

文章编号:1006-9941(2006)02-0139-03

微/纳米含能薄膜材料的制备与应用研究

王晓丽^{1,2}, 焦清介²

(1. 装甲兵工程学院装备再制造技术国防科技重点实验室, 北京 100072;

2. 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:采用物理气相沉积(PVD)技术研制了钝化太安炸药薄膜,对薄膜的微观结构和颗粒粒度进行了分析,对颗粒粒度与薄膜爆轰波稳定传播临界尺寸的关系进行了探索。结果发现颗粒粒度影响着薄膜的性质,构成炸药薄膜的颗粒粒度由微米级转化为纳米级将会缩小炸药薄膜的临界尺寸,有利于爆炸元件的微型化。提出了含能薄膜材料向纳米化发展的方向。

关键词:材料科学;含能材料;微/纳米薄膜;粒度;物理气相沉积(PVD);钝化太安

中图分类号:TJ55;TQ024

文献标识码:A

1 引言

纳米薄膜材料是指尺寸在纳米量级的晶粒(或颗粒)构成的薄膜材料,或将纳米晶粒镶嵌于某种薄膜中构成的复合膜,以及每层厚度在纳米量级的单层或多层膜,其性能强烈依赖于晶粒(或颗粒)的尺寸、膜的厚度、表面粗糙度及多层膜的结构。纳米薄膜具有许多特殊的性能,如电导、巨磁电阻效应、巨霍尔效应。目前,纳米薄膜的结构、特性、应用研究还处于起步阶段,随着研究工作的发展,更多的结构新颖、性能独特的纳米薄膜必将出现,应用范围也将日益广阔^[1]。

含能薄膜材料可通过物理气相沉积(PVD)技术研制,在炸药和烟火药领域有着重要用途,其典型代表是炸药薄膜材料,主要表现是微型爆炸元件集成装药。炸药薄膜材料在微型爆炸元件集成装药中的优点是:炸药用量少、装药均匀、性能稳定、爆轰波传播的相互干扰小,对爆炸元件的破坏作用小,可实现可靠传爆和逻辑控制^[2]。目前,炸药薄膜材料的研究处于微米级,即构成炸药薄膜材料的颗粒粒度为微米级,如果控制在纳米级,将极大地促进微型爆炸元件的集成装药^[3,4]。本文以钝化太安炸药薄膜材料为例,阐述了炸药薄膜材料纳米化的可能性。

2 薄膜的制备

2.1 设备及原材料

采用DM-300B改进型真空镀膜机制备钝化炸药

薄膜,该镀膜机在俄罗斯引进技术上重新设计,真空室尺寸为 $\Phi 300\text{ mm} \times 450\text{ mm}$,极限真空度 $p \leq 6.7 \times 10^{-4}\text{ Pa}$,最大使用功率为1.5 kW。

太安具有较高的冲击波感度、足够的猛度、较小的临界直径,利于爆炸网络的组网^[5]。但其机械感度高、安定性能差,需钝感剂钝化处理。为此本研究选择石蜡作为太安炸药的钝化剂。

2.2 薄膜的制备

PVD技术制备钝化太安炸药薄膜。将太安和石蜡组成的混合物放在真空室的蒸发源内,抽真空到 $1 \times 10^{-3}\text{ Pa}$,给蒸发源加热,被蒸镀物质接受足够的热量而汽化、运动并撞击到被装药基片的表面,被吸附于基片,在基片表面合适的位置形成薄膜。

3 薄膜的性能分析

3.1 薄膜的微观结构

薄膜的性能与其结构、粒度等因素相关。因此,采用JSM-6301F型场发射扫描电子显微镜对所制备的钝化太安炸药薄膜进行表面微观结构分析,结果见图1。

从图1可见,钝化太安炸药薄膜是由许多耸立生长的柱状小颗粒构成,呈现三维岛状生长^[6]。PVD技术研制的钝化炸药薄膜是一种较厚的薄膜,沉积速率较快,因此成核密度大,新增分子很难有足够的时间扩散到能量低的平衡位置上,即使满足二维生长的热力学条件,薄膜生长也表现为三维岛状生长,即Volmer-Weber生长,出现动力学粗糙化现象。随着沉积过程的延续,逐渐长大的小岛相连成网络状,只留下少量孤立的空白区,继续沉积的分子填补空白区形成连续的薄膜。从图1还可看出,柱状小颗粒被隔离开来,其间

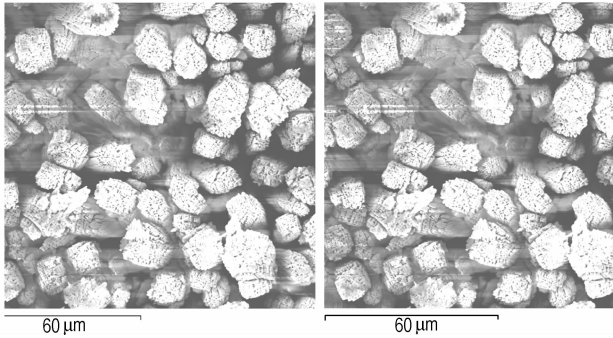
收稿日期:2005-06-30;修回日期:2005-09-12

基金项目:教育部博士点基金资助项目(1999000704)

作者简介:王晓丽(1966-),女,博士,主要从事军事化学的研究。

e-mail:WXLi_BH@163.com

隙的大小随着钝感剂石蜡量的增多而加大,薄膜的致密程度也随着钝感剂添加量的增多而降低,钝感剂虽降低了炸药的机械感度,但也减弱了炸药的爆炸能量,不利于薄膜的传爆,因此,在满足炸药机械感度的同时,钝感剂的添加量应尽量少。通过机械感度试验,当钝感剂石蜡的添加量为 6% 时钝化作用较好。



the less paraffin wax content the more paraffin wax content

图 1 钝化太安炸药薄膜扫描电镜图像

Fig. 1 SEM image of desensitized PETN film

3.2 薄膜的粒度分析

粒度对薄膜的密度有着较大的影响,粒度越大,薄膜的密度越小。当钝感剂石蜡的量为 6% 时,薄膜的密度为 $1.32 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ [2]。为此,本研究采用 Mastetrsizer 激光粒度测试仪,对含 6% 石蜡的钝化太安炸药薄

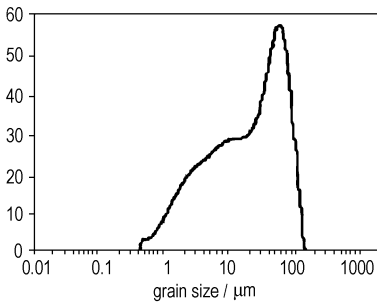


图 2 钝化太安薄膜颗粒粒度测量结果

Fig. 2 The grain size of desensitized PETN film

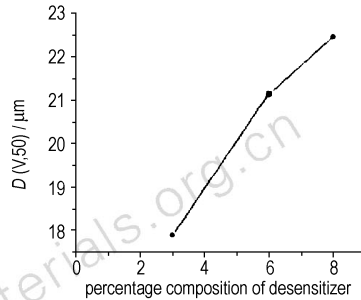


图 3 颗粒粒度与钝感剂含量的关系曲线

Fig. 3 Relationship between the grain size and desensitizer

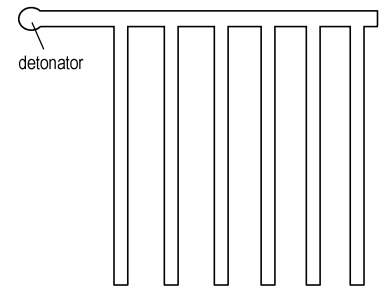


图 4 爆炸元件

Fig. 4 Sketch map of explosion element

表 1 临界厚度测量结果

Table 1 Test results of critical thickness

groove depth / μm	test amount / time	detonation amount / time	no detonation amount / time
400	6	6	0
350	6	6	0
300	6	6	0
250	6	6	0
200	6	6	0
150	6	2	4
100	6	0	6

表 2 数据处理结果

Table 2 Results of data manipulation

condition	mean	Iaf 0.95	Inf 0.95	X 0.99	X 0.01
groove depth/ μm	155.9	271.1	122.6	196.2	122.6
standard deviation/%			15.8		

膜颗粒粒度和不同石蜡含量的钝化太安薄膜颗粒粒度进行测试,结果分别见图 2 和图 3。从图 2 可以看出,钝化太安薄膜的炸药颗粒分布属于单峰分布。用体积中位值来表示薄膜的炸药粒度的大小,测得薄膜颗粒的粒度平均值为 $21.13 \mu\text{m}$ 。从图 3 可以看出,随着钝感剂石蜡添加量的增多,构成薄膜的颗粒粒度也增大。分析认为,这是因为随着石蜡含量的增多,太安颗粒间石蜡增多,且其粘结作用增强,促使小的颗粒长大或聚结的缘故。这与扫描电镜所得结果一致,颗粒粒度增大的范围在微米级。

3.3 粒度与临界尺寸

炸药薄膜的粒度直接影响着薄膜的性能^[7,8],如薄膜临界尺寸的大小以及爆炸元件的微小型化程度。以薄膜颗粒的体积粒度为 $21.13 \mu\text{m}$ 、密度为 $1.32 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的钝化太安炸药薄膜为例,分析炸药的粒径与薄膜的临界尺寸的关系。在宽度一定的情况下,临界尺寸用临界厚度来表示,厚度的测量方法:将薄膜沉积在如图 4 所示的具有一定沟槽结构的合金铝基片上,沟槽宽度为 1.5 mm ,沟槽深度分别为 $400, 350, 300, 250, 200, 150, 100 \mu\text{m}$,在约束的条件下,使用针刺雷管起爆,对每一厚度尺寸的爆炸元件进行 1 次测试,相当于每一厚度进行 6 次测试,结果见表 1,用 NORM 程序对表 1 实验数据进行处理^[9],结果见表 2。

表中,Mean 为 50% 发火的平均值; Iaf 0.95 为置信水平 95% 下特征值的置信上限; Inf 0.95 为置信水平 95% 下特征值的置信下限; X0.99 为 99% 概率实

现事件对应的装药沟槽深度;X0.01为1%概率实现事件对应的装药沟槽深度。

由表2数据可得,用于爆炸元件沟槽装药的有约束钝化太安炸药薄膜,在沟槽宽度为1.5 mm时,爆轰波稳定传播的临界厚度为196 μm ,这为炸药薄膜在爆炸元件上的集成装药提供了数据。此装药方法减少了爆炸元件装药的用药量,促进了爆炸元件的微型化。

如果控制薄膜颗粒的粒度在纳米级,即把纳米级炸药粉体制成薄膜,其密度增大,输出能量增多、机械感度降低、爆炸感度升高,薄膜可靠传爆的临界尺寸将会更小,爆炸元件所需装药的药量会更少,这将减小隔爆的距离,使爆炸元件进一步微型化。因此,炸药薄膜材料的纳米化将成为一个新的课题。

4 结 论

采用PVD技术研制了太安和石蜡组成的钝化炸药薄膜。通过薄膜的微观分析得出薄膜由许多耸立着的、柱状、微米级小颗粒构成;颗粒粒度决定着薄膜的性质,如采用纳米级炸药粉体制备炸药薄膜可缩小炸药薄膜的临界尺寸,利于促进爆炸元件的微型化。

限制薄膜颗粒粒度的主要因素除工艺条件外,还有真空镀膜机真空室大小、极限真空度高低。真空室越大,基源距可调性越大。基源距调大,可使构成薄膜颗粒的粒度变小,但真空室积累大量的炸药,给操作带来危险。建议改善真空镀膜机的机械泵和扩散泵,提高设备的极限真空度,即提高制备薄膜所需的真空度,改善炸药薄膜的形成条件,从而研制出纳米级的炸药薄膜材料,使炸药薄膜材料在应用中更好地发挥作用。

参考文献:

- [1] 陈光华,邓金祥. 纳米薄膜技术与应用[M]. 北京:化学工业出版社,2004.

CHEN Guang-hua, DENG Jin-xiang. Technology and Application of Nano Film[M]. Beijing: Chemical Industry Press,2004.

- [2] 王晓丽. 真空蒸镀钝化炸药薄膜的机理和性能研究[D]. 北京:北京理工大学博士学位论文,2004.
WANG Xiao-li. Research on mechanism and characteristics of evaporated desensitising explosive film in vacuum[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology,2004.
- [3] 张景林,吕春玲,王晶禹,等. 超细粉体炸药特性研究[A]. 2002年全国爆炸与安全学术交流会[C],绵阳,2002. 88-91.
ZHANG Jing-lin, Lü Chun-ling, WANG Jing-yu, et al. Study on property of superfine powder explosive[A]. 2002 Symposium on Explosion and Safety Technology of China[C]. Mianyang,2002. 88-91.
- [4] 王海芳,张景林,张玲玲. 超细粉体炸药的制备研究[J]. 华北工学院学报,1997,18(1): 79-82.
WANG Hai-fang, ZHANG Jing-lin, ZHANG Ling-ling. Study on the superfining process of explosives[J]. Journal of North China Institute of Technology,1997,18(1): 79-82.
- [5] 欧育湘. 太安[M]. 北京:兵器工业出版社,1993.
OU Yu-xiang. PETN[M]. Beijing: Ordnance Industry Press,1993.
- [6] 田民波,刘德令. 薄膜科学与技术手册[M]. 北京:机械工业出版社,1991.
TIAN Min-bo, LIU De-ling. Handbook of Film Science and Technology[M]. Beijing: Mechanical Industry Press,1991.
- [7] Balzer J E, Field J E, Gifford M J, et al. High-speed photographic study of the drop-weight impact response of ultrafine and conventional PETN and RDX[J]. Combustion and Flame,2002(130): 298-302.
- [8] 刘玉存,王作山,柴涛,等. HMX粒度及其级配对塑料粘结炸药冲击波感度和爆炸输出能量的影响[J]. 兵工学报,2000,21(4): 357-360.
LIU Yu-cun, WANG Zuo-shan, CHAI Tao, et al. Influence of HMX particle size and gradation on the shock sensitivity and output of a PBX explosive[J]. Acta Armamentarii,2000,21(4): 357-360.
- [9] 严楠. 感度试验设计方法的若干研究[D]. 北京:北京理工大学博士学位论文,1996.
YAN Nan. Study on design methods of sensitivity experiment[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology,1996.

Preparation and Application of Micron/Nanometer Energetic Film Materials

WANG Xiao-li^{1,2}, JIAO Qing-jie²

- (1. National Key Laboratory for Remanufacturing, Academy of Amored Forces Engineering, Beijing 100072, China;
2. State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: The desensitized explosive PETN film was prepared by physical vapour deposition (PVD) technology, and SEM was used to analyze the microstructure and grain size of PETN film. The relationship between grain size of film and the critical dimension of detonation wave propagation was discussed. The results show that the grain size affects the properties of explosive film, and the decrease of grain size in explosive film helps to decrease critical dimension of detonation wave propagation and microminiaturize explosion element.

Key words: materials science; energetic material; micron/nanometer film; grain size; physical vapour deposition (PVD); desensitized PETN