

## 基于材料基因工程的复合固体推进剂力学性能预估方法

### 1 材料基因工程的内涵

众所周知,材料的组成及结构、制备工艺、材料的本征性质、材料或构件的使用性能是材料的四大要素, 四者之间关系密切,且相互作用。四者之间关系也称为材料的四面体关系,是材料学的主要研究内容。其中,材料的组成及结构决定着材料的合成或制备工艺,材料的组成及结构、制备工艺又决定了材料的本征性质和使用性能。

材料中并没有严格与生物基因相对应的“基因”。但材料基因组计划(Materials Genome Initiative, MGI)与人类基因组计划(Human Genome Project, HGP)很强的类比性。

与人类基因的遗传功能类似,材料中原子或分子的性质、多尺度的排列特征(包括原子/分子的排列方式、分子间相互作用、晶体结构或聚集态、粒子的堆砌结构等)和缺陷决定着材料的性能。因此,采用类比的方法,材料的组成及结构(原子/分子的排列方式及其相互作用、微观-介观-宏观聚集态的多尺度结构特性)就可以看作材料的基因。

材料基因工程的核心是寻找材料基因,并建立材料原子/分子排列-相-显微组织与材料宏观性能之间的构效关系,即材料基因与性能的关系。将其与高通量数值计算、数据库相结合,设计和预示材料的性能,从而引领材料领域研发模式的革新,使材料的研发方式从“经验型”向“理论预测型和设计型”转变,旨在显著加快材料的研发速度,降低材料的研发成本,提高材料设计及应用的成功率(赵继成. 材料基因组计划简介[J]. 自然杂志, 2014, 36(2):89-104)。

### 2 基于材料基因工程的复合固体推进剂力学性能预估之探索

目前,国内外材料基因工程的研究和发展仍处于起步阶段,重点关注均质材料,如金属、无机非金属材料、有机物、高聚物等的材料基因组技术研究。在含能材料领域,也有所探索(张朝阳. 含能材料研发的新模式——含能材料基因组研究计划[J]. 含能材料, 2016, 24(6):520-522)。获得材料基因的方法有两种:一种是基于材料基础数据和材料性能的数据库,采用大数据挖掘技术,发现或筛选出材料性能的关键影响因素,即材料基因。另一种方法则是依据材料学的研究经验,直接确定材料基因,这是一种相对便捷的方法。本文采用后一种方法。

从相结构角度看,颗粒填充的聚合物基复合材料分为填料分散相和高分子连续相,存在填料-基体相界面,且组份之间存在相互作用,即复合材料的材料基因更多。另一方面,复合固体推进剂中组份包括金属、无机、有机、高分子等多种材料类型,因此该类推进剂的材料基因及其与性能之间的构效关系也更为复杂。

统筹考虑基于材料基因工程的研究方法及复合固体推进剂力学性能预估需求,从以下七个方面阐述复合固体推进剂的材料基因选择、材料基因与力学性能之间的构效关系等核心问题。

**(1) 复合固体推进剂的多尺度模型。**基于复合固体推进剂填料、基体和填料-基体界面的多尺度物理模型如图1所示。如图1所示,在宏观的复合固体推进剂中任取一个微元。在介观层次,该微元是由填料、基

体和填料-基体界面三部分构成,三者之间的空间关系由推进剂的微结构决定。微元中每个部分又由各自的微观分子聚集而成。因此,复合固体推进剂微观-介观-宏观跨尺度数学模型的核心是填料、基体、填料-基体界面特性的定量描述。

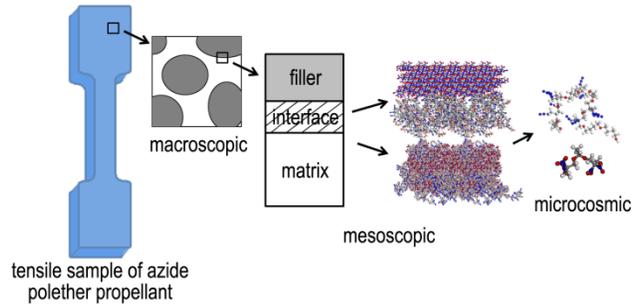


图1 复合固体推进剂的微观-介观-宏观多尺度物理模型  
Fig.1 The multi-scale physical model of composite solid propellants

(2) 复合固体推进剂力学性能材料基因组。显然,复合固体推进剂力学性能的材料基因就是该类推进剂力学性能的主要影响因素,即填料、基体和填料-基体的界面。依据材料学原理和复合固体推进剂的研究成果,我们认为该类推进剂力学性能的材料基因组由GPM-1、GPM-2、GPM-3和GPM-4构成。GPM-1表示推进剂填料的微结构,它与推进剂配方、粒度分布相关,属介观层次;GPM-2表示推进剂的组份分子结构及其平衡构型,该材料基因与推进剂组份相关,属微观层次;GPM-3表示聚集态,包括填料的晶体结构和晶面结构、交联聚合物弹性体的网络结构,该材料基因与推进剂组份、配方相关,属介观层次;GPM-4则表示组份间的相互作用,包括增塑作用和键合作用等,该材料基因也与推进剂组份、配方相关,属微观层次。

因此,复合固体推进剂力学性能预估的思路是: ① 依据推进剂配方,获得填料的微结构,作为计算对象; ② 分别获得填料、基体、填料-基体界面三个因素中材料基因与各自力学性能之间的构效关系。

(3) 复合固体推进剂微结构的生成技术。颗粒填充聚合物基复合材料的微结构就是复合材料中填料的实际堆砌结构,这是推进剂力学性能预示的对象。复合固体推进剂是一种由高固含量、多种类、多粒径分布填料堆积而成的颗粒填充聚合物基复合材料,以满足高能、燃烧性能、高密度和良好工艺性能的要求。填料以近似紧密装填的堆积方式,随机分散在粘合剂基体中。依据复合固体推进剂配方中填料的类型、密度、含量及粒度分布,采用分子动力学或RSA(随机序列吸附算法)等方法,以配方中每种填料颗粒的体积分数为目标,计算得到复合固体推进剂的微结构——填料的实际堆砌结构及粘合剂基体的分布结构。基于复合固体推进剂配方计算得到的微结构如图2所示。

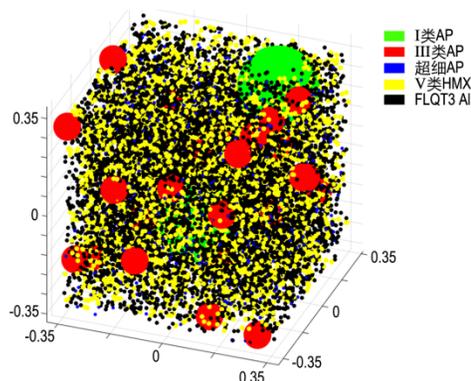


图2 AP/HMX/Al/HTPB推进剂的微结构  
Fig.2 The microstructures of AP/HMX/Al/HTPB propellant

在此基础上,根据宏观力学性能计算需求,提取复合固体推进剂微结构中具有周期性类晶胞的堆砌结构,作为复合固体推进剂的微结构单胞模型。

在推进剂微结构单胞模型基础上,依据获得的填料、基体、填料-基体界面三个本构关系( $\sigma$ - $\varepsilon$ 关系),用颗粒填充复合材料的宏观力学性能计算方法,计算得到单轴拉伸载荷作用下推进剂的力学响应关系,即 $\sigma$ - $\varepsilon$ 关系。

**(4) 粘合剂交联弹性体/增塑剂体系的本构关系。**依据复合固体推进剂中基体的基本组成和材料基因工程的思路,从粘合剂基体配方出发,聚焦粘合剂网络结构、增塑剂的增塑作用和力学性能测试条件等因素,构建复合固体推进剂粘合剂基体力学性能与相关材料基因之间的构效关系。该构效关系包含以下三个方面:

① 粘合剂交联弹性体的本构关系。粘合剂交联弹性体基体网络结构参数包括组份的分子特性、固化参数及交联参数、粘合剂分子的柔顺性等。基于热固性高分子理论,从粘合剂预聚体分子的柔顺性和官能团特性、固化剂/交联剂含量及官能度等参数出发,构建粘合剂交联弹性体的网络结构参数与其力学性能之间的构效关系。根据高分子物理的相关理论,基于 Gauss 链网络统计模型(金日光,华幼卿. 高分子物理[M]. 第三版. 北京:化学工业出版社,2006.),得到粘合剂交联弹性体的弹性段应力-应变关系为

$$\sigma = \alpha \cdot \left( (1 + \varepsilon) - \frac{1}{(1 + \varepsilon)^2} \right) \quad (1)$$

式中, $\sigma$ 、 $\alpha$ 和 $\varepsilon$ 分别为高分子材料的单轴拉伸应力、模量和应变。其中,模量可表示为

$$\alpha = \frac{1}{3} \rho_{\text{net}} R_0 T_0 \delta_B^2 \left( 1 - \frac{2}{f_{\text{CL}}} \right) \quad (2)$$

式中, $\rho_{\text{net}}$ 为交联高聚物的网链密度; $R_0$ 为普适气体常数; $f_{\text{CL}}$ 为交联弹性体中交联剂的官能度; $\delta_B$ 为粘合剂预聚物分子的空间位阻参数,可采用 Materials Studio 中 Synthia 模块计算。

交联高聚物的网链密度可表示为化学交联密度( $\rho_{0,\text{net}-\text{ch}}$ )与物理交联密度( $\rho_{0,\text{net}-\text{phy}}$ )之和

$$\rho_{\text{net}} = \rho_{0,\text{net}-\text{ch}} + \rho_{0,\text{net}-\text{phy}} \quad (3)$$

对于 B-2OH(二官能度羟基粘合剂,羟值为  $E_{\text{OH}}$ )/CU-2NCO(二官能度异氰酸酯固化剂)/CL-3AZ(三官能度氮丙啶基交联剂)体系,在给定固化参数( $R_{\text{NCO/OH}}$ , 异氰酸酯与粘合剂预聚物羟基当量数之比)和交联参数( $R_{\text{AZ/OH}}$ , 交联剂氮丙啶与粘合剂预聚物羟基当量数之比)时,根据高分子交联理论,可构建交联弹性体的化学交联密度与上述参数之间的函数关系

$$\rho_{0,\text{net}-\text{ch}} = f(R_{\text{NCO/OH}}, R_{\text{AZ/OH}}, E_{\text{OH}}) \quad (4)$$

物理交联密度一般应考虑高分子链之间的物理缠绕和分子间氢键的作用。

② 粘合剂交联弹性体/增塑剂的本构关系。增塑作用参数包括粘合剂与增塑剂分子间相互作用、增塑作用等。在粘合剂网络结构参数与力学性能之间构效关系的基础上,有增塑剂存在时,交联高聚物/增塑剂体系的交联密度可写为

$$\rho_{\text{net}} = \rho_{0,\text{net}-\text{ch}} \cdot s_{\text{net}}^{1/3} + \rho_{0,\text{net}-\text{phy}} \cdot \chi_{\text{B-PI}} \quad (5)$$

式中, $s_{\text{net}}$ 为交联高聚物/增塑剂体系中交联聚合物的体积分数; $\chi_{\text{B-PI}}$ 为增塑剂与粘合剂相互作用参数。

③ 粘弹性及测试条件对基体本构关系的影响。由高分子物理的 Maxwell 模型,考虑高聚物的粘弹性形变时,则有

$$\alpha = \frac{1}{3} \rho_{\text{net}} \cdot R_0 \cdot T_0 \cdot \delta_B^2 \cdot \tau_m \cdot \frac{\dot{R}}{L_0} \left( 1 - e^{-\frac{L_0}{R \cdot \tau_m} \varepsilon} \right) \left( 1 - \frac{2}{f_{\text{CL}}} \right) \quad (6)$$

式中,  $\tau_m$  为高聚物的松弛时间;  $\dot{R}$  为单轴拉伸过程的拉伸速率;  $L_0$  为试样的初始长度。式(6)引入了高聚物的粘弹性对模量的影响, 还考虑了拉伸速率和测试温度对模量的影响。

**(5) 填料-基体界面的结合能。**在复合固体推进剂中, 填料-基体界面的粘结性能是力学性能的关键因素之一, 也是推进剂力学性能调节的有效手段。但是, 复合固体推进剂中填料-基体界面的性能几乎不可测量, 因此填料-基体界面本构关系的构建是最困难的。填料-基体界面粘结性能的理论计算方法是: 首先, 依据填料的XRD图谱, 获得填料的主晶面序列; 采用分子动力学方法, 计算得到填料各主晶面的结构。其次, 采用分子动力学方法, 计算得到粘合剂和增塑剂混合体系的无定形模型。最后, 可采用分子动力学方法, 将混合体系的无定形模型添加到相关填料的主要晶面上, 进行弛豫, 得到对填料晶面-粘合剂和增塑剂混合体系的动力学平衡体系, 计算体系的单点能, 得到填料-基体界面之间的相互作用能, 以此表示填料-基体界面的本构关系。

**(6) 填料的本构关系。**与复合固体推进剂中粘合剂基体和填料-基体界面的模量、承载能力相比, 填料的力学性能具有高模量、低应变和高承载能力等特征。因此, 将填料作为刚性颗粒来处理, 即给出填料的弹性模量和泊松比即可。

**(7) 复合固体推进剂单轴拉伸力学性能的跨尺度计算方法。**依据研究获得的填料、基体和填料-基体界面三个本构关系, 以复合固体推进剂微结构的单胞模型为对象, 在诸如ANSYS软件平台上, 采用非结构网格技术, 合理设置单轴拉伸载荷的边界条件, 科学处理填料与基体边界, 可预示单轴拉伸载荷作用下复合固体推进剂的动态力学响应。

### 3 结语

基于材料基因工程的复合固体推进剂力学性能预估技术从固体推进剂的配方组成、微结构等材料基因出发, 核心在于构建推进剂配方与力学性能之间的微观-介观-宏观多尺度内在联系。

研究基于材料基因工程的复合固体推进剂力学性能预估技术, 在基础研究层面, 有利于揭示复合固体推进剂的组成、微结构、相界面之间相互作用等关键因素与推进剂力学性能之间的构效关系, 加深对推进剂力学性能作用机制的认识, 发现复合推进剂力学性能的短板, 为复合固体推进剂力学性能的调节提供理论指导, 最终实现复合固体推进剂研发模式从“经验型”向“准确预示型”转变。在应用研究层面, 有利于加快复合固体推进剂的研发速度, 降低研发成本, 提高复合固体推进剂设计理论、应用的成熟度和成功率, 促进我国固体导弹装备升级和跨越式发展。

张 炜

国防科技大学空天科学学院

e-mail: wzhang\_nudt@nudt.edu.cn

衷心感谢本课题组成员周星、鲍桐、邓蕾、谭清华、董戈、高东磊等的共同努力和辛勤工作!

(责编: 张 琪)