

文章编号:1006-9941(2009)02-0229-04

掺杂对 BNCP 半导体激光起爆感度的影响

陈利魁, 盛涤伦, 杨 斌, 朱雅红, 王燕兰

(中国兵器工业第 213 研究所, 陕西 西安 710061)

摘要:对激光敏感药剂高氯酸·四氨·双(5-硝基四唑)合钴(III)(BNCP)进行掺杂,以半导体激光直接作用药剂的方法,研究了掺杂物的种类、含量和波长对 BNCP 激光起爆感度影响。结果表明:在同样的条件下,未掺杂的 BNCP 在激光器最大功率下都不能发火,而加入适合的掺杂物的种类和含量能够大大提高 BNCP 半导体激光起爆感度;在 635 nm 波长下,掺杂物中掺杂酞菁铜能量最低,50% 发火阈值达 0.24 mJ,平均延期时间 2.3 ms;掺杂吸光物 C,50% 发火阈值达 0.57 mJ,平均延期时间 5.5 ms;在 915 nm 波长下,掺杂吸光物 C 含量为 5% 时,50% 发火阈值最小,为 5.06 mJ。

关键词:有机化学;起爆药;高氯酸·四氨·双(5-硝基四唑)合钴(III)(BNCP);半导体激光;激光点火;掺杂
中图分类号:TJ55; O626.28 **文献标识码:**A **DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.02.025

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^[1],具有 BNCP 光敏性质,是激光雷管和激光发火元件的用药^[2]。火工药剂激光感度主要与激光源、药剂性能、发火装置与装药工艺等诸多因素有关,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。大多数起爆药剂外观呈白色或浅色,反射率较大,难以实现激光直接发火或起爆,通过掺杂深色或黑色物质,增加其激光吸收度,实现低能发火。

美国桑迪亚国家实验室为了降低激光二极管起爆雷管的点火延迟^[3-4],进行了不同掺杂物(碳黑、碳纳米管、KTNBC,后两者为含能掺杂剂,KTNBC 是一种钾盐类炸药,具体的化学组成不明)的以 BNCP 为装药的不同形式雷管的研究。研究认为,作为一种掺杂剂,1% 碳黑的性能与另外两种含能掺杂剂相当或者更好。

俄罗斯和德国在研究 BNCP 的同类物高氯酸·二·(3-胍基-4-氨基-1,2,4-三唑)合铜的激光起爆时^[5-6],加入了一种透明粘合剂 PMMA。研究认为,含量为 8%~20% 的激光透明热塑性材料增加了激光渗透性,从而增加了激光感度。当药剂中 PMMA 掺杂量达到 20% 时,起爆的激光能量密度达到最小值。

除以上掺杂物外,其它有色激光染料掺杂物尚未

见报道,掺杂吸光物 C 含量对 BNCP 的激光感度影响报道也不多。所以,本实验选择了一些有色激光染料和吸光物 C 作为掺杂物,研究了它们对 BNCP 激光感度的影响。

2 实 验

2.1 BNCP 制备与表征

参照文献[7]方法自制 BNCP,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。采用马尔文 MS-S/MAM5004 衍射粒度分析仪表征粉体粒度,典型粒度分布如图 1 所示。

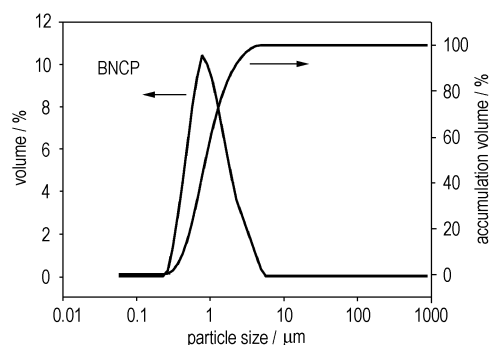


图 1 BNCP 粒度

Fig. 1 Particle size distribution of BNCP

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,所以药剂对激光的吸收特性将会影响到药剂的起爆特性。

对 BNCP 和 C/BNCP 混合物在特定粒度下(BNCP 为 77.29 μm),进行波长在 250 nm~2.5 μm 间的吸收

收稿日期:2008-08-29;修回日期:2008-12-16

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

光谱实验,结果如图2所示。

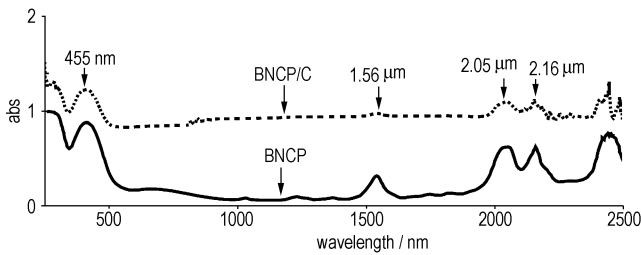


图2 BNCP和BNCP/C吸收光谱

Fig. 2 Absorption spectra of BNCP and BNCP/C

从图2可知,BNCP和BNCP/C在455 nm,1.56 μm,2.05 μm,2.16 μm处具有特征吸收峰。掺杂吸光物C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。

2.3 激光实验元件制作

把30 mg的BNCP和掺杂物C以60 MPa的压力压入有有机玻璃窗口(厚度2 mm,透射率91%,光斑直径0.17 mm)的铝壳内,再压入钢套内,收口,作为激光敏感起爆药起爆元件(未装填输出炸药)。每个样品制作18发。

2.4 实验装置

主要实验仪器:多个波长半导体激光器,脉冲控制器,示波器(TDS2024),能量/功率计(北京物科LEP-1B)。多个波长半导体激光器性能见表1。

表1 激光器性能

Table 1 Lasers performance

wavelength/nm	power/mW	stability/%	radiation degree/mrad
532	100	3	0.5
635	200	3	1.0
915	5000	5	0.5

脉冲控制器的作用是调节激光器的脉冲宽度和控制脉冲的单个发射。脉冲宽度影响到单个脉冲作用到样品的能量,通过调节脉冲宽度可以测出在一定功率下样品的极限起爆脉冲宽度。控制器可实现1 ms~1 s、1 μs~1 s的单个发射。测量装置如图3所示。

2.5 实验方法和步骤

兰利法对初始值不敏感,收敛快,需要实验发数少,对50%响应点估值精度高。本实验采用GJB377A-94中方法之101兰利法进行测试,50%响应点进行数据处理和比较。实验样品每组18发。

平均延期时间是指兰利法测试中所有发火元件的平均延期时间。发火发数大于6发。

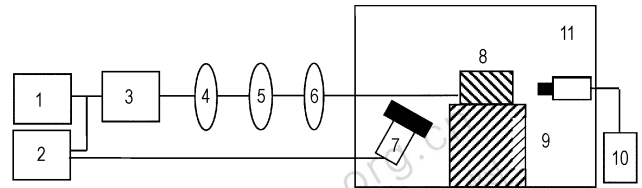


图3 激光感度实验装置图

1—脉冲控制器,2—数字示波器,3—半导体激光器,4—聚焦透镜,5—衰减片,6—护镜,7—光电探头,8—样品,9—样品台,10—激光能量计,11—爆炸箱

Fig. 3 The experimental set-up of laser sensitivity

1—pulse controller, 2—digital oscillograph, 3—semiconductor laser, 4—focus lens, 5—attenuation lens, 6—protecting lens, 7—photoelectricity receiver, 8—sample, 9—sample support, 10—Laser energy unit, 11—explosive box

3 实验结果和分析

3.1 掺杂物种类对BNCP激光感度的影响

掺杂物分为光学掺杂和热学掺杂,实验选择了不同颜色的激光染料进行掺杂,掺杂物包括酞菁铜、孔雀绿、吸光物C、分散橙、荧光素钠、玫瑰红B、吡啶红等。在波长635 nm,BNCP平均粒度2.04 μm和功率98.0 mW条件下,实验结果见表2。

表2 不同掺杂物对BNCP激光感度和延期时间的影响

Table 2 Effect of dopant on laser sensitivity and delay time of BNCP (wavelength 635 nm)

dopant and content /%	color	50% energy /mJ	50% energy density /J·cm ⁻²	average delay time /ms
copper phthalocyanine,5	blue	0.24	1.67	2.3
malachite green,5	green	0.40	2.82	3.9
dopant C,5	black	0.57	2.49	5.5
disperse orange,5	yellow	1.18	6.64	11.9
fluorescein soaium,5	red	1.20	5.80	14.9
rhodamine B,5	red	1.60	7.05	15.3
acridine red,5	brown red	20.13	88.72	169.0
POPOP 5	yellow	-	-	-

由表2可知:①不同掺杂物对BNCP发火能量阈值有很大的影响,对元件发火平均延期时间有同样影响。如表2,发火能量从0.24 mJ、0.40 mJ、0.57 mJ、1.18 mJ、1.20 mJ、1.6 mJ、20.13 mJ增加时,平均延期时间也从2.3 ms、3.9 ms、5.5 ms、11.9 ms、14.9 ms、15.3 ms、169.0 ms增加,就是发火能量阈值小,平均延期时间也短;发火能量阈值大,平均延期时间也长。②激光发火感度主要与掺杂物的性质有关。这是因为在不掺杂情况下,BNCP难以发火,光学和热掺杂

后,能够以很小的能量实现发火。光学掺杂后,发火阈值与掺杂物的吸收波长有很大的关系。由表 2 可见,掺杂物荧光素钠(吸收波长 520 ~ 570 nm)、玫瑰红 B(吸收波长 580 ~ 690 nm)、酞菁铜(700 ~ 850 nm)、孔雀绿(620 ~ 650 nm)、分散橙(420 ~ 850 nm)以及吡啶红(吸收波长 600 ~ 630 nm)均能够显著降低 BNCP 的激光感度,其中激光敏化作用效果较好的是酞菁铜、孔雀绿、分散橙、荧光素钠等。而掺杂 POPOP(1,1,4-双(5-苯基-2-恶唑基)苯)吸收波长(380 ~ 440 nm)不发火,没有起到掺杂作用。

仔细观察掺杂物的吸收波长,发现有三种情况:一种覆盖了激光发射波长 635 nm,另外两种是左右靠近发射波长。覆盖发射波长 635 nm 的三种掺杂物玫瑰红 B(吸收波长 580 ~ 690 nm),孔雀绿(620 ~ 650 nm),分散橙(420 ~ 850 nm),吸收波长的中值,即两端平均值正好都是 635 nm;而左右靠近的掺杂物荧光素钠(吸收波长 520 ~ 570 nm),酞菁铜(700 ~ 850 nm),吸收波长靠近 635 nm 的距离都是 65 nm,这种对称关系非常有助于对光波的吸收,提高了 BNCP 的吸收系数和吸收率,减少对激光的反射;在同等情况下,药剂吸收到有效能量大大增强,更容易发火了,发火阈值能量大幅度降低。另外一个掺杂物吡啶红(吸收波长 600 ~ 630 nm),波长更靠近 635 nm,但是发火阈值能量却差一个数量级以上,可能是没有对称关系,对吸收率影响弱些。而 POPOP(380 ~ 440 nm)远离 635 nm,已经没有影响,所以起不到掺杂作用了。至于更深原因有待进一步研究。

热学掺杂对发射波长没有选择性,在整个吸收波段都能吸收能量,转换为热能。吸光物 C 就是一种热掺杂物,在激光波长 250 nm ~ 2.5 μm 间吸收曲线整体上移,但不改变药剂 BNCP 特征吸收峰的位置,对于不同波长激光都增强吸收作用,吸收效果见图 2。虽然 BNCP 在 635nm 处没有吸收峰,但由于吸光物 C 的吸收作用,使得发火阈值能量与有选择性掺杂物酞菁铜、孔雀绿、分散橙、荧光素钠等达到同样的效果,所以在不同波长掺杂实验里,吸光物 C 是一个很好的选择。

3.2 掺杂物含量对 BNCP 激光感度的影响

吸光物 C 对波长没有选择性,掺杂后效果明显,所以以吸光物 C 来研究掺杂物含量对 BNCP 激光感度的影响。

以波长 915 nm 半导体激光器和掺杂吸光物 C 的 BNCP(平均粒度 1.1 μm),功率 0.72 W 时,进行不同吸光物 C 含量实验,结果见表 3。

表 3 掺杂吸光物 C 的含量对 BNCP 激光感度和延期时间影响

Table 3 Effect of dopant C content on laser sensitivity and delay time of BNCP (wavelength 915 nm)

dopant C content / %	50% energy/mJ	50% energy density/ $\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$	average delay time/ms
3	6.02	3.26	8.45
5	5.06	2.75	7.16
7	6.02	3.26	8.40
9	6.36	3.45	8.56

掺杂物的含量影响药剂对光的吸收率和激光的入射深度,但它同时使含能材料的密度降低,掺杂量应有一个最佳点,它与药剂的爆炸类型、密度、颗粒大小以及激光的能量密度等因素有关。

由表 3 可知,掺杂物掺杂含量有一个最佳点,在 915 nm 波长下掺杂含量 5% 时,需要的激光能量最小为 5.06 mJ。从微观结构来看,BNCP 和吸光物 C 粒子相互包围有一个比例,小于这个比例,吸光物 C 粒子周围粒子增多,需要吸收更多能量使其达到发火点,宏观表现发火阈值增大;大于这个比例,吸光物 C 粒子增多,吸收的能量传递受到阻碍,自身耗散能量,也使发火能量提高。当然不同药剂的最佳掺杂含量是不同的,需要实验来确定。

在吸光物 C 含量实验中,也可以得到发火能量阈值小,平均延期时间短,发火能量阈值大,平均延期时间长的结论。

4 结 论

(1) 在无掺杂的情况下,BNCP 很难发火,选择适当的掺杂物,如(酞菁铜、孔雀绿、吸光物 C、分散橙、荧光素钠、玫瑰红 B、吡啶红等)都能大幅度降低发火能量,在 635 nm 下,掺杂 5% 酞菁铜,最低 50% 发火阈值能量达 0.24 mJ。

(2) 光学掺杂具有波长选择性。染料掺杂吸收波长覆盖或靠近激光发射波长时,才能够大大降低发火阈值。远离发射波长,则完全不起作用。热学掺杂无波长选择性,可以在这个波段起到很好吸收作用。吸光物 C 掺杂与光学掺杂物酞菁铜、孔雀绿、分散橙等具有同样的效果。

(3) 不管是光学掺杂物还是热学掺杂物,在相同条件下,发火能量阈值越小,平均延期时间越短,发火能量阈值越大,平均延期时间越长。

(4) 掺杂物的掺杂含量对激光药剂发火有影响,掺杂物含量有一个最佳点。吸光物 C 掺杂 BNCP 最佳点是

5% ,在该点时 50% 发火阈值最小,平均延期时间最短。

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] Ewick David W, Bateas Gus, Riley Scot P, et al. Laser-ignitable ignition composition and initiator devices and comprising the same: 099/00343, PCT/US98/12583 [P], 1999, 7, January.
- [3] Hafenrichter E S, Vlarshall W W, Fleming K J. Fast laser diode ignition of confined CP and BNCP[R]. AIAA 2003-0245, 2003.
- [4] Everett S Hafenrichter. Continued studies on fast laser diode ignition of confined explosives [C] // 31th International Pyrotechnics Seminar, 2003.
- [5] Chemai A V, Sobolev V V, Chernai V A, et al. Laser ignition of explosive compositions based on di-(3-hydrazino-4-amino-1,2,4-triazole)-copper(II) Perchlorate[J]. *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 2003, 39(3): 335-339.
- [6] Schneidera. Low intensity laseractivatable initiating explosive - comprising di(3-hydrazino-4-amino-1,2,4-triazole)-copper(II)-perchlorate and laser-transparent thermoplastic [R]. DE19546342 C2 99031 1 9914.
- [7] 盛涤伦. 高氯酸·五氮·[2-(5-氨基四唑酸根)]合钴(III)的制备[J]. 火工品, 1991(4): 1-6.
SHENG Di-lun. Preparation of tetraamine bis(5-nitrotetrazolato)cobalt(III) perchlorate (BNCP) [J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 1991(4): 1-6.

Effect of Dopant on BNCP Semiconductor Laser Sensitivity

CHEN Li-kui, SHENG Di-lun, YANG Bing, ZHU Ya-hong, WANG Yan-lan
(The 213th Research Institute of China Ordnance Industry, Xi'an 710061, China)

Abstract: The effects of dopant variety, dopant content and dopant wavelength on tetraamine bis(5-nitrotetrazolato)cobalt(III) perchlorate (BNCP) semiconductor laser sensitivity were studied by doping different dyestuffs into BNCP. Results show that the laser ignition threshold value is reduced apparently by adding appropriate dopant variety and dopant content. In 635 nm wavelength, the ignition energy of BNCP doped with 5% copper phthalocyanine is the lowest, and the laser 50% initiation threshold value and the initiation explosive average delay time of BNCP are 0.24 mJ and 2.3 ms. And for BNCP doped with 5% carbon black, the laser 50% initiation threshold value and the initiation explosive average delay time of BNCP are 0.57 mJ and 5.5 ms. In 915 nm wavelength, the 50% ignition threshold value of BNCP doped with 5% carbon black is the lowest (5.06 mJ).

Key words: organic chemistry; initiating explosive; tetraamine bis(5-nitrotetrazolato)cobalt(III) perchlorate (BNCP); semiconductor laser; laser ignition; dopant

(上接 217 页)

Experimental Study on the Storage Properties and Its Influence Factors of the Emulsion Explosive after Pressed by Shockwave

WANG Yin-jun¹, WANG Xu-guang¹, LI Jin-jun²

(1. Beijing General Research Institute of Mining and Metallurgy, Beijing 100044, China;
2. Beijing Jingmei Chemical Industry Co. Ltd, Beijing 102471, China)

Abstract: To explore the storage properties of the emulsion explosive after pressed by shockwave, the explosion shock wave of the emulsion explosive was tested at a period after it was pressed by shockwave in water, and the storage properties were compared and judged with its explosion shockwave crest values. The results show that there is no obvious decline of the explosion shockwave crest values in a certain period after pressed by the outside shockwave, but the explosive capacity will be worsen quickly after this period and lose the priming sensitivity by cap. The period of keeping the cap sensitivity may be several minutes, some days or even several weeks, which is related to the intensity of the pressing shockwave, the emulsifying agent, the sensitizer etc. The relationship is that the period will be shorter with the increasing of the shockwave intensity, and it will increase with the increasing of emulsifying agent content, and when the emulsion explosive is pressed by the shockwave with 108 MPa peak pressure, the period of keeping cap sensitivity declines from over 18 h to less 1 h with the increasing in the mass percent of the hollow glass microballoon from 2% to 5%, and with the increasing of the mass percent of the expanded perlite from 2% to 5%, the period declines from 24 min to several minutes.

Key words: explosion mechanics; emulsion explosive; storage performance; shockwave; underwater blasting