

文章编号: 1006-9941(2007)02-0101-04

## 基于纳米压痕方式测定 PBX 的弹性模量

李 明, 蓝林刚, 庞海燕, 温茂萍, 敬仕明

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

**摘要:** 介绍了纳米压痕方式测定塑料粘结炸药弹性模量的理论和实验方法。选取以 HMX 的为基的模压塑料粘结炸药 (PBX) 的柱形 ( $\Phi 20 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ ) 样品, 在其表面进行  $4 \times 4$  (间距为  $10 \mu\text{m}$ ) 点阵压痕实验, 测定出该炸药在 16 个不同位置的弹性模量值。实验表明该型 PBX 模量值随着压入深度以及压痕位置发生变化。在压入深度为  $270 \sim 750 \text{ nm}$  之间的模量测定值较高, 而在压入深度超过  $750 \text{ nm}$  后, 模量值趋于稳定, 测定值为  $6 \text{ GPa}$ , 接近于传统方法的测量值。

**关键词:** 材料力学; 弹性模量; PBX; 纳米压痕

**中图分类号:** TJ55; O34

**文献标识码:** A

### 1 引 言

弹性模量是塑料粘结炸药 (PBX) 的重要力学性能, 它可以作为联系微观结构与宏观性能的桥梁。在宏观尺度上, 弹性模量联系着应力与应变的特定关系, 从微观上, 它反映了塑料粘结炸药各分组成分子内部以及组成分子之间的作用力的强弱。因此, 确定塑料粘结炸药的弹性模量有重要意义<sup>[1]</sup>。

塑料粘结炸药各组分间的弹性模量有数量级的差别, 其中 HMX 晶体的弹性模量可以达到  $10 \text{ GPa}$  以上, 而粘结剂的模量只有数十到数百个  $\text{MPa}$  (含 HMX 的 PBX 配方众多, 不同配方所用粘结剂的模量有较大的差异<sup>[2,3]</sup>)。对于这样一种高颗粒填充复合材料, 难以通过理论预测其有效模量 (effective modulus), 一般通过实验测定。测定炸药的弹性模量有许多方法, 最典型的是机械加载法和声学方法, 前者是测定样品受载下的应力/应变关系并基于胡克定律而确定的, 后者则是基于声弹性原理, 利用声速与弹性模量的关系间接导出的<sup>[1]</sup>。机械加载方法是被广泛接受的方法, 是材料弹性模量测定的基准方法, 已经有相应的实验标准。不过机械加载方法有其缺点, 一是该方法需要较大尺寸的试样, 要消耗较多的材料, 另一方面对于许多弹性性能各向异性的材料 (例如晶体材料或者有织构存在的金属材料), 很难在的特定方向上实施加载。

近年来, 纳米尺度的压痕方法测定材料的弹性模量

逐渐引起重视。纳米压痕方式由传统硬度测量方法发展而来, 其施加的载荷可以小到数十个  $\mu\text{N}$ , 压痕的尺度可以达到纳米尺度。实验可以在较小的样品上进行, 压痕也只是在材料的浅表层产生, 几乎不在样品上产生任何损害。纳米压痕法在薄膜材料、晶体材料、多相复合材料等力学性能评价与测试中获得了广泛应用。压痕方法测定材料的弹性模量的原理源于 Hertz 和 Boussinesq 的经典弹性接触理论<sup>[4]</sup>; Sneddon 进一步研究了各种形状压头下载荷-位移-接触面之间的关系, Oliver 和 Pharr 等人完善了压头的面积函数定义并在纳米压痕实验中得到广泛应用<sup>[5,6]</sup>。本文将利用纳米压痕方法来测定以 HMX 单质炸药的为基的 PBX 压缩弹性模量, 并与机械加载方法所获得的实验数据进行对比分析。

### 2 纳米压痕实验原理

图 1 是压痕实验中一个加载-卸载循环后得到的典型载荷-位移曲线。图中  $P$  代表载荷,  $h$  代表压头相对于样品初始表面的位移,  $P_{\max}$  代表最大载荷,  $h_{\max}$  代表最大位移,  $h_f$  代表永久塑性变形。加载曲线包含有塑性变形与弹性变形分量, 随后的卸载过程中, 只有弹性变形分量能够恢复, 因此一般利用卸载曲线来分析计算材料的刚度和弹性模量。而卸载曲线可以用如下指数形式的方程表示<sup>[4,5]</sup>:

$$P = \alpha(h - h_f)^m \quad (1)$$

式中,  $\alpha$  和  $m$  为与材料性能相关的拟合参数 (其中大多数材料的  $m$  值在  $1.2 \sim 1.6$ )。定义刚度  $S$  为载荷  $P$  对位移  $h$  的导数在最大位移处取得的值, 它与实验得到的缩减模量  $E_r$  (reduced modulus) 的关系见式 (2)<sup>[4,5]</sup>:

收稿日期: 2006-03-28; 修回日期: 2006-08-22

基金项目: 国家自然科学基金 (10602054); 中物院基金 (2004Z0503)

作者简介: 李明 (1971-), 博士, 副研究员, 材料力学行为研究。

e-mail: Li\_ming@caep.ac.cn

$$S = \left( \frac{dP}{dh} \right)_{h=h_{\max}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A} \quad (2)$$

式中,  $A$  是压痕实验中的压头与试样的弹性接触面在加载方向上的投影面积, 它决定于实验所用压头的形状以及压痕深度, 可定义为压痕深度的面积函数。在纳米压痕实验中, 缩减模量的测量值包含了样品与压头的联合作用, 而考虑到压头并非理想刚性, 则缩减模量  $E_r$  与压头的相关参数以及材料的实测弹性模量  $E$  之间的关系可以由下式来表达<sup>[4,5]</sup>:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (3)$$

式中,  $E$  即利用纳米压痕方式测定的试样材料弹性模量,  $\nu$  为试样的泊松比, 而  $\nu_i, E_i$  则分别代表压头材料的泊松比和弹性模量, 一般压头采用金刚石材料, 具有相当高的弹性模量和很小的横向膨胀效应(其模量  $E_i$  为 1141 GPa,  $\nu_i$  泊松比为 0.07)。考虑到一般材料的模量值都远小于金刚石的模量, 因而材料的弹性模量值与缩减模量值非常接近, 本文中以缩减模量作为 PBX 弹性模量的测量值。

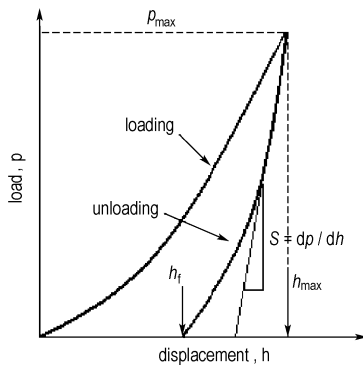


图1 压痕实验的典型加载-卸载曲线

Fig. 1 Loading-unloading curve of indenting process

### 3 实验与结果讨论

#### 3.1 压痕实验

实验选择了经过模压成型的以 HMX 为基的 PBX 药柱作为样品材料, 样品的尺寸为  $\Phi 20 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$  的圆柱, 从模压成型的小药柱机加而成。在样品上预先确定了 1 个点阵, 即图 2 中的 matrix 1 (图中的尺寸只是示意, 不代表真实尺寸和比例关系), 位置靠近炸药实验表面的中心位置。点阵中有  $4 \times 4$  共 16 个压痕点, 压痕点编号见图 2, 每个压痕点(行与列)之间间距  $10 \mu\text{m}$ , 将在每个预先确定的位置进行压痕实验来获得弹性模量。实验中每个压痕点的载荷采用图 3 所示

的三段式加载曲线——即每一个压痕实验的加载过程分为加载段, 保载段和卸载段, 每段持续时间为 5 秒。在各个压痕点施加的最高载荷值各不相同, 各个压入点的压入深度也不相同, 这样便可通过测定试样各个深度位置的模量, 评价其力学性能的均匀特性。实验在 Hysitron 公司纳米压痕仪的低载荷单元上进行, 选用具有三棱锥形式的 Berkovich 压头(针尖曲率半径约为  $50 \text{ nm}$ ), 实验环境度为  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

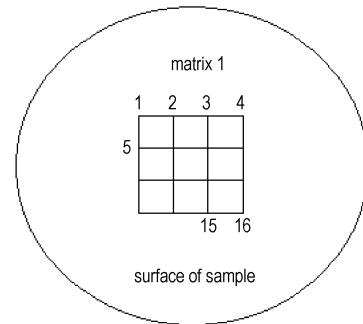


图2 样品点阵示意图

Fig. 2 Sketch of predefined indentation pattern

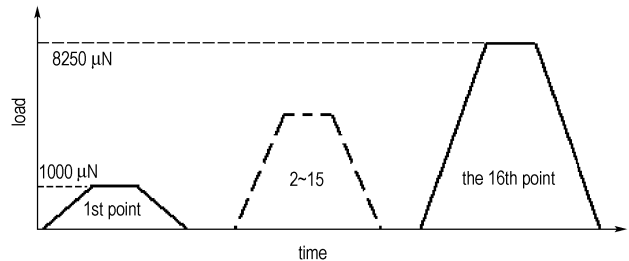


图3 点阵中的加载模式

Fig. 3 Loading methods for the indents in pattern

#### 3.2 结果与讨论

图 4 是一条典型的加载/卸载实验曲线, 即实验顺序中的第 5 压入点位置的加载/卸载曲线。随着压头的压入, 炸药样品的压痕点位置产生了变形, 而变形中包含了塑性变形和可以恢复的弹性变形。为了消除材料的粘弹性影响, 当加载到达峰值载荷后保持 5 秒钟恒定, 然后卸载, 在卸载过程中弹性变形(包括较弱的粘弹性变形)得以恢复(实际上, 在短时的压痕实验中, PBX 的粘性效应不明显)。图 4 中的最大载荷为  $1960 \mu\text{N}$ , 对应的最大变形为  $590 \text{ nm}$ , 卸载后的塑性变形为  $480 \text{ nm}$ , 而恢复的弹性变形只有  $110 \text{ nm}$ , 可见 PBX 在这一载荷作用下的变形主要以塑性变形为主, 这与传统方法测定炸药的弹性模量有很大不同。传统模量测试中, 运用的是加载段(上升段)的线性区间来计算模量。在塑料粘结炸药的模量机械加载测试中,

其整个变形较少有塑性变形成分,而纳米压痕方式,如前所述,它是利用卸载段来计算模量值。通过改变最大载荷,在样品点阵1中共得到16个压痕点的16条加/卸载曲线,其基本形式类似于图4的典型加载曲线,只是在载荷大小以及相应的压入位移有所不同。

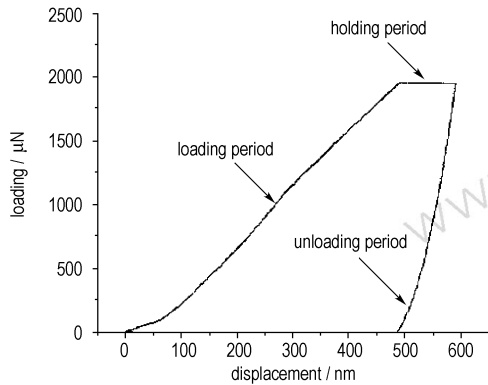


图4 第5条试验曲线

Fig. 4 Loading-unloading curve of the 5th indented point

根据式(1)~(3),计算出点阵中各个压痕点位置的模量值,图5给出了在不同压入深度下,即不同压入载荷下的模量值。从图5中可以看出,点阵中各个点的模量值表现出较大的差异,且随压入深度(峰值载荷)变化而发生变化。在初始峰值载荷(1000  $\mu\text{N}$ ),即压入深度为277 nm时,测定的模量值为16.94 GPa,这个值远大于通过常规测试测定的8 GPa的数值,但随着压入深度增加,模量值趋于减少,当压入深度超过800 nm后,测定的模量值变化不大,其平均值为6.0 GPa,这个值与通过常规测试测定的模量值比较接近。

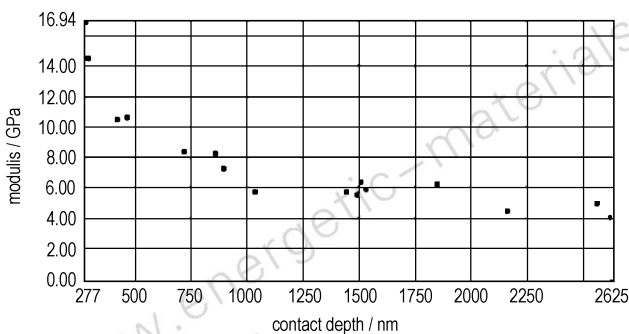


图5 各个压入深度下的模量

Fig. 5 Modulus versus contact depth in the pattern

在纳米压痕实验中,有几个因素可能影响测得的PBX的模量的分散性。第一是样品本身的非均质特性,第二是“尺寸效应”,其次还有纳米压痕实验的载荷依赖特性。如引言所述,塑料粘结炸药是由两相和

多相组分混合而成,其各自的模量有数量级的差异。本实验所用塑料粘结炸药,其主体成分是HMX单质炸药,粘结剂所占分数较少,从宏观角度看相对均匀地包覆在单质HMX晶体上或者分散其间(图6给出了实验样品的表面形貌),而HMX晶体颗粒的平均粒径在20~80  $\mu\text{m}$ 之间(在PBX中由于颗粒级配的要求,HMX晶体的粒径有较宽的范围,且在压制后,由于晶体破碎,其粒径还会趋于减小),但从微观尺度角度,则有明显的非均匀特性。由于纳米压痕所用压头尖端曲率半径只有50 nm左右,实验压入点可能落在单质HMX晶体区域上,也可能落在粘结剂区域上,考虑到粘结剂对HMX晶体的包覆情况,纳米压痕的每次压入都会首先进入粘结剂层,如果粘结剂层较浅,随着压入载荷的增加,则会压入粘结剂层下的晶体。这就是纳米压痕实验测定PBX模量有较大分散性的直接原因。根据图5所示的实验数据,第一和第二个压痕点可能是在单质HMX上,获得的模量值分别16.94 GPa和14.25 GPa,接近于单质HMX晶体的理论模量值<sup>[6]</sup>。

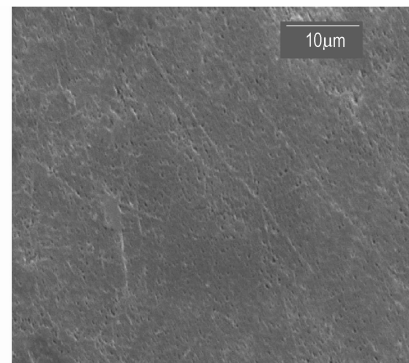


图6 样品表面形貌图

Fig. 6 Surface morphology of sample

必须指出,即便压痕实验中的压头压入位置在粘结剂相上,其所测定的模量值也远高于单纯的粘结剂获得的模量值,而是接近于混合炸药的宏观模量值,这是因为粘结剂作为组分之一进入混合炸药并经过热压成型后,其单组分的力学性能得到了晶体颗粒的增强,这正是多组分复合材料的协同增强效应(cooperative strengthen)所致。

另一方面,许多文献[7,8]都指出在纳米压痕实验中,即便对于均匀的单晶材料,其测定的模量值也会随着载荷条件(压入深度)变化而发生变化,原因和材料的均匀程度以及“尺寸效应”有很大关系。不过对于本实验中,模量的分散性主要来自于样品的非均质

特性,尽管这些非均质特性在宏观实验中对实验结果影响很小(PBX的宏观压缩模量较之纳米压痕模量表现出较小的分散性,从图6给出的样品表面形貌上也难以区分粘结剂与晶体颗粒,说明两相组分得到了相对均匀的混合),但是在纳米压痕这样的小尺度实验中,PBX中各个局部位置的力学性能的差异被显著“放大”,其分散性或者说非均质特性表现得尤为明显。而“载荷依赖型”,实际上也是非均质的特点,因为实验中,初始载荷施加在样品表面不同位置,最大载荷的不同又使得压头深入到样品的不同深度。从这一意义上,纳米压痕实验充当了力学性能“显微镜”的作用,可以精细地反映出材料组分间的力学性能差异。

#### 4 结论

纳米压痕方式提供了一条对材料近乎于无损的模量测定方法,运用它可以测定混合炸药的弹性模量。纳米压痕法可以多点测量,因而可以很好的表征材料力学性能的非均匀性。

实验得到的弹性模量值有一定分散性,反应出塑料粘结炸药各点的非均匀特性。本文的实验也初步表明,对于含HMX的压装混合炸药,在深度超过750 nm以后测定的模量值趋于稳定,测定的值6.0 GPa接近传统方法测定的模量值。需要指出,初步研究表明纳米压痕实验结果随外界条件尤其是加载载荷表现出较高的分散性,因此在利用纳米压痕方式评定材料性能时,最好的途径是进行同条件下的对比实验。另外,对于该方法结果的评估还需作进一步的研究。

**致谢:**感谢中物院重大基金(2004Z0503)和国家的自然科学基金(10602054)的资助。

#### 参考文献:

- [1] Carl-Otto Leiber. Assessment of Safety and Risk with a Microscopic Model of Detonation[M]. Elsevier Science B.V., 2003.
- [2] Dobratz B M, Crawford P C. LLNL explosive handbook properties of chemical explosives and explosive simulants [R]. UCRL-52997, 1985.
- [3] Sewell T D, Menikoff R. A molecular dynamics simulation study of elastic properties of HMX[J]. *J of Chem P*, 2003, 19(14): 7417 - 7426.
- [4] Johnson K L. Contact Mechanics[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1985.
- [5] Oliver W C. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation[J]. *J Mater Res*, 1992, 7(6): 1564 - 1583.
- [6] Oliver W C. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentaion: Advances in understanding and refinements to methodology[J]. *J Mater Res*, 2004, 19(1): 3 - 20.
- [7] 张泰华. 微/纳米力学测试技术及其应用[M]. 北京: 机械工业出版社, 2005.  
ZHANG Tai-hua. Test Technology and Applications of Micro/Nano-Mechanics[M]. Beijing: Machine Industry Press, 2005.
- [8] 霍德鸿, 梁迎春, 程凯, 等. 基于原子力显微镜和分子动力学的纳米压痕技术研究[J]. 机械工程学报, 2004, 40(6): 40 - 44.  
HUO De-hong, LIANG Ying-chun, CHENG Kai, et al. Study on the nanoindentation via atomic force microscope and molecular dynamics simulation[J]. *Chinese Journal of Mechanical Engineering*, 2004, 40(6): 40 - 44.

### Measurement of PBX Elastic Modulus by Nano-indentation

LI Ming, LAN Lin-gang, PANG Hai-yan, WEN Mao-ping, JING Shi-ming

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

**Abstract:** The principle of nano-indentation and the test methods to measure modulus of PBX are described. A  $4 \times 4$  array of indention test with 10  $\mu\text{m}$  separation was performed on the surface of a cylinder PBX sample with chief constituent of HMX crystals. The results show that that values of modulus decrease with the increasing of indent depth but, when the depth reach deeper than 750 nm, the measured values keep stable and the average value of 6.0 GPa is close to that of traditional method.

**Key words:** material mechanics; elastic modulus; PBX; nano-indentation