

文章编号: 1006-9941(2013)03-0325-05

基于能量守恒的 HTPB 推进剂非线性本构关系

龚建良, 刘佩进, 李 强

(西北工业大学燃烧、热结构、与内流场重点实验室, 陕西 西安 710072)

摘要: 为描述 HTPB 推进剂中增强粒子的脱湿引起本构关系非线性响应行为, 建立了由粒子、空泡与基体组成的三相物理模型, 给出了在单向拉伸载荷作用下确定本构关系的算法。依据热力学能量守恒定律, 确定了临界脱湿应变方程。利用细观力学 Mori-Tanaka 方法, 确定了临界应变方程需要的宏观有效模量。针对增强粒子满足对数正态分布的 HTPB 推进剂进行了数值模拟。结果表明, HTPB 本构关系由两个阶段组成, 初始的线弹性阶段与开始发生脱湿后的非线性阶段。体积膨胀应变随空泡体积分数的增大而增大, 而宏观有效模量随空泡体积分数的增大而减小。针对一般复合固体推进剂, 该本构关系的形式较为简单, 适合应用于工程中。

关键词: 固体力学; 细观力学; 非线性本构关系; 复合固体推进剂; 界面脱湿

中图分类号: TJ55; V43; O34

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.03.010

1 引言

复合固体推进剂不仅是固体火箭发动机的能量物质, 也是其重要的结构材料, 在成型、贮存与使用中, 往往存在各种机械与温度载荷, 引起各种不同形式的微损伤, 主要有粒子断裂、基体损伤、粒子与基体的界面脱湿^[1]。文献[2]与[3]分别从试验与理论上, 确定在复合固体推进剂中主要损伤形式是粒子与基体的界面脱湿。界面脱湿是一种细观的力学行为, 是引起复合固体推进剂本构关系从线性行为到非线性行为的主要决定因素, 并有可能发展成宏观裂纹, 从而导致复合固体推进剂失效。在实验中, 单独地分析界面脱湿对复合固体推进剂本构关系的影响, 存在诸多影响因素, 难以展开。在理论上, 唯象的宏观本构关系, 一般不考虑复合固体推进剂中的细观结构, 如粒子的尺寸, 粒子的体积分数, 及粒子与基体的界面粘结情况等等。因此, 需要发展具有细观特征的宏细观结合模型, 分析界面脱湿对宏观本构关系的影响, 并正确预测复合固体推进剂的力学性能。

复合固体推进剂是一种粒子增强体复合材料, 主要由聚合物基体与刚性的氧化剂粒子组成^[3]。国外, 针对复合固体推进剂已开展了一些研究, 如 Schapery^[4]从不可逆热力学角度, 引入两个内变量描述复合固体推进

剂的损伤, 提出了损伤本构关系。Vratsanos 与 Farris^[5]从能量守恒角度, 假定粒子的脱湿是从大粒子到小粒子依次脱湿, 认为粒子的脱湿是导致复合固体推进剂非线性的主要原因, 并确定了宏观本构关系。Ravichandran 与 Liu^[6]基于 Eshelby 等效夹杂理论与 Mori-Tanaka 方法, 考虑了复合固体推进剂中的界面损伤, 提出了一个率无关的唯象本构关系。Tan^[3,7]针对 PBX9501 高能炸药, 使用数字图像相关(DIC)技术, 获取了基体与粒子的界面粘性定律, 并确定了模型参数, 并在 RVE (Representative Volume Element) 上, 使用平均化与 Mori-Tanaka 法, 确定了高三轴应力下的线弹性宏观本构关系, 利用有限元技术数值模拟了宏观本构关系, 显示了增强体粒径大小对 PBX9501 高能炸药的界面脱湿具有重大影响, 并得出了临界脱湿粒径。之后, Tan^[8]在线弹性本构关系的基础上, 使用 Laplace 变换原理, 将线弹性宏观本构关系发展到线粘弹性的宏观本构关系。国内, 彭威^[1]针对复合固体推进剂, 考虑粒子增强作用与界面脱湿损伤, 建立了含损伤变量的粘弹性宏观本构关系, 并与拉伸曲线对比, 结果吻合较好。李丹与胡更开^[9]针对高粒子体积分数的聚合物材料, 基于 Laplace 变换和双夹杂相互作用的弹性模型, 建立了细观力学模型, 计算了玻璃微珠/ED-6 复合材料的有效松弛模量及常应变率下的本构关系。

可以看出, 国内外针对复合固体推进剂, 建立宏细观结合的损伤本构关系已经展开研究, 但是对于细观结构对宏观本构关系的影响难于从定量上确定。因

收稿日期: 2012-04-28; 修回日期: 2013-01-26

作者简介: 龚建良(1986-), 男, 博士生, 主要从事航空宇航推进理论与工程的研究。e-mail: gongjianliang2013@yahoo.cn

此, 本文针对复合固体推进剂, 对于其内部细观结构的界面脱湿, 假定含粒子与空泡的三相物理模型描述了经历界面脱湿的复合固体推进剂, 利用细观理论与能量守恒原理从定量上确定不同载荷作用下, 增强粒子的脱湿程度对宏观力学行为的影响, 并确定了宏观有效割线模量。最后, 针对粒子粒径服从对数正态分布的复合固体推进剂, 展开了数值模拟, 获取计算结果, 与实验数据对比, 结果吻合较好^[10]; 并针对高粒子体积分数的复合固体推进剂, 分析了粒子体积分数对复合固体推进剂宏观本构关系的影响。

2 能量守恒定律的表达形式

为了确定复合固体推进剂含损伤的本构关系, Vratsanos 与 Farris 根据热力学第一定律——能量守恒定律, 假定复合固体推进剂中的损伤完全由界面脱湿决定, 从而确定能量平衡方程^[5]:

$$\delta U_{\text{strain}} + \delta U_{\text{surf}} = \delta W + \delta Q \quad (1)$$

式中, δU_{strain} 是复合固体推进剂中粒子与基体存储的应变能, δU_{surf} 是由脱湿而引起的界面耗散能, δQ 是外界导入系统的净热量, δW 是外界对系统做的净功, 单位均是 J; δ 是微小量符号。假定系统是绝热的, 并使用虚功原理, 能量平衡方程用应力与应变如下表达^[5]:

$$2G_c \frac{\delta A}{V_0} = \sigma_{ij} \delta \varepsilon_{ij} - \delta \sigma_{ij} \varepsilon_{ij} \quad (2)$$

式中, G_c 是基体与粒子界面的单位面积耗散能, 单位是 $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$; A 是基体与粒子脱湿界面的面积, m^2 ; σ_{ij} , ε_{ij} 分别是复合固体推进剂的应力与应变, 下标满足张量运算; 由于粒子与基体界面脱湿是成对的发生, 因此左端存在一个系数 2, V_0 是复合固体推进剂的初始体积, m^3 。

在单轴拉伸下, 给定应力边界条件, 得到控制方程:

$$\begin{cases} 2G_c \frac{\delta A}{V_0} = \sigma_{ij} \delta \varepsilon_{ij} - \delta \sigma_{ij} \varepsilon_{ij} \\ \sigma_{11} = \sigma_0; \sigma_{22} = \sigma_{33} = 0; \end{cases} \quad (3)$$

利用复合固体推进剂的本构关系:

$$\varepsilon_{ij} = -\frac{\nu}{E} \sigma_{kk} \delta_{ij} + \frac{1+\nu}{E} \sigma_{ij} \quad (4)$$

式中, E 为宏观的弹性模量, ν 为宏观的泊松比, δ_{ij} 是克罗内克符号; 最后, 可以确定临界脱湿应变方程:

$$-2 \frac{G_c}{V_0} \left(\frac{dA}{dc} \right) = \varepsilon_{11}^2 \left(\frac{dE}{dc} \right) \quad (5)$$

式中, d 是微分符号; 因此, 只需要确定粒子与基体的界面脱湿面积 A 随粒子体积分数 c 的变化关系, 及复

合固体推进剂中弹性模量 E 随粒子体积分数 c 的变化关系, 就得到临界应变, 并确定应力。利用几何关系可以确定界面脱湿面积 A 的变化; 利用细观力学理论 Mori-Tanaka 方法确定弹性模量的变化。

假定复合固体推进剂中的粒子是球形, 那么一个半径为 R 的粒子发生完全脱湿, 面积增加 $4\pi R^2$, 体积分数减少 $\frac{4}{3}\pi R^3/V_0$, 因此,

$$\frac{dA}{dc} = -6V_0/R \quad (6)$$

3 Mori-Tanaka 方法的有效场理论

粒子增强体复合材料的细观力学有效场理论, 常见方法有广义自洽法 (GSM), 微分法和 Mori-Tanaka 方法 (M-T)。Christensen^[11] 针对高体积分数的球形粒子增强体复合材料, 使用这三种方法分别计算了复合材料的弹性性能, 比较结果得出, M-T 方法的精度与 GSM 相当, 微分法次之, 但 GSM 方法用于多相复合材料具有局限性。另外, Weng^[12] 证明对于多相复合材料, M-T 方法的精度较高。

假设复合固体推进剂是增强粒子与聚合物基体组成的两相复合材料, 但是由于粒子的脱湿, 使用空泡代替粒子, 从而具有与粒子不同弹性属性的第三相, 因此复合固体推进剂属于三相复合材料。本文使用 M-T 方法计算包含空泡的复合材料有效属性。引用文献^[13] 的推导结果, 设复合材料的平均刚度矩阵是 $[\bar{C}]$, 基体的刚度矩阵是 $[C^0]$, 增强粒子的刚度矩阵是 $[C^i]$, 以及由粒子脱湿而形成的空泡刚度矩阵是 $[C^v]$, 那么有如下关系:

$$\begin{aligned} [\bar{C}] &= [C^0] + \\ & [C^0] * \{c^i [I^i] (c^i [I - S^i - I^i] + [S^i] + [A] + \\ & c^v [I - S^v - I^v] [S^v + B]^{-1} [S^v + B]^{-1} [S^v + A])^{-1} + \\ & [C^0] * \{c^v [I^v] (c^v [I - S^v - I^v] + [S^v] + [B] + \\ & c^i [I - S^i - I^i] [S^i + A]^{-1} [S^v + B])^{-1}\} \end{aligned} \quad (7)$$

式中, 方括号表示方阵, $[A] = [C^i - C^0]^{-1} [C^0]$, $[B] = [C^v - C^0]^{-1} [C^0]$, c^i 表示粒子的体积分数, c^v 表示由粒子脱湿而产生的空泡体积分数。 $[S]$ 是 Eshelby 矩阵, 依赖于基体的泊松比及增强粒子的形状, 对于球形粒子, 有^[12]:

$$S_{ijkl} = \frac{1}{15(1-\nu_0)} \{ (5\nu_0 - 1) \delta_{ij} \delta_{kl} + (4 - 5\nu_0) (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}) \} \quad (8)$$

在单轴拉伸下, 粒子不同部位脱湿程度不同, 一般是从极区开始脱湿, 因此, 引入因子 F_b 表示不同的脱

湿程度,那么空泡的刚度矩阵,表示为^[10]:

$$[C^v] = m \begin{bmatrix} F_b E_{11} (1 - \nu_{23}^2) & 0 & 0 \\ 0 & E_{22} & E_{22} \nu_{32} \\ 0 & E_{33} \nu_{23} & E_{33} \end{bmatrix} \quad (9)$$

式中, $m = (1 - \nu_{23} \nu_{32})^{-1}$, $E_{ij} (1 \leq i \leq 3)$ 是弹性粒子的弹性模量, $\nu_{ij} (1 \leq i, j \leq 3)$ 是弹性粒子的泊松比。为了考虑相与相之间的相互影响,公式(7)中的 $[I^r]$ 表示相互影响矩阵,当 $r = i$ 表示粒子;当 $r = v$ 表示空泡,相互影响矩阵表示为^[10]:

$$[I^r] = [I] + \frac{5c^r}{4\beta^2} Y [W^r] \quad (10)$$

式中, $[I]$ 表示单位方阵, c^r 表示相 r 的体积分数; $Y = Y_m (1 - c^r)$, Y_m 为相互影响系数; $[W^r] = \xi_1 \delta_{ij} \delta_{kl} + \xi_2 (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk})$, 参数 ξ_1, ξ_2, β 的取值依据文献[13]。

4 数值模拟与计算分析

为了验证本文算法的正确性,针对复合固体推进剂 HTPB 展开数值模拟。颗粒粒径频度服从对数正态分布,采用文献[10]的推进剂试件数据,确定了平均粒径 $\bar{r} = 32 \mu\text{m}$,对数标准差 $\ln\sigma = 0.167$,及初始粒子体积分数 $f^i = 30\%$ 与初始的空泡体积分数 $f^v = 0$; 本文预估了界面粘结能 $G_c = 2.241 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$,部分脱湿因子 $F_b = 10^{-5}$,及相互影响系数 $Y_m = 1.18$ 。依据文献[10]确定了复合固体推进剂组分的物理属性,玻璃珠增强粒子的剪切模量 $G_i = 30 \text{ GPa}$ 与泊松比 $\nu_i = 0.16$; 基体的泊松比 $\nu_0 = 0.495$,考虑非线性弹性基体,弹性模量与应变相关,单位 MPa,表示如下^[10]:

$$E_0 = 1.554865 - 0.497499\varepsilon + 0.321452\varepsilon^2 \quad (11)$$

采用公式(5)与(7)模拟计算,得到计算结果如图1,为了比较,同时给出了文献[10]的实验数据。可以看出,计算结果与试验数据较为吻合。易知,复合固体推进剂的力学行为主要分为两个阶段,第一阶段是线弹性阶段,粒子没有发生脱湿,粒子对复合固体推进剂起到增强作用;第二阶段是非线性阶段,由于粒子的脱湿,导致复合固体推进剂中空泡的产生,粒子的增强作用减弱,引起复合固体推进剂弹性模量的下降,验证了复合固体推进剂中的非线性行为主要是界面脱湿,与文献^[2]的结论相一致。

针对目前国内使用的复合固体推进剂 HTPB,主要由高氯酸铵(AP)、铝粒子与粘合剂基体组成,固体含量体积分数高达 90%,其中 AP 粒子体积分数 70%。铝粒子的粒径较 AP 粒子的粒径小得多,在拉

伸试件破坏之前,铝粒子的界面基本粘结完好,对复合固体推进剂主要起到增强作用,因此作为简单考虑,作者针对含 AP 粒子与粘合剂基体的复合推进剂展开数值模拟,研究了不同 AP 粒子体积分数,界面脱湿对复合固体推进剂力学行为的影响。

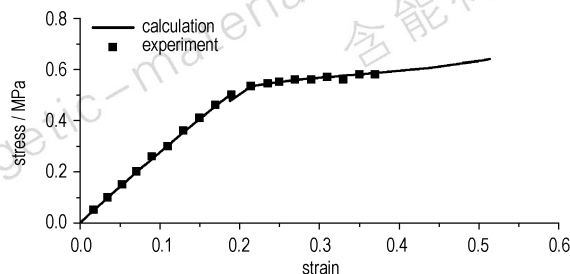


图1 HTPB 单向拉伸的数值模拟与实验数据对比

Fig.1 Comparison between numerical modeling and experiment for HTPB under the uniaxial tension

从图2中可以看出,AP 粒子体积分数高的 HTPB 比 AP 粒子体积分数低的 HTPB 具有更高的强度,但是 AP 粒子发生脱湿后,导致宏观本构关系的非线性行为出现,同时应力下降的趋势更明显,粒子的增强作用转化为软化作用。这是因为粒子体积分数含量越高,对 HTPB 起到越高的增强作用,但是高的粒子体积分数,导致 HTPB 更容易发生脱湿,粒子的增强作用减弱较快,表现出更明显的应力下降趋势。

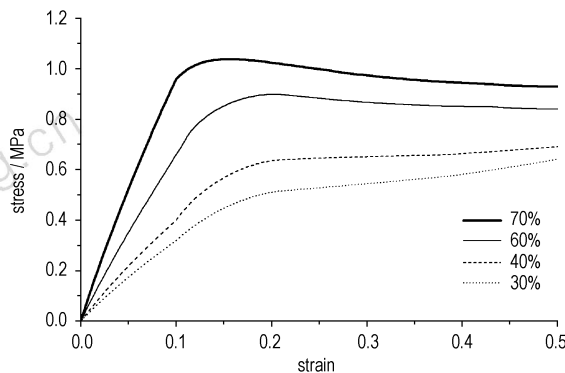


图2 不同粒子体积分数下的应力-应变曲线

Fig.2 Plots of stress against strain for different particle volume fractions

图3给出了 HTPB 宏观有效弹性模量变化,可以看出有效弹性模量随应变的增大而逐渐降低,但在非线性阶段,弹性模量下降速率加快。这是因为,一方面,本文使用非线性弹性基体,基体弹性模量随应变增大而降低,因此在粒子粘结时,宏观有效模量随载荷的

增大而降低;另一方面,复合固体推进剂 HTPB 内粒子脱湿数量随应变增大而增加,也就是损伤值增大,粒子的增强作用减弱,从而宏观有效弹性模量随损伤值增大而降低。同时易知,HTPB 中包含越多的粒子,就具有更高的初始弹性模量,在图 3 中粒子含量的宏观有效模量是粒子含量的 4 倍,但是粒子含量的宏观有效模量退化速率也更快。图 4 给出了 HTPB 体积膨胀应变的变化趋势,可以看出体积膨胀应变随应变的增大而增大,在非线性阶段,由于粒子脱湿而产生空泡,导致体积膨胀应变的增长,也就是 HTPB 内部损伤值的上升。由于粒子体积分数高的 HTPB 更容易脱湿,导致在 HTPB 中空泡更快增长,从而体积膨胀应变更大。

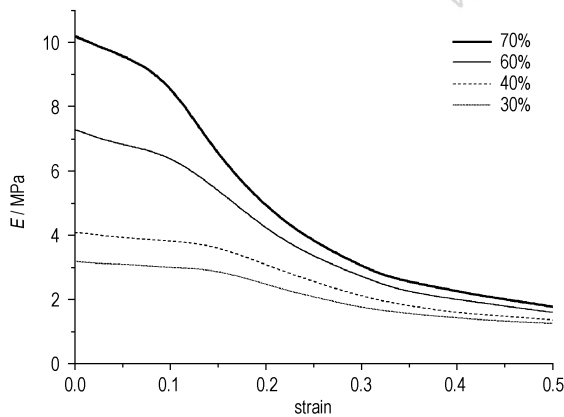


图 3 不同粒子体积分数下宏观有效弹性模量随应变的变化

Fig.3 Plots of against strain for different particle volume fractions

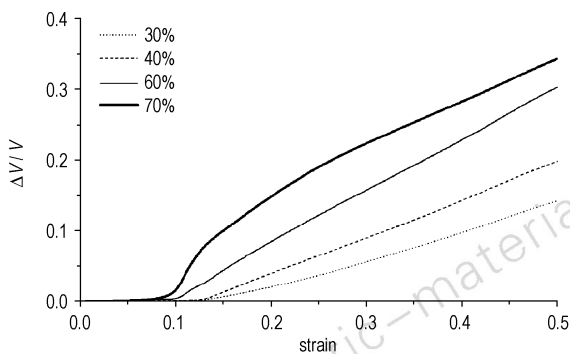


图 4 不同粒子体积分数下体积膨胀应变随应变的变化

Fig.4 Plots of against strain with different particle volume fractions

5 结论

针对 HTPB 推进剂,建立了数学模型,模拟了界面脱湿对其力学性能的影响,可以推广至一般的粒子增强体复合固体推进剂。并从以上的数值模拟与分析

中,可以得出:

第一,对于弱粘结界面的复合固体推进剂,容易发生界面脱湿及空泡出现,粒子的增强作用减弱,导致宏观模量的下降,但损伤值与体积膨胀都增大。

第二,增加复合固体推进剂的粒子含量,可以明显地提高宏观模量与强度,但更容易发生界面脱湿。

参考文献:

- [1] 彭威. 复合固体推进剂粘弹损伤本构模型的细观力学研究[D]. 长沙:国防科技大学,2001.
- [2] PENG Wei. Micromechanics analysis on the viscoelastic damage constitutive law of composite solid propellant [D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2001.
- [3] 曾甲牙. 丁羟基推进剂拉伸断裂行为的扫描电镜研究[J]. 固体火箭技术,1999,22(4):328-334.
- [4] ZENG Jia-ya. Study on the fracture behavior of HTPB propellant by means of SEM [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 1999, 22(4): 328-334.
- [5] Tan H, Huang Y, Liu C, et al. The Mori-Tanaka method for composite materials with nonlinear interface debonding [J]. *International Journal of Plasticity*, 2005, 21(10):1890-1918.
- [6] Schapery R A. A micromechanical model for non-linear viscoelastic behavior of particle-reinforced rubber with distributed damage [J]. *Engineering Fracture Mechanics*, 1986, 25(5): 845-867.
- [7] Vratsanos-Anderson L L, Farris R J. A predictive model for the mechanical behavior of particulate composites. Part I: Model derivation [J]. *Polymer Engineering & Science*, 1993, 33(22): 1458-1465.
- [8] Ravichandran G, Liu C T. Modeling constitutive behavior of particulate composites undergoing damage [J]. *International Journal of Solids and Structures*, 1995, 32(6): 979-990.
- [9] Tan H, Liu C, Huang Y, et al. The cohesive law for the particle/matrix interfaces in high explosives [J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2005, 53(8): 1892-1917.
- [10] Tan H, Huang Y, Liu C. The viscoelastic composite with interface debonding [J]. *Composites Science and Technology*, 2008, 68(3): 3145-3149.
- [11] 李丹,胡更开. 高体积百分比颗粒增强聚合物材料的有效粘弹性性质[J]. 应用数学和力学,2007,28(3):270-280.
- [12] LI Dan, HU Geng-kai. Effective viscoelastic behavior of particulate polymer composites at finite concentration [J]. *Applied Mathematics and Mechanics*, 2007, 28(3): 270-280.
- [13] Wong F C, Kadi A A. Predictive capability of a new Mori-Tanaka micromechanical model for particulate composites [R]. AIAA 98-1861: 1998.
- [14] Christensen R M. A critical evaluation for a class of micromechanics models [J]. *Journal of the Mechanical and Physics of Solids*, 1990, 38(3): 379-404.
- [15] Weng G J. Some elastic properties of reinforced solids with special reference to isotropic ones containing spherical inclusions [J]. *International Journal of Engineering Science*, 1984, 22(7): 845-856.
- [16] Ju J W, Chen T M. Effective elastic moduli of two-phase composites containing randomly dispersed spherical inhomogeneities [J]. *Acta Mechanica*, 1994, 103(1): 123-144.

Nonlinear Constitutive Relation of HTPB Propellant Based on the First Law of Thermodynamics

GONG Jian-liang, LIU Pei-jin, LI Qiang

(Science and Technology on Combustion Internal Flow and Thermal-Structure Laboratory, Northwestern Poly Technical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: The effect of particle/matrix interface debonding on mechanical behavior of HTPB propellant was studied. The three-phase model consists of particles, vacuoles and matrix were given. The constitutive of HTPB propellant was obtained by the algorithms. According to the first law of thermodynamics, the critical strain of debonding was proposed for HTPB propellant. The overall effective modulus of composite solid propellant was determined based on the Mori-Tanaka method. The constitutive relationship of HTPB propellant is proposed for the uniaxial tension. The mechanical behavior of HTPB propellant reinforced by particles characterized with a log normal size distribution was discussed. Results show that the behavior of composite solid propellant is consisted of the initial linear elastic relation and nonlinear constitutive relation with interfacial debonding. With the increase of the vacuole fraction, the dilatation increases, but the effective properties of HTPB propellant decreases. For composite solid propellant, the proposed constitutive relation is easily used in engineering as long as the value of adhesion energy is available.

Key words: solid mechanics; micromechanics; nonlinear constitutive relations; composite solid propellant; interfacial debonding

CLC number: TJ55; V43; O34

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.03.010