

纳米铝



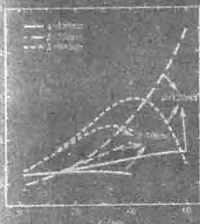
复合含能材料

彭亚晶 宋云飞 蔡克迪 著

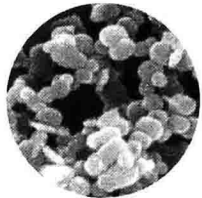
Nano-Aluminum
Composite Energetic Materials



化学工业出版社



纳米铝



复合高能材料

彭亚晶 宋云飞 蔡克迪 著

Nano-Aluminum Composite Energetic Materials



化学工业出版社

·北京·

本书介绍了脉冲激光作用下含纳米金属 Al 粒子的复合硝化纤维含能材料的光吸收及热反应动力学方面的理论和最新研究成果。主要内容包括分散在硝化纤维薄膜中的核壳结构纳米粒子 Al-Al₂O₃ 的光吸收特性及激光波长、粒子尺寸、形状等对光吸收特性的影响；纳米金属 Al 复合含能材料对脉冲激光的初始热动态响应及相应的热反应动力学分析；利用时空分辨光谱技术对脉冲激光加热纳米复合含能材料反应过程进行实验探测，并以实验为基础，发展“热点”模型，对纳米复合含能材料的热反应动力学过程进行模拟分析；揭示“热点”演化机制。

本书适用于从事激光与物质相互作用，纳米材料光吸收与热传导，以及含能材料等方面工作的科技人员和相关专业的研究生阅读和参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

纳米铝复合含能材料/彭亚晶, 宋云飞, 蔡克迪著.

北京: 化学工业出版社, 2015.4

ISBN 978-7-122-23164-2

I. ①纳… II. ①彭… ②宋… ③蔡… III. ①铝化合物-纳米材料-复合材料-功能材料 IV. ①0614.3②TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 036371 号

责任编辑: 赵卫娟 韩霄翠

装帧设计: 张 辉

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市宇新装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张 8 字数 180 千字 2015 年 6 月北京第 1 版第 1 次印刷

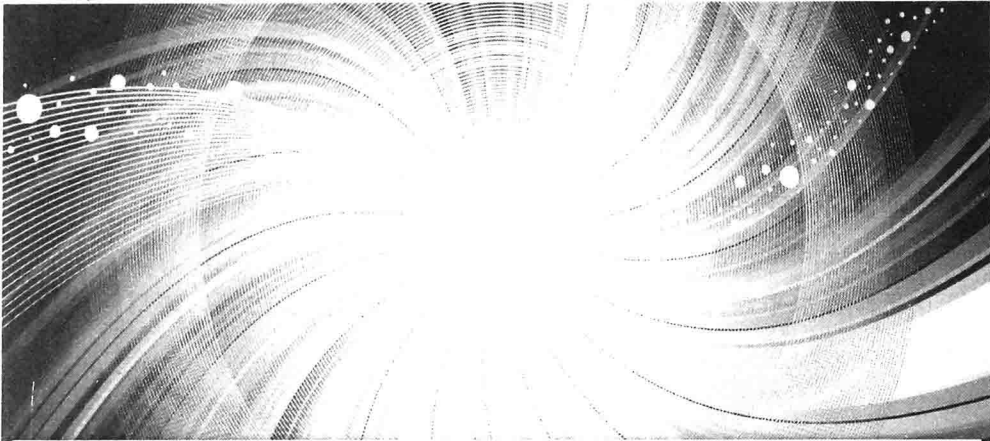
购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 48.00 元

版权所有 违者必究



前言

纳米金属铝（Al）复合含能材料是指向传统的单质含能材料中添加纳米 Al 粒子而制备的材料。它是含能材料“纳米化”的一种有效方式，可以实现高能量密度与高能量释放速率和效率等多种性能优势的结合，在军事、工业以及民用等领域有着广泛且重要的应用。然而，含能材料的组成复杂，敏感度高，服役环境复杂，常常会在其加工、运输和使用过程中发生意外爆炸，给人类生命财产带来安全隐患。因此，在经济和技术条件允许的前提下，人们一直在研究兼顾战术需求和安全的弹药最佳设计。在理解含能材料安全性方面，有两个重要的问题需要澄清：一是澄清材料中“热点”产生机制；二是澄清“热点”相继演化导致爆轰或湮灭的机制。通过控制反应机制，可根据需要人为加强或抑制爆燃或爆轰，避免可能发生的各种事故，从而在矿山、工业、航天和军事等方面正确地应用含能材料。

含能材料中添加的金属 Al 粒子不但能在反应过程中释放更多的能量，最主要的是它扮演了引燃剂的作用。当外界激光加载时，它能更多地吸收激光的能量，形成高温“热点”，并向周围含能介质传递热量，引发化学反应。因此，理解含能材料中 Al 粒子的光学以及化学反应特性是深入认识纳米金属 Al 复合含能材料起爆特性的基础。

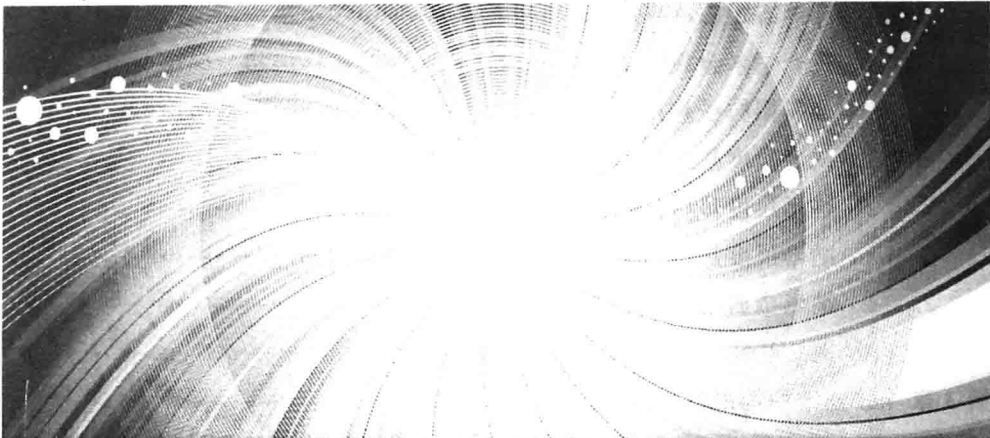
本书以脉冲激光激发纳米 Al 复合硝化纤维含能材料的物理过程为顺序，首先分析了含能材料中 Al-Al₂O₃ 核壳纳米粒子的光吸收特性，以及 Al-Al₂O₃ 核壳粒子的尺寸、形状对光吸收特性的影响；其次，鉴于脉冲激光与纳米粒子相互

作用涉及时空上的微纳尺度热传输，对不同脉宽激光加载下，复合材料的初始热响应动力学过程进行了介绍；最后，利用飞秒时间/空间分辨光谱实验以及理论构建“热点”模型，对 Al/NC 反应动力学过程进行分析。全书共分 8 章，第 3 章、第 4 章、第 6 章、第 8 章由彭亚晶撰写，第 5 章和第 7 章由彭亚晶、宋云飞和蔡克迪共同撰写，第 1 章和第 2 章由彭亚晶、李薇和李春然共同撰写。全书由彭亚晶负责统稿和定稿。

由于作者水平和经验有限，本书难免有疏漏和不妥之处，诚请读者批评指正。

著者

2015 年 3 月



目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 含能材料的概念及应用	1
1.2 传统含能材料所面临的问题	2
1.3 纳米含能材料的性能优点及其应用潜能	3
1.4 含能材料反应概述	4
1.4.1 激光点火	4
1.4.2 激光烧蚀	9
1.4.3 时间分辨光谱探测	9
参考文献	11
第 2 章 纳米金属铝粒子光吸收及热传导理论	16
2.1 概述	16
2.2 金属铝的介电函数	16
2.2.1 束缚电子 Lorentz 模型	17
2.2.2 自由电子 Drude 模型	19
2.2.3 多振子模型	20
2.2.4 金属铝的介电函数模型	21
2.3 Al-Al ₂ O ₃ 核壳纳米粒子的光吸收理论	21
2.3.1 有效介质理论	21
2.3.2 Mie 理论	24

2.3.3 准静态近似	25
2.3.4 核壳纳米金属粒子	25
2.4 纳米金属铝粒子热传输特性	26
2.4.1 纳米尺度热传导	26
2.4.2 纳米尺度热传输机制	27
2.4.3 纳米尺度热传导分析方法	28
2.4.4 纳米金属铝粒子的热传输性质	31
参考文献	32
第3章 核壳结构纳米铝复合含能材料的光吸收	35
3.1 引言	35
3.2 Al-Al ₂ O ₃ /NC 复合薄膜的光吸收特性	35
3.3 Al-Al ₂ O ₃ /NC 复合薄膜光吸收理论模型	38
3.4 光吸收强度的影响因素	39
3.4.1 核壳尺寸对光吸收强度的影响	40
3.4.2 尺寸分布对光吸收强度的影响	41
3.4.3 粒子形状对光吸收强度的影响	42
3.4.4 核壳尺寸对吸收峰位的影响	44
3.4.5 带间跃迁起始频率的尺寸相关性	44
参考文献	46
第4章 纳米铝粒子电子带间跃迁的尺寸关系及其对光学性质的影响	48
4.1 概述	48
4.2 纳米铝粒子的电子带间跃迁	49
4.2.1 电子带间跃迁对光吸收性质的影响	50
4.2.2 带间跃迁起始频率与纳米粒子尺寸关系	51
4.3 基于电子带间跃迁尺寸关系的光吸收性质	53
4.3.1 核壳尺寸效应	53
4.3.2 氧化效应	55
4.3.3 椭球形状效应	57
4.4 计算结果在含能材料中的应用	59
参考文献	60
第5章 硝化纤维的结构特性及其热物性参数	62
5.1 概述	62

5.2	硝化纤维的制备	62
5.3	硝化纤维的结构与性质	62
5.4	硝化纤维热物性参数	63
5.4.1	激光闪射法测量热扩散系数及比热容	64
5.4.2	DSC 测量比热容	66
5.4.3	硝化纤维热物性参数分析	66
	参考文献	69
第 6 章	分散在硝化纤维中微纳尺度铝粒子对脉冲激光的初始热动态响应	70
6.1	概述	70
6.2	脉冲激光与微观粒子相互作用模型分析	71
6.2.1	双曲两步辐射模型 (HTS)	71
6.2.2	抛物两步辐射模型 (PTS)	72
6.2.3	双曲一步模型 (HOS)	73
6.2.4	抛物一步辐射模型 (POS)	73
6.3	分散在介质中的金属粒子吸收脉冲激光的瞬时功率密度	73
6.4	短脉冲激光激发纳米铝粒子	75
6.5	长脉冲激光激发纳米铝粒子	79
6.6	脉冲激光激发微米尺度铝粒子	82
	参考文献	84
第 7 章	脉冲激光加热纳米铝复合硝化纤维含能材料反应的时空分辨光谱	87
7.1	概述	87
7.2	时间及空间分辨光谱技术	87
7.3	薄膜的制备与表征	89
7.3.1	铝膜的制备	90
7.3.2	Al/NC 复合薄膜的制备与表征	90
7.4	时间分辨光谱探测	92
7.4.1	时间分辨光谱探测系统	92
7.4.2	铝膜的解离光谱	95
7.4.3	铝膜时间分辨光谱分析	95
7.4.4	Al/NC 复合薄膜时间分辨光谱	97
7.5	空间分辨光谱探测	101
7.5.1	空间分辨光谱探测系统	101

7.5.2 Al/NC 复合薄膜空间分辨光谱	102
7.6 纳米铝复合含能材料反应动力学	106
参考文献	107
第 8 章 脉冲激光加热纳米铝复合硝化纤维含能材料热反应动力学模拟	108
8.1 概述	108
8.2 “热点”模型	109
8.2.1 纳米粒子对脉冲激光的热响应	110
8.2.2 Arrhenius 类型的化学反应	111
8.2.3 反应后区域的温度	112
8.3 “热点”热量和化学反应的传播	113
8.4 化学反应直径	116
8.5 纳米粒子尺寸和脉冲宽度对烧蚀阈值的影响	118
参考文献	119



第1章

绪论

1.1 含能材料的概念及应用

含能材料在广义上是指一类含有爆炸性基团或含有氧化剂和可燃物，能独立地进行化学反应并释放出能量的化合物或混合物；狭义上是指火炸药，包括炸药、推进剂、发射药、烟火剂等。相对于一般的储能物质而言，含能材料有如下一些独特的性质^[1]：①由氧化剂和燃料成分（基团）组成；②可以在隔绝大气的条件下进行成气、放热和做功的化学反应，相应的装置或发动机无需供氧系统；③化学反应能在瞬间输出巨大的功率；④能量释放过程都以氧化还原反应为基础；⑤具有敏感性和不安定性。由于氧化剂和可燃物共聚一身，因此含能材料在热、机、电、光等冲量作用下能够发生分解、燃烧或爆炸等反应；另一方面，它自身还能进行热分解反应。不恰当的储存条件既能加速热分解反应，也能引发水解反应，由此可能导致燃烧和爆炸。

含能材料在军事、工业以及民用领域有着广泛且重要的应用^[2]。在军事上可用作炮弹、导弹、地雷等弹药的爆炸装药，也可用于核弹的引爆装置和军事爆破；在航空航天领域可用作压力推进剂的能源；在工业上用于金属加工；在民用上用于开山筑路等工程爆破。其中，含能材料在军事武器系统中的应用是国防科技的核心，是武器弹药具备高性能的重要基础。高性能武器弹药的发展对含能材料的综合性能要求越来越高，要求它要具有强大的功效性、高度可控的能量释放率、钝感和环境友好等性能^[2]。这对传统的含能材料来说是一个巨大的挑战。

1.2 传统含能材料所面临的问题

传统的含能材料在应用中面临着一系列的问题。传统含能材料按氧化剂与燃料的结合方式通常分为两种^[2]：一种是氧化剂和燃料基团结合，分散尺度处于原子、分子水平的单质含能材料，如单质炸药、含能黏合剂和增塑剂等。它们通常是实际中所用到的复合含能材料的关键原材料。另外一种氧化剂和燃料组分结合，分散尺度处于宏观（微米级）物理状态的复合含能材料。它主要由单质含能材料、燃料、氧化剂以及其他功能组分通过常规物理方式混合后制造成型，是可用氧化剂和燃料组分在宏观尺度上混合的复合体系，如含铝混合炸药和复合推进剂等。尽管单质含能材料中氧化性和还原性基团的分散均匀性最高，达到了微观的原子/分子水平，其能量释放过程及释放速率由其化学反应动力学所控制，而且与氧化剂/燃料间质量传递过程无关（反应发生在分子内），能最大限度地发挥其固有的威力。但是单质含能材料，如三硝基三氨基苯（TATB），因受到物质分子化学稳定性和合成方法的限制，难以达到理想的氧化剂和燃料组合及平衡，其物质密度和能量密度都较难再进一步提高^[3]；而传统复合含能材料（微米级）虽然可以通过合理配方达到理想的氧化剂和燃料平衡，其密度也可以很接近单质含能材料，而且理论上其最大可能的能量密度比单质含能材料高近一倍（达 $23\text{kJ}/\text{cm}^3$ ）^[2,3]。但是在复合含能材料中，主要组分（氧化剂、燃料）的分散均匀性处于微米级，其能量释放过程还要受氧化剂/还原剂间的质量传递过程所制约。因此，传统的复合含能材料在实际做功时的能量释放速率和效率一般都达不到单质含能材料的水平，其高能量密度的优点并不能被充分地发挥出来。

上述传统含能材料在性能上的相互矛盾将导致下面一些问题的出现^[2]。

（1）在固体推进剂方面，当今和将来的应用主要提出了高度可调的能量释放率、高安全性、低特征信号、钝感等要求，而目前推进剂领域调控这些性能的常规技术手段难以满足上述要求，甚至往往还相互矛盾。

（2）在军用混合炸药方面，目前含铝混合炸药在能量密度方面很有吸引力，但常规铝粉与氧化剂之间的反应特性制约了其能量释放速率和效率，导致含铝炸药所具有的高能量密度不能有效释放和可控释放，最终影响战斗部的毁伤性能。

（3）在火工品方面，高性能起爆器对含能材料装药提出了高起爆威力、高反应灵敏度和灵敏度可精确调控、高安全性和高可靠性的要求，这也是传统含能材料所面临的挑战。

这些问题的一致性在于含能材料的能量释放机制及能量释放过程中的传热、

传质特性。因此,目前要解决的重大基础问题就是在更小的尺度范围内了解其功效发挥过程的本质特性,并利用这些特性来调控含能材料的性能。

1.3 纳米含能材料的性能优点及其应用潜能

含能材料中引入纳米技术是一次革命性的创新,是解决传统含能材料所面临的问题的一种有效途径。采用氧化剂与燃料组分的纳米级的复合,可以实现高能量密度、高能量释放速率、高安全性等多种性能优势的结合。含能材料“纳米化”技术思路的根本在于从纳米尺度上控制其能量释放过程^[4]。

纳米含能材料是指氧化剂和燃料等组分具有纳米级分散水平,并且可通过调节这种分散水平的尺度变化来调控其性能的复合含能材料。目前,纳米含能材料的概念正在逐步形成,对其探索实践正在深入的发展。2001年,美国召开的主题为“纳米材料的国防应用”会议上讨论的四个专题之一就是纳米含能材料;2001年美国空军在纳米含能材料领域投入的研究经费占其整个纳米技术的11%^[2,5],这个比例是比较大的。美国陆军在寻求下一代火炸药的基础研究中,也把纳米含能材料列为了重要的研究领域。可见,纳米含能材料无论在基础研究还是在军事应用等方面都有着重要的地位和作用。因此,对纳米含能材料的研究具有较大的发展空间和应用潜力。

纳米金属复合含能材料是指向单质含能材料中添加纳米金属粒子,这种纳米金属复合含能材料制备简单,具有工程化优势。众所周知,利用有机合成方法设计开发新型含能材料是比较困难的。多数含能材料合成过程中所用的原材料或试剂毒性及危险性较大,而且合成后的材料往往由于能量密度低、感度高或成本过高等因素而不能广泛生产和利用。

近年来,含纳米铝的复合含能材料引起人们较大兴趣和关注。纳米铝粉的高反应焓、高感度和环境友好等特性,使它成为固体推进剂和固体燃料的一个很有潜力的提高燃烧速率的添加剂^[6]。高反应焓是指它在发生氧化反应时能释放出较多的热量,促使燃料进一步反应。高感度指纳米铝有很高的化学反应活性,使其在外界扰动下能大大的影响周围局部环境。和传统的含有约30 μm 的Al粒子的含能材料相比,掺入纳米铝的材料体系具有较快的能量释放率,更彻底的燃烧和较大的控制能力的性能。早在1994年,日本的Dazio Fukuma等人^[7]就已经在HTPB复合推进剂体系中加入平均粒径为100nm的超细铝粉及银丝,获得了燃速为150mm/s的超高燃速推进剂。这种以纳米金属粒子为基础的纳米复合含能材料所释放出的能量大约是普通的单分子炸药释放能量的两倍,并且具有可调节

的能量释放率,较高的化学反应率和增强的力学性能等潜在优势^[8]。此外,对于含有微米尺度粒子的传统含能材料,化学反应主要受质量运输的限制^[9],在以粒子间相互扩散而发生化学反应的过程中,化学反应时间和粒子直径的平方成正比^[10]。当粒子尺寸小到纳米量级时,粒子之间的扩散速率和化学反应率可相比拟,此时反应时间与粒子直径的平方不再成正比。因此,对于纳米 Al 复合含能材料反应过程,化学反应动力学将有望起到一个更加重要的作用。

1.4 含能材料反应概述

含能材料的广泛应用,尤其是在军事武器上的应用,迫切要求提高其综合性能,这就要求人们对其反应动力学过程尽可能详细的了解。点火和烧蚀是含能材料起爆前期反应现象,了解这两个过程的反应机制将有助于掌控含能材料起爆的安全可靠性。

目前,关于激光点火与烧蚀含能材料方面的研究,大多数都集中在有材料飞溅的点火和烧蚀过程的中后期,而对激光点火或烧蚀前期材料内部的反应动力学过程的研究却较少。实际上,当有质量迁移时,外界环境,如温度、空气压力,对反应过程有较大的影响。这并不利于认清激光点火或烧蚀含能材料的初始反应本质。因此,研究激光点火或烧蚀的前期反应动力学机制对理解含能材料激发和点火过程具有特殊重要的意义。

1.4.1 激光点火

点火通常是指用热激发含能材料致其发生局部点燃烧。若点火过程局部燃烧导致一个反应性冲击波前沿的形成,并即将发生爆轰,则此过程称为起爆。目前,点火过程已经被广泛研究,人们普遍接受的反应机制为材料内部所含的杂质、裂纹、空穴等缺陷造成材料的非均匀性,从而在外界能量加载下,缺陷位置形成高温区域,称为“热点”。“热点”的热量传播导致放热的化学反应发生,实现点火。最早提出“热点”概念的是英国的 Bowden^[11]。他认为机械能在某一位置转变成热能,热分解从此点开始,并由于分解的放热性质,分解速度迅速增加产生了热爆炸。由于点火的起因是热,所以又称为热点火。热点火理论是在热爆炸研究不断深入的基础上发展起来的。第一位探讨热点火问题的研究者是原苏联科学家 Zelodvich^[12],他将热爆炸稳定理论扩展到壁面具有不同温度的平板容器,并在这种系统中确定了热点火临界条件。

早期,激光的使用只限于实验室范围,人们只是利用激光作为热源来实验研

究一小部分的炸药的反应机制。经过多年的努力,激光已被用在实践中点火或起爆一些具有特定性质的含能材料。

激光点火可以通过多种方法实现。第一,激光束直接照在靶材上与炸药相互作用。第二,在炸药基质中加入吸收粒子,然后用激光照射,使粒子吸收激光能量产生“热点”,引起炸药反应。第三,利用一个末端镀有金属膜的光学纤维。金属膜在激光作用时产生汽化,形成局域的等离子体,等离子体驱动剩余涂层移向靶材,通过碰撞和冲击激发炸药。对于前两种情况,激光点火过程是从燃烧(爆燃)向爆轰过渡(DDT)。对于后一种情况,可实现冲击波到爆轰(SDT)过程。

激光点火主要通过光纤传递能量,其优点如下:光信号被密封在光纤中传播,可以免受电磁以及大气温度和压强的干扰;光速的迅速性允许复杂几何体系实现多点同时点火;光纤在化学上比较稳定,比电桥丝更能经受长时间腐蚀。

激光点火技术是含能材料领域研究的主要内容之一。美国在1986年就开始研究在导弹上应用激光点火技术^[13]。美国的Boucher成功在火箭发动机上采用了半导体激光点火装置,并通过了飞行试验的考核^[14,15]。经过各国含能材料点火研究者的努力,点火技术现已取得了很大的进步^[16]。点火结构已经由过去的单一底部点火发展到中心点火和多点点火;点火能源已经由过去的点火药发展到采用激光点火、等离子气体点火、网络点火及LDV新型点火等;在研究方法上,由过去的单一的实验研究发展到数值模拟,并建立了一些具有一定使用价值的物理、数学模型^[17,18];在使用范围上,从开始的陆地上点火到现在已可实现水下点火^[19]。

国内外学者对点火后含能材料的反应过程已经进行了大量的理论与实验研究,开发了多种实验方法,对反应过程中的化学组分、浓度、温度、流速等物理量进行实时观测^[20,21]。激光功率、脉宽、光斑尺寸和含能材料的粒子的大小、密度、组分配比以及有无掺杂等因素对此过程的影响也出现了大量的实验和理论的研究。

在激光功率方面,Jungst^[22]研究了激光二极管点火2-(5-氰基四唑酸)五氨络钴(Ⅲ)高氯酸盐(简称CP)和Ti/KClO₄药剂,得到了点火能量和延迟时间均随激光功率的增大而减小的结论。在高功率时,只有点火能量趋于最小值,点火延迟时间在实验范围内没有趋于最小值。Kunz^[23]对CP炸药和Ti/KClO₄以及Roman^[24]在对纯的和掺杂铝粉的及掺杂活性炭的斯蒂芬酸铅的激光二极管点火

实验中,也都表明随着功率增大,点火能量和延迟时间均减小。因此,可通过提高激光二极管的功率来缩短点火延迟时间。大功率激光二极管的研制成功,对激光安全点火与起爆系统的应用将会产生较大的影响。

在激光光斑尺寸方面, Holy^[25]对 $\text{TiH}_x/\text{KClO}_4$ 和其他一些烟火药的激光点火实验中得出了随光斑尺寸减小阈值能量减小的结论。Ikai^[26]还研究了光纤直径对延迟时间的影响,得出了延迟时间随着光纤直径的减小而减小。这说明了,无论是大功率激光器,还是激光二极管,输出光斑的尺寸的减小都能降低激光点火的能量阈值。但对于激光二极管来说,光纤直径也不能太小,实验研究表明光纤直径一般应取 $100\text{ }\mu\text{m}$ 左右,否则会降低光热的耦合效率。

在药剂的粒度和密度方面, Annu^[27]对 Zr/KClO_4 和 Zr/PbCrO_4 的激光二极管点火实验中得到了随着密度减小点火能量和延迟时间都明显降低的结论。但 Jungst^[22]在对 CP 炸药的激光二极管点火实验中却发现,改变 CP 的粒度和密度并没有使点火阈值有明显的改变。对此,他认为可能是 CP 的热导率较小的原因。1998 年, Ikai^[26]对 Zr/KClO_4 烟火药进行了激光二极管的点火性能测试,发现激光功率阈值并不随着药剂的粒度的变化而变化,推测可能是因为 KClO_4 与 Zr 混合后,原来的粒度已被改变。

在掺杂方面, Ewick^[28]用光声光谱方法分析比较了纯 HMX 和 HMX/石墨混合物的吸收光谱,发现掺杂后的药剂比掺杂之前的药剂对激光的吸收能力要强,而且光声信号也增强。这种结论也被 Skocypec 等人^[29]测定和比较纯 HMX 和 HMX/石墨的吸收系数、反射系数以及散射因子的实验所证实。Ewick 等^[30]还对掺杂 CP 药和未掺杂 CP 药的激光二极管点火作了实验研究,得出了未掺杂的药剂的点火能量阈值要比掺杂的点火能量阈值高得多。而且在实验范围内增加炭黑含量,点火阈值能量依次下降。

在激光脉宽方面, Holy^[25]在用激光器对药剂进行点火实验时发现,激光点火阈值功率会随着激光脉宽的增大而降低,点火阈值能量却随着脉宽的增大而增大。Roman^[24]在对斯蒂芬酸铅的激光点火实验中发现,增大脉冲宽度并不能改变点火延迟时间。

除此之外,国内也有很多研究者从事了这方面的实验研究。孙同举^[31]通过实验得出了叠氮化铅、导电药等几种炸药和起爆药的激光临界点火能量密度和延迟时间。张小兵等^[32]研究了包括不同粒径黑火药、烟火剂、发射药等含能材料在激光作用下的点火性能,表明了随着粒子尺寸的增加,点火延迟呈增加的趋势;若继续增加粒子尺寸,则点火延迟有明显的降低。1995 年,叶迎华等人^[33]

利用光电测试法, EMS 方法和 DSC 热分析方法研究了酚醛树脂对 B/KNO_3 点火药的激光点火特性, 表明了当有酚醛树脂时, B/KNO_3 体系点火药的点火延迟期缩短, 光电信号也减小。2003 年, 杨延强等人^[34]对含有核壳结构的 $Al-Al_2O_3$ 的硝化纤维含能材料的激光点火过程进行了超快光谱探测, 给出了点火过程的反应机理。

除了实验上的研究以外, 众多的研究者也从理论上纷纷建立数学模型来模拟含能材料的激光点火特性。Ewick^[35]利用有限差分模拟方法求解与时间有关的热传导方程, 模拟激光二极管激发药剂的点火特性, 并用该模型计算了 $Ti/KClO_4$ 和 CP/炭黑混合物在不同激光功率水平的点火时间。Ritchie^[36]等人数值计算了热和质量传输相耦合情况下的一维热传导方程, 得出了药剂物理性质参数对点火延迟时间的影响。1991 年, Skocypec^[37]主要研究了 CP 和掺杂 CP 的辐射传递特性, 将辐射传递因素考虑到一维和二维模型中进行模拟, 但有很多的化学反应式和物理特性仍不能很好地被确定。1992 年, 瑞典的 Henric Oestmark^[38]利用二维有限元方法模拟计算了 $Mg/NaNO_3$ 药剂的点火过程, 相当准确地计算出了点火能量, 但是它也表明了单纯的热传导方程不能计算出准确的延迟时间。Volk-er^[39]等人, 用“热点”模型数值计算了金属粒子的尺寸对含能材料点火过程的影响, 表明了粒子的尺寸越细, 点火效率越高。国内方面, 项仕标等^[40]和朱升成, 鲁建存等^[41]都从热传导理论出发分析材料对激光的感度, 分别得出了激光感度随粒度减小而增加和一定比例的组分配比能够提高药剂的激光感度的结论。胡艳^[42]从激光点火的热机理出发, 对 B/KNO_3 /酚醛树脂点火药建立了激光点火过程的一维有限差分模型进行数值计算, 结果表明点火延迟时间随入射光能量, 功率, 能量密度等的减小而延长。当入射激光能量水平接近点火能量阈值, 药剂表面温度的成长曲线出现双峰现象。韩勇、韩敦信等人^[43]利用有机玻璃法计算了不同配方的含氯炸药的爆压及分析了不同含铝炸药的能量释放过程, 表明在铝粉含量变化的一定范围内, 铝含量增加, 含铝炸药的爆压减小, 后期释放的能量增加。王丽琼^[44]等对点火过程用差分方法对不同维数的热爆炸模型进行计算, 得到了大部分关于点火临界条件下的数据。刘清等人^[45]以冲击压力为基础的“热点”模型提出了“热点”形成的微观机理, 得到了炸药的点火敏感度与其粒子粒度之间的关系。

对点火初期方面的研究, 尤其是点火初期反应动力学过程的研究, 国内外研究者刚刚处于起步阶段。例如, 美国 Los Alamos 国家实验室 Mcgrane 和 Moore 的研究组将干涉法和瞬态红外吸收光谱方法结合起来, 研究含能材料在激光感生

激波作用下的动力学过程,可实时监测化学键在激波作用下的动态行为,时间分辨率达到了皮秒量级^[46]。但对于大多数含能材料来说,其光学质量常常不能达到该实验研究的要求。美国 Washington State 大学的 Gupta 的研究组将时间分辨吸收/发射光谱技术与静高压和脉冲加热技术结合起来,研究含能材料的热分解动态过程,时间分辨率为纳秒量级,并且给出电子跃迁光谱^[47]。美国伊诺洛伊大学香槟分校的 Dlott 研究组^[48],利用时间分辨红外光谱及四波混频技术研究含有纳米金属粒子铝或硼的复合含能材料的初始化学反应动力学过程,实时监测金属粒子与含能药剂的反应动态行为,并发展了依赖金属粒子的浓度的频率共振动力学模型。

大量研究表明,激光点火过程主要分为三个阶段^[49~51]:第一阶段为在激光照射的区域,含能材料吸收了激光能量后,温度迅速升高达到着火点发生放热的化学反应;第二阶段是当激光撤除后,加热区内的化学反应仍然继续进行并放出大量的热,使热量增多;同时,热传递使加热区中的能量减少。随着热量不断地向周围扩散,热传导导致的能量损耗速率也在降低。当减少的能量小于热化学反应放出的热量后,加热区域中的能量增多,实现了热量的积累;第三个阶段为当热积累导致加热区中的温度达到含能材料的点火温度时,含能材料会发生自我维持的燃烧现象。

除了热点火以外,另一个可能的点火方式就是激光感生的冲击波压力点火。这种点火称为冲击波点火。在冲击波作用下,材料间彼此挤压、破碎,材料粒子间的互相摩擦和剪切带等因素导致在粒子尖端处形成“热点”。这些“热点”的扩散会引起含能材料发生放热反应,从而使“热点”周围的反应物消耗完毕。关于含能复合材料的冲击波点火特性的研究,早在 1974 年就已经被美国 Lockheed-palo Alto 研究实验室的 Alexander 所提出。Alexander 通过冲击波点火实验和理论计算后指出,烟火剂与猛炸药的冲击波点火所经历的分解反应机理是不同的。美国圣地亚国家实验室 Sheffield^[52]用不同脉宽激光加载 $\text{TiH}_{0.65}/\text{KClO}_4$,测得了质点速度与时间的关系,发现长脉冲和短脉冲的激发过程有明显的区别。热点火和冲击波点火在激光引发的反应过程中哪个占主导作用要根据激光参数如脉宽、功率以及含能体系的不同而定。

激光点火的微观机制和内在规律,是人们一直关注的问题。Liou^[53]总结了三种激光点火的微观机制:①光化学作用机理,即发射的激光光子的能量恰好等于带吸收频率而形成共振吸收,导致药剂迅速分解放出热量,最终引起燃烧和爆炸;②热作用机理,即激光能量被吸收后,含能材料中的分子的转动能、振动能