文章编号：1003-1480（2023）01-0006-05

铜叠氮化物微装药的激光二极管点火特性研究

孟冠彤，曾庆轩，李明愉，任 杰，熊 鹏

（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：为有效提高铜叠氮化物使用的安全性，对原位合成铜叠氮化物微装药的激光二极管点火特性进行了研究，对不同铜转化率的铜叠氮化物微装药在不同功率密度下的激光点火能量进行了测试，并拟合其激光点火判据。研究结果表明：相比纯叠氮化铜，原位合成的铜叠氮化物中由于存在未反应纳米铜核，激光点火能量明显降低，最低可达到 20μJ 以下；叠氮化反应铜的转化率越高，铜叠氮化物微装药的激光点火感度越高；在激光功率密度大于 4.0W·mm^{-2} 时，铜叠氮化物微装药可控制在 50μs 以内点火；试验获得的铜叠氮化物的 James 形式的起爆判据为 2.62/q+16.4/E=1。

关键词：激光点火；叠氮化铜；微装药；点火判据

中图分类号：TJ450.3 **文献标识码**：A **DOI**：10.3969/j.issn.1003-1480.2023.01.002

Laser Ignition Characteristics of In-situ Synthesis of Copper Azide Micro-charge

MENG Guan-tong, ZENG Qing-xuan, LI Ming-yu, REN Jie, XIONG Peng

(State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing, 100081)

Abstract：To effectively improve the application safety of in-situ copper azide, the laser diode ignition characteristics of in-situ reaction synthesis of copper azide micro-charge were studied, the laser ignition energy of copper azide micro-charge with different conversion rate of copper were tested under different power density of laser, and the laser ignition criterion was fitted. The result shows that, due to the presence of unreacted nano-copper cores in copper azide, the laser ignition energy of in-situ copper azide is reduced significantly compared to that of pure copper azide, the lowest can be below 20μJ; The higher conversion rate of copper, the higher laser ignition sensitivity of the in-situ copper azide micro-charge; When laser power density is greater than 4.0W·mm^{-2}, the copper azide micro-charge can be ignited within 50μs. The copper azide initiation criterion of James form is 2.62/q+16.4/E=1.

Key words： Laser ignition；Copper azide；Micro-charge；Ignition criterion

随着引信向着微型化和灵巧化发展，目前普遍使用的传统的叠氮化铅等火工药剂难以满足 MEMS 引信在体积、装配方式和输出性能等方面的要求，而铜叠氮化物是目前铅基起爆药的理想替代品。2016 年北京理工大学李兵[1-2]使用叠氮化铜微装药组装微小型起爆器，成功地起爆 HNS-IV 炸药，可见铜叠氮化物微装药能够在低激发能量、亚毫克药剂下实现次级装药的可靠起爆，具有优良的起爆性能[3-4]。目前铜叠氮化物微装药通常使用原位反应制备方法生产[5]，该方法解决了生产和装药过程的安全性，并与 MEMS 工艺兼容。但是铜叠氮化物微装药对静电、射频和火花非常敏感。为解决这些问题，目前普遍采用在药剂中掺杂碳以降低其静电感度，而碳杂质的加入会牺牲药剂的输出能力。所以，既不降低微装药输出能力，

收稿日期：2022-07-25

作者简介：孟冠彤（1997-），女，在读硕士研究生，从事激光二极管点火技术研究。

又能有效解决其使用的安全性问题成为重要的研究方向。

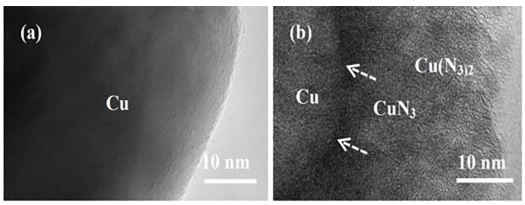
现阶段微装药普遍采用电桥丝（膜）、半导体桥进行点火，利用电阻丝产生热量引燃点火药剂，具有结构简单、重量轻、成本低、可靠性高等诸多优点，但也存在静电放电、电磁辐射、炸药腐蚀桥丝等安全隐患。而使用激光点火能够将微装药与电路系统相互隔离，从根源上消除静电、电磁干扰产生误点火的隐患，极大地提高了点火的抗电磁、静电能力和安全性[6]。目前普遍采用的激光二极管都在 3W 以内，属于低功率激光器件。大部分研究表明低功率激光作用下的点火机理主要为热作用机理[7]。2009 年，陈利魁等[8]使用 635nm 激光测得 BNCP 的 50%发火能量为 0.24 mJ。2011 年 V. M. Lisitsyn 等[9]使用 Nd: YAG 激光器测得 AgN_3 和 $Pb(N_3)_2$ 的 50% 发火能量密度阈值分别为 0.4J·mm^{-2} 和 0.7J·mm^{-2}。2019 年 Jonas Sarlauskas 等[10]使用 1 064nm 的 Nd: YAG 固体激光器和 808nm、150μs 的脉冲激光对 $Cu(N_3)_2$ 的点火特性进行研究，得到能量阈值分别为 0.08mJ 和 0.32mJ。现阶段激光二极管点火技术不断发展，2003 年美国桑迪亚实验室使用额定功率 2W 的激光二极管制作了光学点火结构，使用双球透镜组聚焦激光束并点燃了光敏药剂[11]。2020 年 Burke Gregory 等[12]人设计了一种一次性集成式激光二极管底火，使用集成电路和激光二极管代替电桥丝和点火药，可用于替代 30mm 的电底火。

基于电点火存在的问题和微装药结构的特点，以及激光点火特性，本文对原位合成铜叠氮化物的激光特性进行研究，以期为其使用提供一种安全可靠的点火方式。

1　试验

1.1　铜叠氮化物结构与组成

本研究使用的铜叠氮化物采用原位合成微装药技术制备[5]，由纳米多孔铜与 HN_3 气体气固反应得到，单个药柱的体积为 Φ1.0mm×0.5mm，装药质量小于 1mg。采用透射电镜（TEM, TECNAI G2 F20，美国）进行铜叠氮化产物的微观结构形貌分析测试，结果如图 1 所示。



（a） 铜颗粒　　（b） 铜叠氮化物

图 1　纳米铜颗粒及其铜叠氮化物 TEM 图[13]

Fig.1　TEM images of copper nanoparticles and copper azide compounds[13]

分析图 1 可以看出，产物颗粒是由未反应的铜核及生成的 CuN_3 和 $Cu(N_3)_2$ 组成的层状结构。铜叠氮化产物的组成和转化率采用化学分析法测定[14]，首先，将铜叠氮化产物溶于 0.5mol·L^{-1} 的 CH_3COOH 溶液，在室温下振荡 2h 使 $Cu(N_3)_2$ 充分溶解，取出溶液定容至 10mL。之后将残留物溶于 0.5mol·L^{-1} HCl 溶液，70℃下加热振荡 2h 使 CuN_3 充分溶解，而后将溶液过滤定容至 10mL。通过 ICP 光谱仪测试溶液中铜离子浓度，得到 $Cu(N_3)_2$ 与 CuN_3 的含量比。通过公式（1）即可得到纳米多孔铜的转化率。

$$\alpha = \frac{C_{Cu}}{100 m_{Cu}} 100 \qquad (1)$$

式（1）中：α为铜转化率；C_{Cu}为 ICP 光谱仪测试得到的铜离子浓度，mg·L^{-1}；m_{Cu}为反应前铜的质量，mg。

1.2　铜叠氮化物激光二极管点火能量测试装置

本研究采用的激光点火光源为波长 450nm 的激光模组（东莞市蓝宇激光公司，型号 JAN45160Z-001），激光最大输出功率 1.6W，光斑直径 0.5mm。用激光功率计测量标定激光二极管的光输出功率（P）与输入电压（U）关系，如图 2 所示，可见满足线性关系式。

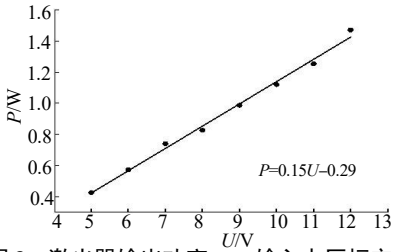


图 2　激光器输出功率——输入电压标定曲线

Fig.2　Laser output power——input voltage calibration curve

本研究使用的激光感度测试装置如图 3 所示，主要包括：电源、FPGA 开发板、MOSFET、激光模组（激光二极管和透镜）、微装药以及示波器等部分。

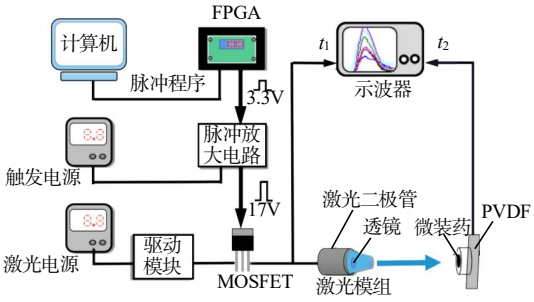


图 3　激光感度测试装置

Fig.3　Laser sensitivity test system

图 3 中脉冲程序使用计算机编写，经由 FPGA 开发板（睿智 Xilinx Spartan-6）产生脉冲信号，通过倍频设置调整激光脉冲宽度。FPGA 产生的脉冲信号经由脉冲放大电路将脉冲电压从 3.3V 升至 17V 以实现 MOS 管快速完全打开。MOSFET 场效应管（IRF530N）作为开关控制激光二极管的通断，当脉冲信号控制 MOS 管打开时，激光电源 (5～12V) 为激光二极管供电，电流经过驱动电路激发二极管出光，激光束经由透镜聚焦在药剂表面，为防止药剂点火对光源造成损坏，透镜聚焦设置为 5cm。

使用示波器记录并测量微装药的点火延迟时间，图 4 为示波器记录信号示意图。

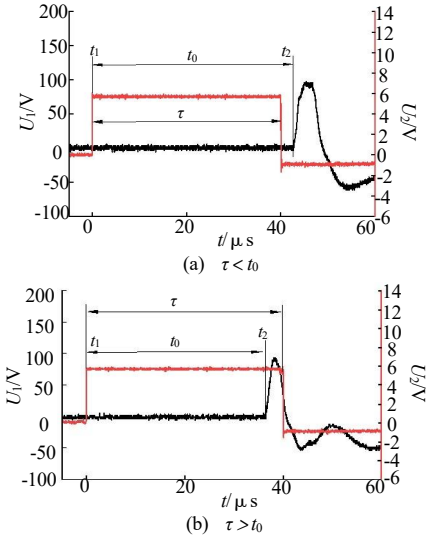


图 4　激光点火延迟时间测定示意图

Fig.4　Schematic diagram of measuring laser ignition delay time

激光点火延迟时间是指从激光照射到含能材料表面开始，到含能材料发生自持燃烧化学反应的时间。经测试电流流入激光二极管到激光照射到药剂表面的时间，以及厚度为 0.5mm 装药从点火到输出的时间都在几十纳秒范围，相比试验获得的点火时间太短，因此，为方便测试，以电流流入激光二极管的时间为起始时间 t_1，将 PVDF 压电薄膜紧贴在药剂底端，以压电薄膜电压上升起点为截止时间 t_2，t_1 与 t_2 的时间差即为点火延迟时间 t_0，激光作用脉宽时间为 τ。试验时固定激光功率 P、激光功率密度 q，调整脉宽 τ，对铜叠氮化物微装药进行点火，若药剂未发火则增大脉冲宽度，若药剂实现点火则缩小脉冲宽度，激光二极管提供的激光能量值为 $E = P \times \tau$，最终获得点火临界能量。

2　结果与讨论

2.1　铜叠氮化物微装药成分对激光点火性能的影响

向密度为 1.42g·cm^{-3} 的纳米多孔铜中通入 HN_3 气体，反应温度为 20℃，使用不同反应时间制备铜叠氮化物微装药。使用 1.1 节所述化学分析法计算其中 $Cu(N_3)_2$、CuN_3 和未反应 Cu 的含量。测量结果如表 1 所示。表 1 中 α 为铜的转化率，是 $Cu(N_3)_2$ 与 CuN_3 中铜含量之和。

表 1　铜叠氮化物微装药成分

Tab.1　Composition of copper azide micro-charge

药剂批次	反应时间/min	w_{Cu}/%	$w_{Cu(N3)2}$/%	w_{CuN3}/%	α/%
A	5	43.75	7.55	48.70	56.25
B	10	31.78	7.14	61.08	68.22
C	20	28.49	6.42	65.09	71.51
D	1 440	7.64	7.76	84.60	92.36

对 4 种不同转化率的铜叠氮化物微装药进行激光点火试验，测量其在不同功率密度下激光点火所需能量。4 种药剂的点火能量如图 5 所示。

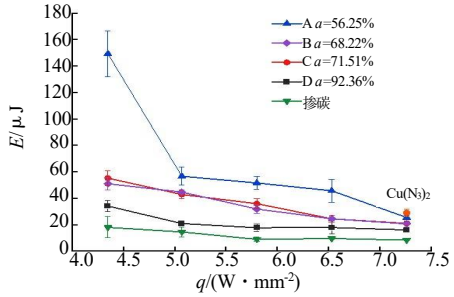


图 5　铜叠氮化物激光点火能量

Fig.5　Laser ignition energy of copper azide

由图 5 可见，试验得出同种药剂的激光点火性能一致性较高，点火能量的偏差在 5%~10%。但不同转

化率的药剂之间点火能量有较明显的差距，例如功率密度为 5.8W·mm^{-2}时，D 批次药剂对激光较敏感，点火能量为 17.72μJ，A 批次药剂对激光较钝感，点火能量为 51.57μJ，约为 D 批次药剂的 3 倍。Jonas Sarlauskas 等对 $Cu(N_3)_2$ 的激光点火能量进行测量，得到最小点火能量值为 80μJ[10]，本研究得到在激光功率密度为 7.26W・mm^{-2}时，$Cu(N_3)_2$ 的激光点火能量为 29.30μJ。从图 5 中可以看出原位反应的铜叠氮化物微装药激光点火感度比纯 $Cu(N_3)_2$ 明显提高。这是因为含能材料的结构组成对其点火特性有极大影响，铜叠氮化物在原位反应时，铜的转化不完全，留有未反应的金属铜核，这些铜核相当于包裹在 $Cu(N_3)_2$ 和 CuN_3 内部并分布均匀的纳米掺杂粒子。金属纳米粒子由于表面等离子体共振(SPR)现象，其自由电子在光的激发下能够发生群体性的振荡，将吸收的光能转化为热，并迅速成为热点将热量传递到含能材料的其他部分。掺杂的金属纳米颗粒增强了对激光的吸收从而改善含能材料激光点火性能，铜、银等金属纳米粒子均可缩短药剂的点火延迟时间[15-16]。在叠氮化过程中未反应的铜核作为掺杂粒子提高了激光能量利用率，因此相比于纯叠氮化铜，铜叠氮化物微装药的激光感度更高。

根据表 1 中数据，可知不同批次铜叠氮化物的铜转化率α不同，转化率α越高表明未反应的铜核就越少。分析转化率对激光点火特性的影响，认为铜叠氮化物微装药叠氮化反应铜的转化率α越高，微装药激光点火能量 E 越低，激光点火感度越高。图 5 中点火能量最低的药剂是在铜叠氮化物中掺杂了 13.8%的碳，与未掺碳的药剂相比其点火能量更低，可见掺杂适量的碳能在有铜核的基础上进一步降低铜叠氮化物的激光感度。

2.2　铜叠氮化物激光二极管点火判据

对装药密度为 2.32g·cm^{-3}铜叠氮化物进行激光点火试验，由图 5 可知随着激光功率密度 q 的增大，药剂的点火能量逐渐减小。当激光功率密度 q 低于 4W·mm^{-2}时，点火能量下降速度较快，则点火试验选择较大的能量梯度，约 20μJ，当激光功率密度 q 高于 4W·mm^{-2}时，点火能量下降缓慢趋于常数，则点火试验选择较小的能量梯度，约 5μJ，根据药剂发火情况和能量梯度调整激光脉宽，最终得到临界点火能量值。不同激光功率密度和激光脉宽时的药剂点火情况如表 2 所示。

表 2　不同激光功率密度和激光脉宽的点火情况

Tab.2　Ignition condition of different laser power density and laser pulse width

q/(W·mm^{-2})	P/W	τ/μs	E/μJ	点火情况	t_0/μs
2.89	0.57	200	125.4	未点火	-
		250	142.5	未点火	-
		300	171.0	点火	211.0
		400	228.0	点火	279.0
3.62	0.71	50	35.5	未点火	-
		70	49.7	未点火	-
		100	71.0	点火	65.2
		150	106.5	点火	52.9
3.97	0.78	35	27.3	未点火	-
		50	39.0	未点火	-
		70	54.6	点火	58.4
4.35	0.85	30	25.5	未点火	-
		35	29.8	点火	34.8
		40	34.0	点火	35.2
5.07	1.00	20	20.0	未点火	-
		30	30.0	点火	21.8
5.80	1.14	15	17.1	未点火	-
		20	22.8	点火	17.2
6.53	1.28	10	12.8	未点火	-
		15	19.2	点火	15.6
		18	23.0	点火	11.2
7.26	1.42	10	14.2	未点火	-
		13	18.5	点火	11.4

1996 年，James 在 Walker-Wasley 和 $p^n\tau$ 判据的基础上提出了冲击起爆 James 判据[17]。本文借用冲击起爆 James 判据拟合出原位合成铜叠氮化物微装药的激光点火判据。根据表 2 中的临界发火能量拟合了点火能量 E 和激光功率密度 q 的 E——q 曲线，即为铜叠氮化物激光点火判据，如图 6 所示。临界判据表达式为：

$$\frac{E_c}{E}+\frac{q_c}{q}=1 \qquad (2)$$

式（2）中：E 为激光点火能量，$E=P\times\tau$，P 为激光功率，τ为激光作用时间；q 为激光功率密度，$q=P/S$，S 为光斑面积；E_c 和 q_c 为常数，从拟合函数的渐近线获得。只有当 $E_c/E+q_c/q<1$ 时，铜叠氮化物才会起爆。

利用试验获得的 P、τ、S 计算得到 E 和 q，然后按照式（2）的形式拟合得到激光点火判据的参数：E_c=16.4，q_c=2.62，R^2=0.958 6，拟合精度较高。因此，

铜叠氮化物微装药的激光点火临界判据可以表示为：

$$2.62/q+16.4/E=1 \quad (3)$$

式（3）作为判据可为铜叠氮化物应用于激光点火提供能量和功率密度参考依据。若要保证铜叠氮化物微装药在 50μs 内可靠点火，由此判据可得，最佳点火激光功率密度为 4.0~5.0W·mm^{-2}，此时点火所需能量较小，激光功率密度较低。

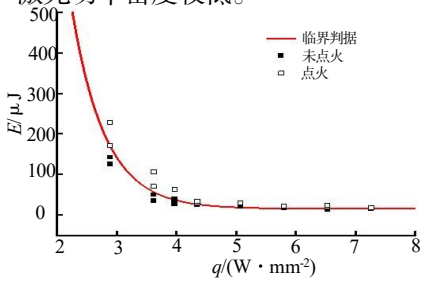


图 6 铜叠氮化物激光点火判据

Fig.6 Laser ignition criteria for copper azide

3 结论

（1）对不同转化率的叠氮化铜微装药进行激光点火测试，得到原位合成铜叠氮化物微装药的激光感度比纯叠氮化铜的高，并且转化率越高即未反应的铜核越少，铜叠氮化物微装药的激光感度越高。

（2）对装药密度为 2.32g/cm^3 铜叠氮化物进行激光点火试验，借用 James 判据拟合出微装药的激光点火判据，研究表明保证铜叠氮化物微装药在 50μs 以内点火的最佳点火激光功率密度为 4.0~5.0W·mm^{-2}。

参考文献：

[1] 李兵,曾庆轩,李明愉,等.“原位”合成铜叠氮化物的爆速测试[J].火工品,2016(2):37-39.

[2] 郭俊峰,曾庆轩,李明愉,等.叠氮化铜驱动飞片起爆 HNS-IV 的研究[J].火工品,2015(6): 1-4.

[3] Giles J. Green explosives: collateral damage[J]. Nature, 2004, 427(6 975): 580-581.

[4] Matyas R, Selesovsky J, Musil T. Sensitivity to friction for primary explosives[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 213-214(Apr.30): 236-241.

[5] 李明愉,曾庆轩,吴兴宇.一种具有约束壳体的高密度铜叠氮化物的制备方法: CN, 110078033A[P]. 2019-08-02.

[6] Roman N B M. Laser ignition of explosive and its application in a laser diode based ignition system[C]//Proceedings of the 16th International Pyrotechnics Seminar.Sweden: Jonkoping , 1991.

[7] 孙承纬.激光引爆炸药的机理和实验[C]// 爆轰研究论文集.北京:北京工业学院, 1978.

[8] 陈利魁,盛涤伦,杨斌,等.掺杂对 BNCP 半导体激光起爆感度的影响[J].含能材料,2009, 17(2): 229-232.

[9] Lisitsyn V M, Tsipilev V N, Damamme G, et al. Effect of the laser radiation wavelength on the energy threshold of initiation of heavy metal azides[J]. Combustion Explosion & Shock Waves, 2011, 47(5): 591-600.

[10] Sarlauskas J, Tamuliene J, Rodin A M, et al. New type $Cu(N_3)_2$ metal-azides for laser initiation[C]//Optical Materials and Biomaterials in Security and Defence Systems Technology XVI. International Society for Optics and Photonics, 2019.

[11] Kalemba S A, Salas F J, Tibbitts E E. Development of a laser-ignited actuator[C]//39th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit, 2003.

[12] Burke G. Disposable, miniature internal optical ignition source: US,10,627,200 B1[P]. 2020-04-21.

[13] Wu Xingyu, Li Mingyu, Zeng Qingxuan, et al. In-situ synthesis of copper azide chips and investigation of their initiation ability[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 427 (131 952): 1-8.

[14] Matyas R, Selesovsky J, Musil T. Sensitivity to friction for primary explosives[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 213-214(Apr.30): 236-241.

[15] Churchyard S, Fang X, Vrcelj R. Laser ignitibility of energetic crystals doped with gold nanoparticles[J].Optics & Laser Technology, 2019(113):281-288.

[16] Joas M, Klapotke T M, Szimhardt N. Photosensitive metal(II) perchlorates with 1,2-bis[5-(1-methylhydrazinyl)tetrazol-1-yl] ethane as ligand: synthesis, characterization and laser ignition [J].European Journal of Inorganic Chemistry, 2014, 2014(3): 493-498.

[17] James H R. An extension to the critical energy criterion used to predict shock initiation thresholds[J]. Propellants Explosives Pyrotechnics, 1996, 21(1): 8-13.