

文章编号:1006-9941(2023)11-1141-09

纳秒脉冲激光辐射黑火药的光声信号快速检测方法与分析

陈奕如^{1,2}, 沈瑞琪^{1,2}, 吴立志^{1,2}

(1. 南京理工大学化学与化工学院, 江苏 南京 210094; 2. 微纳含能器件工业和信息化部重点实验室, 江苏 南京 210094)

摘要: 为深入了解激光与黑火药的相互作用机理, 研究采用基于 Michelson 干涉的相位调制超快光声探测方法, 对纳秒脉冲激光作用于硝酸钾、硫磺、石墨以及黑火药表面激发的光声信号进行了检测, 分析讨论了光声信号中的物理和化学反应过程信息, 建立了光致黑火药反应的速率模型。结果表明: 在纳秒激光辐照下, 黑火药未发生显著的热化学反应, 但是存在其他形式的反应, 并且该反应增强了光声信号; 黑火药的光声信号强度与激光脉冲能量呈近似线性关系; 黑火药的反应速率与激光脉冲能量呈近似正相关, 在激光脉冲能量较强时呈下降趋势, 当激光脉冲能量为 10 mJ 左右反应速率达到最大值为 20 mmol·s⁻¹。

关键词: 黑火药; 激光点火; Michelson 干涉法; 光声检测; 反应速率

中图分类号: TN249; P164

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2022167

0 引言

含能材料的激光点火一直以来备受研究者的关注, 但激光点火机理的研究目前还不甚完备^[1-4]。在激光点火的机理分析中, 将激光视为热源, 基于热化学理论对反应过程进行分析的思路最为常见^[3, 5]。此思路下, 常用的辅助分析方法是基于热分析结果对激光辐照下含能材料的反应机制的探讨^[6-7]。但是, 热分析的升温速率对测试结果存在明显影响^[8-9], 差热分析法 (DTA) 和差示扫描量热法 (DSC) 等热分析方法的升温速率通常不超过 1 K·s⁻¹, 远远小于含能材料实际点火过程中的升温速率^[10]。许多现象也无法通过热化学理论解释, 例如, 依据热化学理论计算所得的激光点火阈值较实测值低 1 至 2 个数量级^[1]; 热化学理论表明吸光率高的含能材料更易被激光点燃, 但是实验表明, 部分含能材料的吸光率与激光感度缺乏明确的关系^[4], 因此, 采用不同于热分析的方法对含能材料与激光的

相互作用过程进行观测和分析十分必要。

1880 年, Bell^[11] 在研究中意外发现, 物质在受到强度经过调制的阳光照射时会有声音产生, 这种现象被称为“光声效应 (photoacoustic effect/optoacoustic effect)”, 光声效应产生的声信号被称作“光声信号 (photoacoustic signal/optoacoustic signal)”, 对其进行研究的学科则被称作“光声学 (photoacoustics/optoacoustics)”^[12]。光声信号的生成和传播特性与被辐照材料的特性息息相关, 因此, 通过分析材料的光声信号可以实现对材料物性的检测^[13]。基于光声效应的检测方法具有装置简单可靠^[14], 可测样品种类丰富^[15]等优点, 因此在化学物质的谱分析^[16-17]、含能材料的探测^[18-19]、含能材料的热化学反应动力学分析^[20-21]等领域均有应用。

传统的光声学通常只关注系统的稳态性质^[16-19], 南京理工大学沈瑞琪团队^[22]将光声信号的瞬态变化纳入考虑, 建立了含能物质的反应性光声谱理论 (reactivity photoacoustic spectroscopy, RPAS), 并将该理论应用于含能材料的快速化学反应过程探测^[23-24]、含能材料的激光点火过程分析^[7, 25-26], 以及推进剂的超快热损伤分析^[27]等研究中, 取得了初步的研究成果。但是, 沈瑞琪等^[6, 28]在研究中沿用了传统光声检测中常用的压电传感器与电容传感器, 商用电容传感器的带宽通常不超过 150 kHz, 不适合

收稿日期: 2022-06-23; 修回日期: 2022-08-17

网络出版日期: 2023-10-10

基金项目: 国家自然科学基金 (21275074)

作者简介: 陈奕如 (1989-), 男, 在读博士, 主要从事含能材料的光声信号检测技术研究。e-mail: xzczd@njut.edu.cn

通信联系人: 沈瑞琪 (1963-), 男, 教授, 主要从事含能材料的点火、燃烧和爆炸机理和应用等研究。e-mail: rqshen@njut.edu.cn

引用本文: 陈奕如, 沈瑞琪, 吴立志. 纳秒脉冲激光辐射黑火药的光声信号快速检测方法与分析[J]. 含能材料, 2023, 31(11):1141-1149.

CHEN Yi-ru, SHEN Rui-qi, WU Li-zhi. Fast Measurement and Analysis of Photoacoustic Signal of Black Powder Generated by Focused Nanosecond Laser Pulse [J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2023, 31(11):1141-1149.

检测快速变化的信号^[29]; 压电传感器的灵敏度大约在 $10 \text{ mV} \cdot \text{kPa}^{-1}$ 量级, 难以准确检测弱信号^[13, 29]; 传感器与被测介质的耦合也会导致被测信号的畸变^[30]。上述误差阻碍了含能材料光声信号的定量分析。具备高精度、高频响、无接触检测等特性的激光干涉测量法弥补了上述缺点, 近年来在声学研究中逐渐引起关注^[31]。Chen^[32]使用 Michelson 式干涉仪测量了纳秒激光脉冲点源与非反应性材料相互作用所得的瞬态信号, 发现线性声学理论足以定量描述脉冲激发的扰动, 并且推导出了扰动的解析解, 但是对于线性声学理论是否适用于描述反应性物质的光声信号, Chen 未做探究。

为此, 本研究将基于超快声信号非接触干涉测量方法, 以黑火药为被测物, 检测纳秒脉冲激光引发的反应性光声信号, 检验线性声学理论在反应性光声信号分析领域的适用性, 分析光致黑火药反应的机制。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂: 石墨粉、升华硫、硝酸钾(化学纯, 国药集团化学试剂有限公司)。

仪器: 1064 nm 脉冲激光器(定制, 哈工大); 1550 nm 连续激光器(N7711A 型, Keysight 公司, 美国); 光电探测器(DET08CFC/M 型, Thorlabs 公司, 美国); 激光能量计(PE25BF-C 型, Ophir Photonics 公司, 以色列); 示波器(MDO4054C 型, Tektronix 公司, 美国); 探头(定制, OZ Optics 公司, 加拿大); 2×2 光纤耦合器(定制, OZ Optics 公司, 加拿大); 相位调制器(LN65S/FC 型, Thorlabs 公司, 美国); 信号发生器(33512B 型, Keysight 公司, 美国)。

1.2 样品制备

样品为黑火药及其各组分单质 KNO_3 、S、C。黑火药各组分质量比为经典比例^[33] $m(\text{KNO}_3):m(\text{S}):m(\text{C})=75:10:15$ 。为提升样品黏结性并且降低潜在发火可能, 实验中使用石墨代替炭粉。为保证叙述的简洁性, 下文采用 KNO_3 、S、C 指代硝酸钾、硫磺、石墨样品。黑火药、 KNO_3 、S 和 C 均压制为厚度 0.5 mm, 直径 6.0 mm 的薄片。压药密度依次为 $\rho_{\text{black powder}}=1.7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\rho_{\text{KNO}_3}=1.8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\rho_{\text{S}}=1.4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\rho_{\text{C}}=1.5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

1.3 实验原理及装置

实验原理如图 1 所示。待测样品固定于由不锈钢制成的刚性平面。激光脉冲聚焦于样品表面, 激发光

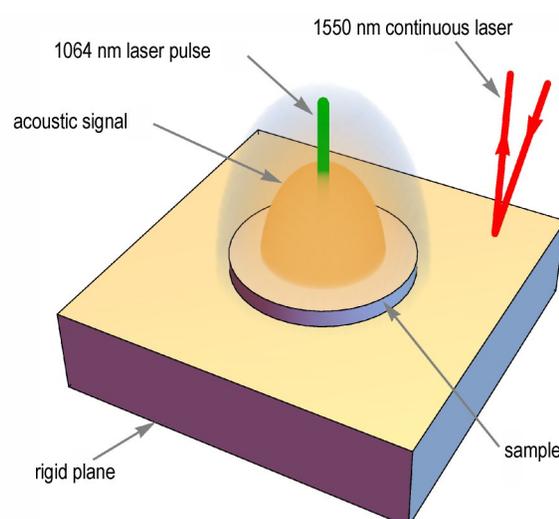


图 1 实验原理示意图

Fig.1 Scheme of the experimental principle

声信号。光声信号轴对称扩张, 并且在掠过干涉仪的检测光束时被记录(在图 1 中, 信号尚未扩张至检测位置)。信号激发点与检测点距离远大于样品厚度, 故样品厚度可以忽略。在忽略样品尺寸的前提下, 依据 Jenot 的研究^[34], 平面法向的干涉信号变化体现了大气压强变化, 故干涉信号可用于表征样品光声信号的强弱。

实验装置示意图如图 2 所示。Nd: YAG 脉冲激光(1064 nm, 10 ns)经分光镜分束, 聚焦样品表面, 其中聚焦面积为 0.33 mm^2 。作用到样品表面上的激光脉冲能量可通过在入射光路上的衰减片调节, 脉冲辐射持续时间和激光脉冲能量由光电探测器和激光能量计分别记录。脉冲激发的光声信号由干涉仪探头发出的光束和表面返回的光束经过干涉后进行检测, 检测点与激发点距离 6 mm, 检测激光为连续的 1550 nm 单频激光, 检测光斑直径 $10.5 \mu\text{m}$ 。

实验所用的干涉仪是基于 Dandridge^[35]的解调方案的光纤式 Michelson 干涉仪。仪器的配置参考 Jia^[36]和 Thurner^[37-38]的光纤式 Fabry-Pérot 干涉仪, 并且进行了改进。在系统中引入相位调制器简化了装置, 提高了系统稳定性。

光纤式 Michelson 干涉仪的原理与传统的 Michelson 干涉仪基本相同, 二者的主要区别在于, 光纤式干涉仪的光路几乎全部位于单模光纤内部, 因此光纤式干涉仪相较于传统干涉仪, 配置更为灵活, 更不容易受到环境干扰。

1550 nm 连续激光经由 2×2 光纤耦合器分束后, 50% 的激光被相位调制器调制, 在 FC/PC 端面处反

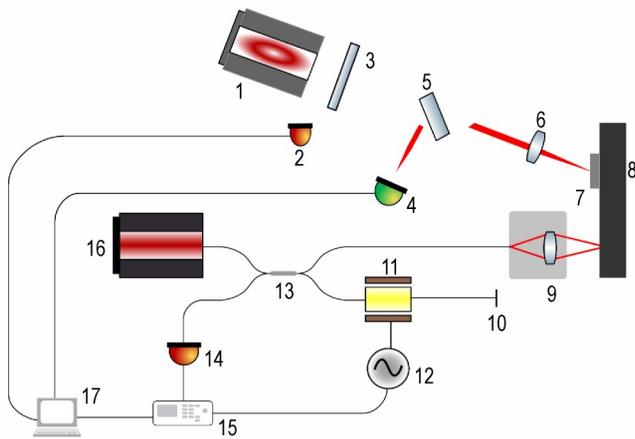


图2 实验装置图解

1—1064 nm 脉冲激光, 2—1号光电探测器, 3—衰减片, 4—激光能量计, 5—1:1分光镜, 6—聚焦透镜, 7—被测样品, 8—刚性平面, 9—探头, 10—FC/PC接头, 11—相位调制器, 12—信号发生器, 13—2×2 光纤耦合器, 14—2号光电探测器, 15—示波器, 16—1550 nm 连续激光, 17—计算机

Fig.2 Illustration of the experimental setup

1—1064 nm pulsed laser, 2—photoelectric detector No. 1, 3—attenuator, 4—laser energy meter, 5—1:1 beam splitter, 6—convex lens, 7—measured sample, 8—rigid plane, 9—sensor head, 10—FC/PC, 11—phase modulator, 12—signal generator, 13—2×2 fiber coupler, 14—photoelectric detector No. 2, 15—oscilloscope, 16—1550 nm continuous laser, 17—computer

射; 剩余 50% 的激光自探头处射入自由空间, 在刚性平面处反射, 经由探头返回光纤。实验所用的探头是经过了抗反射处理的特制聚焦镜。自探头射出的连续激光束直径极小, 故可近似认为连续激光束垂直于刚性平面。两束反射激光再度通过 2×2 光纤耦合器, 最终被 2 号光电探测器检出。被检激光的光强 I 满足

$$I = B + A \cos(D \sin(\omega t) + \varphi) \quad (1)$$

式中, A 和 B 为与连续激光初始光强和刚性平面反射率相关的常数, V ; φ 为未引入相位调制时两束反射光的相位差, rad; $D \sin(\omega t)$ 为相位调制器引入的相位差; t 为时刻, s; D 为调制深度, rad; ω 为角频率, rad·s⁻¹。

利用雅克比-安格勒恒等式, 式(1)可以展开为

$$I = B + A J_0(D) \cos(\varphi) - 2A \sin(\varphi) \sum_{k=1}^{\infty} J_{2k-1}(D) \sin((2k-1)\omega t) + 2A \cos(\varphi) \sum_{k=1}^{\infty} J_{2k}(D) \cos(2k\omega t) \quad (2)$$

式中, J 为第一类贝塞尔函数。

不同频率的光强分量, 使用锁相放大器即可一一

分离。将分离所得的系数 $-2A J_1(D) \sin(\varphi)$ 记作 $I_{2\omega}$, $2A J_2(D) \cos(\varphi)$ 记作 I_{ω} , 则 φ 值可由式(3)计算:

$$\varphi = \tan^{-1} \left(\frac{I_{2\omega}}{J_2(D)}, -\frac{I_{\omega}}{J_1(D)} \right) \quad (3)$$

Thurner^[38]的分析表明, 干涉仪的时间分辨率与 $2\pi/\omega$ 大致为同一量级。本实验所用的信号发生器最大调制频率为 20 MHz, 适用于亚微秒尺度信号的检出工作。

实验时的环境温度为 10 °C。

2 结果与讨论

2.1 基于线性声学理论的回归分析

本节将基于回归分析验证既有理论的适用性, 确定实验检得的干涉信号的物理意义。

图 3 是实验装置中光声信号激发区域的局部放大, 同时也是 Chen^[32]假设的系统初始状态示意图。Chen^[32]在研究纳秒激光脉冲点源与非反应性材料的相互作用时, 发现测得的干涉信号可以视作半径为 b 的轴对称初始扰动声波在空间中传播的结果。初始扰动的影响范围如图 3 中浅蓝色区域所示, 并且近似满足:

$$\begin{cases} \mathcal{P}|_{t=0} = \theta(b-r) \mathcal{P}_{\max} \\ \mathcal{V}_r|_{t=0} = \frac{r}{b} \theta(b-r) \mathcal{V}_{r,\max} \end{cases} \quad (4)$$

式中, $\mathcal{P} = \int_0^{\infty} p dz$ 为相对压强 p 在 z 方向的积分; $\mathcal{V}_r = \int_0^{\infty} v_r dz$ 为径向速度 v_r 在 z 方向上的积分; θ 为单位阶跃函数; \mathcal{P}_{\max} 和 $\mathcal{V}_{r,\max}$ 均为参数, 刻画了初始扰动的强度。 z 与 r 分别是柱坐标系的径向与轴向坐标, 具体含义如图 3 所示。

声扰动的传播服从线性声学理论^[32], 以式(4)为初始条件, 可以推导出声扰动的大小满足下述定量公式(5):

$$P = \int_0^{\infty} b J_0(r_0 s) (P_{\max} J_1(bs) \cos(c_0 t s) - c_0 \rho_0 \mathcal{V}_{r,\max} J_2(bs) \sin(c_0 t s)) ds \quad (5)$$

式中, c_0 为声速, m·s⁻¹; r_0 为聚焦点与检测点的距离, m, 如图 3 所示。

根据 Chen^[32]的分析, \mathcal{P} 正比于相位变化 $\Delta\varphi = \varphi - \varphi_0$, φ_0 为无扰动时的相位差, 对于 1550 nm 激光, 在环境

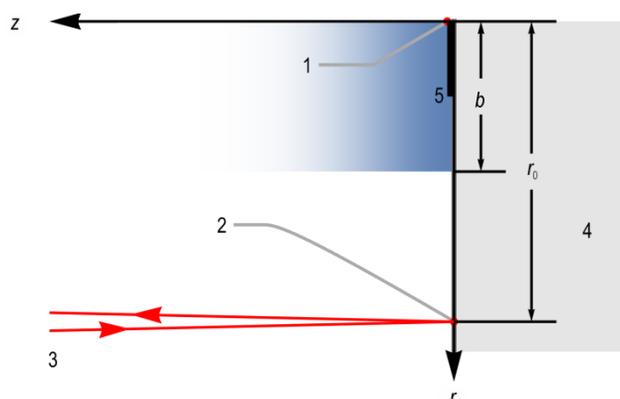


图3 模型初始状态示意图

1—聚焦点, 2—检测点, 3—检测光束, 4—刚性平面, 5—样品
Fig.3 Scheme of the model for the initial state
 1—source spot, 2—detection spot, 3—detection beam, 4—rigid plane, 5—sample

温度为 10 °C 时, \mathcal{P} 与 $\Delta\varphi$ 的关系为:

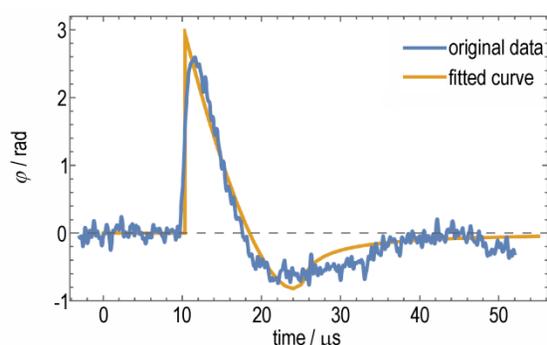
$$\mathcal{P} = 44.9638\Delta\varphi \quad (6)$$

式中, $\mathcal{P} = \int_0^{\infty} p dz$ 为相对压强 p 在 z 方向的积分, $\text{Pa}\cdot\text{m}$; $\Delta\varphi$ 为相位变化, rad。

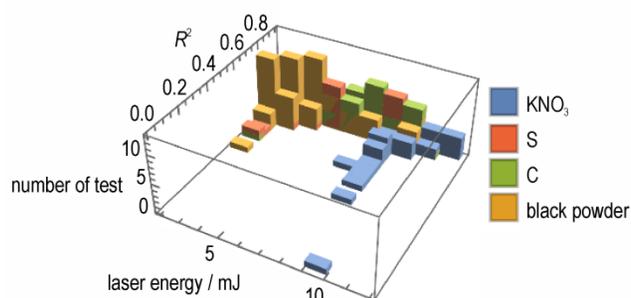
Chen 的模型是由非反应性材料的实验数据总结而来的,对于反应性材料,其适用性未知。为了验证 Chen 的模型是否适用于描述黑火药及其各组分单质的光声信号,基于式(5)对实验数据做了线性拟合,结果如图 4 所示,其中图 4a 是典型拟合结果,图 4b 是全体拟合结果的决定系数 R^2 三维直方图。由图 4a 及 4b 可知,式(5)与本研究的实验数据保持了较好的一致性,基于 Chen 的模型解释本研究的实验结果是可行的。干涉仪检出的信号定量地描述了相对压强在垂直方向上的积分。为保证叙述的简洁性,下文仍将使用“光声信号”一词指代该信号。

由图 4 还可看出, R^2 随激光脉冲能量的减小有下降趋势,因为对于较小的激光脉冲能量,干涉信号的信噪比也较低。激光脉冲能量与干涉信号强度关系的定量分析详见 2.2 节。

综上所述,研究测得的光声信号可以使用式(5)定量分析。值得指出的是,式(5)的推导过程基于线性声学理论,因此不涉及温度场的变化;尽管 c_0 等参数的计算涉及温度,在本节的回归分析中,与温度相关的参数均基于实验时的环境温度计算,这意味着本研究的实验结果与激光辐照引发的温度变化缺乏明确关联,难以参考黑火药的热反应机理^[39-42]进行解释,但是,仅凭本节的分析无法确定黑火药在激光辐照下是



a. typical fitting result



b. 3D histogram for coefficient of determination R^2 under various laser energies

图4 基于线性声学理论的拟合结果分析

Fig.4 Fitting analysis based on the linear acoustic theory

否存在其他形式的反应。

2.2 光声信号特征分析

为了确定黑火药光声信号是否因化学反应发生了增强,本研究对光声信号的特征作定量分析。黑火药及其各组分单质在 10 mJ 激光脉冲能量下的典型光声信号如图 5 所示。由图 5 可见,光声信号在数十微秒的时间内迅速出现又消失,信号特征较为简单。各组实验中干涉仪探测到的相位变化 φ 随时间的变化规律高度相似,但是不同样品的信号强度、起始时间及持续时间并不相同,其中 KNO_3 的信号强度显著低于其他样品。所有信号均在脉冲激光发出后 18 μs 左右由正转负,该时长与实验室环境温度下声波由信号激发点传播至检测点的耗时大致相同。此现象与 Chen^[32] 的模型相符,因为根据 Chen 的模型,初始扰动的传播速度恒为声速,而干涉信号的起始位置和零点分别是由初始扰动的边界和中心演化而来的。被测样品物性的改变会导致初始扰动边界位置的改变,但是不会影响扰动中心位置与检测点的距离,因此干涉信号的零点出现时刻不会有明显变动。

为进一步定量分析所得信号,引入相位变化对时间的积分 Φ 作为分析对象。 Φ 的具体定义如式(7)

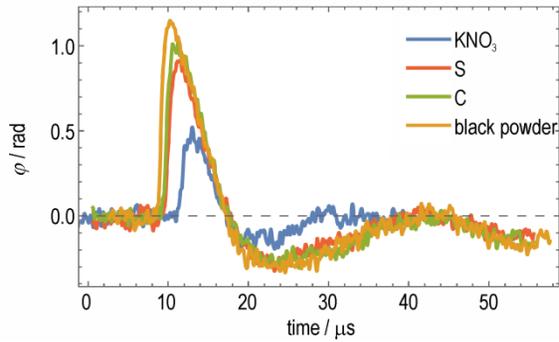


图5 10 mJ激光脉冲能量下各样品的典型信号
Fig.5 Typical signals under the irradiation of laser pulse with 10 mJ energy

所示:

$$\Phi = \int_0^{t_0} \Delta\varphi dt \quad (7)$$

式中, t_0 为信号由正转负的时刻, s 。 $\Delta\varphi$ 正比于 $\mathcal{P}^{[32]}$, 因此 Φ 与声信号正压区域的冲量在 r 方向上的分量成正比, 可以用作衡量光声信号强度的指标。以 Φ 为纵坐标, 激光脉冲能量为横坐标作图。拟合结果如图 6 所示。

由图 6 可见, Φ 与激光脉冲能量近似呈线性关系。 KNO_3 , S , C 和黑火药的线性拟合结果依次是

$$\begin{cases} \Phi_{KNO_3} = -4.9 + 0.72E \\ \Phi_S = 0.029 + 0.45E \\ \Phi_C = 0.18 + 0.46E \\ \Phi_{black\ powder} = 0.39 + 0.48E \end{cases} \quad (8)$$

式中, Φ 代表相位变化对时间的积分, $rad \cdot \mu s$; E 代表激光脉冲能量, mJ 。由公式 (8) 可知, 黑火药、 S 、 C 的光声信号强度较为接近, 但是仍有不可忽视的区别。

如果在激光辐照下, 黑火药各组分间不存在相互作用, 则黑火药的光声信号理应表现为各组分单质光声信号的加权平均:

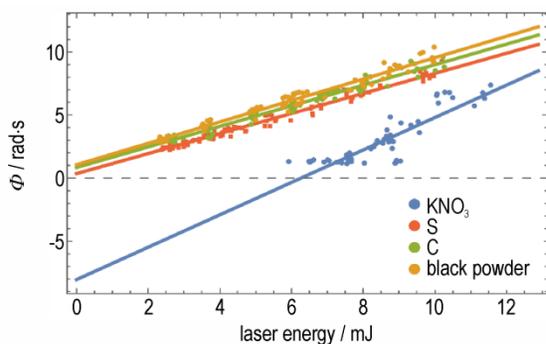


图6 Φ 与激光脉冲能量的关系(直线为线性回归结果)
Fig.6 Relationship between Φ and laser pulse energy(the lines are obtained based on linear regression)

$$\Phi_{mean} = \rho_{KNO_3} \Phi_{KNO_3} + \rho_S \Phi_S + \rho_C \Phi_C \quad (9)$$

式中, ρ_{KNO_3} , ρ_S , ρ_C 的具体取值未知, 但是均为非负数, 并且 $\rho_{KNO_3} + \rho_S + \rho_C = 1$ 。满足上述限制的加权平均数不会大于原始数据, 因此由公式 (9) 计算所得的 Φ_{mean} 的斜率与截距不可能大于各组分单质, 但是实验测得的 $\Phi_{black\ powder}$ 的斜率与截距均大于各组分单质。这表明黑火药各组分之间的化学反应对声信号存在贡献。值得强调的是, 黑火药光声信号的增强无法用样品反射率的变化解释, 因为根据 Schatz^[43] 的研究, 透明及非透明粉末的混合物反射率介于其单质组分反射率之间, 或远低于各单质组分反射率。

2.3 声波能量估算及分析

实验测得的 $\Delta\varphi$ 与基于式 (6) 简单换算所得的 \mathcal{P} 的物理意义不够直观。研究基于实验数据估算声波蕴含的能量, 以更清晰地呈现实验结果, 降低实验结果的解读难度。

根据 Chen^[32] 的测量, 相对压强 p 在 z 方向的分布近似服从半正态分布

$$p = \frac{\sqrt{2} e^{-\frac{z^2}{2\sigma^2}}}{\sigma \sqrt{\pi}} \mathcal{P} \quad (10)$$

当 $\mathcal{P} = 25.7 \text{ Pa} \cdot m$, $r_0 = 6 \text{ mm}$ 时, $\sigma = 6.82 \times 10^{-4} \text{ m}$ 。假设 σ 的取值是可以推广至任意实验的常数, 即可估算出声波能量。

根据线性声学理论^[44], 在静止大气中, v_r 满足式 (11):

$$\rho_0 \frac{\partial v_r}{\partial t} = -\frac{\partial p}{\partial r} \quad (11)$$

式中, ρ_0 是静止大气的密度, 量纲为长度⁻³·质量。

当 r_0 不太小时, r_0 处的 p 可以使用出射边界条件^[45]式 (12) 进行估算:

$$\frac{\partial p}{\partial r} + \frac{1}{c_0} \frac{\partial p}{\partial t} + \frac{1}{2r_0} p \Big|_{r=r_0} = 0 \quad (12)$$

约去式 (11) 以及 (12) 中的 $\frac{\partial p}{\partial r}$, 再对 t 积分, 即可计算出 r_0 处的 v_r 为:

$$v_r \Big|_{r=r_0} = \frac{1}{\rho_0} \left(\frac{p}{c_0} + \frac{1}{2r_0} \int_0^\infty p dt \right) \Big|_{r=r_0} \quad (13)$$

基于能流的声波能量式 (14)^[44]:

$$E_{wave} = 2\pi r_0 \int_0^\infty \int_0^\infty p v_r dt dz \quad (14)$$

将式 (10) (13) 代入式 (14), 便可得到基于 r_0 处能

流的能量估算式(15):

$$E_{\text{wave}} = \frac{2\sqrt{\pi}r_0}{\sigma} \int_0^{\infty} \frac{\mathcal{P}}{\rho_0} \left(\frac{\mathcal{P}}{c_0} + \frac{1}{2r_0} \int_0^{\infty} \mathcal{P} dt \right) dt \Bigg|_{r=r_0} \quad (15)$$

联立式(6)与式(15),即可由 $\Delta\varphi$ 计算出 E_{wave} 。

受 Arrhenius 方程 $k = Ae^{\frac{-E_a}{RT_0 + \Delta T}}$ 启发,以计算所得的 E_{wave} 为纵坐标,相应的 E 为横坐标,使用式(16)作非线性拟合,结果如图7所示。

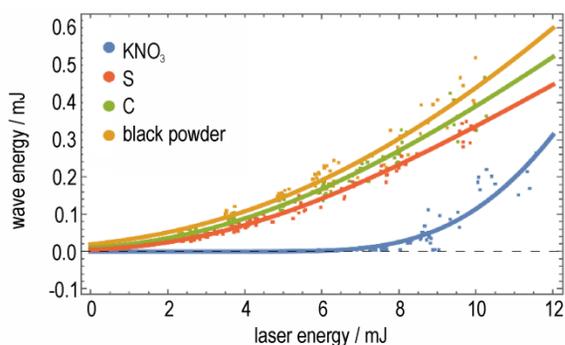


图7 声波能量与激光脉冲能量的关系,曲线为非线性回归结果
Fig.7 Relationship between wave energy and laser energy, the curves are obtained based on nonlinear regression

$$E_{\text{wave}} = Ae^{\frac{-E_a}{E_0 + E}} \quad (16)$$

由图7可见,基于式(16)获得的拟合曲线与声波能量计算结果保持了较好的一致性。基于公式(16)的 KNO_3 ,S,C和黑火药的非线性拟合结果如式(17):

$$\begin{cases} E_{\text{wave, KNO}_3} = 48.8 e^{-\frac{60.6}{3.24 \times 10^{-4} + E}} \\ E_{\text{wave, S}} = 4.25 e^{-\frac{39.9}{5.74 + E}} \\ E_{\text{wave, C}} = 6.77 e^{-\frac{50.1}{7.56 + E}} \\ E_{\text{wave, black powder}} = 17.6 e^{-\frac{80.1}{11.7 + E}} \end{cases} \quad (17)$$

式中, E_{wave} 为声波能量,mJ; E 为激光脉冲能量,mJ。

对公式(8)的分析依旧适用于公式(17):激光脉冲在黑火药表面激发的声波中蕴含的能量无法表达为各单质组分的加权平均,而是强于各单质组分,并且这无法用样品反射率的变化进行解释^[43],这表明黑火药各组分之间的化学反应对声信号存在贡献。

式(16)具备与 Arrhenius 方程相同的数学形式,因此其物理意义可以类比 Arrhenius 公式进行解释:在脉冲激光引发的光化学反应中,激光脉冲能量 E 具备与热化学反应中的温度变化 ΔT 相似的地位。

2.4 激光脉冲作用下的黑火药反应速率估算

基于公式(17),在引入适当假设的前提下,可以估算出黑火药在激光脉冲作用下的反应速率。引入以

下假设:

(a) 黑火药的化学反应发生并且仅发生在激光脉冲辐照药面的 $\tau_{\text{pulse}} = 10 \text{ ns}$ 时间内。

(b) 黑火药化学反应的能量完全转化成了大气中声波的能量。

(c) 黑火药在激光辐照下发生的化学反应可由以下反应式^[33]描述。



$$\Delta_r H_m^\theta = -1193.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(d) $E_{\text{wave, black powder}}$ 满足 $E_{\text{wave, black powder}} = E_{\text{reaction}} + E_{\text{components}}$, 式中 E_{reaction} 是黑火药化学反应产生的能量, $E_{\text{components}}$ 是黑火药样品中未参与反应的各单质组分对声波能量的贡献。

(e) $E_{\text{components}}$ 满足 $E_{\text{component}} = p_{\text{KNO}_3} E_{\text{wave, KNO}_3} + p_{\text{S}} E_{\text{wave, S}} + p_{\text{C}} E_{\text{wave, C}}$, 式中 p_{KNO_3} , p_{S} , p_{C} 依次是 KNO_3 , S, C 在黑火药中的体积分数。

(f) KNO_3 , S, C 在黑火药样品中的压药密度与各单质样品压药密度相同。

由假设(a)(b)(c)可推出光致黑火药分解的平均反应速率为:

$$v_{\text{reaction}} = \frac{E_{\text{reaction}}}{\Delta_r H_m^\theta \tau_{\text{pulse}}} \quad (18)$$

其中, E_{reaction} 可由假设(d)(e)以及式(17)求得。由1.2节所述的压药密度以及假设(f),可得各组分体积分数依次为 $p_{\text{KNO}_3} = 0.71$, $p_{\text{S}} = 0.12$, $p_{\text{C}} = 0.17$ 。计算所得的平均反应速率 v_{reaction} 与激光脉冲能量 E 的关系曲线如图8所示。由图8可知, v_{reaction} 与 E 大致呈正相关,但是当 E 较大时, v_{reaction} 出现了轻微的下降,这一现象可以解释为 E_{reaction} 与 $E_{\text{components}}$ 所代表的反应发生了竞争。 v_{reaction} 的最大值约为 $20 \text{ mmol} \cdot \text{s}^{-1}$, 与之对应的 E 约为 10 mJ 。

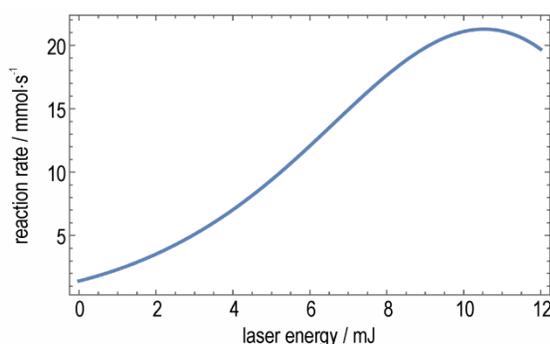


图8 黑火药反应速率与激光脉冲能量的关系
Fig.8 Relationship between reaction rate of black powder and laser pulse energy

3 结论

为了加深对含能材料与激光的相互作用过程的认识,研究采用干涉测量方法,对黑火药在纳秒脉冲激光辐照下产生的光声信号进行了检测与分析,得到以下结论:

(1)纳秒级脉冲激光激发的黑火药及其单质组分的光声信号可以使用线性声学理论描述。

(2)黑火药在纳秒级脉冲激光辐照下的反应机理与其热分解机理没有明确关联。

(3)光声信号强度与激光脉冲能量近似呈线性关系。

(4)黑火药信号并非单质组分信号的加权平均,其中存在各组分之间化学反应的贡献。

(5)光致黑火药反应中的激光脉冲能量与黑火药热分解反应中的温度变化地位类似;基于测得的光声信号,可以估算黑火药反应速率,计算所得的反应速率与激光脉冲能量近似正相关,当激光脉冲能量较高时,黑火药的化学反应与各单质组分的反应出现了竞争。当激光能量为10 mJ左右时,反应速率达最大值,约为 $20 \text{ mmol} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] ALUKER E D, KRECHETOV A G, MITROFANOV A Y, et al. Understanding limits of the thermal mechanism of laser initiation of energetic materials[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(46): 24482-24486.
- [2] ALUKER E D, KRECHETOV A G, MITROFANOV A Y, et al. Topography of photochemical initiation in molecular materials[J]. *Molecules*, 2013, 18(11): 14148-14160.
- [3] JOAS M, KLAPÖTKE T M. Laser initiation of tris(carbohydrazide) metal (ii) perchlorates and bis(carbohydrazide) diperchlorato-copper (ii) [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2015, 40(2): 246-252.
- [4] WANG Y, XU S, LI H, et al. Laser ignition of energetic complexes: impact of metal ion on laser initiation ability[J]. *New Journal of Chemistry*, 2021, 45(28): 12705-12710.
- [5] BRISH A A, GALEEV I A, ZAITSEV B N, et al. Mechanism of initiation of condensed explosives by laser radiation[J]. *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 1969, 5(4): 326-328.
- [6] 王惠娥, 沈瑞琪, 叶迎华, 等. 石墨/硝酸钾配比对其反应性光声特性的影响[J]. *激光技术*, 2013, 37(2): 274-276.
WANG Hui-e, SHEN Rui-qi, YE Ying-hua, et al. Effect of reagent ratio of graphite to potassium nitrate on reactive photoacoustic characteristics[J]. *Laser technology*, 2013, 37(2): 274-276.
- [7] 叶迎华, 沈瑞琪, 戴实之. 酚醛树脂对B/KNO₃点火药的激光点火特性的影响. *中国激光*, 1999, A26(11): 1007-1010.
YE Ying-hua, SHEN Rui-qi, DAI Shi-zhi. Effect of phenolic resin on laser ignition of B/KNO₃. *Chinese Journal of Lasers*, 1999, A26(11): 1007-1010.
- [8] PIAZZON N, ROSENTHAL M, BONDAR A, et al. Characterization of explosives traces by the Nanocalorimetry[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2010, 71(2): 114-118.
- [9] PIEKIEL N W, CAVICCHI R E, ZACHARIAH M R. Rapid-heating of energetic materials using a micro-differential scanning calorimeter [J]. *Thermochimica Acta*, 2011, 521(1): 125-129.
- [10] ZARKO V E, KNYAZEVA A G. Determination of kinetic parameters of exothermic condensed phase reaction using the energetic material ignition delay data [J]. *Combustion and Flame*, 2020, 221: 453-461.
- [11] BELL A G. On the production and reproduction of sound by light [J]. *American Journal of Science*, 1880, s3-20(118): 305-324.
- [12] MANOHAR S, RAZANSKY D. Photoacoustics: A historical review [J]. *Advances in Optics and Photonics*, 2016, 8(4): 586-617.
- [13] TAM A C. Applications of photoacoustic sensing techniques [J]. *Reviews of Modern Physics*, 1986, 58(2): 381-431.
- [14] SIGRIST M W. Trace gas monitoring by laser photoacoustic spectroscopy and related techniques (plenary) [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2003, 74(1): 486-490.
- [15] BIALKOWSKI S E, ASTRATH N G C, PROSKURNIN M A. Photothermal spectroscopy methods [M]. 2nd edition. Hoboken, NJ: Wiley, 2019: 35-36.
- [16] SPAGNOLO V, KOSTEREV A A, DONG L, et al. NO trace gas sensor based on quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy and external cavity quantum cascade laser [J]. *Applied Physics B*, 2010, 100(1): 125-130.
- [17] MÉNDEZ-GONZÁLEZ M M, CRUZ-OREA A, MENDEZ-GONZALEZ G, et al. Thermal characterization of calcium phosphates for biomedical use [J]. *International Journal of Thermophysics*, 2010, 31(2): 374-377.
- [18] PRASAD R L, PRASAD R, BHAR G C, et al. Photoacoustic spectra and modes of vibration of TNT and RDX at CO₂ laser wavelengths [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2002, 58(14): 3093-3102.
- [19] SAUSA R C, CABALO J B. The detection of energetic materials by laser photoacoustic overtone spectroscopy [J]. *Applied Spectroscopy*. 2012, 66(9): 993-998.
- [20] 叶迎华, 沈瑞琪, 胡艳. B/KNO₃点火药激光点火过程中二次燃烧现象的实验和光声模拟 [J]. *火炸药学报*, 2008, 31(6): 60-64.
YE Ying-hua, SHEN Rui-qi, HU Yan. Experiment and photoacoustic simulation of secondary combustion phenomenon of B/KNO₃ mixture ignited by laser [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 31(6): 60-64.
- [21] 叶迎华, 沈瑞琪, 戴实之. 凝聚态化学反应的声诊断-反应性光声光谱技术 [J]. *火工品*, 1996, 4: 34-37.
YE Ying-hua, SHEN Rui-qi, DAI Shi-zhi. Acoustic diagnosis of chemical reaction of condensed phase - reactivity photoacous-

- tic spectrum technology[J]. *Initiators and Pyrotechnics*, 1996, 4: 34-37.
- [22] 沈瑞琪, 孙同举, 戴实之. 固体化学反应的光声模型[J]. 中国激光, 1994, A21(10): 821-826.
SHEN Rui-qi, SUN Tong-ju, DAI Shi-zhi. Photoacoustic model of solid chemical reaction[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 1994, A21(10): 821-826.
- [23] 沈瑞琪, 戴实之, 叶迎华. Nd³⁺:YAG 脉冲激光器引爆斯蒂芬酸铅的化学反应过程[J]. 应用激光, 1995, 15(2): 54-55.
SHEN Rui-qi, DAI Shi-zhi, YE Ying-hua. Chemical reaction process of initiated lead styphnate by Nd³⁺:YAG pulsed laser[J]. *Applied Laser*, 1995, 15(2): 54-55.
- [24] 沈瑞琪, 叶迎华, 戴实之. 光声检测叠氮化铅分解的化学反应过程[J]. 应用激光, 1993, 13(6): 264-266.
SHEN Rui-qi, YE Ying-hua, DAI Shi-zhi. Photoacoustic detection for chemical reaction process of lead azide decomposition[J]. *Applied Laser*, 1997, 13(6): 264-266.
- [25] 沈瑞琪, 叶迎华, 戴实之. 激光对固体推进剂点火形成的二次燃烧现象[J]. 应用激光, 1995, 15(5): 207-208.
SHEN Rui-qi, YE Ying-hua, DAI Shi-zhi. Secondary combustion phenomenon solid propellant ignited by laser[J]. *Applied Laser*, 1995, 15(5): 207-208.
- [26] 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, 18(3): 99-100.
YE Ying-hua, SHEN Rui-qi, DAI Shi-zhi. Laser ignition characteristics influenced by graphite doping into B/KNO₃[J]. *Applied Laser*, 1998, 18(3): 99-100.
- [27] 沈瑞琪, 戴实之, 叶迎华. 激光对均质固体推进剂热损伤的光声频谱特征[J]. 火工品, 1995, 2: 5-7.
SHEN Rui-qi, DAI Shi-zhi, YE Ying-hua. Frequency spectrum characteristic of photoacoustic wave of thermal damage of homogeneous solid propellant[J]. *Initiators and Pyrotechnics*, 1995, 2: 5-7.
- [28] 王惠娥, 沈瑞琪, 叶迎华, 等. 基于光声技术研究硝酸钾/石墨的反应性光声谱[J]. 激光杂志, 2012, 33(6): 16-17.
WANG Hui-e, SHEN Rui-qi, YE Ying-hua, et al. Study on the reactivity photoacoustic spectrum of potassium nitrate/graphite powder based on the photoacoustic detection technology[J]. *Laser technology*, 2012, 33(6): 16-17.
- [29] YULDASHEV P, KARZOVA M, KHOKHLOVA V, et al. Mach-Zehnder interferometry method for acoustic shock wave measurements in air and broadband calibration of microphones[J]. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 2015, 137(6): 3314-3324.
- [30] RAPHAËL V, DONATIENNE L, OLIVIER D, et al. Multicomponent reduced scale seismic modelling: upgrade of the MUSC laboratory with application to polarization observations[J]. *Geophysical Journal International*, 2015, 202(3): 1993-2024.
- [31] DEWHURST R J, SHAN Q. Optical remote measurement of ultrasound[J]. *Measurement Science and Technology*, 1999, 10(11): R139.
- [32] CHEN Y, SHEN R, WU L. Acoustic wave generated by focused nanosecond laser pulse at air-solid interface: Experiment and modeling[J]. *AIP Advances, American Institute of Physics*, 2021, 11(12): 125108.
- [33] RUSSELL M S. The chemistry of fireworks[M]. RSC Pub, 2009: xvi-41.
- [34] JENOT F, OUAFTOUH M, DUQUENNOY M, et al. Interferometric detection of acoustic waves at air-solid interface applications to non-destructive testing[J]. *Journal of Applied Physics*, 2005, 97(9): 094905.
- [35] DANDRIDGE A, TVETEN A, GIALLORENZI T. Homodyne demodulation scheme for fiber optic sensors using phase generated carrier[J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 1982, 18(10): 1647-1653.
- [36] JIA P G, WANG D H. Self-calibrated non-contact fibre-optic Fabry-Perot interferometric vibration displacement sensor system using laser emission frequency modulated phase generated carrier demodulation scheme[J]. *Measurement Science and Technology*, 2012, 23(11): 115201.
- [37] THURNER K, BRAUN P-F, KARRAI K. Fabry-Pérot interferometry for long range displacement sensing[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2013, 84(9): 095005.
- [38] THURNER K, QUACQUARELLI F P, BRAUN P-F, et al. Fiber-based distance sensing interferometry[J]. *Applied Optics*, 2015, 54(10): 3051-3063.
- [39] 崔庆忠, 焦清介, 任慧. 无木炭型黑火药研究[J]. 含能材料, 2005, 13(6): 389-392.
CUI Qing-zhong, JIAO Qing-jie, REN Hui. Study on charcoal-free black powder[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(6): 389-392.
- [40] 任慧, 崔庆忠, 焦清介. 黑火药的热分解过程与反应动力学参数研究[J]. 含能材料, 2011, 15(1): 29-32.
REN Hui, CUI Qing-zhong, JIAO Qing-jie. Thermal decomposition and kinetic parameters of black powder reaction[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(1): 29-32.
- [41] 俞进阳, 陈利平, 姜夕博, 等. 无硫黑火药的热分解动力学研究[J]. 含能材料, 2011, 19(6): 646-649.
YU Jin-yang, CHEN Li-ping, JIANG Xi-bo, et al. Thermal kinetics of sulphur-free black powder[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(6): 646-649.
- [42] 王惠娥, 沈瑞琪, 叶迎华, 等. 石墨/硝酸钾的热行为及分解反应动力学研究[J]. 含能材料, 2012, 20(6): 731-734.
WANG Hui-e, SHEN Rui-qi, YE Ying-hua, et al. Thermal behaviour and decomposition reaction kinetics of graphite/potassium nitrate[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(6): 731-734.
- [43] SCHATZ E A. Reflectance of compacted powder mixtures[J]. *Journal of the Optical Society of America*, 1967, 57(7): 941.
- [44] RIENSTRA S W, HIRSCHBERG A. An introduction to acoustics[M]. Eindhoven University of Technology, 2004: 25-29.
- [45] ENGQUIST B, MAJDA A. Absorbing boundary conditions for numerical simulation of waves[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 1977, 74(5): 1765-1766.

Fast Measurement and Analysis of Photoacoustic Signal of Black Powder Generated by Focused Nanosecond Laser Pulse

CHEN Yi-ru^{1,2}, SHEN Rui-qi^{1,2}, WU Li-zhi^{1,2}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. Micro-Nano Energetic Devices Key Laboratory, Ministry of Industry and Information Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: Photoacoustic signals were induced on slices of black powder and its components, which was radiated by 1064 nm laser pulses with 10 ns duration. The laser pulse energies were adjusted by regulating the number of fused silica plates on the laser path as attenuators. An optical fiber-based Michelson interferometer was utilized to detect the generated acoustic signals. Acoustic wave energy was estimated. A primary model was proposed to estimate the reaction rate of black powder. Detected phase changes were similar to each other, but the dimensions varied with laser pulse energy. Thermal reaction of black powder was not significant under laser radiation, but other reaction mechanism existed and enhanced the photoacoustic signal. Relationship between laser pulse energy and integration of absolute value of phase change is approximately linear. Reaction rate of black powder is positively related to laser energy, except for high-energy pulse. The maximum of reaction rate was about $20 \text{ mmol}\cdot\text{s}^{-1}$, which was achieved when laser energy is around 10 mJ.

Key words: black powder; laser ignition; michelson interferometry; photoacoustic detection; reaction rate

CLC number: TN249;P164

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2022167

Grant support: National Natural Science Foundation of China (No. 21275074)

(责编:王馨逸)