

文章编号: 1006-9941(2014)03-0430-03

## 纳米压痕仪测试 TNT 单晶(100)晶面的模量与硬度

温茂萍, 徐容, 张浩斌, 孙杰, 颜熹琳, 池钰

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

**摘要:** 用溶剂蒸发法制备了厘米级 TNT 大单晶。用 X-射线衍射(XRD)、差示扫描量热(DSC)方法表征了其晶型结构。结果表明, 其晶体为单斜晶系, 最大显露晶面为(100)。用纳米压痕仪获得 TNT(100)晶面上的压入模量、压入硬度分别为  $(17.40 \pm 0.35)$  GPa 和  $(0.81 \pm 0.05)$  GPa, 该模量显著高于熔铸 TNT 炸药的压缩模量。

**关键词:** 固体力学; 纳米压痕; TNT; 单晶; 晶体结构; 力学性能

**中图分类号:** TJ55; O34

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.03.030

### 1 引言

以 TNT 为基的熔铸炸药具有装药工艺简单、成本低廉、能量较高等优点, 但其力学性能较差, 因此, 国内外对 TNT 基熔铸炸药的力学性能改性一直未停止过<sup>[1]</sup>。开展 TNT 单晶力学性能研究, 可深入认识熔铸炸药力学性能差的本质, 也可为细观数值模拟混合炸药力学行为提供数据支撑。

目前, 只有熔铸 TNT 力学性能数据<sup>[2]</sup>, 但熔铸 TNT 炸药是大量微晶和微孔隙聚集体, 其力学性能与 TNT 单晶性能显著不同。采用分子动力学方法可以计算得到炸药单晶力学性能参数, 但计算值与实际测试结果差异较大, 同时, 理论计算也需要试验数据进行校验<sup>[3-5]</sup>。要获得 TNT 单晶力学性能试验数据, 需制备毫米级 TNT 大单晶试样。尽管 Gallagher Hugh G<sup>[6]</sup> 研究小组在 2003 年已制备出 TNT 大单晶, 但他们的研究主要是在 TNT 的多晶型结构方面<sup>[7-9]</sup>, 未进行力学性能研究。本研究采用溶剂蒸发方法制备了 TNT 大单晶, 利用 X 射线衍射(XRD)和差示扫描量热(DSC)方法对所制备的 TNT 单晶晶型结构进行了表征, 用纳米压痕技术获得了 TNT 大单晶的压入模量与压入硬度。

### 2 制备方法

选取适量 TNT 晶体, 加入一定比例的丙酮/乙醇混合溶液, 搅拌加热使其充分溶解, 冷却至常温后过滤, 将滤液放于一定温度的恒温箱中进行单晶培养, 2d 后得到图 1 所示的 TNT 大单晶。该方法制备的 TNT 大单晶呈淡黄色, 宽度和厚度在数毫米以上, 长度方向已达到了厘米级, 该大单晶在尺寸上能满足力学性能测试要求。从晶体外形看, 长度方向是 TNT 的快速生长方向, 图 1 所示 TNT 晶体表面为最大显露晶面。



图 1 TNT 大单晶外形

Fig. 1 Shape of TNT single crystal

### 3 晶型结构表征

利用 X 射线衍射仪对所制备 TNT 大单晶进行测试。采用  $\text{CuK}\alpha$  射线, X 光管操作条件为 40 kV、40 mA, 采用 Vantec-1 一维阵列探测器, 样品扫描范

收稿日期: 2013-09-22; 修回日期: 2013-12-08

基金项目: 国家自然科学基金(11372292, 11302198), 四川省学术和技术带头人培养资金资助项目, 中国工程物理研究院发展基金(2013A0203006, 2013B0201025)

作者简介: 温茂萍(1967-), 女, 硕士, 研究员, 主要从事非金属材料力学与物理性能研究。e-mail: maoping-w@qq.com

围为  $10^{\circ} \sim 60^{\circ}(2\theta)$ , 步长  $0.02^{\circ}$ , 每步时间  $0.2 \text{ s}$ 。已有研究表明 TNT 存在单斜和正交两种晶型结构<sup>[2]</sup>。所制备的 TNT 最大显露晶面的 XRD 测试结果如图 2 所示。与 CCDC 库中 TNT 两种晶型的数据进行对比, 发现所制备 TNT 大单晶的 XRD 曲线更接近单斜 TNT 的曲线(晶胞参数:  $a = 21.275 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.093 \text{ \AA}$ ,  $c = 15.025 \text{ \AA}$ )。

TNT 大单晶 DSC ( $10 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ) 曲线如图 3 所示。由图 3 可见, 所制备的 TNT 大单晶只存在一个  $81.07 \text{ }^{\circ}\text{C}$  熔融峰, 从 DSC 曲线区分 TNT 单斜和斜方晶型的主要依据是, 单斜 TNT 晶体只有一个在  $82 \text{ }^{\circ}\text{C}$  熔融峰, 而正交 TNT 晶体除了  $81 \text{ }^{\circ}\text{C}$  熔融峰外, 还应该存在一个  $72 \text{ }^{\circ}\text{C}$  较小熔融峰<sup>[8-9]</sup>。因此, 根据 XRD、DSC 结果, 确定所制备的 TNT 大单晶为单斜晶型, 其最大显露晶面的晶面指数是(100)。

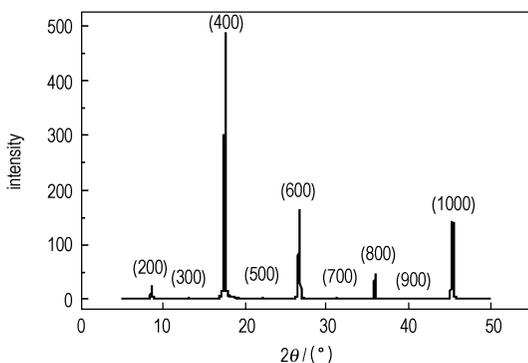


图 2 TNT 单晶 XRD 曲线

Fig. 2 XRD spectrum of TNT single crystal

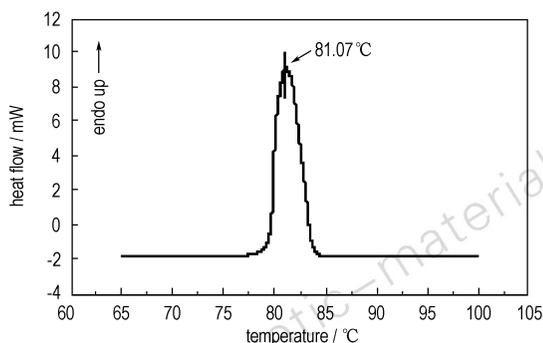


图 3 TNT 单晶 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curve of TNT single crystal

#### 4 力学性能

采用纳米压痕仪测试了 TNT 单晶的压入模量及压入硬度等力学性能参数。选取 Berkovich 压针以及“加载-恒载-卸载”的载荷控制方式, 在 TNT 单晶上进行了最大载荷分别为  $3000, 4000, 5000, 6000, 7000,$

$8000, 9000 \text{ } \mu\text{N}$  共 7 个点的压痕测试, 获得了 TNT 大单晶(100)面在不同压入载荷下的压入模量和压入硬度, 结果见表 1。由表 1 可见, 压入模量、压入硬度的平均值分别为  $(17.40 \pm 0.35) \text{ GPa}$  和  $(0.81 \pm 0.05) \text{ GPa}$ 。在文献[2]中熔铸 TNT 压缩模量为  $0.54 \text{ Ga}$ , 可以看出, TNT 大单晶压入模量大大高于熔铸 TNT 压缩模量, 其主要原因是熔铸 TNT 是由大量微小 TNT 单晶聚集体组成, 包含了大量微孔隙等内部微缺陷, 故熔铸 TNT 的压缩模量较低。

表 1 TNT 单晶的压入模量与压入硬度

Table 1 Indentation modulus and hardness of TNT single crystal

indentation load / $\mu\text{N}$	indentation modulus /GPa	indentation hardness /GPa
3000	16.81	0.72
4000	17.52	0.77
5000	17.09	0.81
6000	17.41	0.86
7000	17.46	0.81
8000	17.79	0.85
9000	17.75	0.84

#### 5 结论

采用溶剂溶解后蒸发的方法制备了厘米级 TNT 大单晶, 采用 XRD、DSC 等对其晶型结构进行了测试与表征, 结果表明其晶体结构为单斜晶型, 最大显露晶面的晶面指数为(100)。基于纳米压痕技术, 获得了 TNT 大单晶(100)晶面上的压入模量、压入硬度分别为  $(17.401 \pm 0.35) \text{ GPa}$  和  $(0.81 \pm 0.05) \text{ GPa}$ , 显著高于熔铸 TNT 炸药的压缩模量。

#### 参考文献:

- [1] 马卿, 舒远杰, 罗观, 等. TNT 基熔铸炸药: 增韧增弹的途径及作用[J]. 含能材料, 2012, 20(5): 618-629.  
MA Qing, SHU Yuan-jie, LUO Guan, et al. Toughening and elasticizing route of TNT based melt cast explosives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(5): 618-629.
- [2] Mader Charles L, Gibbs Terry R, Morris Charles E, et al. LASL explosive property data[M]. Berkeley and Los Angeles, California: University of California Press, 1980.
- [3] Sewell T D, Menikoff R. A molecular dynamics simulation study of elastic properties of HMX[J]. *J Chem Phys*, 2003, 19:7417.
- [4] Stevens L L, Eckhardt C. J. The elastic constants and related properties of  $\beta$ -HMX determined by Brillouin scattering[J]. *J Chem Phys*, 2005, 122:174701.
- [5] Li Ming, Tan W J, Kang B, et al. The elastic modulus of  $\beta$ -HMX crystals determined by nanoindentation[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2010, 35(4): 379-383.

- [6] Gallagher Hugh G, Vrcelj Ranko M, Sherwood John N. The crystal growth and perfection of 2,4,6-trinitrotoluene[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2003, 250: 486-498.
- [7] Vrcelj Ranko M, Sherwood John N, Kennedy Alan R, et al. Polymorphism in 2,4,6-trinitrotoluene[J]. *Crystal Growth & Design*, 2003, 3(6): 1027-1032.
- [8] Gallagher Hugh G, Sherwood John N. Polymorphism, twinning and morphology of crystals of 2,4,6-trinitrotoluene grown from solution [J]. *J Chem Soc, Faraday Trans.*, 1996, 92(12): 2107-2116.
- [9] Vrcelj Ranko M, Gallagher Hugh G, Sherwood John N. Polymorphism in 2,4,6-trinitrotoluene crystallized from solution[J]. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 2291-2295.

## Modulus and Hardness of TNT Single Crystal(100) Plane by a Nanoindenter

WEN Mao-ping, XU Rong, ZHANG Hao-bin, SUN Jie, YAN Xi-lin, CHI Yu

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

**Abstract:** The centimeter-level TNT single crystal was prepared using a solvent evaporation method. Its crystal structure was characterized by XRD and DSC. Results show that the crystal is monoclinic, the biggest crystal face is the (100) plane. The average indentation modulus and hardness of the (100) plane obtained at different indentation load by a nanoindenter are  $(17.40 \pm 0.35)$  GPa,  $(0.81 \pm 0.05)$  GPa, respectively, which is significantly higher than the compression modulus of TNT casting explosive.

**Key words:** solid mechanics; nano indentation; TNT; single crystal; crystal structure; mechanical property

**CLC number:** TJ55; O34

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.03.030



## 2014 年含能材料与钝感弹药技术研讨会征文通知(第一轮)

由中国工程物理研究院、北京理工大学、中国兵工学会爆炸与安全技术专业委员会联合主办,中国工程物理研究院化工材料研究所、北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室联合承办的"2014 年含能材料与钝感弹药技术研讨会"将于 2014 年 11 月在海南三亚召开。

**一、征文范围:** (1) 含能材料及钝感弹药发展趋势与前沿; (2) 新型单质炸药的理论设计、合成、改性与绿色制备技术; (3) 高能混合炸药的配方设计、制备工艺与应用技术; (4) 烟火剂、推进剂及火工品新技术; (5) 含能材料理化、爆轰与安全性能表征和测试方法; (6) 钝感弹药设计与数值仿真技术; (7) 钝感弹药的规范与标准以及相关的试验与评估技术; (8) 含能材料与钝感弹药的安全循环利用技术; (9) 其他相关理论、技术及其应用。

**二、截稿日期:** 2014 年 09 月 30 日

**三、**本次研讨会将通过专家委员会评选出优秀论文并予以奖励。投稿文章将择优推荐到《兵工学报》、《含能材料》和《安全与环境学报》等 EI 收录或核心期刊发表。

**四、缴纳会议注册费**

	会前缴纳(2014 年 10 月 15 日前)	2014 年 10 月 15 日后或会上缴纳
一般代表	1600	1800
学生代表	1000	1200

收款单位: 中国工程物理研究院化工材料研究所;

开户银行: 工行四川省绵阳市科学城支行;

账号: 2308 4151 0902 4902 490

**五、会议秘书处及联系方式:** 会议秘书处设在中国工程物理研究院化工材料研究所。

联系人: 张琪 0816-2485362 13035675727 张翠娟 0816-2490810 18181766701 传真: 0816-2495856

电子邮箱: wxwzyj2013@163.com 通信地址: 四川省绵阳市 919 信箱 308 分箱, 621900

**六、其他事宜:** 请关注大会组委会信息发布网站: www.energetic-materials.org.cn ("含能材料"期刊网站)

www.caep.cn (中国工程物理研究院门户网站)

"含能材料与钝感弹药技术研讨会"组委会

2014 年 4 月 15 日