

硝胺类炸药激光点火研究进展

武文杰, 马宇谦, 张起铭, 乔何新岷, 齐秀芳*

西南科技大学国防科技学院, 四川 绵阳

收稿日期: 2022年6月18日; 录用日期: 2022年8月8日; 发布日期: 2022年8月15日

摘要

激光点火技术相较于传统点火方式有更好的安全性、可控性和高效性, 被广泛运用于各类高精尖武器系统中。对高能硝胺炸药的激光点火进行研究具有实际意义。从点火机理、点火模型以及掺杂光敏材料三个方面对近三十年来硝胺炸药激光点火研究的进展进行分析, 总结出: 硝胺炸药的激光解离经由最弱键 N-NO₂ 键断裂、发生开环反应, 解离成小的碎片或中性粒子后发生次级反应; 硝胺炸药与激光束之间的作用存在强吸收波长和弱吸收波长, 遵循朗伯-比尔定律, 弱吸收波长激光更易引起炸药晶体缺陷处的热点形成; 影响激光点火效应的因素主要有炸药的组成和晶体缺陷及粒径、激光波长及激光功率密度、激光点火环境因素等; 在建立激光点火数学模型时必须考虑整个燃烧区的瞬态发展, 包括气相和凝聚相; 掺杂光敏材料如炭黑、金属纳米颗粒、碳纳米管等可以降低硝胺炸药激光点火阈值和点火延迟时间。

关键词

硝胺炸药, 激光点火, 点火机理, 数学模型, 掺杂光敏材料

Research Progress of Laser Ignition of Nitro-Amine Explosives

Wenjie Wu, Yuqian Ma, Qiming Zhang, Hexinmin Qiao, Xiufang Qi*

School of National Defense Science and Technology, Southwest University of Science & Technology, Mianyang Sichuan

Received: Jun. 18th, 2022; accepted: Aug. 8th, 2022; published: Aug. 15th, 2022

Abstract

As a modern initiation mode of energetic materials, laser ignition technology is much safer, controllable and efficient in comparison with conventional ignition methods, and is widely used in various sophisticated weapon systems. It is important to study the laser ignition of high ni-

*通讯作者。

tro-amine explosives. The research progress of laser ignition of nitro-amine explosives in recent 30 years is analyzed from three aspects: laser ignition mechanism, ignition model and doping photosensitive materials. It is concluded that: Laser dissociation of nitro-amine explosives occurs through the weakest N-NO₂ bond broken down and the ring opened; then secondary reactions occur after dissociation into small fragments or neutral particles. The interaction between nitrosamine explosives and the laser beam has a strong absorption wavelength and a weak absorption wavelength, following the Beer-Lambert Law, and the weak absorption wavelength laser is more likely to cause the formation of hot spots at the dynamite crystal defect. The factors affecting the laser ignition action mainly include the composition of explosives and the crystal defects and particle size, laser wavelength and laser power density, laser ignition environment factors, etc. Transient development of the entire combustion region must be taken into account in establishing a mathematical model of laser ignition, including the gas and condensed phases; Doped photosensitive materials such as carbon black, metal nanoparticles, and carbon nanotubes can reduce the laser ignition threshold and ignition delay time of nitro-amine explosives.

Keywords

Nitro-Amine Explosives, Laser Ignition, Ignition Mechanism, Mathematical Model, Doped-Photosensitive Materials

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

硝胺类炸药，如黑索今(RDX，分子式为 C₃H₆N₆O₆)、奥克托今(HMX，分子式为 C₄H₈N₈O₈)、CL-20 (HNIW，分子式为 C₆H₆N₁₂O₁₂)，是分子中含 N-NO₂ 的高能炸药，其感度和安定性介于硝基化合物炸药与

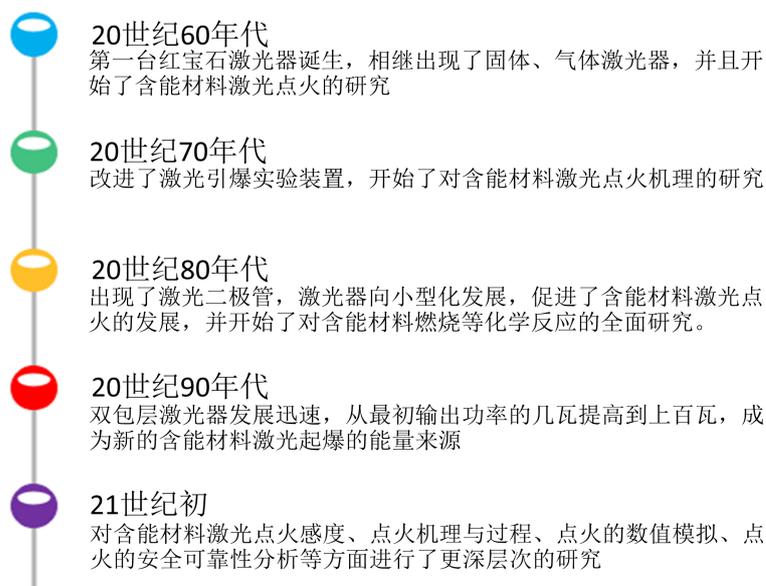


Figure 1. Research history of laser ignition of energetic materials

图 1. 含能材料激光点火的研究历程

硝酸酯炸药之间, 能量高, 综合性能好, 且硝酸炸药解离生成的气体产物的量较高(如 RDX, 气体产物量 34 mol/kg), 具有较高的对外做功能力, 是目前在弹药和推进剂中应用最广泛的含能材料。在工业和国防应用中, 点火或引爆炸药时, 传统的点火方式是电热桥丝发火, 这项技术有严重的缺陷, 一方面电磁脉冲、射频及静电等外界信号会对起爆产生干扰; 另一方面, 在使用过程中桥丝可能会生锈、腐蚀导致电阻变化或断裂, 武器系统的可靠性无法得到保障[1]。使用激光辐射对不敏感的炸药进行光学点火, 可以有效地解决这些问题。由于激光点火系统抗干扰能力强, 安全性高, 并且激光点火装置的保险和解除保险装置简单且有效[2], 因此在含能材料点火领域受到极大关注。近三十年来, 国内外在含能材料激光点火理论和起爆技术方面的研究发展迅速[3]。含能材料激光点火研究历程如图 1 所示。在含能材料激光点火研究方面, 已从多个方面探讨了硝酸炸药的激光点火机理; 逐步改进、完善了激光点火数学模型; 并且随着碳纳米管、炭黑、金属纳米粒子等新型纳米材料的出现, 掺杂光敏技术得到了一定发展。本文从激光点火机理、点火模型以及掺杂光敏材料三个方面对硝酸类炸药激光点火研究进展进行综述, 并探讨了现阶段激光点火技术遇到的困难, 以期对未来硝酸炸药激光点火研究提供参考。

2. 硝酸炸药激光点火机理

2.1. 激光诱导下硝酸炸药的点火特性

激光点火机理的研究是含能材料激光点火技术发展的基础。1994 年, Östmark H [4]在 1.1 MPa 和 3.1 MPa 两种压力下, 在空气气氛中研究了直径为 10 mm, 厚度为 5 mm 的 RDX 颗粒的点火阈值与激光波长的关系、及与 RDX 的光吸收系数的关系, 发现 1.1 MPa 下 RDX 点火所需的能量更高。因为在低压下, 激光能量会被气体分解产物吸收, 导致高能炸药中积累的激光能量降低。硝酸炸药和激光束之间的主要相互作用机制之一可能是朗伯-比尔吸收。Östmark H 等[5]采用激光点火与激光诱导荧光光谱(LIF)相结合的方法, 研究物理状态和化学结构对炸药激光感度的影响, 认为必须在自持点火发生之前先考虑化学反应和分解产物在亚燃区的扩散。这种将激光点火与 LIF 光谱相结合的方法是一个创新的思路, 它可以实时模拟研究亚点火/点火区的固相或液相(如 NO、CN 浓度)产生的气体产物(时间分辨率优于 1 ps)。1996 年, Ramaswamy A L [6]用钽/玻璃激光器进行 RDX 激光点火实验, 发现: 当激光波长为 1060 nm、能量在 1.5~10.0 J 之间变化、功率在 5~33 kW 之间变化时, 反应始于局部热点区域, 这些局部热点区域通常尺寸为 0.1~1 μm , 有些区域在焦点附近, 而有些区域则远离焦点, 快速反应后传播到其他位置。这支持了 Östmark H 等[5]的结论。

2003 年, Ali 等[7]使用氦氖激光器和 CO₂ 激光器对压制成直径 1 cm、厚 6.4 mm 的药丸的 HMX 进行点火实验, 发现: HMX 的点火延迟时间随着激光辐照度的增大而减小, 在 50~100 W/cm² 范围内存在一个较明显的过渡区域。用双点火模型准则(DICM)进行了解释: 凝聚相的气化和表面反应的加速必须达到一定的温度阈值; 固体维持稳定燃烧必须达到其能量阈值。A.V. Chernai 等[8]构建了炸药激光感度与透明粘合剂浓度、辐射光斑直径和点火延迟时间的关系, 提出了一种基于光学微均匀性局部加热引起炸药组分变形不稳定性概念的点火机制, 即光学微不均匀性的快速加热导致热弹性应力, 从而导致邻近微观晶格的剪切应变, 进而导致发生了基本的化学转变, 为点火点的形成提供了条件。

2004 年, 韦爱勇等[9]研究了 RDX 等几种常见的火工品药剂的激光感度, 结果表明, 火工药剂的激光吸收系数是影响它在激光辐照下引爆难易程度的主要因素, 被炸药吸收的激光能量与入射到炸药表面的激光能量的比值越大, 越容易被激发而爆炸。同时, 药剂颗粒的直径越小, 越容易被激发而完全反应。

2010 年, Harkoma 等[10]使用波长为 0.808 μm 、功率为 2.6 W 的激光二极管对掺杂 1% 炭黑的 RDX 进行了研究, 研究发现: 在 1 MPa 的环境压力下测得的点火能量为 180 mJ, 在 5 MPa 的环境压力下测得的能量为 32 mJ; 并且在相同的约束条件下, 在空气和氩气的气氛中所得到的点火能量基本相同。得出结

论：点火能量与环境压力之间存在强烈的依赖性；空气中的氧对 RDX 颗粒的激光点火没有显著影响。

2011 年, Shawn D. McGrane 等[11]使用 Nd:YLF 激光器、IPG 光纤激光器和 Ahura First Defender 便携式拉曼设备研究了 RDX、HMX 等爆炸物的单晶和压制粉末的点火性能, 激光波长分别为 532 nm、1550 nm 和 785 nm。研究发现：在单晶或压制粉末上使用任何连续波激光波长都没有观察到爆燃到爆轰的转变。

2012 年, 田占东等[12]讨论了激光功率密度和环境压力对 RDX 激光点火特性的影响, 研究发现：在环境压力 0.1 MPa 下, 激光功率密度由 100 W/cm^2 增加至 800 W/cm^2 时, 点火延迟时间由 90 ms 降低至 4 ms; 临界点火距离由 0.09069 cm 增加至 0.2882 cm; 激光功率密度为 400 W/cm^2 时, 环境压力由 0.1 MPa 增加至 2 MPa, 延迟时间由 10 ms 增加至 12.4 ms, 临界点火距离由 0.1929 cm 减小至 0.01260 cm (临界点火距离即点火位置与凝聚相—气相界面的距离), 影响点火延迟时间的主要因素是激光的功率密度, 影响临界点火距离的主要因素是激光功率密度和环境压力。

2014 年, Chen [13]使用长波长红外激光照射 RDX 晶体, 并与热成像显微镜联用, 实验装置如图 2 所示。研究发现, 弱吸收波长激光比强吸收波长激光更易引起炸药晶体缺陷处的热点形成。当脉冲持续时间长且强度低时, 情况更为明显。出现这种情况的原因是弱吸收的 LWIR(LWIR 即工作在 28~30 太赫兹范围内的 CO_2 激光器发射出的激光)在斜晶面下轻微聚焦, 穿透 RDX 晶体更加深入, 增加了照射 RDX 缺陷夹杂的可能性, 这些缺陷夹杂能够加强吸收 LWIR 光束或在内部聚焦。

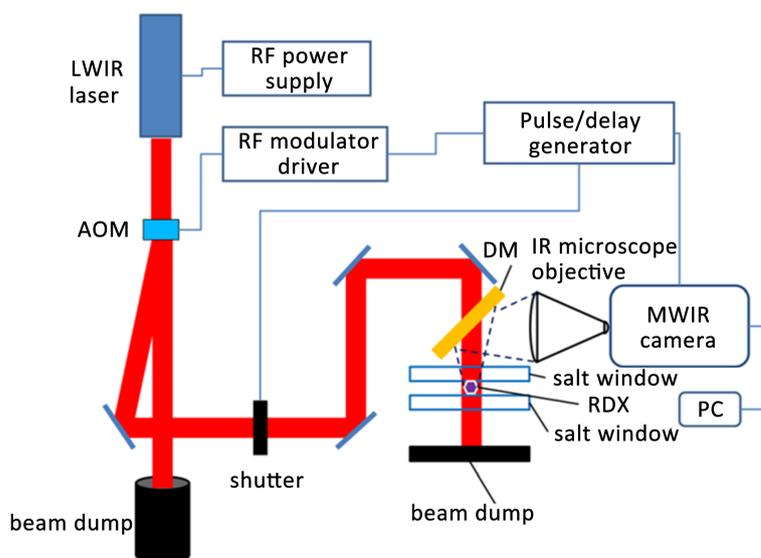


Figure 2. Thermal imaging microscope and LWIR light diagram [13]

图 2. 热成像显微镜和 LWIR 光源示意图[13]

2017 年, Lian-Bo Li 等[14]使用功率为 300 W 的 CO_2 激光器研究了环境压力 and 初始温度对硝酸酯增塑聚醚推进剂(简称为 NEPE 推进剂, 主要成分为 RDX)点火延迟时间和表面温度的影响。研究发现：较高的环境压力有助于推进剂的燃烧稳定性。点火延迟时间随环境压力和初始温度的增大而减小。但随着热流量的增加, 初始温度和环境压力对点火延迟时间的影响变小, 同时, 环境压力 and 初始温度的升高也提高了 NEPE 推进剂的表面温度。

2018 年, P Gillard 等[15]使用激光二极管研究了 N_2 和 Ar 气氛中 RDX 基推进剂的点火和燃烧过程。研究发现：由于 Ar 的热效应比 N_2 更强, 因此在 Ar 气氛下, 推进剂的点火延迟和点火所需的激光功率更小。

2019年, Courty L 等[16]分别将以硝化纤维素和黑索今为基的推进剂置于 Ar 和 N₂ 气氛中, 初始压力为 0.5 MPa 下进行了激光点火, 实验发现硝化纤维素基推进剂的燃烧性能高于 RDX 基推进剂, 但是 RDX 基推进剂的安全性更高。二者的点火延迟随着激光功率的增加而减小, 在低功率的情况下尤为明显。

2021年, Peng Hu 等[17]提出了一种分别在激光和热刺激下具有不同反应过程的复合体系, 并将其运用于 HMX 与纳米铝热剂的复合材料的激光点火, 结果表明: 该复合材料对激光辐照敏感, 但加热点火困难。得出结论: 具有高反应温度的纳米铝热剂首先在激光刺激下反应, 而不是在热刺激下。这种激光差热复合系统为含能材料的激光点火提供了一种崭新的思路, 有效地避免了含能材料激光敏化中的光敏性和热敏性的一致性的问题。

2.2. 硝胺炸药激光解离与化学弱键、开环反应

2013年, 刘建等[18]通过对波谱、化学键的分析和量子化学计算, 分析了泰安(PETN), RDX, HMX 和六硝基芪(HNS)的化学弱键和激光诱导起爆的特征波长。由于 HMX 和 RDX 具有相同的结构链节, 所以它们具有相似的热分解过程。如表 1 所示, N-NO₂ 键是 HMX 和 RDX 分子中键能最小的化学键, 因此 HMX 和 RDX 的热分解总是开始于 N-NO₂ 键的断裂。对上述单质炸药紫外吸收光谱进行分析, 得到相应的特征吸收波长, 如表 2 所示, RDX 和 HMX 在紫外区的特征吸收波长都位于 190~280 μm。

Table 1. Key energy of weak chemical bonds [18]

表 1. 弱化学键的键能[18]

bond name	bond energy	bond name	bond energy
C=C	615.2	C-C	347.8
C-H	413.5	O-NO ₂	305.1
O-NO	360	C-NO ₂	291.7
C-O	351.5	N-NO ₂	160.7

Table 2. Characteristic absorption wavelength of ammonium nitrate explosives [18]

表 2. 硝胺炸药的特征吸收波长[18]

explosives	wavelength/μm
HNS	190~325
PETN	190~220
RDX	190~280
HMX	190~280

2014年, 张伟[19]研究了 RDX 和 HMX 激光点火的机理: 由于 RDX 在激光的作用下会发生开环反应, 其中一部分大质量数的离子易解离成小的碎片或中性粒子, 一些小碎片也容易结合或发生二次反应, 导致无法在谱图中观察到具体的解离机理。提出了十种 RDX 可能的解离路径, 认为可能性最大的一种解离机理是 N-N 键先拉长, 同时与其相邻的碳原子上的一个氢原子向硝基的氧原子靠近, 之后 N-N 键和 C-H 键断裂, 消去 HONO, 以同样的方法再消去两个 HONO, 随后经过过渡态协同开环生成三个 HCN。HMX 的激光解离与 RDX 相似。

2.3. 硝胺炸药激光点火动力学

2016年, Yan Z 等[20]用 Nd: YAG 脉冲激光照射炸药样品, 激光工作波长为 355 nm, 脉冲宽度为

6.4 ns, 实验装置如图 3 所示, 研究了 RDX 晶体在激光点火过程中的缺陷诱导损伤, 并解释了 RDX 激光点火过程中的动力学机制: 在晶体表面会出现高温高压的等离子体, 这些等离子体会在 RDX 表面发生微爆炸, 冲击波通过材料传播进一步剥离晶体外部, 并在周围产生深度裂纹。在较高的激光能量密度下, 等离子体由各向同性转变为各向异性, 从而使损伤仅在横向扩展, 同时保持固定的深度。这项研究为更好地理解激光与高能材料之间的相互作用动力学提供了启发。

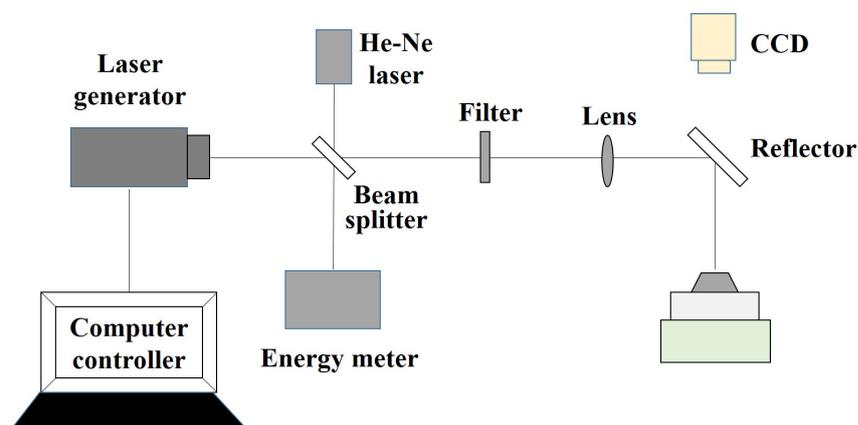


Figure 3. Laser ignition experimental device [20]
图 3. 激光点火实验装置[20]

Yan Z 等[21]在开放的大气环境条件下研究发现 RDX 在紫外激光照射下比近红外激光更容易被点燃, 同时, 紫外激光产生的损伤出现在 RDX 晶体的入射面, 而近红外激光产生的损伤主要位于反射表面, 这是由不同的吸收率以及光化学机制导致的。并用超快泵浦-探针成像分析验证了激光诱导点火过程的动力学, 包括等离子体火球的产生、激波传播、材料喷射和激光诱导损伤。发现随着辐照量的增加, 波长为 355 nm 和 1064 nm 的激光引起的损伤表现为三种: 热致熔化、细裂纹和凹坑、大裂纹和空洞。在这两种波长下, 点火概率随着激光通量呈指数型变化。

2018 年, Andrew McBain 等[22]分别制备了 CL-20 与 HMX、TNT 的共晶体和物理混合物, 用辐照度为 310~1446 W/cm² 的 CO₂ 激光器对其点火特性进行了研究, 并利用高速摄影和光谱技术进行了观察。发现样品分解的快慢顺序为: 共晶 > 物理混合物 > 纯组分, 纯 CL-20 的点火动力学为在热解阶段, 主火焰从激光在晶体表面形成的热点区域或其附近产生; 而 HMX 和 TNT 主火焰在气相上方产生。随着辐照度的增加, CL-20 与 HMX 的共晶表现出来的点火动力学与纯 CL-20 相似, TNT 与 CL-20 共晶体在气相中表现出来的点火动力学与 TNT 相似。但是 Andrew 却没有解释出现这种情况的原因, 需要作进一步的实验验证和深入研究。

2021 年, 刘彦汝等[23]为了研究奥克托今(HMX)晶体的激光辐照效应, 采用多种技术手段表征了 HMX 晶体在 360 nm 紫外激光下的微观结构演化。光学显微镜下观察了激光辐照下 HMX 晶体内部的缺陷积累直至细化开裂的过程。通过对原位拉曼光谱分析发现 HMX 吸收紫外光子后会激发 HMX 分子, 引起环的振动。采用原位广角 X 射线散射(WAXS)、单晶衍射(SCXRD)和原位小角 X 射线散射(SAXS)技术研究了 HMX 在紫外激光辐照过程中的晶体变化及缺陷演化, 发现 HMX 不会发生相变但会细化并产生新的缺陷。原位 SAXS 结果表明, 激光辐照 1170 min 后 HMX 孔隙不断增多, 并在 10~20 nm 和 30~40 nm 两个区域呈双峰分布。激光辐照过程中 HMX 的小尺寸孔隙不断增多并逐渐融合成更大尺寸的孔隙, 缺陷不断累积, 微孔隙延伸成微裂纹, 再扩展成宏观裂纹。这项研究的方法和结果为强激光辐照下 HMX 及其它硝酸炸药的激光点火动力学研究提供了参考。

2.4. 激光加热介质点燃硝胺炸药

2018年, Dolgachev V等[24]介绍了用毫秒光纤激光器 YLS-150 分别加热以氧化铜为薄膜的 PETN、RDX、HMX 和三氨基三硝基苯(TATB)点火的数值模拟结果, 结果表明: 激光脉冲对含能材料的动态点火阈值在 CuO 薄膜厚度为 12 μm 时达到最小值, 通过计算得出结论: 含能材料的临界点火能量密度依次为 PETN、RDX、HMX 和 TATB。

2019年, Alexander V. Khanefit 等[25]使用纳秒激光脉冲通过加热铝(Al)和钼(Mo)薄膜点燃 PETN、RDX、HMX、TATB, 激光脉冲持续时间 $\tau_l = 30 \text{ ns}$, 能量密度 $W = 3 \times 10^4 \text{ J/m}^2$, 研究发现钼和铝金属对激光点火延迟时间与金属膜厚度的关系有不同的影响, 点火延迟时间依次为 PETN、RDX、HMX 和 TATB。通过计算得出结论: 它们的点火延迟时间对钼和铝金属膜厚度的依赖性是非线性的。通过改变金属膜的厚度, 可以定向控制炸药起爆的延迟时间。研究还发现, 由于含能材料具有较高的热扩散率, 金属的类型(Al 或 Mo)几乎不影响其点火延迟。

2.5. 小结

近年来, 国内外的科学家从激光诱导下硝胺炸药点火特性、硝胺炸药激光解离、激光点火动力学以及通过激光加热介质点燃硝胺炸药等方面对硝胺炸药激光点火机理进行了深入的研究, 表明: 硝胺炸药的激光解离经由最弱键 N-NO₂ 键开始断裂、发生开环反应, 进而发生次级解离, 最终生成简单小分子物质; 硝胺炸药与激光束之间的作用存在强吸收波长和弱吸收波长, 遵循朗伯-比尔吸收, 弱吸收波长激光更易引起炸药晶体缺陷处的热点形成; 影响激光点火效应的因素主要有炸药的组成及晶体缺陷和粒径、激光波长及激光功率密度、激光点火环境因素等; 各个因素对硝胺炸药激光点火行为的影响、激光点火动力学、微观层面相关机理的研究还需要深入。

3. 硝胺类炸药激光点火模型的研究

3.1. 国内外点火模型的研究进展

对硝胺类炸药的激光点火过程进行数值模拟, 可以帮助更好地理解硝胺炸药与激光相互作用的规律, 从而指导激光点火实验研究工作; 并且通过使用数学模型可以克服实验的局限, 弥补实验的不足, 预测实验的过程及结果[26]。1990年, Skocypec R D等[27]建立了一个一维有限差分模型, 模型如下:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = k(1-\Phi) \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + q(z) \quad (1)$$

(1)式中 Φ 为药剂的空隙率, $q(z)$ 为激光辐射加热项。模型只考虑了热传导和热辐射对含能材料的影响, 结果发现模型与实验结果并不吻合。1994年, Ewick [28]建立了一个二维差分模型, 研究了 HMX/炭黑和 HMX/石墨的共混物对激光二极管点火的敏感性。计算发现在一般情况下, HMX/炭黑共混物比 HMX/石墨共混物更敏感。模拟结果比一维有限差分模型更接近实验值, 但是点火阈值与实验值的差距较大。

2001年, Liao [29]建立了一个化学动力学描述的激光引爆的模型, 对 RDX 在 CO₂ 激光强度范围内的瞬态点火行为进行了综合分析, Liao 将 RDX 点火的整个过程分为了六个阶段: 惰性加热、热分解、一次火焰的出现、二次火焰的产生和形成, 建立稳态燃烧。模型采用包含 49 种物质和 250 个反应的化学动力学方案来研究气相火焰演化和相关的放热机制, 考虑了整个燃烧区的瞬态发展, 包括固相、表面下两相和气相区域。并用 CO₂ 激光进行了实验, 计算的点火延滞期与实验数据有很好的吻合, 说明了必须使用带有物质守恒方程的模型才能精确地模拟点火延滞期。2002年, Liao 将以上模型应用于 HMX 激光点

火延迟和关键化学过程的研究。实验结果与模型取得了良好的一致[30]。但是该模型排除了动量方程，不适用于扩展到快速热解的情况；此外，还忽略了凝聚相的分解。Karl V. Meredith 等[31]在前人的基础上考虑了凝聚相以及向稳态燃烧的过渡过程，也包括气相动量方程，作为第一个能够从完全瞬态点火过渡到稳态爆燃的详细动力学模型，该模型预测：暗区的形成取决于压力和热通量，火焰接近表面的弹回效应，以及由去激光辐照速率决定的火焰熄灭和/或发展为稳定的火焰。这与实验结果达到了较好吻合。

2003年，王育维等[32]通过建立二维数学模型，利用有限差分法进行求解，模型如下：

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + \rho Q A e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} f(\eta) + I_0 e^{(-kr^2)} \mu e^{-\mu z} \quad (2)$$

(2)式中 Q 为化学反应热； A 为频率因子； E 为活化能； I_0 为激光光强度； μ 为激光吸收系数。 k 为考虑激光光束内能量分布不均时的修正系数。研究发现：①激光点火具有二维效应，激光作用的高温区有一定的体积并具有高热流密度；②当激光点火的能量接近点火阈值时，材料表面温度出现两次上升，明显增加了点火时间。③含能材料具有较高的化学反应热，导致其点火延迟时间较短、点火温度较低；④增大激光吸收系数可以使点火延迟时间先减小后不变；⑤点火延迟随着材料的热扩散系数增加而增加。2004年，王震[33]建立了 RDX 在激光作用下物理化学过程的数学模型，采用了 Crank-Nicolson 差分格式进行计算，计算功率密度在 402 W/cm^2 条件下，点火时间为 6.042 ms ，与实验值较为接近，证明了模型的正确性。2008年，Kyung-Cheol Lee 等[34]建立了激光诱导含能材料加热和点火的模型，数值模拟了固体靶的脉冲激光加热和 RDX 和 HMX 的热爆炸，数值模拟的结果与实验结果较为接近。王茜[35]建立了含密闭介质的激光起爆 RDX 的一维模型，采用有限差分法进行数值求解。通过计算发现：脉宽对激光起爆能量密度影响很大，纯炸药自由振荡激光下模拟得到的激光起爆能量密度为 400 mJ/mm^2 ，模拟的变化规律与实验的结果一致。2014年，田占东等[36]在 Liao 模型的基础上，对连续径向均匀 CO_2 激光器诱导的 RDX 点火模型进行了改进。通过模型研究了 RDX 激光点火的具体过程和现象，发现点火后火焰迅速向表面移动，然后离开表面；当火焰变得稳定时，就建立了稳态燃烧。2017年，V.A. Dolgachev 等[37]考虑了光束的多次反射、零级放热反应和熔化，对纳秒激光脉冲点燃 RDX、HMX 和 TATB 的过程进行了数值模拟。计算表明，在吸收和反射系数相同的情况下，激光点火敏感性顺序为： $\text{PETN} > \text{RDX} > \text{HMX} > \text{TATB}$ 。

3.2. 小结

在近二十多年里，激光点火的数学模型取得了一系列成就：从一维模型逐渐发展到了三维模型，从简单的点火模型发展到考虑气相反应和气化因素的模型。但是由于激光与药剂相互作用的快速性及复杂性，目前的建模技术还存在一些不足。主要的限制之一在于对化学反应途径和凝聚相中相关速率参数的理解有限，缺乏足够规模的实验诊断和理论模型[38]，因此，目前点火模型还不是一个十分有力的预测工具，需要进一步深入的研究。

4. 掺杂光敏物质对硝胺炸药激光点火的影响

HMX、RDX、CL-20 等由于对不同形式的外界能量表现出很大的选择性，与常用激光波长不易匹配，导致很难将其引爆[39]。一些科学家曾尝试用较高功率的激光器点燃纯 HMX、RDX、TNT 等，发现都很难发生自持点火[40] [41] [42]。为了解决以上问题，国内外学者采用了掺杂增敏的方法，采用的光敏材料主要有炭黑、金纳米粒子、石墨、铝纳米粒子、碳纳米管等。大量研究表明，通过掺杂光敏材料可以不同程度地改善硝胺炸药的激光敏感性。

4.1. RDX

2017年, Fang X [41]分别用重结晶和在表面包覆的方法制备了掺杂金纳米粒子(GNPs)的RDX, 激光波长为808 nm, 功率为45 W, 在连续波(CW)模式下进行点火, 利用高速摄影对激光点火过程进行了观察。研究发现重结晶制备的金纳米粒子(GNPs)掺杂的RDX比将GNPs表面包覆的RDX的光学灵敏性更高。之后采用波长为532 nm、能量为9 J/cm²的激光照射纯RDX、炭黑(CB)包覆RDX以及掺杂GNPs的RDX [43], 实验发现, 在特定的波长下, 掺杂GNPs的黑素今比纯黑素今敏感3个数量级, 并且可以被低功率脉冲激光直接引爆。纯RDX晶体和CB包覆RDX晶体虽不能被引爆, 但能被点燃, 最小点火能量阈值分别为7.2 J/cm²和1.4 J/cm²。掺杂GNPs的RDX晶体可以被点燃和引爆, 激光辐照阈值分别为0.01 J/cm²和0.04 J/cm²。

2019年, Churchyard [44]以不同尺寸GNPs为成核剂重结晶制备GNPs/RDX复合物, 研究发现GNPs的存在使RDX的激光诱导点火成为可能。点火延迟时间主要受RDX晶体大小的影响, 小尺寸RDX晶体比大尺寸晶体点火延迟时间短。在激光功率阈值实验中, 由于较小的GNPs能够更好地吸收激光能量, 故与较大尺寸GNPs相比, 较小GNPs的点火功率要求降低了25%。

2020年, Wei Cao等[45]研究了RDX/Al/AP(AH)和RDX/AP/B/MgH₂(BH)的激光烧蚀反应过程, 实验发现: AP促进了RDX的燃烧, 使Al与环境空气的补燃不显著, B/MgH₂延长了BH的燃烧持续时间。Aduv B P等[46]使用YAG: Nd³⁺激光器, 在Q开关模式下测定了RDX-Al和PETN-Al复合材料的爆炸阈值, 研究发现: 复合材料的激光脉冲临界能量密度随着Al质量分数先降低再升高, 当铝质量分数为0.2%时, RDX-Al复合材料的激光脉冲临界能量密度达到最小值; 铝质量分数为0.1%时, PETN-Al复合材料的激光脉冲临界能量密度达到最小值。得出: RDX-Al复合材料的阈值为1 J/cm²; PETN-Al复合材料的阈值为0.33 J/cm²。

2021年, Haijian Li等[47]研究了六硝基配合物对RDX分解和点火特性的影响, 实验发现: 六硝基配合物体系对RDX热解具有可调的催化活性。由于六硝基络合物形成了大量气体产物和微粒, 从而促进了火焰传播过程中的质量和热量传递。

4.2. HMX

1990年, Ewick等[48]使用10 ms激光二极管脉冲研究了HMX与炭黑、石墨共混物对激光二极管点火的敏感性。对HMX与质量分数分别为1%炭黑、3%炭黑、1%石墨和3%石墨的共混物进行激光点火阈值测试。结果发现: 相对于未掺杂的HMX粉末, 掺杂炭黑或石墨的HMX粉末灵敏度至少提高了一个数量级; HMX/炭黑的激光点火阈值低于HMX/石墨; 且3%炭黑共混物的能量阈值仅比1%炭黑共混物的能量阈值低15%; 得出: 掺杂炭黑或石墨可以降低HMX的激光点火阈值, 且HMX/炭黑共混物比HMX/石墨共混物更敏感; 炭黑的量对HMX粉末的灵敏度影响较小。

2008年, Sheikh Rafi Ahmad等[40]使用近红外二极管激光器研究了五种有机化合物[聚(3-甲基-3-硝基甲基氧杂环丁烷(polyNIMMO)、聚缩水甘油硝酸酯(polyGLYN)、含能聚磷腈(PPZ-E)、端羟基聚丁二烯(HTPB)和PPZ(硝化前的PPZ-E)]对诱导HMX无约束爆燃的影响, 激光波长为801 nm。实验中添加了炭黑(CB)作为光敏剂, 研究发现: 添加CB的量为1%时, HMX与polyGLYN, PPZ和PPZ-E的复合物可在阈值为2.3 kW/cm²时实现点火, 而在含有HTPB和poly-NIMMO的复合物中, 必须添加3% CB才能达到相同的效果。得出结论, 后两种复合物对波长为801 nm的激光最不敏感。

2013年, 王惠娥等[49]使用光声—光电测试法和差示扫描量热法(DSC)研究了激光作用下炭黑(CB)和碳纳米管(CNTs)掺杂HMX的反应性光声谱。结果表明: 掺杂处理的HMX比纯品的放热量大, 掺杂CNTs后HMX的放热量大于掺杂CB。在入射激光能量相同、掺杂量相同的条件下, HMX掺杂CB的光

声强度大于 CNTs。在激光入射能量相同, 掺杂物相同的条件下, 掺杂量越大光声强度越大。

4.3. CL-20

2018年, Xiangbo Ji 等[50]用波长为 1064 nm、脉冲宽度为 14 ns 的 Nd:YAG 固态脉冲激光器对掺杂铝纳米粒子的 CL-20 进行激光激发, 结果表明: 铝纳米粒子可以通过吸收激光能量在 CL-20 颗粒表面形成热点, 使 CL-20 点燃的最小激光功率随着铝纳米粒子掺杂量的增加而降低。2019年, Alexey N.等[51]采用炭黑、CuO、纳米 Al 和碳纳米管作为光敏剂, 用波长为 0.98 μm 的激光引爆 ϵ -CL-20, 研究了在激光点火过程中光敏剂的光敏性能。发现 n-Al 具有最好的吸收性能。即在较低连续激光功率(1~4 W)下, ϵ -CL-20 + nAl(0.5%)的点火延迟非常短暂, 只有 2~10 ms。

上述研究表明: 光敏材料如炭黑、金属纳米粒子、碳纳米管等都会不同程度地将所吸收激光光能转化为热能传递给炸药, 引发炸药发生剧烈化学反应, 从而影响炸药的激光点火爆炸阈值以及点火延迟时间。光敏材料的尺寸对点火延迟具有一定的影响。目前, 相关的机理研究主要集中在宏观层面, 微观层面的研究尚不全面并且缺乏共识[52]。相关问题还需要深入研究, 同时要兼顾掺杂对药剂的机械感度、热感度、热安定性等性能的影响。

5. 结论和展望

从三个方面综述了 RDX、HMX、CL-20 等主要硝胺炸药激光点火的研究进展:

1) 硝胺炸药激光点火特性和机理, 硝胺炸药的激光解离经由最弱键 N-NO₂ 键开始断裂、发生开环反应, 进而发生次级解离, 最终生成简单小分子物质; 硝胺炸药与激光束之间的作用存在强吸收波长和弱吸收波长, 遵循朗伯-比尔吸收, 弱吸收波长激光更易引起炸药晶体缺陷处的热点形成; 影响激光点火效应的因素主要有炸药的组成及晶体缺陷和粒径、激光波长及激光功率密度、激光点火环境因素等; 对各个因素对点火性能的影响、点火动力学、微观层面相关机理的研究还需要深入;

2) 硝胺炸药激光点火数学模型, 通过建立数学模型进行计算可以预测硝胺炸药激光点火的阈值、点火时间及影响因素; 建立模型时必须考虑整个燃烧区的瞬态发展, 包括气相和凝聚相; 目前建模技术还存在一些不足, 缺少足够规模的实验诊断和理论模型;

3) 掺杂光敏物质对硝胺炸药激光点火的影响, 掺杂金属纳米粒子、激光吸收染料、炭黑等光敏物质, 通过光能转换和传递可以有效降低硝胺炸药的激光发火阈值, 使之更容易被低功率脉冲激光点火。

激光点火技术以其高度的可靠性和安全性在军事、航空航天等方面有广阔的前景。目前, 含能材料激光点火技术已经得到了很大发展。对应用最广泛、性能最好的 RDX、HMX、CL-20 等主要硝胺炸药的激光点火研究, 主要采用开放体系和封闭系统两种点火研究方式, 研究参数和所得信息具有很大差异, 在一定程度上开放体系的研究结果可以为封闭系统的研究提供参考; 而通过数学建模进行理论研究与实验研究相辅相成, 因此需要各个研究方向进行深度融合, 共同推进硝胺炸药激光点火研究的深入进展。

参考文献

- [1] 胡艳, 沈瑞琪, 叶迎华. 激光点火技术的发展[J]. 含能材料, 2000, 8(3): 141-144.
- [2] 项仕标. 现代激光应用技术——激光点火[J]. 现代物理知识, 1999(1): 20-21.
- [3] 沈美. 激光与含能材料相互作用机理研究[D]: [硕士学位论文]. 南京: 南京理工大学, 2004.
- [4] Östmark, H., Carlson, M. and Ekvall, K. (1994) Laser Ignition of Explosives: Effects of Laser Wavelength on the Threshold Ignition Energy. *Journal of Energetic Materials*, **12**, 63-83. <https://doi.org/10.1080/07370659408019339>
- [5] Östmark, H., Carlson, M. and Ekvall, K. (1996) Concentration and Temperature Measurements in a Laser-Induced High Explosive Ignition Zone. Part I: LIF Spectroscopy Measurements. *Combustion and Flame*, **105**, 381-390.

- [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(96\)00223-4](https://doi.org/10.1016/0010-2180(96)00223-4)
- [6] Ramaswamy, A.L. and Field, J.E. (1996) Laser-Induced Ignition of Single Crystals of the Secondary Explosive Cyclo-trimethylene Trinitramine. *Journal of Applied Physics*, **79**, 3842-3847. <https://doi.org/10.1063/1.361812>
- [7] Ali, A.N., Son, S.F., Asay, B.W., *et al.* (2003) High-Irradiance Laser Ignition of Explosives. *Combustion Science and Technology*, **175**, 1551-1571. <https://doi.org/10.1080/00102200302358>
- [8] Chernai, A.V., Sobolev, V.V., Chernai, V.A., *et al.* (2003) Laser Ignition of Explosive Compositions Based on Di-(3-Hydrazino-4-Amino-1,2,3-Triazole)-Copper(II) Perchlorate. *Combustion, Explosion and Shock Waves*, **39**, 335-339. <https://doi.org/10.1023/A:1023852505414>
- [9] 韦爱勇, 郭学彬, 张杰涛. 常用火工品药剂激光起爆试验研究[J]. 含能材料, 2004, 12(4): 243-245.
- [10] Harkoma, M. (2010) Confinement in the Diode Laser Ignition of Energetic Materials. Doctor's Thesis, Tampere University, Tampere.
- [11] McGrane, S.D. and Moore, D.S. (2011) Continuous Wave Laser Irradiation of Explosives. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, **36**, 327-334. <https://doi.org/10.1002/prop.201100010>
- [12] 田占东, 卢芳云, 张震宇, 赵剑衡, 谭福利. RDX 激光点火特性数值分析[J]. 含能材料, 2012, 20(1): 53-56.
- [13] Chen, M.W., You, S., Suslick, K.S., *et al.* (2014) Hot Spot Generation in Energetic Materials Created by Long-Wavelength Infrared Radiation. *Applied Physics Letters*, **104**, Article ID: 061907. <https://doi.org/10.1063/1.4865258>
- [14] Li, L.B., Chen, X., Zhou, C.S., *et al.* (2017) Experimental Investigation on Laser Ignition and Combustion Characteristics of NEPE Propellant. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, **42**, 1095-1103. <https://doi.org/10.1002/prop.201700059>
- [15] Gillard, P., Courty, L., De Persis, S., *et al.* (2018) Combustion Properties of a Low-Vulnerability Propellant: An Experimental and Theoretical Study Using Laser Ignition. *Journal of Energetic Materials*, **36**, 362-374. <https://doi.org/10.1080/07370652.2018.1439126>
- [16] Courty, L., Gillard, P., Ehrhardt, J., *et al.* (2021) Experimental Determination of Ignition and Combustion Characteristics of Insensitive Gun Propellants Based on RDX and Nitrocellulose. *Combustion and Flame*, **229**, Article ID: 111402. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2021.111402>
- [17] Hu, P., Xian, M., Wu, L., *et al.* (2021) Laser Ignition of a Laser-Thermal Differential Composite System Based on Non-Uniform Absorption. *Chemical Engineering Journal*, **421**, Article ID: 127869. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127869>
- [18] 刘建, 熊鹰, 蒋小华, 蒋明. 含能材料激光诱导起爆特征波长解析[J]. 激光技术, 2013, 37(6): 816-819.
- [19] 张伟. 典型含能化合物的激光解离机理研究[D]: [博士学位论文]. 南京: 南京理工大学, 2014.
- [20] Yan, Z., Zhang, C., Liu, W., *et al.* (2016) Ultraviolet Laser-Induced Ignition of RDX Single Crystal. *Scientific Reports*, **6**, Article No. 20251. <https://doi.org/10.1038/srep20251>
- [21] Yan, Z., Liu, W., Jiang, Y., *et al.* (2018) Laser Initiation of RDX Crystal Slice under Ultraviolet and Near-Infrared Irradiations. *Combustion and Flame*, **190**, 112-118. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.11.013>
- [22] McBain, A., Vuppluri, V., Gunduz, I.E., *et al.* (2018) Laser Ignition of CL-20 (Hexanitrohexaazaisowurtzitane) Co-crystals. *Combustion and Flame*, **188**, 104-115. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.09.017>
- [23] 刘彦汝, 孙杰, 金波, 徐金江, 黄石亮, 李诗纯, 张浩斌. 360 nm 紫外激光辐照下 HMX 晶体的微观结构变化[J]. 含能材料, 2021, 29(12): 1208-1215.
- [24] Dolgachev, V., Khanef, A. and Mitrofanov, A. (2018) Ignition of Organic Explosive Materials by a Copper Oxide Film Absorbing a Laser Pulse. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, **43**, 992-998. <https://doi.org/10.1002/prop.201800142>
- [25] Khanef, A.V., Dolgachev, V.A. and Rybin, S.A. (2019) The Effect of Metal Film Thickness on Ignition of Organic Explosives with a Laser Pulse. *Molecules*, **24**, Article No. 4600. <https://doi.org/10.3390/molecules24244600>
- [26] 高东升. 激光与含能材料相互作用机理研究[D]: [硕士学位论文]. 南京: 南京理工大学, 2006.
- [27] Skocypec, R.D., Mahoney, A.R., Glass, M.W., *et al.* (1990) Modeling Laser Ignition of Explosives and Pyrotechnics: Effects and Characterization of Radiative Transfer. Sandia National Laboratories, Albuquerque, NM.
- [28] Ewick, D.W. (1994) Improved 2-D Finite Difference Model for Laser Diode Ignited Components. *Proceedings of the 18th International Pyrotechnic Seminar*, Breckenridge, 25-29 July 1994, 255-266.
- [29] Liao, Y.C., Kim, E.S. and Yang, V. (2001) A Comprehensive Analysis of Laser-Induced Ignition of RDX Monopropellant. *Combustion and Flame*, **126**, 1680-1698. [https://doi.org/10.1016/S0010-2180\(01\)00281-4](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(01)00281-4)
- [30] Liao, Y.C. and Lyman, J.L. (2002) Modeling Laser-Induced Ignition of Nitramine Propellants with Condensed and

- Gas-Phase Absorption. *Combustion Science and Technology*, **174**, 141-171. <https://doi.org/10.1080/713712998>
- [31] Meredith, K.V., Gross, M.L. and Beckstead, M.W. (2015) Laser-Induced Ignition Modeling of HMX. *Combustion and Flame*, **162**, 506-515. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2014.08.004>
- [32] 王育维, 张明安. 激光点火过程的二维数值模拟[J]. 火炮发射与控制学报, 2003(4): 1-4+14.
- [33] 王震. 含能材料激光点火过程的模型建立及其数值计算[D]: [硕士学位论文]. 南京: 南京理工大学, 2004.
- [34] Lee, K., Kim, K. and Yoh, J.J. (2008) Modeling of High Energy Laser Ignition of Energetic Materials. *Journal of Applied Physics*, **103**, Article ID: 083536. <https://doi.org/10.1063/1.2909271>
- [35] 王茜. 炸药的激光起爆特性及规律研究[D]: [硕士学位论文]. 南京: 南京理工大学, 2008.
- [36] Tian, Z., Zhang, Z., Lu, F., *et al.* (2014) Modeling and Simulation of Laser-Induced Ignition of RDX Using Detailed Chemical Kinetics. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, **39**, 838-843. <https://doi.org/10.1002/prep.201400064>
- [37] Dolgachev, V.A., Duginov, E.V. and Khanef, A.V. (2017) Simulation of the Ignition of Organic Explosives by a Laser Pulse in the Weak Absorption Region. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, **53**, 211-218. <https://doi.org/10.1134/S0010508217020125>
- [38] Beckstead, M.W., Puduppakkam, K., Thakre, P., *et al.* (2007) Modeling of Combustion and Ignition of Solid-Propellant Ingredients. *Progress in Energy and Combustion Science*, **33**, 497-551. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2007.02.003>
- [39] 盛涤伦, 朱雅红, 陈利魁, 等. 激光与含能化合物相互作用机理研究[J]. 含能材料, 2008, 16(5): 481-486.
- [40] Ahmad, S.R., Russell, D.A. and Golding, P. (2009) Laser-Induced Deflagration of Unconfined HMX—The Effect of Energetic Binders. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics: An International Journal Dealing with Scientific and Technological Aspects of Energetic Materials*, **34**, 513-519. <https://doi.org/10.1002/prep.200800090>
- [41] Fang, X., Sharma, M., Stennett, C., *et al.* (2017) Optical Sensitisation of Energetic Crystals with Gold Nanoparticles for Laser Ignition. *Combustion and Flame*, **183**, 15-21. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.05.002>
- [42] Monat, J.E., Tersine, E.G., Morgan, B.A., *et al.* (2007) Ignition of TNT Using a CO₂ Laser. *AIP Conference Proceedings*, **955**, 845-848. <https://doi.org/10.1063/1.2833257>
- [43] Fang, X., Stone, M. and Stennett, C. (2020) Pulsed Laser Irradiation of a Nanoparticles Sensitised RDX Crystal. *Combustion and Flame*, **214**, 387-393. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2020.01.009>
- [44] Churchyard, S., Fang, X. and Vrcelj, R. (2019) Laser Ignitibility of Energetic Crystals Doped with Gold Nanoparticles. *Optics & Laser Technology*, **113**, 281-288. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2018.12.021>
- [45] Cao, W., Guo, W., Ding, T., *et al.* (2020) Laser Ablation of Aluminized RDX with Added Ammonium Perchlorate or Ammonium Perchlorate/Boron/Magnesium Hydride. *Combustion and Flame*, **221**, 194-200. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2020.07.045>
- [46] Aduiev, B.P., Nurmukhametov, D.R., Liskov, I.Y., *et al.* (2020) Laser Pulse Initiation of RDX-Al and PETN-Al Composites Explosion. *Combustion and Flame*, **216**, 468-471. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2019.10.037>
- [47] Li, H., Liu, B., Xu, Y., *et al.* Tunable Catalytic Activity of Energetic Multi-Metal Hexanitro Complexes for RDX Decomposition and Ignition. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2021**, Article ID: 105228. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105228>
- [48] Ewick, D.W., Beckman, T.M., Holy, J.A., *et al.* (1990) Ignition of HMX (Cyclotetramethylenetetranitramine) Using Low Energy Laser Diodes. EG and G Mound Applied Technologies, Miamisburg, OH.
- [49] 王惠娥, 沈瑞琪, 叶迎华, 吴立志, 张伟. 碳纳米管和碳黑掺杂 RDX 和 HMX 的反应性光声谱[J]. 火炸药学报, 2013, 36(1): 34-37.
- [50] Ji, X., Qin, W., Li, X., *et al.* (2018) Initiation of CL-20 Doped with Aluminum Nanoparticles by Using a Laser Pulse through an Optical Fiber. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, **43**, 1210-1214. <https://doi.org/10.1002/prep.201800191>
- [51] Kononov, A.N., Yudin, N.V., Kolesov, V.I., *et al.* (2019) Increasing the Heating Efficiency and Ignition Rate of Certain Secondary Explosives with Absorbing Particles under Continuous Infrared Laser Radiation. *Combustion and Flame*, **205**, 407-414. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2019.04.026>
- [52] 冯长根, 刘柳, 覃文志, 周阳, 何碧, 甘强. 掺杂光敏物质用于降低火工药剂激光发火阈值研究进展[J]. 兵工学报, 2020, 41(11): 2347-2361.