

DOI: 10.19527/j.cnki.2096-1642.0793



# ADN基液体推进剂激光诱导等离子体的光谱研究

王方仪<sup>1,2</sup>, 张少华<sup>1</sup>, 余西龙<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院力学研究所高温气体动力学国家重点实验室, 北京 100190;

2. 中国科学院大学工程科学学院, 北京 100049)

## Spectroscopic Study of Plasma Generated by Laser-Induced Breakdown of ADN-Based Propellant

WANG Fang-yi<sup>1,2</sup>, ZHANG Shao-hua<sup>1</sup>, YU Xi-long<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory of High Temperature Gas Dynamics, Institute of Mechanics, CAS, Beijing 100190, China;

2. School of Engineering Science, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**摘要:** ADN(二硝酰胺)基单组元液体推进剂是一种新兴的、可替代肼的绿色推进剂,发展非接触式手段、实时分析元素含量对于研究 ADN 基推力器的燃烧诊断十分重要. 通过建立绝对辐射光谱和高分辨率光谱测量系统,优化了实验参数,研究了由 ADN-甲醇-水组成推进剂的激光诱导击穿光谱,分析了光谱中元素 H, N, O 的时间演化特性,基于 Boltzmann 斜线法和 Stark 效应法分别得到了激光诱导产生等离子体的电子温度和电子密度的时间演化曲线,推进剂的初始电子温度为 68 000 K,电子密度为  $1.6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ,利用 e 指数拟合得到相应的弛豫时间分别为 270 ns 和 90 ns,该实验条件下未发现 ADN 基推进剂成功点火现象.

**关键词:** 激光诱导击穿; ADN 基推进剂; 等离子体; 光谱; 时间演化

中图分类号: O433.4

文献标识码: A

**Abstract:** ADN (ammonium dinitramide)-based liquid propellant is an emerging environmental friendly mixture with reduced toxicity, which can be considered as a substitute for hydrazine. In order to diagnose the combustion process of ADN-based liquid propellant, it's necessary to develop nonintrusive means to analyze elemental content in real time. Measuring system of absolute radiation spectrum with high-resolution was established, which could be used to obtain laser-induced breakdown spectra (LIBS) of ADN-methanol-water propellant after optimizing experimental parameters. Thus, time evolution characteristics of elements H, N, O in the propellant could be analyzed. Time evolution curves of electron temperature and density of laser-induced plasma were obtained by the methods of Boltzmann slope and Stark effects, respectively. The initial electron temperature and electron density of propellant are 68 000 K,  $1.6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , respectively. Besides, the curve indicates relaxation time through exponential decay function fitting: 270 ns of electron temperature and 90 ns of electron density. Finally, the ignition of ADN-based propellant had not be observed under this experimental condition.

**Key words:** LIBS; ADN-based propellant; plasma; spectra; time evolution

## 引言

激光诱导击穿光谱 (laser-induced breakdown spectra, LIBS) 技术是一种基于光谱的微量元素分析技术,该技术是将高功率的激光作用在物质表面

或内部,在极短的时间内使物质在焦点附近局部烧蚀,产生瞬态等离子体,随后对基于元素的发射谱线的等离子体辐射光进行分析,得到样品中元素的种类与含量等信息. 由于 LIBS 技术拥有无须预处理

收稿日期: 2019-07-19; 修回日期: 2019-09-04

基金项目: 国家自然科学基金(11672359, 11872368, 11927803); 北京控制过程研究所先进空间推进技术实验室开放基金(LabASP-2018-121)

第一作者简介: 王方仪(1996-) 女,硕士,主要研究方向为光学诊断技术. E-mail: wangfangyi@imech.ac.cn

通信作者简介: 张少华(1982-) 女,博士,副研究员,主要研究方向为流场光学诊断. E-mail: shzh@imech.ac.cn

引用格式: 王方仪,张少华,余西龙. ADN 基液体推进剂激光诱导等离子体的光谱研究[J]. 气体物理, 2020, 5(2): 38-46.

Citation: Wang F Y, Zhang S H, Yu X L. Spectroscopic study of plasma generated by laser-induced breakdown of ADN-based propellant[J]. Physics of Gases, 2020, 5(2): 38-46.

理样品,可同时、快速测量多种元素,高时间、空间分辨率等独特的优势,在环境监测(大气污染<sup>[1-2]</sup>、水污染<sup>[3-4]</sup>等)、冶金<sup>[5-6]</sup>、燃烧诊断<sup>[7-8]</sup>等领域内得到了广泛应用。

相较于固体、气体的分析测量,液体样品由于其溅射现象、自吸收效应、表面波动等因素<sup>[9]</sup>,探测信号较弱、等离子体寿命较短,从而使得定量分析难度大幅提高.如何有效地解决上述问题也是近年来国内外学者的研究热点<sup>[10]</sup>.

二硝酰胺铵(ammonium dinitramide, ADN, 化学分子式  $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$ ) 作为一种发展潜力巨大的固体含能材料,从 20 世纪 70 年代首次合成后便引起了各国学者的广泛关注,建立了以其为固体推进剂的相关燃烧理论<sup>[11-14]</sup>. 相比而言从 21 世纪初开始发展的 ADN 基液体推进剂领域内的众多研究尚处于起步阶段<sup>[15-16]</sup>. ADN 具有良好的水溶性<sup>[17]</sup>,瑞典空间研究中心和瑞典国防研究院将 ADN、甲醇溶于水<sup>[18]</sup>配置而成的推进剂,被认为是可用于替代肼的一种单组元液体推进剂<sup>[19-20]</sup>. 目前 ADN 基空间发动机已经具有一定的空间在轨飞行经历,但由于这类液体推进剂本身是既包含氧化剂又包含燃料的混合物,拥有复杂的燃烧过程,目前仍缺乏有关其燃烧过程的基础研究及理论模型等。

混合物在燃烧过程中,其燃料和氧化剂质量的化学计量比,即当量比是非常重要的参数.对燃烧特性以及燃烧产物均有很大影响. LIBS 技术对样品要求很低,无须预处理,同时可以在复杂恶劣环境下进行原位实时探测,还可以获得火焰结构<sup>[21]</sup>等信息,对于燃烧过程的诊断具有无可比拟的优势<sup>[22-23]</sup>;同时考虑到微推力器有限的轴向尺寸,LIBS 的高空间分辨率可以满足实际需求.绿色无毒液体推进剂是先进空间化学推进技术的热门发展方向,发展多种诊断系统进行观测具有重要意义。

本文利用基于静止液面的 LIBS 实验装置,系统地推进剂烧蚀过程中元素的时间演化特性进行了研究,具有一定的独创性.同时分析了激光能量对采集信号的影响,对能量、延时等参数进行了优化,离子、原子谱线寿命等信息也可从时间演化光谱图中得到,同时计算了激光诱导产生的等离子体温度、密度等特性,讨论了 ADN 基推进剂激光等离子体点火的特性.实验结果可为将来 LIBS 技术应用于在线监测液体推进剂的组分变化过程提供有价值的技术参数,为研究人员进一步理解其分

解过程提供参考.

## 1 实验系统介绍

### 1.1 样品与设备

实验中用到的主要设备包括 Nd: YAG 脉冲激光器(Quanta-Ray PRO-250, Spectra-Physics)、DG645 数字延时/脉冲信号发生器、光谱仪(HRS-500, Princeton Instruments)、紫外增强型 ICCD(PI-MAX4, Princeton Instruments)、高速相机(FASTCAM SA-Z type200 K)、DS6064 数字存储示波器、卤钨灯(Oriel7-1909)、稳流电源(Newport69931)、汞灯(HG-1)、比色皿、聚焦透镜、陷波片、光纤和计算机等. ADN 基液体推进剂样品由 502 所提供,配比如表 1 所示.

表 1 ADN 基液体推进剂的组成成分及含量  
Table 1 Composition of ADN-based propellant

component	proportion	role
ADN	63%	oxidizer
$\text{CH}_3\text{OH}$	11%	fuel
$\text{H}_2\text{O}$	26%	solvent

### 1.2 实验系统

针对静态液体表面,成功搭建了 LIBS 实验系统,如图 1 所示,主要由光源、标定系统、取样系统、信号分析系统和时序控制系统 5 个部分构成。

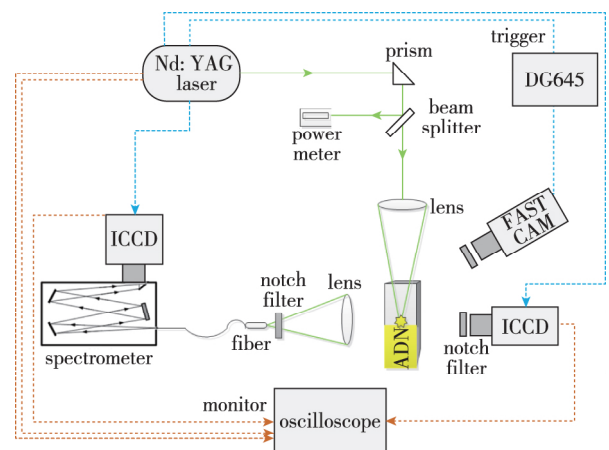


图 1 实验装置图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental device

光源: 激光器输出波长为 1 064 nm 的脉冲激光,经二倍频后波长变为 532 nm,脉宽为 8 ns,频率为 10 Hz,单脉冲能量 0~400 mJ 范围内可调。

标定: 分别采用汞灯以及卤钨灯对光谱仪的波长及强度进行标定。

取样: 采用光程 10 mm, 容积 3.5 mL 的石英比色皿, 注入 ADN 基液体推进剂, 调整高度使得激光光束经聚焦透镜(焦距 50.8 mm)后垂直入射到液体表面, 聚光斑半径约为  $1.1 \mu\text{m}$ . 聚焦透镜后置小孔光阑, 减少液体溅射对透镜的影响.

信号分析: 包括光谱仪、ICCD、高速相机以及数据处理软件, 等离子体辐射光经中心波长为 533 nm 的陷波片后, 再由芯径为  $4 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$  纵向排列的光纤探头采集, 经焦距为 500 mm, 分辨率为  $600 \text{ g/mm}$  的光谱仪分光后, 由 ICCD 将采集到的光谱信号传输到计算机中, 利用软件进行处理分析.

时序控制: 主要由数字信号发生器以及示波器组成, DG645 是内外触发均可的四通道脉冲信号发生器, 其任意两通道之间的时间延迟可以精确调制到 ps 量级.

## 2 实验参数优化

LIBS 技术采集光谱信号的过程受到诸多因素的影响, 不同的参数设置会导致不同的测量结果, 在实验前要对采集延迟、增益以及激光能量等参数进行优化, 提高实验的信噪比.

### 2.1 采集延时

为了获得更为全面的具有时间分辨特性的光谱图, 需要准确把握采集开始的时刻. LIBS 技术在产生等离子体的初期, 由于韧致辐射会产生高强度的连续发射光谱, 当延时过小时背景谱线会严重干扰测量, 过大又会遗漏谱线信息. 以光谱仪输出 Q-SW 触发信号为延时零点, 采用光电二极管监测到激光到达液体表面的时间在 120 ns 左右, 在之后的 100 ns 内会有强烈的连续谱干扰, 并且由单脉冲激光能量过高导致在加入陷波片后仍然能够观察到 532 nm 处有过曝现象, 调试后确定最小延时值为 250 ns, 延时的变化范围如图 2 所示.

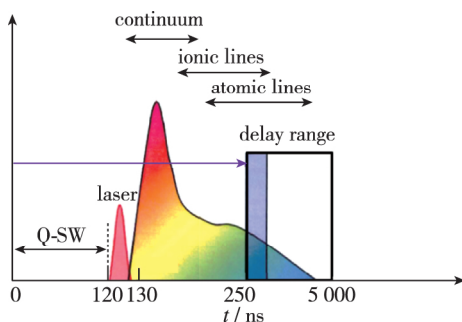


图 2 延时设置示意图

Fig. 2 Delay setting

### 2.2 激光能量

入射激光的能量对谱线信号强度有很大的影响, 为了优化信噪比, 设置光谱仪光栅密度  $600 \text{ g/mm}$ , 延时 250 ns, 门宽 20 ns, 增益 30, 调整激光器单脉冲能量, 能量小于 70 mJ 时, 未达到推进剂的击穿阈值, 在 100~120 mJ 范围内信号强度变化不大, 能量达到 160 mJ 时, 采集信号发生了过曝的情况, 同时导致了较严重的液体溅射.

实验采集了 200~890 nm 波长范围内的谱线, 分析发现 200~400 nm 波长范围内无信号, 图 3 展示了不同单脉冲激光能量下 400~890 nm 波长范围内的谱线强度. 在 524~541 nm 处信号无强度是因为使用了中心波长为 533 nm 的陷波片.

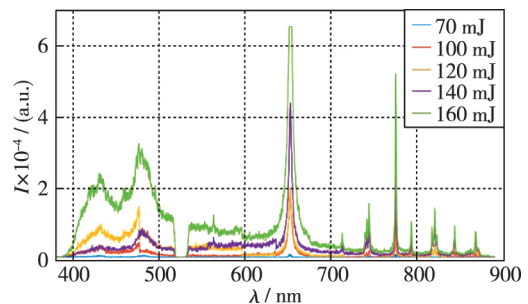


图 3 不同单脉冲激光能量下的光谱

Fig. 3 Spectra in different energy of single-pulse laser

将焦点聚焦在液面上说明 LIBS 产生的火花部分在空气中部分在推进剂中, 由于空气中 O, N 元素的含量较高, 会对分析造成一定的干扰, 为了提高推进剂部分信号的信噪比, 选取 656.285 nm 处的 H 元素特征谱线进行分析, 图 4 给出了信噪比随激光能量变化的关系, 实验过程中选用 140 mJ 的激光能量.

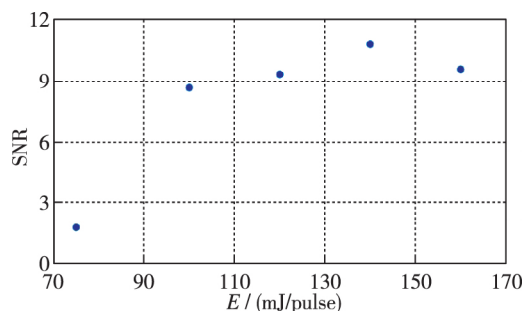


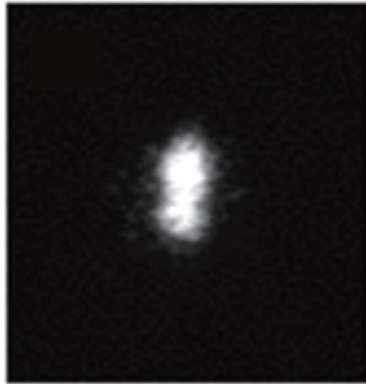
图 4 不同单脉冲激光能量下的信噪比

Fig. 4 SNR in different energy of single-pulse laser

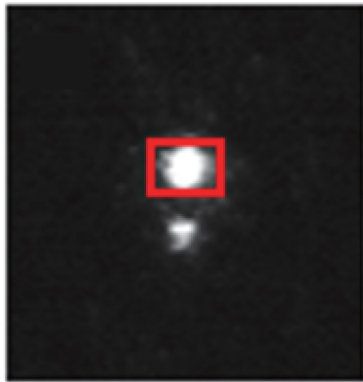
### 2.3 数据处理

为了有效地扣除击穿空气对整体信号产生的

背景干扰, 利用 ICCD 拍摄空比色皿中的火花( 击穿空气) 以及实验过程中的火花形态, 如图 5 所示, 通过尺寸比例关系来定量扣除背景噪声, 并对谱线进行如图 6 所示的平滑处理.



(a) Air breakdown



(b) Focus on the surface of the liquid  
(red frame shows air breakdown)

图 5 火花形态  
Fig. 5 Spark pattern

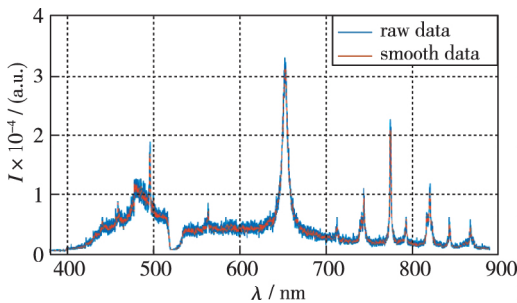
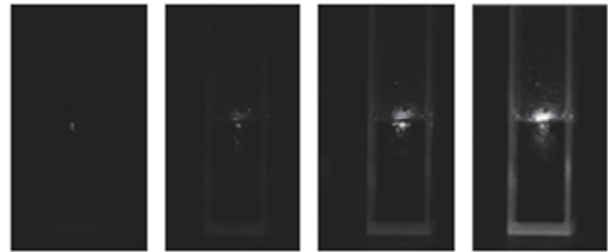


图 6 平滑处理( 延时 500 ns)

Fig. 6 Data smoothing process ( delay 500 ns)

在实验过程中, 液体溅射与组分蒸发会导致在一次采集过程中, 液面不断下降, 利用高速相机监测每一个脉冲的焦点与液面的相对位置以便扣除

背景噪声. 焦点附近的液体在一次采集过后性质会发生变化, 需要每次用移液枪加入定量的新鲜 ADN 基液体推进剂样品, 保证液面高度, 提高实验的可重复性. 图 7 展示了火花在演化过程中的几个典型形态, 图 7( a) , ( b) , ( c) 表明在触发激光器后的几十个脉冲内, 火花尺寸随着能量的上升而逐渐增大并趋于稳定. 如前文所述, 图 7( c) , ( d) 对比可看出推进剂的液面逐步下降.



(a) 1.02 s (b) 1.42 s (c) 2.62 s (d) 7.22 s

图 7 火花在演化过程中的几个典型形态  
Fig. 7 Several typical patterns of spark in evolution

### 3 实验结果及分析

#### 3.1 时间演化光谱图

实验参数设置如 2.2 中所述, 采集光谱后与 NIST 原子数据库中的 C, H, O, N 元素的谱线进行对比标识, 得到了具有时间演化特性的 ADN 基液体推进剂的激光诱导击穿谱如图 8 所示. 延时较长时适当加大门宽, 以得到较好的信噪比.

在激光等离子体形成的初期(  $10^2$  ns 量级), 如图 8( a) , ( b) 所示, 连续背景信号逐渐变弱, 同时可观测到 N 离子谱线以及 C 原子谱线的衰减过程, H, O 元素的原子谱线强度增加, 谱线的信噪比逐渐提高.

在 500~700 ns 的延时中, 如图 8( c) 所示, 原子谱线强度出现了先增加后减小的趋势, 在 600 ns 延时处 H, N, O 元素的原子谱线强度为本次实验过程中的最大值.

在 1 100~1 400 ns 的延时中, 如图 8( d) 所示, 原子谱线的强度单调减弱, 当延迟达到 5 000 ns( 门宽 1 000 ns) 时, LIBS 产生的信号几乎完全消失. 激光诱导等离子体辐射产生线状谱的寿命, 定义为线状谱从开始到强度下降为峰值的  $1/e$  时所经过的时间. 基于 ADN 基液体推进剂的具有时间演化特性的光谱图, 利用 e 指数拟合后可得到其在液体推进剂中的寿命, 一般来说液体样品的信号寿命较短,



因为液体中的粒子密度大,碰撞几率较高,粒子间的能量转移较为迅速.从光谱图中可以看出,信号

衰减很快,2.5  $\mu\text{s}$  后几乎没有信号,而击穿空气诱导产生的等离子体寿命可达几十个微秒.

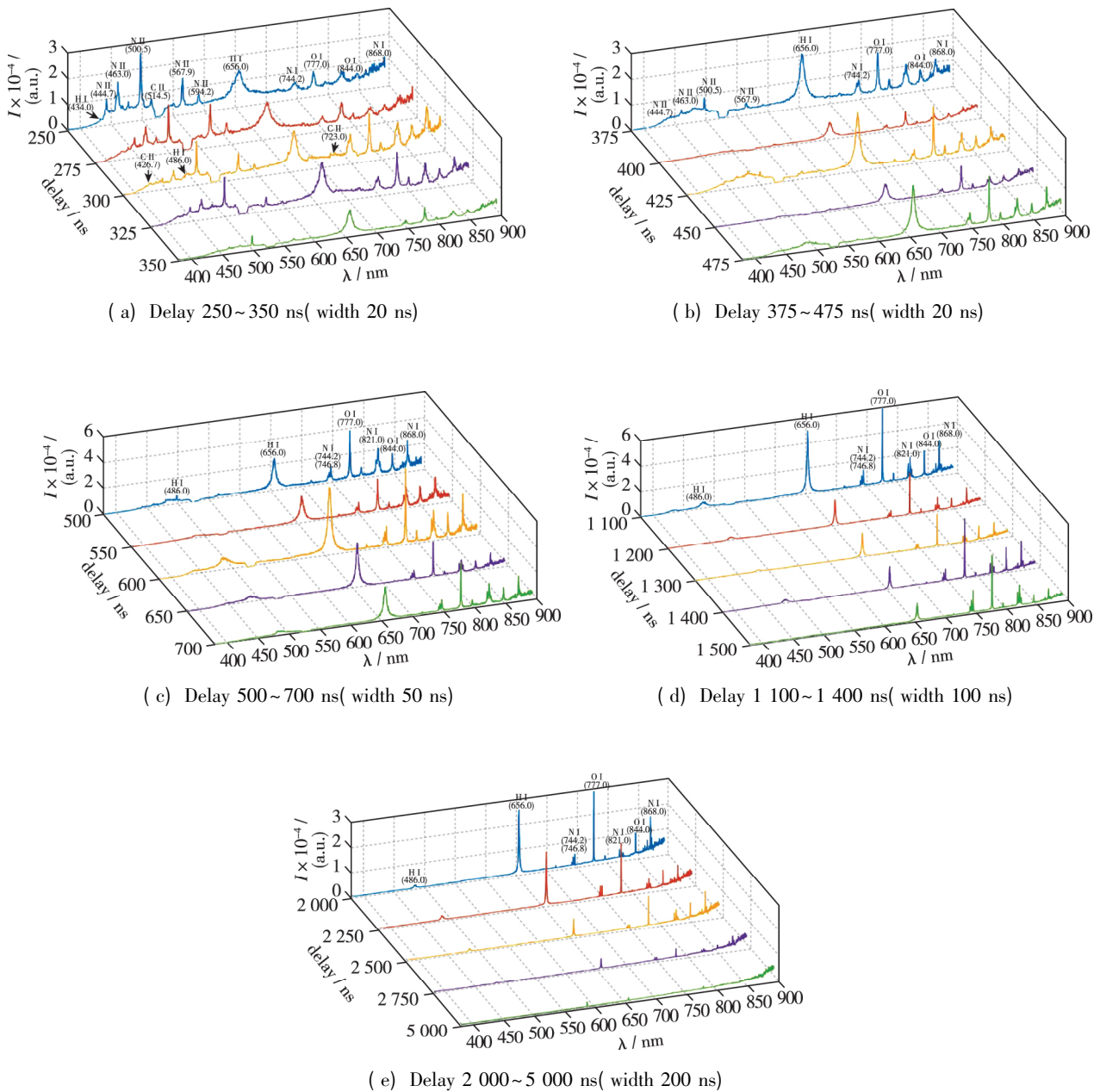


图 8 不同延时和门宽下,波长范围 400~890 nm 的光谱图

Fig. 8 Spectrum with different delays and widths in a range of 400~890 nm

### 3.2 等离子体电子温度

目前用于计算等离子体电子温度的方法有很多种<sup>[24]</sup>,其中双谱线比法以及 Boltzmann 斜线法对于谱线的要求不高,通常只需要某一元素的两条及以上谱线即可.分别用这两种方法计算电子温度,在数据处理的过程中发现双谱线比法精确度较低,用不同元素谱线进行计算结果稳定性较差.因此基于实验中测得的 N 元素原子、离子的多条谱线,选

择 Boltzmann 斜线法计算电子温度.

在局部热力学平衡假设下,若某一粒子的能级布局满足 Boltzmann 分布,则有

$$n_i^s = \frac{g_i}{U^s(T)} n^s e^{-\frac{E_i}{kT}} \quad (1)$$

其中,  $n_i^s$  为粒子  $s$  在  $i$  激发能级的布局密度;  $g_i$  为能级的统计权重;  $E_i$  为激发能量;  $U^s(T)$  为粒子  $s$  在温

度  $T$  下的配分函数.

$$U^s(T) = \sum_i g_i e^{-\frac{E_i}{kT}}$$

结合式 (1) 可得, 粒子从上能级  $k$  跃迁到下能级  $i$  的发射谱线强度为

$$I_{ki} = \frac{hc}{4\pi\lambda_{ki}} \frac{N^s(T)}{U^s(T)} g_k A_{ki} e^{-\frac{E_i}{kT}} \quad (2)$$

其中,  $N^s(T)$  为发射原子数密度;  $A_{ki}$  为跃迁几率;  $\lambda_{ki}$  为波长.

由上式可知, 等离子体光谱谱线中相同元素的原子或离子的两条发射谱线和对应的强度之比可写为

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\lambda_1 (A_1 g_1)}{\lambda_2 (A_2 g_2)} e^{-\frac{E_1 - E_2}{kT}}$$

两边取对数, 可得

$$\ln\left(\frac{I_1 \lambda_1}{A_1 g_1}\right) - \ln\left(\frac{I_2 \lambda_2}{A_2 g_2}\right) = -\frac{E_1 - E_2}{kT}$$

由此可推得

$$\ln\left(\frac{I\lambda}{Ag}\right) = -\frac{E}{kT} \quad (3)$$

式中, 激发能量  $E$ , 跃迁几率  $A$ , 能级统计权重  $g$  等标准值均可在 NIST 数据库中查询得到.

表 2 列出了所选用  $N$  元素的几条谱线以及相关参数. 根据式 (3) 作  $\ln(I\lambda/(Ag)) - E$  曲线, 由斜率就可以得到等离子体的电子温度, 其随延时变化的曲线如图 9 所示.

表 2 选用的  $N$  元素谱线及其相关参数  
Table 2 Spectral lines of selected  $N$ -element and related parameters

elements	$\lambda/\text{nm}$	$A_{ki}/s^{-1}$	$E_k/\text{cm}^{-3}$	$g_k$
N II	444.703	$1.12 \times 10^8$	187 091.37	5
N II	463.054	$7.48 \times 10^7$	170 666.23	5
N II	500.515	$1.14 \times 10^8$	186 652.49	9
N II	567.956	$3.45 \times 10^7$	166 582.45	5
N II	594.165	$5.47 \times 10^7$	187 491.90	7
N I	746.831	$1.96 \times 10^7$	96 750.840	4
N I	868.340	$1.88 \times 10^7$	94 830.890	6

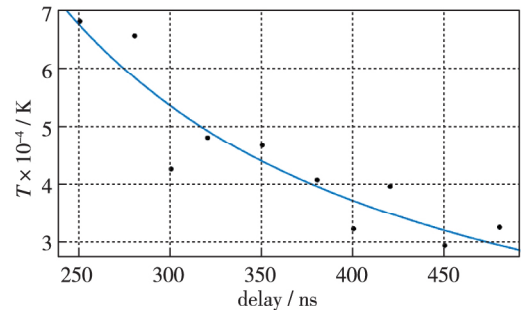


图 9 电子温度的时间演化图  
Fig. 9 Time evolution curve of electron temperature

### 3.3 等离子体电子密度

LIBS 产生的谱线展宽主要是由 Stark 效应引起的, 而 Stark 展宽又强烈依赖于电子密度, 利用独立谱线的 Stark 展宽估算电子密度是目前应用广泛的一种方法<sup>[25-26]</sup>.

谱线的 Stark 展宽公式为

$$\Delta\lambda_{\text{Stark}} = 2\omega \frac{N_e}{10^{16}} + 3.5A \left(\frac{N_e}{10^{16}}\right)^{\frac{1}{4}} [1 - BN_D^{-1/3}] \omega \frac{N_e}{10^{16}}$$

式中,  $A$  为离子展宽参数,  $\omega$  为电子半增宽系数,  $N_D$  代表 Debye 球中的粒子数, 可由  $1.72 \times 10^9 (T^3/N_e)^{1/2}$  计算得到,  $N_e$  为电子密度.

在典型的 LIBS 等离子体观测段内, 通常认为其中只存在中性原子以及 1 价带电粒子, 且造成谱线的半高宽的主要因素是电子与其他粒子的碰撞, 离子增宽的贡献可以忽略, 所以上式可简化为

$$\Delta\lambda_{\text{Stark}} = 2\omega \frac{N_e}{10^{16}}$$

由于氢原子的 Stark 增宽通常为线性增宽, 其电子增宽系数误差很小<sup>[27]</sup>, 所以本实验中利用 656.285 nm 处 H 原子的 Lorentz 拟合曲线得到半高宽, 并计算等离子体的电子密度, 电子半增宽系数可从文献 [28] 中查找得到, 并通过式 (4)<sup>[29]</sup> 计算得等离子体的电子密度.

$$N_e(H_\alpha) = 8.02 \times 10^{12} \left(\frac{\Delta\lambda_s}{\omega}\right)^{\frac{3}{2}} \text{cm}^{-3} \quad (4)$$

图 10 展示了延时 250~475 ns 的电子密度时间演化曲线.

利用 Mc Whirter 给出的计算电子密度下限的公式<sup>[30-31]</sup>

$$N_e \geq 1.6 \times 10^{12} T_e^{\frac{1}{2}} (\Delta E)^3 \quad (5)$$

其中,  $\Delta E$  为谱线最大上下能级之差, 而  $T_e$  为电子温度最大值, 在计算温度时所用到的谱线能级间距最大为  $\Delta E = 2.787$  eV, 带入式 (5) 中计算得到, 电子密度的下限值为  $9.045 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , 实验中所有延时下的电子密度值均高于下限值, 说明所采用的局部热力学平衡状态 (local thermal equilibrium, LTE) 假设是成立的.

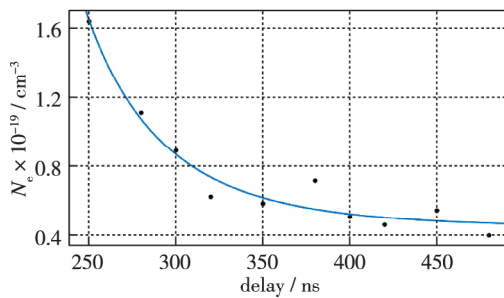


图 10 电子密度的时间演化图

Fig. 10 Time evolution curve of electron density

### 3.4 液体推进剂与空气中产生等离子体特性对比

实际探测中由于燃烧室环境复杂, 无法保证激光聚焦点的位置, 下面对气液两相中产生等离子体的特性作对比, 以期对复杂两相流动中的诊断提供参考.

将实验中采集到的击穿空气的背景数据与液体中的信号数据作对比, 延时 250~475 ns 范围内的电子温度和电子密度的演化曲线分别如图 11, 12 所示, 可以看出液体推进剂中的等离子体初始电子温度、密度较高, 但衰减速度较快. 定义电子温度、电子密度的弛豫时间为从开始到强度下降为峰值的  $1/e$  时所经过的时间, 由此可得电子温度在液体推进剂中的弛豫时间约为 270 ns, 在空气中约为 420 ns; 电子密度在液体推进剂中的弛豫时间约为 90 ns, 在空气中约为 50 ns. 一般而言液体中的弛豫时间要更短一些, 出现上述电子密度弛豫时间对比结果的原因, 可能是液体中的 H 原子浓度远远大于空气, 所以空气中电子密度的弛豫时间较短.

### 3.5 激光等离子体点火特性

为了确定 ADN 基推进剂成功点火的实验现象, 首先进行了大气压下单滴推进剂电点火实验, 结合高速相机观测发现推进剂液滴经历了蒸发、周期性膨胀收缩 (伴有微爆现象)、热分解和燃烧过程. 有破碎的小液滴飞溅出来并有大量有刺激性气

味的白色烟雾快速散出, 并产生了稳定的明黄色火焰, 如图 13 所示.

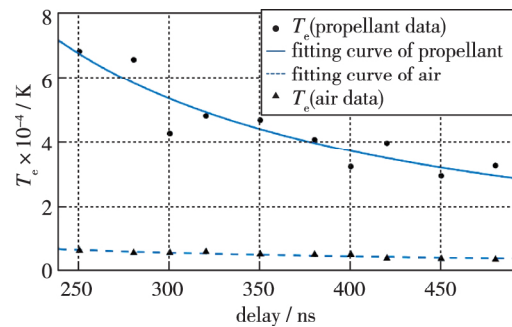


图 11 空气与推进剂中电子温度演化对比图

Fig. 11 Comparisons of electron temperature between propellant and air

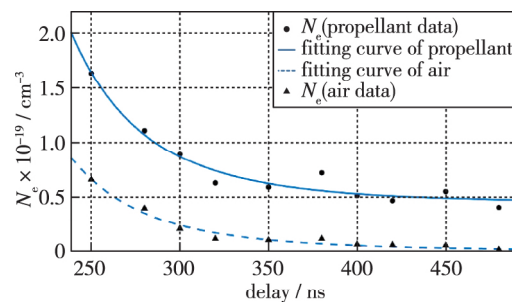


图 12 空气与推进剂中电子密度演化对比图

Fig. 12 Comparisons of electron density between propellant and air

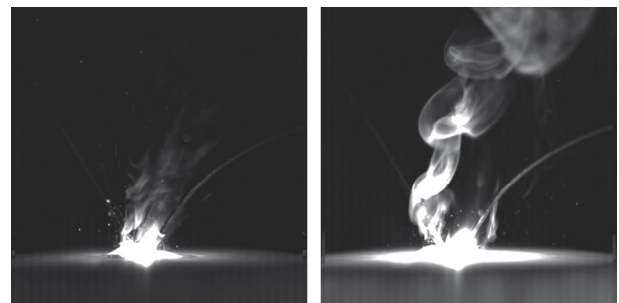


图 13 ADN 基推进剂单滴电点火

Fig. 13 Droplet with resistive ignition of ADN-based propellant

实验中调节激光能量在 100~300 mJ 范围内变化, 随着能量的增大, 沿光束作用路径的气泡数量明显增加, 溅射现象愈发严重, 飞溅出来的小液滴在几秒钟之内就会变成乳白色固体, 说明推进剂挥发性组分开始蒸发. 产生的高密度等离子体迅速向外膨胀产生激波并在比色皿内表面来回反射, 使得每个激光脉冲作用后均伴有巨大声响, 实验中并未观测到明显的点火现象. 对比 Negri 等<sup>[32]</sup> 在单液滴激光点火实验中, 无法确定数据采集中光源产生的原因, 改进了这一弊端, 同时对 Fetherolf 等<sup>[33]</sup> 的连续激光点火实验进行了补充, 以上实验均未观察到

点火以及燃烧自维持现象的发生.

#### 4 结论

本文对 ADN 基液体推进剂的激光诱导击穿光谱的时间演化特性做了研究,对采集延时、激光能量等实验参数进行了优化,确定获得最佳信噪比的激光能量为 140 mJ,延时为 250 ns. 得到了一组具有时间分辨特性的光谱图,分析得出 H, O, N 元素的离子寿命为 10 ns 量级,而原子谱线寿命可达微秒量级.对于推力器的燃烧诊断过程,可将 ADN 基推进剂视为预混燃料,便可由测得的 C/N 谱线强度比定量分析局部当量比从而优化推进剂配比.

基于 Boltzmann 斜线法以及 Stark 效应法分别计算了等离子体的电子温度、电子密度,并通过指数拟合获得相应的弛豫时间. 计算结果表明,当延时为 250 ns 时,激光诱导推进剂中产生的等离子体电子温度约为 68 000 K,电子密度约为  $1.6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ,随后的 100 ns 内均快速下降. 电子温度和电子密度在液体推进剂中的弛豫时间分别约为 270 ns 和 90 ns,在空气中约为 420 ns 和 50 ns. 电子密度弛豫时间的反常对比结果可能是因为空气中 H 原子浓度过小.

在实验中的所有工况下,没有观察到大量白烟生成、稳定火焰产生等明显的点火现象. 总而言之,ADN 基液体推进剂首先热解为氧化剂和燃料这一过程对于提高推力器的性能指标,具有至关重要的作用.

虽然将激光焦点置于静止液面上会延长等离子体的寿命,提高信背比,但这种方式也会造成比较严重的液体溅射现象,实验的可重复性仍有提高的空间,所以下一步将采用射流或雾化的方式优化取样装置;同时借助已知待测元素浓度标样的光谱数据绘制校准曲线,由此来查元素浓度,降低元素检出限;此外还需进一步探究 ADN 基推进剂激光等离子体点火的必要条件.

致谢 感谢国家自然科学基金(11672359, 11872368, 11927803)和北京控制过程研究所先进空间推进技术实验室开放基金(La-bASP-2018-12)的资助与支持.

#### 参考文献 (References)

- [1] Fortes F J, Fernández-Bravo A, Laserna J J. Chemical characterization of single micro- and nano-particles by optical catapulting-optical trapping-laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2014, 100: 78-85.
- [2] Xiong G, Li S Q, Zhang Y Y, et al. Phase-selective laser-induced breakdown spectroscopy of metal-oxide nanoparticle aerosols with secondary resonant excitation during flame synthesis [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2016, 31(2): 482-491.
- [3] Dutouquet C, Gallou G, Le Bihan O, et al. Monitoring of heavy metal particle emission in the exhaust duct of a foundry using LIBS [J]. *Talanta*, 2014, 127: 75-81.
- [4] Yu X D, Li Y, Gu X F, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy application in environmental monitoring of water quality: a review [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2014, 186(12): 8969-8980.
- [5] Herbert J, Fernandez J, De Saro R, et al. The industrial application of molten metal analysis (LIBS) [A]. Chesonis C. *Light Metals 2019* [M]. Cham: Springer, 2019: 945-952.
- [6] 潘从元, 杜学维, 安宁, 等. 真空环境熔融金属成分检测的激光诱导击穿光谱系统 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2013, 33(12): 3388-3391.  
Pan C Y, Du X W, An N, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy system for elements analysis in high-temperature and vacuum environment [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2013, 33(12): 3388-3391 (in Chinese).
- [7] Lemieux P M, Ryan J V, French N B, et al. Results of the september 1997 DOE/EPA demonstration of multimetal continuous emission monitoring technologies [J]. *Waste Management*, 1998, 18(6/8): 385-391.
- [8] Lazic V, Barbini R, Colao F, et al. Self-absorption model in quantitative laser induced breakdown spectroscopy measurements on soils and sediments [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2001, 56(6): 807-820.
- [9] 杨柳, 陈燕萍, 徐剑秋, 等. 激光诱导击穿光谱在液体样品分析中的应用 [J]. *激光与光电子学进展*, 2014, 51(10): 100001.  
Yang L, Chen Y P, Xu J Q, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy for analysis of liquids [J]. *Laser And Optoelectronics Progress*, 2014, 51(10): 100001 (in Chinese).
- [10] 徐丽, 王莉, 姚关心, 等. 以液体喷流方式利用 LIBS 定量分析水溶液中的 Cr 元素 [J]. *安徽师范大学学报 (自然科学版)*, 2012, 35(5): 438-442.  
Xu L, Wang L, Yao G X, et al. Quantitative



- determination of Cr in liquid jets by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Journal of Anhui Normal University (Natural Science)*, 2012, 35(5): 438-442 (in Chinese).
- [11] Yang R, Thakre P, Yang V. Thermal decomposition and combustion of ammonium dinitramide (Review) [J]. *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 2005, 41(6): 657-679.
- [12] Gross M L, Beckstead M W, Puduppakkam K V, et al. Multi-phase combustion modeling of ammonium dinitramide using detailed chemical kinetics [R]. AIAA 2006-4747, 2006.
- [13] Tompa A S. Thermal analysis of ammonium dinitramide (ADN) [J]. *Thermochemica Acta*, 2000, 357-358: 177-193.
- [14] Vyazovkin S, Wight C A. Ammonium dinitramide: kinetics and mechanism of thermal decomposition [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 1997, 101(31): 5653-5658.
- [15] Jones D E, Kwok Q S, Vachon M, et al. Characterization of ADN and ADN-based propellants [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2005, 30(2): 140-147.
- [16] Larsson A, Wingborg N. Green propellants based on ammonium dinitramide (ADN) [A]. Hall J. *Advances in Spacecraft Technologies* [M]. Rijek, Croatia: InTech, 2011.
- [17] Östmark H, Bemm U, Langlet A, et al. The properties of ammonium dinitramide (ADN): part 1, basic properties and spectroscopic data [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2000, 18(2/3): 123-138.
- [18] Anflo K, Grönland T A, Bergman G, et al. Towards green propulsion for spacecraft with ADN-based monopropellants [R]. AIAA 2002-3847, 2002.
- [19] 陈兴强, 张志勇, 滕奕刚, 等. 可用于替代肼的 2 种绿色单组元液体推进剂 HAN、ADN [J]. *化学推进剂与高分子材料*, 2011, 9(4): 63-66.  
Chen X Q, Zhang Z Y, Teng Y G, et al. Two kinds of green liquid monopropellants HAN, ADN for replacing hydrazine [J]. *Chemical Propellants and Polymeric Materials*, 2011, 9(4): 63-66 (in Chinese).
- [20] 张万生, 王晓东, 夏连根, 等. 绿色 ADN 液体推进剂应用研究进展 [C]. *中国化学会第八届全国化学推进剂学术会议论文集*, 青岛: 中国化学会, 2017: 4.
- [21] Michalakou A, Stavropoulos P, Couris S. Laser-induced breakdown spectroscopy in reactive flows of hydrocarbon-air mixtures [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(8): 081501.
- [22] 余西龙, 曾徽, 林鑫, 等. 可调谐二极管激光吸收光谱诊断技术: 原理和应用 [J]. *气体物理*, 2016, 1(5): 52-63.
- Yu X L, Zeng H, Lin X, et al. Tunable diode laser absorption spectroscopy: principle and application [J]. *Physics of Gases*, 2016, 1(5): 52-63 (in Chinese).
- [23] 林鑫, 李飞, 王宽亮, 等. 旋流火焰燃烧温度场二维吸收光谱诊断 [J]. *气体物理*, 2019, 4(2): 55-61.  
Lin X, Li F, Wang K L. Diode laser absorption tomography for swirling flame diagnostics [J]. *Physics of Gases*, 2019, 4(2): 55-61 (in Chinese).
- [24] Hahn D W, Omenetto N. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part I: review of basic diagnostics and plasma-particle interactions: still-challenging issues within the analytical plasma community [J]. *Applied Spectroscopy*, 2010, 64(12): 335A-336A.
- [25] Konjević N, Wiese W. Experimental Stark widths and shifts for spectral lines of neutral and ionized atoms [J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1990, 19(6): 1307-1385.
- [26] Konjević N, Lesage A, Fuhr J R, et al. Experimental Stark widths and shifts for spectral lines of neutral and ionized atoms (a critical review of selected data for the period 1989 through 2000) [J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2002, 31(3): 819-927.
- [27] Aragón C, Aguilera J A. Characterization of laser induced plasmas by optical emission spectroscopy: a review of experiments and methods [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2008, 63(9): 893-916.
- [28] Griem H. *Spectral line broadening by plasmas* [M]. New York: Academic Press, 1974.
- [29] Torres J, Jonkers J, Van de Sande M, et al. An easy way to determine simultaneously the electron density and temperature in high-pressure plasmas by using Stark broadening [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2003, 36(13): L55-L59.
- [30] Huddleston R H, Leonard S L. *Plasma diagnostic techniques* [M]. New York: Academic Press, 1965.
- [31] Stavropoulos P, Michalakou A, Skevis G, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy as an analytical tool for equivalence ratio measurement in methane-air premixed flames [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2005, 60(7/8): 1092-1097.
- [32] Negri M, Wilhelm M, Ciezki H K. Thermal ignition of ADN-based propellants [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2019, doi: 10.1002/prep.201900154.
- [33] Fetherolf B L, Litzinger T A. CO<sub>2</sub> laser-induced combustion of ammonium dinitramide (ADN) [J]. *Combustion and Flame*, 1998, 114(3/4): 515-530.