

文章编号:1006-9941(2023)03-0251-15

电火工品换能元增效技术研究进展

顾伯南^{1,2},徐建勇^{1,2},石伟^{1,2},宋长坤^{1,2},俞春培^{1,2},程鹤^{1,2},叶家海^{1,2},任炜³,张文超^{1,2}

(1. 南京理工大学化学与化工学院,江苏 南京 210094; 2. 微纳含能器件工业和信息化部重点实验室,江苏 南京 210094; 3. 陕西应用物理化学研究所应用物理化学国家重点实验室,陕西 西安 710061)

摘要: 作为电火工品的核心部件,换能元直接影响着电火工品的安全性和可靠性。电火工品结构微型化、换能信息化、序列集成化的发展趋势对于换能元提出了更高的技术要求。如何实现在低能量刺激下可靠发火,同时提升换能元的点火输出能力,即如何实现电火工品换能元的效能提升成为目前火工品换能器件研究的重要课题之一。为此,本文从换能元基底和电阻材料的优选、发火结构优化设计、自含能一体化增效以及含能薄膜复合增效等角度,综述了近年来电火工品换能元低能发火与输出增效的最新研究进展。在此基础上,讨论了未来开展换能元增效研究的重点:建立换能元材料参数基因库,借助机器学习算法等手段提高换能元发火结构优化设计的效率,针对宽带隙半导体材料等开展新换能体制的基础研究,探索含能金属有机骨架材料(Metal-Organic Frameworks, MOFs)、含能钙钛矿等新型含能薄膜材料在换能元上的集成制备。

关键词: 电火工品;换能元;发火结构优化;低能发火;输出增效

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2022216

0 引言

火工品是将控制信息(或能量)转换为发火能量,激发火工药剂发生化学反应,以特定结构实现燃烧能量或爆炸能量的序列传递,从而实现点火、起爆和做功的一次性使用的元器件、装置及系统的总称。火工品具有响应快、作用精确、功率密度大等特点,可实现点传火、起爆、驱动做功以及特种效应等功能,广泛应用于国防工业各领域。

火工品的发展大致经历了4个阶段,分别为第一代机械火工品、第二代电热火工品、第三代钝感火工品

和第四代MEMS火工品。国内目前广泛应用的火工品大多为电热火工品,采用电热线性换能机制,即通过电流激励金属桥丝发热促使药剂发火。其中,Ni-Cr等金属桥丝电阻具有正温度系数特性,在恒定的电源电压下,电阻值随温度的升高而增大^[1],因而流过桥丝的电流相应地降低,使得桥丝的电-热换能进程较为缓慢。

作为火工品的核心部件,换能元的性能直接决定着火工品作用效能,从而直接影响着整个系统的工作效能。整体而言,换能元技术发展主要围绕火工品的高可靠性,从激发能量形式、能量流介质以及换能发火机制等方面开展研究。降低发火能量,提高输出能力,实现换能效率的提升是火工品换能器件的重要发展方向,是提升火工品实用性能和综合效能的基础。

为了深化对电火工品换能元能量转换过程及其效率的研究,本文从电火工品换能元的低能发火以及输出增效两方面着手总结了国内外相关研究进展,梳理了桥区材料选择优化和结构设计改进等降低发火能量的技术手段,阐述了金属薄膜、异质反应薄膜以及纳米铝热薄膜等含能薄膜,在换能元集成设计上对于点火输出能力的提升效果,以期明晰电火工品换能元的能

收稿日期:2022-08-29;修回日期:2022-10-08

网络出版日期:2022-12-07

基金项目:国家自然科学基金资助(51576101);中国博士后科学基金面上资助项目(2021M701712);江苏省博士后科研资助计划项目(2021K555C)

作者简介:顾伯南(1996-),男,在读博士生,主要从事半导体桥点火器件研究。e-mail:bernankegu@njust.edu.cn

通信联系人:张文超(1977-),男,教授,主要从事半导体桥点火器件与纳米含能材料研究。e-mail:zhangwenchao@njust.edu.cn

任炜(1982-),男,高级工程师,主要从事MEMS火工技术研究。e-mail:rw0192@163.com

引用本文:顾伯南,徐建勇,石伟,等.电火工品换能元增效技术研究进展[J].含能材料,2023,31(3):251-265.

GU Bo-nan, XU Jian-yong, SHI Wei, et al. Research Progress on Efficiency Improvement of Electrical Initiator Transducers[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2023, 31(3):251-265.

量转换机制,为高效能电火工品换能元的设计应用提供参考。

1 电火工品换能元的低能发火研究

20世纪90年代以来,美国TRW公司^[2]、法国国家科学研究中心^[3-4]、新加坡国立大学^[5],以及国内的清华大学^[6]、国防科技大学^[7]、陕西应用物理化学研究所^[8-9]等研究单位,针对电火工品换能元的低能发火开展了大量研究,主要涉及基底与电阻材料优选、换能元发火结构优化设计等方面。

1.1 换能元基底与电阻材料优选

基底材料作为整个换能元的载体,具有支撑结构、控制外界能量输入传递等功能。基底材料的导热性、电学性能等对于外界激励传入换能元的能流密度有重要影响,常见的基底材料主要参数如表1所示。对于电火工品换能元而言,绝热性能好的基底有利于控制热量聚集,实现较低输入能量下的发火;导热性能好的基底因热量易于耗散,有利于提高安全电流值,具有较好的点火安全性。

Duguet J R等^[10]发明了一种薄膜桥式电火工品,探究了导热的氧化铝和绝热的环氧树脂两种基底对于换能元点火性能的影响。该薄膜桥的点火实验结果如表2所示,可知采用不同基底的2种换能元在1200 mA电流作用下均可实现斯蒂芬酸铅药剂的可靠发火。相比选用环氧树脂基底的换能元,选用氧化铝基底的换

表1 常见基底材料主要参数^[4, 8, 10]

Table 1 Basic parameters for conventional substrates^[4, 8, 10]

substrate	thermal conductivity / $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	resistance / $\Omega \cdot m$
alumina	31.00	$>10^{12}$
epoxy resin	0.20	10^9
silicon	141.20	10^2-10^3
pyrex7740 glass	1.18	$>10^4$
SU-8/PET	0.80	$>10^{12}$

表2 薄膜桥式电火工品发火试验结果^[10]

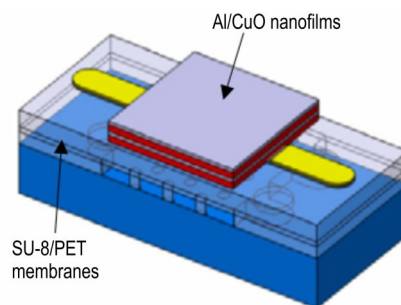
Table 2 Firing test results of thin-film bridge-type electrical initiators^[10]

sample	substrate	no firing current / mA	99.9% firing current / mA	firing energy / mJ	ignition composition
1	alumina	500	1200	3.5	lead styphnate
2	epoxy resin	250	1200	5.0	lead styphnate

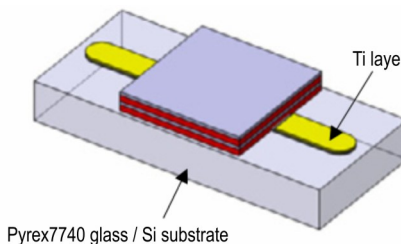
能元能够实现更低的发火能量(3.5 mJ),同时具备更高的安全电流(500 mA)。

Liu W等^[8]采用导热的硅(Si)基底和绝热的Pyrex7740玻璃基底,分别制备了低激励能量的Ni-Cr薄膜换能元用于斯蒂芬酸铅药剂的点火。通过对其进行33 μF 电容下的电发火感度测试可知,采用硅基底的Ni-Cr换能元的电发火感度为11 V,而采用Pyrex7740玻璃基底的Ni-Cr换能元的电发火感度仅为5.28 V。这一结果表明,基底材料的导热性越差,越有利于换能元上热量的快速积累,更容易在局部区域产生热点,致使换能元在更低的电压下发火。

Taton G等^[4]进一步研究了绝热基底材料对于换能元发火能量的影响,分别在SU-8/PET薄膜基底(SU-8-3050/polyethylene glycol terephthalate,负性光刻胶/聚对苯二甲酸乙二醇酯)、Pyrex7740玻璃基底、Si基底上制备了薄膜换能元用于Al/CuO纳米铝热剂的点火(图1)。点火实验结果显示,不同基底换能元全发火电流从小到大排列为:SU-8/PET基底换能元(250 mA) < Pyrex7740玻璃基底换能元(500 mA) < Si基底换能元(大于4 A)。分析可知,由于SU-8/PET薄膜材料的热导率最低(仅为 $0.8 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$),作用在其上的电能极不容易发生热损失耗散,具有较高的能量利用效率,因而SU-8/PET基底换能元所需全发



a. Ti-Al/CuO transducer based on SU-8/PET membranes



b. Ti-Al/CuO transducer based on Pyrex7740 glass / Si substrate

图1 Ti-Al/CuO换能元结构示意图^[4]

Fig.1 Schematic diagrams of Ti-Al/CuO transducers^[4]

火电流最小。绝热基底材料的选用,对于控制电能传递、提升电热转换效能具有显著作用,有利于实现换能元在低能量激励下的可靠发火。

薄膜电阻材料作为换能元中实现能量转换的关键部件,在微纳尺度上的电阻率明显异于常规尺寸材料,因而其电学性能直接影响着换能元发火所需能量大小。目前换能元薄膜电阻材料主要包括多晶硅、金属铂(Pt)、金属铬(Cr)、金属钛(Ti)以及新型的氮化钽(TaN)等。

多晶硅等半导体材料电阻具有负温度系数特性,在加热过程中易形成温度升高—电阻下降—热功率增大的正反馈效应。David H L等^[2]采用多晶硅作为蛇形点火桥膜(图2a)的电阻材料,多晶硅层厚度为

0.5 μm ,在100 V电压激励下能够实现斯蒂芬酸铅药剂的可靠点火。类似地,Larangot B等^[3]基于低气压化学气相沉积制备了多晶硅点火桥膜(图2b),沉积的多晶硅电阻层厚度同样为0.5 μm ,仅需40 V电压激励即可实现锆掺杂复合推进剂的可靠点火。

考虑到Pt、Cr、Ti等金属的电阻率较低(均为 $10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$ 量级),张高飞等^[6]设计了金属Pt膜蛇形点火桥(图2c)用于点燃AP/HTPB固体复合推进剂,其平均点火电压为38.73 V。徐超等^[7]设计了具有高可靠性的并联金属Cr电阻图形(图2d),通过湿法刻蚀工艺制备了Cr薄膜蛇形点火桥,在20.3 V电压激励下实现黑索金(RDX)药剂的点火。Zhang K L等^[5]采用金属Ti作为薄膜电阻材料,将其设计成蛇形桥(图2e)用于黑火药/AP/Al/Fe₂O₃复合推进剂的微推冲点火,其点火电压仅为8 V。上述蛇形点火桥的具体桥区参数以及点火性能如表3所示。

氮化钽(TaN)作为新型电阻材料,具有优异的电学性能、稳定的热学性能以及良好的抗腐蚀氧化性能。类似于半导体材料,TaN的电阻温度系数也为负值,电阻值随着温度升高而降低。任小明等^[9]设计制作了图3所示的Ta₂N₅薄膜换能元并对其进行电发火感度测试,结果表明该换能元的平均发火电压最低为4.4 V,此时仍然能够实现对斯蒂芬酸铅药剂的可靠点火。

综合来看,选用Pyrex7740玻璃、SU-8/PET薄膜等绝热性能好的材料,更有利于实现换能元在低能量刺激下的可靠发火。现有研究对于换能元基底材料的选择,主要停留在促进热量聚集、实现换能元低能发火的单一层面,缺乏对换能元热聚集和热散失之间热平衡关系的深层次考量。未来应进一步结合实际火工品应用背景,综合考虑热量聚集对降低发火能量的影响以及热量散失对提升点火安全性的影响,明确换能元基底材料的热平衡机制。

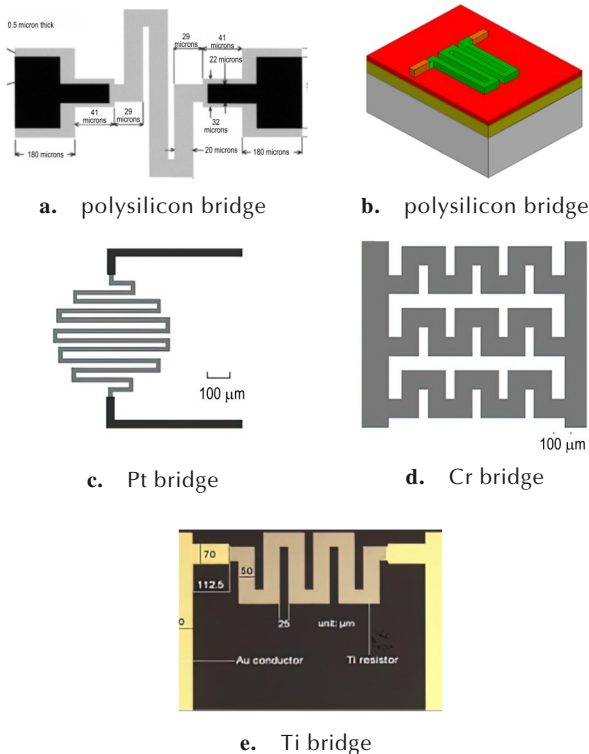


图2 不同电阻材料蛇形点火桥结构示意图^[2-3, 5-7]

Fig.2 Schematic diagrams of snake-shaped ignition bridges fabricated by different resistance materials^[2-3, 5-7]

表3 不同电阻材料蛇形点火桥的桥区参数及点火性能^[2-3, 5-7]

Table 3 Parameters for bridge area and firing capability of snake-shaped ignition bridges fabricated by different materials^[2-3, 5-7]

resistance material	resistivity / $\Omega \cdot \text{m}$	thickness / μm	width / μm	length / μm	firing voltage / V	ignition composition
polysilicon ^[2-3]	10^2-10^3	0.500	20.0	400	100.00	lead styphnate
			70.0	3000	40.00	Zr doped propellant
Pt ^[6]	1.06×10^{-7}	-	30.0	5000	38.73	AP/HTPB
Cr ^[7]	2.22×10^{-7}	2.500	101.6	1930	20.30	RDX
Ti ^[5]	4.20×10^{-7}	0.206	50.0	1730	8.00	gunpowder/AP/Al/Fe ₂ O ₃

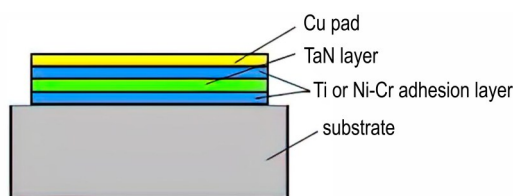


图3 TaN薄膜电阻点火桥的结构示意图^[9]

Fig.3 Schematic diagram of the structure of TaN thin-film ignition bridge^[9]

Pt、Cr、Ti等金属材料的电阻率较低(均为 $10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$ 量级),多晶硅、TaN等材料具有负电阻温度系数,上述电阻材料在电火工品换能过程中均可实现较低的电阻值。现有研究中对于换能元电阻材料的选择,主要停留在对其电学性能的考量,未来应加强换能元电阻材料与发火结构之间匹配关系的研究,进一步结合发火结构的优化设计,推进换能元低能发火技术的发展。

1.2 换能元发火结构优化设计

在对换能元基底以及电阻材料进行研究的基础上,国内外研究者积极开展了换能元发火结构的优化设计。王广海等^[11]利用磁控溅射技术制备一种中间有对称“V”字形缺口的Ni-Cr金属薄膜桥,并研究了其

点火性能。结果表明,该金属薄膜桥在中心最窄处升温最快,同时因为“V”字形缺口的存在,容易形成热量聚集区,保证了该金属薄膜桥具有良好的点火性能。当其表面涂覆有15~20 mg斯蒂芬酸铅点火药时,该金属薄膜桥在两端加载电压为34.5 V左右开始发火。此外,美国陆军装备研究发展中心(TACOM-ARDEC)^[12]先后公布了多种微结构换能元结构参数以及发火条件,换能元桥区设计从蛇形发展为“V”字形和菱形,换能元的发火电压也从蛇形桥最高的10 V降低至“V”字形桥和菱形桥的1.23 V。换能元桥区的蛇形设计增大了薄膜电阻材料与药剂之间的接触面积,有利于提高薄膜电阻所产生焦耳热的利用效率,但是蛇形桥较长的桥区尺寸使其易发生结构断裂,对于换能元作用的可靠性会造成不利影响。而“V”字形桥和菱形桥的设计,基于并联结构降低发火电阻,在保证发火可靠性的同时促进换能元在低能量激励下可靠发火。

为了深入研究桥形结构对换能元发火能量的影响,任炜等^[13]采用磁控溅射技术在Pyrex7740玻璃基底上制得了方形、尖角形、梯形、双曲线形以及菱形等形状的Ni-Cr薄膜换能元,其桥区结构如图4a所示。

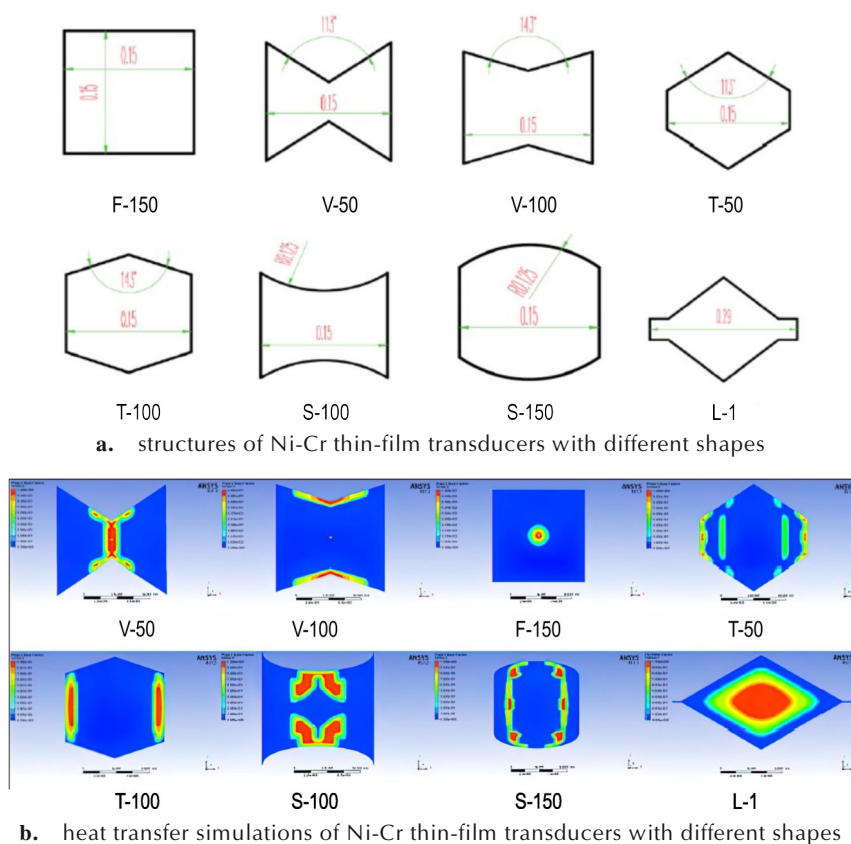


图4 不同形状的Ni-Cr薄膜换能元结构示意图及其桥区传热模拟仿真结果^[13]

Fig.4 Schematic diagrams of structures of Ni-Cr thin-film transducers with different shapes and their heat transfer simulations^[13]

同时,开展不同形状换能元在通电条件下的空气-金属(Ni-Cr薄膜)界面传热模拟,分析不同形状桥区因受热集中而易熔断发火的位置分布,其仿真结果如图4b所示。在100 μF 电容放电条件下,上述8种不同形状Ni-Cr薄膜换能元的发火参数如表4所示。其中编号

表4 不同形状的Ni-Cr薄膜换能元发火参数(100 μF 电容放电)^[13]

Table 4 Firing parameters for Ni-Cr thin-film transducers with different shapes (100 μF capacitor discharge)^[13]

sample	V-50	V-100	F-150	T-50	T-100	S-100	S-150	L-1
resistance / Ω	6.57	5.57	5.23	8.65	6.58	9.17	8.14	8.66
firing voltage / V	3.5	4.5	5.5	5.0	5.0	5.0	6.0	4.5
firing energy / mJ	0.286	0.367	0.601	0.555	0.353	0.548	0.779	0.334
conversion efficiency / %	46.6	36.3	39.7	44.4	28.2	43.9	43.3	33.0

除了上述换能元桥形优化设计,国内研究学者还针对换能元桥区尺寸匹配开展了大量研究。任小明等^[14]利用磁控溅射技术,在绝热性能较好的Pyrex7740玻璃基底上得到了Ni-Cr薄膜换能元。通过对其桥区宽度、桥膜厚度等尺寸参数的研究可知,该薄膜换能元的最低发火电压随着桥区宽度的减小、桥膜厚度的增加而降低。在选定的桥区宽度(0.1~0.25 mm)和桥膜厚度(0.3~0.6 μm)范围内,该薄膜换能元的桥区宽度最优为0.1 mm,桥膜厚度最优为0.6 μm ,此时最低全发火电压为6.25 V/47 μF 。

在图5所示桥区结构的基础上,解瑞珍等^[15]进一步研究了桥区长度(0.1~0.3 mm)、桥区宽度(0.05~0.25 mm)以及桥膜厚度(0.3~1.2 μm)等尺寸参数对换能元发火电压的影响规律。随着桥区长度的减小、桥区宽度(小于0.1 mm)和桥膜厚度(小于0.9 μm)的增加,换能元最低发火电压降低;但当桥区宽度大于0.1 mm、桥膜厚度大于0.9 μm 时,换能元最低发火电压又有增大的趋势。由此可知,该换能元的桥区尺寸设定为桥区长度、宽度均为0.1 mm,桥膜厚度为0.9 μm 时,其所需发火能量最低,此时最低全发火电压为4.09 V/47 μF 。

基于换能元桥形优化和桥区尺寸匹配的协同优化理念,张文超课题组^[16]开展了半导体桥换能元低能发

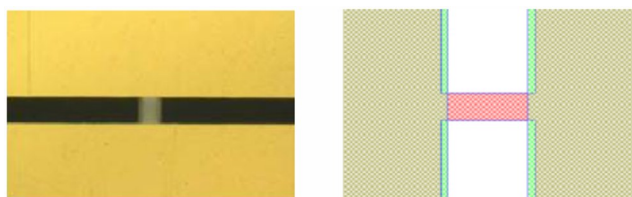


图5 Ni-Cr薄膜换能元桥区照片及桥区形状示意图^[15]

Fig.5 Picture and shape diagram of Ni-Cr thin-film transducer^[15]

V-50的尖角形Ni-Cr桥的发火电压最低仅为3.5 V,发火能量也最低(0.286 mJ),这是因为编号V-50的尖角形桥区的中心尺寸最小,电流密度最大,所产生和积聚的热量也最多,因而在外界电能激励下最容易发火。

火的相关研究。针对适合电容放电的半导体桥换能元,设计了如图6所示的矩形桥区,通过改变桥区参数制备了4种半导体桥换能元,其具体桥区参数及全发火电压值如表5所示。分析可知,其全发火电压受到多晶硅掺杂浓度、桥区长宽比等多重因素的影响。其中低掺杂浓度、长宽比为1:7.5的2#换能元的全发火电压最低为3.163 V/100 μF 。此外,针对适合恒流激励的半导体桥换能元,设计了如图7所示的5种半导体桥换能元,具体桥区参数及全发火电流值如表6所示。分析可知,其全发火电流受到桥区形状、长宽比等

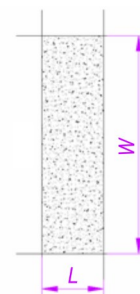


图6 适合电容放电的半导体桥换能元结构示意图^[16]

Fig.6 Schematic diagram of semiconductor bridge transducer applied by capacitor discharge^[16]

表5 适合电容放电的半导体桥换能元参数及全发火电压(100 μF)^[16]

Table 5 Parameters and 99.9% firing voltages of semiconductor bridge transducers suitable for capacitor discharge (100 μF)^[16]

sample	length / width	resistance / Ω	99.9% firing voltage / V
1#	1:7.5	1.26	3.382
2#	1:7.5	2.77	3.163
3#	1:22.5	0.41	4.105
4#	1:3.76	0.87	5.177

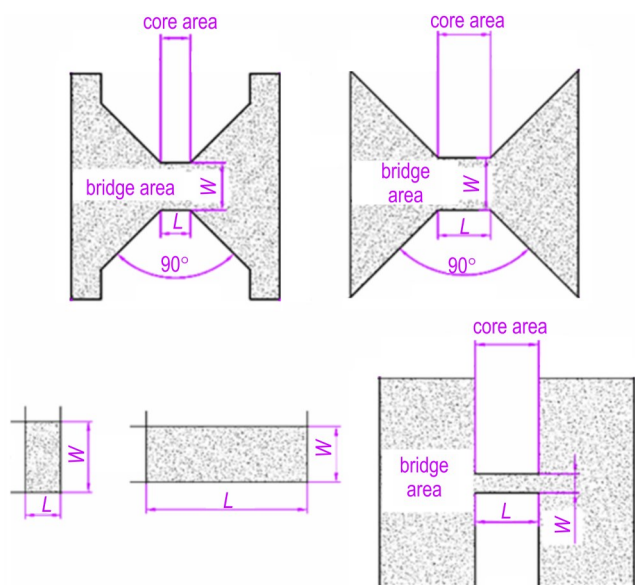


图7 适合恒流激励的半导体桥换能元结构示意图^[16]

Fig.7 Schematic diagrams of semiconductor bridge transducers suitable for constant-current excitation^[16]

表6 适合恒流激励的半导体桥换能元参数及全发火电流(5 ms)^[16]

Table 6 Parameters and 99.9% firing currents of semiconductor bridge transducers suitable for constant-current excitation (5 ms)^[16]

sample	length / width	resistance / Ω	99.9% firing current / A
5#	1:1.6	1.96	0.311
6#	1:1	2.75	0.315
7#	1:2	3.51	0.601
8#	1:0.35	11.84	0.261
9#	1:0.3	22.70	0.168

多重因素的影响。其中发火性能最优的是9#换能元,其全发火电流最低为0.168 A/5 ms。

综合来看,Ni-Cr薄膜换能元的发火结构优化设计从最初的桥形优化(“V”字形和菱形),到桥区长度、宽度以及桥膜厚度等桥区尺寸参数的匹配,结合桥区传热过程的物理仿真结果,为促进电热桥膜换能元发火能量的降低提供了技术指导和数据支撑。半导体桥换能元的协同优化设计区分电容放电和恒流激励两种点火方式的差异,涵盖桥形优化、多晶硅掺杂浓度等桥区材料特性与特征尺寸匹配在内,力图从桥区设计制备层面推进换能元低能点火技术的实现和发展。未来应进一步发挥传热模型分析等物理仿真手段在发火结构设计中的开创性作用,提升换能元桥区结构的协同优化设计效率,实现显著降低换能元发火能量的设计目标。

2 电火工品换能元的输出增效研究

目前,电火工品换能元正在向集成化、信息化的方向发展^[1],力求实现电能-热能、电能-动能等转换效率的提升,在此发展进程中较为突出的困难之一就是换能元结构与装药界面之间的作用可靠性问题。针对这一问题,国内外研究学者基于多种制备方法对换能元桥区进行了大量的增效优化设计,在桥区沉积金属薄膜、异质反应薄膜等实现换能元的自含能一体化增效设计,或者沉积纳米铝热薄膜等替代始发装药实现换能元的复合增效设计,最终实现电火工品换能元输出能力和换能效率的极大提升。

2.1 自含能一体化增效设计

2.1.1 金属薄膜增效设计

针对电火工品换能元结构与装药界面结合难题,已有研究学者直接在换能元桥区的电阻材料上沉积金属薄膜作为反应层,来构筑复合薄膜换能元,结合桥区电阻通电产生的焦耳热与金属薄膜反应放热,实现换能元点火输出能力的提升。

Benson D A等^[17]通过在半导体桥换能元的多晶硅层上方沉积一层金属钨(W)膜,利用其反应放热增强换能元的输出能力。由于钨的熔点(3695 K)高于多晶硅的沸点(2628 K),换能过程中多晶硅汽化产生的等离子体会被钨膜包覆,使得钨膜对于换能元点火输出能量的增益较为有限。Martinez T B等^[18]在金属钨膜复合换能元的基础上,将金属钨改为金属钛,制备了金属钛膜复合换能元。这一金属材料改进的原因是,换能过程中熔点仅为1933 K的钛层早于下方的多晶硅层熔化,随着多晶硅层汽化并爆发等离子体,液态钛与周围环境中的氧气或氮气充分反应并释放出大量反应热,有效提高换能元点火输出的能流密度。

张文超^[19]通过热力学方法计算得知铝、铬、镁等也适合作为金属薄膜材料与半导体桥换能元复合。通过测定金属薄膜复合换能元电爆后3 μs 内输入的能量,来表示点火可靠性的高低,结果显示在57 V电压激励下,电爆后3 μs 内输入金属薄膜复合换能元上的能量约为半导体桥换能元相同条件下的1.5倍。徐兴等^[20]将钛作为金属薄膜材料与半导体桥换能元复合,对其电爆过程进行研究分析可知,与半导体桥换能元相比,复合换能元在30 V以上电压激励情况下爆发时间增加有限,而爆发后3 μs 内复合换能元作用于等离子体上的能量显著增加。上述研究结果表明,金属薄膜复合换能元

对输入电能的利用率较高,具有较好的点火可靠性。

2.1.2 异质反应薄膜增效设计

研究学者^[21-23]在换能元上直接沉积Al/Ni、B/Ti等异质反应薄膜,借助其化学反应放热实现换能元的增效优化。对于Al/Ni这一合金化体系而言,其发生异质反应的理论放热量为 $1381 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。Qiu X等^[21]通过磁控溅射和湿法化学刻蚀技术,在 SiO_2 基底上集成

Al/Ni薄膜制得复合换能元(图8)。Al/Ni薄膜总厚度为 $10 \mu\text{m}$,其调制周期为 40 nm (Al/Ni, $24 \text{ nm}/16 \text{ nm}$)。通过对其进行直流点火实验可知,在 1.5 V 直流电压激励下该复合换能元可靠发火,表面Al/Ni薄膜发生自蔓延燃烧反应(反应温度达到 622 K)。结合图8c所示数值模拟结果可知,当Al/Ni薄膜厚度增至 $15 \mu\text{m}$ 时,反应温度可达 790 K 。

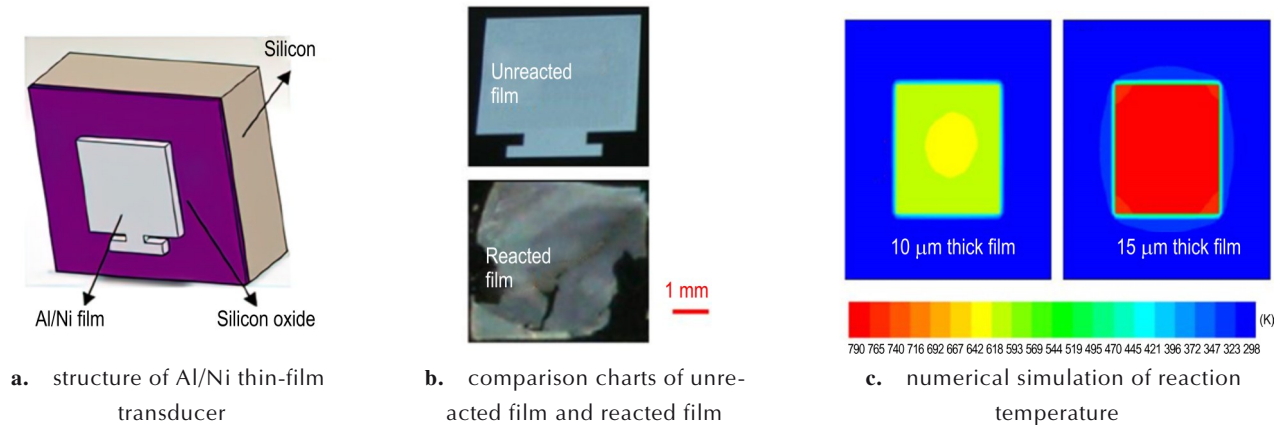


图8 Al/Ni薄膜复合换能元示意图^[21]

Fig.8 Schematic diagrams of Al/Ni thin-film composite transducer^[21]

相比于Al/Ni合金化反应而言,B/Ti之间的异质反应更加剧烈,其理论放热量高达 $5525 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[22]。王丽玲等^[22]采用磁控溅射的方法制备了B/Ti多层薄膜复合换能元(图9)。首先在玻璃电极塞上沉积Ti薄膜作为电阻材料(电阻在 $2\sim 3 \Omega$ 之间),随后沉积B薄膜作为绝缘层,最终通过交替沉积Ti和B薄膜实现多层薄膜复合换能元的制备。点火实验结果显示,在 5 A 恒流激励下,该复合换能元能够实现对BNCP药柱的 0.1 mm 间隙点火,在换能元与BNCP药柱之间用 0.02 mm 厚度的聚酯薄膜隔离时也能实现可靠点火,表明该B/Ti多层薄膜复合换能元具有较为优异的点火输出能力。

为了进一步提高B/Ti多层薄膜复合换能元的能量转换效率,蔡贤耀等^[23]将B/Ti多层薄膜沉积到TaN

桥膜上制得新型复合换能元(图10)。通过对样品进行电容放电点火实验($40 \text{ V}/47 \mu\text{F}$)可知,TaN桥膜的点火输入能量为 15 mJ 、爆炸温度为 $2500\sim 3500 \text{ K}$ 、火焰持续时间大于 0.15 ms 、火焰持续高度为 5 mm ;而集成了B/Ti多层薄膜的复合TaN换能元的点火输入能量为 6 mJ 、爆炸温度为 $4000\sim 8500 \text{ K}$ 、火焰持续时间大于 0.25 ms 、火焰持续高度为 10 mm 以上。分析认为,在TaN桥膜上集成B/Ti多层薄膜使得换能元对于外界电激励的点火阈值有所降低,同时B/Ti异质反应释放的热量增强了换能元点火进程的剧烈程度,为换能元输出能力提供了显著的增益。总的来说,B/Ti多层薄膜的集成从发火能量降低和输出能力增强两个方向协同提升了TaN复合换能元的换能效率,为电火工品换能元的增效提供了可行的解决思路。

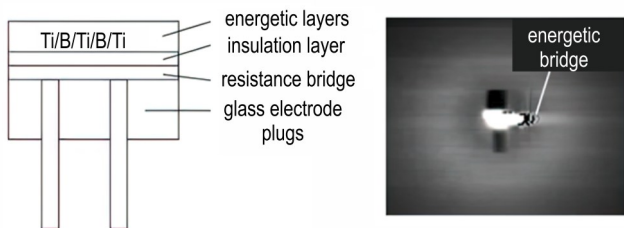


图9 多层B/Ti薄膜复合换能元结构示意图及点火过程照片^[22]

Fig.9 Schematic diagram and firing picture of multilayer B/Ti thin-film composite transducer^[22]

2.2 替代始发装药的复合增效设计

纳米铝热剂作为一种典型的亚稳态分子间复合物材料,通常是由金属燃料(Al)和金属氧化物在纳米尺度上复合形成,具有理论放热量高、能量释放速率快、临界反应传播尺寸小等优点。纳米铝热剂的燃料和氧化物之间单位质量的原子接触面积大,传质传热距离短,使其反应速率相比于微米级铝热剂得到了极大的提高。越来越多的国内外学者采用纳米铝热剂替代电

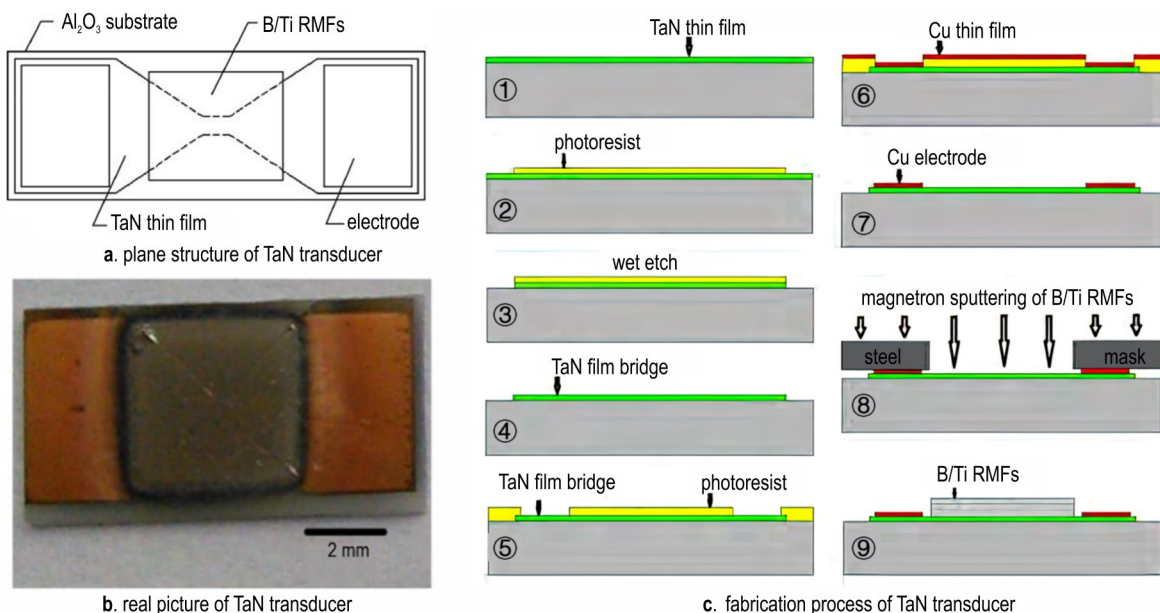


图 10 集成多层 B/Ti 薄膜的复合 TaN 换能元示意图^[23]

Fig.10 Schematic diagrams of TaN transducer integrated with multilayer B/Ti thin-films^[23]

火工品换能元的始发装药,基于金属-金属氧化物之间发生的铝热反应来提升换能元的点火输出能力,目前公开报道的纳米铝热薄膜增效设计主要包括 Al/Fe₂O₃ 复合薄膜^[24]、Al/CuO 复合薄膜^[25-29]、Al/Co₃O₄ 复合薄膜^[30]、Al/MoO₃ 复合薄膜^[31-35] 以及 Al/PTFE 复合薄膜^[36]等。上述铝热剂体系主要参数如表 7 所示。

Barbee T W 等^[24]将 Al/Fe₂O₃ 含能涂层集成在涂有 Al/Ni 多层膜的点火桥上,基于铝热反应放热进一步提升换能元的输出能流密度。点火实验结果表明,Al/Ni 多层膜合金化反应所释放能量可以点燃上层具有更高能量密度的 Al/Fe₂O₃ 铝热薄膜,整个复合换能元的点火输出能力能够实现氮化铅起爆药由爆燃向爆轰的能量转换,表明 Al/Fe₂O₃ 铝热薄膜的集成有效增强了换能元对于较钝感起爆药的点火起爆能力。

Al/CuO 纳米铝热体系因其较高的能量密度和较强的自持燃烧特性,在复合换能元领域获得了广泛的研究。Zhang K L 等^[25]基于热退火 Cu 膜制备出具有纳米

线结构的 CuO,并在表面热蒸镀一层 Al 形成了具有核壳结构的 Al/CuO 薄膜。对其进行 DSC 分析可知,该核壳结构的 Al/CuO 薄膜实际放热量高达 2950 J·g⁻¹,分析可知核壳结构的设计有利于纳米铝热体系中 Al、CuO 组分间的紧密接触,促进铝热反应进程的发展。将该薄膜与 Au/Pt/Cr 薄膜微加热器集成制得 Al/CuO 复合换能元(图 11),该复合换能元发火时,Al/CuO 发生刷

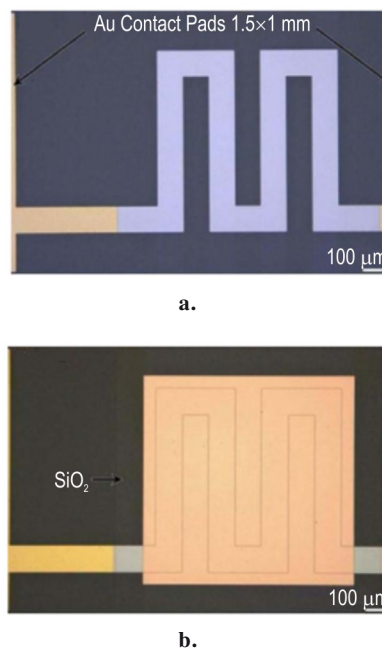


图 11 复合换能元中 Al/CuO 薄膜结构及特征尺寸示意图^[25]

Fig.11 Schematics diagrams of Al/CuO thin-film and its featured size in the composite transducer^[25]

表 7 常见铝热剂体系主要参数

Table 7 Basic parameters for conventional thermite systems

reactants	heat of reaction / J·g ⁻¹	density _(TMD) / g·cm ⁻³
Al/Fe ₂ O ₃	3957	4.175
Al/CuO	4077	5.109
Al/Co ₃ O ₄	4236	4.716
Al/MoO ₃	4705	3.808
Al/PTFE	8530	-

Note: density_(TMD) is theoretical maximum density.

烈的化学反应,反应温度最高可达 2273 K,接近 Al/CuO 纳米铝热体系的理论反应温度(2843 K)。此外,Al/CuO 复合换能元发火时产生了少量的火花和固体生成物飞溅,推测其具有一定的间隙点火能力。

为了深入研究 Al/CuO 薄膜集成对换能元输出能力的增益,Fu S 等^[26-27]通过在桥区沉积 Al/CuO 反应多层薄膜实现金属-夹层-金属(Metal-Interlayer-Metal, MIM)结构换能元的制备。该多层结构换能元对于输入电能的响应时间极短(发火时间小于 1 μs),其燃烧能够产生较大范围的明亮火焰(最大火焰面积超过 13.8 mm^2)。倪德彬等^[29]采用磁控溅射技术将 Al/CuO_x 薄膜与半导体桥集成制备含能点火桥。由图 12 所示实验结果可知,其全发火电压为 12.39 V,燃烧火焰长度超过 4 cm,燃烧时间持续约 8 ms,能够点燃间隙距离为 4 mm 处的钝感点火药 B/KNO₃(密度为 2 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)。这表明 Al/CuO_x 复合薄膜的集成显著提升了半导体桥换能元对于钝感火工药剂的间隙点火能力,极大地促进了半导体桥换能元的输出增效。

在 Al/Co₃O₄ 复合薄膜的研究中,张文超课题组^[30]创造性地将逆胶晶模板法与磁控溅射工艺结合应用于 Al/Co₃O₄ 薄膜在多晶硅半导体桥上的集成,其制备流程如图 13 所示。具体过程是基于聚苯乙烯(PS)胶晶模板在基底上垂直沉积制备出三维有序多孔结构的 Co₃O₄ 薄膜,然后通过磁控溅射的方法在 Co₃O₄ 多孔骨架上镀 Al,制得三维大孔有序结构的 Al/Co₃O₄ 纳米铝热体系。DSC 测试结果显示,该多孔结构 Al/Co₃O₄ 纳米铝热体系的总放热量约为 2839 $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$,分析可知基于逆胶晶模板法实现的多孔结构设计有利于增进铝热体

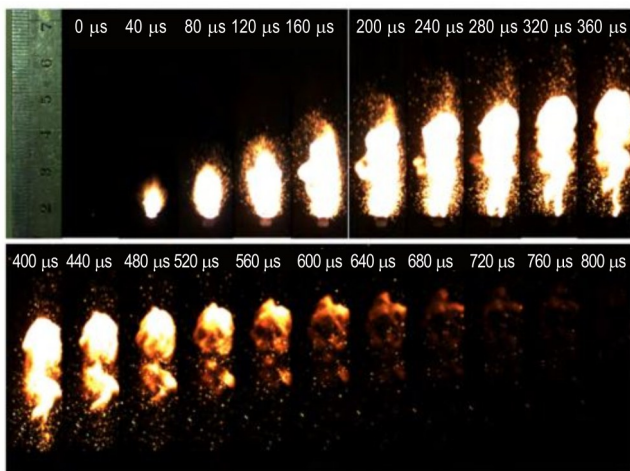


图 12 Al/CuO_x 复合含能半导体桥燃烧过程高速摄影图^[29]
Fig.12 High-speed pictures of the combustion process of Al/CuO_x composite energetic semiconductor bridge^[29]

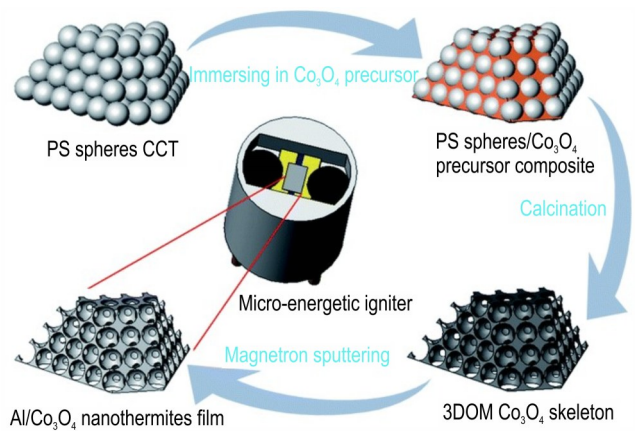


图 13 Al/Co₃O₄ 含能半导体桥的制备流程^[30]
Fig.13 Schematic diagram of the fabrication process of Al/Co₃O₄ energetic semiconductor bridge^[30]

系中燃料和氧化剂之间的接触程度,缩短传质传热距离,极大地提升了铝热反应进行的完全程度。点火实验结果显示,制得的 Al/Co₃O₄ 含能半导体桥的火焰高度和持续时间明显高于多晶硅半导体桥,能够可靠点燃 3.7 mm 间隙距离的 Zr/Pb₃O₄ 点火药。

Al/MoO₃ 铝热体系因其极高的理论放热量(4705 $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$),被认为是集成制备复合含能换能元的理想反应薄膜之一。朱朋等^[31]利用磁控溅射技术在半导体桥芯片上沉积 Al/MoO₃ 纳米铝热薄膜,其调制周期为 75 nm (Al/MoO₃, 30 nm/45 nm)。在相同激发条件下,Al/MoO₃ 纳米铝热薄膜发生氧化还原反应放热,致使相应的含能半导体桥输出能量效率显著高于普通半导体桥。Al/MoO₃ 含能半导体桥发火前后形貌如图 14 所示,可以看出发火后整个桥区已基本被烧,换能元上集成的 Al/MoO₃ 铝热薄膜基本反应完全。Al/MoO₃ 含能半导体桥在最低发火电压 20 V 条件下,能够实现 1 mm 间隙下自支撑 Al/Ni 纳米薄膜发火,具有较强的间隙点火能力。

已报道文献中对于 Al/MoO₃ 铝热体系的研究集中在反应薄膜调制周期等参数对薄膜热反应性能、燃

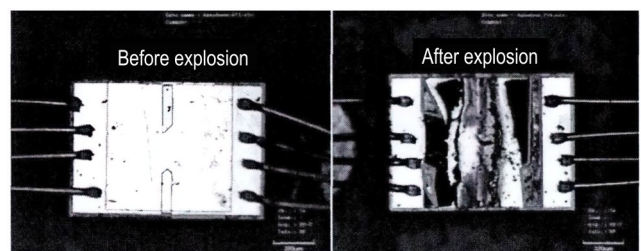


图 14 Al/MoO₃ 含能半导体桥发火前后形貌变化^[31]
Fig.14 Schematic diagrams of morphological changes before and after Al/MoO₃ energetic semiconductor bridge firing^[31]

烧点火性能的影响^[32-34]。倪德彬等^[35]采用磁控溅射技术制备了厚度为3 μm,调制周期为50、150、300 nm的Al/MoO₃纳米铝热薄膜(图15),并集成到半导体桥换能元上形成含能点火器件。DSC测试结果表明,三种调制周期中150 nm的Al/MoO₃纳米铝热薄膜反应放热量最高(1780 J·g⁻¹)。点火实验结果显示,三种调制周期(50、150、300 nm)Al/MoO₃含能半导体桥的50%发火电流分别为1.44、1.74、1.87 A,表明调制周期为50 nm的Al/MoO₃含能半导体桥更容易实现低能发火。此外,Al/MoO₃含能半导体桥能够点燃钝感的B/KNO₃点火药,表明集成Al/MoO₃纳米铝热薄膜显著增强了半导体桥换能元对于钝感火工药剂的点火能力和点火可靠性。

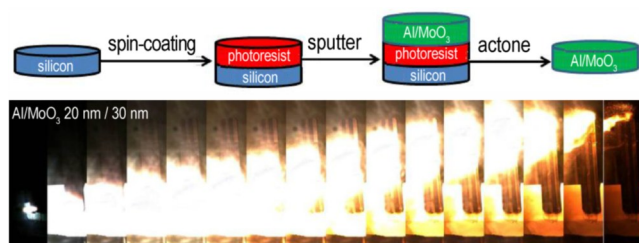


图15 Al/MoO₃纳米铝热薄膜制备流程及点火过程高速摄影图^[35]

Fig.15 Schematic diagrams of the fabrication process of Al/MoO₃ nanofilm and its firing pictures (high-speed)^[35]

纳米铝粉作为制备纳米铝热薄膜的主要原料之一,其颗粒表面易被氧化形成一层致密的Al₂O₃钝化层,这一钝化层的存在明显降低了活性铝的含量以及纳米铝粉的能量密度。PTFE等含氟聚合物能够和纳米铝粉表面的Al₂O₃钝化层发生固-固相预点火反应,促进钝化壳层的裂解和活性铝核的裸露,进而推动铝热反应的进程^[36]。

Wang J等^[36]利用磁控溅射技术沉积制备多层Al/PTFE薄膜,实验测得其起始反应温度仅为358 ℃,反应总放热量高达3224 J·g⁻¹。该多层Al/PTFE薄膜在微尺寸(厚度为1.2 μm,宽度为5 μm)条件下,能够实现自持燃烧。分析可知,PTFE与Al₂O₃钝化层的固-固相预点火反应放热降低了铝热反应的起始反应温度,同时,预点火反应生成的氟化物碎片继续与活性铝核剧烈反应,提高了总反应放热的能流密度。将多层Al/PTFE薄膜与Au/Pt/Cr点火换能元集成制备复合含能点火桥(图16),能够实现较强烈的反应过程和更持久的火焰持续时间。该复合含能点火桥发火时产生了大量的火花和固体颗粒飞溅,推测其具有较强的间

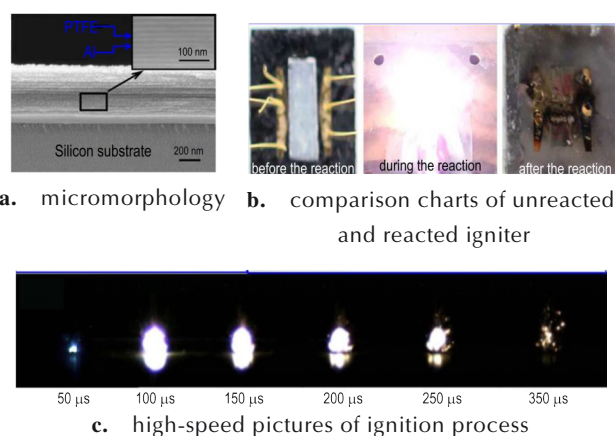


图16 Al/PTFE含能点火桥示意图^[36]

Fig.16 Schematic diagrams of Al/PTFE energetic igniter^[36]

隙点火能力。

综合来看,金属薄膜(钨膜、钛膜等)、异质反应薄膜(Al/Ni薄膜、B/Ti薄膜等)以及纳米铝热薄膜(Al/Fe₂O₃薄膜、Al/CuO薄膜、Al/Co₃O₄薄膜、Al/MoO₃薄膜以及Al/PTFE薄膜等)等含能薄膜在换能元上的集成制备,能够结合桥区电阻释放的热能与含能薄膜反应的化学能,显著提高换能元的能量利用和转换效率。未来应进一步探索含能MOFs、含能钙钛矿等新型含能薄膜材料在换能元桥区的集成制备,使得换能元点火输出能力实现本质的飞跃,进一步实现换能元的输出增效。

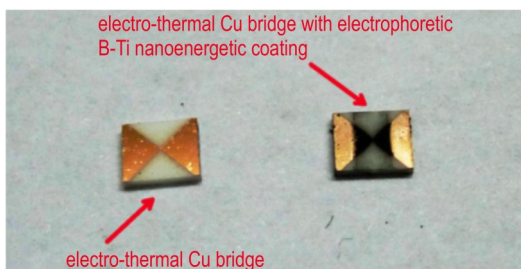
2.3 换能元复合增效设计新方法

火工品换能元增效设计的技术手段以磁控溅射技术等物理气相沉积法为主,其镀膜致密性和均匀性好,燃料薄膜与氧化剂薄膜之间易于实现紧密接触。其缺点在于溅射镀膜工艺复杂、费时费力、依赖于大型镀膜设备,目前只能制备有限种类的含能薄膜,在非金属氧化物基纳米铝热薄膜等新型含能薄膜的制备方面受到限制。与物理气相沉积法相比,电泳沉积法避免了溅射镀膜所需真空沉积条件的约束,工艺过程简单,降低了热处理温度,目前在微机电系统(Micro-Electro-Mechanical System, MEMS)领域有诸多应用。此外,油墨直写等含能材料3D增材打印技术具有成本低廉、工艺简单、高效可控等特点,在含能薄膜的打印成型、性能调控等方面展现出了突出优势。因此,研究人员尝试利用电泳沉积、油墨直写等新型物理方法更方便快捷地制备复合换能元,从而实现换能元的输出增效。

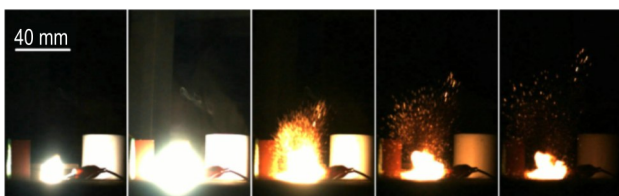
电泳沉积是将含能复合材料沉积在导电介质上的制备技术,其主要技术思路是在电场作用下,将分散在

溶剂中的带电粒子选择性地沉积在导电电极上,从而实现复合薄膜的制备。B/Ti^[37]、Al/Ni^[38]、KNO₃@CNTs^[39]等异质反应薄膜以及 Al/CuO^[40-41]、Al/Co₃O₄^[42]、Al/MoO₃^[43]、Al/Bi₂O₃^[44-45]、Al/Cr₂O₃^[46]等纳米铝热薄膜均可基于此方法实现在换能元上的集成制备。Zhang D X 等^[37]在 Cu 膜桥上电泳沉积了一层 B/Ti 含能膜(图 17)制得复合换能元。DSC 分析结果显示,相比于简单物理混合 B/Ti 含能材料的放热量(2012 J·g⁻¹),电泳沉积制备的 B/Ti 含能膜放热量获得了显著的提升(高达 3329 J·g⁻¹)。分析认为,电泳沉积制备的含能膜中 B 粒子和 Ti 粒子接触更加紧密,异质化反应所需传质传热距离短,反应进程和速率明显增强,发火后燃烧产生了更加猛烈的火焰。Guo R 等^[39]将装载有结晶 KNO₃ 的碳纳米管(CNTs)电泳沉积到 Cu 膜桥上,利用 KNO₃@CNTs 纳米含能材料的剧烈化学反应放热提升 Cu 膜桥换能元的点火输出能力。由测试结果可知,在桥区电泳沉积 KNO₃@CNTs 的 Cu 膜桥复合换能元电爆峰值温度高达 6800 K,显著高于 Cu 膜桥自身电爆的峰值温度(5900 K)。分析认为,KNO₃@CNTs 纳米含能材料的反应放热对于 Cu 膜桥的电爆过程有明显的促进作用。

氧化石墨烯(Graphene Oxide, GO)具有较大的比表面积,其碳纳米片上的含氧官能团可以用作纳米活性颗粒的成核和静电吸附中心,因而 GO 材料能够



a. Cu-film bridge and energetic Cu-film bridge after electrophoretic deposition



b. high-speed pictures of energetic Cu-film bridge firing

图 17 Cu 膜桥、经电泳沉积 B/Ti 膜后的含能 Cu 膜桥示意图^[37]
Fig. 17 Schematic diagrams of Cu-film bridge and energetic Cu-film bridge after electrophoretic deposition of B/Ti film^[37]

通过吸纳纳米活性颗粒来构筑高性能纳米复合材料。在电泳沉积制备复合换能元的研究中,GO 材料常被用来与纳米铝热体系(Al/CuO、Al/Bi₂O₃等)复合制备含能薄膜,纳米铝热体系中燃料和氧化剂在 GO 材料内部的有序多孔结构中充分反应,反应能流密度和速率得到显著提高。

李家宽^[41]利用电泳沉积将 GO 材料以及 Al、CuO 纳米粒子集成到 Cu 膜桥上制得 Al-CuO/GO 含能点火桥。具体流程是设定 GO 水分散液浓度为 0.5 mg·mL⁻¹,沉积电压为 5 V,沉积时间为 5 min,首先在 Cu 膜基底上电泳沉积制备 GO 薄膜,之后基于自组合法将 Al 和 CuO 纳米粒子负载到 GO 薄膜基底上制得均一性较好的 Al-CuO/GO 复合薄膜。负载 30 层 Al-CuO/GO 复合薄膜的含能点火桥在 30 V 电压激励下能够可靠发火,火焰持续时间约为 4.5 ms。分析认为,增加自组合法薄膜的层数可以提高 Al 和 CuO 纳米粒子的负载量,同时由于两者的分散性较好,能够有效提高 Al 和 CuO 纳米粒子之间的接触面积,促进铝热反应进程。

Ma X X 等^[45]则选用 Al/Bi₂O₃ 纳米铝热体系与 GO 材料集成到 Cu 膜桥上构筑 Al-Bi₂O₃/GO 复合换能元,并研究了不同 GO 含量对于复合换能元放热性能以及燃烧性能的影响。随着 GO 含量的增加,Al-Bi₂O₃/GO 复合薄膜的反应放热明显增强,而当 GO 含量高于 3.5% 时,集成 Al-Bi₂O₃/GO 复合薄膜的换能元未能成功发火。DSC 分析结果可知,GO 含量为 3.5% 时,Al-Bi₂O₃/GO 复合薄膜放热量为 2126 J·g⁻¹。通过对样品进行电容放电点火实验(55 V/47 μF)可知,GO 含量为 3.5% 时,Al-Bi₂O₃/GO 复合换能元的点火燃烧过程最为剧烈(图 18),火焰高度最高可达 60 mm。分析认为,添加一定含量的 GO 材料有助于提升 Al-Bi₂O₃/GO 复合薄膜的输出能量,但 GO 材料在高温下易转变为还原氧化石墨烯材料(Reduced Graphene Oxide, RGO),该物质具有较高的热稳定性,不易被点燃,因而控制 GO 含量为 3.5%,能够在保证 Al-Bi₂O₃/GO 复合换能元可靠发火的前提下,实现输出能流效率的最大化。

作为时下热门的含能材料 3D 增材打印技术,油墨直写在制备复合结构换能元领域拥有广阔的应用前景。Strohm G S 等^[47]将硝化纤维(NC)、缩水甘油叠氮聚合物(GAP)以及氟聚物 FC-2175 等三种不同粘结剂分别与 Al/Bi₂O₃ 纳米铝热剂组合形成含能油墨,并打印集成到半导体桥上制得复合换能元。研究结果表明,添加了不同粘结剂的三种 Al/Bi₂O₃ 纳米铝热含能

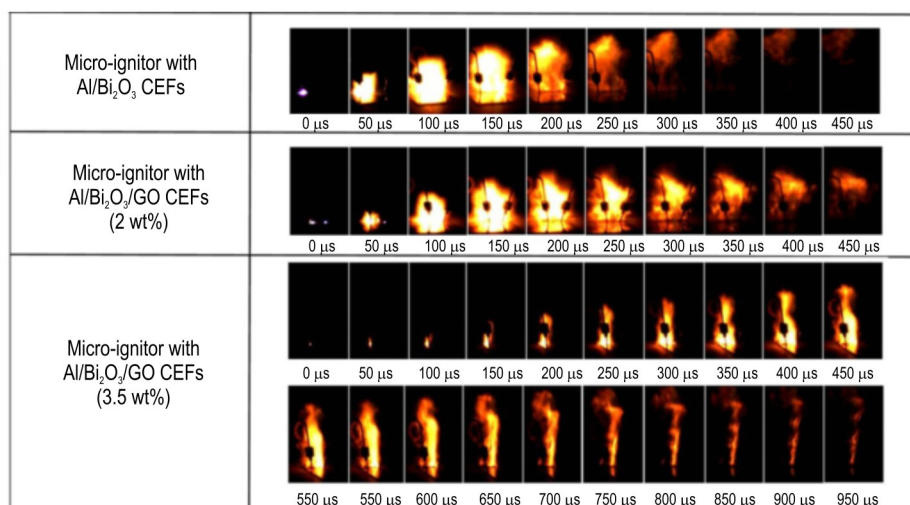


图 18 集成 Al-Bi₂O₃/GO 复合薄膜的换能元点火过程高速照片^[45]

Fig.18 High-speed pictures of transducers integrated with Al-Bi₂O₃/GO composite films^[45]

油墨均在一定程度上降低了复合换能元的点火阈值。Nellums R R 等^[48]则在纳米铝热含能油墨中分别添加了磷酸二氢铵(ADP)、棕榈酸涂层铝(L-ALEX)、含氟聚合物(FC-2175)以及氢化钛高氯酸钾(THPP)等组分,并基于油墨直写技术集成到半导体桥上制得复合换能元。研究表明,添加了 3% ADP 的复合换能元发火能量最低(约为 195.0 mJ)。上述工作主要针对不同粘结剂组分及含量对复合换能元发火能量的影响,虽然未涉及复合换能元的点火输出能力,但是为研究含能油墨对复合结构换能元能量释放的影响规律提供了思路。

张文超课题组^[49]以羟丙基甲基纤维素(HPMC)为粘结剂,制备了与半导体桥输出能量相匹配的 Al/Pb₃O₄ 含能油墨,并利用油墨直写技术将其与半导体桥集成制得含能半导体桥。由 DSC 结果可知,固含量为 95% 的 Al/Pb₃O₄ 含能油墨放热量最高(1960 J·g⁻¹)。分别在 5 V/100 μF 电容放电激励和 0.5 A/5 ms 恒流激励条件下对含能半导体桥进行点火实验,结果显示表面打印 Al/Pb₃O₄ 含能油墨的含能半导体桥均能可靠发火,说明 Al/Pb₃O₄ 含能油墨的发火条件与半导体桥换能元的输出能量能够很好地匹配,满足小能量激发下可靠发火的要求。点火过程高速摄影图(图 19)显示,含能半导体桥点火的剧烈程度随着 Al/Pb₃O₄ 含能油墨打印的层数增加而显著增强。由实验结果可知,未打印 Al/Pb₃O₄ 含能油墨的半导体桥不能实现对 B/KNO₃ 药柱的间隙点火,打印 5 层 Al/Pb₃O₄ 含能油墨的含能半导体桥能够实现最长 6.7 mm 间隙距离下的 B/KNO₃ 药柱的可靠发火,这表明 Al/Pb₃O₄ 含能油墨的直写集

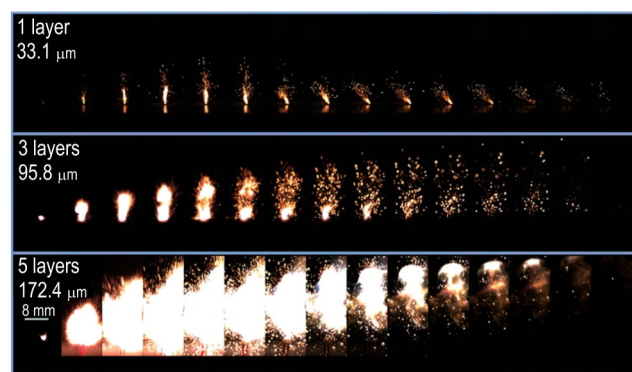


图 19 不同 Al/Pb₃O₄ 含能油墨打印厚度下复合半导体桥换能元发火时高速摄影图像^[49]

Fig. 19 High-speed pictures of composite semiconductor bridge transducers firing with different printed thicknesses of Al/Pb₃O₄ energetic inks^[49]

成显著增强了半导体桥换能元的点火输出能力。

综合来看,为了实现电火工品换能元的输出增效设计,除了采用磁控溅射技术等物理气相沉积法,国内外研究学者还针对电泳沉积、油墨直写等新型物理方法制备复合换能元开展了大量研究。电泳沉积技术通过对溶液中带电粒子的控制引导,促使其选择性地电极上沉积为薄膜,适合在金属桥膜(Cu 桥膜等)上集成制备 B/Ti、Al/Ni 等异质反应薄膜以及 Al/CuO、Al/Co₃O₄、Al/MoO₃、Al/Bi₂O₃ 等纳米铝热薄膜。油墨直写技术等含能材料 3D 增材打印技术能够满足多种含能薄膜在换能元上集成制备的需求,对含能油墨进行性能调控的关键之一是对其粘结剂组分的选择以及配方比例的调控。未来应继续探索光聚合固化、薄片层叠等增材制造技术在集成制备含能薄膜领域的应用

可能,提升高效能电火工品换能元的生产效率。

3 总结与展望

国内外研究者从电火工品换能元的低能发火和输出增效两方面着手开展了大量基础研究,力求提升换能元的能量利用和转换效率,增强电火工品的综合效能。本文主要基于换能元的材料优选、发火结构优化设计、增效设计及新技术手段等角度展开论述:

(1)电火工品换能元基底和电阻材料的研究表明,电火工品换能元基底材料的优选,需要综合考虑热量聚集对降低发火能量的影响以及热量散失对提升点火安全性的影响。换能元电阻材料的选用主要考虑其电学性能,Pt、Cr、Ti、多晶硅、TaN等材料在电火工品换能过程中均可实现较低的电阻值。换能元电阻材料的优选还需进一步结合发火结构的优化设计,从而实现换能元在低能量刺激下发火。

(2)对电火工品换能元的发火结构进行优化设计,除了需要考虑换能元的桥形设计("V"字形和菱形),还需要考虑桥区长度、宽度以及桥膜厚度等桥区尺寸参数的匹配。桥形设计和桥区尺寸匹配的协同优化,本质上在于对桥区电阻值、散热面积等参数的调控,其核心为桥区热量聚集区域的优化设计,力求从设计层面推进低能点火技术的实现和发展。

(3)电火工品换能元的增效设计研究表明,金属薄膜、异质反应薄膜以及纳米铝热薄膜等含能薄膜在换能元上的集成制备,对于提升换能元输出能流密度有显著效果。通过结合桥区电阻释放的焦耳热与含能薄膜反应的化学能,换能元点火输出能力可实现跨越式提升,从而实现电火工品换能元的输出增效。

(4)目前实现电火工品换能元输出增效设计的技术手段除物理气相沉积法外,还包括电泳沉积、油墨直写等新型物理方法。物理气相沉积法镀膜的致密性和均匀性好,燃料与氧化剂组分之间接触紧密;电泳沉积法工艺过程简单,热处理温度低,在MEMS领域已获得广泛应用;油墨直写等含能材料3D增材打印技术方便高效,在含能薄膜的打印成型、性能调控等方面有一定优势。

基于研究现状,建议未来对于电火工品换能元的增效研究重点关注以下几个方面:

(1)更系统性地掌握换能元基底和电阻材料特性,建立换能元材料参数基因库,借助神经网络算法等机器学习手段进行发火结构优化设计,以期从材料优

选到结构改进全方位推动换能元低能发火技术的变革发展。

(2)面向宽带隙半导体材料等开展新换能体制研究,利用宽带隙半导体高功率、高导热等特性,基于宽带隙半导体材料与含能金属复合实现电火工品换能元的高效输出。

(3)探索含能MOF、含能钙钛矿等新型含能薄膜材料的集成制备,基于其结构可调性好、反应性能可控等优势,为构筑高效能电火工品换能器件开拓新思路。

(4)为实现更加高效可靠的含能薄膜集成,摸索材料挤出成型、材料喷射成型、光聚合固化、黏结剂喷射成型、粉末融合成型、薄片层叠以及指向性能量沉积等典型增材制造技术在复合换能元制备领域的应用前景。

(5)考虑电火工品换能元对于高安全性,例如抗电磁干扰性能的现实需求,进一步拓展电火工品换能元的潜在应用领域,努力提高电火工品换能元在复杂严酷电磁环境下的生存应用能力。

参考文献:

- [1] 叶迎华. 火工品技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2014: 181-182.
YE Ying-hua. Initiator technology [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2014: 181-182.
- [2] DAVID H L, SIEGFRIED W J, RONALD B C, et al. Digital micropropulsion[J]. *Sensors and Actuators*, 2000, 80: 143-154.
- [3] LARANGOT B, ROSSI C, CAMPS T, et al. Solid propellant micro-rockets - towards a new type of power MEMS[C]//NanoTech 2002 - "At the Edge of Revolution", AIAA, 2002-5756.
- [4] TATON G, LAGRANGE D, CONEDERA V, et al. Micro-chip initiator realized by integrating Al/CuO multilayer nanothermite on polymeric membrane [J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2013, 23: 105009.
- [5] ZHANG K L, CHOU S K, ANG S S, et al. A MEMS-based solid propellant microthruster with Au/Ti igniter [J]. *Sensors and Actuators A*, 2005, 122: 113-123.
- [6] 张高飞, 尤政, 胡松启, 等. 基于MEMS的固体推进器阵列[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2004, 44(11): 1489-1492.
ZHANG Gao-fei, YOU Zheng, HU Song-qi, et al. MEMS-based propulsion arrays with solid propellant [J]. *Tsinghua Science and Technology*, 2004, 44(11): 1489-1492.
- [7] 徐超, 李兆泽, 万红, 等. MEMS固体微推进器中Cr薄膜点火电阻的研究[J]. 传感技术学报, 2006, 19(5): 1411-1414, 1418.
XU Chao, LI Zhao-ze, WAN Hong, et al. Research on the Cr membrane igniting resistance in MEMS solid propellant micro-thruster [J]. *Chinese Journal of Sensors and Actuators*, 2006, 19(5): 1411-1414, 1418.
- [8] LIU W, SU Q, XUE Y, et al. Design and performance of NiCr-based micro-heater with lower excitation energy [C]//The 2020 Spring International Conference on Defence Technology, IOP, 2020, 1507: 022015.
- [9] 任小明, 刘兰, 余可馨, 等. 氮化钽薄膜换能元低能化研究[J]. 火

- 工品, 2021, 1: 5-8.
REN Xiao-ming, LIU Lan, YU Ke-xin, et al. Study on the energy reduction of TaN thin film transducers[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2021, 1: 5-8.
- [10] DUGUET J-R, VEDEL J-P. Thin-film bridge electropyrrotechnic initiator with a very low operating energy: US, 6640718B2 [P], 2003.
- [11] 王广海,李国新,阿苏娜. 薄膜桥火工品的制备与性能研究[J]. 含能材料, 2008, 16(5): 543-546.
WANG Guang-hai, LI Guo-xin, A Su-na. Preparation and properties of thin film bridge EED[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2008, 16(5): 543-546.
- [12] MEHTA N, FUCHS B, CHENG G, et al. Design and development of micro energetic initiators (MEI)[C]//NDIA 47th Fuze Conference, 2003.
- [13] REN W, ZHANG B, CHU E Y, et al. Study on the design of bridge microstructure for energy conversion components[C]//CSMNT 2018, IOP, 2019, 1209: 012017.
- [14] 任小明,解瑞珍,薛艳,等. Ni-Cr 薄膜换能元点火性能研究[J]. 火工品, 2011, 2: 4-6.
REN Xiao-ming, XIE Rui-zhen, XUE Yan, et al. Study on firing performance of Ni-Cr film igniting resistor[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2011, 2: 4-6.
- [15] 解瑞珍,薛艳,任小明,等. 桥区参数对 Ni-Cr 薄膜换能元点火性能的影响[J]. 火工品, 2012, 1: 18-20.
XIE Rui-zhen, XUE Yan, REN Xiao-ming, et al. Effect of bridge parameters on the firing sensitivity of Ni-Cr alloy thin film transducer elements[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2012, 1: 18-20.
- [16] 郑子龙. 微型含能半导体桥的设计及性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2021.
ZHENG Zi-long. Design and performance of micro energetic semiconductor bridge[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2021.
- [17] BENSON D A, BICKES R W, BLEWER R S, et al. Tungsten bridge for the low energy ignition of explosive and energetic materials: US, 4976200[P], 1990.
- [18] MARTINEZ T B, FOSTER M C, Titanium semiconductor bridge igniter: US, 0017063A1[P], 2008.
- [19] 张文超. 复合半导体桥电爆特性及桥温变化的研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2011.
ZHANG Wen-chao. Study on electro-explosive characteristics and temperature variation of composite SCB [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2011.
- [20] 徐兴,张文超,秦志春,等. 复合半导体桥的电爆特性[J]. 含能材料, 2015, 23(1): 7-12.
XU Xing, ZHANG Wen-chao, QIN Zhi-chun, et al. Electrical explosive characteristics of composite semiconductor bridge [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2015, 23(1): 7-12.
- [21] QIU X, TANG R, LIU R, et al. A micro initiator realized by reactive Ni/Al nanolaminates for MEMS applications[C]//Transducers'11, IEEE, 2011, 1665-1668.
- [22] 王丽玲,王亮,蒋小华,等. Ti/B 多层结构含能点火元件的制备与表征[J]. 四川兵工学报, 2014, 35(4): 138-140.
WANG Li-ling, WANG Liang, JIANG Xiao-hua, et al. Fabrication and characterization of Ti/B multilayer reactive igniters [J]. *Journal of Sichuan Ordnance*, 2014, 35(4): 138-140.
- [23] 蔡贤耀,蒋洪川,闫裔超,等. (B/Ti)_n/TaN 薄膜点火桥的制备及点火性能[J]. 含能材料, 2015, 23(3): 265-269.
CAI Xian-yao, JIANG Hong-chuan, YAN Yi-chao, et al. Fabrication and performance of (B/Ti)_n/TaN thin-film initiator bridge [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(3): 265-269.
- [24] BARBEE T W, ALTO P, WEIHS T, et al. Ignitable heterogeneous stratified structure for the propagation of an internal exothermic chemical reaction along an expanding wavefront and method of making same: US, 5538795[P], 1996.
- [25] ZHANG K L, ROSSI C, PETRANTONI M, et al. A nano initiator realized by integrating Al/CuO-based nanoenergetic materials with a Au/Pt/Cr microheater[J]. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 2008, 17(4): 832-836.
- [26] FU S, ZHU P, SHEN R Q, et al. Pulsed voltage breakdown of Al/CuO reactive multilayer films in metal-interlayer-metal structures[J]. *Journal of Applied Physics*, 2018, 124(11): 115103.
- [27] FU S, SHEN R Q, ZHU P, et al. Metal-interlayer-metal structured initiator containing Al/CuO reactive multilayer films that exhibits improved ignition properties[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2019, 292: 198-204.
- [28] JI Y A, SANG B K, JI H K, et al. A micro-chip initiator with controlled combustion reactivity realized by integrating Al/CuO nanothermite composites on a microhotplate platform [J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2016, 26, 015002.
- [29] 倪德彬,于国强,史胜楠,等. 基于 Al/CuO_x 复合薄膜半导体桥间隙点火性能研究[J]. 含能材料, 2019, 27(2): 149-154.
NI De-bin, YU Guo-qiang, SHI Sheng-nan, et al. The gap ignition performance of semiconductor bridge based on Al/CuO_x multilayer films [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2019, 27(2): 149-154.
- [30] ZHENG Z L, ZHANG W C, YU C P, et al. Integration of the 3DOM Al/Co₃O₄ nanothermite film with a semiconductor bridge to realize a high-output micro-energetic igniter[J]. *RSC Advances*, 2018, 8: 2552-2560.
- [31] 朱朋. 基于含能复合薄膜的非线性电爆换能元[D]. 南京: 南京理工大学, 2014.
ZHU Peng. Non-linear electro-explosive devices based on energetic multilayer films [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2014.
- [32] XU J B, TAI Y, RU C B, et al. Tuning the ignition performance of a microchip initiator by integrating various Al/MoO₃ reactive multilayer films on a semiconductor bridge [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(6): 5580-5589.
- [33] TAI Y, XU J B, WANG F, et al. Experimental and modeling investigation on the self-propagating combustion behavior of Al-MoO₃ reactive multilayer films[J]. *Journal of Applied Physics*, 2018, 123(23): 235302.
- [34] XU J B, SHEN Y, WANG C A, et al. Controlling the energetic characteristics of micro energy storage device by in situ deposition Al/MoO₃ nanolaminates with varying internal structure[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 373: 345-354.
- [35] 倪德彬,党鹏阳,徐栋,等. 调制周期对 Al/MoO₃ 反应薄膜热性能和发火性能的影响[J]. 含能材料, 2020, 28(2): 105-111.
NI De-bin, DANG Peng-yang, XU Dong, et al. Influence of modulation period on the thermal properties and firing properties of Al/MoO₃ reactive films[J]. *Chinese Journal of Energetic*

- Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(2): 105–111.
- [36] WANG J, JIANG X J, ZHANG L, et al. Design and fabrication of energetic superlattice like-PTFE/Al with superior performance and application in functional micro-initiator [J]. *Nano Energy*, 2015, 12: 597–605.
- [37] ZHANG D X, XIANG Q, FAN X, et al. Electrophoretic assembly of B-Ti nanoenergetic coating for micro-ignitor application [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 301: 58–64.
- [38] GUO X, LI X, LI H, et al. A comprehensive investigation on the electrophoretic deposition (EPD) of nano-Al/Ni energetic composite coatings for the combustion application [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2015, 265: 83–91.
- [39] GUO R, HU Y, SHEN R Q, et al. A micro initiator realized by integrating KNO_3 @CNTs nanoenergetic materials with a Cu microbridge [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 211–212: 31–36.
- [40] YIN Y, LI X. Building energetic material from novel salix leaf-like CuO and nano-Al through electrophoretic deposition [J]. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2016, 37(11): 1827–1830.
- [41] 李家宽. Al-CuO/氧化石墨烯含能点火桥膜的制备与性能研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2016.
LI Jia-kuan. Research on preparation and performance of Al-CuO/graphene oxide energetic igniting bridge film [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2016.
- [42] ZHANG D X, XIANG Q. Electrophoretic fabrication of an Al- Co_3O_4 reactive nanocomposite coating and its application in a microignitor [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(30): 8243–8247.
- [43] ZHU Y, LI X, ZHANG D, et al. Tuning the surface charges of MoO_3 by adsorption of polyethyleneimine to realize the electrophoretic deposition of high-exothermic Al/ MoO_3 nanoenergetic films [J]. *Materials & Design*, 2016, 109: 652–658.
- [44] YI Z X, CAO Y Q, YUAN J W, et al. Functional carbon fibers assembly with Al/ Bi_2O_3 : A new strategy for high-reliability ignition [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 389: 124254.
- [45] MA X X, CHENG S X, HU Y, et al. Integrating micro-ignitors with Al/ Bi_2O_3 /graphene oxide composite energetic films to realize tunable ignition performance [J]. *Journal of Applied Physics*, 2018, 123: 095305.
- [46] ZHANG D X, XIANG Q, LI X M. Highly reactive Al- Cr_2O_3 coating for electric-explosion applications [J]. *RSC Advances*, 2016, 6: 100790.
- [47] STROHM G S, SON S F. Performance and characterization of nanoscale energetic materials on semiconductor bridges (SCBs) [C]//48th AIAA Aerospace Sciences Meeting Including the New Horizons Forum and Aerospace Exposition, AIAA, 2010–528.
- [48] NELLUMS R R, SON S F, GROVEN L J. Preparation and characterization of aqueous nanothermite inks for direct deposition on SCB initiators [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2014, 39(3): 463–470.
- [49] YU C P, ZHENG Z L, GU B N, et al. Aluminum/lead tetroxide nanothermites for semiconductor bridge applications [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 451: 138614.

Research Progress on Efficiency Improvement of Electrical Initiator Transducers

GU Bo-nan^{1,2}, XU Jian-yong^{1,2}, SHI Wei^{1,2}, SONG Chang-kun^{1,2}, YU Chun-pei^{1,2}, CHENG He^{1,2}, YE Jia-hai^{1,2}, REN Wei³, ZHANG Wen-chao^{1,2}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. MIIT Key Laboratory of Micro-Nano Energetic Devices, Nanjing 210094, China; 3. Science and Technology on Applied Physical and Chemistry Laboratory, Shaanxi Applied Physics and Chemistry Research Institute, Xi'an 710061, China)

Abstract: As the core components of electrical initiators, transducers are essential for the safety and reliability of electrical initiators. The development trends of miniaturization of the structure of electrical initiators, informatization the transducing process and integration of the firing sequence have put forward higher requirements for transducers. How to realize reliable ignition under low energy stimulation and enhance the ignition output capacity has become one of the major issues for the current research of transducers. To this end, this review summarized the latest research progress on the low-energy firing and output efficiency enhancement of electrical initiator transducers in recent years from the perspectives of the preferential selection of transducer substrate and resistive materials, the optimal design of firing structure, the efficiency enhancement of self-contained energetic integration and energetic film composite. On this basis, the focuses of future research on the efficiency enhancement of transducer are discussed: establishing a gene pool of transducer material parameters, improving the efficiency of transducer firing structure optimization design by means of machine learning algorithms, conducting basic research on novel transducer systems such as wide-bandgap semiconductor materials, and exploring the integration of novel energetic films such as energetic Metal-Organic Frameworks (MOFs) and chalcogenide on transducers.

Key words: electrical initiator; transducer; ignition structure optimization; low-energy ignition; output efficiency enhancement

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2022216

Grand support: National Natural Science Foundation of China (Grant 51576101), China Postdoctoral Science Foundation (Grant 2021M701712), Jiangsu Postdoctoral Research Funding Program (Grant 2021K555C)

(责编: 姜梅)