

文章编号: 1006-9941(2010)02-0205-04

Mg/PTFE 薄膜制备与性能表征

刘桂林, 李国新, 王广海, 劳允亮

(北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081)

摘要: 以镁(Mg)为可燃物质,聚四氟乙烯(PTFE)为氧化剂,利用磁控溅射和真空蒸镀两种方法,制备薄膜烟火器件,研究两种制膜工艺在性能上的差异,并对其附着力、薄膜粒度和燃速进行了测量。结果表明,磁控溅射制得的薄膜附着力为 35.88 mN,粒度为 0.1~0.5 μm ,燃速为 $(623.9 \pm 12.5) \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$,其主要性能优于真空蒸镀法制得的薄膜。

关键词: 武器系统与运用工程; Mg/PTFE 薄膜; 火工品; 真空蒸镀; 磁控溅射

中图分类号: TJ5; TJ450.1

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.02.018

1 引言

Mg/PTFE 反应具有放热量大的特点,粉末状的 Mg 和 PTFE 机械混合均匀后用于火箭推进剂和红外诱饵剂^[1],国内还没有其薄膜制品的应用,对其薄膜性质的研究也尚为空白。利用物理气相沉积(PVD)制膜技术制备的 Mg/PTFE 新型烟火器件较之机械混合具有更剧烈的化学反应放热效应。利用 PVD 技术制备火工品和烟火延期器件是近年来国外发展的一种新工艺^[2],是传统工艺方法的有益补充。PVD 技术的基本方法是通过真空蒸镀溅射等气相沉积过程,在材料或共建表面沉积具有特殊功能的薄膜。这种活性薄膜可用作延期系统、点火系统、起爆系统或复合系统^[3]。

本实验利用 PVD 技术^[4],采用真空蒸镀和磁控溅射两种方法,在 PTFE 条带上沉积 Mg。制备薄膜样品,测量薄膜附着力、粒径和燃速,以确定制备 Mg/PTFE 薄膜的最优方法。

2 薄膜制备

2.1 制膜设备及材料

设备: DM-300B 型真空蒸镀仪,极限真空度为 $6.7 \times 10^{-4} \text{ Pa}$,用钨舟热蒸发粉末或长条状物质成膜; JPGF-400A 型磁控溅射仪,极限真空度为 $8 \times 10^{-5} \text{ Pa}$,

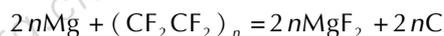
使用规格 $\Phi 62 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 的靶材,工作气体为氩气(北京真空仪器有限公司)。

材料: 镁条(真空蒸镀用)、镁靶($\Phi 62 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$,热压制得,磁控溅射用)、聚四氟乙烯条带($35 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 0.010 \text{ mm}$)、液体聚四氟乙烯和聚醋酸乙烯酯的石油醚溶液(北京金宇奥臣材料科技有限公司)。

2.2 薄膜尺寸参数

所用 PTFE 条带密度为 $2.23 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,因此其质量为 0.0078 g。

在 Mg 和 PTFE 的反应中,PTFE 是氧化剂,镁是可燃物,其反应方程式为^[5]:



反应中 1.3158 g PTFE 能释放 1 g 氟,0.6316 g 镁需要 1 g 氟,0.0078 g PTFE 需要 0.0037 g Mg。镁单质密度为 $1.738 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,假设所制备的镁薄膜密度接近单质密度,可计算得镁薄膜厚度为 0.0061 mm。利用磁控溅射制备镁薄膜,溅射功率为 150 W 时,沉积速率为 $10 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$ 左右,单面约需镀 50 min;利用真空蒸镀仪热蒸发制备镁薄膜时,可以直接用电子天平称重。

2.3 薄膜制备

(1) 真空蒸镀法

将 Mg 和 PTFE 长条置于真空蒸镀仪的真空室内,抽真空至 $4.0 \times 10^{-2} \text{ Pa}$,缓慢加电压至钨舟微红,此过程需要 3 min,然后预热 2 min,预热完成后缓慢加大电压制得薄膜,整个过程控制在 10 min 之内。

(2) 磁控溅射法

将 Mg 靶和 PTFE 置于磁控溅射仪内的真空室内,

收稿日期: 2009-06-30; 修回日期: 2009-08-10

作者简介: 刘桂林(1985-),男,硕士,研究方向: 武器系统安全性与可靠性。e-mail: lglbit@qq.com

抽真空至 5×10^{-3} Pa, 之后冲入氩气, 工作气压为 0.3 Pa, 溅射功率为 120 W, 溅射 30 min 制得薄膜。

制作的样品情况见表 1。

表 1 样品制备

Table 1 Preparation of the sample

| No. | disposal method of the substrate | preparation method |
|----------------|--|-----------------------|
| 1 [#] | cleaned by ethanol and acetone | magnetron sputtering |
| 2 [#] | cleaned by ethanol and acetone, and then smeared with polyvinyl acetate dissolved by petroleum ether | magnetron sputtering |
| 3 [#] | cleaned by ethanol and acetone, and then smeared with liquid PTFE | magnetron sputtering |
| 4 [#] | cleaned by ethanol and acetone | evaporated deposition |

3 结果与讨论

3.1 附着力测试

薄膜在基底上附着的牢固程度直接影响薄膜的性能。测量薄膜附着力的方法有多种, Mg 薄膜厚度较薄, 采用 MTS Nano Indenter 划痕法^[6]测量四个样品的附着力。划痕见图 1, 图中竖线为划痕; 附着力测试结果见表 2。

为验证数据的可信性, 分别作其位置-划痕深度曲线, 如图 2 所示。由图 2 可以看出, 划针分别在测得最大附着力对应划痕深度处发生阶跃(图中圆圈处), 说明划针在此位置跨过了两种物质的界面, 从薄膜进入了基底。因此, 用该方法测得的附着力数据是可信的。

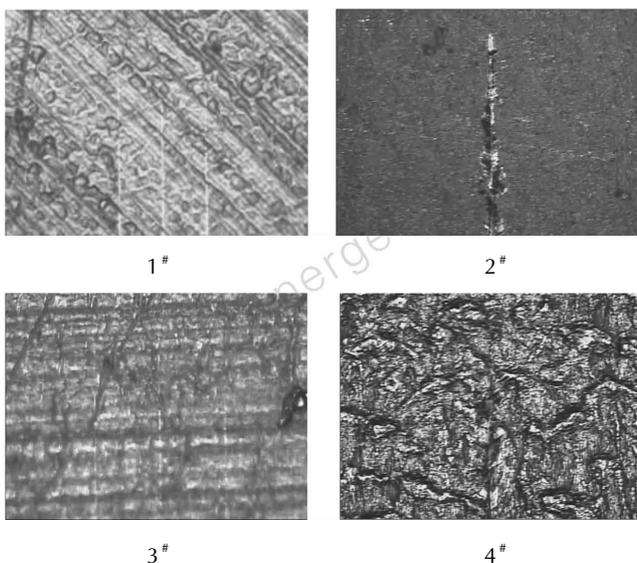


图 1 Mg/PTFE 划痕法测量图

Fig. 1 Mg/PTFE measurement chart by scratch method

表 2 Mg/PTFE 薄膜附着力测试结果

Table 2 Adhesion test results of the Mg/PTFE thin film

| No. | maximal adhesion /mN | scratch depth of maximal adhesion/nm |
|----------------|----------------------|--------------------------------------|
| 1 [#] | 35.88 | 2978.342 |
| 2 [#] | 2.107 | 345.337 |
| 3 [#] | 2.14 | 533.964 |
| 4 [#] | 26.165 | 5433.361 |

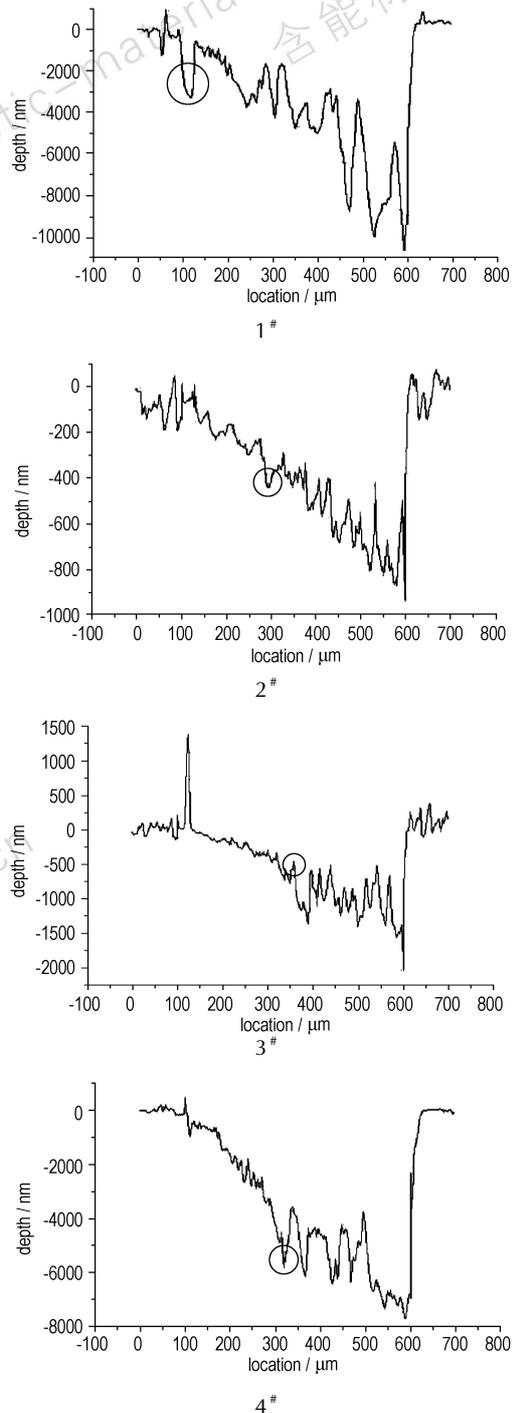


图 2 划痕位置-划痕深度曲线

Fig. 2 Curves of the scratch location vs scratch depth

由表 2 和图 2 可以确定附着力最大的是 1[#]样品, 4[#]样品次之, 3[#]样品和 2[#]样品较小, 而 2[#]、3[#]样品在基底上分别涂有粘结剂, 粘结剂使附着力降低。1[#]磁控溅射样品的附着力大于 4[#]热蒸发样品。所以, 可知在 PTFE 基底上制备镁膜, 中间加粘结层并不能增大附着力, 反而使附着力变小, 并且最好的方法是磁控溅射法。

3.2 粒度测试

粒度实验结果如图 3 和图 4 所示, 两幅图均是用扫描电子显微镜, 放大 15000 倍后所拍摄的微观结构图。利用显微镜的测量软件测其粒度, 磁控溅射法制备的 Mg/PTFE 薄膜粒度直径为 0.1 ~ 0.5 μm , 而由真空蒸镀制备的 Mg/PTFE 薄膜粒度直径 2 ~ 5 μm , 明显比磁控溅射法粒度要大。这是由于两种成膜方法的成膜机理不同造成的, 磁控溅射是靠 Ar^+ 轰击靶材成膜, 薄膜粒度为原子直径数量级; 真空蒸镀成膜是靠材料受热蒸发成膜, 中间夹杂分子团或原子团。

3.3 燃速测试

采用光纤法^[7]对制备的 Mg/PTFE 薄膜(样品 1[#]和样品 4[#])进行燃速测量(见表 3)。所使用的仪器为光电转换仪和 Tektronix TDS540D 示波器。测量时将所制备 Mg/PTFE 薄膜置于底部铺有起保温隔热作用的硬质聚四氟乙烯的暗室中, 压力为一个大气压。

由表 3 可见, 磁控溅射法制备的 Mg/PTFE 薄膜燃速为 $(623.9 \pm 12.5) \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, 大于真空蒸镀法的 $(491.1 \pm 8.8) \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。其原因是磁控溅射法制备的薄膜粒度小, 粒度小时, 尤其是可燃物粒度小, 其比表面积变大, Mg 和 PTFE 的接触面积变大, 反应充分且迅速, 所以燃速变大。在粉末状 Mg 和 PTFE 的混合物中, 当 PTFE 的平均粒径为 600, Mg 的平均粒径

为 24, Mg 的质量分数为 60% 时, 其混合物的燃速仅为 $7 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, 可见本实验所制备的 Mg/PTFE 薄膜的燃速约为粉末状 Mg/PTFE 混合物燃速的 70 ~ 90 倍^[8]。

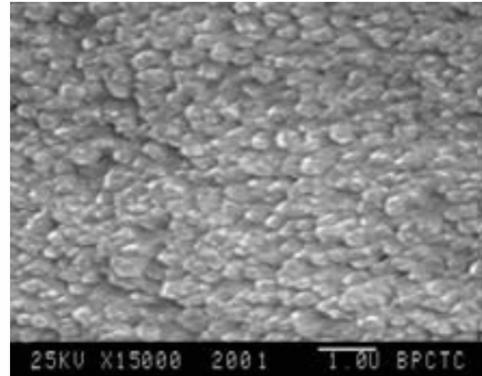


图 3 磁控溅射法 Mg/PTFE 薄膜表面电镜照片

Fig. 3 Surface structure of Mg/PTFE film produced by magnetron sputtering

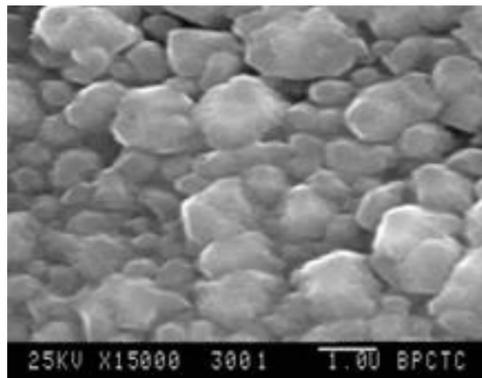


图 4 真空蒸镀法 Mg/PTFE 薄膜表面电镜照片

Fig. 4 Surface structure of Mg/PTFE film produced by evaporated deposition

表 3 磁控溅射法和真空蒸镀法制备的 Mg/PTFE 薄膜燃速

Table 3 Burning rate of Mg/PTFE film produced by magnetron sputtering and evaporated deposition

| magnetron sputtering | | | | evaporated deposition | | | |
|----------------------|-----------------|-------------------------------------|--|-----------------------|-----------------|-------------------------------------|--|
| L_1/mm | t_1/ms | $D_1/\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ | $(\bar{D}_1 \pm \sigma)/\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ | L_4/mm | t_4/ms | $D_4/\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ | $(\bar{D}_4 \pm \sigma)/\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ |
| 50 | 82 | 609.8 | 623.9 ± 12.5 | 50 | 104 | 480.8 | 491.1 ± 8.8 |
| 50 | 79 | 632.9 | | 50 | 100 | 500.0 | |
| 50 | 80 | 625.0 | | 50 | 104 | 480.8 | |
| 50 | 82 | 609.7 | | 50 | 102 | 490.2 | |
| 50 | 80 | 625.0 | | 50 | 100 | 500.0 | |
| 50 | 78 | 641.0 | | 50 | 101 | 495.0 | |

Note: \bar{D} is average burning rate, σ is standard deviation.

4 结 论

(1) 磁控溅射法所制备的 Mg/PTFE 薄膜比真空蒸镀法牢固程度高有利于发挥薄膜应有的功能, 提高其发火可靠性; 且磁控溅射法所制备 Mg/PTFE 薄膜粒径比真空蒸镀法小, 燃速亦高于真空蒸镀法。因此, 磁控溅射法优于真空蒸镀法。

(2) 所制备的 Mg/PTFE 薄膜具有可靠稳定的燃速, 且具有较高的燃速精度; 不同的制备方法, 其燃速是不同的, 所用基底为 0.01 mm 厚 PTFE 时, 磁控溅射法燃速为 $(623.9 \pm 12.5) \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, 真空蒸镀法燃速为 $(491.1 \pm 8.8) \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

(3) 在可燃剂和氧化剂之间涂聚醋酸乙烯酯的石油醚溶液和液体 PTFE 作为粘结层, 并不能增大薄膜的附着力。

参考文献:

- [1] 陈明华, 马桂海. 碳纤维对镁/聚四氟乙烯燃烧速度和红外辐射强度的影响[J]. 红外与激光, 2008, 38(10): 1008-1010.
CHEN Ming-hua, MA Gui-hai. Influence of carbon fiber on burning rate and infrared radiation intensity of Mg/PTFE infrared composition[J]. *Laser and Infrared*, 2008, 38(10): 1008-

1010.

- [2] Alford F G. Pyrotechnic Train; US 5090322[P], 1992.
[3] Tinston Stephen Fredrick, Kelly Peter James, Hammant Brian Leslie, et al. Pyrotechnic Material; US WO942407[P], 1994.
[4] 李健, 韦习成. 物理气相沉积技术的新进展[J]. 材料保护, 1992, 33(1): 91-93.
LI Jian, WEI Xi-cheng. New progresses of the physical vapor deposition[J]. *Materials Protection*, 1992, 33(1): 91-93.
[5] 陈明华, 焦清介, 刘礼斌. 镁/聚四氟乙烯红外诱饵剂燃烧速度的计算[J]. 火工品, 2006(3): 5-8.
CHEN Ming-hua, JIAO Qing-jie, LIU Li-bin. The calculation on burning rate of Mg/PTFE infrared composition[J]. *Initiators and Pyrotechnics*, 2006(3): 5-8.
[6] 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: 55-60.
ZHANG Tai-hua. *Micro-nano-mechanical Testing Technology and Applications*[M]. Beijing: Machinery Industry Press, 2005: 55-60.
[7] 李国新, 程国元, 焦清介. 火工品实验与测试技术[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1998: 169-228.
LI Guo-xin, CHENG Guo-yuan, JIAO Qing-jie. *Pyrotechnics Experiment and Measure Technology*[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 1998: 169-228.
[8] 王永寿, 徐文. 镁/聚四氟乙烯高能混合物的燃速[J]. 飞航导弹, 1994(7): 40-44.
WANG Yong-shou, XU Wen. The burning rate of the Mg/PTFE high-energy mixture[J]. *Winged Missiles*, 1994(7): 40-44.

Preparation and Properties of Mg/PTFE Thin Film

LIU Gui-lin, LI Guo-xin, WANG Guang-hai, LAO Yun-liang

(State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Department of Mechatronic Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: Mg/PTFE thin film pyrotechnic was produced by magnetron sputtering and evaporated deposition using magnesium as the combustible and polytetrafluoroethylene as the oxidant. The differences of the two film technologies were investigated and the adhesion, the granularity and the burning rate of the thin film were measured. Results show that the adhesion, the granularity and the burning rate of the Mg/PTFE film produced by magnetron sputtering are 35.88 mN, 0.1-0.5 μm and $(623.9 \pm 12.5) \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ respectively, and the main performances of the Mg/PTFE film produced by magnetron sputtering are better than that by evaporated deposition.

Key words: weapon system and application engineering; Mg/PTFE thin film; pyrotechnics; evaporated deposition; magnetron sputtering

CLC number: TJ5; TJ450.1

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.02.018