

炭黑增强橡胶复合材料的大变形细观力学模型

李旭¹, 夏勇^{*2}

(1. 武汉理工大学 理学院, 武汉 430070; 2. 清华大学 汽车安全与节能国家重点实验室, 北京 100084)

摘要: 为考察炭黑对橡胶复合材料超弹性力学行为的影响, 首先, 利用不同填充体积分数的炭黑增强橡胶复合材料的准静态力学试验数据, 对现有的基于均质化方法的“变形放大”细观力学模型的大变形表征能力进行了评估。其次, 在此基础上提出了新的“第一不变量放大”关系, 并获得了较为合理的预测结果。最后, 利用随机序列吸附算法建立了较接近材料真实细观结构的球形颗粒填充数值模型, 进行了大变形情况下的三维数值模拟; 为考察颗粒聚集效应的影响, 还设置了颗粒均匀随机分布和团聚随机分布两种形式。计算结果与试验数据的对照表明, 提出的三维细观数值模型已经能在一定程度上预测填充橡胶的大变形宏观力学行为, 且颗粒团聚随机分布模型的预测能力更好一些。试验结果验证了该模型的合理性, 所建模型为进一步的相关研究提供了参考。

关键词: 炭黑增强; 填充橡胶; 大变形行为; 细观力学模型; 数值模拟

中图分类号: TB330.16 Q843

文献标志码: A

文章编号: 1000-3854(2015)04-1007-10

工业上所使用的橡胶材料多为填充有增强相的复合材料, 其中最常用的填料是炭黑; 炭黑颗粒的加入能够有效改善橡胶弹性体在多个方面的力学性能(如模量、强度和耐磨性等), 使之具备了广泛的应用背景^[1]。炭黑颗粒增强橡胶是一类以低模量高聚物为基体的非线性超弹性^[2]复合材料, 从宏观上看, 它是各向同性的均匀材料; 但从细观上看, 它是非均质的多相材料, 其性能不仅与基体和填料本身的性能及用量有关, 还与填料的尺寸、形状和分布形式等细观结构特征有关^[3]。为指导相关材料的设计、研发和生产, 有必要探索填充组分对橡胶力学行为的影响规律, 建立炭黑颗粒细观因素与复合体系宏观性能间的定量联系。这至今仍是橡胶工业界和学术界中广受关注的课题之一。

要描述橡胶材料的超弹性力学行为特征需要建立一个具体、合适的应变能密度函数形式^[2]。以Hill的均质化理论^[5]为基础, 得到了复合材料应变能密度与基体橡胶应变能密度的一阶函数关系, 由此形成了基于不同假设的“变形放大”(即“应变放大”、“变形梯度放大”和“第一不变量放大”)细观力学模型^[6-8]。Bergstrom和Boyce^[8]用单向压缩试验

对这三者进行了验证, 结果表明“应变放大”和“变形梯度放大”理论的预测结果出现较大偏差, 而“第一不变量放大”理论的预测结果虽然与试验数据相对接近, 但仍未达到准确预测的要求。此外, Castaneda和Tiberio^[9]还提出了橡胶基超弹性复合材料的二阶均质化求解方法, 但其中涉及到多个变量的偏微分方程, 过程相当繁琐, 暂时只能得到二维情况下的有效解。总的来说, 由于颗粒增强橡胶的细观结构与变形机制都较为复杂, 相关理论模型的研究还有待进一步的发展。

随着有限元法及计算机技术的发展, 目前已有越来越多的学者开始采用数值方法研究各类复合材料的宏细观力学响应。就颗粒增强复合材料的细观数值模型而言, 一直以来国内外针对金属基材料的考察较多, 但对于橡胶基材料, 因其特有的低模量、大变形和超弹性特征导致力学行为更加复杂, 这方面的研究发展还较为缓慢。早期有Govindjee^[7]建立的颗粒随机分布的二维平面模型, 但由于二维模型与实际情况有很大差别, 因此无法给出准确的分析预测结果。Bergstrom和Boyce^[8]、Li等^[10]采用一种较富有技巧性的“基元”堆积法(即先

收稿日期: 2014-08-26; 录用日期: 2014-10-26; 网络出版时间: 2014-11-03 07:55

网络出版地址: www.cnki.net/kcms/doi/10.13801/j.cnki.fhclxb.20141103.001.html

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金(2013-IV-109); 教育部博士点基金(20130143120005)

通讯作者: 夏勇, 博士, 副研究员, 研究方向为车用聚合物材料的力学行为表征及模拟。E-mail: xiayong@tsinghua.edu.cn

引用格式: 李旭, 夏勇. 炭黑增强橡胶复合材料的大变形细观力学模型[J]. 复合材料学报, 2015, 32(4): 1007-1016. Li X, Xia Y. Micromechanics models for finite deformation of carbon black reinforced rubber composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(4): 1007-1016.

用一系列相同形状的多面体“基元”进行堆砌, 再将其中的某些“基元”随机指定为颗粒)建立了增强橡胶的三维数值模型, 但在填充颗粒的形状设定和网格划分上都还比较粗糙。近年来, Lopez-Pamies 等^[11]、胡小玲等^[12]、李庆和杨晓翔^[13]借鉴金属基复合材料研究领域中最具有代表性的 Segurado 和 Llorca^[14]的工作, 采用随机序列吸附(Random Sequential Absorption, RSA)方法^[14]建立了较为精细的球形颗粒填充数值模型, 以颗粒增强橡胶复合材料为对象进行了研究。尽管这些模型从数值分析的角度初步揭示了炭黑填料对橡胶基体的增强效应及机制, 但实际考察的因素仅有颗粒体积分数一种, 因此仍有必要以上述工作为基础, 考虑多方面的炭黑增强影响因素, 建立更加完善的颗粒填充橡胶细观数值本构模型。

针对上述研究现状, 笔者首先讨论颗粒增强超弹性复合材料的大变形细观本构理论, 并依据准确可靠的试验数据对现有的几种“变形放大”关系加以分析评估。在此基础上提出修正的“变形放大”细观力学模型, 以获得更好的理论预测效果。然后, 利用 RSA 方法建立炭黑增强橡胶复合材料的球形颗粒填充细观数值模型, 进行大变形情况下的二维有限元模拟; 为考察颗粒聚集效应对材料宏观力学性能的影响, 设置了填充颗粒在橡胶基体内部的两种分布形式, 即颗粒均匀随机分布和颗粒团聚随机分布, 并将模拟结果与试验数据进行了对比。

1 细观力学理论模型

1.1 应变能密度函数

设参考构型中复合材料占据的总体积为 Ω_0 , 其中填充颗粒和橡胶基体部分占据的体积分别为 Ω_0^f 和 Ω_0^m 。按照 Hill 的均质化理论^[5], 该复合体系的体积平均应变能密度函数 \bar{W} 可表示为体积平均变形梯度 $\bar{\mathbf{F}}$ 的函数:

$$\begin{aligned}\bar{W}(\bar{\mathbf{F}}) &= \frac{1}{\Omega_0} \int_{\Omega_0} W(\mathbf{F}) dV \\ &= \frac{1}{\Omega_0} \int_{\Omega_0^f} W(\mathbf{F}) dV + \frac{1}{\Omega_0} \int_{\Omega_0^m} W(\mathbf{F}) dV \\ &= \frac{\Omega_0^f}{\Omega_0} W^f(\mathbf{F}) + \frac{\Omega_0^m}{\Omega_0} W^m(\mathbf{F}) \\ &= v_f W^f(\mathbf{F}) + (1 - v_f) W^m(\mathbf{F})\end{aligned}\quad (1)$$

式中: W 和 \mathbf{F} 分别为现时构型中材料的应变能密度函数和变形梯度张量; dV 为体积微元; $W^f(\mathbf{F})$ 和

$W^m(\mathbf{F})$ 分别为颗粒部分和基体部分的体积平均应变能密度函数; v_f 为填充颗粒的体积分数。

考虑到所研究的炭黑颗粒模量比橡胶基体模量高几个量级^[8], 可近似认为颗粒是刚性的, 即颗粒部分的应变能密度变化可忽略不计, 有

$$\bar{W}(\bar{\mathbf{F}}) = (1 - v_f) W^m(\mathbf{F}) \quad (2)$$

严格来说, 式(2)中的 \mathbf{F} 是一个随时间和空间变化的二阶张量, 难以确定。为此, 考虑对 $W^m(\mathbf{F})$ 作泰勒级数展开, 将其转化为基体平均变形梯度 \mathbf{F}^m 的函数:

$$\begin{aligned}W^m(\mathbf{F}) &= W^m(\mathbf{F}^m) + \\ &\quad \frac{1}{2} (\mathbf{F} - \mathbf{F}^m) : \frac{\partial^2 W^m(\mathbf{F}^m)}{\partial \mathbf{F}^2} : (\mathbf{F} - \mathbf{F}^m) + \\ &\quad \text{high order terms}\end{aligned}\quad (3)$$

忽略式(3)中的高阶项, 只取一阶近似(二阶均质化方法则是取二阶近似)即得到复合体系的总体应变能密度与橡胶基体平均应变能密度的关系:

$$\bar{W}(\bar{\mathbf{F}}) \approx (1 - v_f) W^m(\mathbf{F}^m) \quad (4)$$

比较式(3)和式(4)可看出, 式(4)给出的是 $\bar{W}(\bar{\mathbf{F}})$ 与 $W^m(\mathbf{F}^m)$ 关系的下界, 它忽略了高阶项所代表的变形梯度场的均方波动, 一般认为这种波动是由颗粒填充随机性的存在所导致的^[9]。

根据连续介质力学, 由应变能密度函数 \bar{W} 计算体积平均名义应力 $\bar{\mathbf{T}}$ 遵循一般形式:

$$\begin{aligned}\bar{\mathbf{T}} &= \frac{\partial \bar{W}(\bar{\mathbf{F}})}{\partial \bar{\mathbf{F}}} = (1 - v_f) \frac{\partial W^m(\mathbf{F}^m)}{\partial \bar{\mathbf{F}}} \\ &= (1 - v_f) \frac{\partial W^m(\mathbf{F}^m)}{\partial \mathbf{F}^m} : \frac{\partial \mathbf{F}^m}{\partial \bar{\mathbf{F}}}\end{aligned}\quad (5)$$

1.2 修正八链模型

式(5)中的 $W^m(\mathbf{F}^m)$ 对应着橡胶基体的平均应变能密度。在这一方面, 目前国内外已提出很多本构模型^[2]用于描述橡胶弹性体的大变形力学行为, 其中具有较好表征效果的是修正八链模型^[15], 其应变能密度函数的表达式为

$$W = nk\theta N \left(\beta \sqrt{\frac{I_1}{3N}} + \ln \frac{\beta}{\sinh \beta} \right) - \frac{a}{b+1} \left(\frac{I_1 - 3}{2} \right)^{b+1} \quad (6)$$

式中: n 为单位体积内的分子链数目; k 为 Boltzmann 常数; θ 为环境温度; N 为单分子链中的链段数目, $\beta = l^{-1} (\sqrt{I_1/3N})$, 为逆 Langevin 函数^[15], 通常可取对应的 Pade 近似展开^[15], 其中 l 为 Langevin 函数, I_1 为第一拉伸主不变量; a 和 b 为与分子网络链间相互作用有关的参数^[15]。

相应的, 通过应变能密度函数得到单向拉伸情况下修正八链模型的名义应力为

$$T = \mu \left(\lambda_1 - \frac{1}{\lambda_1^2} \right) \left[\frac{9\lambda_m^2 - I_1}{9\lambda_m^2 - 3I_1} - a \left(\frac{I_1 - 3}{2} \right)^b \right] \quad (7)$$

式中:

$$\begin{cases} \mu = nk\theta \\ \lambda_m = \sqrt{N} \end{cases}$$

其中: λ_1 为主拉伸比。 a 和 b 在实际使用时均作为拟合参数, 可通过对应的宏观力学试验数据确定。

1.3 “变形放大”假设

由式(5)可以看出, 要得到具体的复合体系应力-应变关系, 不仅需要橡胶基体的应变能密度函数, 还需要确定基体平均变形梯度 \bar{F} 与复合材料总体的体积平均变形梯度 \bar{F} 的关联, 由此形成了不同关联的“变形放大”细观力学模型。

Mullins 和 Tobin^[6]引入了单向拉伸情况下的“应变放大”假设:

$$\Lambda = 1 + X_\lambda (\lambda - 1) \quad (8)$$

式中: Λ 为基体伸长量; X_λ 为应变放大因子; λ 为宏观整体伸长量。

颗粒填充材料小变形有效模量计算公式^[7] (Guth-Gold 模型)为

$$\bar{E} = E^m (1 + 2.5v_f + 14.1v_f^2) \quad (9)$$

式中: \bar{E} 为颗粒填充材料有效模量; E^m 为基体模量。

通过 X_λ 将 Λ 与 λ 联系起来, 其形式采用与颗粒填充材料小变形有效模量计算公式相同的因子形式:

$$X_\lambda = 1 + 2.5v_f + 14.1v_f^2 \quad (10)$$

Govindjee^[7]则通过假设和分析刚性颗粒在橡胶基体中的仿射运动(即填充颗粒只发生转动而不产生变形)提出“变形梯度放大”假设:

$$F^m = (\bar{F} - v_f R^f) / (1 - v_f) \quad (11)$$

式中: R^f 为颗粒部分的平均转动量。

Bergstrom 和 Boyce^[8]则考虑在一般变形状态下建立关联, 提出“第一不变量放大”假设:

$$I_1^m = X_I (\bar{I}_1 - 3) + 3 \quad (12)$$

式中: I_1^m 和 \bar{I}_1 分别为橡胶基体部分和复合材料总体的第一不变量; X_I 为反映两者之间关联的放大因子。对于式(12), Bergstrom 和 Boyce 在文献[8]中指出 X_I 并无确定的形式, 但通过将式(12)代入经典的 Neo-Hookean 模型^[2]求出小变形下的有效模量表达式, 再与 Guth-Gold 模型进行类比, 可得到

单向拉伸情况的 $X_I = 1 + Av_f + Bv_f^2$, 其中: $A = 3.5$, 为一次项系数; $B = 30$, 为二次项系数。

可以看出, 不同的“变形放大”理论着眼于从不同角度建立复合材料总体变形与橡胶基体平均变形的定量关系: Mullins 和 Tobin^[6]在建立大变形的“应变放大”关系时直接推广了小变形情形下的 Guth-Gold 模型; Govindjee^[7]通过假设和分析刚性颗粒的变形状况, 进而考虑总体变形梯度的放大; Bergstrom 和 Boyce^[8]则认为“第一不变量放大”关系更适合于一般变形状态。从变形机理来看, 笔者在总体上较认同“第一不变量放大”关系, 但该假设中的“第一不变量放大”因子的形式仍值得商榷。另外必须指出的是, Bergstrom 和 Boyce^[8]的试验直接采用压头位移测量变形, 对于橡胶类超弹性材料, 这种接触式测量方法无论就精度还是可靠性而言都存在一定的问题, 因此也仍有必要以更准确可靠的试验数据为基础, 对上述 3 种代表性的“变形放大”理论进行验证。

1.4 修正的“第一不变量放大”关系

如 1.3 节所述, Bergstrom 和 Boyce^[8]提出的“第一不变量放大”因子 X_I 是基于小变形不有效模量表达式的类比结果; 但对于橡胶材料的大变形行为, 有效模量显然无法准确描述炭黑颗粒对这种非线性力学特征的影响。针对单向拉伸情况, 本文直接从复合材料总体的第一不变量 \bar{I}_1 与橡胶基体部分的第一不变量 I_1^m 表达式出发, 重新确定“第一不变量放大”关系的放大因子(即两者之比)。

对橡胶基超弹性材料, 一般可认为其在变形过程中保持体积不变^[2], 则复合材料总体的第一不变量为

$$\bar{I}_1 = \lambda^2 + 2/\lambda = (\lambda^2 + 2/\lambda - 3) + 3 \quad (13)$$

相应的, 橡胶基体部分的第一不变量为

$$I_1^m = \Lambda^2 + 2/\Lambda = (\Lambda^2 + 2/\Lambda - 3) + 3 \quad (14)$$

于是, 第一不变量的放大因子为

$$X_I' = \frac{I_1^m - 3}{\bar{I}_1 - 3} = \frac{\Lambda^2 + 2/\Lambda - 3}{\lambda^2 + 2/\lambda - 3} \quad (15)$$

引入 Mullin-Tobin“应变放大”假设(如式(10)所示), 在极小变形阶段($\lambda \rightarrow 1$)有

$$X_I \approx \frac{\Lambda^2}{\lambda^2} = X_\lambda^2 = (1 + 2.5v_f + 14.1v_f^2)^2 \quad (16)$$

不难看出, 对于式(15), 依据“应变放大”假设(如式(10)所示)进行换算得到的第一不变量放大因

子 X_I' 是随拉伸比变化的, 而非如式(16)所给出的是一个小变形情况下的近似定值。为确定式(16)的结果能否适用于整个较大变形阶段, 计算了不同炭黑含量下橡胶的第一不变量放大因子与拉伸比的关系, 如图1所示。可以看出, 填充量越高, 第一不变量放大因子随拉伸比的变化越明显。

对这5种不同填充含量下的由式(15)得到的第一不变量放大因子求平均值 \tilde{X}_I' , 将其与 Bergstrom 和 Boyce^[8] 的放大因子(由式(12)求得)和新放大因子(由(16)求得)进行对比, 得橡胶的平均第一不变量放大因子与炭黑含量的关系, 如图2所示。可以看出, 在整个变形阶段内, 由式(12)求得的放大因子明显低于 \tilde{X}_I' , 而由(16)求得的新放大

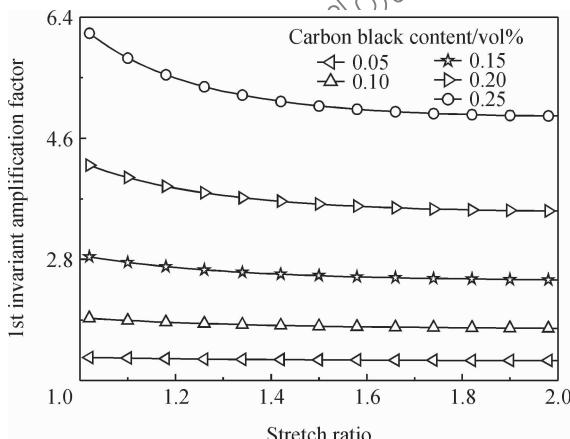


图1 不同炭黑含量下橡胶的第一不变量放大因子与拉伸比的关系

Fig. 1 Relationship between 1st invariant amplification factor and stretch ratio of rubber at different carbon black contents

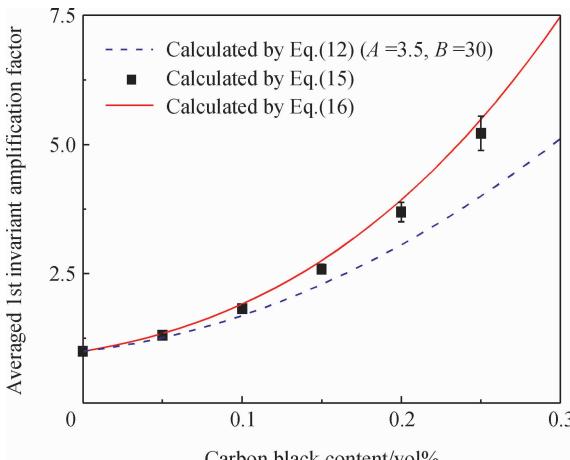


图2 橡胶的平均第一不变量放大因子与炭黑含量的关系

Fig. 2 Relationship between averaged 1st invariant amplification factor and carbon black content of rubber

因子正好处于 \tilde{X}_I' 的上界, 考虑到式(4)给出的是 $\bar{W}(\bar{\mathbf{F}})$ 与 $W^m(\mathbf{F}^m)$ 关系的下界, 引入新放大因子(如式(16)所示)有可能改善式(4)的不足。

为了对这3种“变形放大”理论模型的预测效果进行考评, 与之作对比的试验数据是一系列具有不同炭黑含量(分别为0、10.3 vol%、17.1 vol%和20.3 vol%)的橡胶复合材料(胶料代号分别为BSP0、BSPA、BSPB和BSPC)的平衡态单向拉伸应力-应变曲线^[10]。试验数据是采用非接触式的数据图像同步采集系统开展测试获得的, 该方法具有很高的精度, 能够满足橡胶类超弹性材料的大变形测量要求^[15]。

首先, 对式(5)中橡胶基体的本构关系 $W^m(\mathbf{F}^m)$ 采用1.2节中的修正八链模型, 即使用不含炭黑的纯胶料BSP0的单向拉伸试验数据并按式(7)进行拟合, 得到表征橡胶基体超弹性的4个材料参数 $\mu = 1.779$ 、 $\lambda_m = 3.896$ 、 $a = 0.8524$ 和 $b = 0.0329$ 。然后, 将上述3种代表性的“变形放大”关系分别代入式(5), 结合式(7)便可得到单向拉伸情况下对应的3种“变形放大”细观力学模型的名义应力表达式。

图3为3种“变形放大”细观力学模型和新模型对不同炭黑含量增强橡胶的单向拉伸力学行为的预测结果与试验数据^[10]。可以看出, “应变放大”(M-T)细观力学模型和“变形梯度放大”(G-S)细观力学的预测结果都偏低, 尤其是G-S模型的预测结果远远偏离试验数据, 完全不适用于描述炭黑增强的影响; “第一不变量放大”(B-B)细观力学模型采用Bergstrom 和 Boyce^[8] 的放大因子形式, 得到的预测结果与试验数据相比也偏差甚远; 而采用笔者提出的修正放大因子形式获得的预测结果最接近试验数据。

2 细观力学数值模型

由第1节可知, 现有的若干细观力学理论模型在描述炭黑增强橡胶材料力学行为时仍存在较多不足。实际上, 不同的填充橡胶配方设计会导致在基体内部产生许多细观上不尽相同的颗粒分布形式与聚集状态^[4, 17], 而这些因素的差异会在宏观力学行为上有所体现。解析形式的细观力学模型暂时只能通过简化假设和经验性的参数来描述这些细观因素的影响, 其中“第一不变量放大”关系不失为一个预

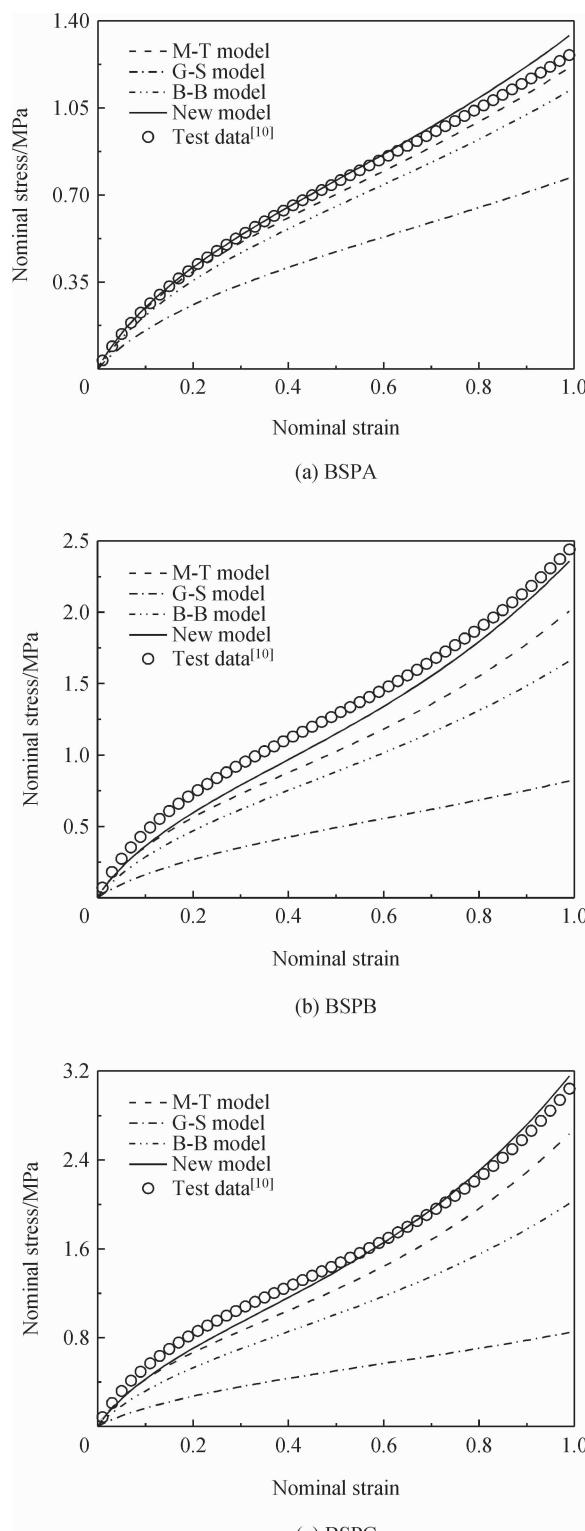


图 3 3 种“变形放大”细观力学模型和新模型对不同炭黑含量增强橡胶的单向拉伸力学行为的预测结果与试验数据^[10]

测颗粒增强橡胶力学行为的可行方法, 但也还远未达到准确预测的要求。

相比于理论本构模型, 非均质复合材料细观数值模型的建立主要有两个考虑: 一是通过数值求解细观复合材料代表体积单元(Representative Volume Element, RVE)的边值问题来逼近精确解, 以此检验各种细观理论方法及模型的准确性和适用范围; 二是数值模型所作的假设相对较少, 利于考察多方面细观因素对材料宏观本构关系的影响, 可为增强橡胶力学行为设计提供较多的信息, 因此其研究和发展具有较大的空间和意义。

2.1 代表体积单元

对炭黑增强橡胶复合材料进行细观数值分析时, 首先建立边长为 L 的立方体 RVE, 再假定基体内部的炭黑颗粒均为尺寸相同的球形(直径为 d), 考虑其随机分布特征, 采用 RSA 算法^[14]生成各个颗粒的随机位置。建模时, 假定炭黑颗粒与周围相接触的橡胶基体之间具有完好的界面粘结, 即不考虑两者的脱粘; 模型中所设的各参数的关系为

$$v_f = \frac{1}{6} n_f \pi \left(\frac{d}{L} \right)^3 \quad (17)$$

式中: n_f 为 RVE 中的颗粒数目。

现阶段已有不少微观观测的结果表明炭黑颗粒在橡胶基体内部往往会展成大小和形状不一的团聚^[8, 17]。鉴于此, 为考察颗粒聚集效应对材料宏观性能的影响, 所建的三维细观数值模型分为两种颗粒分布类型, 炭黑增强橡胶数值模型中两种球形颗粒的分布形式如图 4 所示。

一种是颗粒均匀随机分布模型, 如图 4(a)所示, 即在整个 RVE 内部按顺序生成位置随机的颗粒, 该方案中第 i 个颗粒的生成必须符合限制条件, 即第 i 个颗粒与之前生成的任意一个颗粒都不能相交, 且彼此需保持最小的间距($0.035d$), 以便于相邻颗粒间颈部区域的网格划分^[13]; 此外, 颗粒外缘与 RVE 模型的边界及顶点的距离也不能太近($\geq 0.05d$), 这是为了避免可能的单元扭曲, 当颗粒与 RVE 的某一边界发生相交时, 应将超出的部分复制至对应的另一面, 以确保颗粒分布的周期性结构。如生成的颗粒符合上述限制条件, 则继续生成下一颗粒, 否则即重新生成当前颗粒的位置, 直到满足条件为止。当然, 该方法只适用于建立颗粒含量不太高(一般小于 30vol%)的填充复合材料 RVE, 笔者考察的炭黑增强橡胶填充含量未超过

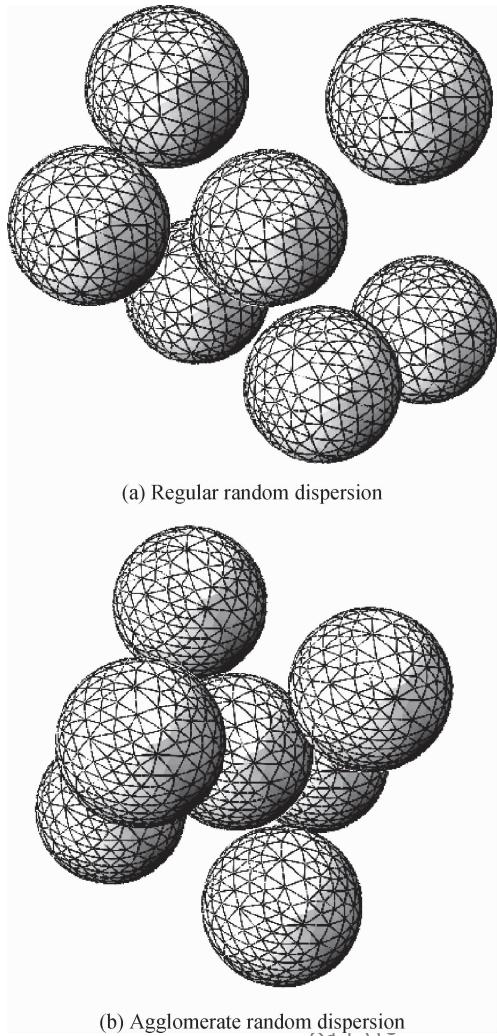


图 4 炭黑增强橡胶数值模型中两种球形颗粒的分布形式

Fig. 4 Two kinds of distribution patterns of spherical particles in numerical model of carbon black reinforced rubber

20.3 vol%，满足这一要求。

另一种是颗粒团聚随机分布模型，笔者所考虑的“团聚”聚集在直径为 $3.07d$ 的球形区域内，首先在其中心处生成 1 个颗粒，然后在紧邻中心颗粒的周围（沿 3 个正交方向，距离为 $1.035d$ 处）生成 6 个颗粒，从而构成团聚，如图 4(b) 所示。团聚随机分布模型可进一步分为两种情况，即在模型中分别设置 1 个团聚（称为方案 1[#]）和 2 个团聚（称为方案 2[#]）。建模时，首先由随机函数确定 1 个或 2 个团聚区域（即前述直径为 $3.07d$ 的球形区域）的中心位置，随后可在其中按前述规则生成 7 个构成此团聚的填充颗粒，如图 4(b) 所示；而当模型中包含 2 个团聚时，它们彼此之间仍需保持一个最小的间距（同样为 $0.035d$ ）。团聚及其中的颗粒位置确定

后，再于 RVE 的剩余空间中按 RSA 方法均匀随机生成剩余的其他颗粒，新生成的颗粒与之前生成的团聚或颗粒均不能相交（最小间距为 $0.035d$ ），直至颗粒含量达到既定的含量。图 5 为含 2 个团聚的炭黑增强橡胶数值模型内部颗粒分布的二维示意图。

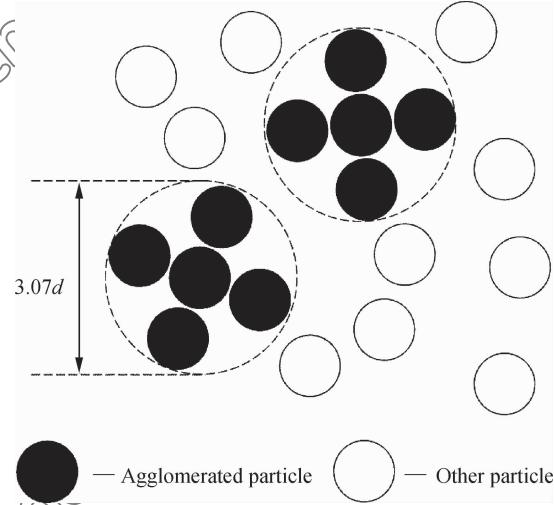


图 5 含 2 个团聚的炭黑增强橡胶数值模型

内部颗粒分布的二维示意图

Fig. 5 Bi-dimensional schematic of internal particle distribution for numerical model containing two clusters of carbon black reinforced rubber

2.2 总体建模概况

受硬件资源和计算条件的限制，目前尚无法建立足够大型、精细且能完全反映颗粒增强复合材料内部特征的数值计算模型，因此不得不采用周期性边界条件^[8]。将实际材料近似为大量具备相同细观结构的 RVE 的集合。为了便于施加周期性边界条件，对模型进行网格划分时应保证 RVE 的对应面网格完全相同，结点相互对应。考虑到颗粒随机分布导致模型内部结构的极度非均匀情况，选用四面体单元完成网格划分，其中橡胶基体采用适合于大变形问题的修正的 10 结点四面体二次杂交单元 (C3D10MH)，炭黑颗粒采用修正的 10 结点四面体二次单元 (C3D10M)。

橡胶基体的材料模型采用修正八链模型，其 4 个性能参数来自于相应的纯胶料 BSP0 的单向拉伸试验，见 1.4 节；考虑到炭黑颗粒可近似认为是刚性的，其材料模型采用线弹性模型^[8, 10]，模量设为 2 500 MPa，泊松比设为 0.3。所有模拟计算均使用 ABAQUS/Standard 6.11 进行求解。计算中使

用 ABAQUS 的用户材料子程序 UHYPER 来调用表征橡胶基体超弹性的修正八链模型;采用将沿某一轴向的位移加载施加在 RVE 的边界面上的方法实现单向拉伸模拟;通过关键字 *Equation 来施加 RVE 在 3 个方向上的周期性边界条件。

RVE 的大小或规模(用 RVE 的特征尺寸 L 与颗粒的特征尺寸 d 之比 L/d 来表示)会对计算结果产生影响,一般需要通过试算加以确定,以保证所建的模型在规模合适的同时又能具有较好的代表性。以往很多关于 RVE 尺寸大小的研究表明,对不同的复合材料, L/d 一般可在 3/1 至 10/1 之间进行选择^[19]。出于计算成本和计算效率的综合考虑,以炭黑含量为 17.1 vol% 的情况为例,建立了 6 种不同规模的颗粒均匀随机分布 RVE 模型进行试算(L/d 取 3/1 ~ 8/1),结果表明当 $L/d = 6/1$ 时已能够得到离散误差相对较小的计算结果。故最终选定的 RVE 规模为 L/d 为 6/1,这种情况下一个典型的模型单元数约为 75 000 个。图 6 为炭黑含量为 17.1 vol% 的颗粒均匀随机分布炭黑增强橡胶 RVE 模型示意图。

表 1 为不同炭黑含量增强橡胶三维细观数值模型的计算样本数。考虑到颗粒位置随机分布带来的离散性,对每种炭黑含量的材料都计算了多个样本(即不同随机数对应的不同 RVE 随机模型),再对所得结果取统计平均。

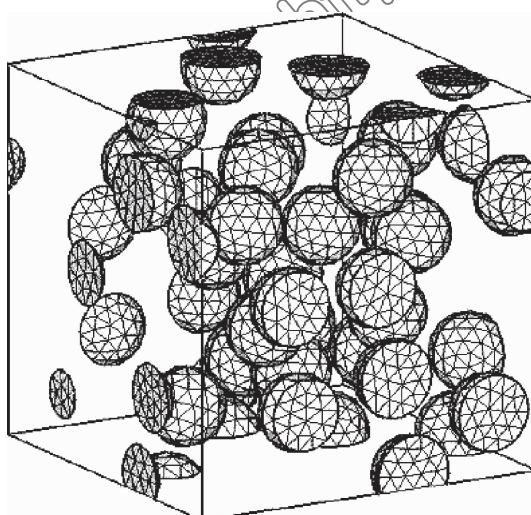


图 6 炭黑含量为 17.1 vol% 的颗粒均匀随机分布
炭黑增强橡胶 RVE 模型示意图

Fig. 6 Schematic of RVE model with particles regular random distribution of carbon black reinforced rubber when carbon black content is 17.1 vol%

表 1 不同炭黑含量增强橡胶三维细观数值
模型的计算样本数

Table 1 Sample number of 3D micromechanics numerical models of reinforced rubbers with different carbon black contents

Carbon black content/ vol%	Sample number of numerical model		
	Regular random dispersion	Agglomerate random dispersion Scheme 1 [#]	Agglomerate random dispersion Scheme 2 [#]
10.3	8	10	10
17.1	8	10	10
20.3	8	10	10

2.3 计算结果与讨论

图 7 为不同颗粒分布形式下橡胶的细观数值模型的预测结果与试验数据^[10],图中标示出了计算结果的离散误差,同时给出了通过相应的试验数据^[10]模拟得出的各胶料的单向拉伸名义应力-应变曲线。可以看出,总体而言三维细观数值模型的计算结果均与试验曲线较为接近,其准确度明显优于理论模型。

可以看出,颗粒团聚随机分布模型和颗粒均匀随机分布模型的计算结果有所不同,前者的计算结果要高于后者的,且设置 2 个团聚的模型计算结果也高于设置 1 个团聚的模型计算结果。由图 7(a)可见,当炭黑含量为 10.3 vol% 时,在变形起始阶段,团聚随机分布模型方案 1[#] 的计算结果与试验数据更为吻合;但当变形增大至一定程度时(宏观伸长比约为 1.4),计算结果逐渐高于试验数据,而均匀随机分布模型的计算结果则逐渐靠近试验数据。由图 7(b)可以看出,当炭黑含量为 17.1 vol% 时,在名义应变小于 0.2 的范围内,团聚随机分布模型方案 2[#] 的计算结果与试验数据吻合较好;名义应变大于 0.2 后,计算结果渐渐高于试验数据,而团聚随机分布模型方案 1[#] 的计算结果逐渐靠近试验数据。由图 7(c)可以看出,当炭黑含量为 20.3 vol% 时,在名义应变小于 0.15 的范围内,团聚随机分布模型方案 2[#] 的计算结果与试验数据吻合良好,但其求解过程在达到该应变时便不收敛,而另两种模型的计算结果均低于试验数据。

从机理上分析可知,在变形起始阶段橡胶基体内部的颗粒分布形式更接近于团聚随机分布,且炭黑含量越高,颗粒的聚集效应越明显;而随着宏观变形的发展,部分颗粒团聚逐渐发生解离,从而导

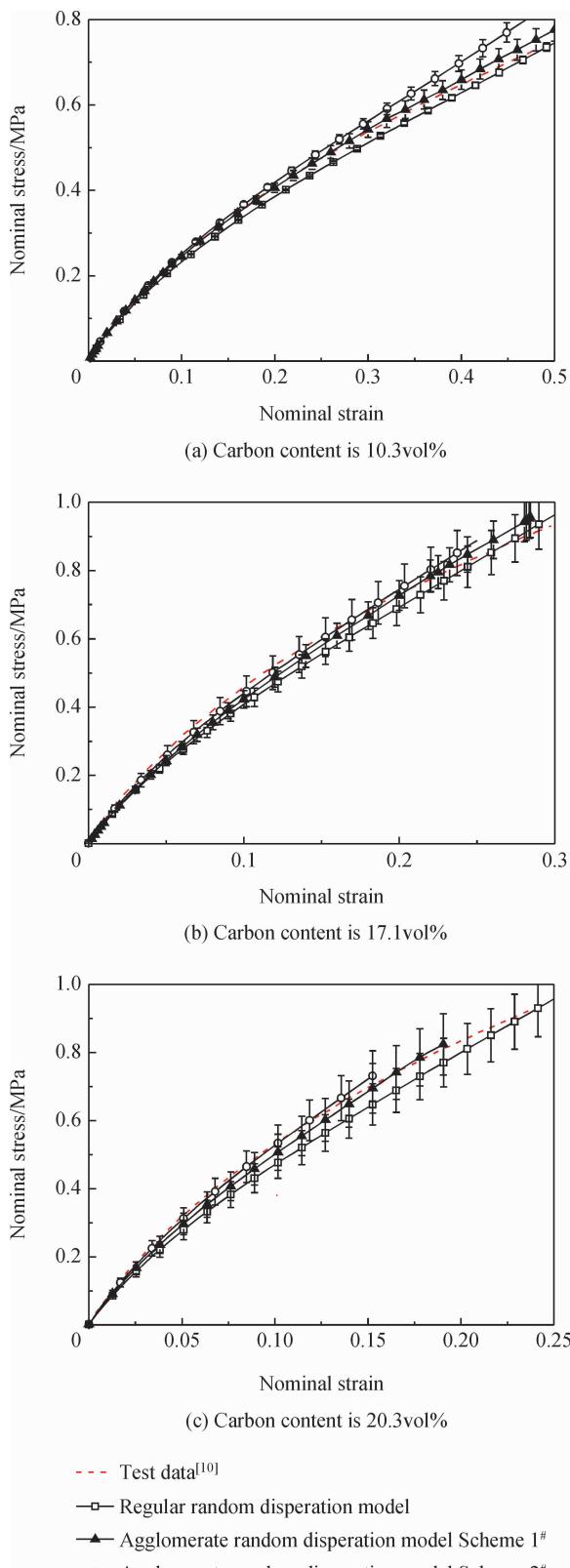


图 7 不同颗粒分布形式下橡胶的细观数值模型的预测结果与试验数据^[10]

Fig. 7 Prediction results of micromechanics numerical models with different particle distribution forms and test data^[10] of rubbers

致实际的颗粒分布情况有所改变,逐渐趋向于聚集效应较弱或均匀随机分布的形式。

就计算结果来看,所建立的三维球形随机填充细观数值模型已能在一定程度上预测颗粒增强橡胶的大变形宏观力学行为,其中颗粒团聚随机分布模型的预测能力更好一些。当然,必须指出的是就RVE模型内部团聚数目和团聚形式的设置尚无充分的依据,目前还仅局限于假设。在进一步工作中,有必要对增强橡胶在典型细观结构形态下的颗粒团聚数目、形式甚至尺寸分布等的影响进行量化分析。同时还必须指出,由于模型规模受硬件资源的限制,现阶段的计算结果还不可避免地存在离散,尤其在填充量较高时离散较大;同样受硬件资源限制,模型的网格划分不可能太细,从而导致填充量越高的RVE模型能够模拟的应变范围越小,越早出现不收敛现象,解决这一问题可能需要使用网格重划分技术,但因为ABAQUS的网格重划分技术在三维大变形问题方面尚欠成熟,暂未涉及这方面的尝试。

3 结 论

(1) 依据试验数据,基于均质化方法和“变形放大”假设,对现有的几种颗粒增强橡胶复合材料的细观力学模型进行了分析评估,并在此基础上提出了新的理论预测模型,即结合“第一不变量放大”假设与“应变放大”假设关系式,得到了新的“第一不变量放大”关系的放大因子;与试验数据的比较结果表明,新的“第一不变量放大”关系较现有的3种“变形放大”细观力学模型都更为合理。

(2) 利用随机序列吸附方法建立了计及颗粒随机分布与团聚特征的橡胶复合材料三维细观数值模型,计算结果与试验数据的对照表明,该模型能够较好地表征炭黑增强对橡胶超弹性性能的影响,并能在一定程度上预报其大变形宏观力学行为。相比于颗粒均匀随机分布模型,颗粒团聚随机分布模型的预测能力更好一些。这些结果既验证了该模型的合理性,也为进一步的相关研究提供了参考。

参 考 文 献:

- [1] Wang Y Q. Basis of rubber materials[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 115-128 (in Chinese).
王艳秋. 橡胶材料基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 115-128.

- [2] Boyce M C, Arruda E M. Constitutive models of rubber elasticity: A review [J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 2000, 73(3): 504-552.
- [3] Meinecke E A, Taftaf M I. Effect of carbon black on the mechanical properties of elastomers [J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 1988, 61(3): 534-547.
- [4] Fu Z. *Property and design application of rubber materials* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 60-103 (in Chinese).
傅政. 橡胶材料性能与设计应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 60-103.
- [5] Hill R. On constitutive macro-variables for heterogeneous solids at finite strain [J]. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 1972, 326(1565): 131-147.
- [6] Mullins L, Tobin N R. Stress softening in rubber vulcanizates Part 1: Use of strain amplification factor to describe the elastic behavior of filler-reinforced vulcanized rubber [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1965, 9(9): 2993-3009.
- [7] Govindjee S. An evaluation of strain amplification concepts via Monte Carlo simulations of an ideal composite [J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 1997, 70(1): 25-37.
- [8] Bergstrom J S, Boyce M C. Mechanical behavior of particle filled elastomers [J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 1999, 72(4): 633-656.
- [9] Castaneda P P, Tiberio E. A second-order homogenization method in finite elasticity and applications to black-filled elastomers [J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2000, 48(6-7): 1389-1411.
- [10] Li X, Xia Y, Li Z R, et al. Three-dimensional numerical simulations on the hyperelastic behavior of carbon-black particle filled rubbers under moderate finite deformation [J]. *Computational Materials Science*, 2012, 55: 157-165.
- [11] Lopez-Pamies O, Goudarzi T, Danas K. The nonlinear elastic response of suspensions of rigid inclusions in rubber: II — A simple explicit approximation for finite-concentration suspensions [J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2013, 61(1): 19-37.
- [12] Hu X L, Liu X, Li M, et al. 3D finite element modeling of the hyperelastic mechanical behavior of CB-filled rubber [J]. *Chinese Journal of Solid Mechanics*, 2013, 33 (Suppl. 1): 117-121 (in Chinese).
胡小玲, 刘秀, 李明, 等. 炭黑填充橡胶超弹性力学性能的三维有限元模拟 [J]. 固体力学学报, 2013, 33 (增刊 1): 117-121.
- [13] Li Q, Yang X X. Study on macroscopic and microscopic mechanical behavior of carbon black filled rubber composite [J]. *Journal of Mechanical Engineering*, 2013, 49(18): 132-139 (in Chinese).
李庆, 杨晓翔. 炭黑填充橡胶复合材料的宏细观力学行为研究 [J]. 机械工程学报, 2013, 49(18): 132-139.
- [14] Segurado J, Llorca J. A numerical approximation to the elastic properties of sphere-reinforced composites [J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2002, 50 (10): 2107-2121.
- [15] Xia Y, Li W, Xia Y M. Test and characterization for the incompressible hyperelastic properties of conditioned rubbers under moderate finite deformation [J]. *Acta Mechanica Solidi Slovaca*, 2004, 17(4): 307-314.
- [16] Qiao S R. *Mesoscopic mechanical properties of composite materials* [M]. Xi'an: Northwest Polytechnic University Press, 1997: 86-97 (in Chinese).
乔生儒. 复合材料细观力学性能 [M]. 西安: 西北工业大学出版社, 1997: 86-97.
- [17] Yatsuyanagi F, Suzuki N, Ito M, et al. Effect of secondary structure of fillers on the mechanical properties of silica filled rubber systems [J]. *Polymer*, 2001, 42(23): 9523-9529.
- [18] Hazanov S, Huet C. Order relationship for boundary conditions effect in heterogeneous bodies smaller than the representative volume $\langle \Phi \rangle$ [J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 1994, 42(12): 1995-2011.
- [19] Ostojá Starzewski M, Du X, Khisaeva Z, et al. Comparison of the size of representative volume element in elastic, plastic, thermoelastic and permeable random microstructures [J]. *International Journal of Multiscale Computational Engineering*, 2007, 5(2): 73-82.

Micromechanics models for finite deformation of carbon black reinforced rubber composites

LI Xu¹, XIA Yong^{*2}

(1. School of Science, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;

2. State Key Laboratory of Automotive Safety and Energy, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: In order to investigate the effects of carbon black on the hyper-elastic mechanical behaviors of rubber composites, first, by employing the quasi-static mechanical test data of carbon black reinforced rubber composites with different filling volume fractions, the finite deformation characterizing abilities of existing “deformation amplification” micromechanics models which based on homogenization method were evaluated. Then, a new “1st invariant amplification” relationship was proposed on the basis, and rational prediction results were obtained. Finally, by using the random sequential absorption algorithm², the spherical particulate filling numerical models which were approximate to the real microstructures of materials were established, and 3D numerical simulations under finite deformation situation were conducted. In order to investigate the influences of particle clustering effect, two forms which were particles regular random dispersion and agglomerate random dispersion were designed. The comparison between computational results and test data indicates that the proposed 3D micromechanics numerical modes are able to predict the finite deformation macroscopic mechanical behavior of filled rubbers to some extent, and the prediction abilities of particles agglomerate random dispersion models are better. The test results confirm the reliability of proposed models, and the proposed models provide some references to the further related research.

Keywords: carbon black reinforcement; filled rubber; finite deformation behavior; micromechanics model; numerical simulation