

文章编号: 0258-7025(2009)02-0338-04

# 不同氧/燃比的硼-硝酸钾的激光点火特性

沈瑞琪 叶迎华 胡艳 王子庚

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

**摘要** 硼-硝酸钾是一种重要的含能材料,其氧/燃比与药剂的点火和燃烧性能有密切关系。为了掌握氧/燃比与激光点火性能的关系,对不同配比的硼-硝酸钾及其酚醛树脂掺杂物进行激光点火特性实验研究、热力学参数计算分析和热分析。结果表明,硼-硝酸钾的激光点火过程由激光烧蚀、热化学反应和自持燃烧等阶段构成;随着硼质量分数从 30% 增加到 70%,50% 发火的激光点火阈值存在一个最小值,分别为 7.6 mJ ( $m(\text{B}):m(\text{KNO}_3):50:50$ ) 和 4.05 mJ ( $m(\text{B}):m(\text{KNO}_3):m(\text{酚醛树脂}):40:50:5$ );激光点火延迟时间与激光点火能量密度的关系近似为线性递减关系,并且具有较低激光点火能量阈值的配比也具有较短的激光点火延迟时间;酚醛树脂将 B-KNO<sub>3</sub> 的化学反应起始温度从 556 °C 降低到 548 °C,化学反应放热量从 1.86 kJ/g 增大到 2.21 kJ/g,提高了激光点火感度和缩短了点火延迟时间。

**关键词** 激光技术;激光点火;点火感度;点火延迟时间;氧/燃比;硼-硝酸钾

**中图分类号** O644.18;O64 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL20093602.0338

## Laser Ignition Performance of Boron-Potassium Nitrate Composite at Different Oxygen/Fuel Ratio

Shen Ruiqi Ye Yinghua Hu Yan Wang Zigen

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing, Jiangsu 210094, China)

**Abstract** Boron-potassium nitrate is an important energetic material, whose ignition and burning performances depend on the oxygen/fuel ratio closely. The laser ignition of B-KNO<sub>3</sub> composites and doped composites by phenolic resin at different oxygen/fuel ratios were experimentally studied, thermodynamically calculated, and thermally analyzed. The laser ignition process consists of laser ablation, thermal chemical reaction, and combustion. The laser ignition threshold of 50% fire has minimum of 7.6 mJ (B-KNO<sub>3</sub>:50/50) and 4.05 mJ (B-KNO<sub>3</sub>-phenolic resin:40/50/5) with the increase of boron fraction from 30% to 70%. The laser ignition delay time decreases with the laser energy density linearly, moreover the composite of lower laser ignition threshold also has shorter ignition delay time. Because of the onset temperature of reaction of B-KNO<sub>3</sub> from 556 °C to 548 °C and released heat from 1.86 kJ/g to 2.21 kJ/g in case of admix of phenolic resin to B-KNO<sub>3</sub>, its laser ignition sensitivity and ignition delay time becomes higher and shorter respectively.

**Key words** laser technique; laser ignition; ignition sensitivity; ignition delay time; oxygen/fuel ratio; boron-potassium nitrate

## 1 引言

含能材料的激光点火阶段可以分为激光引发的化学反应阶段、无激光辐射支持的热化学阶段和自持的燃烧阶段<sup>[1]</sup>等 3 个基本阶段,其中激光化学反

应阶段和无辐射支持的热化学阶段是激光点火过程的控制阶段<sup>[2]</sup>。研究表明,含能材料的配比或氧/燃比对激光点火过程的热化学反应会产生影响,宏观上体现在激光点火能量阈值和点火延迟时间上,配

收稿日期:2008-02-28;收到修改稿日期:2008-06-16

基金项目:国家 973 计划(61339010301)资助项目。

作者简介:沈瑞琪(1963—),男,教授,博士,主要从事激光物理和化学、化学芯片技术、复杂化学系统仿真技术、含能材料的燃烧和爆炸控制技术等方面的教学和科研。E-mail:rqshen@mail.njust.edu.cn

比与激光点火的感度和点火延迟时间存在一个最佳的配比<sup>[3,4]</sup>。然而以往研究发表的工作是近红外连续波(CW)半导体激光器对 B-KNO<sub>3</sub> 和 Zr-KClO<sub>4</sub> 点火药的研究成果,不能反映出较高能量的激光点火时烧蚀和等离子体化的特点,因此本文利用 1.06 μm 波长的脉冲 Nd:YAG 激光对硼-硝酸钾进行激光点火实验研究,并且结合热力学参数计算和热分析对获得的激光点火特性和规律进行分析。

## 2 实验方法

### 2.1 实验装置

实验中所使用的激光器为自由振荡 Nd:YAG 脉冲激光器,波长为 1.06 μm,脉宽为 230 μs,最大输出激光能量约为 500 mJ。采用了布鲁西登法(升降法)测定样品在 50% 发火率下的激光能量值,采用高速摄像检测从激光作用起到样品开始发生自持燃烧时的点火延迟时间。实验装置见图 1。

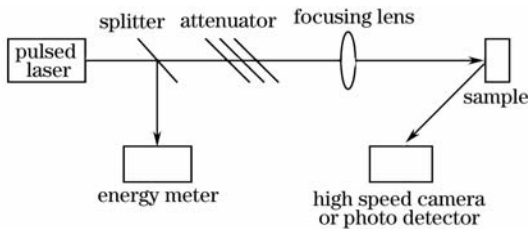


图 1 激光点火特性测试系统原理图

Fig. 1 Schematic of laser ignition system

### 2.2 样品准备

实验采用质量比为 30:70,40:60,50:50,60:40

表 1 B-KNO<sub>3</sub> 药剂和 B-KNO<sub>3</sub>-酚醛树脂药剂的 50% 发火的激光点火感度值

Table 1 Laser ignition sensitivity of B-KNO<sub>3</sub> and B-KNO<sub>3</sub>-phenolic resin at 50% fire

Composite	Sensitivity/mJ	Composite	Sensitivity/mJ
B/KNO <sub>3</sub> (30:70)	74.6	B/KNO <sub>3</sub> /phenolic resin(30:70:5)	5.98
B/KNO <sub>3</sub> (40:60)	7.7	B/KNO <sub>3</sub> /phenolic resin (40:60:5)	4.05
B/KNO <sub>3</sub> (50:50)	7.6	B/KNO <sub>3</sub> /phenolic resin (50:50:5)	5.79
B/KNO <sub>3</sub> (60:40)	9.6	B/KNO <sub>3</sub> /phenolic resin (60:40:5)	6.06
B/KNO <sub>3</sub> (70:30)	19.4	B/KNO <sub>3</sub> /phenolic resin (70:30:5)	9.4

B-KNO<sub>3</sub> 和 B-KNO<sub>3</sub>-酚醛树脂的配比随激光点火能量阈值变化存在最小值,当 B-KNO<sub>3</sub> 的硼和硝酸钾质量比约为 50:50,B-KNO<sub>3</sub>-酚醛树脂约为 40:60 时,达到最小值,分别为 7.6 mJ 和 4.05 mJ,其中 B-KNO<sub>3</sub> (40:60) 和 (50:50) 的激光能量阈值十分接近,差别约 0.1 mJ。当硼或硝酸钾的含量过高时,激光点火阈值提高,其主要原因是化学反应与反应物之间有最佳比例,当比例失调后,化学反应速率

和 70:30 的 B/KNO<sub>3</sub> 药剂,和在以上配比中外加质量分数为 5% 酚醛树脂的 B/KNO<sub>3</sub> 药剂。实验样品的准备如下所述。

1) 将 B 粉, KNO<sub>3</sub> 和酚醛树脂分别在 60 °C 的温度下烘 4 h,并分别取 150 目的筛下物;

2) 将处理过的 B 粉与 KNO<sub>3</sub> 分别以 30:70,40:60,50:50,60:40 和 70:30 的质量比充分混合均匀,称量 20 mg 混合物,在 60 MPa 压力下压入 φ4.5 mm 的火帽壳中,得到实验中的 B/KNO<sub>3</sub> 点火药样品;

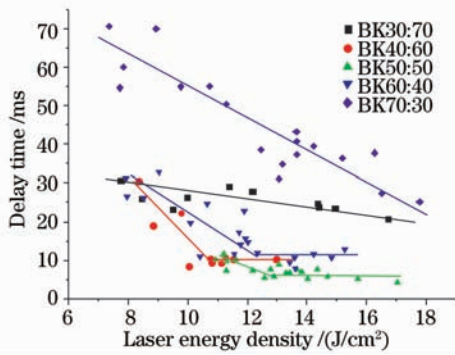
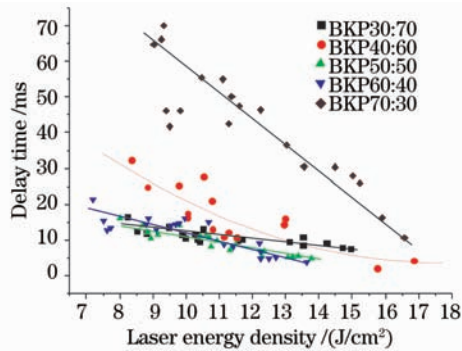
3) 分别按 B/KNO<sub>3</sub>/酚醛树脂 (30:70:5,40:60:5,50:50:5,60:40:5 和 70:30:5) 的质量比称取处理好的酚醛树脂,将其完全溶解于乙醇(分析纯)中,待乙醇适度蒸发后,加入事先按质量比混匀的 B/KNO<sub>3</sub> (30:70,40:60,50:50,60:40 和 70:30) 中,搅拌均匀后,造粒和烘干。取 150 目筛下物。称量 20 mg 药剂,在 60 MPa 压力下压入 φ4.5 mm 的火帽壳中,得到实验中的 B/KNO<sub>3</sub>/酚醛树脂点火药样品。

## 3 结果分析与讨论

表征激光点火特性的参数主要是激光点火感度和激光点火延迟时间。实验得到了 B/KNO<sub>3</sub> 和 B/KNO<sub>3</sub>/酚醛树脂的激光点火感度值(50% 发火的阈值)见表 1,其激光点火延迟时间如图 2 和图 3 所示。

和单位质量放热量会降低,导致点火阈值提高。实验结果也表明,在外加少量酚醛树脂后激光点火阈值明显降低,激光点火感度与配比的依赖性减弱。

激光点火延迟时间与激光能量的关系基本上是线性递减关系。B-KNO<sub>3</sub> 的点火延迟时间在较高的硼含量或硝酸钾含量时点火延迟时间都较长,而在硼和硝酸钾质量比 40:60~60:40 之间时,点火延

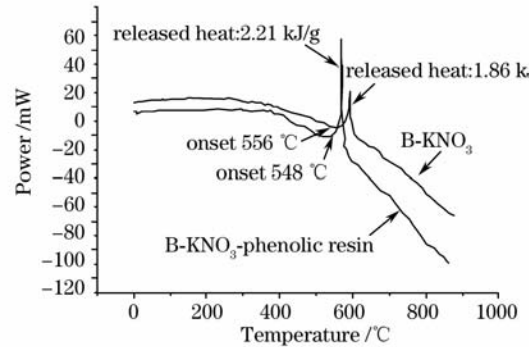
图2 B-KNO<sub>3</sub> 的激光点火延迟时间Fig. 2 Delay time of laser ignition of B-KNO<sub>3</sub>图3 B-KNO<sub>3</sub>-酚醛树脂的激光点火延迟时间Fig. 3 Delay time of laser ignition of B-KNO<sub>3</sub>-Phenolic resin

延迟时间较短,其中 50:50 比的点火延迟时间最短。酚醛树脂的加入除了较高硼含量药剂(70:30)的激光点火延迟时间较长外,其他配比的药剂的激光点火延迟时间比较接近,其中 50:50 和 60:40 的点火延迟时间最短。

实验数据表明了酚醛树脂对降低激光点火的能量阈值和改善点火性能方面具有显著的作用,部分原因是酚醛树脂阻碍了激光烧蚀导致的凝聚相质量和能量损失<sup>[5,6]</sup>。

酚醛树脂掺杂到 B-KNO<sub>3</sub> 能够提高 B-KNO<sub>3</sub>

的热化学反应性。图 4 为 B-KNO<sub>3</sub> 和 B-KNO<sub>3</sub>-酚醛树脂的差热分析仪(DTA)差热分析结果,其中升温速率为 20 °C/min。热分析结果表明了酚醛树脂的加入导致 B-KNO<sub>3</sub> 的放热峰起始温度从 556 °C 提前到 548 °C,并且放热量从 1.86 kJ/g 增加到 2.21 kJ/g。这一结果说明了酚醛树脂的存在使得 B-KNO<sub>3</sub> 更容易发生化学反应,而且化学反应热量有所增加,有利于降低激光点火阈值,缩短热爆炸的延迟时间。

图4 B-KNO<sub>3</sub> 的 DTA 热分析曲线Fig. 4 DTA thermal analysis of B-KNO<sub>3</sub>

配比与药剂的化学反应放热量有密切关系。采用最小自由能法计算 B-KNO<sub>3</sub> 药剂在不同配比时 300 K 和 0.1 MPa 状态下的平衡态热力学参数,见表 2。随着硼质量分数从 30% 增加到 70%,氧平衡参数趋于更大的负氧值,氧/燃比降低,放热量也逐步减小。对比激光点火感度、点火延迟时间和热力学参数数据,未发现激光点火特征值与热力学参数有直接联系。比较合理的解释是虽然硼的含量较少,反应热也较少,削弱了化学反应对激光点火的增强作用,但是增大了药剂的光吸收能力,有助于提高激光点火的感度和缩短点火延迟时间。综合因素导致激光点火感度最高的配比不是放热量最大的配比。

表 2 B/KNO<sub>3</sub> 的热力学参数计算值(300 K 和 0.1 MPa)Table 2 Calculated thermodynamic parameters of B-KNO<sub>3</sub> at 300 K and 0.1 MPa

Composite	Oxygen balance/%	Oxidizer/Fuel ratio	Enthalpy/(kJ/kg)
B/KNO <sub>3</sub> (30:70)	-38.90	0.461	-11477.82
B/KNO <sub>3</sub> (40:60)	-65.06	0.305	-9837.86
B/KNO <sub>3</sub> (50:50)	-91.22	0.207	-8197.89
B/KNO <sub>3</sub> (60:40)	-117.37	0.139	-6557.93
B/KNO <sub>3</sub> (70:30)	-143.53	0.090	-4917.97

## 4 结 论

为了获得硼-硝酸钾的配比与激光点火特性的关系和作用机制,对硼/硝酸钾质量比为 30:70, 40:60, 50:50, 60:40 和 70:30 的硼-硝酸钾药剂及其外加质量分数为 5% 的酚醛树脂药剂进行了激光点火特性实验和热力学参数计算分析,对硼-硝酸钾及其掺杂酚醛树脂的药剂进行热分析。结果表明,采用自由振荡脉冲 YAG 激光器点火的硼-硝酸钾存在二次燃烧过程;随着硼质量分数从 30% 增加到 70%, 50% 发火的激光点火阈值也从大到小再到大,在 50:50(B-KNO<sub>3</sub>) 和 40:50:5(B-KNO<sub>3</sub>-酚醛树脂) 时达到最小,分别为 7.6 mJ 和 4.05 mJ。激光点火延迟时间与激光点火能量密度的关系近似为线性递减关系,接近最小点火能量阈值的配比的点火延迟时间也最短。

酚醛树脂能够降低 B-KNO<sub>3</sub> 药剂的激光点火感度和缩短点火延迟时间,原因之一是酚醛树脂参与了 B-KNO<sub>3</sub> 的凝聚相热化学反应。酚醛树脂将 B-KNO<sub>3</sub> 的化学反应起始温度从 556 °C 降低到 548 °C, 化学反应放热量从 1.86 kJ/g 增大到 2.21 kJ/g, 宏观上体现在激光点火感度提高和点火延迟时间缩短。

对比点火特性参数与平衡态的热力学计算数据也反应了激光点火不仅与药剂的热化学性质有关,也与药剂的光学和热物理特性有关,综合体现出了

激光点火能量阈值与药剂配比存在一个极小值。

## 参 考 文 献

- 1 Shen Ruiqi, Ye Yinghua, Dai Shizhi *et al.*. Chemical reaction process of interaction of laser and energetic materials [J]. *Laser Technology*, 1997, **21**(4): 193~195  
沈瑞琪,叶迎华,戴实之等. 激光与含能材料相互作用的化学反应过程[J]. 激光技术, 1997, **21**(4): 193~195
- 2 Hu Yan, Ye Yinghua, Shen Ruiqi. One dimension finite difference simulation of laser ignition [J]. *Laser Technology*, 2001, **25**(5): 331~334  
胡艳,叶迎华,沈瑞琪. 激光点火过程的一维有限差分模拟[J]. 激光技术, 2001, **25**(5): 331~334
- 3 Xiang Shibiao, Hua Guang, Chen Lang *et al.*. Investigation on oxygen-equilibrium effects of laser ignition of energetic materials [J]. *Laser Journal*, 2005, **26**(3): 81~82  
项仕标,华光,陈朗等. 含能材料激光点火的氧平衡问题研究[J]. 激光杂志, 2005, **26**(3): 81~82
- 4 Zhang Huiqing, Yan Nan, Hua Guang *et al.*. Effect of the mass percentage of composition to semiconductor laser diode ignition threshold and delay time [J]. *Initiators and Pyrotechnics*, 2002, **1**: 22~25  
张慧卿,严楠,华光等. 药剂配比对半导体激光点火感度和点火延迟时间的影响[J]. 火工品, 2002, **1**: 22~25
- 5 Ye Yinghua, Shen Ruiqi, Dai Shizhi. Effect of phenolic resin on laser ignition of B/KNO<sub>3</sub> [J]. *Chinese J. Lasers*, 1999, **A26**(11): 1007~1010  
叶迎华,沈瑞琪,戴实之. 酚醛树脂对 B/KNO<sub>3</sub> 点火药的激光点火特性的影响[J]. 中国激光, 1999, **A26**(11): 1007~1010
- 6 Ye Yinghua, Su Langping, Shen Ruiqi. Effect of phenolic resin on laser ablation of B/KNO<sub>3</sub> [J]. *Chinese J. Energetic Materials*, 2007, **15**(1): 33~35  
叶迎华,苏浪平,沈瑞琪. 酚醛树脂对 B/KNO<sub>3</sub> 点火药激光烧蚀特性的影响[J]. 含能材料, 2007, **15**(1): 33~35