复合材料学报 第28卷 第2期 4月 2011年
Acta Materiae Compositae Sinica Vol. 28 No. 2 April 2011

文章编号：1000-3851(2011)02-0054-05

$Mg-PbO_2-Ti-PbO_2-PTFE$复合薄膜烟火材料的制备及性能

王广海，李国新*，焦清介
（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： 采用磁控溅射和真空蒸镀结合的方法，制备了$Mg-PbO_2-Ti-PbO_2-PTFE$复合薄膜烟火材料，利用X射线光电子能谱(XPS)分析了真空蒸镀的薄膜成分，并测定了薄膜材料与基底间的附着力。采用光纤法测量薄膜材料的燃烧线速度，分析了其燃烧过程。结果表明，利用真空蒸镀法可得到PbO_2薄膜，复合薄膜烟火材料与基底有较好的附着力，复合薄膜烟火材料的燃烧线速度无约束条件下为$(331.82\pm9.23)\ mm\cdot s^{-1}$，有约束条件时为$(435.98\pm18.60)\ mm\cdot s^{-1}$，误差小于5%，燃烧时间与长度呈良好的线性关系。

关键词： 磁控溅射；真空蒸镀；复合薄膜；烟火材料；燃烧
中图分类号： TB332；TJ450.1　　**文献标志码：** A

Preparation and properties of $Mg-PbO_2-Ti-PbO_2-PTFE$ composite pyrotechnic thin films

WANG Guanghai, LI Guoxin*, JIAO Qingjie
(State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: $Mg-PbO_2-Ti-PbO_2-PTFE$ composite pyrotechnic thin films were prepared by magnetron sputtering and vacuum evaporation. The component of the thin film was analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Combustion linear velocity was measured to analyze its combustion process, and bonding strength between the thin film and the substrate was measured. The results show that PbO_2 thin film can be obtained by the vacuum evaporation, and good bonding strength exists between the composite pyrotechnic thin film and the substrate. The combustion linear velocity is $(331.82\pm9.23)\ mm\cdot s^{-1}$ under constraint-free condition and $(435.98\pm18.60)\ mm\cdot s^{-1}$ under constraint condition, with error smaller than 5%, meanwhile, combustion time and length have good linear relationship.

Keywords: magnetron sputtering; vacuum evaporation; composite thin film; pyrotechnic materials; combustion

聚四氟乙烯(PTFE)、Mg、PbO_2、Ti等都是常用的烟火药剂，其中Mg、Ti为可燃剂，PTFE、PbO_2为氧化剂。在传统烟火材料的制备过程中通常将其制成一定粒度的细颗粒，充分搅拌混合均匀后用作火工品、传火延期序列的装药[1-2]。由于药剂颗粒的大小差别很大，混合的均匀性较差，使得制成的火工品及烟火序列在性能一致性方面表现较差。

利用PVD (Physical vapor deposition)技术制备火工品和烟火延期材料是近年来国内外发展的一种新工艺[3]，有望取代烟火材料传统工艺。PVD技术的基本方法是通过真空蒸镀、溅射等气相沉积过程，在材料表面沉积具有特殊功能的薄膜。这种薄膜可用作延期系统、点火系统、起爆系统或复合系统[4-5]。由于沉积过程可以精确控制，从而保证制备的复合薄膜烟火材料具有较好的一致性。美国人Allford F G在1990年研制出Mg-PTFE复合薄膜材料，并于1992年对其进行了改进，形成Mg-PTFE-Mg复合薄膜结构，可取代无烟火药，制造性能更加优良的导火索[6-7]。2010年南京理工大学朱朋等研制出Al-CuO复合化学反应薄膜，其理论燃烧温度为2977 ℃，可用于烟火器件的点火[8]。但对于复合烟火材料燃速及在延期器件方面的应用研究较少。

本文中利用磁控溅射和真空蒸镀结合的方法研制出了燃速精度高、燃烧稳定、膜基结合良好，可用作延期药剂的$Mg-PbO_2-Ti-PbO_2-PTFE$复合薄

收到初稿日期： 2010-04-06；**收到修改稿日期：** 2010-09-16
通讯作者： 李国新，教授，研究方向为薄膜烟火材料、火工品测试技术　E-mail：lgx84@sina.com

膜烟火材料。通过 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)分析了真空蒸镀薄膜的成分，采用划痕法测定了薄膜在 PTFE 基底上的附着力，最后利用光纤法测量了复合薄膜烟火材料的燃烧线速度，发现其误差小于 5%。与传统烟火药剂最低燃速误差 10%相比精度有很大提高。

1 实验部分

1.1 试验设备及材料

使用DM-300B型真空蒸镀仪和JPGF-400A型磁控溅射仪制膜，北京北仪创新真空技术有限公司生产。DM-300B型真空蒸镀仪的极限真空度为 6.7×10^{-4} Pa，使用钨舟热蒸发粉末或长条状物质成膜；JPGF-400A型磁控溅射仪的极限真空度为 8×10^{-5} Pa，使用规格 Φ 62 mm×5 mm 的靶材，工作气体为氩气。

试验中使用的材料有 Pb_3O_4(化学纯，北京红星化工厂)、Mg 靶(Φ 62 mm×5 mm，纯度99.99%，北京蒙泰有研技术开发中心)、Ti 靶(Φ 62 mm×5 mm，纯度 99.99%，北京蒙泰有研技术开发中心)、PTFE 膜(厚度 20 μm，北京塑料研究所)。

1.2 复合材料的制备

将厚度为 20 μm 的 PTFE 膜剪切成宽 5 mm，长 200 mm 的长条，用酒精棉清洁后缠绕在转鼓上，放入真空室。在 PTFE 上根据配比依次分别沉积 Mg、PbO_2、Ti、PbO_2，制备工艺及参数见表 1，其结构如图 1 所示。

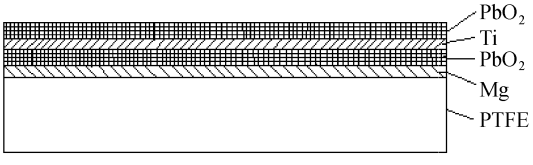

图 1 Mg-PbO_2-Ti-PbO_2-PTFE复合薄膜材料结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of Mg-PbO_2-Ti-PbO_2-PTFE thin film

表 1 Mg-PbO_2-Ti-PbO_2-PTFE 复合薄膜制备工艺及参数

Table 1 Preparation process and parameters for Mg-PbO_2-Ti-PbO_2-PTFE composite thin film

	Method	Thickness/μm	Target-substrate distance/cm	Power/W
Mg	Magnetron sputtering	1	6.5	120
Ti	Magnetron sputtering	1	6.5	120
PbO_2	Evaporation	2	5.0	90

2 结果及分析

2.1 薄膜微观结构及成分分析

采用日立 S4800 冷场发射 SEM(日本 HITACHI 公司生产)，对制备的薄膜每一组分的微观组织形貌进行观察，结果如图 2 所示。可以看出图 2(a)和 2(b)的结构比较相似，都呈现明显的颗粒状，颗粒大小约几微米，颗粒间有明显的缝隙。而图 2(c)结构与图 2(a)、2(b)明显不同，其薄膜相对致密一些，颗粒边界也不太明显。这种颗粒状的结构在层与层之间相互紧密接触增加了反应的接触面积，有利于燃烧反应更好的进行。

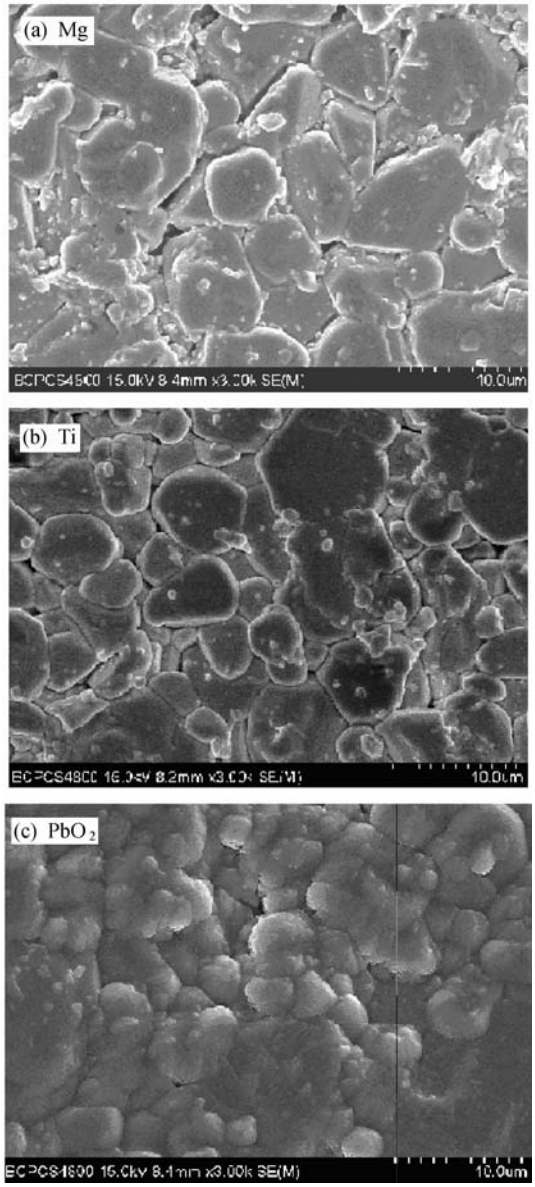

图 2 Mg-PbO_2-Ti-PbO_2-PTFE薄膜表面 SEM 图

Fig. 2 SEM photographs of Mg-PbO_2-Ti-PbO_2-PTFE thin films

利用真空蒸镀法将红色 Pb_3O_4 粉末置于钨舟中进行蒸镀，蒸镀后在基底上形成一层灰褐色的薄膜，通过观察判断可能为 PbO_2。利用 ESCALAB 250X 射线光电子能谱仪（美国 ThermoFisher Scientific公司生产），对薄膜进行 XPS 分析。AlK_α X-射线作为激发源，能谱扫描范围为 0～1200 eV，宽幅扫描间距为 1 eV，窄幅扫描间距为 0.1 eV，结果如图 3 所示。在 XPS 分析中通常用 C_{1s} 谱线作为标准校正非导电样品的荷电效应[9]，并将污染碳或样品碳氢化合物的 C_{1s} 结合能指定为 284.8 eV。首先识别谱图中的 C_{1s} 峰并读出该峰对应的表观结合能数值，非导电样品（或不与样品托电接触的导电样品）的 C_{1s} 表观结合能读数通常高于 284.8 eV，将 C_{1s} 表观结合能读数减去 284.8 eV 得到荷电位移修正值。图 3 中 19 eV 处为 Pb_{5d} 峰，413 eV、415 eV 为 Pb_{4d} 峰，645 eV处为 Pb_{4p} 峰。

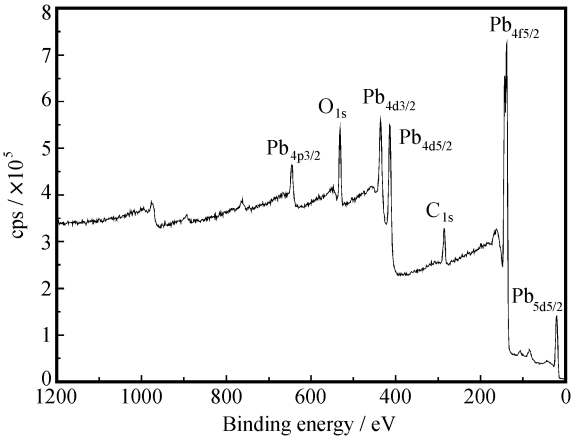

图 3　真空蒸镀Mg-PbO_2-Ti-PbO_2-PTFE薄膜 XPS 谱图

Fig. 3　XPS spectrum of vacuum deposited Mg-PbO_2-Ti-PbO_2-PTFE thin film

从图 3 可以看到样品中含有 Pb、O、C 3 种元素，图 4 为 Pb 元素和 O 元素的 XPS 局部峰。图 4(b)中在 138 eV 和 143 eV 处为 Pb_{4f} 峰，图 4(a)中 O_{1s} 峰位于 531 eV 处。通过定量分析程序，设置每个元素谱峰的面积计算区域和扣背底方式，由计算机自动计算出每个元素的相对原子分数。通过计算可以得出 Pb、O 的相对原子分数分别为 25.9%、47.8%，原子比接近 1∶2，通过分析认为在蒸镀过程中可能有少量分解的 Pb 也沉积到了基底上，所以造成原子比略大于 1∶2。

2.2　薄膜附着性能

薄膜与基片间存在 3 种附着力：范德华力、化学键力、静电力，除此以外还有氢键或者纯粹的机械锁合。本文中主要研究第 1 层即 Mg 层与 PTFE 间的附着力以及复合薄膜制备后膜层与 PTFE 间的附着力。测量薄膜附着力的方法有多种，由于 Mg 薄膜厚度较薄，PTFE 粗糙度较小，故采用划痕法[10]测量其附着力。

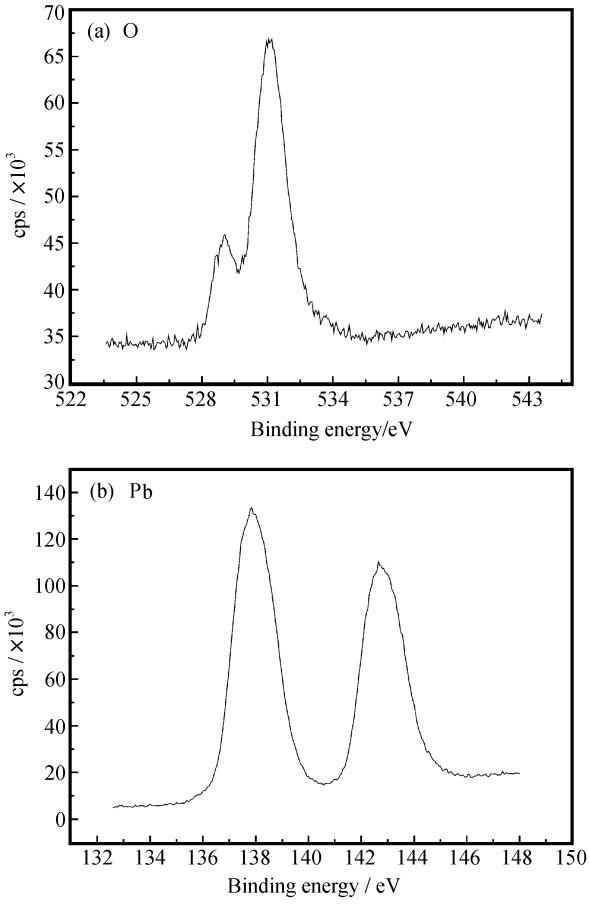

图 4　PbO_2 层中 Pb 元素和 O 元素的 XPS 峰

Fig. 4　XPS peaks of Pb and O in PbO_2 layer

采用纳米划痕仪（MCTS/N：06 0182）对薄膜的附着力进行测量。选用 LFM（Lateral force microscopy）划痕组件；法向力由 XP（Xpress plus）组件提供；横向划痕阻力由传感器计量，分辨力 1.5 μN；压针为金刚石 Berkovich tip，用棱面在材料表面进行相对刻划使薄膜产生局部变形。其原理如图 5 所示，当薄膜剥落时，施加在划刀上的载荷会发生突然变化，进而判断附着力的大小。图 6 为 Mg 层和复合薄膜的划痕图。

通过表 2 附着力测试结果再结合基底及薄膜材料的性质进行分析，由于基底材料为具有较低表面能的 PTFE 高分子材料，而上层为具有较高表面能的 Mg 金属，而且 Mg 与 PTFE 不存在化学键合

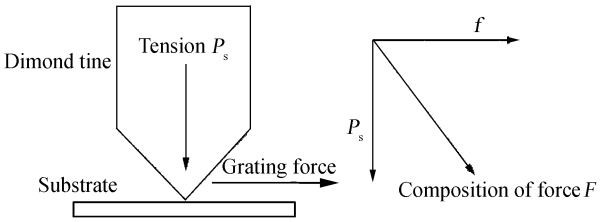

图 5　附着力测定装置原理图

Fig. 5　Schematic diagram of adhesion measurement

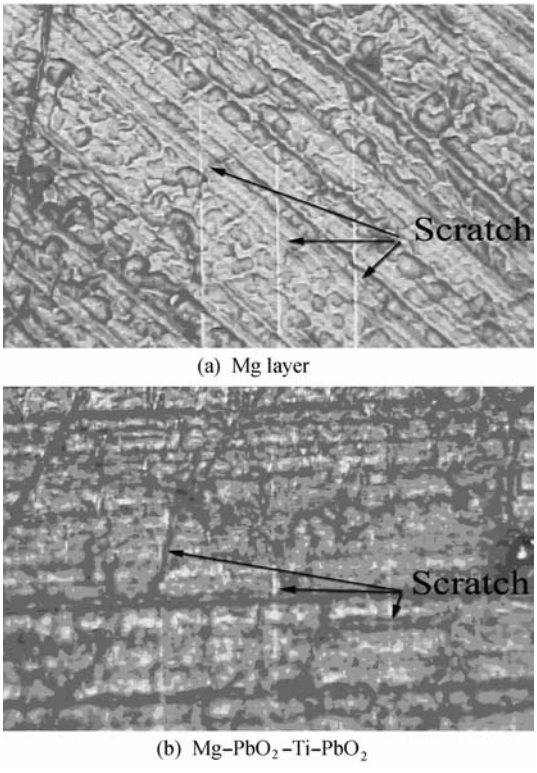

图 6　Mg 层及Mg-PbO_2-Ti-PbO_2复合薄膜附着力划痕图

Fig. 6　Scratch pictures of Mg layer and Mg-PbO_2-Ti-PbO_2 composite films

表 2　划痕法测附着力结果

Table 2　Scratch test results

	Maximum adhesion/mN	Scratch at the largest depth /nm
Mg layer	35.88	2978.342
Mg-PbO_2-Ti-PbO_2 composite thin films	26.20	5345.337

作用，因此它们之间主要存在范德华力、静电力及机械锁合作用。这种良好的膜基结合力保证了薄膜材料在使用中不会因组分的脱落而导致复合薄膜烟火材料燃烧性能变差或不能燃烧等现象的发生。

2.3　复合薄膜烟火材料燃烧线速度

将复合薄膜烟火材料剪切成宽 5 mm，长分别为 10 mm、20 mm、30 mm、40 mm、50 mm、60 mm 的条状。用 Tektronix TDS654C 示波器与 S1223 光电转换器(日本滨松)及光纤依次连接，测得其在大气中无约束条件下和在直径 3 mm 的 PTFE 管中的长度时间关系，得到 2 种情况下的燃速，分别如表 3 和表 4 所示。

表 3　无约束条件下复合薄膜材料燃速

Table 3　Combustion rate of composite thin films under constraint-free condition

	Length L/mm	Time t/ms	D/ (mm·s^{-1})	$\bar{D}\pm\sigma$/ (mm·s^{-1})
1	10	31	322.6	
2	20	61	327.9	
3	30	88	340.9	331.82±9.23
4	40	123	325.2	
5	50	146	342.5	

表 4　密闭 PTFE 管中复合薄膜材料燃速

Table 4　Combustion rate of composite thin films in closed PTFE tube

	Length L/mm	Time t/ms	D/ (mm·s^{-1})	$\bar{D}\pm\sigma$/ (mm·s^{-1})
1	10	23	434.8	
2	20	43	465.1	
3	30	72	416.7	435.98±18.60
4	40	91	439.6	
5	50	118	423.7	

Note: In table 3 and table 4, $\bar{D}$ represents the average combustion rate, and σ represents standard deviation

结果显示无约束条件下的平均燃速为 331.82 mm·s^{-1}，在密闭 PTFE 管中燃速为 435.98 mm·s^{-1}，误差分别为 2.7%和 4.3%，均小于 5%。而一般延期烟火材料的燃速精度通常很难小于 10%[11]。

图 7 为不同约束条件下Mg-PbO_2-Ti-PbO_2-PTFE复合薄膜长度与燃烧时间关系曲线。从拟合结果来看多数试验点均落在直线上，因此可以判断在 2 种情况下复合薄膜烟火材料的长度与燃烧时间均呈很好的线性关系。在有约束的条件下复合薄膜烟火材料的燃速大于无约束条件下的燃速。

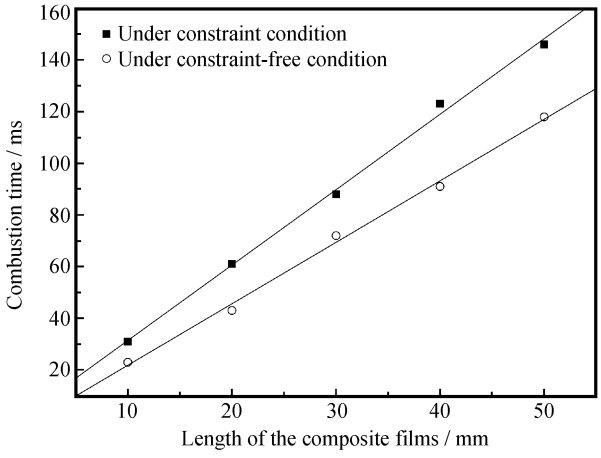

图 7　不同约束条件下复合薄膜长度与燃烧时间关系

Fig. 7　Relationship between composite thin film length and combustion time under different constraint conditions

3　结　论

（1）利用磁控溅射和真空蒸镀相结合的方法能够制备Mg-PbO_2-Ti-PbO_2-PTFE复合薄膜烟火材料。

（2）SEM 观察了各层膜的微观结构，Ti、Mg 膜由边界明显的颗粒组成，而 PbO_2 膜则相对致密。XPS 定量分析确定真空蒸镀 Pb_3O_4 粉末所成薄膜组分为 PbO_2，Pb、O 的原子分数分别为 25.9%、47.8%。复合薄膜在基底上附着力主要为范德华力、静电力及机械锁合作用。

（3）燃速测定发现所制备的Mg-PbO_2-Ti-PbO_2-PTFE复合薄膜烟火材料可以稳定燃烧，燃烧时间与长度间呈良好的线性关系，在无约束和有约束条件下平均燃速分别为 331.82 mm·s^{-1} 和 435.98 mm·s^{-1}，且误差均小于 5%。

参考文献：

[1]　吴幼成，宋敬埔. 延期药技术综述 [J]. 爆破器材，2000，29(2)：24-26.
Wu Youcheng，Song Jingpu. Technology of delay compositions—A review [J]. Explosive Materials，2000，29(2)：24-26.

[2]　蔡瑞娇. 火工品设计原理 [M]. 北京：北京理工大学出版社，1999：309-311.

[3]　贺树兴. 国外微电子火工品技术发展现状和趋势：国外火工烟火技术 [M]. 西安：中国兵器工业第二一三研究所，1995：52-77.

[4]　Tinston S F，Arnell R D，Allford F G. Multilayered metal/metal oxide coating by ion plating for pyrotechnic application [C]// 14th International Pyrotechnics Seminar. Chicago：IIT Research Institute，1989：157-172.

[5]　王晓丽，焦清介，李国新，等. 真空蒸镀钝化太安(PETN)研究 [J]. 真空科学与技术，2003，27(4)：287-289.
Wang Xiaoli，Jiao Qingjie，Li Guoxin，et al. Vacuum deposition of desensitizing pentaerythritol tetranitrate films [J]. Vacuum Science and Technology，2003，27(4)：287-289.

[6]　Afford F G. Pyrotechnic Train：GB Patent，2224729 [P]. 1990-05-16.

[7]　Afford F G. Pyrotechnic Train：US Patent，5090322 [P]. 1992-02-25.

[8]　朱　朋，沈瑞琪，叶迎华，等. 铝/氧化铜复合薄膜化学反应性能研究 [J]. 含能材料，2010(18)：2-3.
Zhu Peng，Shen Ruiqi，Ye Yinghua，et al. Study on chemical reaction performance of Al/CuO multilayer films [J]. Chinese Journal of Energetic Materials，2010(18)：2-3.

[9]　刘　芬，赵志娟，邱丽美. XPS 光电子峰和俄歇电子峰峰位表 [J]. 分析测试技术及仪器，2009，15(1)：2-5.
Liu Fen，Zhao Zhijuan，Qiu Limei. Table of peak positions for XPS photoelectron and auger electron peaks [J]. Analysis and Testing Technology and Instruments，2009，15(1)：2-5.

[10]　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.

[11]　李慧琴，成　一，姜显光，等. 湿法压药对B-BaCrO4延期药延期精度的影响 [J]. 含能材料，2006，14(1)：42-44.
Li Huiqin，Cheng Yi，Jiang Xianguang，et al. Delay-time precision of B-$BaCrO_4$ delay composition by press charge in wet state [J]. Chinese Journal of Energetic Materials，2006，14(1)：42-44.