

文章编号: 1006-9941(2011)04-0366-04

介电式 Al/CuO 复合薄膜点火桥的电爆性能

朱朋, 周翔, 沈瑞琪, 叶迎华, 胡艳

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 提出了“介电式复合薄膜点火桥”的概念,并以 Al 膜作电极,CuO 膜作电介质层,用微细加工技术制备了介电式 Al/CuO 复合薄膜点火桥样品,尺寸为 $2000\ \mu\text{m} \times 2000\ \mu\text{m} \times 2.6\ \mu\text{m}$,电阻值约 $4\ \Omega$ 。用 60 V 以上恒压源可激发点火桥发生电爆炸,电爆过程中 Al/CuO 复合薄膜发生了氧化还原反应,生成的单质 Cu 使点火桥产生了延迟放电效应。用原子发射光谱双谱线法测试了 60 V 和 80 V 激发时点火桥的电爆炸温度和持续时间。60 V 激发时点火桥电爆炸温度主要分布在 2500 ~ 3500 K,持续时间约 0.35 ms; 80 V 激发时点火桥电爆炸温度主要分布在 3500 ~ 4000 K,持续时间约 0.55 ms。

关键词: 军事化学与烟火技术; 介电式; Al/CuO 复合薄膜; 点火桥; 电爆性能

中图分类号: TJ55; O69

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.04.002

1 引言

近年来,亚稳态分子间化合物因为其优越性能而引起了广泛关注。它最突出的特点是以纳米级反应物紧密混合为基础,颗粒尺寸在纳米级范围内,具有更大的能量密度,所以明显地影响着含能材料的起爆、点火和能量释放速度等性能。反应性复合薄膜通常是由金属薄膜和氧化物或金属薄膜 I (铝) 和金属薄膜 II (镍) 复合叠加而成,它在一维方向上的尺寸是 $1\ \mu\text{m}$ 左右,具有类似于亚稳态分子间化合物的特性,如高能量密度,大比表面积,结构紧密等。复合薄膜又适合用微机电系统 (MEMS) 工艺制作,所以是研究和制作高性能点火桥的理想材料。

2004 年以来南京理工大学^[1-6]开展了 Zr/CuO, Mg/CuO, Al/CuO 三种复合薄膜材料的制备和研究工作,对其反应动力学,热力学和电爆炸性能进行了较为深入的研究。2007 年 Kaili Zhang^[7] 等用 CuO 纳米线与 Al 薄膜制备了纳米薄膜铝热剂,并用铂金作为加热桥,测试了其发火性能。2009 年蒋小华^[8] 和 Shuji Tanaka^[9] 等分别在微机电起爆器和微推进系统中引入了 B/Ti 合金的点火桥。前期的研究表明反应性复合薄膜在受到电能激发后,薄膜之间可以发

生化学反应,释放出能量,提高点火桥能量转换效率。

在上述工作基础上,本研究则提出了“介电式复合薄膜点火桥”的概念,并设计制作了介电式 Al/CuO 复合薄膜点火桥样品,同时用原子发射光谱双谱线法测试了点火桥的电爆炸温度和持续时间。

2 介电式 Al/CuO 复合薄膜点火桥的设计和制作

Al/CuO 微粒混合物是经典的反应热较大的铝热剂,标准状态下的放热量是 $\Delta H^{\circ} = -1203.8\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。前期的研究工作表明,Al/CuO 复合薄膜常温下的反应热可以达到 $\Delta H = -1197.5\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[5],与标准状态相差不大,为获得高化学反应热的点火桥,本研究选择 Al 和 CuO 薄膜作为制作点火桥的材料。“介电式 Al/CuO 复合薄膜点火桥”的基本结构如图 1 所示,这种桥体结构就像一个电容器,金属 Al 薄膜是电极,CuO 薄膜夹在两层金属 Al 薄膜之间作为电介质层。金属 Al 薄膜是电的良导体,在桥体中既作为还原性材料,又作为两个电极。CuO 在块体材料状态下是半导体,导电性差,但在薄膜状态下具有弱导电性,所以选择 CuO 薄膜既作为桥体的氧化性材料,又作为电介质层。对常用金属 Al 薄膜而言,厚度超过 $0.5\ \mu\text{m}$ 后电阻已经很小,所以“介电式 Al/CuO 复合薄膜点火桥”的电阻主要取决于 CuO 薄膜介质层。根据前期实验结果可知,当底、上两层铝膜均为 $0.8\ \mu\text{m}$,氧化铜膜 $1\ \mu\text{m}$ 时,薄膜反应释放能量最大^[5],同时较大尺寸的点火桥更有利于研究和分析点火桥的电爆炸现象,因此点火桥三层膜尺寸分

收稿日期: 2010-10-13; 修回日期: 2011-02-27

基金项目: 国防科技重点实验室基金资助 (9140C3701020901)

作者简介: 朱朋 (1978 -), 男, 助理研究员, 在职博士, 主要从事火工技术和薄膜材料研究。e-mail: zhupeng05@hotmail.com

别设计为: 底层 Al 膜为 $1800\ \mu\text{m} \times 1800\ \mu\text{m} \times 0.8\ \mu\text{m}$, 上层 Al 膜为 $2000\ \mu\text{m} \times 1800\ \mu\text{m} \times 0.8\ \mu\text{m}$, 介质层 CuO 膜为 $2000\ \mu\text{m} \times 2000\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ 。

点火桥样品的制作由磁控溅射、紫外曝光等微细加工技术完成。实验选用 $500\ \mu\text{m}$ 厚的飞片雷管用陶瓷片作为基片, 分别用丙酮和去离子水超声清洗 30 min, 在空气中吹干后放入 $200\ ^\circ\text{C}$ 烘箱烘烤备用。用正性反转光刻胶在基片上涂覆后烘干, 加底层 Al 的掩膜后进行初次曝光和反转曝光, 显影后出现倒台型底层 Al 膜轮廓。用磁控溅射在显影后的基片上镀上底层 Al 膜, 镀好后把基片放入丙酮溶液超声清洗 5 min, 去除残胶, 去离子水清洗, 烘干即得到完整底层 Al。重复以上操作两次, 镀上电介质层 CuO 膜和上层 Al 膜即可得到如图 1 所示的介电式点火桥。经测试, 制作成的点火桥电阻值约 $4\ \Omega$ 。因 Al 膜电阻可以忽略, 点火桥电阻由 CuO 薄膜介质层的电阻决定, 而 CuO 薄膜介质层的电阻又由其厚度决定, 所以在以后的实验中可以通过调控 CuO 膜的厚度调整点火桥的电阻值。

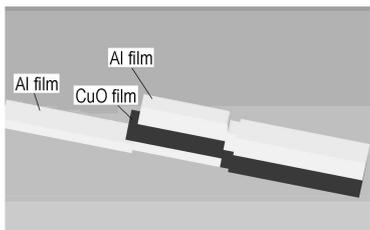


图 1 点火桥三维结构示意图

Fig. 1 3D illustration of the initiator

3 电爆试验

3.1 电爆过程

根据介电式点火桥的特点, 电爆炸性能测试采用了恒压放电激发形式, 不仅可以增强电爆效果, 还可以更好地捕捉点火桥电流信号变化, 分析薄膜的化学反应过程。实验过程中发现, 电压低于 $50\ \text{V}$ 时, 电爆过程可重复性差, 效果不理想, 电压超过 $60\ \text{V}$ 时, 点火桥可以实现全爆, 实验可重复性好。 $60\sim 80\ \text{V}$ 范围内的点火桥电流曲线的变化, 最能反映出电爆过程中 Al/CuO 复合薄膜发生的氧化还原反应。图 2 和图 3 分别是 $60\ \text{V}$ 和 $80\ \text{V}$ 激发时的电流变化曲线。

从图 2 可以得知, 给点火桥施加 $60\ \text{V}$ 电压后, 从通电到桥爆炸这段时间内, 电流曲线呈“M”形变化。桥体通电后, 电流急速上升, 经过约 $0.13\ \text{ms}$ 后, 电流达到顶峰约 $50\ \text{A}$, 点火桥因有大电流通过, 桥体温度迅速

上升, 点火桥电阻增大, 导致 $0.13\sim 0.5\ \text{ms}$ 这段时间内电流迅速下降到最低点约 $5\ \text{A}$ 。从激发到 $0.5\ \text{ms}$ 这段时间内, 桥体一直被加热, 引起了薄膜之间的氧化还原反应, 生成了金属 Cu (3.3 节电爆反应产物测定), 由此可以推测薄膜之间的氧化还原反应在 $0.5\ \text{ms}$ 时发生。从 $0.5\ \text{ms}$ 开始, 由于金属 Cu 的生成, 桥体的电阻下降, 又引起电流的迅速上升, 达到 $30\ \text{A}$, 然后随着桥体温度的进一步升高, 到 $0.87\ \text{ms}$ 时发生爆炸, 电流中断。

由图 3 可以看出, 加压到 $80\ \text{V}$ 时整个电流曲线也接近于“M”的形状。和图 2 不同的是, 由于电压升高, 桥体升温加速, 点火桥氧化还原反应在 $0.1\ \text{ms}$ 时发生, 峰值电流增大, 电爆的时间缩短为 $0.63\ \text{ms}$ 。图 4 是恒压 $80\ \text{V}$ 通电 $0.35\ \text{ms}$ 后电爆炸完全时产生的等离子体的图像, 所用高速摄影仪的拍摄频率为 $20000\ \text{fps}$ 。从图 4 可以得知, 电爆炸产生了明显的等离子体羽辉, 火焰高度可以达到 $1\ \text{cm}$ 。

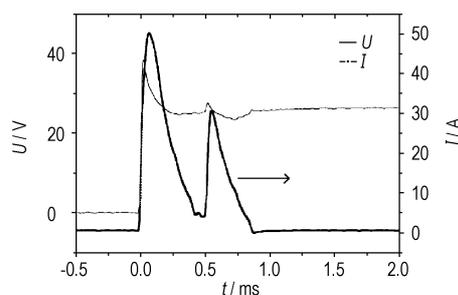


图 2 $60\ \text{V}$ 激发时电流随时间的变化

Fig. 2 Current histories versus duration discharged in $60\ \text{V}$

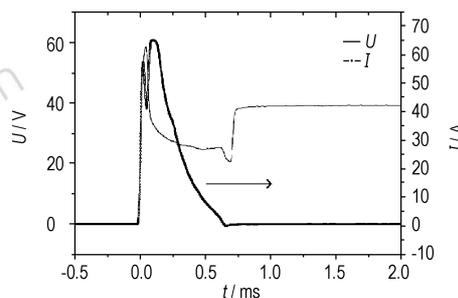


图 3 $80\ \text{V}$ 激发时电流随时间的变化

Fig. 3 Current histories versus duration discharged in $80\ \text{V}$

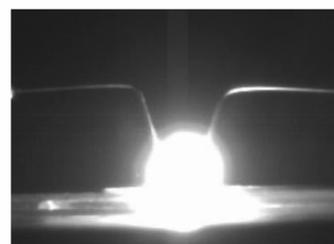


图 4 点火桥爆炸火焰

Fig. 4 Optic image of the explosion flame

3.2 电爆温度测量

爆炸温度的测量一直是一个难题,至今还没有得到公认的准确测量方法。本研究用原子发射光谱双谱线法,经校准得出了温度测量的参考公式。根据原子光谱理论^[4],如果选择同种原子的光谱线,在热力学平衡状态或局部热力学平衡状态下,两条光谱线辐射强度比满足:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{A_1 g_1 \lambda_2}{A_2 g_2 \lambda_1} e^{-\frac{E_1 - E_2}{kT}} \quad (1)$$

式中, I 是原子跃迁谱线强度, A 是跃迁几率, 10^8 s^{-1} ; g 是统计权重; λ 是原子发射光谱波长, nm ; E 是上能级能量, J ; k 为波尔兹曼常数, $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$; T 是等离子体温度, K 。点火桥的 CuO 薄膜中含有 Cu 元素,同时考虑到光谱辐射率、光谱透过率对光谱测量的影响,选择 $\text{CuI}510.5 \text{ nm}$ 和 $\text{CuI}521.8 \text{ nm}$ 两条光谱线。选择的波长一定时, A 、 g 、 E 都已知, k 为波尔兹曼常数。故只有温度“ T ”和强度比未知,所以由公式(1)可知,只要测得两条谱线的辐射强度之比,就可以得到温度。公式的校准对于温度的测量非常重要,本研究分别根据温度区间使用钨带灯法和激光能量法两种方法校准,得到较为一致的温度测量参考公式(2):

$$T = \frac{-6786}{\lg \frac{I_1}{I_2} - 1.418} \quad (2)$$

根据式(2)可得出在 60 V 和 80 V 激发时点火桥电爆炸温度(图5)。 60 V 激发时,爆炸温度主要分布在 $2500 \sim 3500 \text{ K}$,时间约为 0.35 ms , 80 V 激发时温度主要分布在 $3500 \sim 4000 \text{ K}$,时间约为 0.55 ms 。

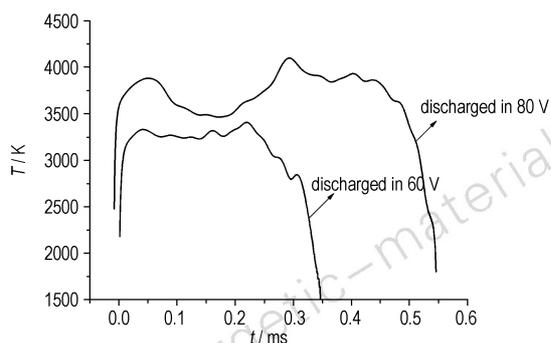


图5 60 V 和 80 V 激发时点火桥电爆炸温度与持续时间
Fig.5 Electrical-explosive temperature vs duration discharged in 60 V and 80 V

3.3 电爆反应产物测定

电爆之前点火桥的表面是一层 Al 薄膜,电爆过程中如发生氧化还原反应,则表面成分必然发生变化,将会出现 Cu 元素,因此只要对电爆后桥体表面进行元素

分析,即可测定电爆炸反应产物。X 射线光电子能谱(XPS)和能谱分析(EDS)是两种比较经典的材料表面成分分析方法。图6和图7分别是点火桥在 80 V 激发电爆后表面的 XPS 图谱和 EDS 图谱。

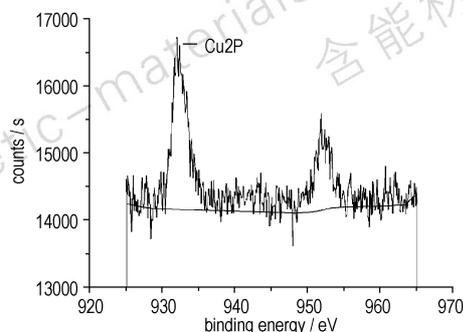


图6 电爆后桥表面 Cu 元素 XPS 图谱

Fig.6 Cu XPS spectra of the surface of initiator after explosion

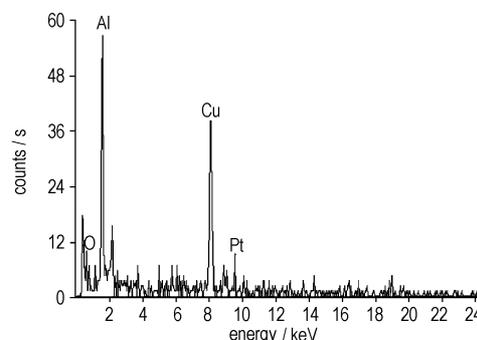


图7 电爆后桥表面 EDS 图谱

Fig.7 EDS spectra of the surface of initiator after explosion

从图6可以发现,桥体表面 Cu 的特征峰非常明显。从图7可以发现桥体表面主要由 Al 、 Cu 、 O 三种元素,三种元素的质量分数分别为 $\text{Al} 47.82\%$, $\text{Cu} 27.92\%$, $\text{O} 21.98\%$,其组成可能为 Al_2O_3 , Cu , CuO 或 CuO_2 。上述两种分析的结果说明,点火桥表面化学成分在电爆反应前后产生了很大的变化。据此结果可以分析点火桥表面化学成分产生变化的原因是当电流通过点火桥时产生了焦耳热,激发了 Al/CuO 复合薄膜之间的氧化还原反应,该氧化还原反应在释放出化学反应热的同时生成了金属 Cu ,降低了电阻,延长了电流的作用时间,最后点火桥在焦耳热和化学反应热的共同作用下发生了电爆炸反应。此分析结果进一步验证了3.1节点火桥电爆过程中的电流变化情况。

4 结果与讨论

提出了“介电式 Al/CuO 复合薄膜点火桥”的概念,并以 Al 膜作电极, CuO 膜作电介质层,用微细加

工技术制备了尺寸为 $2000\ \mu\text{m} \times 1800\ \mu\text{m} \times 2.6\ \mu\text{m}$, 电阻约 $4\ \Omega$ 的点火桥样品。点火桥样品用 $60\ \text{V}$ 以上恒压源激发即可使桥体全部爆炸, 电爆过程中 Al/CuO 复合薄膜发生了氧化还原反应, 生成的单质 Cu 使点火桥产生了延迟放电效应。经原子发射光谱双谱线法测试, $60\ \text{V}$ 激发时点火桥电爆炸温度主要分布在 $2500 \sim 3500\ \text{K}$, 持续时间约 $0.35\ \text{ms}$; $80\ \text{V}$ 激发时点火桥电爆炸温度主要分布在 $3500 \sim 4000\ \text{K}$, 持续时间约 $0.55\ \text{ms}$ 。由此可以得到如下结论:

(1) 点火桥的“介电式”结构可以保证在给桥体通电时, 电流可以从整个电极平面和电介质层流过, 降低了在通电过程点火桥提前断裂的概率。

(2) “介电式”结构提高了 Al/CuO 复合薄膜之间的氧化还原反应程度, 电爆过程中产生的单质 Cu 延长了电流的做功时间, 产生了类似于半导体桥的“延迟放电现象”, 从而提高了点火桥的电热转换率。

(3) Al/CuO 复合薄膜的氧化还原反应使得点火桥释放出了更多的能量, 在电爆过程中溅射出大量固体残渣, 喷射出较高的火焰, 产生较高的爆炸温度。

(4) 点火桥由比较成熟的微细加工技术制作完成, 适合批量生产, 同时又可以根据实际需要调整点火桥的电阻、尺寸和形状, 所以“介电式 Al/CuO 复合薄膜点火桥”可以作为 MEMS (微机电系统) 火工品中的发火单元, 构成先进的传火和传爆序列。

参考文献:

[1] 崔庆华. 氧化铜-铝复合膜的制备与性能表征研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2006.

CUI Qing-hua. Preparation and characterization of Zr/CuO-based multilayer films[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2006.

[2] 朱朋. 微推进器点火桥阵列制作及性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2007.

ZHU Peng. Study on the preparation and performance of micro-thruster ignition array[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2007.

[3] 董能发. 铝-氧化铜可反应性膜的制备与性能表征研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2008.

DONG Neng-fa. Preparation and characterization of Al/CuO-based reactive multilayer films[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2008.

[4] 王芳. 复合含能桥膜电爆炸的温度特性研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2010.

WANG Fang. Research on the temperature characteristics of composite energetic bridge membrane in electrical explosion process[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2010.

[5] 朱朋, 沈瑞琪, 叶迎华, 等. 铝-氧化铜复合薄膜化学反应性能[J]. 含能材料, 2010, 18(4): 427-430.

ZHU Peng, SHEN Rui-qi, YE Ying-hua, et al. Chemical reaction property of Al/CuO multilayer films[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(4): 427-430.

[6] ZHU Peng, Fedosenko N N, Piliptov D G, et al. Study of the preparation CuO and boron films[J]. *Problems of Physics, Mathematics and Technics*, 2010, 2: 80-82.

[7] Kaili Zhang, Rossi C, Marine Petrantonio, et al. A nano initiator realized by integrating Al/CuO-based nanoenergetic materials with a Au/Pt/Cr microheater[J]. *Journal of MEMS*, 2008, 17(4): 832-836.

[8] 蒋小华, 尹强, 田勇, 等. 微机电起爆器研究[J]. 火工品, 2009(6): 11-13.

JIANG Xiao-hua, YIN Qiang, TIAN Yong, et al. Study on MEMS initiators[J]. *Initiator & Pyrotechnics*, 2009(6): 11-13.

[9] Shuji Tanaka, Kazuyuki Kondo, Hiroto Habu. Test of B/Ti multilayer reactive igniters for a micro solid rocket array thruster sensors and actuators[J]. *A Physical*, 2008, 144(2): 361-363.

Electrical-explosion Performance of Dielectric Structure Pyrotechnic Initiators Prepared by Al/CuO Reactive Multilayer Films

ZHU Peng, ZHOU Xiang, SHEN Rui-qi, YE Ying-hua, HU Yan

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: A novel “dielectric structure pyrotechnic initiator” was proposed by integrating reactive multilayer films. The initiator sample prepared by Al/CuO-based reactive multilayer films was fabricated using standard micro electrical mechanical techniques. The dimensions of sample are of $2000\ \mu\text{m} \times 2000\ \mu\text{m} \times 2.6\ \mu\text{m}$ and the resistances is about $4\ \Omega$. It is found that the sample will explode completely after constant voltage has run over $60\ \text{V}$ in open-air. The exothermic reaction of Al/CuO multilayer films was proved through analyzing the histories of current, meanwhile Cu produced by exothermic reaction results in “delayed-time discharge” of the initiator. A system based on the double-line atomic emission spectroscopy was used to obtain electrical-explosion temperature and its duration of the pyrotechnic initiators. The electrical-explosion temperature covers from $2500\ \text{K}$ to $3500\ \text{K}$ and its duration is $0.35\ \text{ms}$ when the pyrotechnic initiator is discharged in $60\ \text{V}$. Furthermore, the electrical-explosion temperature covers from $3500\ \text{K}$ to $4000\ \text{K}$ and its duration is $0.55\ \text{ms}$ when the pyrotechnic initiator is discharged in $80\ \text{V}$.

Key words: military chemistry and pyrotechnic technology; dielectric structure; Al/CuO multilayer film; pyrotechnic initiator; electrical-explosion performance

CLC number: Tj55; O69

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.04.002