

文章编号: 1003-1480(2024)02-0052-06

石墨烯掺杂对B/KNO₃/PF激光点火特性的影响

张景源¹, 李宇轩¹, 先明春², 侯鑫瑞³, 沈瑞琪¹, 吴立志¹

(1. 南京理工大学 化学与化工学院, 江苏 南京, 210094; 2. 四川航天川南火工技术有限公司, 四川 泸州, 646000;
3. 北方华安工业集团有限公司 南京科技研发中心, 江苏 南京, 211132)

摘要: 为探索常压下石墨烯(Graphene)掺杂对B/KNO₃/PF点火和燃烧性能的影响, 采用湿混法和冷冻干燥法分别制备了不同石墨烯掺杂量的Graphene/B/KNO₃/PF, 并使用光电探测器和高速摄影研究了石墨烯掺杂量和装药密度对点火延迟时间和燃烧速度的影响规律。结果表明: 相对于冷冻干燥法, 湿混法制备的Graphene/B/KNO₃/PF混合均匀且燃烧速度更高。随着石墨烯掺杂量(0~2 wt%)的增加, Graphene/B/KNO₃/PF的平均燃烧速度先增大后减小。装药密度为1.5 g·cm⁻³时, 0.8 wt%石墨烯掺杂量的Graphene/B/KNO₃/PF燃烧速度最大(20.3 mm·s⁻¹), 与B/KNO₃/PF(14.6 mm·s⁻¹)相比增加了39.0%; 在装药密度0.8~1.7 g·cm⁻³范围(0.8 wt%石墨烯掺杂量)内, Graphene/B/KNO₃/PF药柱平均燃烧速度随着装药密度的增大而减小。

关键词: 激光点火; B/KNO₃/PF; 石墨烯; 燃烧速度; 点火延迟时间; 掺杂量; 装药密度

中图分类号: TJ450.3 文献标识码: A DOI: 10.3969/j.issn.1003-1480.2024.02.010

Effect of Graphene Doping on Laser Ignition Performance of B/KNO₃/PF

ZHANG Jing-yuan¹, LI Yu-xuan¹, XIAN Ming-chun², HOU Xin-rui³, SHEN Rui-qi¹, WU Li-zhi¹

(1. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing, 210094; 2. Sichuan Aerospace Chuannan Fire Engineering Technology Co., Luzhou, 646000; 3. Nanjing Science and Technology R&D Center, North Huanan Industrial Group Co. Ltd., Nanjing, 210094)

Abstract: To explore the influence of graphene doping on the ignition and combustion performance of B/KNO₃/PF under normal pressure, Graphene/B/KNO₃/PF with different doping ratios was prepared using wet mixing and freeze-drying methods, and the impacts of graphene doping content and charge density on ignition delay time and burning rate were studied using photodetectors and high-speed photography. The results show that, compared to the freeze-drying method, the mixing uniformity and burning rate of Graphene/B/KNO₃/PF prepared by the wet mixing method are higher. With the increase of graphene doping content (0~2 wt%), the average burning rate of Graphene/B/KNO₃/PF increases first and then decreases. When the charge density is 1.5 g·cm⁻³ and the graphene doping content is 0.8 wt%, the burning rate is the highest, at 20.3 mm·s⁻¹, which is an increase of 39.0% compared to B/KNO₃/PF (14.6 mm·s⁻¹). Within the range of charge density of 0.8~1.7 g·cm⁻³ (graphene doping content is 0.8 wt%), the average burning rate of Graphene/B/KNO₃/PF decreases as the charge density increasing.

Key words: Laser ignition; B/KNO₃/PF; Graphene; Burning rate; Ignition delay time; Doping content; Charge density

激光点火技术是利用激光点燃含能材料而引发后续化学反应或者其他形式做功的技术。与常规点火方式相比, 激光点火具有抗电磁干扰性强、可实现无损自检、使用成本低、安全性高等优点, 故激光点火

收稿日期: 2023-11-01

作者简介: 张景源(1999-), 男, 在读硕士研究生, 主要从事B/KNO₃改性及光控凝胶推进剂技术研究。

通讯作者: 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。

引用本文: 张景源, 李宇轩, 先明春, 等. 石墨烯掺杂对B/KNO₃/PF激光点火特性的影响[J]. 火工品, 2024(2): 52-57.

技术是新型点火技术的一个重要发展方向^[1-3]。

B/KNO₃ 是美军标 MIL-STD-1901 中的唯一许用点火药, 具有热值高、感度低、点火能力强等特点, 应用于许多领域^[4]。然而, 由于 B 表面易形成 B₂O₃ 氧化层, 阻碍了燃烧, 故 B/KNO₃ 点火药燃烧速度较低, 并且 B/KNO₃ 燃烧产物中气相组分相对较少、比容小, 导致其点火压力低。这些特点在 B/KNO₃ 点燃钝感炸药的装药工况下对于能量的快速传输是不利的。叶迎华等^[5]研究发现酚醛树脂能明显降低药剂 B/KNO₃ 的烧蚀程度, 提高其激光点火感度, 并且降低点火延迟时间。沈瑞琪等^[6]研究表明, 使用波长为 1 064 nm 的固体激光器, 在硼组分质量分数为 40%~50% 时, B/KNO₃ 具有最短的点火延迟期与最小的激光点火能量阈值。对于实际的激光点火器装置, B/KNO₃ 以圆柱形药柱的形式压装在管壳内, 因此, 压药压力或装药密度对其点火延迟时间以及燃烧速度有着显著影响。严楠等^[7]获得了 B/KNO₃ 点火延迟时间和装药密度的关系, 即激光点火延迟时间随装药密度的增加而呈负指数函数规律减小。当装药密度较高时, 激光点火延迟时间散布较小; 当装药密度较低时, 激光点火延迟时间散布较大。装药密度对激光点火延迟时间的影响最有可能改变药剂的初始反应区燃烧压力成长。

石墨烯是一种新型的碳纳米材料, 具有单、双或少(≤ 10)层碳原子形成的六元环结构。石墨烯是所有石墨形式的母体, 包括零维富勒烯、一维碳纳米管和三维石墨^[8-9]。有研究者用类似于石墨烯的碳纳米材料掺杂 B/KNO₃ 来改善其点火性能, 王前等^[10]研究表明, 掺杂 5% 还原氧化石墨烯 (rGO) 会显著改善 B/KNO₃ 的撞击感度和静电感度。叶迎华等^[11]根据光声谱分析, 指出石墨掺入 B/KNO₃ 会略降低 B/KNO₃ 的激光吸收能力, 并且掺入量增加时, 药剂的点火延迟时间增加。

本文通过采用掺杂石墨烯的方式来改善 B/KNO₃/PF 的燃烧性能。首先, 研究了湿混法和冷冻干燥法两种混药方式、石墨烯掺杂量对 B/KNO₃/PF 燃烧速度和点火延迟时间的影响; 其次, 研究了装药密度对燃烧速度和点火延迟时间的影响, 并分析石墨烯对

B/KNO₃/PF 燃烧性能的影响机理。

1 实验

1.1 原材料的制备

实验用 B/KNO₃/PF 由四川航天川南火工技术有限公司提供, 配方为: 质量分数 33%B, 粒度小于等于 1.5 μm ; 质量分数 67%KNO₃, 粒度在 15~18 μm 之间; 外加 3% 酚醛树脂 (PF)。掺杂物质为石墨烯, 由南京先丰纳米材料科技有限公司提供, 石墨烯片径为 0.5~5 μm , 厚度 0.8~1.2 μm , 纯度 99.9%。

实验选用湿混法和冷冻干燥法两种混药方式。湿混法流程如图 1 蓝色所示, 首先, 将原材料 B/KNO₃/PF 和石墨烯放入 (55 \pm 5) $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘干 6 h, 用分析天平称取 1g B/KNO₃/PF 和对应质量分数分别为 0.2%, 0.4%, 0.6%, 0.8%, 1.0%, 1.5%, 2.0% 的石墨烯, 分别溶解于 7 个装有 10 mL 无水乙醇的样品瓶中, 在 500 W、40 kHz 条件下超声 1 h, 使团聚的颗粒充分分散, 再使用磁力搅拌 12 h, 使得两种颗粒充分混合, 形成 Graphene/B/KNO₃/PF 悬浮液。然后, 将液体倒入表面皿中, 装入 (55 \pm 5) $^{\circ}\text{C}$ 烘箱, 烘干 6 h, 充分烘干乙醇, 即得到所需药剂。

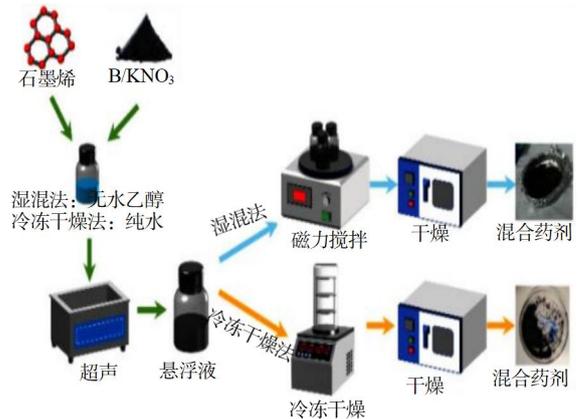


图 1 混药方法流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of mixing method flow

冷冻干燥法流程如图 1 橙色所示, 首先, 将原材料 B/KNO₃/PF 和石墨烯放入 (55 \pm 5) $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘干 6 h, 用分析天平称取湿混法相同质量分数的石墨烯, 分别溶解于 7 个装有 10 mL 纯水的样品瓶中, 在 500 W、40 kHz 条件下超声 1 h, 使团聚的颗粒充分分散; 分别装入 7 个表面皿中, 放入冷冻干燥机中, 药剂在

低压下沸腾 36 h, 使得两种颗粒充分混合, 然后, 装入 (55 ± 5) °C 烘箱中烘干 12 h, 充分烘干水分, 即得到所需的药剂。

将烘干的药剂用分析天平称取 0.03 g, 倒入内径 2 mm、长度 50 mm 的玻璃管中进行压药, 压药压力为 196 N, 保压时间为 10.0 s, 通过改变探头的高度来改变装药密度, 分别压制成 0.8~1.7 g·cm⁻³ 的药柱。

1.2 材料表征

采用型号 Regulus-8100 的场发射扫描电子显微镜, 通过扫描电子显微镜 (SEM) 和元素分析 (EDS Mapping) 对 B/KNO₃/PF、湿混法和冷冻干燥法两种方法制备的 Graphene/B/KNO₃/PF 进行形貌分析。

1.3 实验装置与方法

实验装置如图 2 所示。首先, 将空玻璃管放入夹具中, 用指示光将光对准空玻璃管中心处, 再将压制好药柱 (药量 (30 ± 1) mg) 的玻璃管放入夹具中。采用波长 808 nm 的半导体激光器作为点火源, 激光器功率设定为 10 W, 脉宽设定为 10 ms。激光器发出激光束, 通过光纤传输到光纤输出准直镜头, 变成平行光, 再透过凸透镜聚焦到样品试剂表面, 实现药剂发火。



图 2 实验装置示意图

Fig.2 Diagram of experimental device

采用光电传感器与高速摄影同步测试点火延迟时间与平均燃烧速度。利用示波器采集光信号, 利用高速摄影拍摄药柱燃烧全过程。高速摄像机设置曝光时间为 500 μs, 帧率为 1 000 帧/s。

从点火过程产生的光电信号可以读出点火延迟

时间, 再利用高速摄影精确读出燃烧时间, 并用光电信号进行佐证。

点火过程中的光电信号如图 3 所示。用药柱长度除以燃烧时间即得到药柱的平均燃烧速度。

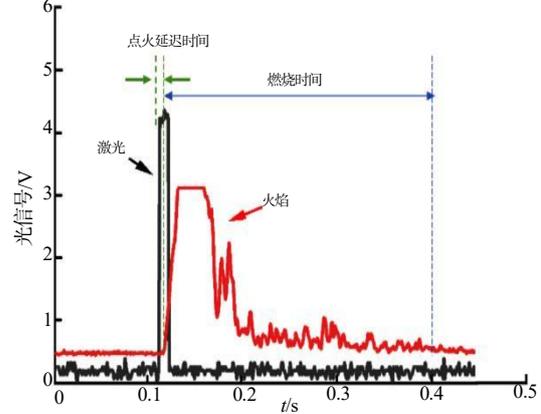


图 3 激光点火过程中的激光和火焰的光电信号

Fig.3 Photoelectric signals of laser and flame during laser ignition process

为使每次点燃时的激光功率一致, 激光点火系统搭建好后不再发生变化, 每次只需更换不同压制好药柱的玻璃管在对应夹具中。测量每个样品并保留 5 组有效数据, 燃速和点火延迟时间取平均值。

2 结果与讨论

2.1 材料表征分析

对药剂 B/KNO₃/PF、石墨烯、湿混法和冷冻干燥法制备的 Graphene/B/KNO₃/PF 进行扫描电镜表征和分析, 实验前对药剂进行喷金处理以增加其导电性。B/KNO₃/PF 的 SEM 及 EDS 元素分析如图 4 所示。

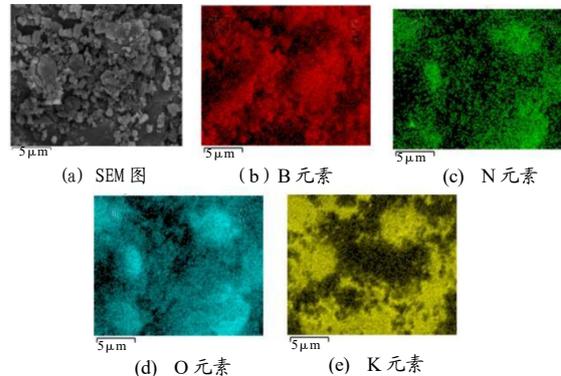


图 4 B/KNO₃/PF 的 SEM 和 EDS 图

Fig.4 SEM and EDS mapping of B/KNO₃/PF

图 4 (a) 可见 B/KNO₃/PF 颗粒大小为微米级, 图 4 (b) 中 B 分布均匀, 代表 B/KNO₃/PF 混合较为

均匀。

图5所示为石墨烯,由图5可见石墨烯为薄片层结构,层间距较小,排布紧密。

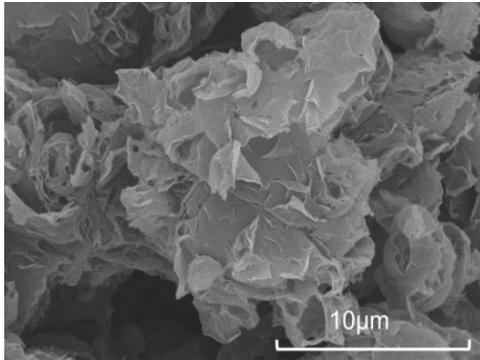


图5 石墨烯的SEM图

Fig.5 SEM image of graphene

湿混法制备的 Graphene (0.8%) /B/KNO₃/PF 的 SEM 及 EDS 分析如图6所示。

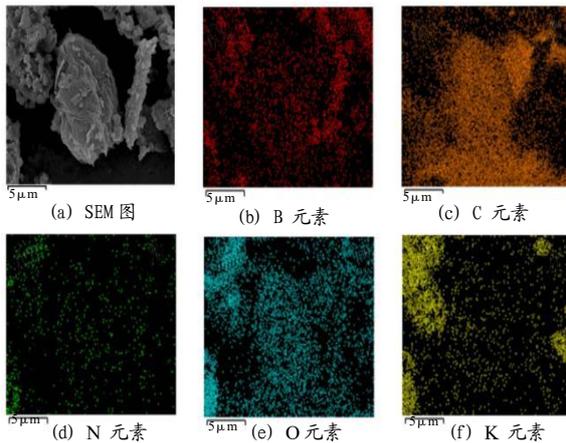


图6 湿混法制备的 Graphene (0.8%) /B/KNO₃/PF 的 SEM 和 EDS 图

Fig.6 SEM and EDS mapping of Graphene (0.8%) /B/KNO₃/PF prepared by wet mixing method

由图6可见B和KNO₃均匀的附着于石墨烯表面,表明湿混法制备的 Graphene (0.8%) /B/KNO₃/PF 混合较为均匀。

冷冻干燥法制备的 Graphene(0.8%) /B/KNO₃/PF 的 SEM 及 EDS 元素分析如图7所示。由图7(e)~(f)可清楚观察到长棒状KNO₃析出,代表冷冻干燥法制备的 Graphene (0.8%) /B/ KNO₃/PF 混合不均匀。原因可能是用水作为冷冻干燥法的溶剂时,KNO₃溶于水而其他组分都不溶于水,导致原本混合均匀的B/KNO₃/PF 中B和KNO₃分离,有可能对后续的点火实验造成不利影响。

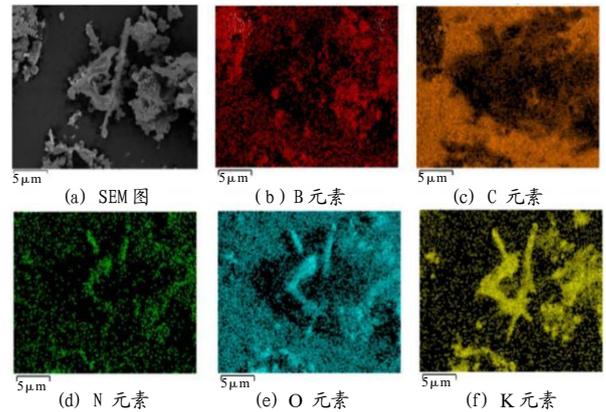


图7 冷冻干燥法制备的 Graphene (0.8wt%) /B/KNO₃/PF 的 SEM 和 EDS 图

Fig.7 SEM and EDS mapping of Graphene (0.8%) /B/KNO₃/PF prepared by freeze-drying method

2.2 点火性能分析

2.2.1 不同混药方式及不同石墨烯掺杂量对 B/KNO₃/PF 点火性能的影响

在保证装药密度约为 1.5 g·cm⁻³ 的情况下,采用湿混法制备的 Graphene (0~2.0%) /B/KNO₃/PF 的燃烧速度和点火延迟时间如图8所示。

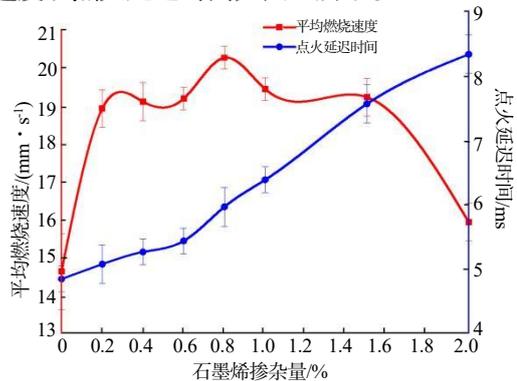


图8 湿混法制备的 Graphene (0~2.0%) /B/KNO₃/PF 的燃烧速度和点火延迟时间曲线

Fig.8 Burning rate and ignition delay time curves of Graphene (0~2.0%) /B/KNO₃/PF prepared by wet mixing method

由图8可以看出,B/KNO₃/PF 的平均燃烧速度为 14.6 mm·s⁻¹,随着石墨烯掺杂量的增加,平均燃烧速度先增大后减小,在掺杂量为 0.8% 时达到最大燃烧速度 20.3 mm·s⁻¹,相比无掺杂时的 14.6 mm·s⁻¹ 增加了 39.0%;当石墨烯掺杂量超过 0.8% 时燃烧速度逐渐降低,在 2% 时速度降为 15.9 mm·s⁻¹,仅比无掺杂时增加了 8.9%,因此掺杂量并不是越多越好。推测原因如下:一方面,从微观结构分析,石墨烯及其衍生物具有较大的比表面积和较多的孔洞,在点火反应中充

当传热通道的作用, 石墨烯本身的高热导率为 B/KNO₃/PF 的燃烧提供了大量的通道, 使燃速提高; 另一方面, 如果石墨烯加入过多, 同样由于高导热率而导致热量无法积累而引起燃烧速度下降^[12]; 因此, 两方面影响因素的共同作用导致燃烧速度呈先增大后减小的变化规律。这一规律对于通过改变石墨烯掺杂比例调控 B/KNO₃/PF 燃速有一定的指导意义。

由图 8 可以看出, Graphene/B/KNO₃/PF 的点火延迟时间随着石墨烯的加入而增加, B/KNO₃/PF 的点火延迟时间为 4.8 ms, 当掺杂 0.8% 石墨烯时, 点火延迟时间为 5.9 ms, 增加了 1.1 ms。根据热点理论^[13-14], 加入碳材料会导致局部热量积累减慢, 热点形成和成长速率降低, 因此药剂热感度下降, 点火延迟时间增长。

冷冻干燥法制备的 Graphene (0~3.0%) /B/KNO₃ /PF 的平均燃烧速度和点火延迟时间如图 9 所示。由图 9 可见, 在 B/KNO₃ /PF 的平均燃烧速度为 14.6 mm·s⁻¹ 基础上, 掺杂不同质量比的石墨烯反而导致药剂燃烧速度降低, 而且没有明显规律。

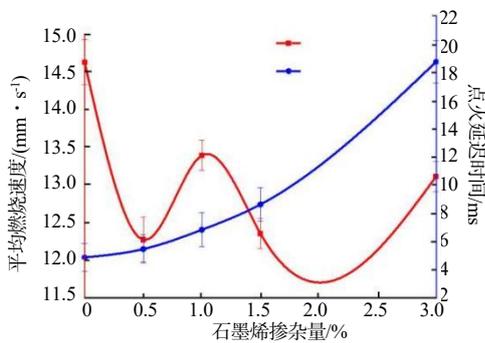


图 9 冷冻干燥法制备的 Graphene (0~3.0%) /B/KNO₃/PF 的燃烧速度和点火延迟时间曲线

Fig.9 Burning rate and ignition delay time curves of Graphene (0~3.0%) /B/KNO₃/PF prepared by freeze-drying method

从宏观上来看, 混合后的药剂上层为白色, 下层为黑色, 混合不均匀。从微观上来看, 这种混合方式在扫描电子显微镜下可以看到大量棒状析出。说明以水为溶剂的冷冻干燥法使原本混合均匀的 B/KNO₃/PF 中白色 KNO₃ 析出而混合不均匀, 导致点火性能大幅下降。后续应继续寻找 B 和 KNO₃ 均不溶且适用于冷冻干燥法的溶剂进行混合。

2.2.2 不同装药密度对药剂点火性能的影响

根据上述结论, 选择湿混法制备的 Graphene

(0.8%) /B/KNO₃/PF, 分别压制装药密度为 0.8~1.7 g·cm⁻³ 的药柱, 研究不同装药密度下药柱平均燃烧速度的变化规律, 结果如图 10 所示。由图 10 可见, 药柱平均燃烧速度随着装药密度的减小而增大。

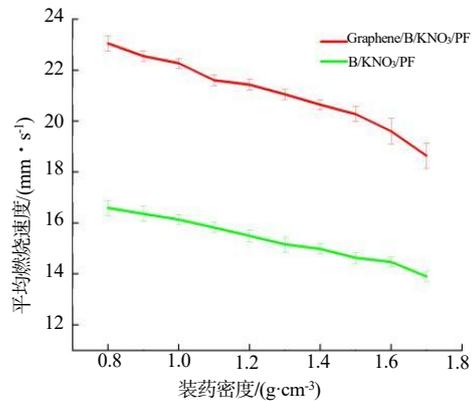


图 10 不同装药密度对 B/KNO₃/PF 和湿混法制备的 Graphene (0.8%) /B/KNO₃/PF 的燃烧速度的影响

Fig.10 Effect of different charge densities on the burning rate of B/KNO₃/PF and Graphene (0.8%) /B/KNO₃/PF prepared by wet mixing method

在原装药密度 1.5 g·cm⁻³、平均燃烧速度 20.3 mm·s⁻¹ 的基础上, 继续减小装药密度, 燃烧速度进一步加快, 当装药密度减小至 0.8 g·cm⁻³ 时, 平均燃烧速度为 23.1 mm·s⁻¹, 比 1.5 g·cm⁻³ 时增加了 13.8%, 比 1.7 g·cm⁻³ 时 (18.6 mm·s⁻¹) 增加了 24.2%。但是将装药密度降为 0.80 g·cm⁻³ 时, 药柱较为松散, 实际应用价值不大。对于制式 B/KNO₃/PF, 在装药密度为 0.8~1.7 g·cm⁻³ 时, 燃烧速度同样随着装药密度的增大而减小。装药密度应围绕实际工程应用而选择。

3 结论

本文针对 B/KNO₃/PF 燃烧速度较慢这一特性, 采用湿混法和冷冻干燥法制备了 Graphene/B/KNO₃/PF, 研究了石墨烯掺杂量及装药密度对 Graphene /B/KNO₃ /PF 的燃烧速度和点火延迟时间的影响规律, 得到以下结论:

(1) 两种混药方式相比, 湿混法制备的 Graphene /B /KNO₃/PF 具有更好的均匀性和燃烧可靠性。

(2) 在 Graphene/B/KNO₃/PF 中, 随着石墨烯含量 (0~2%) 的增加, 混合点火药的平均燃烧速度先

增大后减小,在掺杂量为0.8%时达到最大燃烧速度20.3 mm/s,与B/KNO₃/PF相比增加了39.0%。Graphene/B/KNO₃/PF的点火延迟时间则随着石墨烯的加入而增加,由4.8 ms增加到5.9 ms(0.8%石墨烯掺杂),增加趋势缓慢。

(3) Graphene/B/KNO₃/PF药柱平均燃烧速度随着装药密度的增大而减小。当密度从0.8 g·cm⁻³增大到1.7 g·cm⁻³时,平均燃烧速度由23.1 mm·s⁻¹减小到18.6 mm·s⁻¹。

(4) 石墨烯掺杂对B/KNO₃/PF的激光点火属于热点机理,石墨烯及其衍生物其有较大的比表面积和较多的孔洞,故在点火反应中充当传热通道的作用。1%以下石墨烯可为B的热传导提供传火通道而使燃烧速度增加,而1%以上石墨烯使热量不易积累导致燃烧速度降低。

参考文献:

- [1] Bourne N K. On the laser ignition and initiation of explosives[J]. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 2001, 457(2010): 1 401-1 426.
- [2] De Yong L, Nguyen T, Waschl J. Laser ignition of explosives, pyrotechnics and propellants: a review[R]. Canberra (Australia): DSTO, 1995.
- [3] Manaa M R, Mitchell A R, Garza R G, et al. Flash ignition and initiation of explosives-nanotubes mixture[J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(40): 13 786-13 787.
- [4] Klapötke T M. Chemistry of high-energy materials[M]. de Gruyter: Chemistry of High-Energy Materials, 2022.
- [5] 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,2007,63(1):33-35,38.
- [6] 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(02):338-341.
- [7] 严楠,曾雅琴,魏继锋,杨藤,傅宏.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):50-53,60.
- [8] Rao C N R, Biswas K, Subrahmanyam K S, et al. Graphene, the new nanocarbon[J]. Journal of Materials Chemistry, 2009, 19(17): 2 457-2 469.
- [9] Geim A K. Graphene: status and prospects[J]. Science, 2009, 324(5 934): 1 530-1 534.
- [10] 王前,刘洁,任慧,焦清介.还原氧化石墨烯对B/KNO₃点火药撞击及静电感度的影响[J].含能材料,2018,26(10):875-880.
- [11] 叶迎华,沈瑞琪,戴实之.石墨掺杂对B/KNO₃点火药的激光点火特性的影响[J].应用激光,1998(3):99-100,130.
- [12] 赖华锦,陈雄,周长省,相恒升.负压环境下铝镁贫氧推进剂激光点火及燃烧特性[J].含能材料,2017,25(10):817-821.
- [13] 项仕标,冯长根,王丽琼,等.激光二极管点火机理研究[J].红外与激光工程, 2003, 32(2): 141-143.
- [14] 劳允亮,盛涤伦.火工药剂学[M].北京:北京理工大学出版社,2011.