

激光波长对含能材料起爆阈值的影响

刘 建¹, 吴立志², 蒋小华¹, 沈瑞琪², 张 伟², 步 磊²

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900;

2. 南京理工大学 化工学院, 江苏 南京 210094)

摘 要: 为了解激光波长对含能材料起爆阈值的影响,降低含能材料的激光起爆能量,提高激光激励源的小型化程度,采用飞行时间质谱技术和 Bruccton 升降法,测试了波长 1 064 nm 和 532 nm 两种激光对泰安(PETN)的解离谱图和起爆阈值,分析了波长对起爆机理的影响。结果表明:含能材料激光起爆对波长具有选择性,每种含能材料均具有一些有利于起爆的特征吸收波长;不同波长(1 064 nm 和 532 nm)激发时 PETN 存在不同的解离机理。相对于 532 nm 激光,接近特征吸收的 1 064 nm 激光能够加速 PETN 的解离,并使其 50%发火能量降低 14%。因此,采用含能材料特征吸收波长激光作为起爆激励源,能有效的减少含能材料的起爆阈值。

关键词: 激光起爆; 含能材料; 激光波长; 起爆阈值

中图分类号: TJ55; TQ560 文献标志码: A 文章编号: 1007-2276(2014)10-3309-04

Effect of laser wavelengths on initiation threshold of energetic materials

Liu Jian¹, Wu Lizhi², Jiang Xiaohua¹, Shen Ruiqi², Zhang Wei², Bu Lei²

(1. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China;

2. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: In order to understand the effect of laser wavelengths on initiation threshold, reduce the laser initiation energy of energetic materials, and improve miniaturization design of excitation source of laser initiation, dissociation spectral and initiation threshold of pentaerythritol tetranitrate (PETN) under wavelength 1 064 nm and 532 nm laser were tested by time-of-flight mass spectrometer and bruccton up and down method, and effect of laser wavelengths on initiation mechanism was analysed. Results show that laser initiation of energetic materials has selectivity for wavelengths, and every kind of energetic material possess some characteristic absorption wavelengths which are beneficial to laser initiation. There are different dissociation mechanisms for different laser wavelengths (1 064 nm and 532 nm). Compared with 532 nm laser, 1 064 nm laser, which close to characteristic absorption of PETN, can accelerate dissociation of PETN, and decrease 50 percent firing energy by 14 percent. Therefore, using characteristic absorption wavelengths of energetic materials as excitation source of laser initiation, can effectively reduce

收稿日期: 2014-02-22; 修订日期: 2014-03-25

基金项目: 中国工程物理研究院科学技术发展基金(2011B0101019)

作者简介: 刘建(1983-), 男, 助理研究员, 硕士, 主要从事激光起爆、MEMS 火工品设计方面的研究。Email: caeplj@163.com

initiation threshold of energetic materials.

Key words: laser initiation; energetic materials; laser wavelength; initiation threshold

0 引言

当激光辐照到含能材料上,激光与含能材料之间可能发生热作用、冲击作用、光化学作用以及电离和击穿等现象^[1]。由于所用激光和含能材料等情况的千差万别,当激光作用于含能材料时,引起含能材料分子初始反应的机制和微观模型也不会完全相同。现阶段热机理已普遍被学者接受^[2],其他机理如光化学机理虽被人们认识到,但是对这些机理都没有进一步的研究。

但是,多数含能材料在紫外到红外区存在原子和分子的特征吸收峰。而且物质在激光波段的吸收除了热吸收,研究发现还存在光化学过程。因此,不同波长激光对含能材料的起爆机理及程度可能不同^[3]。Andrzej W M 等^[4]研究了 $\text{CH}_4/\text{N}_2\text{O}$ 的激光点火,发现使用波长为 193 nm 的激光时,点火能量为 0.65 mJ,而使用 532 nm 或 248 nm 的激光时,点火能量则分别为 12.0 mJ 和 35 mJ。盛涤伦等^[5]采用 915 nm 和 635 nm 激光起爆 DACP 炸药的 50% 发火能量分别为 $12.24 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $1.45 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。从上述研究结果表明,采用不同波长激光,含能材料的发火能量有数量级的差异。这种差异的存在能够解决现阶段含能材料起爆能量高的难题,但是国内外对此研究较少。文中通过飞行时间质谱技术(Time-of-flight mass spectrometer TOF-MS)和激光起爆实验,分析不同激光波长对含能材料泰安(PETN)解离过程和起爆能量阈值的影响,以期能探索激光诱导炸药起爆新机理,为含能材料低能量激光起爆提供基础。

1 实验

1.1 实验样品

实验药剂采用 PETN。由于纯 PETN 的起爆能量较高,目前激光起爆均采用添加光敏剂方法来降低能量。该实验在平均粒径 $10 \mu\text{m}$ 的 PETN 中添加 2% 碳黑(CB),混合均匀为 PETN+2%CB 的样品,如图 1 所示。

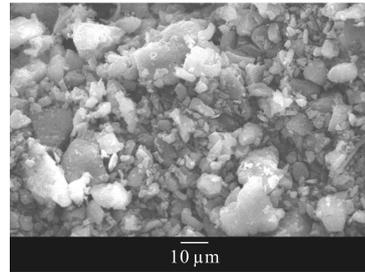


图 1 PETN+2%CB 扫描电镜图

Fig.1 Scanning electron microscopy picture of PETN+2%CB

1.2 测试方法

对不同波长激光下 PETN 解离的碎片离子,采用飞行时间质谱进行在线测试。TOF-MS 测试装置如图 2 所示^[6]。

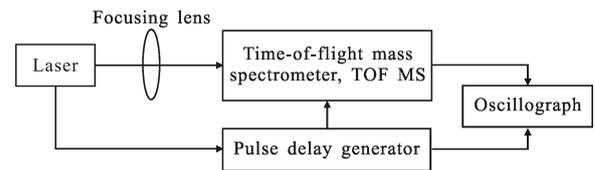


图 2 飞行时间质谱测试装置图

Fig.2 Schematic of TOF-MS

感度测试时将 PETN+2%CB 粉末压入 $\varnothing 5 \text{ mm}$ 的钢帽壳中,压药压力为 70 MPa,药柱密度 $1.67 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。采用布鲁西登法(升降法)和约束起爆方式,以 50% 发火能量(E_{50})为表征参数,测试 PETN 的激光起爆阈值,如图 3 所示。约束透明介质采用 $\varnothing 5 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 的蓝宝石玻璃;激光器为 Nd:YAG,脉宽 8 ns。

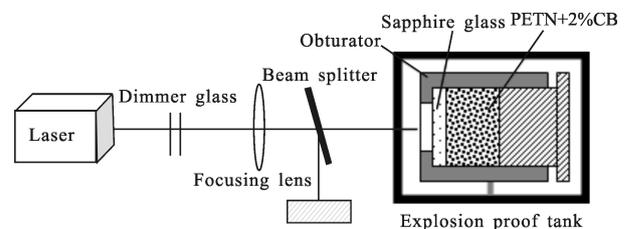


图 3 激光起爆装置图

Fig.3 Schematic of laser initiation setup

2 结果与分析

2.1 PETN 飞行时间质谱分析

分别测试了 1064 nm、532 nm 激光作用时,PETN

解离的正负碎片离子飞行时间质谱,结果如图 4 和图 5 所示。

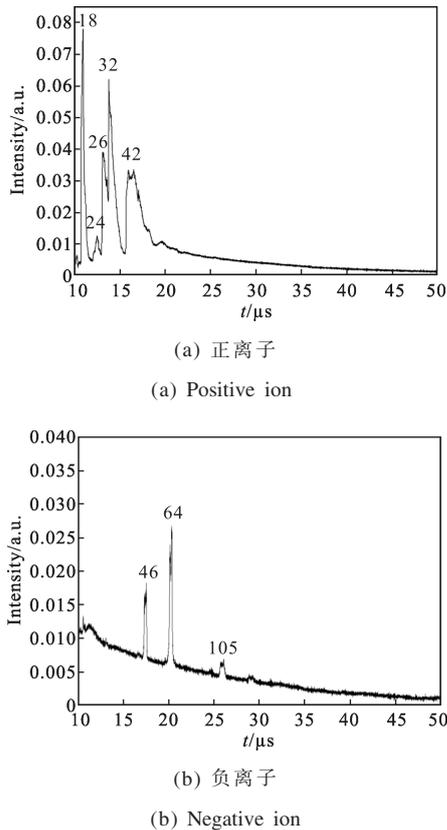


图 4 1064 nm 激光作用的 PETN 飞行时间质谱谱图

Fig.4 Time-of-flight mass spectra of PETN under 1064 nm laser

通过质谱碎片离子的质/荷(m/e)比,结合 PETN 化学组成结构($C(CH_2ONO_2)_4$),分析可能的产物归属。由图 4 可见,1064 nm 激光作用下,PETN 解离的正离子质量数及对应的可能归属为:18(H_2O)、24(C_2)、26(CN)、32(O_2 ; H_2NO)、42(CON ; C_2H_4N ; CN_2H_2)。负离子质量数及对应的可能归属为:46(NO_2)、64(O_4 ; H_2NO_3)、105($C_2H_3NO_4$; CHN_2O_4)。

由图 5 可见,532 nm 激光作用下,PETN 解离的正离子质量数及对应的可能归属为:12(C)、16(O)、26(CN)、27(HCN)、29(CHO)、30(CH_2O ; NO)、42(CON ; C_2H_4N ; CN_2H_2)、46(NO_2 ; H_2N_2O)、60(CH_2NO_2)。负离子质量数及对应的可能归属为:28(N_2 ; CO)、46(NO_2)、47(HNO_2)、50(C_3N ; H_2O_3)、68(C_3H_2NO ; C_2N_2O)。

由于多元硝酸酯类的 PETN 解离过程比较复杂,对其具体解离过程没有统一的认识^[7]。大多学者认为其解离始于 O- NO_2 的断裂,然后由大离子逐步分裂为小离子。但从两种质谱离子归属分析可见,

PETN 的解离碎片大多为 m/e 较小的离子,不存在大离子逐步分裂为小离子的途径。这说明 PETN 激光解离引发时除了 O- NO_2 断裂,可能存在多键同时断裂现象,并非传统热作用机理方式。

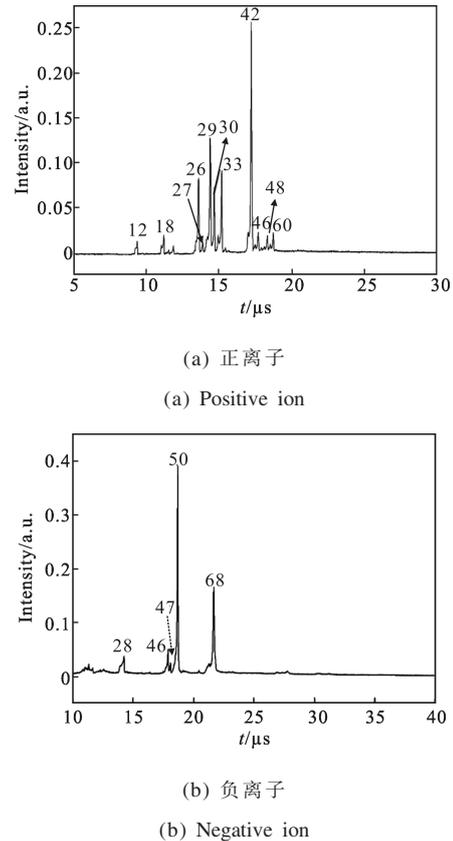


图 5 532 nm 激光作用的飞行时间质谱谱图

Fig.5 Time-of-flight mass spectra of PETN under 532 nm laser

从图 4 和图 5 还可看出,两图中 m/e 相同的离子碎片较少,而且图 5 中部分 m/e 较大的离子碎片并没有出现在图 4 中。这说明两种波长作用时 PETN 的解离过程有较大的差别;1064 nm 激光作用时 m/e 较大离子碎片较少,可认为 1064 nm 激光能使 PETN 的解离速度更快,有利于降低激光起爆的阈值。

2.2 PETN 激光起爆阈值分析

采用布鲁西登(Bruccton)升降法,以减光片作为步长,每组实验有效样本 30~40 发,比较了 1064 nm 和 532 nm 激发时,PETN+2%CB 起爆的 50% 发火激光能量。对实验数据计算得出:1064 nm 和 532 nm 激发时 PETN+2%CB 的 $E_{50}(1064)=165.83$ mJ 和 $E_{50}(532)=192.2$ mJ。

由实验结果可见,相对 532 nm 激发,1064 nm 激发时含能材料的 E_{50} 降低了 14%。结合 2.1 节的分

析,说明两种波长下,激光对 PETN+2%CB 的激发反应机制不同,而且 1 064 nm 激光更有利于药剂的起爆。这可能是由含能材料感度的激光选择性引起的。盛涤伦等^[5]分析了 PETN 的光谱吸收,结果表明 PETN 在 303.8 nm、1 163 nm、1 664 nm、1 707 nm、2 239 nm、2 340 nm、2 390 nm 处存在特征吸收峰,在 532 nm 处无特征吸收峰。Aluker E D 等^[3]也通过消光光谱分析发现,PETN 在~1 020 nm 处有特征吸收峰,如图 6 所示。而实验采用的 1 064 nm 接近上述吸收峰,容易引起含能材料的吸收,进而导致分子解离发生化学反应。邢曦等^[8]的研究也证明上述观点,其研究发现 RDX 对波长 10.6 μm 激光的吸收度比 1.06 μm 激光高 15 倍,而 10.6 μm 正是 RDX 分子结构中最弱化学键 C-NO₂ 振动的特征吸收波长。

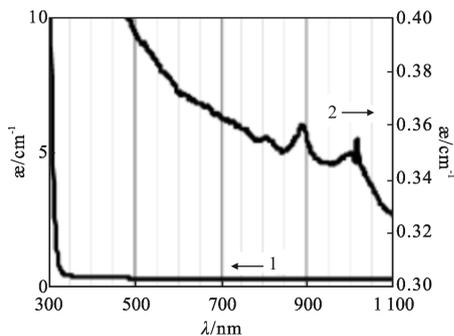


图 6 PETN 消光光谱图

Fig.6 Extinction spectra of PETN

含能材料对激光的选择性吸收除了会增加材料的吸光度之外,还存在激光-分子之间的作用。在激光起爆机理上,现在虽公认为热机理。但是在作用过程中仍然存在激光光化学机理,只是需要在特定频率激光作用时^[9],此种机理才会产生明显或主要的作用。盛涤伦等^[5]研究中表明,波长 1 000 nm 以上的激光由于具有的光量子能量爱因斯坦值较小,不足激发电子跃迁。

但是,近红外波以上波段激光可以引起含能材料分子键的振动;特别是与材料中某一化学键固有振动频率相近或相同时,就以引起化学键的共振,导致化学键断裂引发链锁反应,这在激光-生物体系的研究中得到了证实^[10]。因此,匹配激光波长形成的“激光-(A-B)化学键”共振体系能够在热作用的基础上,增加一种化学键破坏作用,在双重作用机理的作用下可以加速化学键的断裂,降低炸药的激光起爆能量。

3 结论

采用飞行时间质谱和激光起爆实验,分析了不同波长激光对 PETN 的解离过程和起爆阈值的影响。研究表明:含能材料激光起爆对波长具有选择性。1 064 nm 和 532 nm 激发时 PETN 存在不同的解离机理。由于与含能材料匹配的 1 064 nm 波长激光能够增加材料对激光的吸收效率,并能产生热作用外的“激光-化学键”作用,能够改变材料分子的解离机理和降低起爆阈值。实验表明,相对于 532 nm 激光,接近特征吸收的 1 064 nm 激光可使 PETN 的 50%发火能量降低 14%。因此,采用与含能材料特征吸收相匹配的激光,可以有效降低含能材料的激光起爆阈值。

参考文献:

- [1] Xiang Shibiao, Xiang Xu, Feng Changgen. Analysis on action characteristic of laser upon energetic materials [J]. *Laser & Infrared*, 2002, 32(1): 233-236. (in Chinese)
- [2] Xiang Shibiao, Feng Changgen, Wang Liqiong, et al. Investigation on mechanisms of laser diode ignition[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2003, 32(2): 42-47. (in Chinese)
- [3] Aluker E D, Krechetov A G, Mitrofanov A Y, et al. Laser initiation of energetic materials: selective photoinitiation regime in pentaerythritol tetranitrate [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115: 6893-6901.
- [4] Andrzej W M, Rosario C S. Photochemical ignition studies I: laser ignition of floeing premixed gases[R]. AD-A1530 48, 1995.
- [5] Sheng Dilun, Zhu Yahong, Chen Likui, et al. Interactional mechanism between laser and energetic compound [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2008, 16(5): 481-486. (in Chinese)
- [6] Zhang Wei, Shen Ruiqi, Wu Lizhi, et al. Dissociation of RDX at 532nm laser [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2012, 35(1): 39-42. (in Chinese)
- [7] Xiao Heming. Molecular Orbital Theory of Nitryl Compounds [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 1993: 332-336. (in Chinese)
- [8] Xing Xi, Li Shufen. Effect of optical parameters of solid propellant on the laser ignition delay [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2002, 25(3): 34-40. (in Chinese)
- [9] Zhao Xinghai, Gao Yang, Zhao Xiang. Development of laser initiation technology [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2009, 38(5): 797-810. (in Chinese)
- [10] Xu Lin, Zhang Canbang, Xu Nan, et al. Quantum theory analysis on microscopic mechanism of low level laser irradiation mending rheology for blood [J]. *Optoelectron Letters*, 2010, 6(1): 77-80.