

HATO 和 RDX 晶体的微观力学性能研究

朱一举, 周文静, 屈晨曦, 李晓宇, 徐敏, 王民昌

(西安近代化学研究所, 陕西 西安, 710065)

摘要: 利用纳米压痕技术表征了 HATO 和 RDX 晶体最大生长面的硬度和弹性模量, 计算了加载功、卸载功、压入功恢复率, 并通过原位探针扫描成像技术研究了断裂行为。结果表明: HATO 和 RDX 晶体的弹性模量分别为 35.28 GPa 和 22.90 GPa, 硬度分别为 1.14 GPa 和 0.70 GPa, 说明 HATO 相较于 RDX 抵抗变形的能力强; HATO 的加载功比 RDX 小, 说明 HATO 在受到外界载荷后的应变率更小, HATO 的压入功恢复率比 RDX 大, 表明 HATO 在移除外界作用力后能够更多地释放能量; 在载荷为 5 500 μN 时, HATO 出现了明显的裂纹, 而 RDX 未出现裂纹, 表明 HATO 相对于 RDX 更脆性, 在受到外界冲击时更易碎裂。

关键词: 炸药; 晶体; 硬度; 弹性模量; 裂纹; 断裂韧性

中图分类号: TQ564 文献标识码: A DOI: 10.3969/j.issn.1003-1480.2021.02.011

Research on Micromechanical Properties of HATO and RDX Crystals

ZHU Yi-jü, ZHOU Wen-jing, QU Chen-xi, LI Xiao-yu, XU Min, WANG Min-chang

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an, 710065)

Abstract: The hardness and elastic modulus of the maximum growth surface of HATO and RDX crystals were characterized by nanoindentation technology. The loading work, unloading work and indentation recovery rate were calculated. And the fracture behavior was studied by in-situ probe scanning imaging technology. The results show that the elastic modulus of HATO and RDX crystals are 35.28 GPa and 22.90 GPa respectively, and the hardness is 1.14 GPa and 0.70 GPa, indicating that HATO has a stronger ability to resist deformation than RDX. The loading work of HATO is less than that of RDX, indicating that the strain rate of HATO under external load is smaller. The recovery rate of loading work of HATO is higher than that of RDX, which shows more energy can be released after removing external force. When the load is 5 500 μN , HATO appears obvious crack and RDX doesn't, which indicates that HATO is more brittle and easier to crack under external impact.

Key words: Explosive; Crystal; Hardness; Elastic modulus; Crack; Fracture toughness

由于炸药晶体的损伤会增加更多的潜在热点, 从而导致炸药感度的增大^[1], 进而影响武器的安全性和毁伤效果^[2-5], 因此, 开展炸药晶体的损伤研究非常必要。目前因为缺乏准确的力学参数, 对于炸药晶体还很难进行严格的损伤理论分析^[6], 故准确获得炸药晶体力学参数具有重要意义。

传统方法中, 含能材料的力学性能主要是通过拉

伸和压缩等机械加载的方法进行表征。但是机械加载方法需要的试样尺寸较大, 无法对小尺寸的晶体进行测量, 且难以在特定方向上实施加载^[7-8]。而新兴的纳米压痕技术^[9]施加的载荷精度为几个纳牛, 压痕的尺度达到微米尺度, 非常适用于炸药晶体的力学表征。李明等^[10]通过纳米压痕试验研究了 RDX (210) 面上的规则跳突现象, 根据加载卸载曲线计算了 RDX 的

收稿日期: 2020-11-05

作者简介: 朱一举(1990-), 男, 助理研究员, 主要从事含能材料性能与结构研究。

屈服应力为 465 MPa。温茂萍、徐容^[11]等通过纳米压痕法获得了 TNT (100) 面的弹性模量和硬度。

5,5'-联四唑-1,1'-二氧二羟铵 (HATO) 是一种含能离子化合物, 能量高于传统的硝铵炸药黑索今 (RDX), 且其对温度、撞击和摩擦等刺激均不敏感, 是一种有潜力替代 RDX 的重要高能钝感含能炸药^[12]。HATO 的晶体力学性能在炸药装药和推进剂中的应用具有重要意义, 但是目前对其力学性能研究报道还很少。本文通过纳米压痕法对比研究了 HATO 和 RDX 的晶体力学性能。

1 实验

1.1 材料及仪器

仪器 纳米力学分析仪, 美国 Hysitron 公司 TI950 型; 试剂: HATO, 99.9%, 西安近代化学研究所; RDX, 99.9%, 西安近代化学研究所。

1.2 仪器工作条件

硬度与弹性模量的表征测试参数: Berkovich 压针, 5s 加载-2s 保载-5s 卸载; 断裂韧性的表征测试参数: 90°三角锥压针, 5s 加载-2s 保载-5s 卸载; 扫描探针图像参数: 接触力 2μN, 尺寸 15μm×15μm。

1.3 样品制备

通过溶剂挥发法, 在室温条件下分别使用水和丙酮作为溶剂制备出了 HATO 和 RDX 晶体, 其在光学显微镜下的形貌见图 1。

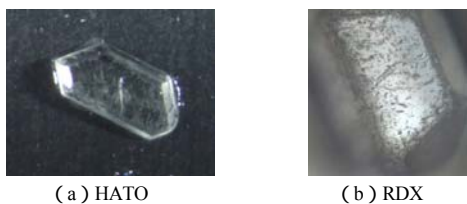


图 1 光学显微镜下晶体形貌
Fig.1 Crystal morphology under optical microscope

2 结果和讨论

2.1 硬度和弹性模量

通过准静态的压痕试验 (5s 加载-2s 保载-5s 卸载) 获得了 HATO 和 RDX 分别在 2 500μN、3 500μN、4 500μN 和 5 500μN 下的载荷—位移曲线, 如图 2

所示。炸药晶体硬度和弹性模量的计算采用 Oliver-Pharr 理论。该理论目前使用最广, 也是主要商业纳米压痕仪所设置的方法, 即:

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad (1)$$

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (2)$$

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \frac{S}{\sqrt{A}} \quad (3)$$

式 (1) ~ (3) 中: H 为硬度, E 为弹性模量, E_r 为折合模量, E_i 为压针的模量, A 为接触面积, β 为与压针形状有关的常数, ν_i 为压针的泊松比, ν 为样品泊松比。计算结果见表 1。

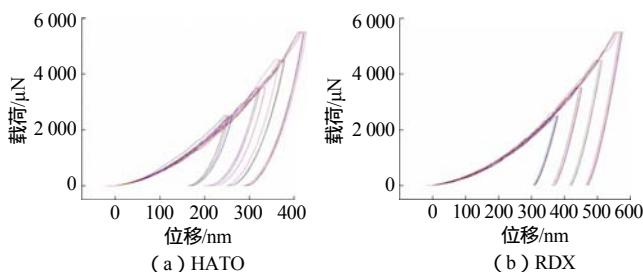


图 2 载荷—位移曲线
Fig.2 Load—displacement curve

表 1 HATO 和 RDX 的硬度和弹性模量

| 最大载荷/ μN | HATO | | | RDX | | |
|-------------|----------------|----------------|----------------------|----------------|----------------|----------------------|
| | H/GPa | E/GPa | h_{\max}/nm | H/GPa | E/GPa | h_{\max}/nm |
| 2 500 | 1.12 | 36.10 | 257.4 | 0.70 | 22.80 | 378.1 |
| 3 500 | 1.11 | 34.24 | 326.0 | 0.66 | 22.50 | 450.7 |
| 4 500 | 1.15 | 35.05 | 375.9 | 0.70 | 23.10 | 512.1 |
| 5 500 | 1.16 | 35.73 | 423.8 | 0.72 | 23.20 | 572.2 |
| 平均值 | 1.14 | 35.28 | 345.8 | 0.70 | 22.90 | 478.3 |

从表 1 可见随着压入深度 h_{\max} 的增加, HATO 和 RDX 的硬度和弹性模量没有出现下降的趋势, 实验不存在尺寸响应, 所以实验结果是准确的。通过计算得出 HATO 和 RDX 的硬度平均值分别为 1.14GPa 和 0.70GPa, 弹性模量平均值分别为 35.28GPa 和 22.90GPa。HATO 的硬度和弹性模量明显高于 RDX, 所以 HATO 在抵抗外力引起的弹性或塑性变形能力要强于 RDX。从微观层面解释, 硬度和弹性模量是分子间结合强度的表现, 即与分子间作用力的强弱相关。HATO 是离子型晶体, 分子量为 236, 分子间作用力主要为较强的离子键。RDX 是分子晶体, 分子量为 222, 分子间作用力主要为较弱的范德华力。由于存在较强的离子键, 导致 HATO 的力学强度要高于 RDX。

2.2 加载功和卸载功

残余应力是消除外界作用力后仍留在物体内的自相平衡的内应力。残余应力的存在不会立即表现为缺陷,当材料受到的热处理或机械作用力超过强度极限时,会导致材料出现裂纹和断裂等现象。纳米压痕试验中,将加载阶段所作的功定义为加载功,卸载阶段所作的功定义为卸载功,卸载功与加载功的比值定义为压入功恢复率。在压入过程中,压入总功转化成材料变形的弹性能和塑性能。在卸载过程中,仅有部分弹性能释放出来;由于压痕的存在,剩余的弹性能无法释放,而是以残余应力的形式储存在材料中。因此,炸药晶体的压入功恢复率越大,其在受到相等的外界载荷作用后所形成的残余应力越小,则晶体的结构完整性越好。分别对图2 载荷—位移曲线中加载阶段和卸载阶段进行积分,其加载功、卸载功和压入功恢复率结果见表2。

表2 HATO 和 RDX 的加载功、卸载功和压入功恢复率
Tab.2 Loading work, unloading work and recovery rate of loading work of HATO and RDX

| 最大载荷/ μN | HATO | | | RDX | | |
|-------------|------------------------------|------------------------------|--------------|------------------------------|------------------------------|--------------|
| | 加载功 × 10 ⁻¹⁰ J | 卸载功 × 10 ⁻¹⁰ J | 压入功恢 复率/% | 加载功 × 10 ⁻¹⁰ J | 卸载功 × 10 ⁻¹⁰ J | 压入功恢 复率/% |
| 2 500 | 2.51 | 0.74 | 29.61 | 3.58 | 0.75 | 20.84 |
| 3 500 | 4.46 | 1.26 | 28.18 | 6.07 | 1.22 | 20.09 |
| 4 500 | 6.38 | 1.81 | 28.36 | 8.70 | 1.78 | 20.49 |
| 5 500 | 8.74 | 2.44 | 27.86 | 11.79 | 2.42 | 20.51 |
| 平均值 | - | - | 28.50 | - | - | 20.48 |

从表2中可以看出,HATO和RDX的加载功、卸载功随着载荷增加成正比例增加,压入功恢复率基本不变,所以在压入过程中HATO和RDX弹性变形和塑性变形的比例不变。HATO和RDX的压入功恢复率分别为28.50%和20.48%,说明HATO在受到外界静态载荷后能够更多地释放能量,残余应力更小。此外,在相同载荷和时间下HATO的加载功比RDX的加载功小,说明HATO的应变率比RDX小。

2.3 断裂韧性

断裂韧性(K_{IC})是一项重要的力学性能指标,体现了晶体阻止裂纹扩展的能力大小,是度量材料韧性的一个定量指标。当裂纹尺寸一定时,材料的断裂韧性值愈大,其裂纹失稳扩展所需的临界应力愈高;当给定外力时,材料的断裂韧性值愈大,其裂纹达到失稳扩展时的临界尺寸就愈小。从微观角度来说,K_{IC}是晶体断裂所需能量大小的反映。纳米压痕试验中产

生的棱锥角径向裂纹痕迹参见图3。根据断裂力学分析,断裂韧性值和压痕裂纹长度之间的数学关系如下:

$$K_{IC} = \alpha \sqrt{\frac{E}{H}} \left(\frac{P_m}{C^{3/2}} \right) \quad (4)$$

式(4)中:P_m为载荷,C为径向裂纹长度,为与压针相关的经验参数(立方角压针为0.036)。

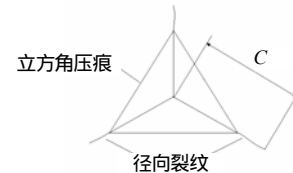


图3 棱锥角压针产生的径向裂纹
Fig.3 Radial crack produced by pyramid angle pressing needle

由于立方角压针的等效锥角比玻氏压针小,在材料周围可产生较大的应变,易于在脆性样品的压痕棱向产生规则裂纹,所以本文在载荷5 500μN下使用立方角压针在HATO和RDX晶体表面上产生径向裂纹,如图4所示。从图4中可以看出HATO产生了明显的裂纹,而RDX没有裂纹。表明HATO显脆性,在静力条件下抗压强度高,但抗冲击能力较弱;而RDX相对显韧性,在冲击等载荷作用下,能够吸收较多的能量,并产生较大的变形而不突然被破坏。

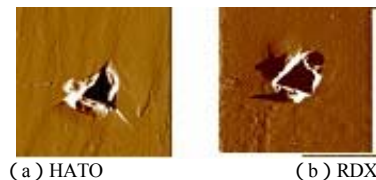


图4 炸药晶体的压痕裂纹
Fig.4 Indentation cracks of explosive crystal

此外在载荷2 500μN、3 500μN和4 500μN下,通过相同的加载方法获得了HATO的径向裂纹并量取了径向裂纹的长度,将获得的弹性模量和硬度代入式(4)获得了不同载荷下的断裂韧性值,见表3。

表3 HATO在不同载荷下的裂纹长度和断裂韧性值
Tab.3 Crack length and fracture toughness of HATO under different loads

| 最大载荷/μN | 裂纹长度/μm | 断裂韧性值/MPa |
|---------|---------|-----------|
| 2 500 | 1.94 | 189.10 |
| 3 500 | 5.04 | 61.85 |
| 4 500 | 5.95 | 61.62 |
| 5 500 | 7.38 | 54.81 |

当载荷小于2 500μN时,HATO的裂纹增长速度缓慢,随着载荷从2 500μN增加至3 500μN,裂纹长

度迅速增加,随后裂纹长度随着载荷稳定增加,断裂韧性值越来越小,这是典型的材料的脆性断裂行为。HATO 作为离子型晶体,晶体内相互作用力以离子键为主,其晶格内晶面滑移所受阻力较大,从而材料刚性较大,在外部应力的作用下更易集中从而产生微裂纹并扩展。RDX 作为典型的有机分子晶体,其内部相互作用以范德华力为主,在相同的应力作用下会将其分散,减少了微观裂纹的出现,从而提高了其韧性。

3 结论

(1) HATO 和 RDX 的硬度平均值分别为 1.14GPa 和 0.70GPa,弹性模量平均值分别为 35.28GPa 和 22.90GPa; HATO 的硬度和弹性模量明显高于 RDX,这是因为 HATO 晶体内分子间存在较强的离子键。

(2) HATO 和 RDX 的压入功恢复率分别为 28.50% 和 20.48%, HATO 在受到外界静态载荷后能够更多地释放能量。此外,在相同载荷和时间下 HATO 的加载功比 RDX 的加载功小,表明 HATO 的应变率比 RDX 小。

(3) HATO 相对于 RDX 更显脆性,表明 HATO 在静力条件下抗压强度高,但抗冲击能力较弱。

参考文献:

- [1] 陈广南,张为华.固体火箭发动机撞击与热安全性分析[M].北京:国防工业出版社,2008.
- [2] Baillou F, Dartyge J M, Spycykerelle C, et al.. Influence of crystal defects on sensitivity of explosives[C]//Tenth Symposium (International) on Detonation, Boston, 1993.
- [3] Akhavan J, Burke T C. Polymer binder for high performance explosives[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics,1992, 17(6): 271-274.
- [4] 陈鹏万.含能材料的细观损伤[J].火炸药学报,2001 (2): 58-61.
- [5] 陈鹏万,丁雁生.含能材料装药损伤和力学性能研究进展[J].力学进展,2002, 32(2): 212-222.
- [6] 陈鹏万,黄风雷.含能材料损伤理论及应用[M].北京:北京理工大学出版社,2006.
- [7] 赵显武.铁电材料压痕裂纹的开裂与环境开裂[D].北京:北京科技大学,2006.
- [8] Chicot D, Araujo P, Homy N, et al..Application of the interracial indentation test for adhesion toughness determination[J].Surface and Coatings Technology,2005(200):174-177.
- [9] 赵凯,王浩,等.DNAN 力学性能分析[J].火炸药学报,2016, 39(4): 68-72.
- [10] 李明,陈天娜,黄明,等.RDX 晶体的破碎与细观断裂[J].含能材料学报,2013, 21(2): 200-204.
- [11] 温茂萍,徐荣,张浩斌,等.纳米压痕仪测试 TNT 单晶(100)晶面的模量与硬度[J].含能材料,2014, 22(3): 430-432.
- [12] 齐晓飞,闫宁,李宏岩,等.HATO 晶体形貌、体膨胀系数和力学性能的分子动力学模拟[J].火工品,2018(5): 37-40.