

文章编号: 1006-9941(2009)06-0664-04

基于改进 Hashin-Shtrikman 方法预测 PBX 有效弹性模量

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:高聚物黏结炸药(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 80% 以上,采用经典的细观力学模型 Hashin-Shtrikman 界限法获得的 PBX 有效弹性模量与实验测试值存在较大误差。引入含有炸药密度参数的“界面结合修正系数”,得到了一个改进的 Hashin-Shtrikman 模型。设计了三种密度的以 TATB 为基的 PBX,测定了相应的弹性模量值,并确定了模型的修正系数为 $0.813(\rho/\rho_0)^{8.64}$ 和 $0.296(\rho/\rho_0)^{8.68}$ 。分别利用经典的和改进的 Hashin-Shtrikman 模型计算了该型 PBX 的有效体积模量和有效剪切模量,同时与实验值进行了对比。结果表明:以 TATB 为基的 PBX 其有效弹性模量随密度的减小呈指数形式衰减,且体积模量与剪切模量随密度的影响程度几乎一致,其指数约为 8.6;改进的 Hashin-Shtrikman 模型的预测结果与实验值的误差在 1% 左右;改进后的模型合理,拟合精度高,适合于对双组分 PBX 有效弹性模量的预测。

关键词:固体力学;有效性能;体积模量;剪切模量;上下界限法;界面结合修正系数

中图分类号: TJ55; O34

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.06.006

1 引言

高聚物黏结炸药(PBX)是一种颗粒高度填充的复合材料,在武器工业中有着重要的应用,其力学性能通常由实验来获得。然而,由于含能材料的特殊性,实验存在着一定的危险性而且费用昂贵。随着计算技术的发展,使得对 PBX 的力学性能模拟技术成为可能。而模拟的途径有两条,一是从原子或者分子尺度出发,如采用诸如量子力学(QM)、分子力学(MM)以及分子动力学(MD)等方法,但这方面的文献极为有限^[1-4],且由于模拟尺度极为有限,其结果的准确性不高;另一途径是从细观尺度出发,在获得单组分的力学性能的前提下,利用细观力学模型获得 PBX 的有效力学性能(effective mechanical property)。后者的模拟尺度更加接近于工程宏观尺度,是 PBX 有效力学性能(如弹性模量等)预测模拟的重要途径,一些学者对此进行了研究^[5-10]。这些方法归纳起来大致有三种:上下界限法、解析法和数值法。在这些有效性能预测方法中,上下界限法是最经典、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,但误差仍然较大;解析法和数值法在解决稀疏相,

即基体体积分数大于 80% 的复合材料有效弹性模量的预测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,模拟预测的结果与实验值相差甚远。误差的来源除了组分弹性模量差别较大外,一个重要原因是这些方法仅从细观力学的角度出发建立模型,而忽略颗粒间的相互作用、局部微观应力应变场(Eshelby 应变场^[11])以及损伤等因素对界面的影响,导致了计算结果与实验值的巨大差异。当然,由于压装炸药的界面结合特性异常复杂,要完全描述清楚界面结合特性非常困难,现有的模拟计算^[1-2]中也仅仅能模拟十几个和几十个分子的作用下的系综平均结果。

本文认为,压装 PBX 的密度在一定程度上反映界面结合特性,可以看作是细观界面特性的宏观统计平均,据此将密度引入到经典的细观力学模型中,可以解决细观力学模拟忽略界面特性导致误差较大的弱点。本文提出了用含密度参数的“界面结合修正系数”,对细观力学中经典的 Hashin-Shtrikman 模型上界进行了修正。进一步设计了系列组分相同但最终压制密度不同的以 TATB 为基的 PBX,测定了相应的压缩弹性模量,利用修正的 Hashin-Shtrikman 模型进行了弹性模量模拟。

2 Hashin-Shtrikman 模型及理论计算

2.1 Hashin-Shtrikman 模型

Hashin-Shtrikman 法是在变分原理的基础上,对有效弹性模量的上下界限法进行了改进,获得了比理想包覆

收稿日期:2009-02-16;修回日期:2009-06-09

基金项目:国家自然科学基金资助(10832003)

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

通讯联系人:李明, e-mail: li_ming@caep.ac.cn

球模型更好的结果。对颗粒填充复合材料, Hashin 和 Shtrikman 给出了如下的有效弹性模量计算公式^[9]:

Hashin-Shtrikman 上界

$$K_{\text{eff}}^{\text{U}} = \langle K \rangle - \frac{3f_{\text{p}}f_{\text{b}}(K_{\text{p}} - K_{\text{b}})^2}{3\langle K \rangle_* + 4G_{\text{p}}} \quad (1)$$

$$G_{\text{eff}}^{\text{U}} = \langle G \rangle - \frac{6f_{\text{p}}f_{\text{b}}(G_{\text{p}} - G_{\text{b}})^2}{6\langle G \rangle_* + 5\Lambda} \quad (2)$$

Hashin-Shtrikman 下界

$$1/K_{\text{eff}}^{\text{L}} = \langle 1/K \rangle - \frac{4f_{\text{p}}f_{\text{b}}(1/K_{\text{p}} - 1/K_{\text{b}})^2}{4\langle 1/K \rangle_* + 3/G_{\text{b}}} \quad (3)$$

$$1/G_{\text{eff}}^{\text{L}} = \langle 1/G \rangle - \frac{f_{\text{p}}f_{\text{b}}(1/G_{\text{p}} - 1/G_{\text{b}})^2}{\langle 1/G \rangle_* + \gamma} \quad (4)$$

对变量 a , 有 $\langle a \rangle = a_{\text{p}}f_{\text{p}} + a_{\text{b}}f_{\text{b}}$; $\langle a \rangle_* = a_{\text{p}}f_{\text{b}} + a_{\text{b}}f_{\text{p}}$

式中, $\Lambda = G_{\text{p}}\left(\frac{9K_{\text{p}} + 8G_{\text{p}}}{K_{\text{p}} + 2G_{\text{p}}}\right)$; $\gamma = \frac{1}{G_{\text{b}}}\left(\frac{3K_{\text{b}} + 4G_{\text{b}}}{9K_{\text{b}} + 8G_{\text{b}}}\right)$ (5)

式(1)~式(5)中符号的意义如下: 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。其中 a_{p} 、 f_{p} 、 a_{b} 和 f_{b} 各自代表炸药晶体和黏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。Biswajit Banerjee 等人^[5-7]用此方法计算了 PBX9501 的弹性模量。

2.2 PBX 及其组分的力学性能

为了利用 Hashin-Shtrikman 模型进行初步理论计算, 必须首先获得单组分的力学性能。本文设计了系列组分相同但压制密度不同的以 TATB 为基的某 PBX, 并利用经典的 Hashin-Shtrikman 模型来计算其有效体积模量和剪切模量。该组分中 TATB 的质量分数为 95%, 黏结剂的质量分数为 5%。为获得该 PBX 单组分的力学性能, 采用 INSTRON 5582 材料试验机测试了黏结剂在室温和低应变率条件下的弹性模量, 加载方式为准静态压缩加载, 十字头速度为 $0.5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。TATB 单晶体力学性能数据参考用分子动力学方法所获得的结果^[1]。为了便于与实验值比较, 同时还测试了三种不同压药密度的 PBX 在室温下的力学性能。三种密度的实测值分别为 $1.792 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 、 $1.845 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 和 $1.895 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (与表 1 中密度 1、密度 2 和密度 3 对应), 样品尺寸规格均为 $\Phi 20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 。泊松比的测试采用国军标 GJB772A-97 中 414.1 方法, 样品规格为 $25 \text{ mm} \times 25 \text{ mm} \times 85 \text{ mm}$ 。遵循 Hashin-Shtrikman 的假设, 假设此 PBX 各向同性, 且拉伸和压缩模量一致。试验测试的结果见表 1。表 1 中黏结剂和 PBX 的杨氏模量和泊松比为实验值, 体积模量和剪切模量是按照 Mori-Tanaka 方法进行平均化处理而得到^[12]。TATB

的力学性能数据主要参考了文献[1]。

表 1 PBX 及各组分的力学性能

Table 1 The mechanical properties of PBX and its constituents

sample	TATB ^[1]	binder	PBX		
			density 1	density 2	density 3
bulk modulus/GPa	11.4	0.33	4.28	5.46	6.94
shear modulus/GPa	11.5	0.07	1.60	2.05	2.60
Young's modulus/GPa	25.7	0.2	4.28	5.46	6.94
Poisson's ratio	0.1	0.4	0.33	0.33	0.33

2.3 Hashin-Shtrikman 模型的理论计算

文献[14]给出的 TATB 理论密度为 $1.938 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; 实验所用黏结剂的密度测定为 $2.02 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。设该 PBX 两相的质量百分比为 σ_{p} 和 σ_{b} , 密度分别记为 ρ_{p} 和 ρ_{b} , 则两相的体积比分别表示为:

$$f_{\text{p}} = \frac{\sigma_{\text{p}}}{\rho_{\text{p}}v}, \quad f_{\text{b}} = \frac{\sigma_{\text{b}}}{\rho_{\text{b}}v} \quad (6)$$

式(6)中 $v = \frac{\sigma_{\text{p}}}{\rho_{\text{p}}} + \frac{\sigma_{\text{b}}}{\rho_{\text{b}}}$ 为复合材料比容。若孔隙率记为

ϕ , 则复合材料密度 $\rho = \frac{1-\phi}{v}$ 。代入数据, 不难算出 $f_{\text{p}} = 1 - f_{\text{b}} = 0.952$ 。三种密度 PBX 的孔隙率依次为 0.0771、0.0498 和 0.0241。当孔隙率为零时, 即为 PBX 的最大理论密度 $\rho_0 = 1.942 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

采用 matlab 7.0 编制了 Hashin-Shtrikman 模型的计算程序, 计算结果见表 2。

表 2 Hashin-Shtrikman 模型预测的有效弹性模量与实验值的比较

Table 2 Effective modulus based on Hashin-Shtrikman model and experimental results of PBX

effective modulus	experimental results			Hashin-Shtrikman	
	density 1	density 2	density 3	upper bounds	lower bounds
bulk modulus/GPa	4.28	5.46	6.94	10.52	5.01
shear modulus/GPa	1.60	2.05	2.60	10.84	3.61

从表 2 可以看出, 弹性模量值是与密度相关的, 对不同的压制密度, 均有不同的弹性模量值与之相对应。而 Hashin-Shtrikman 模型未考虑密度因素对有效模量的影响, 只是给出了有效弹性模量的一个上下界限。Biswajit 等人^[5-7]用此方法计算了 PBX9501 的弹性模量, 但是误差较大。Hashin-Shtrikman 预测的有效弹性模量不随密度变化, 显然与物理事实不符, 这是 Hashin-Shtrikman 模型未考虑细观界面结合程度所导致的。为此, 必须对 Hashin-Shtrikman 模型进行改进。

3 Hashin-Shtrikman 模型改进

基于 Hashin-Shtrikman 模型得到的结果, 本文提出

了将密度因素引入到经典的细观力学模型的观点,从而解决细观力学模拟忽略界面特性导致误差较大的弱点。通过定义“界面结合修正系数”对 Hashin-Shtrikman 模型的上界进行修正,改进的模型表达式如下:

$$K_{\text{eff}} = f(\rho/\rho_0) \left[\langle K \rangle - \frac{3f_p f_b (K_p - K_b)^2}{3\langle K \rangle_* + 4G_p} \right] \quad (7)$$

式(7)中 $f(\rho/\rho_0)$ 定义为“界面结合修正系数”。考虑到实际密度与最大理论密度的相关性,可将 f 的具体形式设为:

$$f(\rho/\rho_0) = k(\rho/\rho_0)^n \quad (8)$$

对密度分别为 $1.792 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 、 $1.845 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 和 $1.895 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的三组数据,进行线性回归。其中, PBX 的理论密度为 $1.942 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ [12]。数值拟合后的结果如下:

$$K_{\text{eff}} = 0.813(\rho/\rho_0)^{8.64} \left[\langle K \rangle - \frac{3f_p f_b (K_p - K_b)^2}{3\langle K \rangle_* + 4G_p} \right] \quad (9)$$

其中, $R=0.99979$, $SD=0.10203$ 。拟合曲线如图1所示。

采用同样的方法,对 PBX 的有效剪切模量进行线性回归,可得到:

$$G_{\text{eff}} = 0.296(\rho/\rho_0)^{8.68} \left[\langle G \rangle - \frac{6f_p f_b (G_p - G_b)^2}{6\langle G \rangle_* + 5A} \right] \quad (10)$$

其中, $R=0.99992$, $SD=0.00442$ 。拟合曲线如图2所示。

由此,获得了该型 PBX 的有效弹性模量(体积模量、剪切模量)随密度变化的函数关系。根据该函数关系,一旦给定了 PBX 的实际密度,就可对该型 PBX 的有效弹性模量做出预测。表3给出了以 TATB 为基的 PBX 在不同密度下的预测结果。

比较式(9)~式(10),我们发现:PBX 的有效弹性模量随密度的减小呈指数形式衰减,而且有效体积模量与剪切模量受密度的影响程度几乎一致。如果令 $\rho = \rho_0$, 即 PBX 达到最大理论密度时,可获得 PBX 的有效模量的理论上界,其有效体积模量上界只有 Hashin-Shtrikman 模型上界的 81%, 而有效剪切模量上界仅为 Hashin-Shtrikman 模型上界的 30%。

同时,表3还给出了密度分别为 $1.792 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 、 $1.845 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 和 $1.895 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 时,以 TATB 为基的 PBX 有效弹性模量的预测值。将该预测值与表2中的实验值进行比较,发现二者非常接近,预测值与实验值的误差均在 1% 左右。改进后的 Hashin-Shtrikman 模型与原模型的分析比较表明,改进后的 Hashin-Shtrikman 模型具有相当的优越性:给出了有效模量随密度的函数关系,而不是简单的上下界限;通过引入一个较为简单的参数,避开对复杂界面的研究;模型合理,拟合

精度高,非常适合于以 TATB 为基的 PBX 这种高颗粒填充复合材料的有效力学性能的模拟。

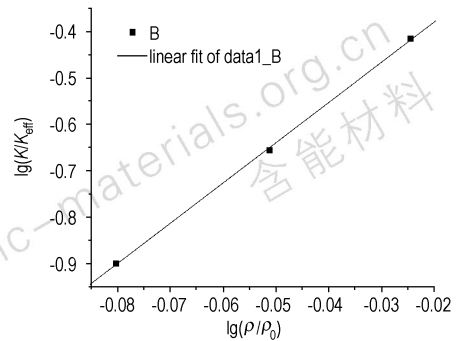


图1 PBX 有效体积模量的拟合曲线

Fig. 1 The fitting curve of effective bulk modulus

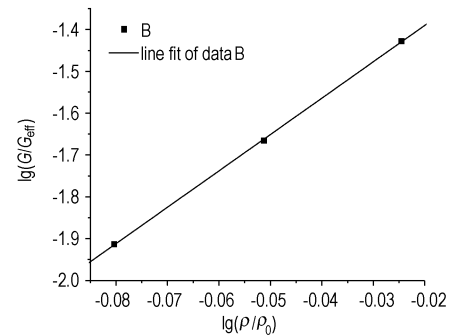


图2 PBX 有效剪切模量的拟合曲线

Fig. 2 The fitting curve of effective shear modulus

表3 改进的 Hashin-Shtrikman 模型在不同密度下的有效弹性模量预测结果

Table 3 The effective modulus of PBX with different densities by modified Hashin-Shtrikman model

density/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	bulk modulus/GPa	shear modulus/GPa
1.60	1.60	0.60
1.70	2.71	1.01
1.792	4.27	1.60
1.845	5.49	2.06
1.895	6.92	2.59
1.942	8.55	3.21

4 结论

传统的 Hashin-Shtrikman 上下界限法模型模拟 PBX 的有效弹性模量,其结果存在系统偏离;采用“界面结合修正系数”法,通过引入一个较为简单的参数,避开对复杂界面的研究,同时给出了有效弹性模量随密度变化的函数关系;改进后的 Hashin-Shtrikman 模型合理,拟合精度高,非常适合以 TATB 为基的 PBX 有效性能的模拟研究。研究也表明 PBX 的有效弹性

模量随密度的减小呈指数形式衰减,表明密度是影响 PBX 弹性模量的重要因素。

致谢: 感谢化工材料研究所五室雍炼副研究员提供的不同压制密度的 PBX 样品;感谢化工材料研究所含能材料测评中心提供的力学性能实验数据。感谢国家自然科学基金(10832003)的资助。

参考文献:

- [1] 肖继军,谷成刚,方国勇,等. TATB 基 PBX 结合能和力学性能的理论研究[J]. 化学学报,2005,63(6): 439-444.
XIAO Ji-jun, GU Cheng-gang, FANG Guo-yong, et al. Theoretical study on binding energies and mechanical properties of TATB-based PBX[J]. *Acta Chimica Sinica*,2005,63(6): 439-444.
- [2] XIAO Ji-jun, HUANG Yu-cheng, HU Ying-jie, et al. Molecular dynamics simulation of mechanical properties of TATB/fluorine-polymer PBXs along different surfaces[J]. *Science in China*, 2005,48(6): 21-26.
- [3] 黄玉成,胡应杰,肖继军,等. TATB 基 PBX 结合能的分子动力学模拟[J]. 物理化学学报, 2005,21(4): 425-429.
HUANG Yu-cheng, HU Ying-jie, XIAO Ji-jun, et al. Molecular dynamics simulation of binding energy of TATB-based PBX[J]. *Acta Phys Chim Sinica*,2005,21(4): 425-429.
- [4] 朱伟,肖继军,黄辉,等. MD 模拟温度对 TATB 和 TATB/F2311 PBX 力学性能的影响[J]. 南京理工大学学报,2007,31(2): 243-247.
ZHU Wei, XIAO Ji-jun, HUANG Hui, et al. Temperature effect on mechanical properties of TATB and TATB/F2311 PBX by molecular dynamics simulation[J]. *Journal of Nanjing University of Science and Technology*,2007,31(2): 243-247.
- [5] Biswajit B, Daniel O A. Micromechanics-based determination of effective elastic properties of polymer bonded explosives[J]. *Physica B*, 2003,338: 8-15.
- [6] Biswajit B, Daniel O A. On predicting the effective elastic properties of polymer bonded explosives using the recursive cell methods[J]. *Solid and Structure*,2004,41: 481-509.
- [7] Biswajit B. Micromechanics-based prediction of thermoelastic properties of high energy materials[D]. Utah: The University of Utah,2002.
- [8] Hill R. Elastic properties of reinforced solids: some theoretical principles[J]. *Mech Phys Solids*,1963,11: 357-372.
- [9] Hashin Z, Shtrikman S. A variational approach to the theory of the elastic behavior of multiphase materials[J]. *J Mech Phys Solids*, 1963,11: 137-140.
- [10] Milton G W. Bounds on the electromagnetic, elastic and other properties of two-composite materials[J]. *Int Engng Sci*,1981,8: 542-545.
- [11] Eshelby J D. The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion, and related problems[J]. *Proc Roy Soc Lond A*,1957,241: 376-396.
- [12] Dai L H, Huang Z P, Wang R. A generalized self-consistent Mori-Tanaka scheme for prediction of the effective moduli of hybrid multiphase particulate composites[J]. *Polymer Composites*,1998,19(5): 506-513.
- [13] Berryman J G, Berge P. Critique of two explicit schemes for estimating elastic properties of multiphase composites[J]. *Mech Mater*,1996,22: 149-164.
- [14] 董海山,周芬芬. 高能炸药及相关物性能[M]. 北京: 科学出版社,1989.

On Predicting Effective Elastic Modulus of PBX by Modified Hashin-Shtrikman Model

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 composites containing elastic energetic particles in a viscoelastic binder. The volume fraction of the elastic particles in PBX is normally greater than 80%, therefore using the classical analytical meso-mechanics model (Hashin-Shtrikman) to estimate the effective elastic modulus of TATB-based PBX is quite inaccurate. A new term named "interface bonding parameter" which contains the density of the bulk PBXs was promoted and a modified model of Hashin-Shtrikman was obtained. The samples with different densities were prepared, and their elastic modulus was measured, and the modified coefficients of the model were obtained to be $0.813(\rho/\rho_0)^{8.64}$ or $0.296(\rho/\rho_0)^{8.68}$. The elastic modulus was calculated by the classical Hashin-Shtrikman model and by the modified model respectively. It shows that the modified model with "interface bonding parameter" can give more accurate results compared to that with the classical Hashin-Shtrikman model. The effective elastic modulus decays exponential with the decreasing of TATB-based PBX density, and the effective bulk modulus and the effective shear modulus are influenced by density to the same degree, and the exponents are about 8.6. The predicting and the experimental results are only 1% apart. It proves that the modified Hashin-Shtrikman can be used to predict the effective modulus of double-composition PBXs.

Key words: solid mechanics; effective property; bulk modulus; shear modulus; rigorous bound; interface bonding parameter