

# 原子层沉积氧化物包覆层对奥克托金感度的影响

秦利军<sup>1,2</sup>, 龚婷<sup>1,2</sup>, 郝海霞<sup>2</sup>, 王克勇<sup>1</sup>, 冯昊<sup>1</sup>

(1. 西安近代化学研究所材料表面工程与纳米修饰实验室, 2. 燃烧与爆炸技术重点实验室, 西安 710065)

**摘要** 通过原子层沉积(ALD)技术在微米级奥克托今(HMX)炸药颗粒表面包覆了氧化铝和氧化锌薄膜. 采用X射线光电子能谱和扫描电子显微镜对包覆后HMX颗粒的表面化学组成和形貌进行了表征, 利用差示扫描量热法和热重法分析了包覆后HMX的热分解行为. 测试了ALD氧化物包覆的HMX的机械感和静电火花感度, 研究了HMX颗粒表面包覆层的组成和厚度对其感度的影响. 结果表明, ALD氧化铝或氧化锌薄膜均能够完整、均匀地覆盖HMX颗粒的全部外表面, 薄膜厚度在纳米尺度范围内精确可调. ALD氧化铝或氧化锌薄膜对HMX的热分解性能影响很小. 由于金属氧化物具有很高的硬度, ALD氧化铝或氧化锌包覆膜不能降低HMX的机械感度. 但氧化物薄膜具有一定的导电性, 可降低HMX的静电火花感度.

**关键词** 原子层沉积(ALD); 奥克托今(HMX); 感度; 氧化铝; 氧化锌

**中图分类号** O613.3; O643.2

**文献标志码** A

环四亚甲基四硝基胺(HMX, 又称奥克托今)是性能优良的军用炸药, 还可作为高能添加剂用于各种改性固体推进剂中<sup>[1,2]</sup>. 但HMX对外界撞击、摩擦及静电反应较敏感, 致使新型炸药和推进剂在研制、贮运及使用过程中存在风险, 因而限制了其应用<sup>[3~6]</sup>. 目前降低硝铵类炸药感度的方法主要是采用惰性物质通过固相包覆法和液相包覆法对炸药颗粒进行包覆, 改变炸药的表面性质. 固相法主要采用诸如硬脂酸、石蜡和石墨等钝感剂与炸药进行机械混合的方法进行包覆<sup>[7~11]</sup>; 液相法主要包括聚合物包覆、表面活性剂包覆及复合材料包覆等. 包覆过程在液相中完成, 产品通过过滤、溶剂挥发等手段实现分离<sup>[12~17]</sup>. 但是这些包覆方法无法实现对过程的精确控制, 包覆的完整性、均匀性差, 包覆层厚度难以调节, 易造成含能材料能量密度的损失; 并且需要进行大量人工操作, 存在较大的安全隐患.

对于含能材料, 理想的包覆工艺应该能够在尽量不影响炸药能量密度的前提下实现降感. 此外, 工艺的安全性也是重要的因素, 生产工艺的自动化无人操作是含能材料制造和处理技术的发展方向. 采用气相沉积法有益于以上目标的实现<sup>[18,19]</sup>. 气相沉积法能够对表面包覆层的厚度进行较好的控制, 避免过量的惰性产物附着在产品表面影响含能材料的能量密度; 包覆层的完整性、均匀性和致密性也优于固相包覆法和液相包覆法. 原子层沉积(ALD)技术借助交替进行的表面化学反应实现原子级精度的薄膜沉积<sup>[20,21]</sup>, 能够实现精确的薄膜厚度控制, 适用于大面积及具有复杂几何形状的基底, 并且薄膜沉积过程能够在较低的温度下进行<sup>[22,23]</sup>. 采用ALD技术对含能材料进行处理, 最有可能在尽量不影响其能量密度的前提下对含能材料实现完整、致密的包覆, 起到改变材料相关表面性质的作用<sup>[24]</sup>. 本文采用ALD技术在HMX表面沉积氧化铝和氧化锌薄膜, 对HMX颗粒实现了完整、均匀的包覆, 并通过改变沉积周期数对包覆膜厚度进行了精确调节. 对包覆后的HMX进行了表征, 对包覆后HMX的热分解行为进行了分析, 测试了包覆后样品的机械感和静电火花感度, 并分析了ALD氧化物包覆层对HMX感度造成的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

HMX(平均粒径10 μm, 纯度98%), 甘肃银光化工集团有限公司; 三甲基铝(TMA, 纯度99%)和

二乙基锌( DEZ, 纯度 99% ), 大连科利德光电子材料有限公司; 阳极氧化铝( AAO) 膜片( 孔径 220 nm, 厚度 60  $\mu\text{m}$  ), 英国 Whatman 公司; 自制去离子水; ALD 系统由西安近代化学研究所依据 Elam 等<sup>[25]</sup> 的设计方案研制.

## 1.2 实验过程

1.2.1 ALD 包覆 HMX HMX 的熔点为 278  $^{\circ}\text{C}$ , 本实验对 HMX 的 ALD 表面修饰选择在 100  $^{\circ}\text{C}$  进行. 实验进行前, 将称量好的 HMX 样品置于 ALD 系统反应腔内, 密封反应腔, 打开反应腔上游的微调阀门并开启前置真空泵, 使腔内气体通过微调阀门逐渐被抽除, 系统压力缓慢下降. 当压力降至 1000 Pa 以下时开启反应腔出口处的主阀门, 使主泵与 ALD 反应器连通, 系统压力迅速下降至 10 Pa 以下. 向反应器内通入氮气并控制其流量为 80  $\text{cm}^3/\text{min}$ , 使系统压力稳定在 133 Pa 左右. 调节温度控制仪, 使反应腔温度维持在 100  $^{\circ}\text{C}$ . 在薄膜合成过程中, 将分压约为 15 Pa 的 TMA( 或 DEZ) 和  $\text{H}_2\text{O}$  以脉冲的形式依次注入反应室. 气态反应物到达反应室后与 HMX 表面发生饱和的化学反应( 化学吸附), 未发生化学反应的过量反应物连同载气被机械真空泵抽离反应室, 通过尾气吸收装置后排放到通风系统中. 实验中每个反应物脉冲通过开启和关闭系统中的相应气动阀门实现. 气动阀门的开闭顺序和维持时间通过预先设定的计算机程序控制. 脉冲顺序用  $t_1-t_2-t_3-t_4$  表示, 其中  $t_1$  和  $t_3$  分别为 TMA( 或 DEZ) 和  $\text{H}_2\text{O}$  两种前驱体的注入时间,  $t_2$  和  $t_4$  为高纯氮气的冲洗时间. 沉积氧化铝和氧化锌薄膜所采用的脉冲时序均为 8s-30s-8s-30s, 循环周期数为 50, 150 或 300.

1.2.2 HMX 和 ALD 薄膜的表征 由于 HMX 为形状不规则的微米级有机化合物, 在其表面沉积的氧化物为数十纳米厚的薄膜, 依靠现有工具手段难以直接对 HMX 表面的薄膜厚度和生长速率进行精确测量. 因此, 通过测量反应前后样品的质量变化换算得到 HMX 表面生成的 ALD 氧化物薄膜的平均厚度. 在对 HMX 进行 ALD 实验的同时, 采用已知结构和比表面积的 AAO 膜片作为陪试样品, 以检测反应过程中的薄膜生长速度并验证薄膜沉积是否遵循 ALD 的方式进行<sup>[24]</sup>.

HMX 颗粒的 Brunauer-Emmett-Teller( BET) 比表面积由美国 Micromeritics 公司 ASAP 2020 物理吸附测量仪测试得出. 利用 X 射线光电子能谱( Thermo SCIENTIFIC K-Alpha, XPS) 对 HMX 和包覆氧化物薄膜后样品的表面化学成分进行测定. 测量时以 Al  $K\alpha$  辐射( 1468.68 eV) 作为 X 射线激发光源, 以 C—C 键结合能( 284.6 eV) 为标准校正谱线位置. 采用荷兰 FEI 公司 Quanta 600 型场发射扫描电子显微镜( SEM) 对 HMX 和包覆氧化物薄膜后样品的表面形貌结构进行表征. 采用德国 NETZSCH 公司 DSC 204 型差示扫描量热仪( DSC) 和美国 TA 公司 2950 型热重分析仪( TGA) 对 HMX 和包覆氧化物薄膜后样品的热分解特性进行测试. 在 DSC 测试时, 试样量为 0.8 ~ 0.9 mg, 温度范围为 25 ~ 500  $^{\circ}\text{C}$ , 升温速率为 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , 载气( 高纯氮气) 流量为 50  $\text{mL}/\text{min}$ ; 在 TG 测试时, 试样量为 0.4 ~ 0.5 mg, 温度范围为 25 ~ 500  $^{\circ}\text{C}$ , 升温速率为 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , 载气( 高纯氮气) 流量为 100  $\text{mL}/\text{min}$ .

1.2.3 感度测试 ALD 氧化物包覆 HMX 样品的撞击感度测试根据国军标 GJB 772A-97 方法 602.1 进行, 测试条件为: 落锤重 5 kg, 药量 50 mg, 撞击感度用 50% 的样品发生爆炸时的落高  $H_{50}$  表示. ALD 氧化物包覆 HMX 样品的摩擦感度测试根据国军标 GJB 772A-97 方法 602.1 进行, 测试条件为: 表压 3.92 MPa, 摆角 90 $^{\circ}$ , 药量 20 mg, 摩擦感度用爆炸率  $P$  表示. ALD 氧化物包覆 HMX 样品的静电火花感度参照航天四院 42 所企业标准 QJ-1469-88 进行, 所用 HT-201B 型固定间隙静电火花感度仪的测试条件为: 温度 25  $^{\circ}\text{C}$ , 湿度 50%, 电容( 0.01 $\pm$ 0.0005)  $\mu\text{F}$ , 输出电压范围( 0 ~  $\pm$ 30) kV, 粉状样品电极间隙为( 0.50 $\pm$ 0.01) mm, 药量 20 mg, 静电火花感度用 50% 的样品发生爆炸时的发火能量  $E_{50}$  表示.

## 2 结果与讨论

### 2.1 ALD 氧化物薄膜厚度分析

BET 测试结果表明, 本实验中所用 HMX 颗粒的比表面积为 0.3888  $\text{m}^2/\text{g}$ , AAO 膜片比表面积为 5.8  $\text{m}^2/\text{g}$ . 根据 AAO 表面沉积氧化锌薄膜的 ALD 过程饱和曲线<sup>[24]</sup>, 当前驱体注入时间大于 5 s 时, AAO 表面反应即达到饱和. 由于 HMX 的比表面积远小于 AAO, 而且由 HMX 颗粒堆积形成的样品床层的空隙远大于 AAO 内部孔道, 因此本实验所采用的 8 s 前驱体脉冲时间足以使 AAO 以及 HMX 表面

ALD 反应达到饱和. 表 1 列出了 ALD 反应前后 AAO 膜片的质量变化及通过文献[24]中 AAO 表面沉积薄膜厚度计算公式得到的 ALD 氧化物薄膜厚度( $h$ ). 结果表明, 在 100 °C, 133 Pa 条件下, 经 150 周期的 ALD 氧化铝薄膜沉积后 AAO 样品表面薄膜厚度达到约 18 nm, 对应的氧化铝薄膜平均生长速率约为 0.12 nm/cycle; 经过 150 和 300 周期的 ALD 氧化锌薄膜沉积后 AAO 样品表面薄膜厚度分别约达到 17.5 nm 和 34.5 nm, 对应的氧化锌薄膜平均生长速率约为 0.117 nm/cycle, 这些数值与文献报道的 ALD 氧化铝和氧化锌薄膜生长速率基本相符<sup>[19,21,26,27]</sup>.

**Table 1** Thicknesses of ALD oxide coatings on AAO\*

ALD cycles	$m_1$ /mg	$m_2$ /mg	$\Delta m$ /mg	$\Delta m/m_1$ (%)	$h$ /nm
150-cycle Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.0	14.2	3.20	29.1	18.0
150-cycle ZnO	5.50	8.40	2.90	52.7	17.5
300-cycle ZnO	7.50	14.7	7.20	96.0	34.5
50-cycle Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 150-cycle ZnO	11.6	20.3	8.70	75.0	23.5

\*  $m_1$ : Mass before deposition;  $m_2$ : mass after deposition;  $\Delta m = m_2 - m_1$ ;  $h$ : thickness of the film.

依据 ALD 反应特点, 如果 HMX 与 AAO 表面化学性质类似, 通过 AAO 增重计算得到的薄膜厚度应与 HMX 表面沉积氧化物薄膜厚度一致. 假设 ALD 氧化物薄膜在 HMX 全部表面均匀沉积, 薄膜厚度  $h$  可根据  $h = \Delta m / S\rho$  由样品质量变化计算得到(其中,  $\Delta m$  为沉积氧化物薄膜后 HMX 样品的质量变化,  $S$  为 HMX 表面积,  $\rho$  为沉积氧化物密度). 计算结果(表 2)表明, 在 100 °C, 133 Pa 条件下, ALD 氧化铝薄膜在 HMX 表面的平均生长速率约为 0.14 nm/cycle, 与其在 AAO 表面的平均生长速率相近.

**Table 2** Thicknesses of ALD oxide coatings on HMX

ALD cycles	Mass increase(%)	$h$ /nm	ALD cycles	Mass increase(%)	$h$ /nm
150-cycle Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.65	22.7	300-cycle ZnO	4.61	20.8
300-cycle Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.80	41.2	50-cycle Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 150-cycle ZnO	4.00	20.6
150-cycle ZnO	1.44	6.5	50-cycle Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 300-cycle ZnO	7.50	36.4

通过以上方法同样可以得到 ALD 氧化锌薄膜在 HMX 表面的平均生长速率. 结果表明, ALD 氧化锌在 HMX 表面的生长速率远低于其在 AAO 表面的生长速率, 说明 ALD 氧化铝和氧化锌与 HMX 表面的作用方式存在差别. ALD 氧化铝可以在 HMX 表面直接沉积; 而 ALD 氧化锌则难以与 HMX 表面发生作用. 由于 ALD 氧化锌难以在 HMX 表面沉积但易于在氧化铝表面生长<sup>[26,28]</sup>, 在 HMX 表面沉积氧化锌可以采用生成氧化铝过渡层的方法. 首先在 HMX 表面进行 50 周期的 ALD 氧化铝薄膜沉积, 然后切换反应前驱体, 继续进行氧化锌薄膜沉积. 实验结果表明, 该方法可以明显加快 ALD 氧化锌薄膜的生长速度. 对于沉积有 50 周期的 ALD 氧化铝过渡层的 HMX 样品, 其表面氧化锌薄膜生长速度为 0.103 nm/cycle, 接近 AAO 表面氧化锌的平均生长速率.

样品增重数据表明 ALD 薄膜沉积形成的惰性金属氧化物占据了体系总质量的 1.44%~7.50%. 惰性物质的存在会降低炸药的能量密度. 出于测量 HMX 表面 ALD 氧化物薄膜厚度的需要, 本研究选取了粒度较小而比表面积较大的 HMX 颗粒进行实验, 以确保样品增重能够利用分析天平精确测量. 若采用粒度更大的颗粒作为起始样品, 相同厚度的氧化物薄膜占据体系总质量的比例明显下降. 例如, 当 HMX 粒度为 100  $\mu\text{m}$  时, 厚度为 20 nm 的 ALD 氧化铝包覆膜占据体系总质量的比例仅为 0.2%.

## 2.2 HMX 表面 ALD 氧化物薄膜组成分析

图 1 是未经表面修饰及经过 ALD 氧化铝和氧化锌修饰后 HMX 样品的 XPS 谱图. 如图 1(A)所示, HMX 样品表面层元素主要为 O, C, N 及少量的 Si 杂质. 经过 150 周期 ALD 氧化铝包覆处理后, HMX 样品表面 N 元素信号基本消失[图 1(A)和(B)], 表明 HMX 表面的原始组分已经被覆盖, 样品表面构成基本为氧化铝. 经过 300 周期 ALD 氧化铝包覆处理后, XPS 谱图变化不明显, 样品表面构成仍然为氧化铝. 以上结果表明通过 ALD 过程在 HMX 表面生成了致密的氧化铝薄膜, 对 HMX 实现了完整的包覆, 包覆层覆盖了样品表面所有的 HMX 分子. 而直接经过 150 和 300 周期 ALD 氧化锌沉积后的 HMX 样品表面仍存在明显 N 元素信号[图 1(C)和(D)], 说明直接在 HMX 表面沉积氧化锌薄膜难以实现 HMX 的完整包覆. 对于先沉积氧化铝过渡层再沉积氧化锌的 HMX 样品, 其表面的 N 元素信号随

着氧化锌沉积周期数的增加而减弱, 而 Zn 元素信号则随着沉积周期数的增加而增强. 当 ALD 氧化锌周期数为 150 时, 样品表面 N 元素信号尚未消失, 而铝元素信号已经完全消失, 表明相对于 HMX, ALD 氧化锌更易于在氧化铝表面生长. 当氧化锌的沉积周期数增加至 300 时, HMX 样品表面的 N 元素信号基本消失, 至此样品表面的原始组分已经被基本覆盖. 以上 XPS 表面成分分析与氧化物薄膜厚度分析结果一致, 均说明 ALD 氧化铝薄膜能够对 HMX 实现完整的表面包覆, ALD 氧化锌薄膜则难以直接作用于 HMX 并对其形成包覆; 而通过沉积氧化铝过渡层的方法可以加速 ALD 氧化锌在 HMX 表面的沉积, 并最终在 HMX 颗粒表面形成较完整的包覆层.

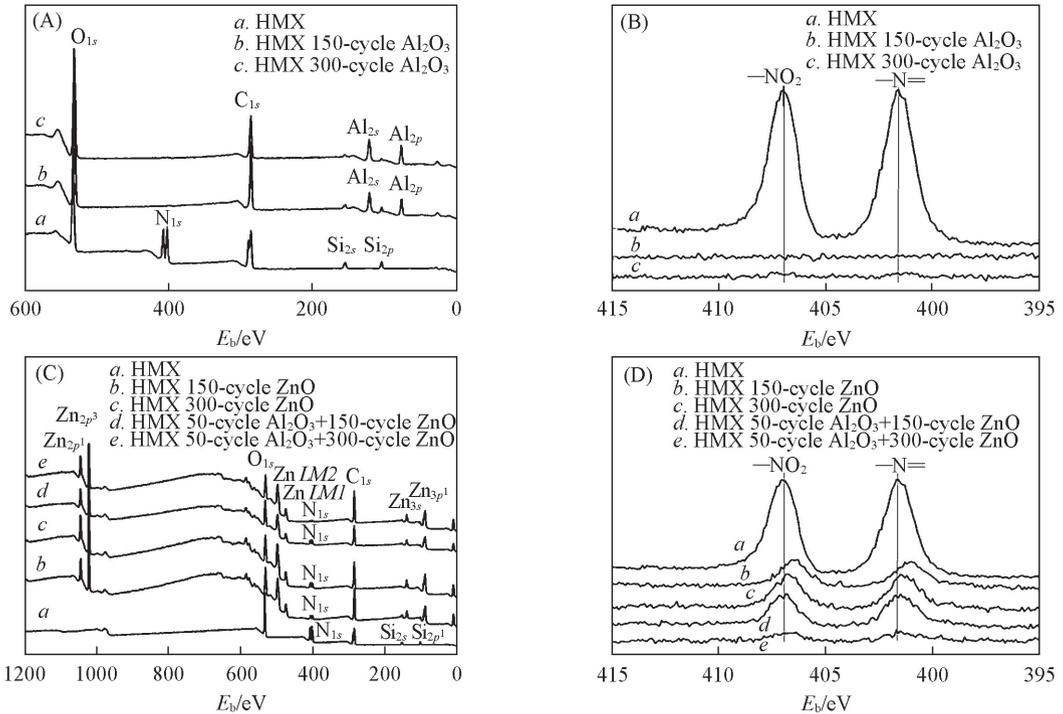
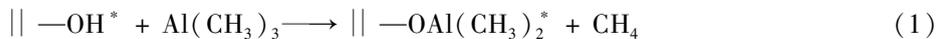


Fig. 1 XPS spectra of unmodified HMX and the HMX coated with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (A, B) and ZnO (C, D)

(A), (C) Survey scans; (B), (D)  $\text{N}_{1s}$  precision scans.

### 2.3 ALD 氧化物薄膜在 HMX 表面的形成与生长机理

当采用 TMA 和  $\text{H}_2\text{O}$  作为前驱体合成 ALD 氧化铝薄膜时, 表面反应分为如下两步进行<sup>[21]</sup>:



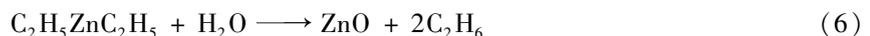
总反应为



采用 DEZ 和  $\text{H}_2\text{O}$  作为前驱体合成 ALD 氧化锌薄膜, 分两步进行的表面反应表示为<sup>[19]</sup>



总反应为



上式中“||—”表示基底材料表面, “\*”表示参与 ALD 反应的表面官能团. 这些化学式描述了 ALD 薄膜在氧化物表面的形成和生长过程, 即前驱体 TMA 或 DEZ 首先与基底表面的羟基发生化学反应生成单层的一  $\text{Al}(\text{CH}_3)_x$  或一  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_x$  基团及副产物甲烷或乙烷, 然后另一种前驱体水与一  $\text{Al}(\text{CH}_3)_x$  或一  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_x$  基团发生化学反应, 将表面甲基或乙基再次置换成羟基, 释放出甲烷或乙烷. 由以上两步反应构成一个 ALD 循环周期, 反应结束后在样品表面生成单分子层的氧化铝或氧化锌薄膜.

众所周知, TMA 和 DEZ 都能够与水(或羟基)发生强烈化学反应生成氧化物. 由于 HMX 在空气中

保存, 样品表面必然吸附了微量的水分子, 能够与 TMA 或 DEZ 发生化学作用. 但是由于 HMX 分子内部不含有能够与水发生化学作用的基团, 水在 HMX 表面微弱的吸附作用不可能使样品表面所有位置都被水分子或羟基覆盖. 而 ALD 氧化锌薄膜在 HMX 表面生长的不完整性也印证了 HMX 表面吸附的水分子不能完全覆盖 HMX 表面的论断. 因此, 能够对 HMX 表面实现完整包覆的氧化铝 ALD 反应不是基于表面吸附的水, 而是基于 TMA 与 HMX 表面的直接相互作用. 氧化物的 ALD 反应在实质上属于路易斯酸碱反应<sup>[29]</sup>. 氧化铝的前驱体 TMA(二聚体)为典型的三中心两电子结构, 具有很强的路易斯酸性, 它极易与具有路易斯碱性的基团连接形成稳定的两中心两电子结构. HMX 分子中含有胺基和硝基, 其中的 N 原子与 O 原子均含有未成键电子对, 具有一定的路易斯碱性, 都可能与 TMA 发生相互作用并在 HMX 表面形成含有铝元素的核. 而 DEZ 的路易斯酸性远低于 TMA, 因此较难与 HMX 表面的基团发生作用而在 HMX 表面成核. 尽管由于实验手段的限制现阶段难以对 ALD 氧化铝在 HMX 表面沉积的初始过程进行有效表征, 利用路易斯酸碱反应理论可以大致解释 ALD 反应过程中氧化物在 HMX 表面的形成方式, 并预测不同种类的氧化物在 HMX 表面成核的难易程度, 结论与实验结果相符. 一旦氧化物在 HMX 表面成核, 这些附着物可作为下一个 ALD 循环的活性反应位点, 使薄膜沉积得以按照上文描述的两步反应方式持续进行, 最终在样品表面形成均匀的包覆膜.

#### 2.4 包覆 ALD 氧化物薄膜的 HMX 表面形貌分析

图 2 为对未包覆的 HMX 和经过 ALD 氧化物包覆处理的 HMX 分别进行两次电子束扫描后得到的 SEM 照片. 图 2(A), (C), (E), (G) 是对 HMX 进行第一次电子束扫描后取得, 图 2(B), (D), (F), (H) 是对样品同一部位进行第二次电子束扫描后取得. 由于 HMX 导电性很差, 利用 SEM 对 HMX 进行直接观测难以取得高质量的图像. 在相同的仪器参数设置下图像质量的差异直观反映了样品表面导电性的差别. 由图 2 可以看出, 表面包覆有完整的氧化锌薄膜的 HMX 样品图像[图 2(E)和(F)]的亮度和清晰度最佳, 表明样品表面导电性已经获得了明显改善. 氧化铝的导电性很差, 因此即使是完整包覆有 ALD 氧化铝薄膜的 HMX 的 SEM 图像[图 2(C)和(D)]亮度和清晰度仍然较差, 图像质量与未包覆的 HMX 接近[图 2(A)和(B)]; 而未能对样品实现完整包覆的氧化锌薄膜导电性同样不佳, 因此对图像质量的改善作用也不明显[图 2(G)和(H)].

对比图 2 中未包覆的 HMX 和经过 ALD 氧化物包覆处理的 HMX 的 SEM 照片可见, 原始的 HMX 样品为棱角分明、形状不规则、表面较光滑的晶体; 包覆有 ALD 氧化物薄膜的 HMX 表面形貌与未经处理的 HMX 原始表面形貌高度一致, 说明厚度仅为数十纳米的 ALD 氧化物薄膜均匀覆盖了微米级 HMX 颗粒的全部外表面, 样品的原始形貌因而得到很好的保持.

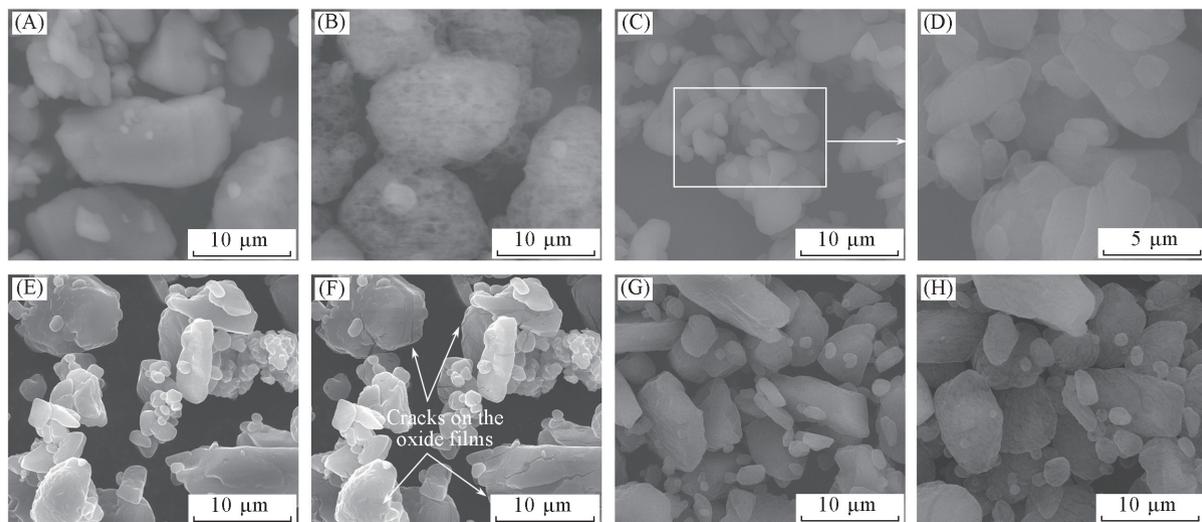


Fig. 2 SEM images of unmodified HMX particles(A, B) and the HMX coated by 300-cycle  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (C, D), 50-cycle  $\text{Al}_2\text{O}_3$ +300-cycle  $\text{ZnO}$ (E, F) and 300-cycle  $\text{ZnO}$ (G, H)

(A), (C), (E), (G): SEM images after the first scan; (B), (D), (F), (H) SEM images after the second scan.

众所周知, SEM 电子束会对有机化合物产生破坏作用. 对于 HMX, 稍长时间的电子束集中照射即可致使其发生气化解, 表面结构产生塌陷, 形成大量孔洞, 如图 2(B) 所示. 对于包覆有完整 ALD 氧化物薄膜的 HMX, 其内部结构的气化解将导致氧化物薄膜破裂. 这两种完全不同的表现现象可用于定性分析样品表面包覆膜的存在及其厚度和完整性等信息. 对于包覆有 300 周期 ALD 氧化铝[图 2(D)]和包覆有 50 周期 ALD 氧化铝过渡层及 300 周期 ALD 氧化锌[图 2(F)]的 HMX 样品, 在电子束照射下样品表面氧化物包覆层发生破裂, 而样品自身结构塌陷或形成孔洞的现象并不明显. 这表明在这些样品中 ALD 氧化物薄膜完整地覆盖了 HMX 的外表面, 薄膜厚度较大, 并可能对 HMX 起到了一定的保护作用. 对于只包覆了 300 周期 ALD 氧化锌的 HMX 样品[图 2(H)], 在电子束照射下样品表面发生了类似于图 2(B) 的变化, 但其变化程度不及未经包覆处理的 HMX 样品明显. 这说明 ALD 氧化锌薄膜对 HMX 的包覆不够完整、致密, 包覆膜厚度较小, 对 HMX 样品的保护作用较弱. 由以上 SEM 观测结果分析得出的结论与薄膜厚度分析及样品表面成分分析得出的结论基本一致.

## 2.5 HMX 的热分解性能

图 3 是未经表面修饰及经过 ALD 氧化物修饰后的 HMX 样品的 DSC 和 TG 曲线. 由图 3(A) 可以看出, 未经表面修饰和经过 ALD 氧化物修饰后的 HMX 样品的 DSC 曲线主体部分几乎重合, 各样品的分解峰温相差很小, 均处于 283.3 °C 附近. 同时, ALD 氧化物包覆膜使得 HMX 在 193.7 °C 的晶型转变吸热峰消失. 由 TG 测试结果[图 3(B)]可以得出, ALD 氧化铝和氧化锌纳米包覆薄膜可以使 HMX 样品的固相分解初始温度( $t_0$ )提前, 且经 ALD 氧化锌修饰后的 HMX 样品的固相分解初始温度要低于经 ALD 氧化铝修饰后的 HMX 样品. 很可能是由于 HMX 样品纯度的原因, TG 曲线中分解残留物含量与表 2 所列的由 ALD 无机包覆膜造成的样品增重数据并不完全一致. 上述结果说明氧化铝和氧化锌对 HMX 的固相分解具有催化作用, 且氧化锌的催化效果强于氧化铝<sup>[30]</sup>, 但对总体分解行为影响较小.

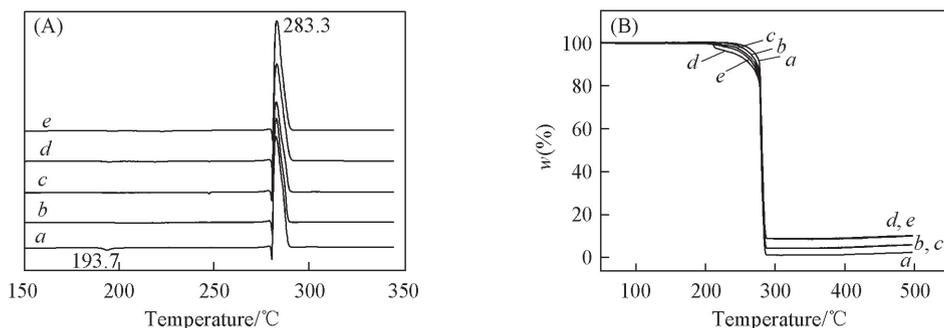


Fig. 3 DSC(A) and TG(B) curves of unmodified HMX(*a*) and the HMX coated with 150-cycle  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (*b*), 300-cycle  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (*c*), 50-cycle  $\text{Al}_2\text{O}_3$ +150-cycle ZnO(*d*) and 50-cycle  $\text{Al}_2\text{O}_3$ +300-cycle ZnO(*e*)

(B)  $t_0$ /°C: *a*. 252; *b*. 243; *c*. 228; *d*. 211; *e*. 216.

## 2.6 HMX 感度测试

表 3 列出了未经包覆处理的 HMX 和经过 ALD 氧化物包覆处理的 HMX 的机械感度和静电火花感度测试结果(由于直接在 HMX 表面沉积 ALD 氧化锌不能对 HMX 颗粒实现完整、均匀的包覆, 因此未对该样品进行感度测试). 感度测试结果表明, 相比于未包覆的 HMX, 经过 ALD 氧化物包覆处理的 HMX 机械感度并未得到明显改善, 但是其静电火花感度显著降低.

Table 3 Sensitivities of the HMX coated with ALD metal oxides

Sample	Impact sensitivity, $H_{50}$ /cm	Friction sensitivity, $P$ (%)	Electrostatic spark sensitivity, $E_{50}$ /mJ
HMX	26.3	96	29.9
HMX+150-cycle $\text{Al}_2\text{O}_3$	30.9	100	69.0
HMX+300-cycle $\text{Al}_2\text{O}_3$	19.5	100	73.5
HMX+50-cycle $\text{Al}_2\text{O}_3$ +150-cycle ZnO	20.4	92	45.9
HMX+50-cycle $\text{Al}_2\text{O}_3$ +300-cycle ZnO	9.1	100	37.4

由于氧化铝或氧化锌之类的金属氧化物具有很高的硬度(弹性模量), 根据炸药机械感度热点学说<sup>[14,31]</sup>, 当受到外界机械冲击时, 包覆膜不能有效缓冲和吸收冲击载荷, 使冲击能量直接传递到 HMX

内部. 此外, 硬质包覆膜碎片易于在药剂内部形成局部热点, 引起 HMX 爆炸.

由于大部分炸药都是电的不良导体, 根据文献[32, 33]报道, 在炸药表面包覆导电薄膜可以降低炸药的静电火花感度. 氧化锌具有优良的导电性能(电阻率约为  $8 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^{[34]}$ ), 因此在 HMX 表面包覆氧化锌薄膜应该可以起到降低静电火花感度的作用. 而氧化铝的导电性能不及氧化锌, 但是其对于改善 HMX 静电火花感度的作用效果却优于氧化锌. Roux 等<sup>[35]</sup>认为, 药剂的导热性对静电感度同样存在较大的影响. 在药剂起爆过程中, 静电火花的电能转化为热能使得药剂温度升高, 当药剂的温度达到爆炸的临界温度时, 药剂就被引爆. 由于静电放电的局部性和药剂的不均匀性, 通常只有小部分电能转换为热能被药剂吸收. 而对于包覆了氧化物薄膜的 HMX, 由于氧化锌的导热率( $1.1 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )高于氧化铝( $0.3 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ), 静电火花产生的热量有可能更易于通过氧化锌薄膜传导到 HMX 表面, 引起爆炸. 需要指出的是, 静电火花感度测试是在给定火花放电能量的情况下测定炸药的爆炸概率, 并不能完全代表炸药的静电安全性能. 炸药的静电安全性能更多的取决于其在一定环境下产生、积累或传导静电的能力. 由于氧化锌薄膜拥有良好的导电性, 已被广泛应用于各类器件的静电防治和消除<sup>[36]</sup>. 因此, ALD 氧化锌薄膜包覆的 HMX 应该具有更好的静电安全性能.

综上所述, 本文通过原子层沉积技术在 HMX 炸药表面包覆了氧化铝和氧化锌薄膜. ALD 氧化物薄膜完整、均匀地覆盖了 HMX 颗粒的全部外表面, 薄膜厚度在纳米尺度范围内精确可调, 对 HMX 炸药的能量密度和热分解性能影响较小. 由于 ALD 氧化物薄膜硬度较高, 对改善 HMX 的机械感度无显著效果, 但 ALD 氧化物包覆膜可降低 HMX 的静电火花感度, 有助于改善炸药的静电安全性能.

## 参 考 文 献

- [1] Wang W. J., *J. Propuls. Technol.*, **2001**, 22(4), 269—275(王文俊. 推进技术, **2001**, 22(4), 269—275)
- [2] Lu Y., Wu X. Q., *Guangzhou Chem. Ind.*, **2011**, 39(4), 41—43(卢媛, 吴晓青. 广州化工, **2011**, 39(4), 41—43)
- [3] Simpson R. L., Urtiev P. A., Ornellas D. L., Moody. G. L., Scribner. K. J., Hoffman. D. M., *Propell. Explos. Pyrotech.*, **1997**, 22(5), 249—255
- [4] Xu R. J., Kang B., Huang H., Chen Y., Jiang Y., Xia Y. X., Nie F. D., *Chin. J. Energ. Mater.*, **2010**, 18(5), 518—522(徐瑞娟, 康彬, 黄辉, 陈娅, 姜燕, 夏云霞, 聂福德. 含能材料, **2010**, 18(5), 518—522)
- [5] Liu M., Li X. J., Yan Q. L., Song Z. W., Wang K. Q., *Chem. Propell. Polym. Mater.*, **2011**, 9(6), 54—56(刘萌, 李笑江, 严启龙, 宋振伟, 王克强. 化学推进剂与高分子材料, **2011**, 9(6), 54—56)
- [6] Song X. L., An C. W., Guo X. D., Liu H. Y., Zhang J. L., Li F. S., *Chin. J. Energ. Mater.*, **2008**, 16(6), 698—702(宋小兰, 安崇伟, 郭效德, 刘宏英, 张景林, 李凤生. 含能材料, **2008**, 16(6), 698—702)
- [7] Andraej O., Andrzej M., Dorota P., Jacek B., *Chin. J. Energ. Mater.*, **2004**, 12(6), 364—367(Andraej O., Andrzej M., Dorota P., Jacek B., 含能材料, **2004**, 12(6), 364—367)
- [8] Cheng L. Y., Zhao X. X., Yang P. J., Heng S. Y., Li W., Huang X. W., *Chin. J. Energ. Mater.*, **2006**, 14(3), 171—173(陈鲁英, 赵省向, 杨培进, 衡淑云, 李巍, 黄小梧. 含能材料, **2006**, 14(3), 171—173)
- [9] Liu B., Liu S. W., Zhang Y. B., Wang Q. L., Wang F., Li D., Liu G. T., *Chem. Propell. Polym. Mater.*, **2012**, 10(1), 67—70(刘波, 刘少武, 张远波, 王琼林, 王峰, 李达, 刘国涛. 化学推进剂与高分子材料, **2012**, 10(1), 67—70)
- [10] Manning T. G., Strauss B., *Reduction of Energetic Filler Sensitivity in Propellants Through Coating*, US 6524706, 2003-02-25
- [11] Li D., Wang J. Y., Jiang X. B., Li L., *Chin. J. Explos. Propell.*, **2009**, 32(1), 40—43(李丹, 王晶禹, 姜夏冰, 黎俐. 火炸药学报, **2009**, 32(1), 40—43)
- [12] Li Y. B., Huang H. J., Huang H., Li S. B., Guan L. F., *Chin. J. Energ. Mater.*, **2012**, 20(6), 680—684(李玉斌, 黄亨建, 黄辉, 李尚斌, 关立峰. 含能材料, **2012**, 20(6), 680—684)
- [13] Huang H. J., Yang P., Huang H., Li J. S., *Chin. J. Explos. Propell.*, **2007**, 30(1), 40—43(黄亨建, 杨攀, 黄辉, 李金山. 火炸药学报, **2007**, 30(1), 40—43)
- [14] Liu S. H., Zhang J. L., Zhang J., Wang R. H., *J. Saf. Sci. Technol.*, **2011**, 7(6), 5—8(刘树浩, 张景林, 张俊, 王瑞浩. 中国安全生产科学技术, **2011**, 7(6), 5—8)
- [15] Liao S. R., Luo Y. J., Sun J., Tan H. M., *Chin. J. Energ. Mater.*, **2006**, 14(5), 336—338(廖肃然, 罗运军, 孙杰, 谭惠民. 含能材料, **2006**, 14(5), 336—338)
- [16] Cowey K., Day S., Fryer R., *Propell. Explos. Pyrotech.*, **1985**, 10(3), 61—64
- [17] Jones W. T., *Desensitizing Explosives*, US 4425170, 1984-01-10
- [18] Li M. G., Du Z. W., Liao H., *Vacuum*, **2013**, 50(6), 23—26(李茂果, 杜自卫, 廖宏. 真空, **2013**, 50(6), 23—26)

- [19] Qin L. J., Gong T., Hao H. X., Wang K. Y., Feng H., *J. Nanopart. Res.*, **2013**, *15*, 2150
- [20] Leskelä M., Ritala M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 5548—5554
- [21] George S. M., *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 111—131
- [22] Feng H., Elam J. W., Libera J. A., Setthapun W., Stair P., *Chem. Mater.*, **2010**, *22*, 3133—3142
- [23] Lu J. L., Fu B. S., Kung M. C., Xiao G. M., Elam J. W., Kung H. H., Stair P. C., *Science*, **2012**, *335*, 1205—1208
- [24] Gong T., Qin L. J., Yan R., Hu L., Ji Y. P., Feng H., *J. Inorg. Mater.*, **2014**, *29*(8), 869—874(龚婷, 秦利军, 严蕊, 胡岚, 姬月萍, 冯昊. 无机材料学报, **2014**, *29*(8), 869—874)
- [25] Elam J. W., Groner M. D., George S. M., *Rev. Sci. Instrum.*, **2002**, *73*(8), 2981—2987
- [26] Kucheyev S., Biener J., Wang Y. M., Baumann T. F., Wu K. J., Buuren T. V., Hamza A. V., Satcher J., Elam J. W., Pellin M. J., *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, *86*, 083108
- [27] Malm J., Sahramo E., Perala J., Sajavaara T., Karppinen M., *Thin Solid Films*, **2011**, *519*(16), 5319—5322
- [28] Jesse S. J., William J. S., Christopher J. O., Gregory N. P., *Adv. Funct. Mater.*, **2011**, *21*, 1993—2002
- [29] Nicola P., Mato K., *Atomic Layer Deposition of Nanostructured Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**, 15—20
- [30] Liu Z. R., *Thermal Analyses for Energetic Materials*, National Defense Industry Press, Beijing, **2008**, 283—291(刘子如. 含能材料热分析, 北京: 国防工业出版社, **2008**, 283—291)
- [31] Stepanov V., Ksasnoporov L. N., Elkina I. B., *Propell. Explos. Pyrotech.*, **2005**, *30*, 178—183
- [32] Li Z. M., Zhang T. L., Yang L., Zhou Z. N., Zhang J. G., *Sci. Technol. Rev.*, **2011**, *29*(26), 74—79(李志敏, 张同来, 杨利, 周遵宁, 张建国. 科技导报, **2011**, *29*(26), 74—79)
- [33] Lu M., Zhao Y. B., *Acta Armamentarii*, **2009**, *30*(12), 1602—1606(陆明, 赵月兵. 兵工学报, **2009**, *30*(12), 1602—1606)
- [34] Elam J. W., Routkevitch D., George S. M., *J. Electrochem. Soc.*, **2003**, *150*(6), G339—G347
- [35] Auzanneau M., Roux M., *Propell. Explos. Pyrotech.*, **1995**, *20*(2), 96—101
- [36] Zhao Y. T., Shui A. Z., Li X. M., Wang S. M., Zeng L. K., Chen P. Y., Lai H. Q., *Ceramics*, **2008**, *4*, 26—30(赵彦挺, 税安泽, 李晓明, 王书媚, 曾令可, 陈平宇, 赖华清. 陶瓷, **2008**, *4*, 26—30)

## Influences of Metal Oxide Encapsulation by Atomic Layer Deposition on the Sensitivities of Octogen<sup>†</sup>

QIN Lijun<sup>1,2</sup>, GONG Ting<sup>1,2</sup>, HAO Haixia<sup>2</sup>, WANG Keyong<sup>1</sup>, FENG Hao<sup>1\*</sup>

(1. Material Surface Engineering and Nanofabrication Laboratory, 2. Science and Technology on Combustion and Explosion Laboratory, Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

**Abstract** Micron-scale Octogen (HMX) particles were coated by alumina and zinc oxide thin films *via* atomic layer deposition (ALD). The surface chemical compositions and morphologies of ALD metal oxides coated HMX particles were characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and scanning electron microscopy (SEM). The thermal decomposition behaviors of the fabricated HMX particles were analyzed by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry (TG) techniques. The mechanical sensitivity and electrostatic spark sensitivity of the metal oxides coated HMX were tested. The influences of film composition and thickness on the sensitivities of HMX were analyzed. The results indicate that the HMX particles are completely and uniformly encapsulated by ALD alumina or zinc oxide thin films. The thickness of the encapsulation layer can be precisely controlled in nanometer-scale. The thin films of metal oxides have little influence on the thermal decomposition properties of HMX. Due to the hardness of the metal oxides, ALD encapsulation layers do not decrease the mechanical sensitivity of HMX. However, the inorganic ALD coatings increase the surface electrical conductivity of HMX particles and therefore reduce the electrostatic spark sensitivity.

**Keywords** Atomic layer deposition (ALD); Octogen (HMX); Sensitivity; Alumina; Zinc oxide

(Ed.: F, K, M)

<sup>†</sup> Supported by the Technology Foundation for Selected Overseas Chinese Scholars Provided by Ministry of Human Resources and Social Security of the People's Republic of China, the Youth Innovation Fund of Xi'an Modern Chemistry Research Institute, China (No. SJQC1323).