

文章编号:1006-9941(2020)02-0089-10

基于新型半导体激光系统的B/KNO₃/PF点火特性

郭伟,曹金乐,常仕民,胡蓬,吴立志,沈瑞琪,叶迎华

(南京理工大学化工学院,江苏南京210094)

摘要: 为了研究点火系统的发火性能和点火特性,设计了一种新型可自检半导体激光点火系统和以微米级B/KNO₃/酚醛树脂(PF)为装药的激光点火器。采用热重-差示扫描量热技术(TG-DSC)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电镜(TEM)、能谱仪(EDS)、激光反射率和发射光谱等测试获取了药剂的形貌尺寸、元素分布、热性能、激光吸收效率和药剂粒子激发谱线等性能参数;通过激光点火系统启动点火器发火研究了激光脉宽对B/KNO₃/PF药剂发火性能和点火特性的影响。结果显示:较大PF质量比(4.8%)的和较小颗粒(平均粒径6.97 μm)的B/KNO₃/PF药剂在DSC曲线中起始反应温度降低,放热量增加。点火器点火启动分为一次点火和二次点火两个过程,激光脉宽对点火器的点火特性有显著影响。当激光脉宽为5 ms和10 ms时,点火器能够正常发火,其50%发火能量分别为6.23 mJ和12.54 mJ。通过调节激光的脉宽和能量,获得点火器的一次点火延迟时间为3.50~4.69 ms,二次点火延迟时间为7.23~8.08 ms,火焰持续时间为58~83.5 ms;当激光脉宽为2 ms时,激光点火系统无法激励点火器正常发火。这种特性与半导体脉冲激光能量输出规律相符合。

关键词: 半导体激光点火系统;B/KNO₃/酚醛树脂(PF);点火器;二次点火

中图分类号: TJ45

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2019085

1 引言

半导体激光点火是指利用激光二极管点燃含能材料,相较于桥丝式等电点火,半导体激光点火系统具有更高的点火性能和复杂电磁场适应能力^[1-2]。B/KNO₃/PF(硼/硝酸钾/酚醛树脂)点火药具有放热量高、点火能力强和安全钝感等优点^[3-6],美军标将B/KNO₃作为火箭发动机中直列式点火系统典型用药^[7-9],其点火特性和燃烧特性备受国内外研究者关注。

通过调节激光脉宽和输出能量能够保证点火器正常发火,在军事和民用方面具有很高的应用价值^[10-12]。赵兴海等^[13]指出,激光点火和起爆技术具有常规电起爆无可比拟的优势,但仍然存在诸多待解决

的问题,主要集中在激光器的优化、光纤传能技术的发展和光路设计等方面。严楠等^[14]研究了影响激光点火器(B/KNO₃装药)点火延迟时间的因素,发现激光点火器的密封性强度和装药密度是影响点火延迟时间的重要因素;随着装药密度的增加点火器点火延迟时间呈负指数函数规律减小,当装药密度大于1.35 g·cm⁻³时点火延迟时间趋于稳定。Sivan J等^[15]对不同粒度的B/KNO₃点火药的燃烧特性进行了研究,利用发射光谱对半导体激光器激励B/KNO₃点火药发火过程进行分析;发现BO₂是点火过程的主要燃烧产物,但仍然存在BO、BN等物质。蒋明等^[16-17]利用多光谱测温原理测试激光作用下B/KNO₃点火药的点火瞬时温度,通过温度的变化和火焰光信号发现点火过程存在二次点火现象,并通过温度变化特征及时间分辨光谱信号分析了两次点火过程中的不同反应机理。叶迎华等^[18]利用高速摄影拍摄B/KNO₃药剂激光点火过程中的二次燃烧现象,并通过反应性声光模型对点火机理进行分析;发现第一次燃烧是激光支持的燃烧,而第二次燃烧现象是药剂的自持燃烧,且只有当体系化学反应释放的热量足够时,才能形成二次燃烧阶段。沈瑞琪

收稿日期:2019-03-27;修回日期:2019-05-30

网络出版日期:2019-07-26

基金项目:国家自然科学基金(11672137)

作者简介:郭伟(1992-),男,博士研究生,主要从事激光点火和飞片冲击起爆等先进火工品技术研究。e-mail:guoweizmi@njjust.edu.cn
通信联系人:吴立志(1982-),男,副研究员,主要从事激光与物质相互作用机理、含能材料快速成型和爆炸物理测试技术相关研究。e-mail:wulizhi@njjust.edu.cn

引用本文:郭伟,曹金乐,常仕民,等.基于新型半导体激光系统的B/KNO₃/PF点火特性[J].含能材料,2020,28(2):89-98.

GUO Wei, CAO Jin-le, CHANG Shi-min, et al. Ignition Characteristics of B/KNO₃/PF Based on Semiconductor Laser System[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2020, 28(2):89-98.

等^[19]研究不同配比的B/KNO₃药剂的激光点火时指出其点火过程由激光烧蚀、热分解化学反应和自持燃烧等阶段构成,其点火延迟时间随着激光能量的增加线性递减;发现B/KNO₃(50/50)和B/KNO₃/PF(40/50/5)两种配比的点火药剂的50%发火阈值分别为7.6 mJ和4.05 mJ。前人研究B/KNO₃点火药激光点火特性及二次激光点火现象主要是针对激光辐照开放式药剂表面发生的点火启动现象,而在点火器中的实验研究相对较少。

为了探索半导体激光器输出对激光点火器发火特性的影响及点火器的二次激光点火现象,本研究结合微电子机械系统(MEMS)集成封装搭建半导体激光器点火系统,改变输出激光的能量、脉宽测试了以细化B/KNO₃/PF为装药的点火器发火性能及点火特性。初步开展了半导体激光点火器的性能测试,以期推动激光点火技术的发展及进一步实现直列式半导体激光点火系统的工程化应用。

2 实验装置与方法

2.1 半导体激光点火系统

设计集成了一种脉宽可调式小型化半导体激光点火系统,激光点火系统由集成模块、光纤、脉宽调节器、恒压源等组成,半导体激光点火系统的实验装置如图1所示。集成模块输出的脉冲激光经过耦合进入传能光纤,在传能光纤末端再将激光耦合至点火器内部自聚焦透镜表面;经过自聚焦透镜聚焦作用将脉冲激光聚焦到B/KNO₃/PF点火药剂表面;当激光到达点火药剂表面时,药剂迅速吸收激光能量并发生烧蚀,同时药剂表面温度迅速升高形成热点并达到B/KNO₃/PF着火温度,点火药剂在几毫秒的时间内发火形成剧烈燃烧并产生高温高压气体产物,最终点燃下级装药。

图2为激光点火系统实物图,其中集成模块

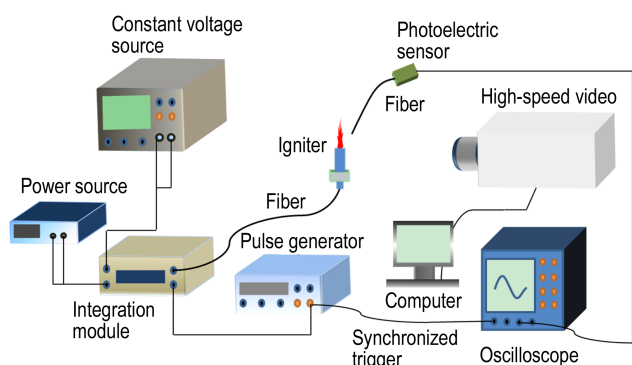


图1 激光点火实验示意图

Fig.1 Schematic diagram of the laser ignition system

(150 mm×130 mm×50 mm)包括光开关、激光模块、光电二极管、控制电路和散热片等部分组成,集成模块内部结构如图3所示。激光点火系统具有光路隔断安

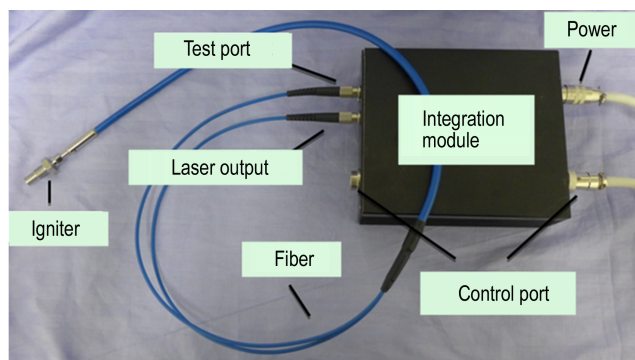


图2 激光点火系统实物图

Fig.2 Physical map of the laser ignition system

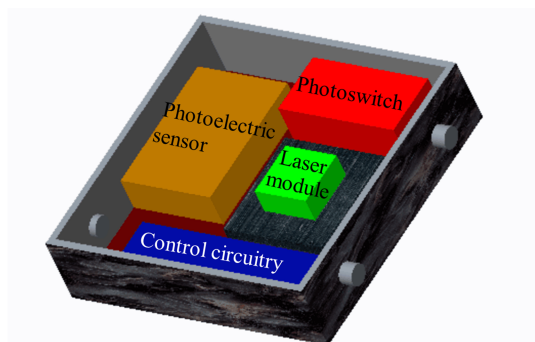


图3 半导体激光器集成模块示意图

Fig.3 Schematic diagram of the semiconductor module laser

全保险功能,并且结合半导体激光和MEMS集成封装技术有效降低了激光模块的体积。半导体激光点火模块通过光开关控制光路系统的通断作为光学保险,控制电路将恒压源输入的恒定电压转变成激光模块需要的恒流源,同时通过调节恒压源输入的电压来调节集成模块输出的激光能量,并且在电路上实现流经激光模块的电流控制、电流的通断和安全保护;控制电路中设置了延迟启动电路和静电释放电路,防止通电时电源浪涌或环境静电损坏激光二极管。光纤作为激光能量传输的载体,在激光点火系统中具有重要的作用,本文激光传输光纤选用大功率石英光纤($NA=0.22$,芯径 $105\ \mu\text{m}$)。激光点火系统采用双波长方式:在发火前利用检测激光($650\ \text{nm}$, $1\ \text{mW}$)信号对光纤网络进行检测,确保光路系统的畅通,之后使用另一波长($808\ \text{nm}$, $2.5\ \text{W}$)激光脉冲进行点火。表1为半导体激光模块在不同脉宽激光模式下工作电压和输出能量之间的关系。激光能量通过热表面激光脉冲能量计(Ophir, Model 30A)进行测试,光纤输出端面贴近能量计感应区域,当激光输出辐照到感应

区域时,能量计的热感元件将激光能量转换为热能并记录,最终以能量的形式在显示器上输出示数,每个能量点下测试五发,然后取平均值得到激光能量。

表 1 半导体激光模块工作电压所对应的输出能量

Table 1 The energy of the semiconductor laser at different voltages

firing voltage / mV	output energy / mJ		
	10 ms	5 ms	2 ms
900	9.45	3.63	1.53
1100	10.90	4.94	2.04
1300	12.30	6.08	2.56
1500	13.60	6.87	3.12
1700	14.50	7.73	3.67
1900	15.40	8.63	4.10
2100	16.70	9.78	4.64

2.2 激光点火器结构

激光点火器光入射端口采用光学窗口结构(光窗式)设计,图 4 为激光点火器结构示意图。压药前使用单组分室温固化有机硅胶(DOW CORNING, 3145RTV)将光学窗口密封进激光点火器的壳体内部,然后进行压药,激光点火器压药完成后末端未经盖片密封。光学窗口选用表面镀有一层 TiO₂ 薄膜的自聚焦透镜,其材料为具有良好绝热作用的 K9 玻璃;自聚焦透镜能有效减少光斑的发散,起到提高激光换能效率的作用。当点火系统作用时,激光通过光纤、光学窗口传输作用到药剂表面点燃药剂,整个点火系统处于封闭状态。光窗起到了阻挡点火药剂的作用,防止高温高压燃烧产物对光纤造成损伤。

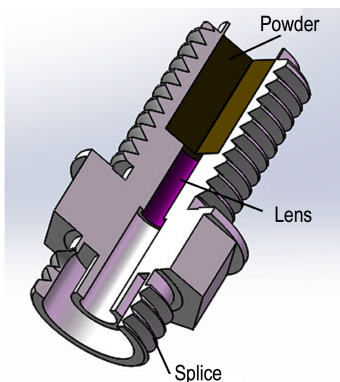


图 4 激光点火器结构示意图

Fig.4 Structure diagram of the laser igniter

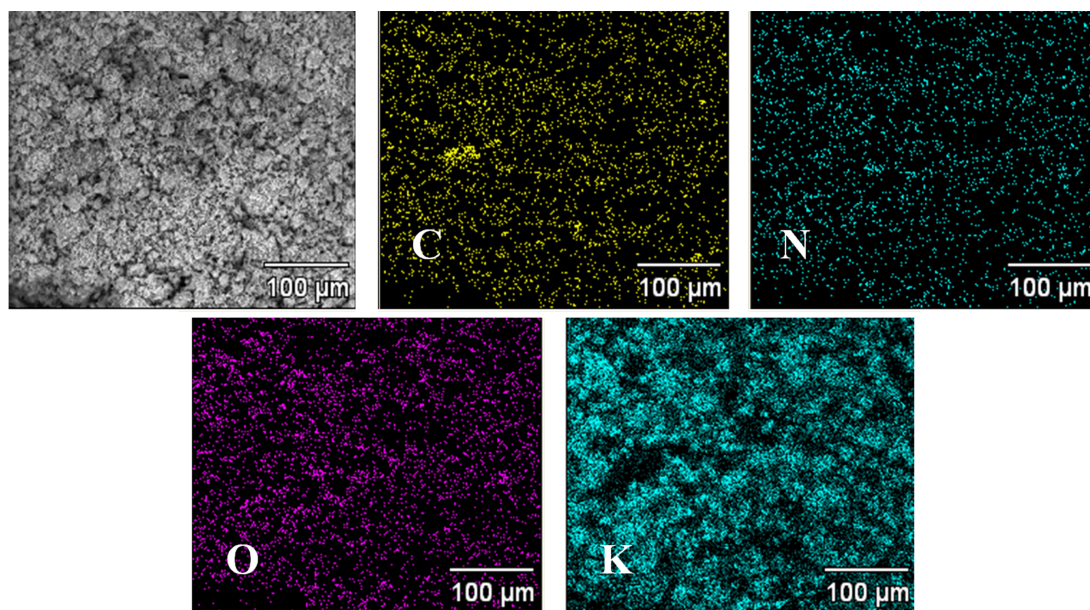
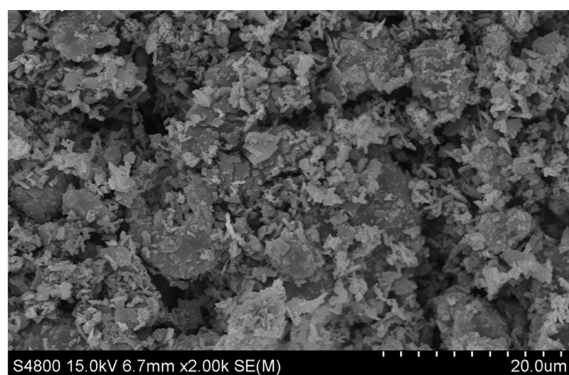
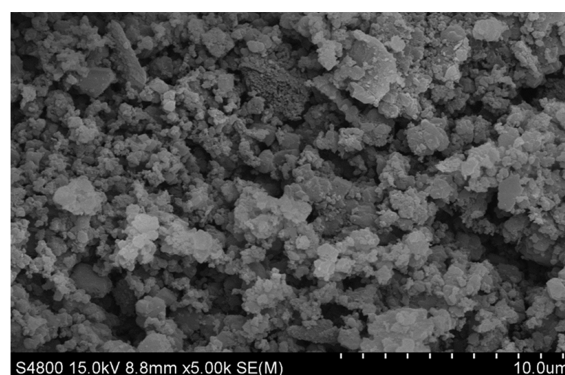
2.3 B/KNO₃/PF 药剂的性能表征

药剂的性能对激光点火器的发火性能和点火特性有显著影响,因此在点火实验前,应当对装填的药剂进

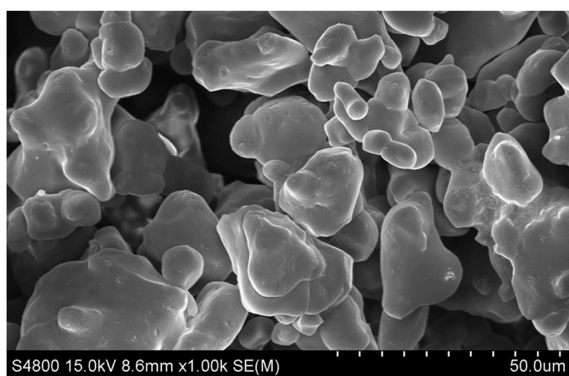
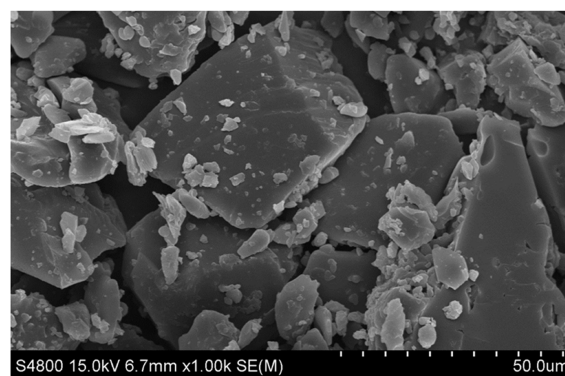
行表征和分析测试。为了对药剂颗粒及混合情况进行表征,使用场发射电子扫描显微镜(FESEM, S-4800 II)对药剂进行 SEM 图像分析和 EDS mapping 能谱分析。使用耐驰同步热分析仪 STA449C (DSC, NETZSCH STA 449 C)对 B/KNO₃/PF 药剂进行 TG-DSC 同步热分析。分别利用激光反射率光谱仪(AvaSpec-NIR256-1.7)和 ICCD 光谱仪(DH720-18F-03)测试压装药柱的激光反射率和等离子体发射光谱。实验使用微米级 B 粉和 360 目筛下的 KNO₃ 粉末以及酚醛树脂粘合剂,质量配比为 38.1:57.1:4.8。B/KNO₃/PF 药剂颜色均匀,呈深褐色末状,与硼粉颜色一致;对药剂进行喷金处理增加其导电性后拍摄的药剂形貌图像和相关的粒径分布如图 5a 和图 5b 所示,从药剂 EDS mapping 能谱元素分布可以发现 B/KNO₃/PF 药剂中 C、N、O、K 的元素分布映射证实了 KNO₃ 和 PF 混合的较为均匀;从各组分 SEM 照片中发现 B 粉颗粒在药剂中的分布相对均匀,药剂的包覆情况良好,SEM 图像中 B/KNO₃/PF 药剂相对应的平均粒径尺寸为 6.97 μm。B/KNO₃/PF 药剂混合均匀后置于 50 °C 烘箱内干燥备用。

图 7 为 B/KNO₃/PF 点火药在 N₂ 惰性气体下的 TG-DSC 曲线,分析 DSC 曲线可以发现 B/KNO₃/PF 点火药在 463.1 °C 有一个明显的放热峰,放热量为 2670 J·g⁻¹。放热峰出现之前的 139.9, 333.7, 362.1 °C 处有三个 KNO₃ 的吸热峰,其中在 139.9 °C 左右有一个较小的吸热峰为 KNO₃ 晶格发生转变的温度,在 333.7 °C 左右较强的吸热峰处 KNO₃ 开始熔化,而 362.1 °C 左右的吸收峰为 KNO₃ 开始逐步分解。对 TG 曲线分析发现放热反应发生之前,随着温度的升高 B/KNO₃/PF 点火药缓慢分解,质量损失约为 4.36%;当温度(起始反应温度)超过 385 °C 时, B/KNO₃/PF 点火药开始发生剧烈的分解反应,当温度达到 500 °C 时反应基本结束,其质量损失达到 19.82%。对比叶迎华等^[10]的研究可以发现更高 PF 质量比和更细颗粒的 B/KNO₃/PF 点火药具有更低的起始反应温度和更高的放热量;因此降低了药剂的起始反应温度,同时提高了药剂的化学反应放热量。

图 8 所示为 B/KNO₃/PF 药剂在 400~1700 nm 波长激光的反射率,从图 8 可以看出药剂的激光反射率随着激光波长的增加先减小然后缓慢增加;在波长 500 nm 左右有最小的激光反射率约为 8%,当激光波长为 808 nm 时,其激光反射率为 19.2%;当激光波长大于 900 nm 时,药剂的激光反射率为 20%~25%,且随着激光波长的增加缓慢增加。通过激光反射率数据可以发现药剂对激光的吸收率在 75% 以上,说明 B/KNO₃/PF 点火药能

a. elemental mapping of B/KNO₃/PFb. B/KNO₃/PF

c. B

d. KNO₃

e. PF

图5 B/KNO₃/PF, B, KNO₃, PF扫描电镜及B/KNO₃/PF能谱照片Fig.5 Elemental mapping of B/KNO₃/PF and SEM images of B/KNO₃/PF, B, KNO₃, PF

充分吸收并利用激光器输出的能量。图9所示为B/KNO₃/PF药剂在21.7 mJ(1064 nm, 10 ns)能量下的激光诱导击穿光谱,此时药剂表面发生烧蚀但未形成持续

燃烧。从图9可以发现B II 378.84 nm, K I 508.42 nm, N II 391.90 nm, C I 351.48 nm, 415.83 nm, 437.14 nm, C II 387.67 nm, O II 368.33 nm, 397.33 nm等原子和

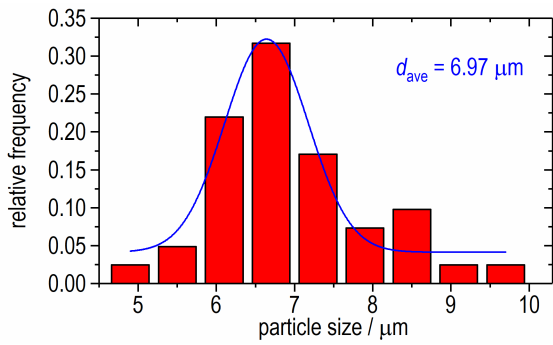


图6 B/KNO₃/PF 药剂的粒径分布

Fig.6 Particle size distribution of the B/KNO₃/PF

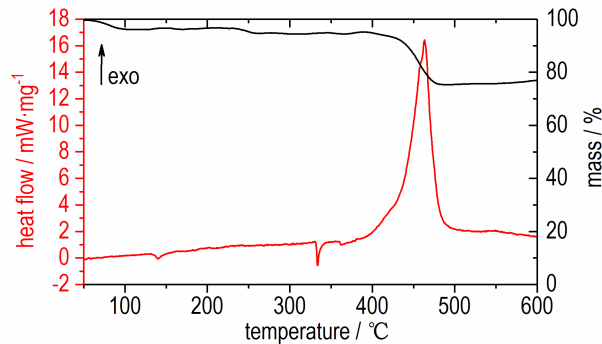
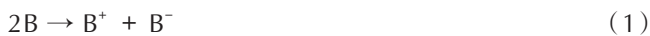


图7 B/KNO₃/PF 点火药 TG-DSC 曲线 (升温速率 10 °C·min⁻¹, N₂ 流量 20 mL·min⁻¹)

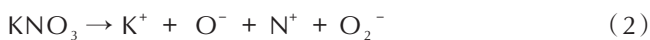
Fig.7 TG-DSC curves of the B/KNO₃/PF (heat rate: 10 °C·min⁻¹, N₂ flow: 20 mL·min⁻¹)

离子发射光谱。虽然药剂测试在开放光路下进行,但仍然能够说明 B/KNO₃/PF 药剂在激光作用下具有丰富的受激态粒子。未能形成持续燃烧是因为激光脉宽太短,小于药剂的点火延迟时间,这时药剂吸收的能量并未达到药剂的发火阈值。分析光谱数据可以发现 B、N、O 元素的基态物质在发射谱线中没有被观测到,一些组分的发射光谱谱线区间可能在测量区间之外^[20]。通过分析光谱曲线可以推测 B/KNO₃/PF 药剂的某些反应历程。药剂由三种机械混合的组分组成,假设三种组分是分开的,于是推测三种组分的解离过程如下:

B 的解离包括:



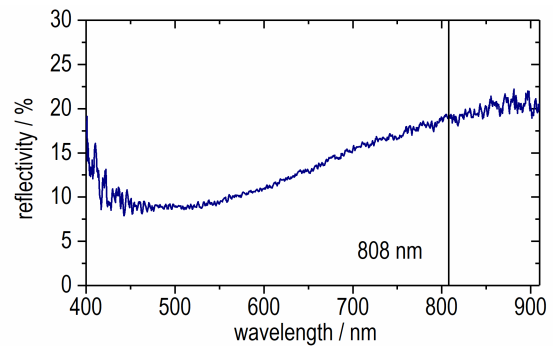
KNO₃ 的解离包括:



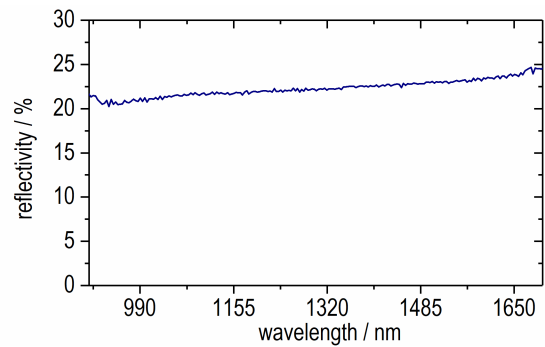
PF 的解离包括:



B/KNO₃/PF 在激光作用下反应非常迅速,反应过程十分复杂;使用仪器的分辨率还有待提高,部分离子未被检测到,上述反应机理还有待其他技术的进一步验证。



a. reflectivity of 400–900 nm



b. reflectivity of 900–1700 nm

图8 B/KNO₃/PF 点火药激光反射率曲线

Fig.8 The laser reflectivity curve of the B/KNO₃/PF

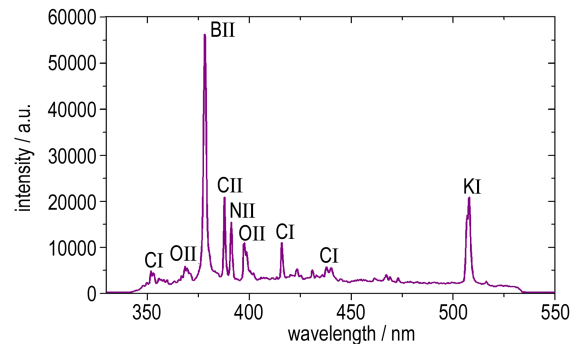


图9 B/KNO₃/PF 点火药的激光诱导击穿光谱

Fig.9 The laser induced breakdown spectroscopy of the B/KNO₃/PF

3 实验结果与讨论

3.1 B/KNO₃/PF 药剂在不同脉宽激光下的感度

使用 D 最优化法测试不同脉宽激光作用下 B/KNO₃/PF 点火器的发火感度。将制备好的 B/KNO₃/PF 点火药压装在激光点火器药室内,使用 60 MPa 压力将 B/KNO₃/PF 药剂压装成 1.36~1.42 g·cm⁻³ 的药柱 (Φ5.0 mm×H7.2 mm)。调节激光脉宽为 2, 5 ms 和 10 ms 时对装有 B/KNO₃/PF 点火药的激光点火器进行

50%发火电压试验,其D最优化法试验结果如表2所示。使用D最优化法计算得到5 ms激光脉宽时 $X_{50,5\text{ ms}}=1323.8\text{ mV}$, $\sigma=4.86\text{ mV}$,对应激光能量为6.23 mJ,B/KNO₃/PF激光点火器的最小全发火电压约1338.8 mV,最大不发火电压约1308.7 mV;10 ms激光脉宽时 $X_{50,10\text{ ms}}=1326.7\text{ mV}$, $\sigma=6.8\text{ mV}$,对应激光能量为12.54 mJ,B/KNO₃/PF激光点火器的最小全发火电压约1347.8 mV,最大不发火电压约1305.5 mV;而当激光脉宽为2 ms时激光能量达到4.64 mJ时点火系统无法使B/KNO₃/PF点火器正常发火,此时的能量4.64 mJ小于5 ms脉宽激光最小发火能量6.23 mJ,点火器启动失效主要是由于激光能量太小所致。

对不发火的实验样品内表面进行检测分析,发现靠近自聚焦透镜端面的B/KNO₃/PF药剂表面部分已发生烧蚀;如图10所示为激光激励下未发火的激光点火器内部药剂表面的烧蚀形貌,从图10可以发现药剂表面形成类似圆形的烧蚀凹坑,凹坑中心区域呈黑色,这是激光光斑直接辐照烧蚀所造成的;在黑色圆形区域外围存在一圈药剂反应形成的圆环,这是由于B/KNO₃/PF在激光烧蚀下向四周分解扩散形成的区域。B/KNO₃/PF在激光作用下的点火机理属于热点火机理^[17]。此时被烧蚀部分发生热分解反应,但光热效应产生的热量不足以使药剂达到着火温度,无法形成化学自持燃烧现象,因而造成点火器点火启动的失效。

从发火感度测试结果发现,5 ms和10 ms脉宽激光能成功点火激光点火器,激光能量分别为6.23 mJ和12.54 mJ;而激光点火系统中2 ms脉宽的激光不能成功点火激光点火器。这与半导体激光脉冲能量输出特性有关,工作状态下半导体激光器在脉宽持续时间内输出一个连续等值的激光,也就是在脉宽持续时间内任意两个时刻输出的激光功率是相等的。在较短脉冲激光辐照下,B/KNO₃/PF药剂表面被激光烧蚀,药剂表面被辐照部分发生烧蚀分解反应,形成丰富的受激态粒子。但由于此时激光脉宽较短,脉宽小于药剂的点火延迟时间,药剂表面吸收的激光辐照能量未达到B/KNO₃/PF的发火阈值,发生烧蚀的药量很少,无法形成足够的压力将热分解产物从药剂内端面喷射出点火器,也无法形成足够的温度使药剂发生持续的热分解反应,从而造成B/KNO₃/PF激光点火器点火失效现象的发生。在5,10 ms脉宽下50%点火感度试验时也有瞎火,其能量大于2 ms脉宽瞎火的能量,但其输入能量仍然不足以使得点火器启动。

3.2 B/KNO₃/PF药剂的在半导体激光辐照下的点火延迟时间

半导体激光点燃B/KNO₃/PF点火器延迟时间是通过检测示波器记录脉冲发生器产生的电信号和光电传感器接收的药剂火焰光信号之间的时间差的方法进行测试。实验使用LeCroy 44MXs型示波器记录信号。

表2 不同脉宽激光激励B/KNO₃/PF激光点火器发火试验(0:未发火,1:发火)

Table 2 Ignition of B/KNO₃/PF laser igniter excited by laser with different pulse (0: failure, 1: succeed)

firing voltage of 10 ms / mV	response	firing voltage of 5 ms / mV	response	sort by voltage of 10 ms / mV	response	sort by voltage of 5 ms / mV	response
1050.0	0	1050.0	0	1050.0	0	1050.0	0
1575.0	1	1575.0	1	1312.5	0	1312.5	0
1312.5	0	1312.5	0	1316.6	0	1320.7	0
1443.8	1	1443.8	1	1318.6	0	1322.8	0
1378.2	1	1378.2	1	1319.6	0	1323.8	0
1345.3	1	1345.3	1	1320.2	0	1324.0	0
1328.9	1	1328.9	1	1320.4	0	1324.1	0
1320.7	1	1320.7	0	1320.5	0	1324.2	1
1316.6	0	1324.8	1	1320.6	1	1324.3	1
1318.6	0	1322.8	0	1320.7	1	1324.8	1
1319.6	0	1323.8	0	1327.2	1	1328.9	1
1320.2	0	1324.3	1	1328.9	1	1337.8	1
1320.4	0	1324.0	0	1345.3	1	1345.3	1
1320.6	1	1324.2	1	1378.2	1	1378.2	1
1320.5	0	1324.1	0	1443.8	1	1443.8	1
1327.2	1	1337.8	1	1575.0	1	1575.0	1

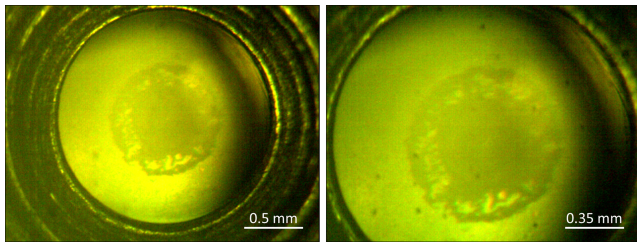


图 10 未发火的 B/KNO₃/PF 药剂表面照片
Fig.10 Surface photo of unfired B/KNO₃/PF igniter

图 11 为不同激光脉宽作用下典型的点火延迟时间波形图。光信号与电信号的时间差即为 B/KNO₃/PF 点火器的点火延迟时间。从图 11 可以发现,火焰光信号分为两个阶段:一次点火和二次点火,光电传感器在一次点火阶段接收到短而尖的火焰光信号,在二次点火阶段接收到较长持续时间的药剂燃烧火焰光信号。图中脉冲发生器的输出电信号呈脉冲的方波信号,其宽度与激光点火系统输出的脉冲激光脉宽相等。通过分析光、电信号可以得到不同激光脉宽激励 B/KNO₃/PF 激光点火器延迟时间,如表 3 所示。从表 3 可以发现,5 ms 脉宽激光激励 B/KNO₃/PF 点火药时一次点火阶段开始于脉宽持续 3.66~4.69 ms,二次点火阶段开始于脉宽输出

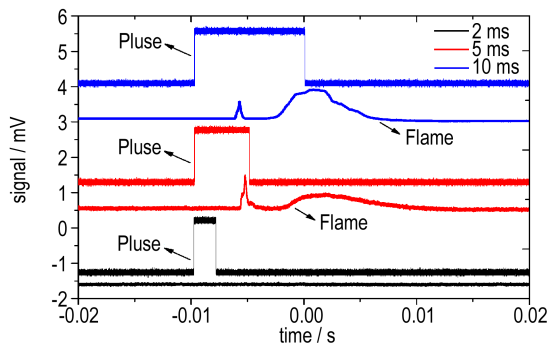


图 11 不同脉宽激光作用下典型的脉冲电信号和火焰光信号波形图

Fig.11 Typical pulse and flame signal

表 3 不同脉宽激光激励 B/KNO₃/PF 激光点火器点火延迟时间
Table 3 Ignition delay of B/KNO₃/PF laser igniter by laser with different pulse

firing voltage / mV	first ignition / ms		secondary ignition / ms	
	5 ms	10 ms	5 ms	10 ms
1320.7	-	3.95	-	8.04
1345.3	4.69	4.13	8.06	7.47
1378.2	-	4.03	-	7.45
1443.8	3.99	3.50	8.08	7.47
1575.0	3.66	3.57	7.23	7.35

7.23~8.08 ms;10 ms 脉宽激光激励 B/KNO₃/PF 点火药时一次点火阶段开始于脉宽持续 3.50~4.13 ms,二次点火阶段开始于脉宽持续 7.35~8.04 ms 处。从实验结果可以发现激光脉宽对点火器点火有显著影响,当激光脉宽接近或者大于药剂一次点火延迟时间时,激光只需要实现药剂的一次点火便可以成功启动点火器。

3.3 B/KNO₃/PF 药剂在半导体激光辐照下的火焰燃烧持续时间

采用高速摄影记录火焰燃烧形貌的方法测试激光点火器输出端面 B/KNO₃/PF 点火药火焰燃烧持续时间。使用 HG-100K 型高速摄影在 2000 fps 频率下拍摄药剂燃烧火焰形貌。图 12 为不同脉宽激光激励 B/KNO₃/PF 激光点火器发火的高速摄影图像。从图 12 可以发现激光点火器发火过程分为两个阶段,分别为一次点火和二次点火过程,点火器火焰在两个阶段之间存在明显的间断,这与示波器采集的火焰光信号相吻合。当脉宽激光输出时部分药剂形成短时间非自持燃烧的一次点火现象,这是激光支持的燃烧现象,由于一次点火火焰变弱熄灭不能持续燃烧,出现 1~3 ms 的火焰熄灭区间;而后点火药剂完全燃烧至药剂燃尽熄灭形成二次点火现象。这表明不仅在开放状态下激光点火具有二次燃烧现象^[17-18,21],而且在密封压装好的激光点火器输出端(如图 13 所示点火器输出端口)也存在明显的二次点火现象。从图 12 中还可以发现二次点火时在火焰边缘有绿色火焰产生,这是由 B(中间产物 BO₂)^[22]燃烧引起的。因为绿色的火焰较小,所以它几乎被覆盖;只有在二次点火中药剂充分燃烧时,才能看到绿色火焰,说明此时 B 开始参与反应并放出热量;而在一次点火中 B 并没有充分反应^[16]。此外,在燃烧过程中观察到飞溅的小火花,这是由于部分未完全燃烧的固体颗粒喷射造成的。

由于激光辐照到药剂表面时,药剂吸收激光能量温度升高,药剂局部有较大的热量积聚,发生热分解反应产生高温高压燃烧气体,此时 B/KNO₃/PF 点火药发生凝聚相化学反应。由于药剂发生反应的部分位于激光点火器内部端面,高温高压燃烧产物不能及时泄放,在点火器内形成巨大的冲击压力,药剂中间部分颗粒被冲击飞溅喷出点火器并发生燃烧,于是在点火器输出端面拍摄到燃烧的火焰,此时是激光支持的燃烧反应,燃烧的成长并未达到充分反应的程度。燃烧火焰的热量在飞溅的药剂内迅速向周围热辐射,被未燃烧的固体药剂吸收,加上高温高压燃烧产物喷出造成压力的泄放带走了部分热量,而热分解反应积累的热量

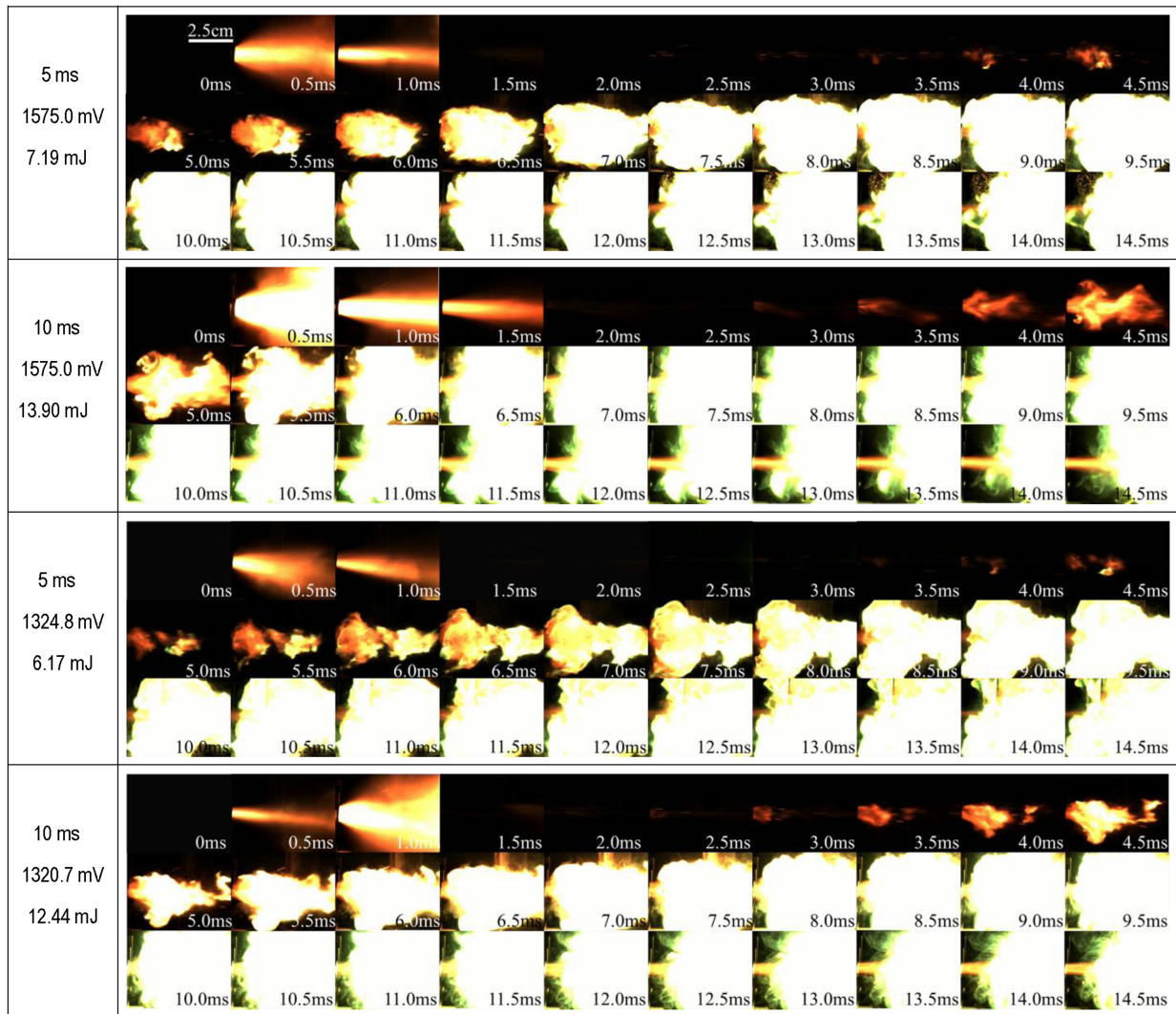


图 12 激光点火器输出端面点火过程高速摄影

Fig.12 High-speed photography of laser ignition process

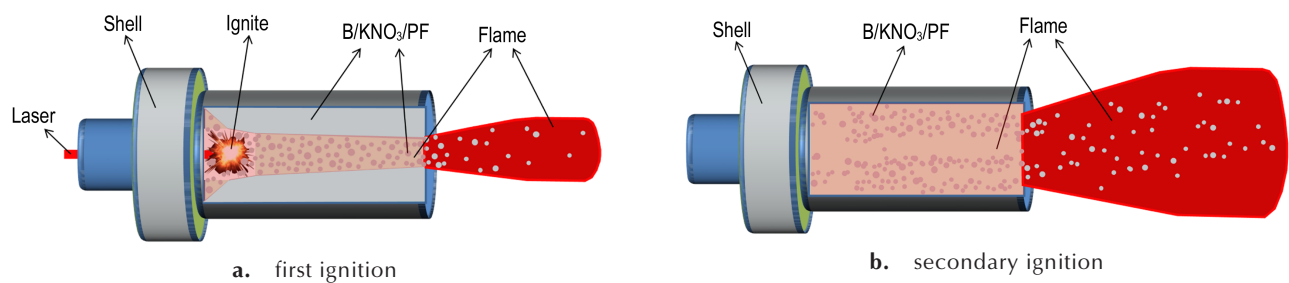


图 13 激光点火器输出端面两次点火过程示意图

Fig.13 Schematic diagram of two laser ignition processes

还不足以维持化学燃烧现象的持续发生,于是出现温度急剧下降和火焰变弱熄灭的现象,形成了一次点火阶段的特征火焰,如图 13a 所示。

一次点火火焰熄灭时脉宽激光辐照仍在继续且药剂热分解反应不断积累热量,未反应的药剂持续吸收

能量并发生热分解反应;随着时间的推移,药剂的热分解反应迅速积累大量热量,当这个过程对附近物质的加热积累到一定程度时,在药剂表面和内部发生快速凝聚相和气相化学反应,引发了第二次点火并出现不可逆的化学燃烧,此时 B 发生完全反应并放出热量。

药剂颗粒在点火器药室内发生燃烧,部分药剂颗粒喷出点火器外部在空间边飞行、边气化、边分解加速燃烧反应形成燃烧火焰,点火药剂发生完全燃烧并产生高温高压燃烧产物输出做功,燃烧火焰也逐步扩大、变亮,形成二次点火阶段的特征火焰,如图 13b 所示。

表 4 为不同脉宽激光激励 B/KNO₃/PF 点火器火焰燃烧持续时间。从表 4 可以发现,整个火焰燃烧持续时间范围为 58~83.5 ms。从点火器启动发火和火焰燃烧情况分析发现,激光只需要实现药剂的一次点火便可以成功启动点火器;而点火器二次点火出现之前存在 1~3 ms 的火焰熄灭区间,二次点火现象的出现推迟了激光点火器的有效输出时间,增加了点火器的做功延迟时间,这不利于点火器的快速输出响应;同时,一次点火的火焰和喷出的药剂颗粒可能会对下级装药造成不可逆的影响,从而造成装置的整体失效。为了避免二次点火现象的出现,首先需要控制装药使用的压力、药量以及装药尺寸,这会在一定程度上避免如图 13a 所示药剂从中间喷出的现象;其次也是最重要的是增加输出端药剂盖片厚度,增大盖片破膜压力,让药剂在破膜前燃烧成长达到充分反应的程度,然后才喷出点火器,以达到避免二次点火现象出现的目的。

表 4 不同脉宽激光激励 B/KNO₃/PF 激光点火器火焰持续时间
Table 4 Flame duration of B/KNO₃/PF laser igniter by laser with different pulse

firing voltage / mV	duration of flame / ms	
	5 ms	10 ms
1320.6	-	80.5
1324.2	83.5	-
1328.9	72.0	81.0
1378.2	77.5	79.0
1443.8	75.0	75.5
1575.0	71.0	69.0
2100.0	65.5	58.0

4 结论

设计制备了一种以 B/KNO₃/PF 为点火药的半导体激光点火器,通过实验室搭建具有安保装置脉宽可调节的激光点火系统研究了点火器发火性能及点火特性,主要结论如下:

(1) 制备的微米级 B/KNO₃/PF 点火药剂颗粒平均粒径为 6.97 μm,混合均匀;药剂的 DSC 分析发现在 463.1 °C 有一个明显的放热峰,放热量为 2670 J·g⁻¹。

药剂对 400~1700 nm 的激光的吸收率在 75% 以上;当激光波长为 808 nm 时,药剂的激光反射率为 19.2%,说明 B/KNO₃/PF 点火药能充分吸收并利用激光器输出的能量。

(2) 当激光脉宽为 5 ms 和 10 ms 时,点火器 50% 发火能量分别为 6.23 mJ 和 12.54 mJ,一次点火延迟时间为 3.50~4.69 ms,二次点火延迟时间为 7.23~8.08 ms,火焰持续时间为 58~83.5 ms。当激光脉宽为 2 ms 时激光能量达到 4.64 mJ 时点火系统无法使 B/KNO₃/PF 点火器正常发火。当激光脉宽和药剂点火延时时间相近时,激光脉宽对点火延时时间和火焰达到自持燃烧的快慢有显著影响。而较小脉宽的激光输出的能量较小,形成热点的能量不足以支持药剂分解反应达到自持燃烧反应阶段,造成点火启动的失败。

(3) 激光点火器发火过程分为一次点火和二次点火两个阶段,在两个阶段之间出现 1~3 ms 的火焰熄灭区间,点火器在二次点火阶段产生猛烈的火焰并实现点火能量输出。

参考文献:

- [1] 项仕标. 半导体激光点火器设计[J]. 水利电力机械, 2003, 25(2): 56-57.
XIANG Shi-biao. Design of semiconductor laser ignitor[J]. *Water Conservancy & Electric Power Machinery*. 2003, 25(2): 56-57.
- [2] Cao C, Wang H, He A, et al. Design of integrated laser initiator[C]//Young Scientists Forum 2017. International Society for Optics and Photonics, Shanghai, China, 2018, 10710: 1071043.
- [3] Inohara T, Ando A, Kido N. Laser ignition system: U.S. Patent Application 12/264,280[P]. 2009-5-28.
- [4] Gruber F. Laser ignition apparatus: U.S. Patent 8 146 554[P]. 2012-4-3.
- [5] 王宇, 魏超, 张嵩. 钝感火工品中新技术, 新含能材料研究进展[J]. 科技导报, 2013, 31(10): 74-79.
WANG Yu, WEI Chao, ZHANG Song. Developing status of new techniques and new energetic materials in insensitive pyrotechnics [J]. *Science and Technology Review*, 2013, 31(10): 74-79.
- [6] 吴涛. 钝感火工品中新技术, 新含能材料研究进展[J]. 科技资讯, 2013 (32): 75-75.
WU Tao. Developing status of new techniques and new energetic materials in insensitive pyrotechnics [J]. *Science and Technology Information*, 2013 (32): 75-75.
- [7] Military Standard. Munition rocket and missile motor ignition system design safety criteria for. MIL-STD-1901. 1992.
- [8] Roduit B, Borgeat C, Berger B, et al. Up-scaling of DSC data of high energetic materials: simulation of cook-off experiments [J]. *Journal of Thermal Analysis and calorimetry*, 2006, 85(1): 195-202.
- [9] 杨振英, 郭少华, 褚恩义. 冲击片点火管[J]. 火工品, 2000(3): 17-20.

- YANG Zhen-ying, GUO Shao-hua, CHU En-yi. Slapper igniter[J]. *Initiating Explosive Devices*, 2000 (3): 17-20.
- [10] 叶迎华, 舒浪平, 沈瑞琪. 酚醛树脂对B/KNO₃点火药激光烧蚀特性的影响[J]. 含能材料, 2007, 15(1): 33-35.
YE Ying-hua, SHU Lang-ping, SHEN Rui-qi. Effect of phenolic resin on laser ablation of B/KNO₃. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(1): 33-35.
- [11] Liu L, Xue Y, Xie R, et al. Study on performance of silicon igniters based on energetic chip of porous silicon[C]//MATEC Web of Conferences. EDP Sciences, 2017, 100: 04002.
- [12] 张建忠, 侯聪花, 胡双启, 等. 不同配比安全点火药 B/KNO₃ 的研究[J]. 中国安全科学学报, 2010, 20(2): 80-82.
ZHANG Jian-zhong, HOU Cong-hu, HU Shuang-qi. Test on the performance of ignition powder of B/KNO₃ in different mixture ratio. *China Safety Science Journal*, 2010, 20(2): 80-82.
- [13] 赵兴海, 高杨, 程永生. 激光点火技术综述[J]. 激光技术, 2007, 31(3): 306-310.
ZHAO Xing-hai, GAO Yang, CHENG Yong-sheng. A summary of laser ignition technology. *Laser Technology*, 2007, 31(3): 306-310.
- [14] 严楠, 曾雅琴, 魏继锋, 等. B/KNO₃ 装药密度对激光点火延迟时间的影响[J]. 应用激光, 2009, 29(1):50-53.
YAN Nan, ZENG Ya-qin, WEI Ji-feng. The effect of B/KNO₃ charge density on laser ignition delay time[J]. *Applied Laser*, 2009, 29(1):50-53.
- [15] Sivan J, Haas Y, Grinstein D, et al. Boron particle size effect on B/KNO₃ ignition by a diode laser [J]. *Combustion and Flame*, 2015, 162(2): 516-527.
- [16] 蒋明, 龙新平, 严楠. 激光二极管点火瞬时温度的测量[J]. 激光杂志, 2005, 26(6): 75-76.
- JIANG Ming, LONG Xin-ping, YAN Nan. The measurement of the transient temperature induced by laser diode [J]. *Laser Journal*, 2005, 26(6): 75-76.
- [17] 蒋明, 龙新平, 严楠. 二极管激光诱导 B/KNO₃ 点火的发射光谱研究[J]. 激光与红外, 2005, 35(9): 682-684.
JIANG Ming, LONG Xin-ping, YAN Nan. Research on emission spectrum of B/KNO₃ induced by laser diode[J]. *Laser and Infrared*, 2005, 35(9): 682-684.
- [18] Ye Y H, Shen R Q, Yan H U. Experiment and photoacoustic simulation of secondary combustion phenomenon of B/KNO₃ mixture ignited by laser [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2008, 31(6):60-64.
- [19] 沈瑞琪, 叶迎华, 胡艳, 王子庚. 不同氧/燃比的硼-硝酸钾的激光点火特性[J]. 中国激光, 2009, 36(2), 338-341.
SHEN Rui-qi, YE Ying-hua, HU Yan, WANG Zi-gen. Laser ignition performance of boron-potassium nitrate composite at different oxygen/fuel ratio [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2009, 36(2), 338-341.
- [20] Zhang W, Shen R Q, Wu L Z, et al. Reaction mechanism of B/KNO₃ under laser irradiation [C]//Advanced Materials Research. Trans Tech Publications, 2012, 554: 457-460.
- [21] Badgajar D M, Phatak S, Wagh R M, et al. Influence of guanylurea dinitramide (GUDN) on the thermal behaviour, sensitivity and ballistic properties of the B-KNO₃-PEC ignition system [J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2018, 15(2): 315-326.
- [22] Liang D, Liu J, Chen B, et al. Improvement in energy release properties of boron-based propellant by oxidant coating [J]. *Thermochimica acta*, 2016, 638: 58-68.

Ignition Characteristics of B/KNO₃/PF Based on Semiconductor Laser System

GUO Wei, CAO Jin-le, CHANG Shi-min, HU Peng, WU Li-zhi, SHEN Rui-qi, YE Ying-hua

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

Abstract: Semiconductor laser ignition system has not only been widely applied in safe and reliable ignition but also possesses obvious advantaged for anti-jamming in complex electromagnetic environment, due to its small size, light mass and energy transmission by optical fiber. To investigate the ignition characteristics of laser igniter, a new type of semiconductor laser system and laser igniter filled with micron-sized B/KNO₃/PF were designed and prepared. TG-DSC, SEM, TEM, EDS, laser reflectance and Laser induced breakdown spectroscopy were used to study the thermal behavior, morphology, distribution of element, laser absorption efficiency, and emission spectra of B/KNO₃/PF. Then the ignition characteristics of B/KNO₃/PF igniter were studied by the semiconductor laser ignition system. The results showed that the initial reaction temperature of B/KNO₃/PF decreased and the heat release increased with the higher PF mass ratio and the smaller particle size in the DSC curve. The ignition process of the laser igniter can be divided into two stages: first ignition and secondary ignition. The pulse laser had a significant effect on the ignition characteristics of the igniter. The igniter could normally ignite with the 50% ignition energy of 6.23 mJ and 12.54 mJ, respectively, when the laser pulse were 5 ms and 10 ms. The first ignition delay time of 3.50-4.69 ms, secondary ignition delay time of 7.23-8.08 ms, and flame duration of 58-83.5 ms were produced in the laser igniter by changing the laser pulse and energy. The laser ignition system cannot motivate the igniter to fire normally when the laser pulse was 2 ms. These characteristics were consistent with the energy output law of semiconductor laser.

Key words: semiconductor laser ignition system; B/KNO₃/PF; igniter; re-ignition

CLC number: TJ45

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2019085

(责编: 张琪)