

Al/Ni 纳米复合含能材料的制备及其激光点火性能研究^{*}

金晓云 胡 艳 沈瑞琪 叶迎华
南京理工大学化工学院(江苏南京,210094)

[摘 要] 利用模板法在硅基上制备了一种新型的 Al/Ni 纳米复合含能材料,利用场发射扫描电镜(FESEM)和 X 射线能谱衍射(EDS)分别对其进行了形貌表征和元素分析,采用差示扫描量热法(DSC)对该材料的热反应性能进行了检测,并通过脉冲激光对复合材料的激光点火性能进行了初步研究。结果表明:该复合材料具有嵌入式的纳米结构,该结构大大增加了反应物的接触面积,而且表现出较高的热反应活性;激光点火后,存在着较长时间的火花抛洒,对实际起爆过程十分有利,该纳米复合含能材料 50% 发火的激光能量约为 36.28 mJ (能量密度为 46.22 mJ/mm²)。

[关键词] Al/Ni 纳米复合含能材料 表征 热反应性 激光点火 50% 发火

[分类号] TJ45 O646

引言

由于现代化战争的需要,武器系统对火工含能器件提出了更高的要求。高效率、高安全性、高集成度已成为含能器件发展的趋势。换能材料作为含能器件的核心更是得到了人们的广泛关注。Barbee 等曾报道了一种基于多层复合含能薄膜的起爆器件,该种含能器件能实现隔离点火^[1]。最近,美国的 AMSRD—ARL—SE—R 军方实验室利用高压电起爆多层复合含能薄膜获得高速飞行的飞片,有望实现无起爆药的直列式爆炸序列^[2]。另外,Zhang 等对多种介稳态分子间纳米复合含能材料(MIC)进行了系统地研究^[3-4],并在玻璃基片上制备了以 Al/CuO 核壳结构为换能材料的微型起爆器,在微点火桥的加热条件刺激下,表现出了良好的发火性能^[5]。不管是多层膜结构的含能薄膜,还是具有核壳结构的 MIC 都是利用了纳米结构的巨大比表面积效应^[6],增加了反应物间的接触面积,从而达到高反应速率(高功率)的目的。与传统的火工器件相比,上述含能材料作为换能材料的含能器件不仅安全可靠,而且具有小型化的优点。

Al/Ni 复合体系在外界条件的刺激下(如加热、电流、激光等)能发生高温、放热的固—固相反应,并能维持反应的自持进行,形成两种元素间的化合物,在焊接、点火等方面已经有较多的研究报道^[1,7-8]。基于 Al/Ni 复合体系反应高温、放热的特

点及纳米结构的巨大比表面积效应,本文利用模板法^[9-10]在硅基上制备一种具有嵌入式纳米结构的 Al/Ni 复合含能材料,并采用脉冲激光对该种纳米复合材料进行了点火实验。

1 样品制备

样品的制备过程主要包括:一次磁控溅射镀膜、阳极氧化、电化学沉积、二次磁控溅射镀膜等,如图 1 所示。首先,利用磁控溅射在超声清洗过的硅片(21 mm×21 mm)上依次沉积约 200 nm 的 Ti 和约 600 nm 的 Al。其次,在 40V、0.3M 草酸、室温条件下对溅射的 Al 进行二次阳极氧化制备氧化铝薄膜(氧化面积约 1.33 cm²),待 Al 完全氧化后继续氧化 30~60 min,用以减薄阻挡层,并在质量分数为 5% 的磷酸(约 30 ℃)中浸泡扩孔处理 20 min。最后,以硅基氧化铝薄膜为模板脉冲电沉积制备 Ni 纳米棒,用质量分数 2% 的 NaOH 溶掉模板后,再在 Ni 纳米棒上二次磁控溅射 Al,形成具有嵌入式纳米结构的 Al/Ni 复合材料^[11]。本文中的样品脉冲电沉积时间为 90 s,二次磁控溅射时间为 60 min。

2 样品表征

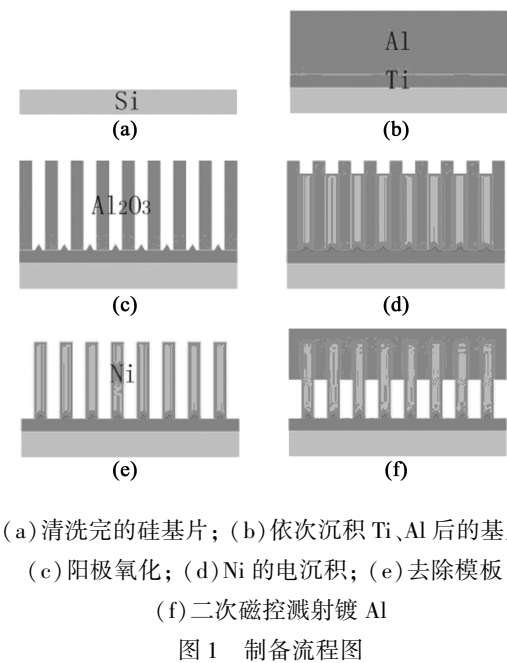
利用场发射扫描电镜(FESEM, Ultra Plus, ZEISS)、X 射线能谱衍射(EDS, Oxford)和差示扫描量热仪(DSC, STA 449C, NETZSCH)对样品分别进行形貌的表征、元素的分析和热反应性能的测试。

^{*} 收稿日期:2012-03-08

项目基金:南京理工大学自主科研专项计划资助项目(NO. 2011YBXM09)

作者简介:金晓云(1986~),男,硕士,从事含能薄膜材料的研究。

通讯作者:胡艳(1977~),女,博士,讲师,从事含能材料应用技术方面的教学及科研工作。E-mail:huyan@njust.edu.cn



2.1 形貌表征与元素分析

图 2 是 FESEM 表征结果,可以发现 Ni 纳米棒(直径约 50 nm)直立生长在基底上,而利用磁控溅射沉积的 Al 则覆盖在 Ni 纳米棒的表面,并且部分嵌入到 Ni 纳米棒的阵列当中形成嵌入式的纳米结构。这种嵌入式的纳米结构与引言中所述的多层膜和核壳结构一样能够增加反应物(Al、Ni)间的接触面积,从而增加两者间固—固相反应的速率。而且制备的纳米复合材料附着在硅基底上,与微纳器件的制备相兼容,有望实现火工含能器件的微小型化。

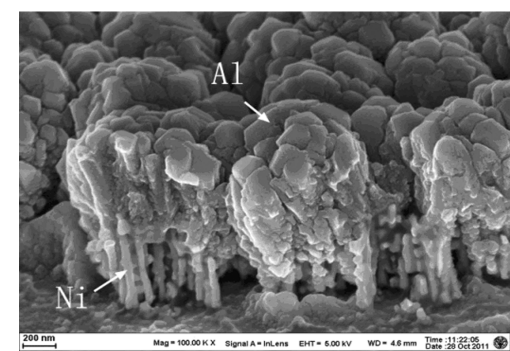


图 2 Al/Ni 纳米复合含能材料的 FESEM 图

为分析样品的元素组成,对样品局部进行了 X 射线能谱衍射分析,结果见图 3。谱图中 Al 元素和 Ni 元素的出现证明了制备的为 Al/Ni 复合材料,Ti 峰是由于制备过程中引入 Ti 缓冲层的缘故,同理,基底材料的 Si 元素也出现在 EDS 谱图中。表 1 是对应 EDS 谱图中各种元素的相对含量。

2.2 热分析

热分析仪器为功率补偿型 DSC—TG 同步热分

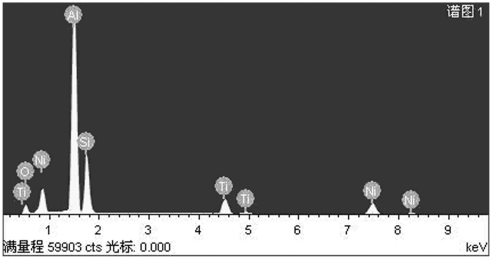


图 3 样品的 EDS 谱图

表 1 样品中各元素的相对含量						%
元素	C	O	Al	Si	Ti	Ni
原子百分比	6.68	18.23	43.61	19.93	4.41	7.13

析仪,升温速率为 50 ℃/min,N₂ 流量为 20 mL/min。图 4 是由原始数据经过平滑、去除基线等步骤得到的样品的 DSC 曲线,呈现的是最主要的反应峰。从 DSC 曲线可以看出,复合材料在小于 600 ℃ 的温度下就已经开始出现放热峰,说明在该温度条件下已经开始复合物的内部反应。值得注意的是 Al 的熔化温度大约为 660 ℃,本文制备的 Al/Ni 复合材料的绝大部分反应过程都发生在 660 ℃ 之前,即在金属熔化之前就已经开始固—固相的反应。另一个显著特点就是主放热峰为“窄高”型,说明反应在较短的时间内进行,瞬发性较好(反应速率较高)。

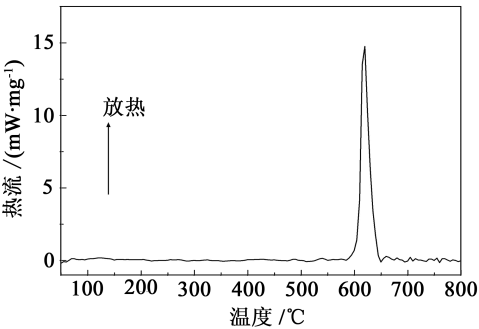


图 4 电沉积 90 s Ni,溅射 60 min Al 样品的 DSC 曲线

3 激光点火实验

激光点火实验使用的激光器为调 Q 的 Nd : YAG 脉冲激光器,波长为 1062 nm,脉宽为 34 ns,最大输出能量约为 500 mJ,聚焦后激光的斑点直径约为 1 mm。利用 3SIGMA0629G06 激光能量计对脉冲激光能量进行测量,利用 HG100K 高速摄影机对激光点火过程进行记录,拍摄频率为 20000 帧/秒,实验在敞口条件(大气环境)下进行。图 5 是进行激光点火实验的装置示意图。

3.1 点火过程分析

图 6 是在 100% 发火情况下点火起始阶段的高速摄影图片(以出现黄色火花为界,这里未显示约

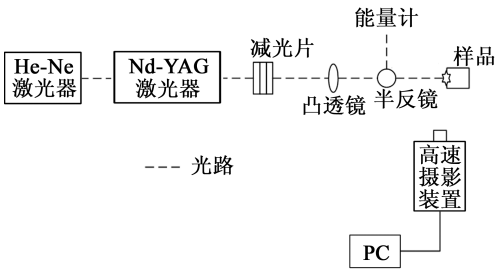


图 5 激光点火装置示意图

0.2 ms 的延滞期图片)。由图可知,点火过程中存在着火花的抛洒现象,而且持续时间较长,对实际起爆过程有利。当脉冲激光作用于金属材料表面时,一部分激光被反射,一部分激光则被吸收,吸收的激光能量足以烧蚀材料的表面甚至里面部分的金属物质,使之熔化、蒸发、电离并形成高温高压的等离子体。与单纯的金属材料相比,Al/Ni 纳米复合材料在脉冲激光的作用下,不仅发生与单纯金属材料相同的物理行为,而且发生两金属相之间的反应,在转化激光能量的同时释放出材料本身的化学能,达到能量倍增的效果。

3.2 激光感度分析

本文利用升降法^[12]对 Al/Ni 纳米复合材料进行了激光点火感度的测试,实验过程中以出现黄色火花为判断点火成功与否的依据,利用减光片数量的增减来调节辐射到复合材料表面的能量。表 2 是感度实验的数据分析。利用表 2 的数据计算得到 Al/Ni 复合材料的 50% 发火的的减光片的数量为 19.6 片。在发火点附近的减光片数量对应的激光能量值如图 7 所示,减光片数量和激光能量在发火点附近存在较高的线性关系,拟合方程为 $y = -3.981x + 114.291$ ($R = 0.99205$),其中 x 为减光片的数量, y 为激光能量。利用插值法得出 50% 发

表 2 感度测试数据分析

i^*	减光片数	n_i^*	n_0^*	in_i^*	in_0^*
0	18	3	0	0	0
1	19	8	3	8	3
2	20	4	8	8	16
3	21	0	4	0	12
—	Σ	15	15	16	31

注: i 为实验水平序号; n_0 为各实验水平对应减光片数下的未起爆数; n_i 为各实验水平对应减光片数下的起爆数。

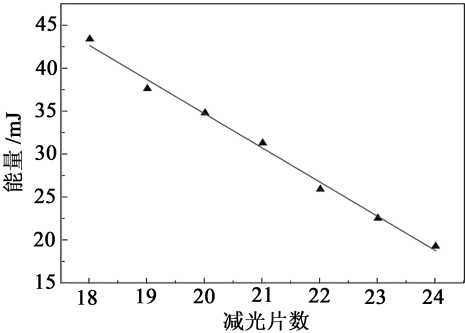


图 7 50% 发火点附近减光片数量与激光能量的关系

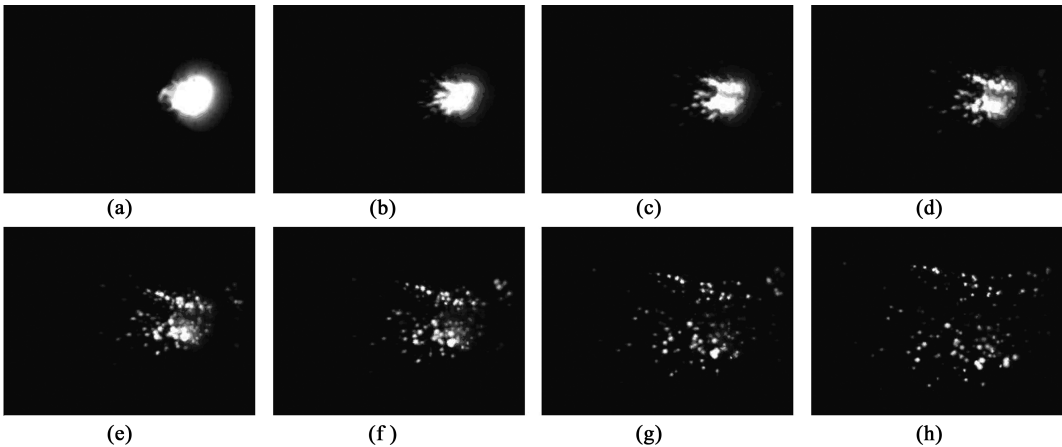
火点的激光能量约为 36.28 mJ (以直径 1 mm 的激光斑点为基准,能量密度约为 46.22 mJ/mm²)。

4 结 论

1) 利用模板法在硅基上制备出了具有嵌入式纳米结构的 Al/Ni 复合含能材料,并利用 FESEM 和 DSC 分别对其进行了形貌的表征和热反应性能的测试。2) 采用脉冲激光对 Al/Ni 纳米含能材料进行了激光发火性能和感度的测试。激光点火过程中存在着较长时间的火花抛洒现象,对实际的起爆过程十分有利;该复合材料 50% 发火的激光能量约为 36.28 mJ (能量密度约为 46.22 mJ/mm²)。

参 考 文 献

[1] Barbee T. W. Jr. , Gash A. E. , Satcher J. H. Jr. , et



(a) $t = 0.2$ ms; (b) $t = 0.3$ ms; (c) $t = 0.4$ ms; (d) $t = 0.5$ ms; (e) $t = 0.7$ ms; (f) $t = 0.9$ ms; (g) $t = 1.3$ ms; (h) $t = 1.7$ ms

图 6 激光脉冲下样品的起始点火过程

- al. Nanotechnology Based Environmentally Robust Primers [C]. // 34th Annual Institute of Chemical Technology Meeting. Karlsruhe, Germany, 2003.
- [2] Morris C. J., Mary B., Zakar E., et al. Rapid Initiation of Reactions in Al/Ni Multilayers with Nanoscale Layering [J]. J. Phys. Chem. Solids., 2010, 71(2): 84-89.
- [3] Zhang K., Rossi C., Alphonse P., et al. NiO Nanostructured Honeycomb Realized by Annealing Ni Film Deposited on Silicon [J]. J. Nanosci. Nanotechnol., 2008, 8(11): 5903-5907.
- [4] Zhang K., Rossi C., Ardila Rodriguez G. A., et al. Development of a Nano-Al/CuO Based Energetic Material on Silicon Substrate [J]. Appl. Phys. Lett., 2007, 91(11): 113117.
- [5] Zhang K., Rossi C., Petrantonio M., et al. A Nano Initiator Realized by Integrating Al/CuO-Based Nanoenergetic Materials With a Au/Pt/Cr Microheater [J]. J. Microelectromech. Syst., 2008, 17(4): 832-836.
- [6] 徐云龙, 赵崇军, 钱秀珍. 纳米材料学概论[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2008: 16-17.
- [7] Duckham A., Spey S. J., Wang J., et al. Reactive Nanostructured Foil Used as a Heat Source for Joining Titanium [J]. J. Appl. Phys., 2004, 96(4): 2336-2342.
- [8] Fischer S. H., Grubelich M. C. Theoretical Energy Release of Thermites, Intermetallics, and Combustible Metals [C]. // The 24th International Pyrotechnics Seminar. Monterey, CA, 1998.
- [9] Masuda H., Fukuda K. Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina [J]. Science, 1995, 268(5216): 1466-1468.
- [10] Banerjee A., Halder N. Electrochemical Growth of Ordered Nickel Nano-Rods Within a Composite Structure of Anodic-Alumina-Membrane/Metal/Silicon Substrate [J]. J. Nanosci. Nanotechnol., 2010, 10(7): 4252-4258.
- [11] Jin X., Hu Y., Wang Y., et al. Template-based Synthesis of Ni Nanorods on Silicon Substrate [J]. Appl. Surf. Sci., 2012, 258(7): 2977-2981.
- [12] 王茜. 炸药的激光起爆特性及规律研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2008.

Preparation and Laser Ignition Studies of Al/Ni Energetic Nanocomposite

JIN Xiaoyun, HU Yan, SHEN Ruiqi, YE Yinghua

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

[ABSTRACT] A new nanostructured Al/Ni energetic composite was prepared on silicon (Si) substrate using template method. Field emission scanning electron microscopy (FESEM) and energy dispersive X-ray spectra (EDS) were employed to observe the morphology and characterize the compositional properties of Al/Ni energetic nanocomposite, respectively. The thermal reactivity of Al/Ni energetic nanocomposite was determined by a differential scanning calorimetry (DSC). Moreover, ignition of nanocomposite was examined by a single pulsed laser irradiation. The results showed that the portion of nickel (Ni) nanorods is embedded in the aluminium (Al) film, which results in a larger physical contact between Al and Ni and a corresponding higher thermal reactivity of Al/Ni. After being ignited, it produces sparks lasting for several milliseconds, which is advantageous to its explosion application. The 50% firing energy of the Al/Ni energetic composite is about 36.28 mJ, with an energy density of about 46.22 mJ/mm².

[KEY WORDS] Al/Ni, energetic nanocomposite, characterization, the thermal reactivity, laser ignition, 50% firing

(上接第 11 页)

Numerical Simulation of the Effect of Initiation Time Difference on Underwater Deep-hole Compartment Blasting

WANG Zhenxiong, GU Wenbin, QIN Ruping, XU Haoming, WANG Zheng, WANG Bingduo

Engineering Institute of Engineering Corps, PLA University of Science & Technology (Jiangsu Nanjing, 210007)

[ABSTRACT] Based on the data of Zhoushan Reef Explosion of Engineering, numerical simulation was carried out using ANSYS/LS-DYNA. The numerical simulation model of underwater detonation of deep hole with different initiation time is set up, and the effect of different initiation time on the blasting effects and blasting vibration is analyzed. It comes to a conclusion that when the initiation time is 6 ms, it can not only reduce the hazards posed by blasting vibration, but also improve the blasting effects.

[KEY WORDS] underwater blasting, blasting vibration, initiation time difference, numerical simulation