

文章编号: 1006-9941(2011)04-0420-05

# 高温老化后 HMX 基 PBX 的压缩与拉伸性能反向变化研究

温茂萍, 周红萍, 徐涛, 陈天娜, 庞海燕

(中国工程物理研究院 化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

**摘要:** 针对 HMX 基高聚物粘结炸药(HMX 基 PBX)经高温老化后虽然密度降低但是力学性能变化规律性不强的问题,将试样之间密度差控制在  $0.003 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  范围内,经过不同时间  $75 \text{ }^\circ\text{C}$  高温老化后测试其力学性能变化。结果表明,HMX 基 PBX 经过高温老化后,呈现出压缩性能降低而拉伸性能增强的反向变化现象。结合高精度 X 射线断层扫描( $\mu\text{CT}$ )、超声显微、X 光电子能谱(XPS)等检测结果对这一反向变化现象进一步分析,认为经过  $75 \text{ }^\circ\text{C}$  高温老化后,由于 HMX 基 PBX 中低熔点组分挥发,密度降低,导致压缩性能降低,但在高温老化中,晶体损伤未明显增加,晶体与粘结剂界面作用增强,因此,受其影响较大的拉伸性能不但未降低,反而存在改善的趋势。

**关键词:** 材料力学; 高聚物粘结炸药(PBX); 力学性能; 热老化

**中图分类号:** TJ55; O341; TB301

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.04.015

## 1 引言

高聚物粘结炸药(PBX)主要是由高聚物粘结剂粘结单质炸药晶体并通过一定工艺压制而成的,其抗热老化性能一直是被关注的重点之一。由于 PBX 属于非均质材料,试样密度差常大于  $0.005 \text{ g/cm}^3$ ,老化后力学性能变化规律性不是很强,关于 HMX 基 PBX 高温老化后力学性能变化规律的已有结论是:经过  $75 \text{ }^\circ\text{C}$  大于 1 年的高温老化后,密度明显降低,但受到试样本身分散性的影响,拉伸、压缩性能均没有显著变化<sup>[1]</sup>。

由于材料的力学性能与其密度具有一定的相关性,一般,密度降低力学性能也会变化,显然文献[1]的结果还不能较好地解释这一问题。虽然国内外对 PBX 热损伤研究比较多<sup>[2-7]</sup>,但这些研究主要是从热作用对 PBX 造成损伤而降低力学性能角度进行的,其研究结果不能支撑 HMX 基 PBX 在经过热作用后密度降低而力学性能没有显著变化的观点。

目前已有微区检测技术(如纳米压痕等)的力学性能测试手段,能更灵敏度地反映材料表面力学性能变化<sup>[8]</sup>。本课题组采用纳米压痕技术,结合更精细控制试样初始条件的常规力学试验,系统研究了 HMX

基 PBX 经过  $75 \text{ }^\circ\text{C}$  高温老化后压缩与拉伸力学性能的变化规律,进一步根据 X 射线断层扫描( $\mu\text{CT}$ )、X 光电子能谱(XPS)、超声显微等检测结果,对其力学性能变化规律做出分析和解释。

## 2 试验部分

### 2.1 试样制备

试样在同一 HMX 基 PBX 毛坯上加工并取样方向一致。对纳米压痕、压缩、拉伸试样进行无损探伤、密度测试,根据测试结果对试样进行筛选,使所选用的试样没有显著缺陷而且试样间密度差异不大于  $0.003 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,以此降低试样不均匀性给老化规律带来的影响。

拉伸及拉伸蠕变试样为哑铃形,密度、压缩试样为  $\Phi 20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$  药柱,纳米压痕、 $\mu\text{CT}$ 、超声显微试样为  $\Phi 20 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$  药柱,XPS 试样采用径向压缩  $\Phi 20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$  药柱进行内部取样得到。

### 2.2 老化条件及测试时间

$75 \text{ }^\circ\text{C}$  高温老化,老化时间包括:初始(0天)、10天、20天、40天、80天、180天、1095天。纳米压痕、密度测试时间包括初始(0天)、10天、20天、40天、80天。拉伸、压缩、XPS、超声显微、 $\mu\text{CT}$  测试时间包括初始(0天)、40天、80天。拉伸蠕变测试时间点包括初始(0天)、180天、1095天。

### 2.3 仪器

密度:DPTAX504 电子天平;表面力学性能:HYS-

收稿日期:2010-08-16;修回日期:2011-01-10

基金项目:中物院科学技术发展基金(2010B0203023)

作者简介:温茂萍(1967-),女,硕士,研究员,主要从事材料物理、力学行为及先进检测技术研究。e-mail: maoping-w@qq.com

RTI 纳米压痕仪；常规力学性能测试：INSTRON5582 万能材料试验机；XPS 线扫描：ESCALAB250 型 X-射线光电子能谱仪；CT:SYN 高精度工业 CT 仪；超声显微：Vario III 型声学显微镜。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 高温老化后密度变化

HMX 基 PBX 经过 75 °C 高温老化后,药柱密度变化见表 1,表 1 中为单发试样数据。从表 1 可以看出,其密度降低率随高温老化时间的延长而明显增大,密度的降低与 HMX 基 PBX 中含有少量的低熔点物质有关,在 75 °C 的高温作用下,低熔点物质逐步挥发而使 HMX 基 PBX 药柱密度逐渐降低。

表 1 HMX 基 PBX 密度随高温老化时间变化

Table 1 Densities of PBX after aging under 75 °C

aging time /d	density before aging /g · cm <sup>-3</sup>	density after aging /g · cm <sup>-3</sup>	decreasing rate /10 <sup>-3</sup>
0	1.8454	-	-
10	1.8457	1.8447	0.542
20	1.8433	1.8416	0.922
40	1.8451	1.8431	1.084
80	1.8434	1.8408	1.410

#### 3.2 高温老化后 HMX 基 PBX 压缩与拉伸性能反向变化现象

由于纳米压痕测试技术可以灵敏地发现材料表面力学性能变化,首先采用纳米压痕测试了 HMX 基 PBX 表面的压入模量及压入硬度等性能参数,测试结果见表 2,表 2 中每个数据为在一发试样上的 27 个测试点数据的平均值。从表 2 可以看出,在老化时间较短时,表面压入模量、压入硬度变化不是很明显,当老化时间从 40 天开始,表面力学性能开始下降,80 天时降低比较明显,其压入模量从 14.69 GPa 降低到 11.70 GPa,压入硬度从 0.358 GPa 下降到 0.281 GPa。

表 2 不同老化时间下 HMX 基 PBX 表面力学性能

Table 2 Surface mechanical properties of PBX after aging

aging time/d	impress module/GPa	impress hardness/GPa
0	14.69 ± 1.14	0.358 ± 0.103
10	14.75 ± 0.98	0.369 ± 0.031
20	14.68 ± 1.20	0.345 ± 0.055
40	14.48 ± 1.11	0.313 ± 0.043
80	11.70 ± 0.86	0.281 ± 0.061

经过高温老化后,其压缩性能变化见表 3,表中每个数据均为 4 发试样的平均值。从表 3 可以看出,HMX 基 PBX 的压缩强度明显下降,尤其老化时间达到 80 天时,降低较多,压缩强度从 37.82 MPa 降低到 33.92 MPa,压缩破坏应变存在降低的趋势。

根据表 2、表 3 检测结果可以认为,HMX 基 PBX 经过高温老化后不但是表面而且是整体的压缩性能均存在降低。

表 3 不同老化时间下 HMX 基 PBX 压缩性能数据

Table 3 Compress properties of PBX after aging

aging time /d	compress strength /MPa	compress breaking strain /‰
0	37.82 ± 0.92	6.23 ± 0.51
40	35.63 ± 1.64	5.95 ± 0.28
80	33.92 ± 2.22	5.96 ± 0.29

经过高温老化后,拉伸性能变化见表 4,表中每组试样均为 4 发试样的平均值。从表 4 可以看出,HMX 基 PBX 经过高温老化后其拉伸强度不但没有降低,反而存在增加的趋势,延伸率明显变大,从 0.59‰ 增加到 0.76‰。这表明拉伸性能得到改善。

表 4 不同老化时间下 HMX 基 PBX 拉伸性能数据

Table 4 Tensile properties of PBX after aging

aging time/d	tensile strength/MPa	tensile breaking strain/‰
0	6.32 ± 0.87	0.59 ± 0.07
40	7.07 ± 0.60	0.68 ± 0.04
80	7.72 ± 0.38	0.76 ± 0.02

将高温老化与在常温下自然存放的试样进行了拉伸蠕变试验对比,试验条件包括两种:(1) 恒定应力 3.58 MPa、温度 45 °C;(2) 恒定应力 2.88 MPa、温度 45 °C。表 5、表 6 分别给出了这两种拉伸蠕变的实验结果,表中每一个数据都是 5 发样品的平均值。实验发现:经过 45 °C 高温老化试样的蠕变断裂时间均比常温下自然存放的长,尤其在蠕变恒定应力相对较小时,两者的差别更大。图 1 是经过高温老化和常温下自然存放两种 PBX 在恒定应力 2.88 MPa 下的蠕变曲线。从图 1 中可以看出,两者的蠕变曲线明显不同,经过高温老化后的蠕变曲线的断裂时间大大增加,蠕变变形大大减小。

综合以上对 HMX 基 PBX 的纳米压痕、压缩、拉伸及拉伸蠕变试验结果可以看出:经过 75 °C 高温老化

后, HMX 基 PBX 并非已有研究成果认为的拉伸、压缩性能没有显著变化, 而是压缩性能降低、拉伸性能增强, 呈现出存在拉伸与压缩反向变化的规律。

表 5 45 °C 老化 180 天后 3.58 MPa 拉伸蠕变试验结果

Table 5 Tensile creep properties of PBX after aging at 3.58 MPa and 180 d under 45 °C

aging time/d	tensile creep breaking time/h
0	0.58 ± 0.05
180	0.63 ± 0.04

表 6 45 °C 老化 1095 天后 2.88 MPa 拉伸蠕变试验结果

Table 6 Tensile creep properties of PBX after aging at 2.88 MPa and 1095 d under 45 °C

aging time/d	tensile creep breaking time/h
0	4.84 ± 0.51
1095	≥ 8

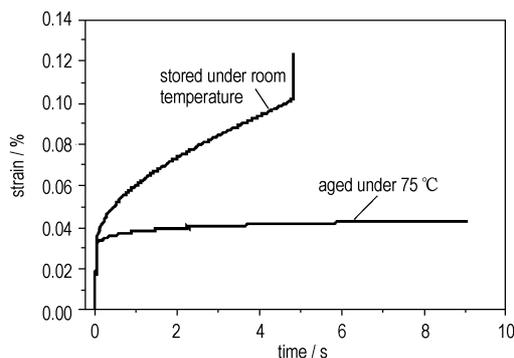


图 1 老化前后试样在恒定应力 2.88 MPa 下的拉伸蠕变曲线  
Fig.1 Tensile creep curves of PBX at 2.88 MPa before and after aging

## 4 HMX 基 PBX 高温老化后压缩与拉伸性能反向变化机理分析

### 4.1 高温老化后 HMX 基 PBX 内部化学成份变化

HMX 基 PBX 含有少量的低熔点物质, 在 75 °C 的高温作用下, 低熔点物质逐步挥发, 为了研究这种物质的挥发是只发生在 PBX 表面还是发生在整个试样内部, 采用 XPS 的线扫描功能测试了不同老化时间后, 试样内部主要元素沿试样轴向分布。测试结果如图 2 所示。图 2 表明, HMX 基 PBX 药柱经过 75 °C 高温老化后, 其内部元素分布没有明显差异, 我们认为其低熔点物质挥发不只局限于药柱的表层, 在其内部也存在。

### 4.2 高温老化后 HMX 基 PBX 内部微观结构变化

采用高精度工业 CT 对  $\phi 20 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$  药柱进

行了断层扫描, 比较了经过不同高温老化时间后试样中心部位的断层图像, 如图 3 所示, 图中较深区域即低密度区域有所增加, 对图象进一步分析发现, HMX 基 PBX 药柱经过 75 °C 高温老化后, 其 CT 值的标准偏差明显增大, 如表 7 所示。这说明 HMX 基 PBX 药柱内部密度均匀性变差。

进一步采用超声显微对试样老化后细微结构变化进行了检测, 如图 4 所示。在图 4 中, 经过不同的老化时间后, 其形貌呈现出明显差异, 随着老化时间的增加, 图中发亮的微小区域减少。超声显微图是对各种微界面反射波幅度的成像, 图中越亮的地方表明界面反射波幅度越高, 即界面结合越差, 从超声显微图上可体现出炸药晶体与粘结剂界面结合总体情况。

表 7 75 °C 不同时间老化后 HMX 基 PBX 中心断层的  $\mu\text{CT}$  值

Table 7  $\mu\text{CT}$  value of the central section in PBX cylinder after aging under 75 °C

aging time/d	CT value of the central section	linear error
0	16364	0.0570
40	16600	0.0725
80	17422	0.1114

### 4.3 高温老化后 HMX 基 PBX 微观结构对力学性能影响

根据前文 PBX 内部微观结构测试结果, 分析认为 HMX 基 PBX 经过 75 °C 高温老化后, 低熔点成份的挥发不只发生在表面或近表面, 在试样内部也存在, 低熔点组份物质挥发后, 在 HMX 基 PBX 内部留下微孔, 如图 5a 和图 5b 所示, 使 HMX 基 PBX 的致密性降低, 表现为内部  $\mu\text{CT}$  值的标准偏差增大, 整体密度下降, 从而使 HMX 基 PBX 的压缩性能也降低。

对于 HMX 基 PBX 经过高温老化后拉伸性能改善现象可以从 PBX 的拉伸断裂模式得到进一步解释。文献[9]的结果表明, HMX 基 PBX 拉伸断裂的微观模式为穿晶断裂, 拉伸性能主要受 HMX 晶体损伤程度、晶体与粘结剂间界面作用影响较大。在 75 °C 高温老化条件下, 由于不是温度冲击作用, HMX 基 PBX 内部 HMX 晶体不会增加新损伤, 反而在高温作用下, 粘结剂发生软化, 与 HMX 晶体的界面作用增强, 表现在超声显微图像上为界面结合差的部位减少, 从而使受这两方面影响较大的拉伸性能得到提高。虽然低组份物质挥发后留下孔隙, 但由于低熔点物质含量较小, 在粘结剂与晶体界面处形成的孔隙几率更小(如图 5c 所示), 因此, 对拉伸性能影响较小。

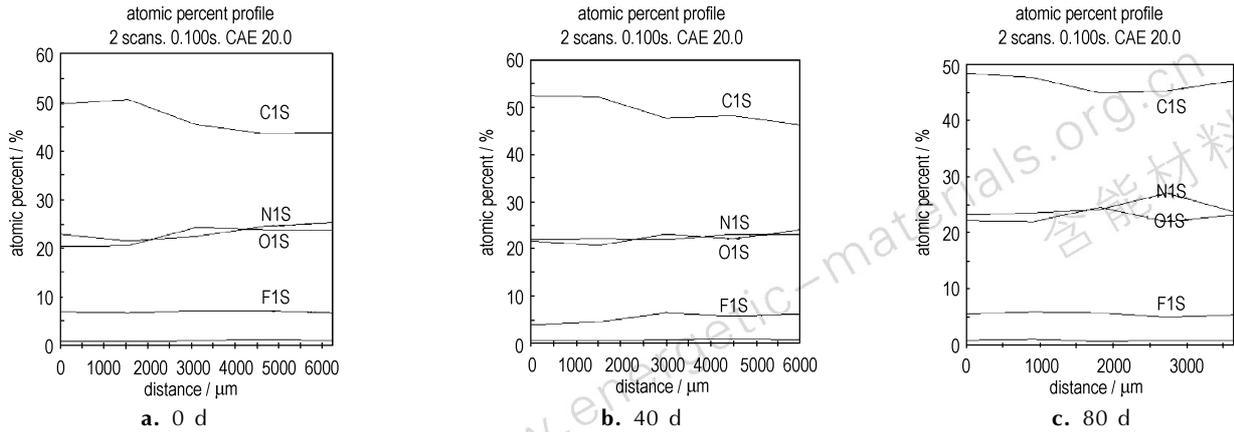


图 2 75 °C 不同老化时间后 HMX 基 PBX 不同老化时间内部元素沿轴向分布  
 Fig. 2 Element distribution in the axes of PBX cylinder after aging under 75 °C

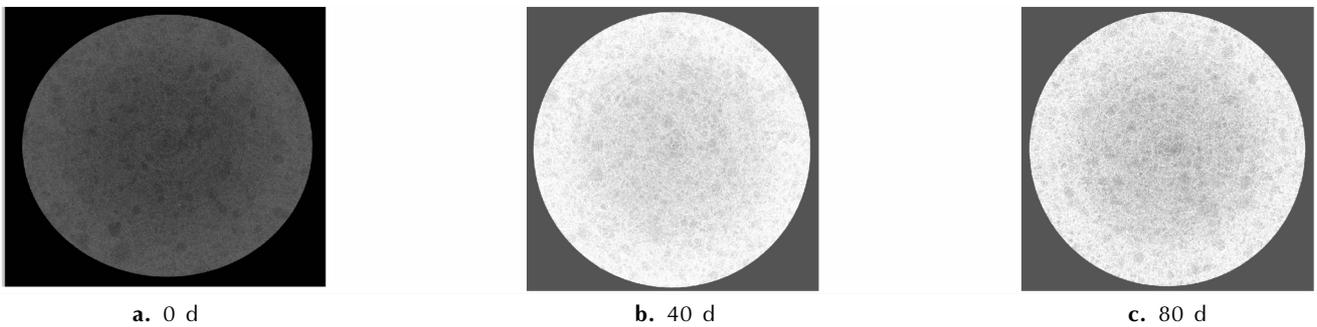


图 3 75 °C 不同时间老化后 HMX 基 PBX μCT 图像  
 Fig. 3 μCT pictures of the PBX cylinder central section after aging under 75 °C

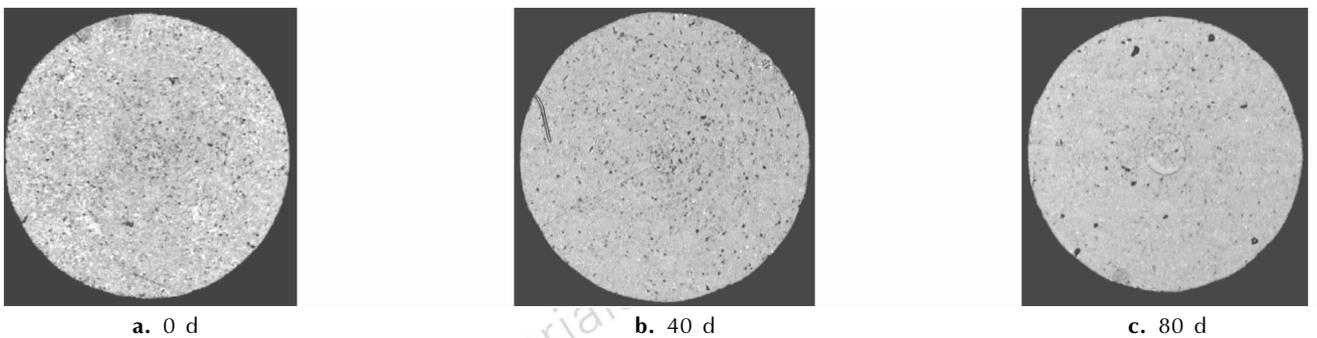


图 4 75 °C 不同时间老化后 HMX 基 PBX 超声显微图像  
 Fig. 4 Ultrasonic microscope pictures of PBX cylinder HMX after aging under 75 °C

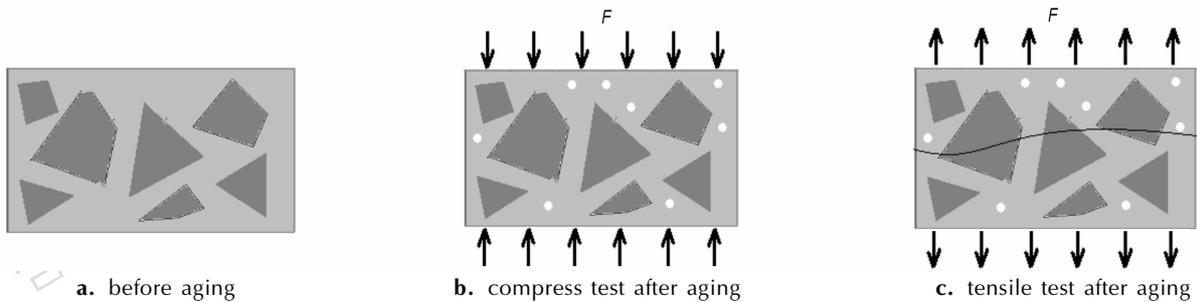


图 5 HMX 基 PBX 中低熔点物质挥发对力学性能影响示意图  
 Fig. 5 Effect of lower melting matter in PBX on its mechanical property after aging

## 5 结 论

(1) HMX 基 PBX 经过 75 °C 高温老化后, 存在其压缩性能降低而拉伸性能增强的反向变化现象, 并非已有研究认为的拉伸、压缩性能没有显著变化结论。

(2) HMX 基 PBX 中含有低熔点组份物质, 经过高温老化后, 其低熔点组分发生挥发, 密度降低, 密实性变差, 从而使压缩强度降低。

(3) 在高温老化条件下, 由于是恒定温度, PBX 中 HMX 晶体中的损伤不会显著增加, 同时又由于高温作用, 粘结剂与 HMX 界面作用增强, 所以受其影响较大的拉伸性能得以改善, 表现为拉伸强度未降低、延伸率和拉伸蠕变断裂均明显增大。

### 参考文献:

- [1] 董海山, 周芬芬. 高能炸药及相关物性能[M]. 北京: 科学出版, 1989.
- [2] 陈鹏万, 丁雁生. 含能材料的细观损伤[J]. 火炸药学报, 2001(2): 58-61.  
CHEN Peng-wan, DING Yan-shen. Damage in energetic material [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2001(2): 58-61.
- [3] Elban W L. Production and assessment of damaged high energy propellant samples. NSW TR 79-259 [R], Naval Surface Weapons Center, 1980.
- [4] Berghout H L, Son S F, Skidmore C B, et al. Combustion of damaged PBX9501 explosiv [J]. *Thermochimica Acta*, 2002, 384: 261-277.
- [5] 张伟斌, 田勇, 温茂萍, 等. JOB-9003 炸药热冲击损伤的超声波检测[J]. 含能材料, 2004, 12(2): 85-88.  
ZHANG Wei-bin, TIAN Yong, WEN Mao-ping, et al. Experimental study on the thermal shock damage of explosive by ultrasonic testing [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(2): 85-88.
- [6] 田勇, 张伟斌, 温茂萍, 等. JOB-9003 高聚物粘结炸药热冲击损伤破坏相关性研究[J]. 含能材料, 2004, 12(3): 174-177.  
TIAN Yong, ZHANG Wei-bin, WEN Mao-ping, et al. Research on correlation of thermal shock damage of PBX JOB-9003 [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(3): 174-177.
- [7] 田勇, 罗顺火, 张伟斌, 等. JOB-9003 炸药“激热”冲击损伤破坏及超声特征[J]. 火炸药学报, 2002(3): 17-19.  
TIAN Yong, LUO Shun-huo, ZHANG Wei-bin, et al. Water-bathed thermal shock damage of PBX JOB-9003 and its ultrasonic characteristic [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2002(3): 17-19.
- [8] 张泰华. 微/纳米力学性能测试技术及其应用[M]. 北京: 机械工业出版社, 2005.
- [9] 温茂萍, 庞海燕, 敬仕明, 等. 等静压与模压 JOB-9003 炸药力学性能比较研究[J]. 含能材料, 2004, 12(6): 338-341.  
WEN Mao-ping, PANG Hai-yan, JING Shi-ming, et al. Comparative study on mechanical properties of two kinds of JOB-9003 shaped separately by isostatic liquid pressing and mould pressing [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(6): 338-341.

## Reverse Change of Compressive and Tensile Properties of PBX Based on HMX Aged at High Temperature

WEN Mao-ping, ZHOU Hong-ping, XU Tao, CHEN Tian-na, PANG Hai-yan

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

**Abstract:** The mechanical properties of a polymer bonded explosive based on HMX thermally aged under 75 °C were investigated. The variation of the density of the samples is less than  $0.003 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  before and after thermal aging. The results of the mechanical testing show that the compressive and tensile properties changed reversely after thermally treatment, that is, the compressive properties were decreased while the tensile properties were increased. Combined using the computer tomography ( $\mu\text{CT}$ ), X-ray photoelectron spectrometer (XPS) and ultrasonic microscope, it shows that the density decrease of the PBX maybe resulted from the volatilization of the lower-melting-point indigent of the formulation, that is the reason for the decrease of the compressive strength. Contrarily, the interface bonding between the HMX crystals and the binder has been improved through the thermally aging such that the tensile mechanical properties as well as the tensile creep performance have been improved.

**Key words:** materials mechanics; polymer bonded explosive (PBX); mechanical property; aged

**CLC number:** TJ55; O341; TB301

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.04.015