

文章编号: 1006-9941(2007)03-0217-03

BNCP 粒度对固体激光起爆感度和延期时间的影响

陈利魁, 盛涤伦, 马凤娥, 朱雅红, 杨 斌, 张裕峰

(中国兵器工业第 213 研究所, 陕西 西安 710061)

摘要: 为提高火工药剂的激光感度, 以 3% (质量) 碳黑为掺杂物, 研究了高氯酸·四氨·双(5-硝基四唑)合钴(III) (BNCP) 粒度对激光起爆能量和延期时间的影响, 结果表明: 在同样的条件下, BNCP 粒度越小, 激光起爆阈值越小, 最小达 2.17 mJ; 延期时间越短, 最短达 326.7 μs 。

关键词: 应用化学; 起爆药; 高氯酸·四氨·双(5-硝基四唑)合钴(III) (BNCP); 粒度; 激光起爆

中图分类号: TJ55; O626.28

文献标识码: A

1 引 言

高氯酸·四氨·双(5-硝基四唑)合钴(III) (BNCP) 是一种性能优良的安全钝感起爆药, 其撞击感度、摩擦感度、火焰感度、静电感度比较低, 反应速度快, 爆热高, 产气量大, 性能优于常规起爆药, 目前在激光雷管及传统的火焰雷管、桥丝雷管等火工品中已用 BNCP 替代 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 和 CP^[1]。钝感起爆药 BNCP 最引人注目的还是它的光敏性质^[2]。影响激光感度的因素很多, 药剂的粒度是一个重要因素。

为了提高药剂的激光感度, 实现低能起爆, 常常对药剂进行掺杂, 掺杂物主要为碳黑或石墨。根据国内外已有研究经验^[3], 本实验以碳黑为掺杂物, 研究了 BNCP 粒度对激光感度和延期时间的影响。

2 实验与结果分析

2.1 BNCP 制备与表征

实验所用 BNCP 按文献[4]提供的方法由实验室自制, 对合成出的粗品进行重结晶, 在无水乙醇中进行机械研磨, 干燥后得到不同粒度的 BNCP。采用 Hydro2000MU(A) 衍射粒度分析仪表征粉体粒度, $d[3,4]$ 分别为 77.29, 23.42, 11.71, 2.29, 0.85 μm 。典型图样如图 1 所示。各个粒度的分析数据见表 1。

2.2 BNCP 的光学特性

当激光照射到药剂表面后, 药剂吸收光子能量, 经光热转化, 使自身温度升高而起爆, 所以药剂对激光的

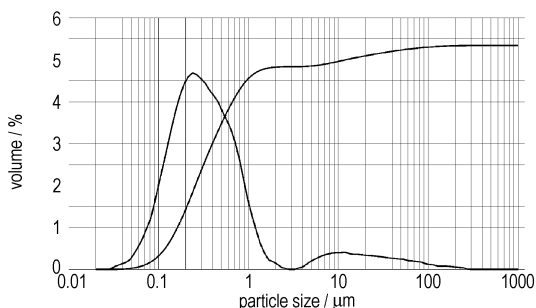


图 1 BNCP-5 激光粒度 (0.853 μm)

Fig. 1 The particle size distribution of BNCP-5

表 1 BNCP 的粒度分析数据

Table 1 The particle size distribution data of BNCP

No.	$d[0.1]$	$d[0.9]$	$d[4,3]$	$\text{SSA}/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
1	22.03	139.38	77.29	0.1621
2	1.843	56.979	23.42	0.62
3	0.646	34.367	11.71	1.59
4	0.195	5.581	2.29	6.11
5	0.095	0.930	0.85	14.60

Note: $d[0.1]$, the ratio of less than value particles to all particles is 10%; $d[4,3]$, volume weighted mean; SSA, specific surface area.

吸收特性将会影响到药剂的起爆特性。

对 BNCP 和 BNCP/C 混合物在特定粒度下, 进行波长在 250 nm ~ 2.5 μm 的吸收光谱实验, 结果如图 2 所示。

从图 2 可以看出, BNCP 和 BNCP/C 在 455 nm, 1.56 μm , 2.05 μm , 2.16 μm 各有特征吸收峰。掺杂碳黑的 BNCP 样品吸收特征峰波长与单一 BNCP 基本相同, 但吸收强度整体上移。本实验所使用的激光器波长为 1.06 μm , 从图 2 可以看出, 该处没有吸收特征峰, 且吸光度很小, 掺杂碳黑后在波长为 1.06 μm 处的吸收强度提高, 对药剂来说就能降低激光输出的起爆能量, 即在相同能量下, 药剂更容易起爆。

收稿日期: 2006-10-10; 修回日期: 2006-11-28

基金项目: 总装“十五”预先研究项目(41305070101)

作者简介: 陈利魁(1971-)男, 硕士研究生, 主要从事火工药剂的研究和开发。e-mail: lkchen@163.com

盛涤伦(1956-)男, 研究员级高工, 主要从事新型火工药剂的研究和开发。

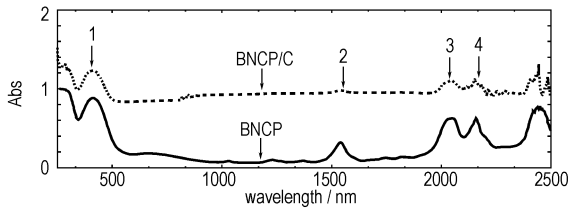


图2 BNCP和BNCP/C紫外、可见、红外吸收光谱(77.29 μm)

Fig. 2 The absorption spectrogram of BNCP and BNCP/C(77.29 μm)

根据上述实验以及国内外研究结果^[5,6],本实验采用3%碳黑掺杂不同粒度BNCP进行实验。

2.3 激光感度实验

2.3.1 实验装置

激光器:高稳YGA脉冲激光器,武汉楚天激光设备有限公司,型号:JHM-1GX-Y-100D,激光功率为900 W。实验电压300 V,激光波长1.06 μm ,脉宽700 μs 。采用500 mm聚光透镜,激光斑点直径为1.85 mm,激光脉冲能量用北京物科LEP-1B能量/功率计实时测量。测量装置如图3所示。

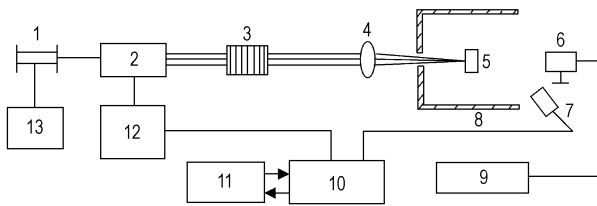


图3 激光感度实验装置图

1—半导体激光器,2—Nd固体激光器,3—衰减片,
4—聚焦透镜,5—样品,6—探头,7—光电探头,8—爆炸箱,
9—激光能量计,10—数据采集和控制器,11—计算机,
12—固体激光电源与控制,13—激光电源

Fig. 3 The experimental set-up of laser sensitivity

1—semiconductor Laser, 2—Nd solid state Laser,
3—attenuation lens, 4—focus lens, 5—sample, 6—Laser receiver,
7—photoelectricity receiver, 8—explosive box, 9—Laser energy unit,
10—data collection and control unit, 11—computer,
12—power supply and control unit, 13—Laser electrical source

2.3.2 实验方法和步骤

采用通常的优化方法0.618法^[7],即在一个 $[a, b]$ 区间内,在a值点能量保证100%起爆,b值点100%不起爆,那么从数值大的点a开始,在 $[a, b]$ 区间找到一个0.618点c,如果发火,再在新的区间 $[c, b]$ 内继续按照0.618比例缩小区间,找到最低发火能量范围。这里 $[a, b]$ 的选取不是感度的上下限,由于感度上下限是未知的,所以实际选取要比感度上下限范围宽得多。

激光器在固定电压300 V,脉宽700 μs ,输出固定功率的情况下,通过衰减片调整输出能量,达到实验要求的值后对样品测试。

2.3.3 实验结果

2.3.3.1 BNCP火帽壳激光起爆

不断加大能量对每个粒度BNCP压入火帽壳起爆实验,结果发现都不能使药剂起爆或燃烧,当能量达到500 mJ左右时,仍然不能燃烧,但在斑点处药剂发生汽化。粒度为77.29 μm (浅色)和粒度0.85 μm (深色)的BNCP火帽壳的激光起爆实验结果如图4所示。对本实验而言,笔者认为主要是因为药剂对吸收能量的散失速度远大于热量积累速度,热点处热量累积没有增大或者维持下去,使得药剂的燃烧或起爆不能发生。另一方面也说明BNCP在一般无约束情况下是钝感安全的。

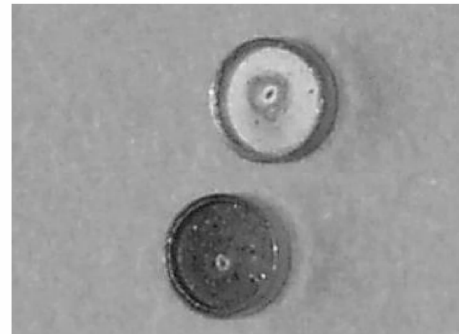


图4 BNCP火帽壳激光起爆实验结果

Fig. 4 The result of laser initiation experiment of primer shell

2.3.3.2 激光实验元件起爆

把20 mg的BNCP以30 MPa的压力压入有机玻璃窗口的铝壳内,再压入钢套内,收口,作为单一装填BNCP(掺3%碳黑)激光敏感起爆药起爆元件(未装填输出炸药)。每个粒度制作10发。分别测试最低起爆能量,其平均结果见表2。0.85~11.7 μm 三个粒度由于测量误差和本身范围差别很小,难以区分各自的能量范围,所以作为一组。

表2 单一装填BNCP激光起爆元件最低起爆能量
(未装填输出炸药)

Table 2 The lowest initiation energy of laser initiation element charged only BNCP (no RDX)

particle size/ μm	77.29	23.42	0.85 - 11.70
lowest initiation energy/mJ	5.28	4.75	3.85
highest no-initiation energy/mJ	4.75	3.85	3.25

单一装药后,装入RDX为输出装药,收口。每个粒度制作10发。分别测试最低起爆能量,其平均结果见表3。

表3 不同 BNCP 粒度的激光起爆元件起爆能量范围
(装填输出炸药)

Table 3 The initiation energy of laser initiation element with the various particle size of BNCP (loading RDX)

particle size/ μm	77.29	23.42	11.70	2.29	0.85
lowest initiation energy/mJ	3.61	3.12	3.06	3.01	2.17
highest no-initiation energy/mJ	3.44	2.91	2.65	2.37	1.89

从表2和表3可以看出: 无论是否装填输出炸药, BNCP 粒度越小, 发火能量阈值越小。相同粒度下, 有输出药的能量小得多。

2.4 激光起爆延期时间测定

2.4.1 实验方法

为了避免激光强度对药剂测试的影响^[8], 选择一个适当的激光输出能量是有必要的, 本实验选取输出能量为 5 mJ, 利用图3所示的实验装置, 在同一参数下, 由计算机控制触发起爆, 同时记录延期时间。

2.4.2 激光起爆延期时间实验结果

单一装填不同粒度 BNCP 激光起爆元件(无输出装药)的延期时间见表4。

表4 单一装填不同粒度 BNCP 激光起爆元件延期时间

Table 4 The laser initiation delay time test of the various particle size BNCP

particle size/ μm	77.29	23.42	11.71	2.29	0.85
delay time/ μs	505.8	521.9	377.4	350.6	326.7

表4结果表明, BNCP 粒度越小, 延期时间越短。

在本实验中, 光斑直径 $d = 1.85 \text{ mm}$, 功率可调在 $1 \sim 10 \text{ mJ}$ 之间, 波长 $1.06 \mu\text{m}$, 脉宽 $700 \mu\text{s}$, 功率密度为:

$$I_0 = \frac{4P}{\pi d^2 t} = \frac{4 \times 10 \times 10^{-3} \times 10^{-4}}{3.14 \times 0.185^2 \times 700 \times 10^{-6}} = 0.53 (\text{W} \cdot \text{cm}^{-2})$$

其值远远小于 $106 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, 可以认为是热起爆机理^[9]。热机理论认为, 当激光作用于药剂表面时, 一部分光能被反射, 另一部分光能入射到药剂表面, 并且在大约几个微米的表面药层内被吸收。药剂的吸收系数和导热系数对于起爆过程具有重要作用, 增加药剂的吸收系数, 有利于药剂内部的能量积累, 从而有利于起爆的发生。增加碳黑有利于药剂对激光能量的吸收, BNCP 粒度减小, 对激光的吸收系数也增大。粒度越小, 与掺杂物粒子的接触面积越大, 有利于热量传递, 容易形成热点。同时相互碰撞的机会增多, 碰撞时间缩短, 转移能量达到热平衡所经历的时间也就较短, 有利于材料中局部“热点”更快地形成。进入材料的激光会被粒子散射, 根据 G. Mie 的理论, 当激光波长与材料粒子的线度相当时, 在激光原入射

方向的散射将大大加强, 其它方向上的散射则明显减弱。本实验所用激光波长为 $1.06 \mu\text{m}$ 的近红外波段, BNCP 的粒度由 $77.29 \mu\text{m}$ 到 $0.85 \mu\text{m}$, 散射效应越来越显著, 此时激光在含能材料内部传输主要集中在激光原入射方向上, 材料对激光吸收集集中在沿光束传播方向的一个较小空间区域内, 从而有利于材料中“热点”的形成。

通过以上分析, 激光从照射药剂表面, 到热点形成, 在几方面作用都显示了小粒度更容易形成热点。粒度越小, 需要的最低起爆能量就小。同样道理, 起爆延期时间也越短。

3 结论

(1) 在无约束的环境下, BNCP 不易被激光起爆。大功率激光器(额定功率 900 W, 输出 500 mJ) 不能使 BNCP 发生燃烧或爆炸, 只是药剂熔化或汽化。

(2) 不同粒度 BNCP 在相同实验条件下, 不管有无输出装药, 随着 BNCP 粒度减小, 激光起爆阈值有减小的趋势。相同的粒度下有输出装药比无输出装药激光起爆能量要低, 最小达 2.17 mJ 。

(3) 在无输出装药条件下, 随着 BNCP 粒度减小, 起爆延期时间缩短, 达 $326.7 \mu\text{s}$ 。

参考文献:

- [1] 盛涤伦, 马凤娥, 孙飞龙, 等. BNCP 起爆药的合成及其主要性能[J]. 含能材料, 2000, 8(3): 100-103.
SHENG Di-lun, MA Feng-e, SUN Fei-long, et al. Study on synthesis and main properties of BNCP [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2000, 8(3): 100-103.
- [2] Fyfe D W, Fronabarger J W, Biekes Tr R W. BNCP prototype detonator studies using a semiconductor bridge initiator [A]. Proceedings Twentieth International Pyrotechnics Seminar [C], 25-29 July 1994, Colorado, U. S. A. P341-344.
- [3] Ewick David W, Bateas Gus, Riley Scot P, et al. Laser-ignitable ignition composition and initiator devices and comprising the same [P]. WO99/00343, PCT/US98/12583, 1999, 7, January.
- [4] 盛涤伦. 高氯酸·五氨·[2-(5-氰基四唑酸根)]合钴(III)的制备[J]. 火工品, 1991, (4): 1-6.
SHENG Di-lun. Preparation of tetraammine bis(5-nitrotetrazolato) cobalt(III) perchlorate (BNCP) [J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 1991, (4): 1-6.
- [5] 鲁建存, 刘剑, 石权利, 等. BNCP 激光起爆器 [A]. 火工品安全性可靠性研究国防科技重点实验室论文集汇编 [C], 西安: 兵器工业第二一三研究所, 2003.
LU Jian-cun, LIU Jian, SHI Quan-li, et al. Laser initiator devices [A]. Proceedings the National Defense Key Laboratory of Pyrotechnical Safety & Reliability Research [C], Xi'an: The 213th Research Institute of China Ordnance Industry, 2003. (下转 227 页)

- [4] 盛梅, 阎武敏. 碳酰肼的合成及其缓蚀性能[J]. 精细石油化工, 2004, (4): 44-47.
SHENG Mei, YAN Wu-min. Synthesis of carbonylhydrazide and its corrosion inhibiting performance [J]. *Speciality Petrochemicals*, 2004, (4): 44-47.
- [5] 魏昭荣. 碳酰肼及其含能配合物研究[D]. 北京: 北京理工大学, 1998.
WEI Zhao-rong. Researcher on carbonylhydrazide and its complexes [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 1998.
- [6] 王世华. 无机化学教程[M]. 北京: 科学出版社, 2000.
WANG Shi-hua. Inorganic Chemistry Tutorial[M]. Beijing: Science Press, 2000.
- [7] 全国军用火工品标准化技术委员会. 火工品专业标准汇编[M]. 第二分册. 1989.
The Standard Technical Committee on Initiators & Pyrotechnics China. The Standard Compilation in the field of Initiators & Pyrotechnics China (Part 2)[M]. 1989.
- [8] Marthada V K. The enthalpy of solution of SRM 1655 (KCl) in H₂O [J]. *J Res NBS of Standards*, 1980, 85: 467-474.
- [9] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬. 物理化学上册[M]. 第四版. 北京: 高等教育出版社, 1990.
FU Xian-cai, SHEN Wen-xia, YAO Tian-yang. Physical Chemistry [M]. 4th Edition. Beijing: Higher Education Press, 1990.
- [10] 高胜利, 陈三平, 胡荣祖, 等. 化学反应的热力学方程及其应用[J]. 无机化学学报, 2002, 4(18): 362-366.
GAO Sheng-li, CHEN San-ping, HU Rong-zu, et al. Derivation and application of thermodynamic equations [J]. *Inorganic Chemistry Transaction*, 2002, 4(18): 362-366.

Solubility, Enthalpies of Dissolution and Thermokinetics of the Dissolution Reaction in Solvent of Carbonylhydrazide

YANG Li¹, PEI Qin², CAO Yun-ling¹, ZHANG Tong-lai¹, HE Wei¹

(1. State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. Clinical College of Tianjin Medical University, Tianjin 300270, China)

Abstract: The solubility of carbonylhydrazide (CHZ) in deionized water, *N,N*-dimethylformamide, absolute ethanol, acetic acid and chloroform at 298.15 K were studied. Integral enthalpies of dissolution and thermokinetics of the dissolution reactions of CHZ in deionized water, acetic acid glacial were measured by using a SETARAM C80 II microcalorimeter, the differential enthalpies of solution, the standard heat effects, the rate constants and the reaction orders were all obtained; 19.60 and -6.880 kJ · mol⁻¹; -2.79 × 10⁻² and 1.16 × 10⁻² J; 2.721 × 10³ and 1.888 × 10³ s⁻¹; 0.778 and 0.610.

Key words: applied chemistry; carbonylhydrazide (CHZ); solubility; enthalpy of dissolution; thermokinetics; microcalorimeter

(上接 219 页)

- [6] Hafenrichter E S, Marshall W W, Fleming K J. Fast laser diode ignition of confined CP and BNCP[A]. 41st Aerospace Sciences Meeting and Exhibit[C], 2003. Reno, NV: AIAA-2003-0245.
- [7] 郭仁生, 苏君, 卢洪胜. 优化设计应用[M]. 北京: 电子工业出版社, 2003.
GUO Ren-sheng, SU Jun, LU Hong-sheng. Application of optimization design[M]. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 2003.
- [8] 冯长根, 项仕标, 王丽琼, 等. 激光强度对含能材料点火的影响[J]. 激光应用, 1999, 8: 154.
FENG Chang-gen, XIANG Shi-biao, WANG Li-qiong, et al. Effect of laser intensity on ignition of energetic materials[J]. *Applied Laser*, 1999, 8: 154.
- [9] 项仕标, 冯长根, 华光, 等. 粒度对激光感度的影响分析[J]. 兵工学报, 2000, 2(21): 80-82.
XIANG Shi-biao, FENG Chang-gen, HUA Guang, et al. A study on the effect of particle size upon laser sensitivity[J]. *Acta Armamentarii*, 2000, 2(21): 80-82.

Effects of Particle Size of BNCP on the Laser Initiation Sensitivity and Delay Time

CHEN Li-kui, SHENG Di-lun, MA Feng-e, ZHU Ya-hong, YANG Bing, ZHANG Yu-feng

(The 213th Research Institute of China Ordnance Industry, Xi'an 710061, China)

Abstract: Effects of particle size of BNCP on Laser initiation sensitivity and delay time were investigated with BNCP doped with 3% carbon black by weight. The results show that with the decrease of the mean particle size of BNCP, the laser initiation threshold value and initiation explosive delay time are reduced to 2.17 mJ and 326.7 μs, respectively.

Key words: applied chemistry; initiating explosive; tetraamine bis(5-nitrotetrazolato) cobalt(III) perchlorate (BNCP); particle size; laser initiation