

文章编号: 1006-9941(2007)01-0033-03

酚醛树脂对 B/KNO₃ 点火药激光烧蚀特性的影响

叶迎华, 舒浪平, 沈瑞琪

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 利用光电测试法、差热分析(DTA)和扫描式电子显微镜(SEM)分析方法,研究了 B/KNO₃ 和 B/KNO₃/酚醛树脂两种药剂激光点火过程中的烧蚀现象,分析了酚醛树脂对 B/KNO₃ 烧蚀特性的影响。结果表明, B/KNO₃ 药剂中加入酚醛树脂后,化学反应的起始温度由 556 °C 下降到 548 °C,反应放热量由 1.86 kJ·g⁻¹ 增加到 2.21 kJ·g⁻¹;酚醛树脂能明显降低药剂的烧蚀程度,提高药剂激光点火感度和降低点火延迟时间。加入酚醛树脂后,50% 发火能量从 17.95 mJ 降低到 9.11 mJ,点火延迟时间降低的程度随入射激光能量密度增大而减小。当入射激光能量密度为 5 J·cm⁻² 时,点火延迟时间从 17.5 ms 降低到 7.2 ms,当入射激光能量密度达到 23 J·cm⁻² 时,二者点火延迟时间基本趋于一致。

关键词: 应用化学; 激光点火; 烧蚀; 酚醛树脂

中图分类号: TJ53; O644.18; O643.2⁺1

文献标识码: A

1 引言

含能材料激光点火中存在烧蚀、气化、等离子体化等一系列物理化学变化^[1-5],烧蚀现象会造成凝聚相中部分能量损失,不利于激光点火过程的正常进行。控制或减少烧蚀的发生有利于含能材料激光点火的发生,酚醛树脂的加入有利于激光点火的发生^[5]。本试验在 B/KNO₃ 点火药中加入酚醛树脂,测定其激光点火感度和点火延迟时间,并借助差热分析(DTA)和电镜扫描分析(SEM)方法,研究酚醛树脂在含能材料烧蚀中的作用机理。

2 激光点火实验研究

2.1 实验装置

实验装置如图 1 所示,激光器采用波长为 1.06 μm 的 Nd:YAG 脉冲激光器,脉冲宽度为 1.4 ms,最大输出能量为 1 J。用减光片调整激光器输出能量大小,经透镜聚焦到药剂表面。所用的点火药剂有两种,一种为 B/KNO₃ (质量百分比 40:60),另一种为 B/KNO₃/酚醛树脂(质量比为 40:60:0.5)。其中 B 粉为 100 目筛下物(粒度为 0.154 mm),KNO₃ 为 200 目筛下物(粒度为 0.076 mm)。采用酒精湿混法,然后再过 100 目筛,取筛下物。实验时准确称量药剂 20 mg,以 50 MPa 的压力压入 Φ4.5 mm 的铝壳中。

激光光斑落在药剂表面上。由光电二极管接受光信号,测量点火延迟时间,能量计测量激光能量。分别测试了两种药剂的点火感度和点火延迟时间。

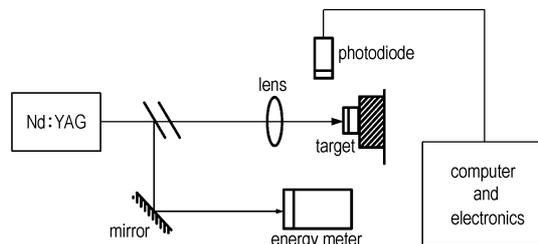


图 1 激光点火实验装置

Fig. 1 Experimental set-up of laser ignition

2.2 实验结果与分析

图 2 为典型的激光点火波形图。图中 t_i 为药剂的点火延迟时间,本文中点火延迟时间是指从激光输入到药剂开始自持燃烧所需的时间。由图 2 可以看出含能材料激光点火过程分三个阶段:光热化学反应阶段、热化学反应(热积累)阶段和药剂自持燃烧阶段^[6]。激光脉冲能量作用到药剂表面时,引起部分药剂发生物理和化学反应(第一次燃烧),当激光脉冲结束后,药剂的化学反应仍然持续,此时,体系进入热积累阶段,如果其放热速率大于散热速率,则最终形成自持反应区而发火(第二次燃烧),否则,反应渐趋终止,达不到自持燃烧阶段。

用升降法来测试 B/KNO₃ 和 B/KNO₃/酚醛树脂药剂的 50% 发火的点火感度,30 发为一组,做 5 组平行实验,实验结果为 5 组数据的平均值(见表 1)。点

收稿日期: 2006-04-13; 修回日期: 2006-07-05

作者简介: 叶迎华(1962-),女,副研究员,博士,主要研究方向为含能材料激光点火技术等。e-mail: yyinghua@mail.njust.edu.cn

火延迟时间如图3所示。

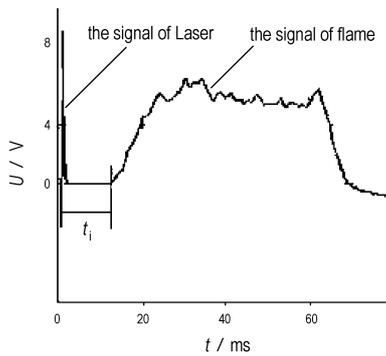


图2 典型的激光点火曲线

Fig.2 Typical curve of laser ignition

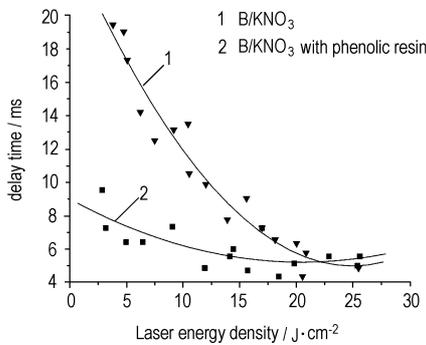


图3 药剂激光点火延迟时间

Fig.3 The delay time of the powder

表1 激光敏感度测试结果

Table 1 The sensitivity of laser ignition

powder	50% fired sensitivity /mJ	100% no-fired upper limiter energy/mJ	100% fired lower limiter energy/mJ
B/KNO ₃	17.95	11.43	28.60
B/KNO ₃ with phenolic resin	9.11	6.53	11.70

由表1点火敏感度数据看出,加入酚醛树脂后,药剂的点火敏感度明显提高。这是因为:药剂发火必须要在外界刺激量的作用下,自身形成自持反应区。实验中所使用的为脉冲激光,其持续时间小于4 ms,而药剂的发火时间都在4 ms后(见图3),药剂的发火直接依赖于药剂的自持反应放热。当药剂中存在酚醛树脂时,药剂化学反应起始温度降低,并且放热量增大,所以较小的外界刺激量也可使药剂形成自持反应区而发火,因此,药剂中含酚醛树脂时其点火敏感度较高。从点火延迟时间曲线上也可看出,加酚醛树脂药剂的点火延迟时间明显缩短,当入射激光能量密度为 $5 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$

时,点火延迟时间从17.5 ms降至7.2 ms。这也说明酚醛树脂的存在,药剂的放热量增大而更容易积聚能量达到自持燃烧。

由图3可以看出,B/KNO₃/酚醛树脂的点火延迟时间随激光能的变化比B/KNO₃的缓慢。在较小激光能量时,酚醛树脂的放热加快了热化学反应阶段的反应速率,缩短了药剂达到自持燃烧的时间;随着激光能量的增加,激光已经能够提供药剂在短时间内完成热量累积而达到自持燃烧所需的能量,热积累时间减少,此时酚醛树脂的放热作用影响已不突出。所以,在激光能量较高时,有无酚醛树脂,药剂的点火延迟时间无明显差异。

3 DTA 分析和 SEM 分析

图4和图5分别为酚醛树脂和KNO₃、B/KNO₃和B/KNO₃/酚醛树脂四种物质的DTA曲线,B的热化学性能稳定,熔点为2100℃,未给出其DTA图谱。

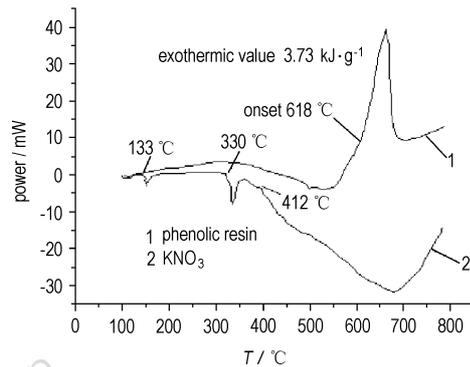


图4 酚醛树脂和KNO₃的DTA曲线

Fig.4 DTA curves of phenolic resin and KNO₃

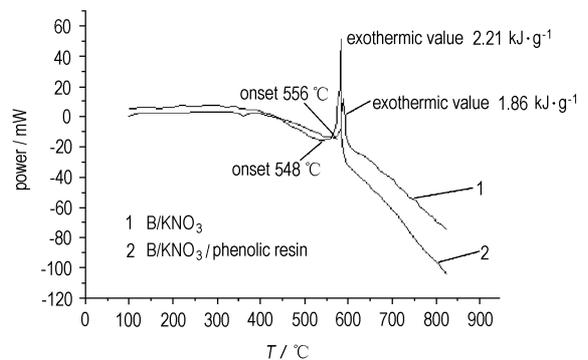


图5 B/KNO₃和B/KNO₃/酚醛树脂的DTA曲线

Fig.5 DTA curves of B/KNO₃ and B/KNO₃ with phenolic resin

由图4可知,酚醛树脂在618℃时有一个明显的放热峰;KNO₃在133℃左右有个小的吸收峰,此时

KNO₃ 发生晶格的转变,在 330 °C 有一个较强的吸收峰,在此温度下 KNO₃ 开始熔化,412 °C 后有缓慢的吸收峰,KNO₃ 开始逐步分解。由图 5 可以看出,当药剂中含酚醛树脂时,药剂的起始反应温度为 548 °C,放热量为 2.21 kJ · g⁻¹;而没有酚醛树脂存在时,药剂的起始反应温度为 556 °C,放热量为 1.86 kJ · g⁻¹。由此可见,酚醛树脂降低了药剂化学反应的起始温度,同时也提高了药剂的化学反应放热量。

对未发火的药剂表面进行了扫描式电子显微镜 (SEM) 分析,所得扫描图像见图 6 和图 7,均为放大 300 倍后的图像。

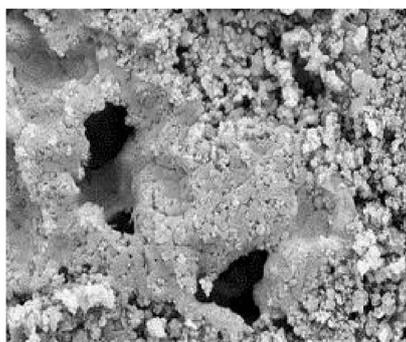


图 6 B/KNO₃/酚醛树脂的烧蚀表面

Fig. 6 Ablation surface of B/KNO₃ with phenolic resin

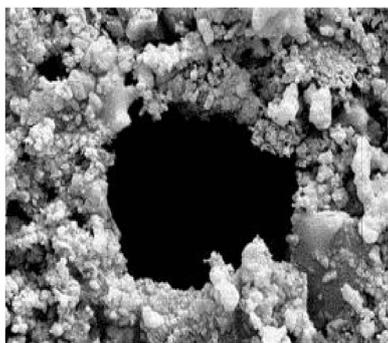


图 7 B/KNO₃ 的烧蚀表面

Fig. 7 Ablation surface of B/KNO₃

由图 6 可以看出,在烧蚀坑附近有大面积熔化和凝结现象,而图 7 没有出现明显的熔化和凝结现象,药剂在入射激光能量的作用下瞬间溅射出去,从而形成一个较大的烧蚀坑。药剂在溅射的同时带走部分凝聚相的能量,不利于热量的积累。SEM 分析结果说明了酚醛树脂在药剂的烧蚀过程中发生了熔化,阻碍了激光对药剂表面烧蚀和气化的进一步发展,减少了凝聚相中的能量损失,有利于药剂从热积累阶段转向自持燃烧阶段。

4 结 论

激光对药剂表面会产生烧蚀现象,激光能量越大,烧蚀程度也越大。DTA 分析结果显示,在 B/KNO₃ 中加入酚醛树脂后,药剂化学反应的起始温度从 556 °C 下降到 548 °C,药剂化学反应的放热量由 1.86 kJ · g⁻¹ 上升到 2.21 kJ · g⁻¹。由 SEM 分析可知,在药剂中加入酚醛树脂后,由于粘结作用的存在,药剂的烧蚀程度明显减小。

正是由于反应起始温度的下降和放热量的增大,使得药剂的点火感度显著提高。酚醛树脂的粘结作用,保证了光热化学阶段结束后,凝聚相中保持较高的温度,有助于热化学阶段化学反应的进行,也缩短了药剂热积累过程的时间,所以降低了药剂的点火延迟时间。含酚醛树脂药剂的点火延迟时间随激光能量的变化很小,即在较小激光能量时其点火延迟时间也很短,这对工程上的应用将是有益的。

参考文献:

- [1] 沈瑞琪,叶迎华,戴实之. 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.
SHEN Rui-qi, YE Ying-hua, DAI Shi-zhi. Chemical reaction process of interaction of laser and energetical materials[J]. *Laser Technology*, 1997, 21(4): 193-195.
- [2] 胡艳. 激光点火过程的数值模拟[D]. 硕士论文. 南京: 南京理工大学, 2000.
HU Yan. Numerical simulation of laser ignition [D]. Master's Degree Dissertation, Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2000.
- [3] 孙同举. 激光与火工药剂相互作用特性及机理的实验研究[D]. 博士论文. 南京: 南京理工大学, 1995.
SUN Tong-ju. The experimental studies on the interaction characteristics of laser-pyrotechnic mixture and mechanism [D]. Doctor's Degree Dissertation, Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 1995.
- [4] 沈瑞琪,叶迎华,涂建. 激光等离子体和烧蚀对含能材料的激光点火过程的影响[J]. 中国激光,2004,31(11): 1323-1326.
SHEN Rui-qi, YE Ying-hua, TU Jian. Effects of plasma and ablation on Ignition processes of energetic materials under pulsed laser [J]. *Chinese J of Laser*, 2004, 31(11): 1323-1326.
- [5] 叶迎华,沈瑞琪,戴实之. 酚醛树脂对 B/KNO₃ 点火药的激光点火性能的影响[J]. 中国激光,1999,26(11): 1007-1010.
YE Ying-hua, SHEN Rui-qi, DAI Shi-zhi. Effect of phenolic resin on laser ignition of B/KNO₃ [J]. *Chinese J Laser*, 1999, 26(11): 1007-1010.
- [6] 孙同举,沈瑞琪,戴实之. 激光点燃烟火药的二次发光现象[J]. 兵工学报: 火化工分册,1996,18(1): 12-14.
SUN Tong-ju, SHEN Rui-qi, DAI Shi-zhi. The phenomenon of two-stage initiations in laser ignition pyrotechnics [J]. *Acta Armamentarii (the Fascicule of Explosives and Propellants)*, 1996, 18(1): 12-14.

(下转 38 页)

表3 不同配方发射药燃气中CO特征红外吸收强度表
Table 3 The CO characteristic IR absorbance of combustion gas for various propellants

No.	sample name	A_{CO}
1	single-base propellant	0.416
2	RGD7A11/1	0.368
3	RGD7A11/1 + KNO_3	0.363
4	RGD7A10/1	0.366
5	RGD7A10/1 + KNO_3	0.355
6	GR5	0.441
7	GR5 + KNO_3	0.431
8	GR5 + 5% polyester	0.402
9	RGD7A	0.362
10	RGD7A + 5% CuO	0.339

5 结论

(1) 采用密闭爆发器和红外光谱分析技术对发射

药燃气成分进行定性、定量分析是有效的预先评价配方设计的燃气安全性的途径。

(2) 发射药配方中添加 KNO_3 、聚酯钝感剂、CuO 等物质可降低燃气成分中CO的含量。

参考文献:

- [1] Hartzell GE. Overview of combustion toxicology [J]. *Toxicology*, 1996, 115: 7-23.
- [2] 吴瑾光. 近代傅里叶变换红外光谱技术及应用(上卷)[M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1994.
- [3] 刘中奇, 王汝琳. 基于红外吸收原理的气体检测[J]. *煤炭科学技术*, 2005, 33(1): 65-66.
- LIU Zhong-qi, WANG Ru-lin. Gas detection with infrared absorption principle[J]. *Coal Science and Technology*, 2005, 33(1): 65-66.

Determination of Combustion Gases of Gun Propellant by IR

CHEN Zhi-qun, PAN Qin, HU Lan, ZHANG Gao, LIU Shao-wu

(Xi'an Modern Chemistry Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: The poisonous gas in combustion gases for gun propellant by manometric bomb test was analyzed by infrared spectrum technique. The results show that manometric bomb test and infrared spectrum technique can be used to judge poisonous grade of combustion gases of various gun propellants. Evaluation method was put forward for propellant preparations. Combustion gases can be reduced when KNO_3 , CuO and polyester are added in gun propellant formulation.

Key words: analytical chemistry; infrared spectrum; manometric bomb; propellant; combustion gas

(上接 35 页)

Effect of Phenolic Resin on Laser Ablation of B/ KNO_3

YE Ying-hua, SHU Lang-ping, SHEN Rui-qi

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

Abstract: The ablation problem in laser ignition of energetic material was studied by means of scanning electron microscope (SEM), photoelectric method and differential thermal analysis (DTA). The effect of phenolic resin on laser ablation was investigated. The results show that after adding phenolic resin, the initiation temperature of the reaction change from 556 °C to 548 °C, and reaction heat changes from 1.86 kJ · g⁻¹ to 2.21 kJ · g⁻¹. In comparison with B/ KNO_3 , B/ KNO_3 with phenolic resin is more sensitivity, and has smaller ablation and shorter delay time as well. After adding phenolic resin, the 50% fired energy was less than that without phenolic resin, changing from 17.95 mJ to 9.11 mJ. The reduce degree of the delay time was inverse proportional to the laser energy density. When the laser energy density was 5 J · cm⁻², the delay time changed from 17.5 ms to 7.2 ms. When the laser energy density was 23 J · cm⁻², the difference between the delay times was little.

Key words: applied chemistry; laser ignition; ablation; phenolic resin