

文章编号: 1003-1480 (2024) 04-0086-06

喷墨打印CA/CL-20点火起爆序列及其性能研究

杨宏伟^{1, 2}, 熊庭隆¹, 陶培培³, 易镇鑫^{1, 2}, 朱顺官¹, 张琳¹

(1. 南京理工大学 化学与化工学院, 江苏南京, 210094; 2. 瞬态化学效应与控制全国重点实验室, 陕西西安, 710061; 3. 南京理工科技化工有限责任公司, 江苏南京, 210094)

摘要: 为了实现 CA/CL-20 点火起爆序列的微型化制备, 基于喷墨打印技术, 以叠氮化钠墨水、铜盐墨水、CL-20 墨水为前驱体, 采用分层打印的方式在 SCB 上原位制备了叠氮化铜 (CA) 和 CL-20 炸药, 制成 SCB+CA+CL-20 微型化点火起爆序列, 并通过发火性能试验及 RDX 雷管-铅板起爆试验对其性能进行了研究。结果表明: 原位制备的 CA 在作用过程中发生了爆燃转爆轰, 且能够点燃 CL-20; SCB+CA+CL-20 样品的点火持续时间超过 6 ms, 而 SCB 裸桥和 SCB+CA 样品均小于 2 ms, 表明打印的 CL-20 未发生爆轰, 而是以燃烧为主; SCB+CA+CL-20 点火起爆序列能够可靠起爆 RDX 雷管, 并将铅板炸穿。

关键词: 喷墨打印; 叠氮化铜 (CA); CL-20; 点火; 起爆

中图分类号: TJ45⁺⁶ **文献标识码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1003-1480.2024.04.012

Study on the Inkjet Printed CA/CL-20 Ignition and Initiation Sequence and Its Performance

YANG Hong-wei^{1, 2}, XIONG Ting-long¹, TAO Pei-pei³, YI Zhen-xin^{1, 2}, ZHU Shun-guan¹, ZHANG Lin¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing, 210094; 2. State Key Laboratory of Transient Chemical Effects and Control, Xi'an, 710061; 3. Nanjing Technology Science and Technology Chemical Industry Limited Liability Company, Nanjing, 210094)

Abstract: In order to achieve the miniaturization preparation of CA/CL-20 ignition and initiation sequences, based on inkjet printing technology, sodium azide ink, copper salt ink, and CL-20 ink were used as precursors to prepare copper azide (CA) and CL-20 explosives in situ on SCB through layered printing, resulting in the SCB+CA+CL-20 miniaturized ignition and initiation sequences, and its performance was studied through ignition performance test and RDX detonator-lead plate detonation test. The results show that the CA prepared in situ undergoes deflagration to detonation transition during the reaction process, and can ignite the CL-20; The ignition duration of the SCB+CA+CL-20 sample is more than 6 ms, while those of the SCB bare bridge and SCB+CA samples are both less than 2 ms, indicating that the printed CL-20 did not undergo detonation, but mainly burned; The SCB+CA+CL-20 ignition and initiation sequence can reliably initiate the RDX detonator and penetrate the lead plate.

Key words: Inkjet printing; Copper azide (CA); CL-20; Ignition; Initiation

随着武器系统的小型化发展, 叠氮化铅等传统起爆药已无法满足剂量限制和装配要求。叠氮化铜 (CA) 具有临界厚度小、炸药用量有限、爆速高、起爆能力强等优点, 是目前铅基起爆药的理想替代

品, 但由于其静电敏感度较高而限制了应用^[1-7]。为了解决叠氮化铜在实际应用中的难题, 研究人员开展了广泛研究, 一些开创性的工作也已经陆续被报道^[8-14]。Wu X Y 等^[15]以纳米孔铜 (NPC) 芯片和纳米颗粒作

收稿日期: 2024-06-21

作者简介: 杨宏伟 (2001-), 男, 在读硕士研究生, 主要从事火工品技术研究。

通讯作者: 易镇鑫 (1992-), 男, 副研究员, 主要从事火工药剂技术研究。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (52203332); 应用物理化学重点实验室开放课题资助项目 (WDYX22614260201)。

引用本文: 杨宏伟, 熊庭隆, 陶培培, 等. 喷墨打印 CA/CL-20 点火起爆序列及其性能研究[J]. 火工品, 2024(4): 86-91.

为前驱体，利用高浓度气态 HN_3 原位制备了密度大、起爆性能增强的 CA 芯片，并组装成微起爆装置，成功引爆了 HNS-IV 炸药，但其反应时间长达 26 h，且反应过程中使用叠氮酸，增加了反应的危险性。Yu C P 等^[16]以 CuO 纳米棒 (NRs) 阵列作为前驱体，通过电辅助叠氮化法在 NaN_3 溶液中原位合成了叠氮化铜薄膜，用时较短，但受限于工艺流程，对于粉末样品而言，电化学辅助液固相叠氮化反应存在局限性。

为了实现 CA/CL-20 点火起爆序列的微型化制备，本文基于喷墨打印技术，设计了一种成本低廉、简便的制备工艺，以叠氮化钠墨水和铜盐墨水为前驱体，采用分层打印的方式原位制备了叠氮化铜 (CA)；并依次在 SCB 上原位制备 CA 和 CL-20，形成 SCB+CA+CL-20 微型点火起爆序列，通过发火性能试验及 RDX 雷管-铅板起爆试验对其性能进行了研究。

1 试剂与仪器

1.1 实验原料

叠氮化钠、三水合硝酸铜、聚乙烯吡咯烷酮、十二烷基苯磺酸钠、乙二醇、丙酮、无水乙醇、CL-20，所用试剂均为分析纯。

1.2 实验仪器

富士 Dimatix DMP 2850 喷墨打印机，日本电子 JSM-IT500HR 扫描电子显微镜，安徽徽电科技股份有限公司 HDKY 储能放电起爆仪，泰克科技有限公司 MDO303 数字示波器，南京理工大学民用爆破器材研究院 DC9801A 高压大电流智能雷管电参数测试仪，德国 IMPAC IMGA740 高速相机。

2 实验过程

2.1 油墨体系制备

叠氮化钠墨水：取 10 mL H_2O 、1 g PVP、0.03 g SDBS 配成混合溶液；取 1 mL 混合溶液，加入 0.3 g 的 NaN_3 ，再加入 0.5 g 乙二醇补偿粘度，构成浓度为 0.2 g mL^{-1} 的 NaN_3 油墨体系。

硝酸铜墨水：取 4 mL H_2O 、6 mL 乙二醇配成混

合溶液；取 1 mL 混合溶液，加入 1 g 硝酸铜，构成浓度为 1 g mL^{-1} 的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 油墨体系。

全溶型 CL-20 基墨水：取 3 mL 乙二醇、1 mL 丙酮配成混合溶液；取 1 mL 混合溶液，加入 0.3 g CL-20，构成浓度为 0.3 g mL^{-1} 的 CL-20 油墨体系。

2.2 油墨样品的成型打印

将装有油墨的墨盒固定在打印平台上，使用标称墨滴体积为 2.4 pL 的墨盒，该墨盒具有 12 个直径为 5 μm 的喷嘴，这些喷嘴由 Dimatix 打印机的压电元件驱动。平台系统工艺参数设定为：基板温度 45 °C，喷射频率 5 kHz，滴墨间距 10 μm ，打印图案 0.6 mm × 1.0 mm 或 0.8 mm × 1.0 mm。按 NaN_3 与 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 摩尔比为 2 : 1 进行打印，先打印 NaN_3 油墨 24 层；随后立即更换墨盒，打印 9 层 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ，得到叠氮化铜样品；在 60 °C 的真空烘箱中干燥固化 6 h 后，更换墨盒，喷墨打印 CL-20 油墨 15 层，形成微型化点火起爆序列；得到初步样品后，将其置于 45 °C 真空烘箱中干燥固化 12 h，得到符合预期的打印成型样品，如图 1 所示。

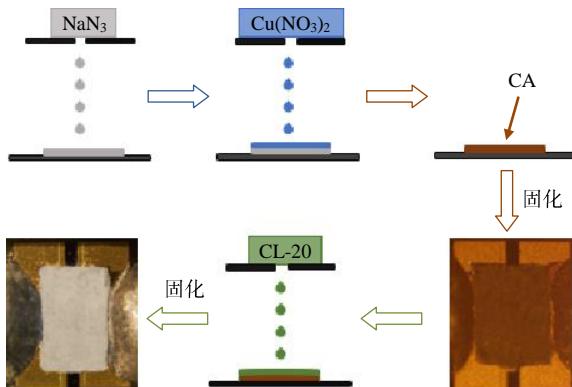


图 1 打印流程图
Fig.1 Printing flowchart

3 结果与讨论

3.1 叠氮化铜结构表征

考虑到叠氮化铜的危险性，以及红外测试时粉末会受到挤压，所以采用溶液法测试，即在红外测试平台上直接滴 NaN_3 和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 的墨水。对 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 NaN_3 及其产物 $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ 分别进行红外光谱测试。测试结果如图 2 所示。

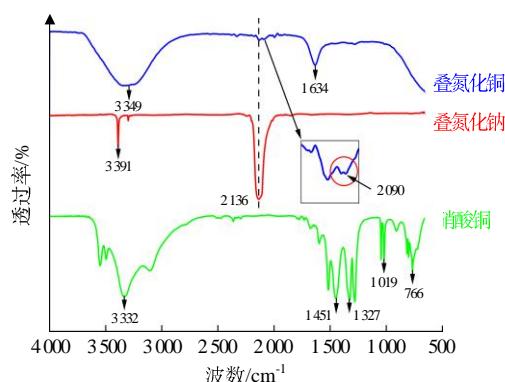


图 2 原料和产物的红外光谱图

Fig.2 Infrared spectra of raw materials and products

由图 2 可见,由于控制 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 的用量,使 NaN_3 过量,因此,其产物 $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ 在 $3\ 349, 1\ 634\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了水 O—H 的伸缩振动和变角振动吸收峰。 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 红外光谱中, $3\ 332\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 O—H 伸缩振动, $1\ 451, 1\ 327\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 NO_3^- 的不对称伸缩振动, $1\ 019\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 NO_3^- 的对称伸缩振动, $766\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 NO_3^- 的对称变角振动^[17];而产物 $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ 光谱在 $1\ 500\sim1\ 200\ \text{cm}^{-1}$ 间有微弱的吸收峰,说明产物中硝酸根仍然存在。 NaN_3 中 $2\ 136\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 N_3^- 的反对称伸缩振动,而产物 $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ 除了在 $2\ 136\ \text{cm}^{-1}$ 处存在吸收峰,在 $2\ 090\ \text{cm}^{-1}$ 处也出现了弱吸收峰,这是 $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ 中叠氮根的吸收峰^[18]。虽然该测试并不是直接使用打印样品进行表征,但测试结果表明了该反应的可行性。

为了鉴定最终原位打印合成物质的晶体,通过 X 射线衍射对打印并进行了溶剂去除的样品进行表征,结果如图 3 所示。

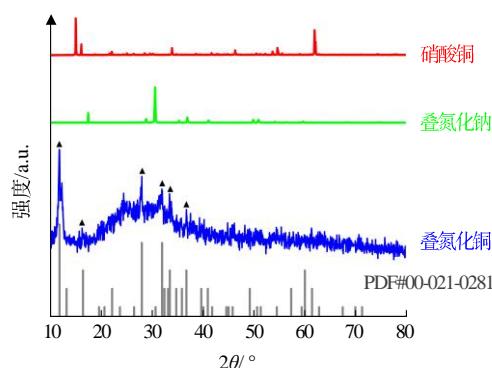


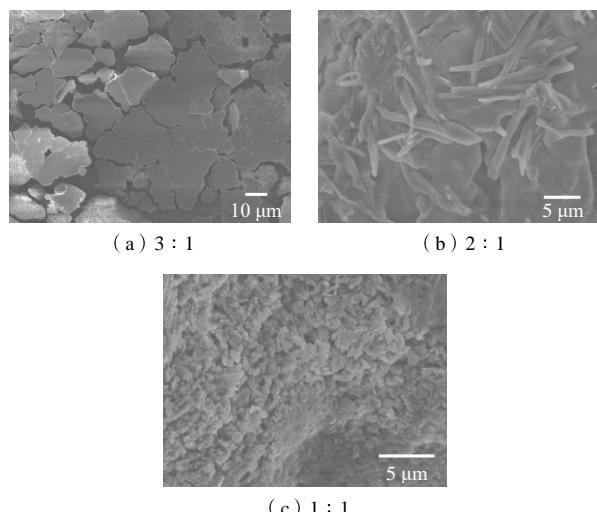
图 3 硝酸铜、叠氮化钠和叠氮化铜的 XRD 谱图

Fig.3 XRD spectra of copper nitrate, sodium azide and copper azide

由图 3 可见,在 $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ 的 XRD 谱图中,属于

NaN_3 和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 的衍射峰基本消失,说明 NaN_3 和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 已经发生了化学反应。将产物 $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ 谱图与 $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ 的标准 PDF 卡片(00-021-0281)进行对比, $11.76, 16.37, 27.95, 31.94, 33.45, 36.73^\circ$ 处的吸收峰对应 $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ 的 $(110), (120), (230), (021), (121)$ 和 (131) 的晶面反射,主要的吸收峰基本一致,说明成功合成了 $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ 。

在打印过程中发现,生成的铜叠氮化物的形貌和叠氮化钠与硝酸铜之间的摩尔比有很大关系。通过扫描电镜对 NaN_3 与 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 摩尔比为 $3:1, 2:1, 1:1$ 时,原位打印生成的铜叠氮化物进行表征,结果如图 4 所示。由图 4(a) 可见,当 NaN_3 与 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 摩尔比为 $3:1$ (叠氮化钠过量) 时,得到黄色铜叠氮化物,由块状晶体团聚形成球状结构组成。由图 4(b) 可见,当 NaN_3 与 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 摩尔比为 $2:1$ 时,得到黑色铜叠氮化物样品,为扁平长条状结晶。由图 4(c) 可见,当 NaN_3 与 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 摩尔比为 $1:1$ (硝酸铜过量) 时,得到蓝色铜叠氮化物,由不规则的块状、球状结构组成。

图 4 不同 NaN_3 与 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 摩尔比下叠氮化铜的 SEM 微观形貌Fig.4 SEM microscopic morphology of copper azide under different molar ratios of NaN_3 and $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

3.2 CL-20 结构表征

CL-20 是一种多晶型物质,其中最具应用价值的是 ϵ 型,在油墨制备和打印过程中,可能会因为环境条件的改变,导致 CL-20 发生转晶。为了确定 CL-20 的晶型,对原料 CL-20 和打印成型的样品进行了 SEM

和 XRD 测试, 结果如图 5~6 所示。

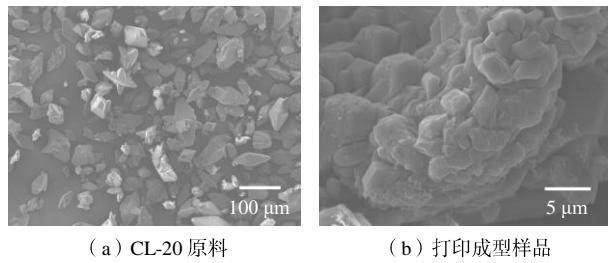


图 5 CL-20 的 SEM 微观形貌

Fig.5 SEM microscopic morphology of CL-20

由图 5 (a) 可见, 原料 CL-20 呈不规则的梭形, 表面具有许多棱角。由图 5 (b) 可见, 打印成型样品间没有明显的孔隙, 表明添加硝化棉后, 粘结效果比较好, 显示为纺锤形, 说明打印成型样品为 ϵ 晶型。

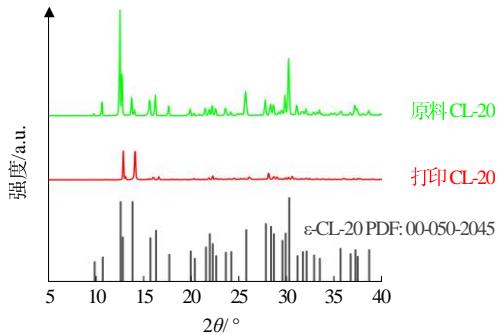


图 6 原料 CL-20 和打印 CL-20 的 XRD 谱图

Fig.6 XRD spectra of raw material and printed CL-20

由图 6 可见, 原料 CL-20 和打印成型的 CL-20 的特征衍射峰与 ϵ -CL-20 相对应。说明在制备和打印过程中未发生晶型转变, 而打印成型样品的衍射峰与原料和标准卡片对比, 出现了偏移和强度降低的现象, 这可能是由于颗粒尺寸改变和局部无序性增加导致的^[19]。

3.3 点火起爆序列发火特性研究

对 SCB 裸桥、SCB+CA 和 SCB+CA+CL-20 3 种点火起爆序列的发火特性进行测试, 放电条件为: 47 μF 钽电容, 放电电压为 40 V。测试系统如图 7 所示, 包括数字示波器 (Tektronix, MDO3034)、储能放电起爆器 (南京理工大学, NLG-1)、光电转换器 (THORLABS, DET02AFC/M)、高速摄影 (NAC image technology, Memrecan ACS-1) 等。其中, 示波器用于采集 3 种点火起爆序列作用过程中的电压 (U)、电流 (I) 及光信号 (L) 随时间的变化; 高速摄影用于记录其作用过程的图像。

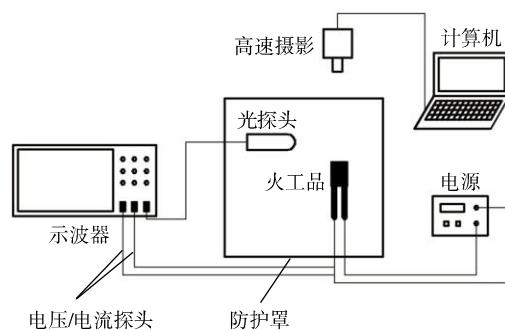


图 7 发火特性测试系统

Fig.7 Firing property test system

3.3.1 发火过程 U — I 曲线分析

SCB 裸桥、SCB+CA 和 SCB+CA+CL-20 3 种点火起爆序列的 U — I 曲线如图 8 所示。

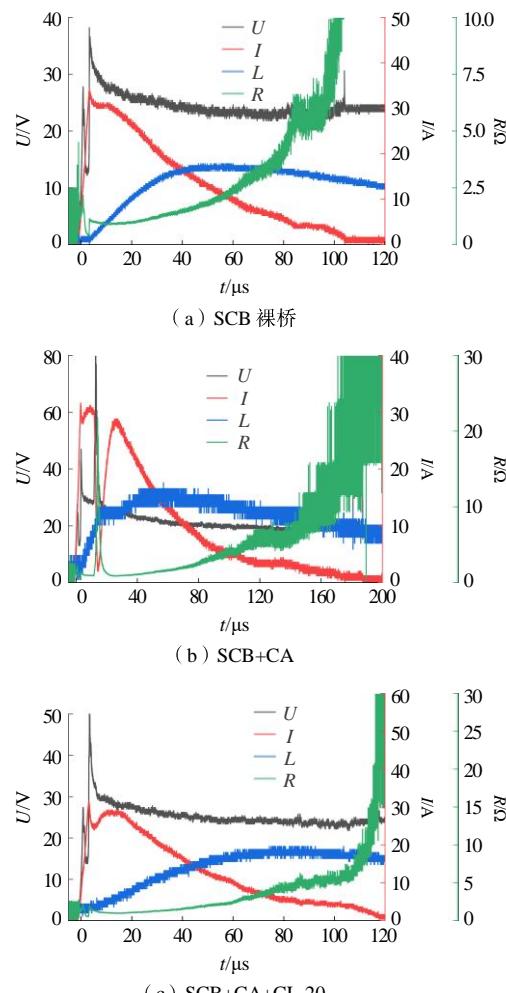


图 8 3 种点火起爆序列脉冲放电条件下的 U — I 曲线

Fig.8 U — I curves of three ignition and initiation sequences under pulse discharge conditions

由图 8 可见, 3 种状态点火起爆序列的作用过程整体相似, 电流均出现二次峰, 说明产生了等离子体; 3 种样品的点火延迟时间、电流到达 1、2 次峰的时间

均相当, 说明 CA 和 CL-20 的引入对 SCB 的整体作用过程影响较小。但是在相同的放电电压下, SCB+CA 和 SCB+CA+CL-20 2 个样品相比于 SCB 裸桥, 其电压出现了较高的二次峰, 同时电流的二次峰也更为明显, 等离子体作用时间也更长, 具体数据如表 1 所示。

表 1 3 种点火起爆序列脉冲放电条件下的发火特性
Tab.1 Firing property of three ignition and initiation sequences under pulse discharge conditions

| | 电流 1 次峰 时间/μs | 电流 2 次峰 时间/μs | 总放电 时间/μs | 点火延迟 时间/μs |
|--------------|------------------|------------------|--------------|---------------|
| SCB 裸桥 | 4.17 | 11.00 | 105.48 | 4.51 |
| SCB+CA | 4.21 | 9.59 | 188.10 | 4.26 |
| SCB+CA+CL-20 | 4.04 | 13.26 | 118.51 | 4.68 |

值得关注的是, 样品 SCB+CA 的电流在 27.24 μs 处出现了第 3 次峰, 这可能是由于 CA 燃烧转爆轰 (DDT) 较快, 在 CA 被点燃的瞬间产生了较大的冲击波, 扰乱了 SCB 本身多晶硅产生的等离子体, 导致电流快速降低, 体现为电流曲线在放电过程中出现了一个急剧下降, 随后由于 CA 的爆轰产生的等离子又再次接通回路, 从而形成了图 8 (b) 中的现象。

3.3.2 发火过程高速摄影分析

SCB 裸桥、SCB+CA 和 SCB+CA+CL-20 3 种点火起爆序列作用过程的高速摄影图像如图 9 所示。

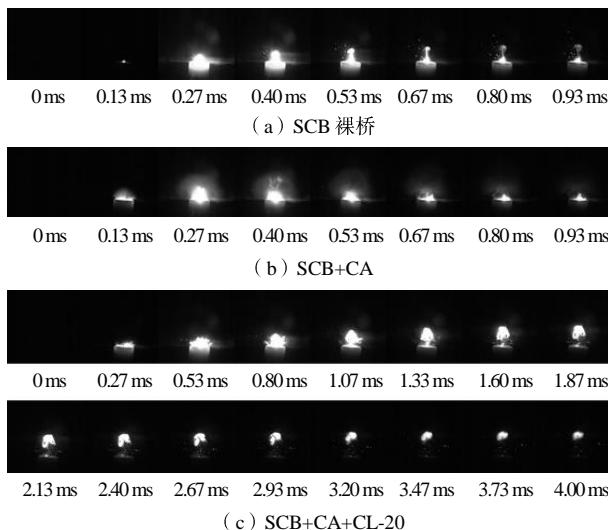


图 9 3 种点火起爆序列脉冲放电条件下的高速摄影图
Fig.9 High-speed photographs of three ignition and initiation sequences under pulse discharge conditions

由图 9 可见, SCB+CA 与 SCB 裸桥的作用时间基本相同, 但是由于 CA 具有快速 DDT 的特点, 其作用过程更为剧烈, 从高速摄影图像中能明显看到一圈光晕, 这是 CA 分解过程中产生大量气体所致。

SCB+CA+CL-20 样品的作用时间最长 (火焰持续时间超过 6 ms, SCB 裸桥和 SCB+CA 样品的火焰持续时间均小于 2 ms), 从高速摄影图中能明显看到球形火焰向上移动, 这说明 CL-20 未爆轰, 而是以燃烧为主, 这是由于采用打印方式制备的 CL-20 的密度较低, 缺少约束, 难以实现爆燃转爆轰。

3.4 起爆试验

为了考察设计的点火起爆序列是否能起爆炸药, 采用 8#工业雷管进行测试, 装药条件为: 采用三装两压工艺, 首先装入 450 mg 钝化黑索今, 压药压力为 40 MPa; 再装入 220 mg 黑索今作为传爆药, 与打印的 SCB 点火起爆序列 (SCB、SCB+CA、SCB+CA+CL-20) 一同压合, 压合压力为 30 MPa; 最后对雷管进行收口。参照 GJB 736.5-1989 火工品试验方法 轴向输出测定铅板法 对雷管的轴向输出性能进行试验, 根据标准选择 5 mm 厚度铅板, 试验结果如图 10 所示。

由图 10 (a) 可见, 单独使用 SCB 时, 雷管未起爆。由图 10 (b) 可见, 使用 SCB+CA 时, 雷管发生半爆, 在铅板上留下凹槽。由图 10 (c) 可见, 当使用 SCB+CA+CL-20 时, 铅板被炸穿, 说明该点火起爆序列能可靠起爆雷管, 并使其达到高速爆轰。由此可见, SCB+CA+CL-20 点火起爆序列具有优异的起爆能力。

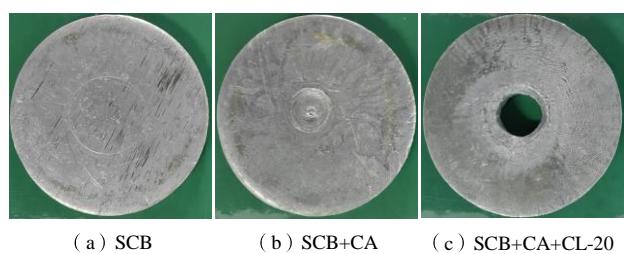


图 10 3 种点火起爆序列对 RDX 的起爆试验铅板图
Fig.10 Lead plate diagrams of initiation tests on RDX with three ignition and initiation sequences

4 结论

本文采用喷墨打印技术, 配制了叠氮化钠、铜盐、CL-20 基墨水, 在换能元上原位制备沉积叠氮化铜起爆药和 CL-20 炸药, 制成微型化点火起爆序列, 该方法可以很好地与微起爆装置的装药方法相匹配。得到

结论如下：

(1) 在半导体桥上先沉积叠氮化钠油墨，再更换墨盒沉积硝酸铜，对原位沉积的样品采用 XRD 和 SEM 进行了表征，证明了叠氮化铜的生成。

(2) 配制了 CL-20 基油墨，通过 SEM 和 XRD 测试，确定其在打印过程中未发生转晶，将其沉积在打印好的叠氮化铜半导体桥上，制成 SCB+CA+CL-20 微型点火起爆序列。

(3) 对打印得到的点火起爆序列进行发火特性测试，测试结果表明，原位制备的 CA 在作用过程中发生了爆燃转爆轰，而打印的 CL-20 以燃烧为主。

(4) 通过雷管-铅板起爆试验，对设计的点火起爆序列的起爆能力进行评价，SCB+CA+CL-20 点火起爆序列能可靠起爆 RDX 雷管并将铅板炸穿，说明其具有优异的起爆能力。

参考文献：

- [1] Wang C, Guo H-M, Pang R, et al. Core-shell hetero-framework derived copper azide composites as excellent laser-ignitable primary explosives[J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(46): 2 207 524.
- [2] 潘鹏阳, 王可欣, 易镇鑫, 等. 起爆药研究最新进展[J]. 含能材料, 2021, 29(6): 557-566.
- [3] 王燕兰. 两种不同结构纳米叠氮化铜的含能特性研究[J]. 火工品, 2018(1): 32-35.
- [4] 王燕兰, 张方, 张蕾, 等. 原位反应法制备填充叠氮化铜的碳纳米管阵列[J]. 含能材料, 2016, 24(4): 386-392.
- [5] 张程刚. 填充叠氮化铜的定向碳纳米管复合含能材料的制备与性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2016.
- [6] 闫振展, 李龙, 杨利, 等. 低静电感度叠氮化铜起爆薄膜的制备及其性能[J]. 兵工学报, 2022, 43(2): 279-286.
- [7] 刘旭文, 胡艳, 叶迎华, 等. 叠氮化铜含能材料研究进展[J]. 含能材料, 2021, 29(5): 444-459.
- [8] Pelletier V, Bhattacharyya S, Knoke I, et al. Copper azide confined inside templated carbon nanotubes[J]. Advanced Functional Materials, 2010, 20(18): 3 168-3 174.
- [9] Xu J, Sun J, Ma X, et al. Reactive antistatic additive modified copper(II) azide as a primary explosive with simultaneously enhanced stability and energy[J]. Chemical Engineering Journal, 2023(471): 144 440.
- [10] Shen Y, Xu J, Li N, et al. A micro-initiator realized by in-situ synthesis of three-dimensional porous copper azide and its ignition performance[J]. Chemical Engineering Journal, 2017 (326): 1 116-1 124.
- [11] Wang Q, Han J, Zhang Y, et al. Fabrication of copper azide film through metal-organic framework for micro-initiator applications[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(8): 8 081-8 088.
- [12] Feng Y, Chen S, Li Z, et al. Performance of copper(II)-azide with hydrogen bonding as initiating explosive[J]. Chemical Engineering Journal, 2022(429): 132 186.
- [13] 石城宽, 许湘宁, 董成, 等. 内嵌叠氮化铜碳纳米管复合含能材料的制备与表征[J]. 爆破器材, 2019, 48(5): 19-23.
- [14] 孟冠彤, 曾庆轩, 李明渝, 等. 铜叠氮化物微装药的激光二极管点火特性研究[J]. 火工品, 2023(1): 6-10.
- [15] Wu X Y, Li M Y, Zeng Q X, et al. In-situ synthesis of copper azide chips and investigation of their initiation ability[J]. Chemical Engineering Journal, 2022(427): 131 952.
- [16] Yu C P, Zhang W C, Guo S Y, et al. A safe and efficient liquid-solid synthesis for copper azide films with excellent electrostatic stability[J]. Nano Energy, 2019(66): 104 135.
- [17] Fu J, Liu X, Liu L, et al. Infrared and raman spectral analysis of the polycrystalline copper hydroxonitrates[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2020, 774(1): 012 060.
- [18] 耶金, 杨娜, 程彦飞, 等. PDA@Cu(N₃)₂核壳结构起爆药的制备及表征[J]. 火工品, 2020(6): 26-29.
- [19] 冯致远, 郑步昊, 吴族慧, 等. CL-20 基高固含量炸药油墨的喷墨打印及性能研究[J]. 火炸药学报, 2023, 46(11): 984-989.