

文章编号:1006-9941(2009)01-0119-05

PBX 有效弹性性能研究进展

敬仕明¹, 李明¹, 龙新平²

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900;

2. 中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900)

摘要:高聚物粘结炸药(PBX)是一种颗粒高度填充的含能复合材料,其单质炸药晶体的体积百分含量通常达到了85%以上。在室温和低应变率条件下,炸药晶体与粘结剂两相模量对比可达3~4个数量级,PBX的这两个特点使传统复合材料相关理论不再适用。因此,PBX有效弹性性能的模拟与预测对复合材料力学和细观力学提出了巨大挑战。本文介绍了国内外在PBX有效弹性性能模拟与预测方面所进行的工作,对各种预测方法的优缺点以及应用前景进行了简要的评述,指出了PBX有效性能模拟与预测需要解决的问题以及下一步工作的重点。

关键词:固体力学;高聚物粘结炸药(PBX);细观力学;配方设计;有效性能;体积模量;剪切模量

中图分类号:TJ55;O34

文献标识码:A

1 引言

高聚物粘结炸药(PBX)配方设计的目标是为了获得高性能的混合炸药。长期以来,配方的最终性能都是由大量的实验来测定,而整个过程包括了造粒、压制(浇注成型)、试样加工和性能测试,如果最终性能不满足目标要求,则需要不断地修改配方,直到满足最终的性能目标。这一过程周期长,耗费大。复合材料的有效弹性性能与单组分的弹性性能以及混合后的微细观结构密切相关,同时成型工艺对有效性能也有重要影响^[1]。为此,对PBX的有效弹性性能的研究引起了人们的广泛关注^[2-4]。

PBX相对于其他复合材料,具有如下两个特点:(1)颗粒(单质炸药)高度填充,其单质炸药晶体的体积百分含量达到了85%以上;(2)在室温和低应变率条件下,两相模量差异较大,二者之间的巨大差异将导致组份之间强烈的界面作用而引发脱粘等现象的发生。这两个特点使得对PBX的有效弹性性能的预测变得异常困难^[2-4]。研究发现在二维条件下,对于代用材料,含有5~10个等尺寸颗粒的元胞可以较为充分地模拟弹性性能,而三维模拟则并不适合于代用材料的模拟。研究还表明,二维模拟结果一般大于实验值,可能是模拟中没有考虑单质炸药与粘结剂之间的脱粘问题,因而高估了模量。文献[1-13]中采用细观力学方法对纤维增强环氧树脂、颗粒增强、多相夹杂

等复合材料的有效弹性模量(体积模量、剪切模量)等进行了模拟与预测,这些方法归纳起来大致有三种:上下界法、解析法和数值法,本文将逐一对这些方法进行综述。

2 复合材料的有效弹性性能预测方法

2.1 上下界法(rigorous bounds)

最基本的的上下界法是Voigt法和Reuss法^[5]。

$$K_{\text{eff}}^{\text{U}} = \langle K \rangle, G_{\text{eff}}^{\text{U}} = \langle G \rangle \quad (1)$$

$$1/K_{\text{eff}}^{\text{L}} = \langle 1/K \rangle, 1/G_{\text{eff}}^{\text{L}} = \langle 1/G \rangle \quad (2)$$

式(1)表示Voigt平均(算术平均),它计算出有效性能的上界,式(2)表示Reuss平均(调和平均),它计算出有效性能的下界。符号 $\langle \rangle$ 代表用体积分数定义的平均法,上标U和L代表预估复合材料的上界和下界。具体对于变量 a , $\langle a \rangle = a_{\text{p}}f_{\text{p}} + a_{\text{b}}f_{\text{b}}$ 。其中 a_{p} 、 f_{p} 、 a_{b} 和 f_{b} 各自代表炸药晶体和粘结剂的性能和体积百分数,其中 K_{eff} 和 G_{eff} 代表PBX的有效体积模量和有效剪切模量。这里只列举双组分的例子,多组分的与此类似。

Voigt法和Reuss法是界限法中最经典的方法,但具体运用与实验结果还有较大差距,因此有一些新的上下界法被发展起来,包括基于变分原理的Hashin-Shtrikman边界法^[6],三阶边界法^[7]等。为便于比较,表1^[4]列出了基于几种界限法对PBX9501的弹性模量的模拟结果。

由表1不难看出,虽然三阶边界法模拟的模量上限(体积模量为11306 MPa)最接近PBX弹性模量的实验值(体积模量为1111 MPa),但差距却还很远。边

收稿日期:2008-04-14;修回日期:2008-09-23

作者简介:敬仕明(1976-),男,在读硕士,从事炸药的力学性能测试及其研究工作。e-mail:jing_shiming1976@sina.com

界法的下界比较接近实验值,最好的下界模拟结果在预测有效体积模量和剪切模量时也差 80%。这表明,上下界法是很难获得 PBX 有效性能的精确模拟结果,不过文献[8]表明,在线膨胀系数方面,上下界法可以得到较准确的结果(误差在 6% 左右)。

表 1 界限法模拟 PBX9501 的有效性能结果

Table 1 Simulation on effective properties of PBX9501 by bounds method

	bulk modulus/MPa	shear modulus/MPa	thermal expansion $\times 10^{-5}/K$
upper bounds			
Voigt	13034	5332	/
Hashin-Shtrikman	11372	5257	12.3
third-order	11306	4959	/
PBX9501 (experiments)	1111	370	/
lower bounds			
Reuss	144	3	/
Hashin-Shtrikman	148	11	11.6
third-order	224	68	/

2.2 解析法 (analytical methods)

解析法最初主要解决连续基体中分散稀疏颗粒并假设颗粒间无相互作用,最近解析法发展到可以处理颗粒间的相互作用。对于高颗粒填充复合材料,球形粒子集合体、自洽格式以及微分介质法是几种典型的解析法。

复合球形集合模型^[9] (composite spheres assemblage, CSA) 将颗粒复合材料理想化为球形粒子外面包覆粘结剂薄层。复合材料假设被各种粒径的球形粒子填充。球形粒子的半径与粘结剂层的厚度之比反应了球形粒子在复合材料中的体积分数。问题的解决是把一个包覆的球置于有效介质中并且在球形粒子边界施加静水压,那么有效体积模量可以表示为:

$$K_{\text{eff}} = K_b + f_p \left[\frac{1}{K_p - K_b} + \frac{f_b}{K_b + 3/4G_b} \right]^{-1} \quad (3)$$

式(3)中, K 和 G 分别代表体积模量和剪切模量,下标 p 和 b 分别代表炸药晶体和粘结剂, K_{eff} 代表复合材料的有效体积模量, f_p 代表炸药晶体的体积百分含量。

但如前面提到的,在低颗粒体积分数的情况下,式(3)比较有效,但是对于颗粒高度填充的情况,计算结果就不理想。

同样,微分介质法^[10-12] (differential effective medium, DEM) 起初应用于研究悬浮液体的性能,后来应用于复合材料有效性能的计算,该方法在低颗粒含量的混合体系中也能较好地模拟有效性能。为了避开考虑夹杂物相互影响和应用 Eshelby 夹杂理论的限

制,微分介质法构建了一个往基体内逐渐添加夹杂物的微分过程,形成了“少量添加均匀化”的循环迭代过程。无穷小体积的粒子被加入到粘结剂中,通过稀疏近似来计算有效性能。粘结剂随后被有效材料替代,无限小的颗粒被加入,有效性能再次计算。重复上述过程直到达到颗粒实际体积分数。这一过程可以用一组微分方程来表述,而利用常用的差分格式,如 4 阶 Runge-Kutta 格式可以求解。微分介质法运用的基本微分方程如下:

$$(1 - f_p) \frac{dK_{\text{eff}}}{df_p} = (K_p - K_{\text{eff}}) \left[\frac{K_{\text{eff}} + 4/3G_{\text{eff}}}{K_p + 4/3G_{\text{eff}}} \right] \quad (4)$$

$$(1 - f_p) \frac{dG_{\text{eff}}}{df_p} = (G_p - G_{\text{eff}}) \left[\frac{G_{\text{eff}} + \varphi}{G_p + \varphi} \right] \quad (5)$$

$$\text{其中, } \varphi = \frac{G_{\text{eff}}}{6} \left[\frac{9K_{\text{eff}} + 8G_{\text{eff}}}{K_{\text{eff}} + 2G_{\text{eff}}} \right] \quad (6)$$

自洽模型^[13] (self-consistent schemes, SCS) 则是利用 Eshelby 关于无限大单一介质中含有单一夹杂解,这与 PBX 材料含有高体积百分比有较大的差距,这时夹杂物之间、夹杂物与基体之间的相互作用非常强烈,而自洽模型仅仅考虑了一个夹杂物与有效介质之间的相互作用,这导致了在高体积百分比的情形下,计算结果存在较大误差。而且当两相材料的性能相差较大时甚至会导致迭代不收敛。另外,在夹杂的局部应力场与有效应力场存在某种加权关系,这就要求两者在夹杂与有效介质的界面上保持连续,因此自洽模型存在很大的缺陷。后来有学者对自洽模型进行了改进,即广义自洽模型^[14],它将一个夹杂及其周围的基体埋入到无限大的有效介质内,夹杂与基体所占的比例等于复合材料的体积百分比。这相当于将简化代表元嵌入到复合材料中。因此,这种发展的自洽法模型具有一定的合理性,但增加了问题的求解难度。Christensen 和 Lo 用这种改经的模型求解了单向纤维复合材料的面内剪切模量^[14]。

表 2 列出了几种解析法模拟 PBX9501 有效弹性性能的结果^[4]。

复合球形集合体模型估计的体积模量 (148 MPa) 与 Hashin-Shtrikman 边界法的下界完全一致 (见表 1),但远远低于 Hashin-Shtrikman 边界法的上界和实验值 (上界与实验值相当)。而自洽法估计的体积模量 (11044 MPa) 和剪切模量 (4700 MPa) 将近实验值的 10 倍! 微分介质法估计的体积模量值为 229 MPa,也大大低于实验值。尽管在解决稀疏相时解析法较为有效,但在预测高颗粒填充的 PBX 时,几乎不可能得到预期的结果。

表 2 解析法模拟 PBX9501 有效性能结果

Table 2 Simulation on effective properties of PBX9501 by analytical method

method	bulk modulus/MPa	shear modulus/MPa	thermal expansion/ 10^{-5} K
composite spheres assemblage	148	/	12.3
self-consistent scheme	11044	4700	12.9
differential effective medium	229	83	12.5
experiments	1111	370	/

2.3 数值法 (numerical methods)

数值方法最早见于用有限差分法解决二维纤维复合材料的弹性模量问题^[15-16]。其中纤维的排列方式比较规则,因此所采用的刚度矩阵形式上比较简单也易于求解。之后有学者发展了纤维随机排列的问题^[17]。近年来,数值方法由最初的二维问题的模拟发展到三维问题的模拟,其主要方法包括:体积代表元法,有限元法,均质理论法,递归法,离散元法,傅立叶变换法,积分方程法等。

有限元法 (finite element method, FEM) 解决两相复合材料的有效弹性模量较为有效。实验结果证实,用位移法求解的有效弹性模量高于实验值,而采用应力求解的弹性模量则低于实验值^[18-19]。近来有研究表明,用应力法刚度矩阵求解的有效弹性模量对模量差异较大的复合材料比较有效^[20]。

递归法^[2] (recursive cell method, RCE) 则是将代表元进行进一步细分,划分为许多子单元,这些子单元均做均质化、规一化处理,通过逐级迭代,可以模拟出复合材料的有效弹性模量。递归法实质上仍然是一种有限元法。整个过程如图 1 所示。

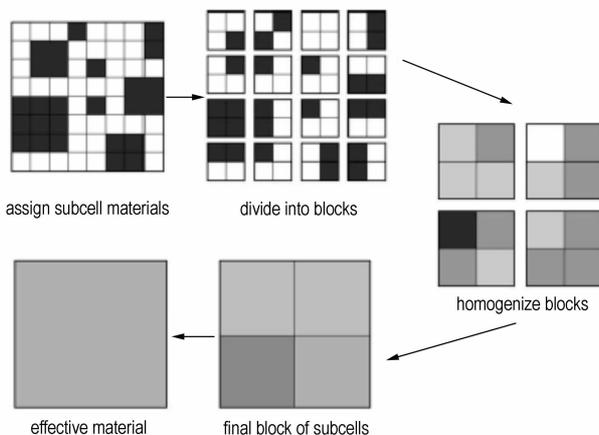


图 1 递归法的图形表示

Fig. 1 Schematic of the recursive cell method

文献[2]计算了不同体积百分比含量、不同大小

单元的 PBX9501 的模拟结果。结果证实,当划分为 70000 个六结点单元模型时,计算出的有效模量跟实验值相差仅有 20%,这是公开文献中的最好结果。

代表体积元法^[21] (representative volume element, RVE),类似于晶胞堆积成晶体的方式。体积元的尺寸和数量决定于计算能力(速度,容量),Sab^[22]认为对于随机分布代表元的复合材料,可以用单个代表元来计算有效性能,不过实际运用中仍然需要大量的代表元来模拟以获得具有统计意义的等效性能数据。一般在模拟中,代表元的尺寸大约为两倍球形粒子的直径。一些学者^[18,23-24]在二维条件下,模拟研究了单分散圆形颗粒,方形颗粒,任意形状二维颗粒的情况,这些颗粒随机连续分布于代表元。在 PBX 中也做了圆形和方形颗粒的模拟研究。二维研究中,颗粒形状的提取可以通过数字图像处理得到,基于这一原理,二维的研究扩展到三维,比较有代表性的就是利用 CT 扫描,当然如何区分 PBX 的组分并准确提取几何性能也是个难题。

离散元模型 (discrete models),即弹簧网络模型法最近也受到广泛关注,因为该方法中的模型容易生成而求解也比较快。有学者^[25]运用了二维三角弹簧网络模型来模拟含有局部孔洞的板的有效弹性性能。有学者^[26]利用三维离散元模型(含有弹簧和刚性晶体)来模拟具有损伤的多晶体的有效力学性能。对于高模量对比,高体积分数含量的材料模拟,离散元也表现出较好的应用前景。

积分方程法 (integral equation methods) 在解决二维复合材料的低体积含量夹杂问题获得了一些成功^[27-28]。Rizzo 和 Shippy 避开了计算尖角处的应力奇异性问题,成功解决了方形夹杂问题^[28]; Achenbach 和 Zhu^[29]采用边界元技术解决了单一圆形夹杂问题。Moulinec 和 Suquet^[30]采用傅立叶变换 (Fourier transform method) 的方法解决了元胞问题。他们假设弹性遇域的某种周期性,通过减少实空间和傅立叶空间控制微分方程 (Lippmann-Schwinger 方程) 的数量,同时建立这两个空间的相互替换的运算法则而获得对问题的解决。

对于颗粒体积含量较低的复合材料,可以用二维纤维阵列或者三维球形粒子的立方阵列来模拟。文献[24]使用了广义平面应变方式来模拟金属基复合材料,模型假设为异性颗粒随机填充二维代表元。有效弹性模量通过施加单向位移来确定,等效体积模量通过在三个正交方向施加相等位移来确定。结果表明颗粒形状对有效弹性性能没有明显影响,尽管有些颗粒形状还具有尖锐的角度并造成高度应力集中。

有学者^[28]研究了二维条件下的颗粒随机分布情况并确定有效泊松比。通过确定周期性边界条件并施加相同预应力,利用在微结构单元和等效均匀单元之间的应变能匹配来确定有效弹性性能。研究表明在二维条件下,泊松比的上界是 1 而不是三维情况下的 0.5。这项研究也表明,具有尖角的颗粒对于有效弹性性能没有重要影响,当然前提是界面无脱粘发生。文献[31]在三维情况下进行了位移法有限元研究,单元采用四面体,但对于颗粒高度填充的 PBX,如 PBX9501 却不适用,因为使用四面体划分密排颗粒将导致单元畸变,精度很差。三维研究(立方阵列中包含球形夹杂)还表明对于颗粒高度集中的复合材料,基体与颗粒完美结合的假设可能不正确。

3 总结与展望

总的来说,国外有少量的文献报道过复合炸药(高聚物粘结炸药)的有效弹性性能模拟方面的工作,而国内这方面的工作鲜有报道。国外主要是针对美国的传统配方 PBX9501 和代用材料展开的,而对高聚物粘结炸药的模拟表明,模拟的单元形式、单元个数以及微结构对结果有相当重要的影响。在这些有效性能预测方法中,上下界法是最经典、最基础的方法,在无精确解或近似解的情形下,可以粗略地提供有关弹性性能的可能范围,同时可用于对各种模型和理论的检验;解析法和数值法在解决稀疏相问题时获得了较理想的结果,但对于颗粒高度填充的 PBX 而言,模拟预测的精度将完全取决于模型的建立:算法和程序的优劣、单元选择、微结构提取等,这时考虑颗粒间的相互作用、局部应力应变微观场以及损伤将变得至关重要。为提高 PBX 的计算精度,将来需要在以下几个方面开展工作:考虑损伤的三维模型;采用 X 射线断层技术(该技术不但能捕捉材料的微细观结构,而且能观察到裂纹和脱粘的情况);考虑真实的成型过程,将比较真实的微结构引入到计算模型中。

参考文献:

- [1] 刘文辉,张新民,张淳源. 微观结构对复合材料弹性有效性能的影响[J]. 工程力学,2005,22(6)增刊: 16-19.
LIU Wen-hui,ZHANG Xin-ming,ZHANG Chun-yuan. Microstructure effect on elastic properties of composites [J]. *Chinese Journal of Engineering Mechanics*,2005,22(6) Supplement: 16-19.
- [2] Biswajit Banerjee, Daniel O Adams. Micromechanics-based determination of effective elastic properties of polymer bonded explosives [J]. *Physica B*,2003,338: 8-15.
- [3] Biswajit Banerjee, Daniel O Adams. On predicting the effective elastic properties of polymer bonded explosives using the recursive cell methods [J]. *Solid and structure*,2004,41: 481-509.
- [4] Biswajit Banerjee. Micromechanics-based prediction of thermoelastic properties of high energy materials [D]. Utah: The University of Utah,2002.
- [5] Hill R. Elastic properties of reinforced solids: some theoretical principles [J]. *Mech Phys Solids*,1963,11: 357-372.
- [6] Hashin Z, Strikman S. A variational approach to the theory of the elastic behavior of multiphase materials [J]. *Mech Phys Solids*,1963,11: 137-140.
- [7] Milton G W. Bounds on the electromagnetic, elastic and other properties of two-composite materials [J]. *Int Engng Sci*,1981,8: 542-545.
- [8] Bedrov D, Ayyagari C, Smith G D. Molecular dynamics simulations of HMX crystal polymorphs using a flexing molecule force field. 1999, Personal Communication.
- [9] Hashin Z. The elastic moduli of heterogeneous materials [J]. *Appl Mech*,1962,29: 143-150.
- [10] Markov K Z. Elementary micromechanics of heterogeneous media. In *Heterogeneous Media* [J]. *Micromechanics Modeling Methods and Simulations*,2000: 1-162.
- [11] Beryman J G, Berge P. Critique of two explicit schemes for estimating elastic properties of multiphase composites [J]. *Mech Mater*,1996,22: 149-164.
- [12] Jun S, Jasiuk I. Elastic moduli of two-dimensional composites with sliding inclusions-a comparison of effective medium theories [J]. *Int Solids Struct*,1993,30: 2501-2523.
- [13] 杨庆生. 复合材料细观结构力学与设计 [M]. 北京: 中国铁道出版社,2000.
- [14] Christensen R M, Lo K H. Solutions for effective shear properties in three sphere and cylinder models [J]. *Mech Phys Solids*,1979,27: 315-330.
- [15] Adams D F, Doner D F. Transverse normal loading of a unidirectional composite [J]. *Composite Materials*,1967,11: 152-164.
- [16] Adams D F, Doner D F. Longitudinal shear loading of a unidirectional composite [J]. *Composite Materials*,1967,11: 4-17.
- [17] Adams D F, Tsai S W. The influence of random filament packing on the transverse stiffness of unidirectional composites [J]. *Composite Materials*,1969,3: 368-381.
- [18] Adams D F, Crane D A. Finite element micromechanical analysis of a unidirectional composite including longitudinal shear loading [J].

- Computers and Structures*, 1984, 18: 1153 – 1164.
- [19] Mishnaevsky L L, Schmauser S. Continuum mesomechanical finite element modeling in materials development: A state-of-the-art review [J]. *Appl Mech Rev*, 2001, 54: 49 – 66.
- [20] Pecullan S, Gibiansky L V, Torquato S. Scale effects on the elastic behavior of periodic and hierarchical two-dimensional composites [J]. *Mech Phys Solids*, 1999, 47: 1509 – 1542.
- [21] Holliday L, Thackray G. Heterogeneity in complex materials and the concept of the representative cell [J]. *Nature*, 1964, 2011: 270 – 272.
- [22] Sab K. On the homogenization and the simulation of random materials [J]. *European Mech A/Solids*, 1992, 11: 585 – 607.
- [23] Jia S, Povirk G L. Modeling the effects of reinforcement distribution on the elastic properties of composite materials [J]. *Modeling Simul Mater Sci Eng*, 16: 587 – 602.
- [24] Ramakrishnan N, Kumar A M, Radhakrishna Bhat B V. A generalized plane strain technique for estimating effective properties of particulate metal matrix composites using FEM [J]. *Materials Science*, 1996, 31: 3507 – 3512.
- [25] Day A R, Snyder K A, Garboczi E J, et al. The elastic moduli of a sheet containing circular holes [J]. *Mech Phys Solids*, 1992, 40: 1031 – 1051.
- [26] Toi Y, Kiyoshe T. Damage mechanics models for brittle microcracking solids based on three-dimensional mesoscopic simulations [J]. *Engg Fracture Mech*, 1995, 50: 11 – 27.
- [27] Rizzo F J, Shippy D J. A formulation and solution procedure for the general non-homogeneous inclusion problem [J]. *Int Solids Struct*, 1968, 4: 1161 – 1179.
- [28] Theocaris P S, Stavroulakis G E, Panagiotopoulos P. Negative Poisson's ratio in composites with star-shaped inclusions: A numerical homogenization approach [J]. *Arch Appl Mech*, 1997, 67: 274 – 286.
- [29] Achenbach J D, Zhu H. Effect of interfacial zone on mechanical behavior and failure of fiber-reinforced composites [J]. *Mech Phys Solids*, 1989, 37: 381 – 393.
- [30] Moulinec H, Suquet P. A numerical method for computing the overall response of nonlinear composites with complex microstructure [J]. *Comput Methods Appl Mech Engrg*, 1998, 157: 69 – 94.
- [31] Gusev A A. Representative volume element size for elastic composites: a numerical study [J]. *Mech Phys Solids*, 1997, 45: 1449 – 1459.

Progress in Predicting the Effective Elastic Properties of PBX

JING Shi-ming¹, LI Ming¹, LONG Xin-ping²

(1. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China;

2. China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: Polymer bonded explosives are particulate composites containing elastic particles in a viscoelastic binder. The particles occupy an extremely high fraction of the volume, often greater than 85%. Under low strain rate loading and at about room temperature, the elastic modulus of the particles can be four order of magnitude higher than that of the binder. These two characteristics make effective elastic properties predict more difficultly. As a result, PBXs provide unique challenges for micromechanical modeling. Some micromechanical-based methods for the determination of mechanical properties of PBX were introduced, the advantages/disadvantages and the prospects of these methods were reviewed briefly. Three-dimensional models with damage, using computed tomography images and simulating manufacturing process are suggested to be the key point of future work.

Key words: solid mechanics; polymer bonded explosive (PBX); micromechanics; formulation; effective property; bulk modulus; shear modulus