

利用标准圆柱体试样(同压缩破坏实验所用试样尺寸一致), 在恒定压缩应力为 4 MPa 和几个温度条件下(35, 40, 55, 60, 70 °C)进行了一系列蠕变试验。初始加载时, 试验横梁速度为恒定值(0.5 mm · min⁻¹), 试样标距为 15 mm, 应变率为 0.00056 s⁻¹。试验在 Instron 5582 材料试验机上进行。将压缩蠕变试样置于材料实验机的上下压头之间的温度控制箱内, 在标距位置夹持引伸计。待温度恒定到预定值, 然后施加恒定压缩负荷, 启动计算机程序, 实时记录压缩应力和试样的变形值。在压缩载荷作用下, 压缩试样即刻有弹性应变产生, 这个时间尺度大概在数秒到十几秒之间, 随后应力松弛伴随其中, 一些可以回复的应变降低了压缩载荷, 计算机控制的加载系统要随之自动

补足预定载荷。伴随着 PBX 中各组分的塑性流动, 一部分变形无法回复并继续增加, 蠕变变形非常明显, 这一阶段也叫推迟蠕变变形阶段。根据标距长度计算出蠕变应变, 绘制出蠕变与时间关系图(见图 3)。

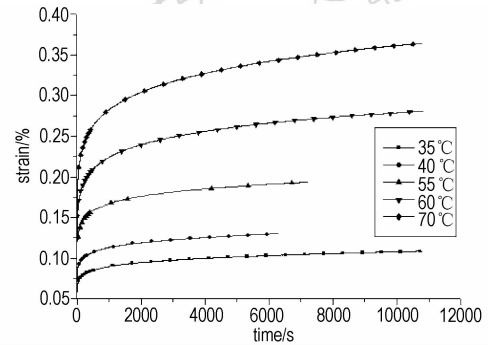


图 3 不同温度下 PBX 压缩蠕变曲线图

Fig. 3 Compressive creep strain curves at different temperatures

从图中可以看出, 蠕变行为受到温度的强烈影响, 在同样的压缩载荷下, 在 2000 s 时刻, 30 °C 下应变为 0.075%, 而此刻 70 °C 下的应变为 0.301%, 几乎是 30 °C 下的 4 倍, 明显看出, 温度的升高使试样材质变软, 应变量增加。同时可以发现, 在几个试验温度下获得的蠕变曲线形状非常类似, 即都有两个明显的阶段——弹性变形阶段和粘弹性阶段。而蠕变(应变)可以表示为^[1,2]:

$$\epsilon(t) = \int_0^t D(t - \tau) \frac{\partial F(\sigma)}{\partial \tau} d\tau \quad (1)$$

其中, $D(t)$ 是材料的蠕变柔量函数, $F(\sigma)$ 是一个和应力有关的拟合函数。上式可以写成:

$$\epsilon_c(t) = D(t)F(\sigma) \quad (2)$$

考虑 $D(t)$, $F(\sigma)$ 的形式, 从上式可以看到, 应力与应变呈非线性关系, 因此可以用来描述非线性行为。而 Schapery 提出了时间——应力叠加原理^[5,7]:

$$\epsilon(t) = \int_0^t D(\Psi(t) - \Psi(\tau)) \frac{\partial(\sigma)}{\partial \tau} d\tau \quad (3)$$

其中 Ψ 代表折减时间, 即:

$$\Psi(t) = \int_0^t \frac{d\xi}{a(\sigma)}, \Psi(\tau) = \int_0^\tau \frac{d\xi}{a(\sigma)} \quad (4)$$

其中 a 为变换因子。从上面两式可以得到:

$$\epsilon_c = D(t/a(\sigma))\sigma \quad (5)$$

即在蠕变试验中, 由于恒定应力加载, 蠕变曲线可以转化为柔量曲线来表示, 利用(5)式, 可以得到不同温度下的蠕变柔量曲线, 如图 4 所示, 这些曲线与蠕变曲线形状类似。

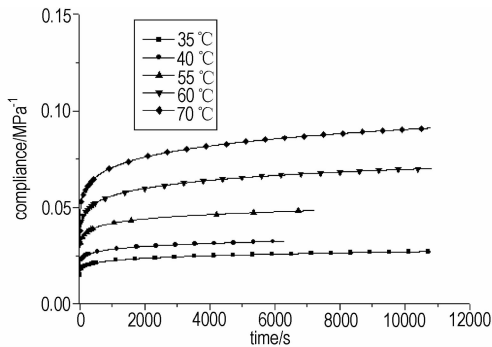


图 4 压缩蠕变柔量曲线图

Fig. 4 Compressive creep compliance curves

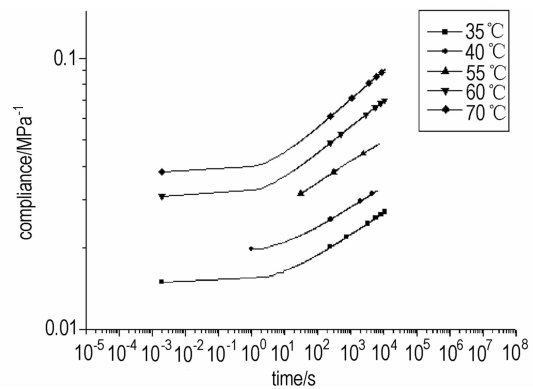


图 5 压缩蠕变柔量双对数曲线图

Fig. 5 Log-log plot of compressive creep compliance curves

3.2 时温等效与主曲线

Leadermann 和 Ferry 等人较早提出了时温等效理论。这一原理认为温度的改变仅仅使实验曲线(蠕变曲线或者松弛模量曲线)沿着时间轴平移而不改变曲线的形状,满足这个原理的材料叫着热流变简单材料^[1-3]。时温等效原理的重要意义是可以利用短时间的蠕变试验来获得长时间蠕变曲线,即利用短时蠕变的数据来预估长时蠕变行为。从获得的蠕变曲线来看,PBX 在各个温度下获得的压缩蠕变曲线形状极为相似,可以认为 PBX 是满足时温等效原理的。

设参考温度为 T_r , 时间为 t_r 时,PBX 的蠕变柔量函数为: $D(T_r, t_r)$ 。在温度为 T , 时间为 t 时, 其相应的蠕变函数为: $D(T, t)$ 。根据时温等效原理, 有:

$$D(T, t) = D(T_r, t/a_T) \quad (6)$$

其中 a_T 为蠕变柔量曲线在双对数坐标上的水平平移量, 叫变换因子 (shift factor), 它是温度的函数。而从温度 T 到温度 T_r 的折减时间 ξ 定义为:

$$\xi = t/a_T \quad (7)$$

为了获得蠕变柔量曲线的叠合主曲线, 将蠕变实验曲线取双对数后绘制到图 5 中。可以明显地看到含 TATB 的 PBX 的性能符合简单热流变材料的特点: 即符合时间-温度等效原理——各个温度下蠕变曲线的形状基本一致, 几乎相互平行, 因此可以通过平移各个温度下的蠕变曲线到一参考温度下来获得主曲线 (master curve)。本文用 55 °C 作为参考温度, 将高于此参考温度下获得蠕变曲线向右移动而低于此温度的蠕变曲线向左移动, 可以得到 55 °C 下的主曲线。在平移中同时获得变换因子 a_T 。图 6 给出了采用双对数坐标而获得的主曲线 (图中 MC 代表主曲线)。从图中可以看到, 主曲线尽管跨越几个时间数量级, 但其过程和短时蠕变的曲线形式比较类似, 明显分有两个时段, 之间有一个明显的转折。

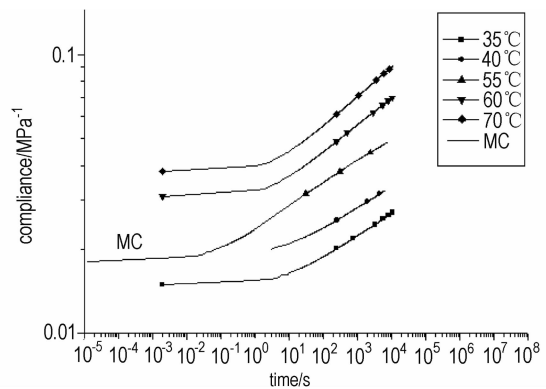


图 6 双对数坐标下的主曲线

Fig. 6 Log-log plot of master curve (MC)

对于大多数材料, 变换因子的对数值 $\log a_T$ 与 $(T - T_g)$ 的关系可以用 WLF 方程来表示^[2,3]:

$$\log a_T = - \frac{C_1 (T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)} \quad (8)$$

其中, T_g 为玻璃化转变温度, 将 T_g 用 T_r (参考温度, 采用绝对温标) 代替, 方程 (8) 变为:

$$\log a_T = - \frac{C_1 (T - T_r)}{C_2 + (T - T_r)} \quad (9)$$

利用图 8 获得的数据拟合出上式的参数为: $C_1 = 36.23$, $C_2 = 20.06$, 因此可以得到适合该 PBX 炸药的 WLF 方程:

$$\log a_T = - \frac{36.23 (T - 328)}{20.06 + (T - 328)} \quad (10)$$

上式可以为蠕变曲线的移动提供定量参考依据。

3.3 蠕变柔量函数

从式 (5) 可以看出, 要描述蠕变试验曲线, 关键是要得到蠕变柔量函数 $D(t)$ 的精确数学描述。这里引进 Prony 级数来模拟蠕变柔量函数, 它的形式简单, 能较好地运用于工程实际来预测蠕变行为。Prony 级数定义为^[8,9]:

$$D(t) = D_0 + \sum_{i=1}^n D_i [1 - e^{-\frac{t}{\tau_i}}] \quad (11)$$

其中: D_0 为初始蠕变柔量, τ_i 为特征延迟时间, 特征延迟时间的选取可以与工程实际的关键时间点来对应, 以预测其对应的蠕变柔量值, 进而得到蠕变应变值。经过数值拟合实验, 得出 7 项 Prony 级数能很好的拟合主曲线的蠕变柔量(表 1 列出了相关拟合参数)。试验获得主曲线与理论曲线见图 8, 可以看到蠕变柔量的理论曲线与通过实验曲线获得的叠合主曲线非常吻合。

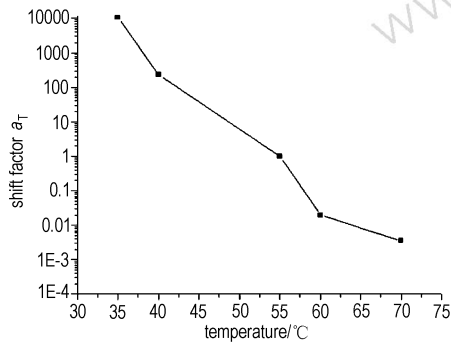


图 7 变换因子与温度关系

Fig. 7 Shift factors vs. temperatures

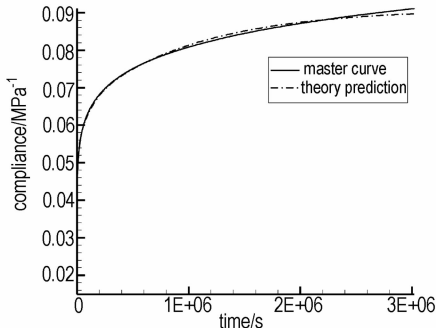


图 8 理论与实验主曲线

Fig. 8 Theoretical curve vs. experimental curve

表 1 拟合参数

Table 1 Fitting constants of Prony series

i	D_i /MPa	τ_i /s
0	0.01947787034280	∞
1	0.00811400807136	10
2	0.00287472216602	10^2
3	0.00611761676651	10^3
4	0.00557902705787	10^4
5	0.01106302351114	10^5
6	0.01149039007904	10^6
7	0.02626517178178	10^7

4 结论

(1) 含 TATB 的 PBX 的力学性能具有明显的粘弹性行为, 与温度关系密切。其压缩强度随温度升高而明显降低, 而压缩断裂应变随温度增高则不是单调降低, 一定程度的升温热处理(在 20 °C 到 40 °C 范围)可以改善固体炸药内部的缺陷, 消除残余应力从而提高断裂应变, 说明对加工成型的炸药材料进行保温后处理可以改善其力学性能。随着温度继续升高(大于 40 °C), 其断裂应变显著下降。

(2) 含 TATB 的 PBX 符合热流变简单材料假说, 即符合时温等效原理。其短时间蠕变行为可以明显的分为瞬时高弹性阶段和粘弹性阶段。可以借助短时间条件下获得的蠕变曲线来获得了长时间的叠合曲线, 叠合曲线可以模拟和预测固体炸药的长时间蠕变行为。这种从宏观和唯象角度出发的假设非常符合工程实际, 可以用于 PBX 蠕变性能研究和预估。借助于 WLF 方程, 拟合了变换因子曲线, 得出方程的两个重要参数。

(3) 本文表明 Prony 级数可以用来较好地模拟蠕变柔量主曲线, 同时证明 7 级 Prony 级数可以很好的模拟主曲线, 模拟结果与实验所得的主曲线非常接近。

致谢: 作者感谢中物院化工材料研究所所长基金(No. 42105080106)的资助。

参考文献:

- [1] 克里斯坦森, 著. 郝松林, 老亮, 译. 粘弹性力学引论[M]. 北京: 科学出版社, 1990.
- [2] 周光泉, 刘孝敏. 粘弹性理论[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1996.
- [3] 阿克洛尼斯, 麦克奈特, 著. 吴立衡, 译. 聚合物粘弹性引论[M]. 北京: 科学出版社, 1986.
- [4] Bardenhagen S G, Harstad E N, Maudlin P J, et al. Viscoelastic models for explosive binder materials[R]. LA-UR-97-2864, 1997, Conf-97-707.
- [5] Park S W, Schapery R A. A viscoelastic constitutive model for particulate composites with growing[J]. *Int. J. Solids & Structures*, 1997, 34(8): 931-947.
- [6] 丁雁生, 潘颖, 蔡瑞娇, 等. PBX 材料的蠕变损伤本构关系[J]. 含能材料, 2000, 8(2): 86-90.
DING Yan-sheng, PAN Ying, CAI Rui-jiao, et al. The creep damage constitutive relation of PBX[J]. *Hanneng Cailiao*, 2000, 8(2): 86-90.
- [7] Schapery R A. A theory of mechanical behavior of elastic media with growing damage and other changes in structure[J]. *J. Mech. Phys. Solids*, 1990, 38(2): 215-253.

[8] Park S W, Schapery R A. Methods of interconversion between linear viscoelastic material functions, Part I: A numerical method based on Prony series[J]. *Int. J. Solids & Structures*, 1999, 36(11): 1653 – 1675.

[9] Beijer J G J, Spoomaker J L. Modeling of creep behavior in injection-moulded HDPE[J]. *Polymer*, 2000, 41(14): 5443 – 5449.

The Compressive Creep Behavior of PBX Based on TATB

LI Ming, WEN Mao-ping, HE Qiang, PANG Hai-yan, JING Shi-ming

(*Institute of Chemical Material of China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China*)

Abstract: The compressive creep behavior of PBX based on TATB was investigated. Experiments were taken at different temperatures to identify the strong temperature dependence of the mechanical properties. An obvious temperature transition range related to the jumping of mechanical behavior, i. e. from 40 °C to 60 °C, was obtained. It was proper to choose 55 °C as reference temperature for master curve of creep compliance function. The shift factor (a_T) was obtained with the curve transforming and used to calculate the two coefficients of WLF equation. Prony series with seven terms are proved to be good fitting for the creep compliance master curve.

Key words: solid mechanics; polymer bonded explosive (PBX); compressive creep; creep compliance; Prony series

(上接 149 页)

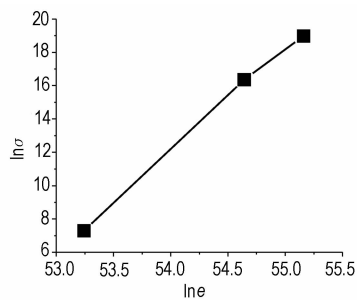


图5 HMX体系电子浓度与电导率的关系

Fig.5 Relationship between electron concentration and electrical conductivity of HMX system

参考文献:

- [1] Волков К В, Дениленко В В. Синтез алмаза из углерода продуктов детонация ВВ[J]. *Физика горения и взрыва*, 1990, 26(3): 123 – 125.
- [2] Hayes B. On the electrical conductivity in detonation products[A]. *Proc. of the 4th Symp. (Intern) on Detonation*[C], White Oak, MD, 1965. Office of Naval Research, ACR-126. Washington, 1967. 595 – 601.
- [3] 张宝铎, 张庆明, 黄风雷, 等. *爆炸物理学*[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1997.
- [4] Кук М А. *Наука о промышленный взрывчатых веществах*[M]. М.: Наука, 1980. С. 81 – 87.
- [5] 孙杏凡. *等离子体及其应用*[M]. 北京: 高等教育出版社, 1982.

Experimental Measurement of Conductivity for the Detonation Product

ZHOU Lin, LIAO Ying-qiang, XU Geng-guang

(*State Key Lab for the Prevention and Control of Explosion Disasters, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China*)

Abstract: Electrical conductivity measurement for the detonation product is put forward by means of measuring the electrical conductivity of detonation product for the composite explosive composed of HMX and TNT. Experimental results indicate that the electrical conductivity of aluminized explosive is obviously higher than that of the explosive without aluminium. TNT's (density $1.520 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) maximum electrical conductivity is $18000 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$. The electrical conductivity of TNT 80/Al 20 (density $1.628 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) is $1.136 \times 10^7 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$. It is concluded that the explosion temperature and electron concentration increase with aluminium powder appended in the same explosion, which results in the increasing electrical conductivity of detonation product by the calculation of explosion temperature and electron concentration for detonation product.

Key words: applied physics; HMX; aluminium; detonation product; explosion temperature; electrical conductivity