

# 环氧树脂-SiO<sub>2</sub> 空心微球复合材料的 Mie-Grüneisen 方程<sup>1)</sup>

沈乐天 徐素珍\* 陈淑霞

(中国科学院力学研究所非线性连续介质力学开放研究实验室, 北京 100080)

\*(航空航天工业部第一研究院第十四研究所, 北京 100076)

**摘要** 本文描述了三种不同密度 (0.6, 0.76 和 0.9 g/cm<sup>3</sup>) 的环氧树脂-SiO<sub>2</sub> 空心微球复合材料的 Hugoniot 关系, 讨论了上述材料以其相应的 Hugoniot 关系作为参考方程的 Mie-Grüneisen 方程, 并与 P- $\alpha$  模型进行了比较, 结果相当一致, 由此得出结论, 在本文研究的压力范围内, Mie-Grüneisen 方程可应用于上述孔隙材料.

**关键词** 复合材料, Hugoniot 关系, Mie-Grüneisen 方程, P- $\alpha$  模型

## 一、引言

以晶格的线性谐振子模型假设为基础的 Mie-Grüneisen 状态方程是目前研究高压下固体物态最常用的一种内能形式状态方程. 而对孔隙材料, 人们广泛使用的是由 Herrmann<sup>[1]</sup> 提出, 并经 Carroll 和 Holt<sup>[2]</sup> 发展的称之为 P- $\alpha$  模型的孔隙材料状态方程. 本文的目的是探求高孔隙率复合材料直接使用 Mie-Grüneisen 方程的可能性. 为此, 在实验测定三种密度 (0.6, 0.76 和 0.9 g/cm<sup>3</sup>) 环氧树脂-SiO<sub>2</sub> 空心微球复合材料 Hugoniot 关系的基础上, 考察了以其 Hugoniot 关系作为参考方程的 Mie-Grüneisen 方程和 P- $\alpha$  模型, 结果比较一致. 所以, 在本文研究的压力范围内, Mie-Grüneisen 方程能直接适用于环氧树脂-SiO<sub>2</sub> 空心微球复合材料.

## 二、试验材料和实验技术

本实验使用的 SiO<sub>2</sub> 空心微球的尺寸为外径  $\phi 100\mu\text{m}$ , 内径  $\phi 90\mu\text{m}$ . 试样制备过程如下: 把 SiO<sub>2</sub> 空心微球加入基体材料环氧树脂中, 搅拌均匀后注入模子, 常温固化. 改变 SiO<sub>2</sub> 微球和环氧树脂的重量配比, 得到不同密度的环氧树脂-SiO<sub>2</sub> 空心微球复合材料. 表 1 列出了本研究使用的三种密度环氧树脂-SiO<sub>2</sub> 空心微球复合材料的环氧树脂和 SiO<sub>2</sub> 空心微球的重量比和体积比. 图 1 是一个密度为 0.6g/cm<sup>3</sup> 试样的微观照片.

<sup>1)</sup> 国家自然科学基金资助项目.

本文于 1992 年 12 月 18 日收到.

表 1 三种密度试样的环氧树脂和 SiO<sub>2</sub> 空心微球的重量与体积配比  
Table 1 Weight and volume ratio for epoxy-SiO<sub>2</sub> microballoons composite materials with three different densities

Density (g/cm <sup>3</sup> )	Weight ratio(%)		Volume ratio(%)	
	SiO <sub>2</sub> microballoon	Epoxy	SiO <sub>2</sub> microballoon	Epoxy
0.60	82.5	37.5	81.2	18.8
0.76	40	60	61.9	38.1
0.90	25	75	43.7	56.3

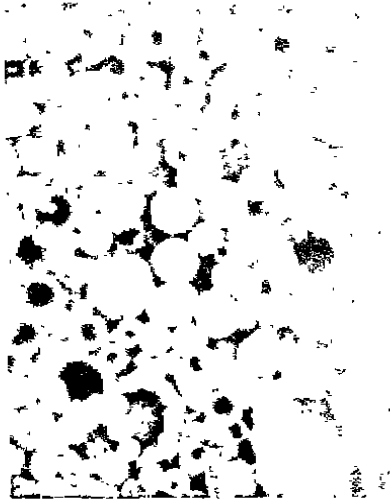


图 1 一个密度为 0.60g/cm<sup>3</sup> 试样的微观照片  
Fig.1 A microphotograph of test material with 0.60 g/cm<sup>3</sup> density

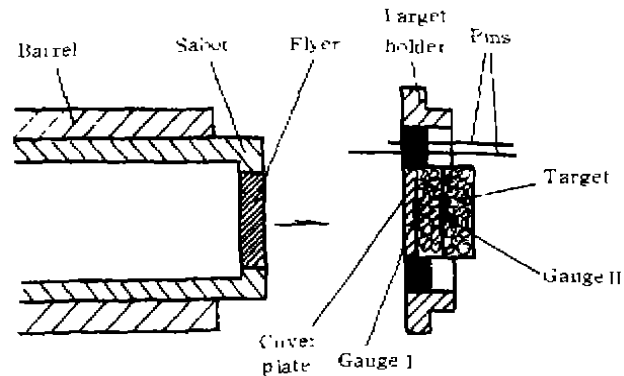


图 2 实验装置简图  
Fig.2 A scheme of experimental set-up

全部实验是在一台口径为 101mm 的单级轻气炮上完成的<sup>[3]</sup>。图 2 是实验装置简图。实验中使用的飞板和盖板均是用黄铜制成，黄铜的 Hugoniot 关系是已知的<sup>[4]</sup>。每次试验，在试样中埋入两个磁应力传感器。由于盖板的厚度只有 0.1mm，所以认为传感器 I 测量的应力历史波形即是撞击面的应力历史波形。而由传感器 I 和传感器 II 记录的波形之间的时间关系导出了击波速度。飞板速度由两个纵向速度探针测得。从已知飞板材料的 Hugoniot 关系及测得的击波速度和飞板撞击速度，用阻抗匹配技术可求得材料中的质点速度。所以，每次实验都可得到两组可相互验证的信息 ( $U_s, U_p$ ) 和 ( $P, U_p$ )。磁应力传感器经过严格的动态标定，其压力测量范围为 10MPa-5GPa，响应时间 40ns 左右<sup>[5]</sup>。

### 三、实验结果

表 2—表 4 分别列出了密度为 0.6、0.76 和 0.9g/cm<sup>3</sup> 的环氧树脂-SiO<sub>2</sub> 空心微球复合材料的 Hugoniot 关系的实验结果。方程 (1)–(3) 是由表 2—4 的结果拟合得的 Hugoniot 线性关系式

$$0.60 \text{ g/cm}^3 \quad U_s = 2149 + 0.586U_p \quad (1)$$

$$0.76 \text{ g/cm}^3 \quad U_s = 2243 + 0.702U_p \quad (2)$$

$$0.90 \text{ g/cm}^3 \quad U_s = 2522 + 0.737U_p \quad (3)$$

式中  $U_s$  和  $U_p$  分别是击波速度和质点速度, 单位为 m/s. 方程 (1)–(3) 仅在实验压力范围内有效, 其有效区分别是小于 1.2、2.0 和 2.5 GPa. 拟合值与实验值的偏差一般都在 2% 以内, 最大偏差是 5.3% (见表 2–4). 图 3 和图 4 分别是压力  $P$ -质点速度  $U_p$  曲线和压力  $P$ -体应变  $(1-v/v_0)$  曲线.  $v$  是比容, 下标 0 表示初始状态. 实验点也标注在相应的图上.

表 2 0.60 g/cm<sup>3</sup> 密度 SiO<sub>2</sub> 的实验结果Table 2 Experimental results of the specimens with 0.60 g/cm<sup>3</sup> density

Test No.	Impact velocity (m/s)	Particle velocity (m/s)	Impact stress (MPa)			Shock wave speed (m/s)				
			Cal.	Mea.	Rel. error (%)	Thickness of target (mm)	Measured		Fitted $U_s$	Rel. error (%)
							Interval ( $\mu$ s)	$U_s$		
91-120	74.8	71.5	97	91	6.2	4.548	2.04	2229	2190	-1.8
91-117	105.9	101.7	131	82	37.0	4.542	2.08	2184	2209	1.1
91-121	161.5	154.8	213	272	-27.7	4.411	1.96	2251	2240	-0.5
91-119	274.6	263.0	366	350	4.4	4.288	1.88	2281	2303	1.0
91-110	302.3	289.5	403	367	8.9	4.624	1.96	2359	2319	-1.7
91-134	344.6	330.2	454	464	-2.2	4.401	1.92	2292	2343	2.2
91-111	503.2	481.3		693		4.576		2440	2431	-0.4
91-123	610.3	583.1	864	775	10.3	4.542	1.84	2469	2491	0.9
91-122	840.0	800.9	1248	1139	8.7	4.648	1.76	2641	2619	-0.8

表 3 0.76 g/cm<sup>3</sup> 密度 SiO<sub>2</sub> 的实验结果Table 3 Experimental results of the specimens with 0.76 g/cm<sup>3</sup> density

Test No.	Impact velocity (m/s)	Particle velocity (m/s)	Impact stress (MPa)			Shock wave speed (m/s)				
			Cal.	Mea.	Rel. error (%)	Thickness of target (mm)	Measured		Fitted $U_s$	Rel. error (%)
							Interval ( $\mu$ s)	$U_s$		
91-85	70.7	67.0	118	131	-11.0	4.819	2.08	2317	2290	-1.2
91-74	109.1	103.4	180	174	3.3	4.825	2.08	2320	2316	-0.2
91-84	184.0	173.9	320	406	-27.0	4.839	2.00	2420	2365	-2.3
91-86	377.1	356.0	668	709	-6.1	4.839	1.96	2469	2492	0.9
91-89	410.9	388.7	702	686	2.3	4.816	2.00	2408	2515	4.3
91-87	528.0	498.0		982		4.830		2594	2592	-0.1
91-88	577.9	525.1	1043	972	6.8	4.809	1.84	2614	2611	-0.1
91-99	700.0	657.6	1354	1541	-13.8	4.767	1.76	2709	2704	-0.2
91-98	950.0	882.1		1971		4.718		2901	2861	-1.4

表 4 0.90 g/cm<sup>3</sup> 密度 SiO<sub>2</sub> 的实验结果Table 4 Experimental results of the specimens with 0.90 g/cm<sup>3</sup> density

Test No.	Impact velocity (m/s)	Particle velocity (m/s)	Impact stress (MPa)			Shock wave speed (m/s)				
			Cal.	Mea.	Rel. error (%)	Thickness of target (mm)	Measured		Fitted $U_s$	Rel. error (%)
							Interval ( $\mu$ s)	$U_s$		
91-78	76.4	71.0	169	206	-21.9	4.620	1.76	2648	2574	-2.8
91-94	103.5	96.3	225			4.300	1.64	2599	2593	-0.2
91-72	107.3	99.8	237	219	7.6	4.760	1.84	2587	2596	0.4
91-82	110.1	102.5	240			4.480	1.72	2600	2598	-0.1
91-96	149.8	139.5	326			4.520	1.76	2568	2625	2.2
91-80	191.6	177.8	436	419	4.1	4.200	1.56	2692	2653	-1.5
91-71	197.8	183.3	458	389	15.1	4.280	1.56	2744	2657	-3.2
91-75	406.5	377.5	914	848	7.2	4.360	1.64	2659	2800	5.3
91-77	577.8	535.3	1358	1375	-1.3	4.460	1.60	2788	2916	4.6
91-76	696.0	640.7	1772	1682	5.1	4.620	1.52	3040	2994	-1.5
91-97	948.4	869.8	2542	2585	-1.7	4.280	1.32	3242	3163	-2.5

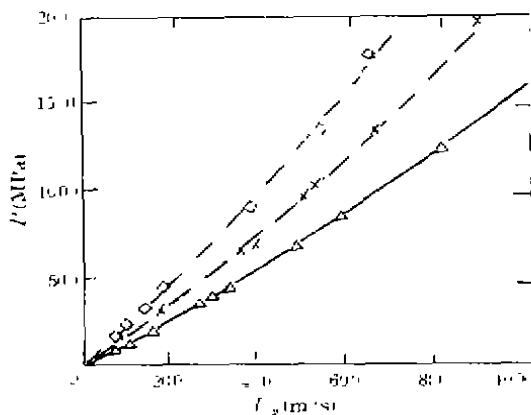


图3 压力-质点速度关系曲线  
Fig.3 Curve of pressure(vs) particle velocity  
 $\Delta$  0.60g/cm<sup>3</sup>,  $\times$  0.76g/cm<sup>3</sup>,  $\diamond$  0.90g/cm<sup>3</sup>

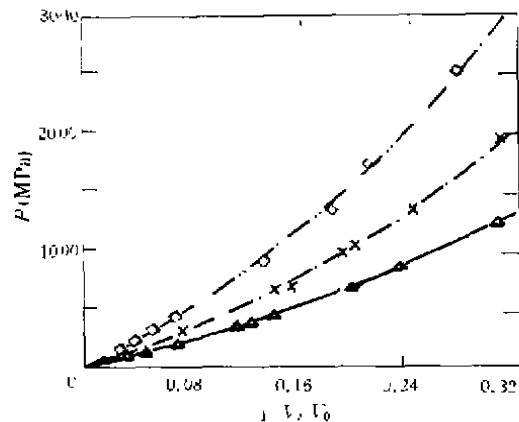


图4 压力-体应变关系曲线  
Fig.4 Curve of pressure(vs) volume strain  
 $\Delta$  0.60g/cm<sup>3</sup>,  $\times$  0.76g/cm<sup>3</sup>,  $\diamond$  0.90g/cm<sup>3</sup>

#### 四、Mie-Grüneisen 方程和 Grüneisen 系数

Mie-Grüneisen 方程是一种内能形式的高压下固体状态方程. 它是以晶格的线性谐振子模型为基础的<sup>[6,7]</sup>. 表达式为

$$P = P_k(v) + \frac{\Gamma(v)}{v} [E - E_k(v)] \quad (4)$$

式中  $\Gamma(v)$  是 Grüneisen 系数,  $P_k(v)$  和  $E_k(v)$  分别是与温度无关的冷压和冷能. Mie-Grüneisen 方程适用于任意热力学平衡过程, 当然也适用于击波过程. 击波实验得到的高压材料数据通常是以 Hugoniot 关系的形式给出, 并提供了在该热力学状态下材料的压力和比内能与压缩性之间确定的函数关系. 所以在击波实验中, 以 Hugoniot 关系为 Mie-Grüneisen 方程的参考函数是十分方便的, 这样 Mie-Grüneisen 方程就可表达为

$$P = P_n(v) + \frac{\Gamma(v)}{v} [E - E_h(v)] \quad (5)$$

式中  $P_n(v)$  和  $E_h(v)$  分别为比容  $v$  时的参考 Hugoniot 状态点的压力和比内能. 把击波能量守恒方程代入方程 (5), 且对于击波, 其 Hugoniot 状态可以认为  $P_h \gg P_0$ ,  $E_h \gg E_0$ . 则用击波状态参数表示的 Mie-Grüneisen 方程有以下简化形式

$$P = P_h(v) \left[ 1 - \frac{\Gamma(v)}{v} \frac{\eta}{2\rho_0} \right] + \frac{\Gamma(v)}{v} E \quad (6)$$

式中  $\rho_0 = 1/v_0$  是初始密度,  $\eta = 1 - v/v_0$  是体应变.

计算方程 (6) 需要 Grüneisen 系数  $\Gamma(v)$ . Grüneisen 系数是一个重要的物理量, 它的物理意义是表示定容条件下压力对单位体积内能的变化率, 表示形式为  $\Gamma(v) = v(\partial P/\partial E)_v$ . 理论上, Grüneisen 系数是比容和温度的函数. 考虑到我们研究的对象是非金属材料, 毋需计入自由电子的贡献. 且本工作的压力范围不高, 不必考虑温度升高引起的晶格非谐振的影响. 所以我们认为 Grüneisen 关于  $\Gamma(v)$  只是比容的函

数的假设适用于本研究. 在计算 Grüneisen 系数的诸多表达式中, 我们选用 Huang 的 Hugoniot 数据表达式<sup>[8]</sup>, 因为它对本工作是最直接的.

$$\Gamma(v) = \frac{U_s(2U_s - C_0)[C_0 + (s-1)U_s] - \frac{1}{3}C_0U_s(U_s - C_0) - sC_0^3}{U_s(U_s - C_0)(U_s + C_0)} \quad (7)$$

式中  $U_s$  是击波速度,  $C_0$  和  $s$  是 Hugoniot 线性关系式中的两个常数. 并且可推导得  $v = v_0$  时的  $\Gamma(v_0) = 2s - \frac{2}{3}$ . 把三种密度环氧树脂-SiO<sub>2</sub> 复合材料的实验数据代入方程 (7), 则就得到了各实验状态点的 Grüneisen 系数  $\Gamma(v)$  值. 同时我们也用 McQueen 等<sup>[9]</sup> 提出的 Grüneisen 系数简化表达式  $\Gamma(v)\rho = \Gamma(v_0)\rho_0$  计算了各实验点的  $\Gamma(v)$  值. 比较这两个计算结果, 发现非常一致, 两者偏差一般都在 1% 以内, 最大偏差是 7.3%, 发生在 0.6g/cm<sup>3</sup> 密度的试样上 (见图 5). 因此, 方程 (6) 中的  $\Gamma(v)/v$  可以用  $\Gamma(v_0)/v_0$  来代替.

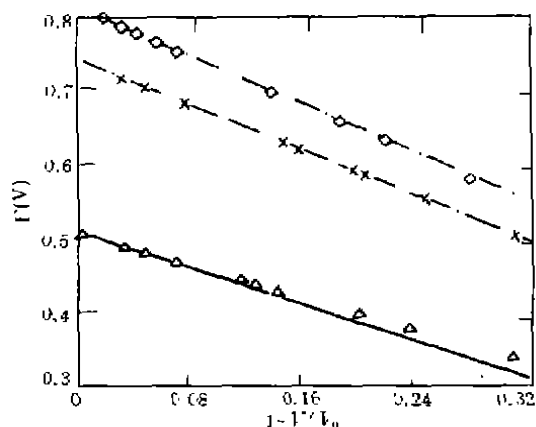


图 5  $\Gamma(v)-1-v/v_0$  关系曲线  
Fig.5 Relation between  $\Gamma(v)$  and  $1-v/v_0$   
line: calculated from eq (7)  
dot: calculated from  $\Gamma(v)\rho = \Gamma(v_0)\rho_0$   
 $\Delta$  0.60g/cm<sup>3</sup>,  $\times$  0.76g/cm<sup>3</sup>,  $\diamond$  0.90 g/cm<sup>3</sup>

## 五、Grüneisen 方程与 $P-\alpha$ 模型结果的比较

$P-\alpha$  模型<sup>[1,2]</sup> 是关于孔隙材料的状态方程.  $P-\alpha$  模型中的  $\alpha$  定义为在某一给定应力和能量状态下, 孔隙材料的比容  $v$  与相同状态下用孔隙材料相同组份组成的密实材料的比容  $v_s$  之比  $\alpha = v/v_s$ . 并把该相应密实材料的 Hugoniot 压力、能量方程和孔隙材料的 Hugoniot 能量方程代入方程 (5), 且以  $\Gamma(v_{s0})/v_{s0}$  代替  $\Gamma(v_0)/v_0$  得到  $P-\alpha$  关系

$$P = \frac{C_{s0}^2(v_{s0} - v_s)}{[v_{s0} - S_s(v_{s0} - v_s)]^2} \frac{[v_{s0} - v_s - 2v_{s0}/\Gamma(v_{s0})]}{[v_0 - \alpha v_s - 2v_{s0}/\Gamma(v_{s0})]} \quad (8)$$

式中  $\Gamma(v_{s0})$ 、 $C_{s0}^2$  和  $S_s$  分别为密实材料的初始 Grüneisen 系数和 Hugoniot 线性关系中的两个常数. 由于本工作研究的材料是三种配比不同的环氧树脂和 SiO<sub>2</sub> 的复合材料, 无现成的 Hugoniot 数据可查. 为简单起见, 本文参照文献 [10] 提供的方法, 根据三种密度复合材料中环氧树脂和 SiO<sub>2</sub> 的体积配比估算它们的相应密实材料的 Hugoniot 关系. 把表 2—表 4 的实验结果代入方程 (8), 并拟合  $P, \alpha$  数据成指数形式的  $P-\alpha$  关系<sup>[11]</sup>

$$\alpha = 1 - (\alpha_0 - 1) \exp(-NP) \quad (9)$$

式中  $\alpha_0 = v_0/v_{s0}$ ,  $N$  是一个调节参数, 单位为 GPa<sup>-1</sup>. 拟合的最后结果列于表 5 中. 拟合值与实验值的最大偏差为 1.4%.

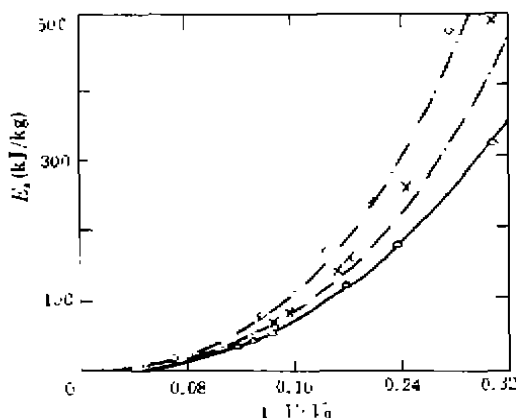


图 6 用 Mie-Grüneisen 方程和  $P-\alpha$  模型计算的等熵比内能值比较  
 Fig.6 Comparison of isentropic specific internal energy calculated by Mie-Grüneisen equation with calculated by  $P-\alpha$  model  
 line: calculated by Mie-Grüneisen equation  
 dot: calculated by  $P-\alpha$  model  
 $\Delta$  0.60 g/cm<sup>3</sup>,  $\times$  0.76 g/cm<sup>3</sup>,  $\diamond$  0.90 g/cm<sup>3</sup>

表 5 三种密度环氧树脂-SiO<sub>2</sub> 空心微球复合材料的  $N$  值

Table 5  $N$  for epoxy-SiO<sub>2</sub> microballoons composite materials, with three different densities

Density (g/cm <sup>3</sup> )	0.60	0.76	0.90
$N$ (GPa) <sup>-1</sup>	0.437	0.350	0.269

为了考察 Mie-Grüneisen 状态方程是否适用于本工作研究的孔隙材料, 我们分别用方程 (6) 和  $P-\alpha$  模型计算了三种密度环氧树脂-SiO<sub>2</sub> 空心微球复合材料等熵过程的比内能值, 结果比较一致, 除个别点外, 偏差一般都在 10% 以内 (见图 6)。

## 六、小 结

1. 三种密度的环氧树脂-SiO<sub>2</sub> 空心微球复合材料, 在本实验压力范围内存在 Hugoniot 线性关系式

$$0.60\text{g/cm}^3 \quad U_s = 2149 + 0.586U_p \quad < 1.2\text{GPa} \quad (1)$$

$$0.76\text{g/cm}^3 \quad U_s = 2243 + 0.702U_p \quad < 2.0\text{GPa} \quad (2)$$

$$0.90\text{g/cm}^3 \quad U_s = 2522 + 0.737U_p \quad < 2.5\text{GPa} \quad (3)$$

2. 三种密度的环氧树脂-SiO<sub>2</sub> 空心微球复合材料的 Grüneisen 系数  $\Gamma(v)$ , 能用 McQueen 等<sup>[7]</sup> 建议的简化表达式  $\Gamma(v)\rho = \Gamma(v_0)\rho_0$  求得。

3. 以 Hugoniot 关系为参考方程的 Mie-Grüneisen 方程直接应用于三种密度的环氧树脂-SiO<sub>2</sub> 空心微球复合材料结果与  $P-\alpha$  模型结果比较一致, 所以, 在本研究压力范围内, Mie-Grüneisen 方程适用于上述孔隙材料。

**致谢** 作者感谢朱兆祥教授, 赵士达研究员, 谈庆明研究员, 白以龙研究员和尚嘉兰副研究员对本工作的热情支持, 感谢李建松高级工程师为本工作提供了全部实验试样, 也感谢李天佑工程师和邓雅莉助理工程师在实验工作中的密切合作。

## 参 考 文 献

- [1] Herrmann W. Constitutive Equation for Dynamic Compaction of Ductile Porous Materials. *J. Appl. Phys.* 1969, 40(8):2490
- [2] Carroll MM and Holt AC. Static and Dynamic Pore-Collapse Relations for Ductile Porous Materials. *J. Appl. Phys.* 1972 43(2):759
- [3] 赵上达, 沈乐天, 赵双录. 用于材料动态性能试验的单级轻气炮. 兵工学报, 1985(4):49
- [4] Johnson J D and Bennett. T-4 Handbook of Material Properties Data Bases, Vol.1c Equation of State, Los Alamos National Lab, Ed. Hilian K. 1985:7541-1
- [5] 沈乐天, 李天祐, 陈淑霞. 碳应力传感器在击波实验中的应用. 第四届全国爆炸力学会议论文集爆炸力学进展, 合肥. 1990, EM4-304
- [6] 郑哲敏. 破甲过程初步分析及一些基础知识. 力学情报, 1973(5):36
- [7] 经福谦等. 实验物态方程导引. 科学出版社, 1986:15-44
- [8] Huang Y K. Direct Method of Calculating the Grüneisen Parameter  $\gamma$  Based on Shock-Wave Measurements of Metals. *J. Chemical Phys.* 1969, 51(6):2573
- [9] McQueen R G etc. High Velocity Impact Phenomena, Ed, Kinslow, 1970:294
- [10] 张若棋. 薄层复合材料的等效格临爱森状态方程. 爆炸与冲击, 1985, 5(2):18
- [11] Boade R R. Principal Hugoniot, Second-Shock Hugoniot, and Release Behavior of Pressed Copper Powder. *J. Appl. Phys.* 1970, 41(11):4547

## MIE-GRÜNEISEN EQUATION OF STATE OF EPOXY-SiO<sub>2</sub> MICROBALLOONS COMPOSITE MATERIALS

Shen Letian Xu Suzhen\* Chen Shuxia  
(Laboratory for Non-linear Mechanics of Continuous Media,  
Institute of Mechanics, CAS, Beijing 100083, China)

\*(Beijing Institute of Special Electroronic and Mechanical Devices, Beijing 100076, China)

**Abstract** Hugoniots of epoxy-SiO<sub>2</sub> microballoons composite materials with three different densities are presented in this paper. In view of the fact that the results obtained by application of Mie-Grüneisen equation of state with Hugoniot reference to the materials mentioned above are in agreement with that of using  $P-\alpha$  model, Mie-Grüneisen EOS can directly apply to epoxy-SiO<sub>2</sub> microballoons composite materials in the range of experimental pressure.

**Key words** composite material, Hugoniot relation, Mie-Grüneisen equation,  $P-\alpha$  model