

文章编号: 1006-9941(2012)05-0545-06

模压 TATB 基 PBX 炸药件晶体取向对膨胀特性的影响

孙杰, 张浩斌, 温茂萍, 张丘, 刘晓锋

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 炸药件的膨胀特性对其使用性能有重要影响, 研究 TATB 基 PBX 炸药件晶体取向与膨胀特性的关系, 可为控制 TATB 晶体的形稳性提供基础支撑。采用线膨胀仪测定了颗粒状、片状及原材料 TATB 晶体所压制药柱沿不同方向的膨胀特性, 采用 X 射线衍射仪和 Rietveld 全谱拟合精修的方法测定了 TATB 基 PBX 炸药件的晶体取向 (F), 并研究了 TATB 晶体取向对膨胀特性的影响。结果表明: TATB 基 PBX 药柱存在各向异性膨胀, 轴向的膨胀程度约为径向的 2 倍, 膨胀系数 (α_{CTE}) 与药柱中晶体的取向满足关系 $\alpha_{CTE} = (7.08 + 10.37 \times F) \times 10^{-5} K^{-1}$, 药柱的线膨胀系数随晶体取向增大而增大, 而不同形貌的 TATB 晶体所压药柱的取向不同。因此, 通过改变晶体形貌可以控制晶体取向, 进而抑制药柱膨胀的各向异性, 改善 TATB 炸药的形稳性。

关键词: 材料物理与化学; TATB; 高聚物粘结炸药 (PBX); 膨胀; 取向; 晶体形貌

中图分类号: TJ55; O64

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.05.006

1 引言

TATB 是美国能源部目前批准的唯一单质钝感炸药, 对热、光、冲击波、摩擦和机械撞击等外界刺激非常钝感, 是一种优良的耐热炸药, 近年来已成为武器弹药钝感化工程中最重要材料之一^[1-2]。然而, TATB 晶体在单轴压制的过程会发生明显的取向, 大部分晶体^[002]晶面垂直于受力方向排布^[3]。又由于 TATB 晶体存在各向异性的分子间作用力^[4], 受热时其 c 轴的线膨胀系数远高于 a 、 b 轴^[5], 严重取向的 TATB 基炸药试件在外界温度变化时会发生明显的各向异性膨胀 (或收缩), 尤其是沿压制方向的变化程度将远强于其它方向, 导致炸药件发生变形, 甚至与粘结剂脱粘, 严重影响 TATB 基炸药件的使用性能, 影响武器的可靠性^[6-7]。

国内外许多研究者^[8-12]对 TATB 基高聚物粘结炸药 (PBX) 的膨胀特性进行了研究, 在一定程度上揭示了 TATB 基 PBX 的热膨胀规律, 发现了 TATB 基 PBX 存在各向异性膨胀, 但没有对各向异性膨胀的原因给出解释, 也没有提出如何控制 TATB 基 PBX 的

各向异性膨胀。已有研究^[3]表明 TATB 基 PBX 中的晶体取向对其各向异性膨胀有显著影响, 因此通过控制晶体的取向有望改善 TATB 基 PBX 的各向异性膨胀和形稳性差的问题^[13-14]。本课题组前期的研究工作已经得到了不同形貌的 TATB 晶体^[15], 为制备不同取向的炸药件提供了基础, 本论文将着重研究 TATB 晶体取向对模压 TATB 药柱各向异性膨胀的影响。

2 实验部分

2.1 实验材料

本研究所用的 TATB 样品分别为颗粒状 (s)、片状 (p) 和 TATB 原材料 (m) (如图 1 所示), 其中 TATB 原材料为中物院化工材料研究所提供, 颗粒状和片状 TATB 为重结晶过程中控制结晶条件所制备^[15]。

2.2 药柱加工及膨胀特性测试

TATB 基 PBX 药柱加工过程为: 将不同形貌 TATB 粉末分别添加粘结剂 (F_{2314}) 进行造粒。将造粒后的 TATB 粉末利用钢模压制方式压制成 $\Phi 30 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ 的药柱, 分别沿药柱的径向和轴向方向切出 $\Phi 5 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ 小药柱 (如图 2 所示) 进行性能测试。

利用线膨胀仪测试 $\Phi 5 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ 小药柱的热膨胀系数, 测试温度范围为 $-35 \sim 95 \text{ }^\circ\text{C}$, 升温速率为 $1 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。为了减小测量过程中引入的随机误差, 所有数据均取两发药柱所测数据的平均值。

收稿日期: 2012-07-02; 修回日期: 2012-08-14

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 10979037) 和中国工程物理研究院科学技术发展基金 (No. 2009A0203010)

作者简介: 孙杰 (1972-), 男, 研究员, 主要从事含能材料晶体表征与性能研究。e-mail: zhuoshisun@sohu.com

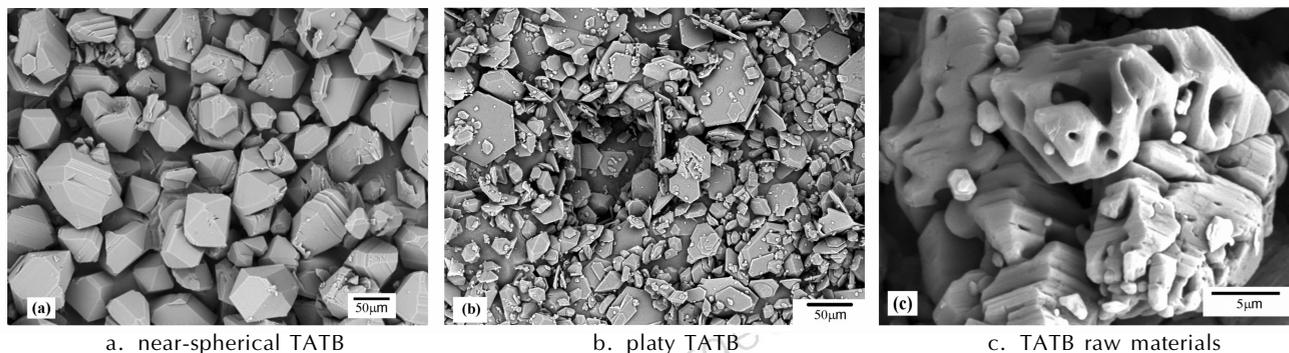


图1 不同形貌 TATB 扫描电镜图片

Fig. 1 SEM images of TATB crystal with different morphology

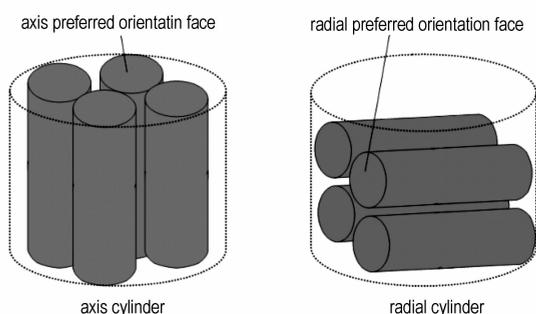


图2 药柱加工过程及取向测试面示意图

Fig. 2 Schemes of explosive processing and orientation test surface

2.3 取向度测试及计算

利用 X-射线衍射仪(XRD)测试 TATB 药柱中晶体的取向情况,测试面的选取如图 2 所示。XRD 数据用 Bruker D8 Advance X-ray diffractometer 仪器采集,用 CuK α 射线,不使用单色器。X 光管操作条件为 40 kV、40 mA,采用 Vantec-1 一维阵列探测器。样品扫描范围为 $10^\circ \sim 60^\circ(2\theta)$,步长 0.02° ,每步时间 0.2 s。

将所得衍射数据利用 Rietveld 全谱拟合的方法进行结构精修,先选取合适的仪器参数、背景参数、相关函数和晶体结构参数拟合精修(如表 1 所示),利用精修得到的结构参数创建 hkl_phase 进一步精修,得到不同晶面的衍射强度,利用(1)式计算(002)晶面的 Lotgering 取向因子。

$$F = (P - P_0) / (1 - P_0) \quad (1)$$

式中, F 为 Lotgering 取向因子, P_0 和 P 分别表示无择优取向和有择优取向 TATB 药柱中(002)晶面衍射强度占全部衍射线强度之和的比值,其表示式为(2)式。

$$P = I(002) / \sum I(hkl) \quad (2)$$

式中, I 表示晶面的衍射强度,通过 Rietveld 全谱拟合

方法得到; hkl 为晶面。对于 TATB 基 PBX,采用 2θ 为 $10^\circ \sim 50^\circ$ 范围内的衍射数据, P_0 根据等静压药柱(假设等静压过程不发生取向)中晶体的衍射强度计算得到,取 0.433,为不同方向多次测试的平均值。

表1 精修参数的选取

Table 1 Selected refinement parameter

emission profile		Cu K α 5
background	order	5
	1/X Bkg	1000, refine
instrument	load instrument details	PSD.par
	simple axial model/mm	12, refine
	zero error	0, refine
corrections	LP factor	0, fix
	absorption	100, refine
	space group	P-1
structure	lattice parameters	$a = 9.010\text{\AA}$, $b = 9.028\text{\AA}$, $c = 6.812\text{\AA}$, $\alpha = 108.59^\circ$, $\beta = 91.82^\circ$, $\gamma = 119.97^\circ$
	PO-March dollase	direction 1, 0 0 1, refine
preferred orientation	PO spherical harmonics	Sh_4fa1f051_40, order 8
peak type		PVII

3 结果与讨论

3.1 TATB 基 PBX 药柱各向异性膨胀

模压 TATB 基 PBX 药柱沿不同方向取出的小药柱的热膨胀情况如图 3 所示。可以看出,在温度升高时,各药柱的尺寸均增大;而温度降低时,各药柱尺寸均减小,即随着温度的变化药柱尺寸会发生变化。然而沿不同方向药柱的尺寸变化程度不同,轴向药柱的膨胀程度约为径向药柱膨胀程度的 2 倍,这说明模压 TATB 基 PBX 存在明显的各向异性膨胀。

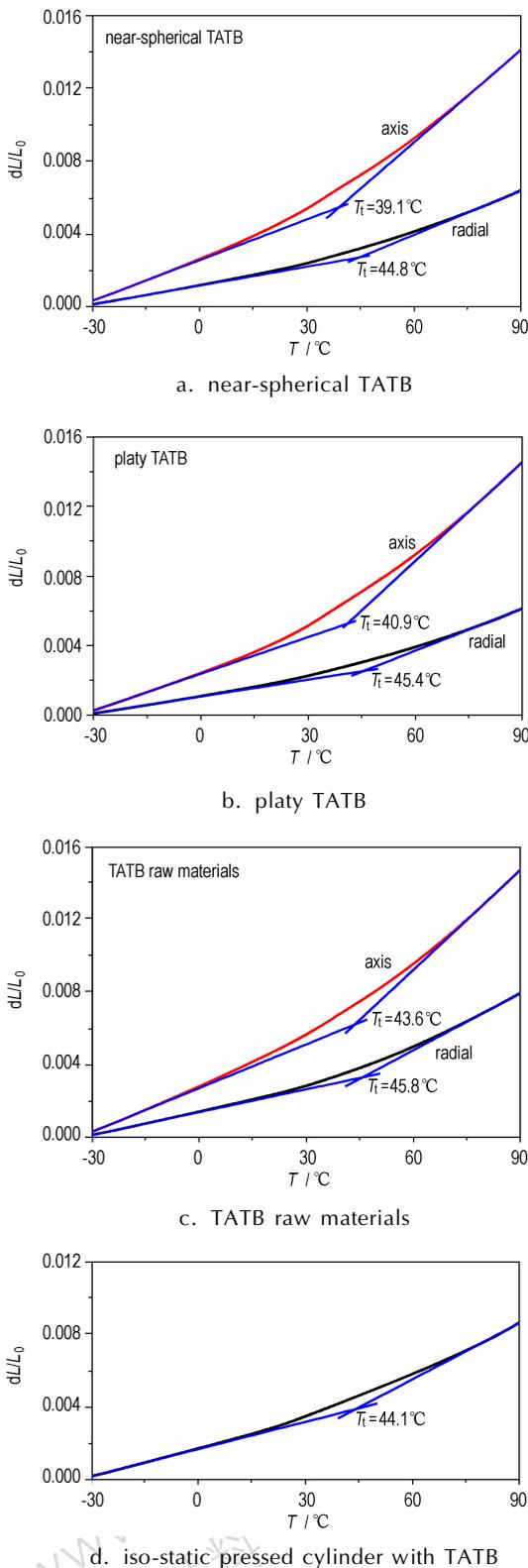


图3 不同形貌 TATB 基 PBX 模压药柱及 TATB 原材料等静压药柱的热膨胀情况

Fig. 3 Thermal expansion of die pressed cylinders with different crystal morphological TATB and iso-static pressed cylinders with TATB

无论是轴向还是径向,在不同温度下的膨胀程度都有一定的差异,表现为较高温区下的膨胀系数大于较低温度下的膨胀系数。将高温区和低温区的尺寸膨胀率分别对温度进行线性拟合,延长拟合直线后发现两者相交于一点,记为药柱膨胀系数的转变温度(T_i),各药柱及不同方向膨胀的 T_i 均位于 39.1 ~ 45.8 °C 之间。然而,各药柱从低温区到高温区的热膨胀系数并没有明显的突变,而是在一定的温度范围内逐渐增大,这主要是由于粘结剂 F_{2314} 的变化引起的。

周红萍等^[16]曾研究了粘结剂 F_{2314} 的力学性能随温度的变化情况,其结果表明, F_{2314} 存在一个玻璃化转化区间,而 TATB 药柱的 T_i 恰好处于这一转变区间内。温度超过 35 °C 时,粘结剂的贮存模量开始减小,损耗模量开始增大,粘结剂开始由玻璃态向高弹态转化,粘结剂的热膨胀系数增大,同时流动性也增强。这种变化是一个逐渐变化的过程,而 TATB 晶体本身的膨胀系数是基本不变的,因此粘结剂的缓慢变化导致 PBX 药柱的膨胀系数逐渐增大。当温度超过粘结剂的玻璃化转变温度 T_g ,而低于粘流温度时,粘结剂转变为高弹态,热膨胀系数基本不再变化^[17],此时,药柱的整体膨胀表现为晶体、粘结剂及空隙膨胀的总和,热膨胀系数趋于定值,但大于低温区的热膨胀系数。

然而各药柱在 20 °C 之前就已经开始偏离低温区的热膨胀系数,早于粘结剂的转变区间,这主要是由 PBX 药柱的不可逆膨胀引起。测试过程为先降温再升温,降温过程中药柱存在一定的不可逆膨胀,不能完全收缩到温度所对应的尺寸,药柱尺寸的初始值偏大,导致所测低温区的热膨胀系数偏小,在温度回复到 20 °C 之后,药柱的热膨胀系数表现为真实的膨胀系数。

从图 3 也可以看出,不同形貌 TATB 所压药柱膨胀的 T_i 不同,各药柱膨胀的 T_i 按顺序依次为 mTATB > pTATB > sTATB,与各药柱的密度变化趋势一致,这可能是因为药柱中的空隙对粘结剂膨胀系数的增大起到了一定的缓冲作用。各药柱中 TATB 晶体和粘结剂的比例相同,而密度却不同,这说明含有的空隙不同,密度越小,空隙越多,粘结剂的膨胀系数开始增大时可以占据更多的空隙,空隙对粘结剂膨胀的缓冲程度越大,药柱膨胀的 T_i 相对较大。此外,相同形貌 TATB 所压药柱,径向方向的 T_i 均大于轴向方向,这主要由药柱中 TATB 晶体的取向所致(如图 4 所示)。炸药片中 TATB 被挤压成片状,且较多的片与压制方向(即轴向)垂直排列,温度升高到一定程度,粘结剂的弹性增强,对 TATB 晶体的束缚作用减弱,沿径向方向 TATB

晶体的膨胀受到周围晶体的阻碍而向晶体层间的空隙穿插,从而膨胀系数增加缓慢,表现为 T_i 较大,而沿轴向方向 TATB 晶体之间为硬接触,粘结剂膨胀系数增大大会直接导致药柱整体的膨胀系数增大,因此轴向 T_i 小于径向。

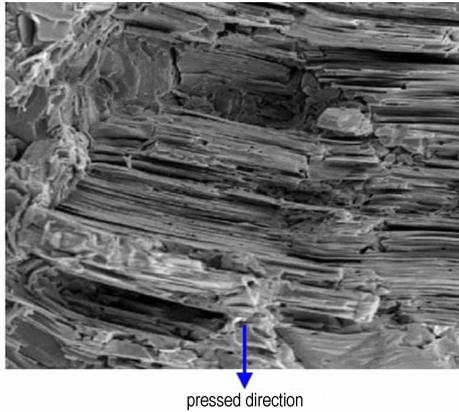


图4 TATB基PBX炸药件断面示意图^[3]

Fig. 4 Schemes of the preferred orientation in TATB-based PBX cylinders

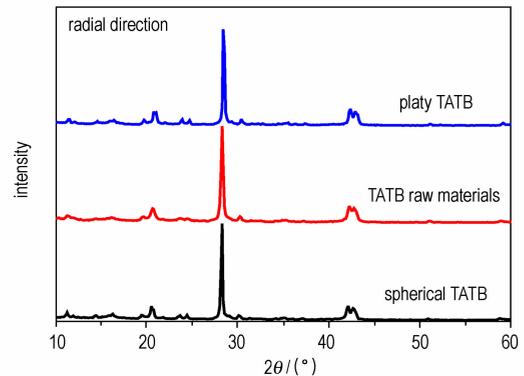
3.2 热膨胀系数与晶体取向的关系

不同形貌 TATB 所压制的药柱各向异性膨胀情况略有不同,轴向的膨胀程度均大于径向的膨胀程度,等静压 TATB 药柱的膨胀程度介于各药柱轴向和径向程度的中间状态,但不同形貌 TATB 所压药柱轴向膨胀与径向膨胀的比例也不相同, mTATB 和 sTATB 的各向异性膨胀小于 pTATB,这与药柱中 TATB 晶体的取向程度有关。为了定量表示各药柱中 TATB 晶体的取向情况,测试了不同形貌 TATB 所压制药柱沿不同方向的 XRD 粉末衍射谱图,如图 5 所示。

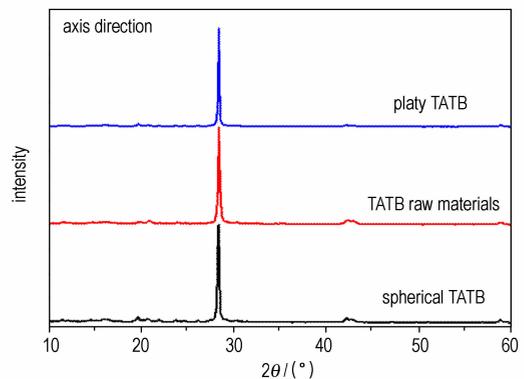
在 XRD 谱图中,不同晶面所对应的衍射峰强度不同,当晶面所占的比例发生变化时,衍射峰强度也会相对发生变化,因此可以通过对比 XRD 谱图定性判断晶体的取向情况。从图 5 可以看出,轴向方向 TATB 的取向度远大于径向方向。由于 TATB 晶体中最强衍射峰为(002)晶面,且(002)晶面正好是 TATB 晶体中相对面积最大的面,因此可以采用不同样品状态下(002)晶面的 Lotgering 取向因子定量表示 TATB 晶体的取向度,不同药柱的取向因子列于表 2 中。

将各温度下的线膨胀系数对取向因子作图,如图 6 所示。从线性拟合结果可以看出,不同温度下的线膨胀系数各不相同,且相关性也不相同,30 °C 的线膨胀系数与取向因子的线性相关系数最好,而 -30 °C 和

90 °C 处膨胀系数与取向因子的相关性都较差,这是由于各药柱在热循环过程中的膨胀系数随温度而变化,低温区的热膨胀系数受 TATB 药柱不可逆膨胀的影响而偏小,而高温区的热膨胀系数由于受粘结剂玻璃化转变后膨胀系数的急剧增大而明显偏大,因此研究室温到粘结剂 T_g 之间的热膨胀特性更能反映炸药晶体形貌、取向等因素对热膨胀的影响。



a. radial direction



b. axis direction

图5 模压 TATB 基 PBX 药柱沿不同方向的 XRD 衍射情况

Fig. 5 XRD diffraction patterns of die pressed TATB-based PBX cylinders along different direction

表2 模压 TATB 基 PBX 药柱沿不同方向的取向及热膨胀系数
Table 2 Preferred orientation and linear coefficient of thermal expansion of die pressed TATB-based PBX cylinders along different direction

TATB		P	F	$\alpha_{CTE} (\times 10^{-5} K^{-1})$		
				-30 °C	30 °C	90 °C
near-spherical	radial	0.339	-0.166	3.46	4.99	8.10
	axis	0.639	0.363	7.44	11.44	16.98
platy	radial	0.319	-0.201	3.22	4.86	8.06
	axis	0.750	0.559	7.02	12.05	18.94
TATB raw materials	radial	0.350	-0.146	4.18	5.80	10.44
	axis	0.626	0.343	8.01	11.17	18.28
isostatic pressed		0.455	0.039	5.04	7.39	10.25

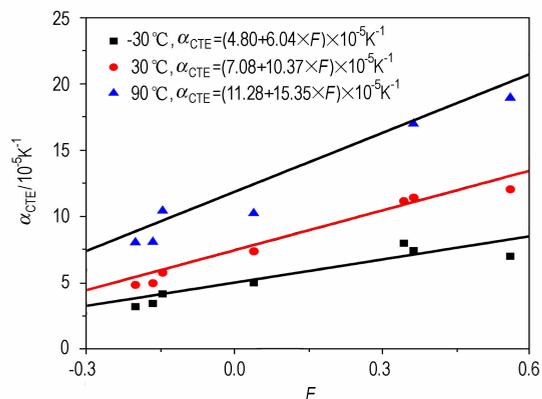


图6 模压 TATB 基 PBX 药柱热膨胀系数(α_{CTE})与取向(F)的关系

Fig. 6 Relationship between the coefficient of thermal expansion (α_{CTE}) and preferred orientation (F) of die pressed TATB-based PBX cylinders

以 30 °C 处 TATB 药柱的热膨胀为对象,研究其与 TATB 晶体取向的关系,发现药柱的热膨胀系数与 TATB 晶体的取向满足公式(3):

$$\alpha_{CTE} = (7.08 + 10.37 \times F) \times 10^{-5} K^{-1} \quad (3)$$

取向变大时,热膨胀系数增大,这主要是由于 TATB 晶体 c 轴的热膨胀系数远强于 a, b 轴,晶体取向程度越大,越多的晶体 c 轴与测试方向平行,从而测试方向的膨胀程度越大。

根据公式(3)可以看出,TATB 晶体完全不取向($F=0$)时, $\alpha_{CTE} = 7.08 \times 10^{-5} K^{-1}$;完全取向($F=1$)时, $\alpha_{CTE} = 17.45 \times 10^{-5} K^{-1}$,而根据 TATB 晶体的线膨胀系数计算可得: $F=0$ 时, $\alpha_{CTE} = 6.7 \times 10^{-5} K^{-1}$ (按球形计算,根据晶胞体积膨胀系数计算尺寸膨胀系数), $F=1$ 时, $\alpha_{CTE} = 16.9 \times 10^{-5} K^{-1}$ (按 c 轴的线膨胀系数计),可见 TATB 药柱 30 °C 的线膨胀系数略大于 TATB 晶体的线膨胀系数,而这轻微的差别则是由药柱中膨胀系数更大的粘结剂和空隙中的空气所引起,这进一步说明 TATB 基 PBX 药柱的膨胀系数与晶体取向程度存在很好的相关性,因此通过控制晶体的取向可以减少药柱的各向异性膨胀程度。从等静压 TATB 基 PBX 半球中不同位置沿不同方向取出的小药柱 30 °C 的平均线膨胀系数 $7.39 \times 10^{-5} K^{-1}$ 略高于无取向时的 α_{CTE} ,这主要是由于粘结剂的影响;而各药柱线膨胀系数的范围为 $6.76 \sim 7.54 \times 10^{-5} K^{-1}$,刚好在 $7.08 \times 10^{-5} K^{-1}$ 附近波动,即等静压炸药半球不同位置及不同方向的线膨胀系数不同,这主要是由于等静压炸药半球微弱的晶体取向所引起。

4 结论

模压 TATB 基 PBX 药柱的热膨胀存在明显的各向异性,轴向的膨胀程度远强于径向方向,这主要是因为不同方向晶体的取向不同所致,30 °C 时药柱的膨胀系数(α_{CTE})与其中 TATB 晶体取向(F)之间满足方程 $\alpha_{CTE} = (7.08 + 10.37 \times F) \times 10^{-5} K^{-1}$,即晶体取向越大,热膨胀系数越大,这主要是因为 TATB 晶体 c 轴的热膨胀系数远强于 a, b 轴,晶体取向程度越大,越多的晶体 c 轴与测试方向平行,从而测试方向的膨胀程度越大。因此,通过控制晶体的取向,可以抑制 TATB 基 PBX 药柱膨胀的各向异性。

致谢:中国工程物理研究院材料化学研究所黄忠帮助完成 TATB 造粒、并压制了炸药件,沈明帮助测定了线膨胀系数,周鲁平等帮助加工炸药试件,在此表示感谢。

参考文献:

- [1] Veera M B, Dabir S V, Tushar K G, et al. 2,4,6-Triamino-1,3,5-trinitrobenzene (TATB) and TATB-based formulations-A review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 181: 1-8.
- [2] Badgujar D M, Talawar M B, Asthana S N, et al. Advances in science and technology of modern energetic materials: An overview[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 151: 289-305.
- [3] Cary B S, Thomas A B, Cynthia W S. The elusive coefficients of thermal expansion in PBX 9502. LA-14003[R].
- [4] Zhang C Y. Investigation of the slide of the single layer of the 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene crystal: sliding potential and orientation[J]. *J Phys Chem B*, 2007, 111: 14295-14298.
- [5] Sun J, Kang B, Xue C, et al. Crystal state of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene (TATB) undergoing thermal cycling process [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2010, 28: 1-13.
- [6] Trevor M W, Tony van B, Jonathan R I L, et al. Changes in pore size distribution upon thermal cycling of TATB-based explosives measured by ultra-small angle X-Ray scattering[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2006, 31(6): 466-471.
- [7] Sun J, Kang B, Zhang H B, et al. Investigation on Irreversible Expansion of 1,3,5-Triamino-2,4,6-trinitrobenzene Cylinder [J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2011, 8(1): 69-79.
- [8] Maienschein J L, Garcia F. Thermal expansion of TATB-based explosives from 300 to 566 K[J]. *Thermochimica Acta*, 2002, 384: 71-83.
- [9] 李玉斌,郑雪,沈明,等. TATB 基 PBX 的热膨胀系数研究[J]. *火炸药学报*, 2003, 26(1): 23-26.
LI Yu-bin, ZHENG Xue, SHEN Ming, et al. Study on thermal expansion coefficient of TATB-based PBX[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2003, 26(1): 23-26.
- [10] 李玉斌,周玉琪,聂福德,等. 塑料粘结 TATB 药柱的膨胀规律研究[J]. *含能材料*, 2001, 9(3): 139-141.
LI Yu-bin, ZHOU Yu-qin, NIE Fu-de, et al. Study on the growth

- rules of PBX-TATB charge[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2001, 9(3): 139-141.
- [11] 张丘, 黄交虎, 孙杰. 压制参数对 TATB 基 PBX 膨胀特性的影响[J]. *火炸药学报*, 2010, 33(5): 5-7.
- ZHANG Qu, HUANG Jiao-hu, SUN Jie. Effects of pressing parameters on irreversible growth of TATB-based PBX[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2010, 33(5): 5-7.
- [12] Richard H G, Amitesh M, Laurence E F. Mesoscale modeling of irreversible volume growth in powders of anisotropic crystals[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90, 254105: 1-3.
- [13] 张浩斌, 孙杰, 舒远杰, 等. TATB 结晶技术研究进展[J]. *含能材料*, 2010(6): 711-716.
- ZHANG Hao-bin, SUN Jie, SHU Yuan-jie, et al. Review on TATB recrystallization technology[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010(6): 711-716.
- [14] 张浩斌. TATB 晶形控制及对取向的影响[D]. 硕士学位论文, 中国工程物理研究院, 2011.
- ZHANG Hao-bin. Control Of TATB Crystal Morphology and Its Impact on the Preferred Orientation[D]. Master's Degree Thesis, CAEP, 2011.
- [15] Zhang H B, Sun J, Kang B, et al. TATB crystal morphology controlling by high temperature non-solvent recrystallization[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2012, 37(2): 172-178.
- [16] 周红萍, 庞海艳, 温茂萍, 等. 三种粘结剂材料的力学性能对比研究[J]. *材料导报*, 2009, 23(12): 34-37.
- ZHOU Hong-ping, PANG Hai-yan, WEN Mao-ping, et al. Comparative studies on the mechanical properties of three kinds of binders[J]. *Materials Review*, 2009, 23(12): 34-37.
- [17] Cunningham B, Weese R, Lewis P, et al. CTE and Ratchet Growth Measurements on LX17-1 and Constituents. UCRL-JC-147447[R].

Influence of Crystal Preferred Orientation on Thermal Expansion of Die Pressed TATB Based PBXs

SUN Jie, ZHANG Hao-bin, WEN Mao-ping, ZHANG Qiu, LIU Xiao-feng

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

Abstract: Thermal expansion of explosives have important impact on their applications and investigations on the relationship between thermal expansion and crystal preferred orientation can provide some guide for controlling the shape stability. This paper studied the preferred orientation (F) of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene(TATB) crystals using X-ray diffraction and Rietveld refinement, and studied the thermal expansion of die-pressed cylinders with near-spherical, platy and raw materials TATB. Finally, the relationship between the crystals preferred orientation and thermal expansion was investigated. It's shown that die-pressed TATB cylinders usually take place anisotropic thermal expansion with the coefficient of thermal expansion (CTE) along the diameter about 2 times of that along the radial, and the formula can be pressed as $\alpha_{CTE} = (7.08 + 10.37 \times F) \times 10^{-5} K^{-1}$. The thermal expansion of TATB cylinders increase with the crystal preferred orientation, and TATB cylinders with different morphological crystals have different preferred orientation. So, we can try to control the preferred orientation by change the crystal morphology, further to restrain the anisotropy of thermal expansion, and finally to improve the shape stability of TATB cylinders.

Key words: materials physics and chemistry; TATB; polymer bonded explosive(PBX); thermal expansion; preferred orientation; crystal morphology

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.05.006