

文章编号: 1006-9941(2005)02-0118-03

Zr、Mg系烟火剂发光光谱特性研究

朱长星, 叶迎华, 沈瑞琪, 项 汛

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 采用光谱辐射计对 Zr、Mg 系烟火剂光谱辐射特征进行了测试, 得到了火焰发光光谱图。通过比较各谱图, 分析了 Zr、Mg 对烟火药剂可见光及近红外光输出的影响, 研究表明, Mg 系烟火剂可见光输出效率较高, Zr 系烟火剂能够输出高强度近红外光。

关键词: 烟火学; 铝系; 镁系; 发光光谱

中图分类号: TQ567.3; TQ560.71; TJ530.4

文献标识码: A

1 引言

烟火药火焰光辐射的研究过去较多集中在可见光范围内, 如夜间照明弹、信号弹等, 我国对烟火药的光辐射强度研究较多, 而对光谱的研究不多。近年来, 烟火药辐射的应用光谱已经超出了可见光的范围, 拓宽到红外波段, 因此, 烟火药辐射光谱就成为国内外烟火领域研究的重要课题。对于红外照明剂, 它要求药剂反应时有强烈的近红外输出, 很小的可见光辐射, 但这是矛盾的, 近红外与可见光在光谱上是连在一起的, 近红外辐射输出高, 可见光输出也会高^[1,2]。当 Zr、Mg 作为可燃剂分别加入烟火药中, 对烟火药光输出的影响是不同的。Mg 的加入对烟火药可见光的输出具有显著的促进作用, 而 Zr 可以提高烟火药近红外光输出的效率。

2 实验

2.1 试样制备

试样的配方由氧化剂、可燃剂按零氧平衡配制, 所用药品均为粉状不加粘合剂。氧化剂分别为 KClO_4 、 KNO_3 、 NaNO_3 , 粉碎后过 200 目筛, 在 60°C 下烘干 24 小时, 可燃剂为 Zr、Mg, 分别过 300 目、200 目, 在 60°C 下烘干 24 h。干混, 将加入不同可燃剂的烟火药剂压制成药柱, 药柱直径 12 mm, 药柱高 25 mm, 压药压力 52.3 MPa。

2.2 实验方法

所用的测试设备为瞬变光源分光测试系统(光谱辐射计、计算机、打印机)、测光塔。光谱辐射计量程设为 400~1000 nm, 各试样在相同压力、相同温度条

件下, 在测光塔中, 用点火药头引燃, 同时启动瞬变光源分光测试系统记录火焰发光光谱图。

3 分析与结果

发射光谱是物质在外界能量作用下, 由低能态跃迁到高能态(即激发), 然后辐射能量返回低能态(辐射跃迁)所得到的光谱。从宏观上看烟火药火焰光谱是连续光谱, 如图 1~6 所示。但实际它是一个混合光谱^[2], 是由连续光谱和展宽的线状光谱组合而成。连续光谱基本上是由火焰中的固体颗粒发出的, 而线状光谱则是由火焰中的原子或离子发出。在烟火药火焰温度较低的区域中, 必有一些燃烧产物其熔点高于此区温度, 产生固体颗粒, 形成烟火药火焰的连续光谱。烟火药燃烧产生原子或离子辐射是由于燃烧时的高温使反应物或生成物中的沸点低于燃烧温度的物质而气化, 呈原子、离子状态。这些原子、离子大多处于激发状态, 发出具有本身能级特征的辐射, 即特征辐射。在一定的条件下, 特征辐射的线状光谱可以展宽。

由相关元素特征谱线手册^[3]中得 Na, K, Mg, Zr 的特征谱线分别在 589.0 nm, 766.5 nm, 280.3 nm, 339.2 nm 处; 激发能分别为 2.11 eV, 1.62 eV, 4.42 eV, 3.8 eV。由于 Na, K 的熔沸点较低, 激发能较小, 在火焰中多以原子、离子形式存在, 易达到激发态产生特征辐射。而 Zr, Mg 作为高能可燃剂参与反应放出大量热, 由于其熔沸点较高, 激发能较大, 燃烧产物主要以炽热固体颗粒形式存在, 产生连续光谱。

图 1~6 的燃烧药剂组成分别为 Mg 和 KClO_4 、Zr 和 KClO_4 、Mg 和 KNO_3 、Zr 和 KNO_3 、Mg 和 NaNO_3 、Zr 和 NaNO_3 。从图 1~6 可以看出, 采用不同的氧化剂、可燃剂, 各烟火药的火焰辐射光谱差异较大。图 1 中

收稿日期: 2004-12-09; 修回日期: 2005-01-21

作者简介: 朱长星(1980-), 男, 在读硕士, 从事火工烟火技术研究。

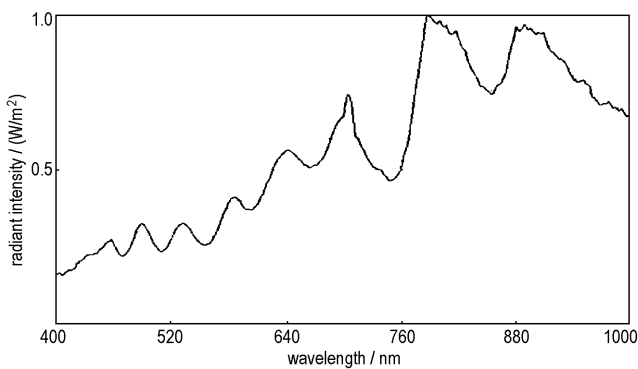


图 1 Mg 和 KClO₄ 的火焰光谱图

Fig. 1 Flame emission spectrum of Mg/KClO₄ composite

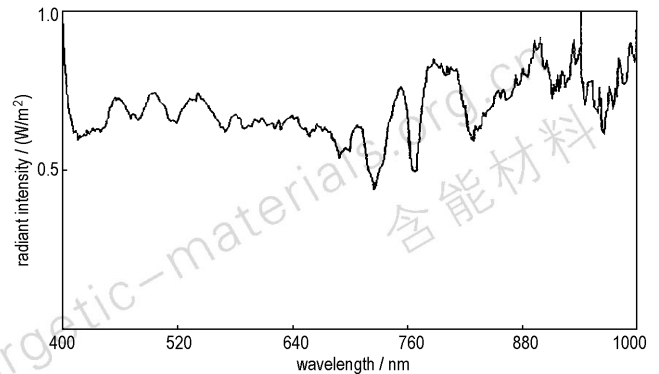


图 2 Zr 和 KClO₄ 的火焰光谱图

Fig. 2 Flame emission spectrum of Zr/KClO₄ composite

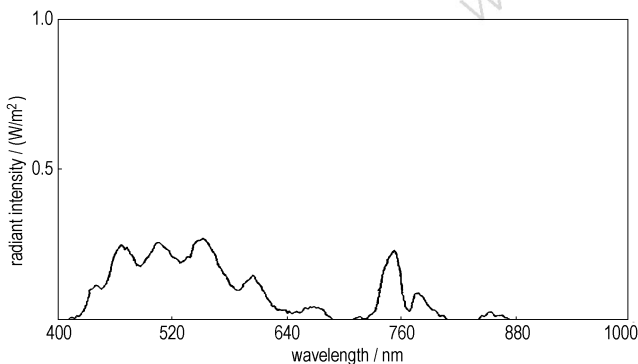


图 3 Mg 和 KNO₃ 的火焰光谱图

Fig. 3 Flame emission spectrum of Mg/KNO₃ composite

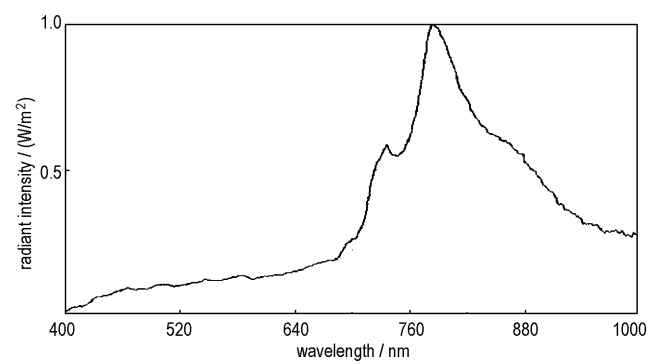


图 4 Zr 和 KNO₃ 的火焰光谱图

Fig. 4 Flame emission spectrum of Zr/KNO₃ composite

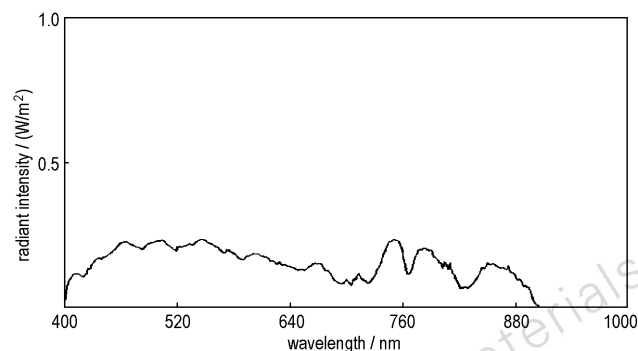


图 5 Mg 和 NaNO₃ 的火焰光谱图

Fig. 5 Flame emission spectrum of Mg/NaNO₃ composite

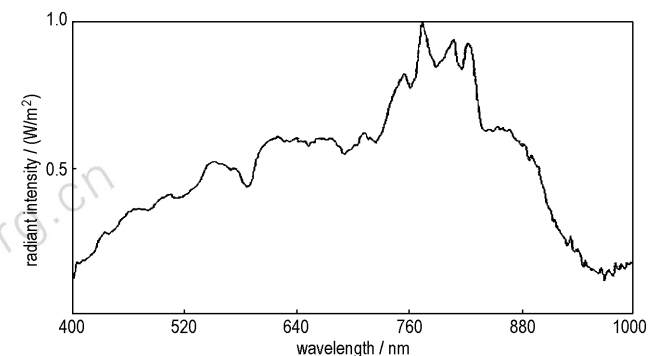


图 6 Zr 和 NaNO₃ 的火焰光谱图

Fig. 6 Flame emission spectrum of Zr/NaNO₃ composite

K 的光谱主峰值在 800 nm 处,在近红外光波段有较强的辐射,可见光区也有相应的输出;图 2 中 K 的光谱主峰值不如图 1 中显著,光辐射在可见光与近红外光区域有均衡的分布,可见光与近红外光的输出效率都不高。造成以上现象的原因是多方面的,KClO₄ 作为一种特殊的氧化剂在烟火反应过程中提供大量的氧和一定的热量,可以提高烟火剂的燃速,但是易产生可见光输出,加之反应产物 MgO, ZrO₂ 的连续辐射,造成光

输出在可见光与近红外光波段的连续分布;同时 KClO₄ 作为一种氯施主将氯引入烟火火焰中,Shimizu^[4] 含镁药剂中氯施主的大部分作用在于在火焰中产生 HCl, HCl 与 MgO 反应生成易挥发的 MgCl 分子。MgO 粒子的炽热辐射因此而减弱了,可见光输出相对减少。

图 3 中 K 的光谱主峰值并不高,但突出地显示在 750 nm 处,450 ~ 600 nm 波段存在可见光输出。图 4 中 K 的光谱主峰较为突出,在 790 nm 处有较强的近

红外光输出,可见光输出则相对较弱。图 3、图 4 之间存在的差异体现在可见光与近红外光输出的相对强弱上,这主要由可燃剂 Zr、Mg 对烟火火焰辐射造成的不同影响引起的。在烟火药中,可燃物的加入会使火焰辐射效应有很大的改变,不同的可燃物其可见光输出是不同的。Mg 粉会引起烟火药火焰可见光输出增加,而 Zr 粉对火焰可见光输出的影响较小。

图 5、图 6 中 Na 的主峰出现在 760nm 附近,火焰光输出在可见光与近红外光区均有分布,与图 3、图 4 在波形上类似。不同之处在于图 5、图 6 在可见光区的光辐射强度较图 3、图 4 要强一些。试验研究表明,KNO₃ 作氧化剂时较 NaNO₃ 仅产生很低的可见光输出和热量输出。图 6 中火焰近红外光输出效率低于图 4 火焰近红外光输出效率。

在此需要特别说明的是 800 nm(图 1)、750 nm(图 3)、790 nm(图 4)是 K 的光谱主峰,760 nm(图 5~6)是 Na 的主峰,虽然看上去分析结果与 K、Na 的特征线(766.5 nm、589.0 nm)并不吻合,但在实际中由于烟火药反应极其复杂,反应在放出大量热的同时,反应物与反应产物往往以固、液、气三态存在,甚至还有等离子体态的存在。原子和离子辐射出线状光谱,分子辐射出带状光谱,固、液颗粒辐射出连续光谱,这就使叠加起的主峰产生了一定的偏移,即失真。除此以外,烟火药燃烧时会形成扩展的火焰面,红外光与可见光同时辐射出来。当不同的氧化剂(KClO₄、KNO₃、NaNO₃)与可燃物(Zr、Mg)反应时,由于氧化剂本身性质的不同,燃烧反应放出的热量也有较大差异。根据斯蒂芬-波尔兹曼定律: $M = \sigma T^4$,反应热量较大,可见光输出将会增大,红外光输出有一定的增幅但增幅较小。KClO₄、NaNO₃、KNO₃ 与可燃剂反应放出的热量依次减少,因此,不同氧化剂对烟火药光输出产生了不同的影响。同理,由于 Zr 系烟火药反应放出的热量低

于 Mg 系烟火药反应放出的热量,Zr 系烟火药可见光输出较之 Mg 系烟火药可见光输出要低。

Zr、Mg 对烟火药火焰光输出影响的差异较大,因此,Zr、Mg 系烟火剂在光效应领域有着各不相同的广泛应用。Zr 系烟火剂由于近红外光输出高并且反应迅速,可用作激光泵浦源;Mg 系烟火剂是较好的照明药剂。

4 结 论

(1)在烟火药剂中加入 Mg 粉能有效提高烟火火焰可见光输出效率,Zr 粉适合作为红外辐射输出药剂的可燃剂。

(2)作为烟火药剂的氧化剂 KClO₄ 具有较强的氧化能力但易产生可见光输出,并向烟火反应提供氯离子降低 MgO 的可见光辐射;KNO₃ 作为氧化剂的烟火药燃烧光谱在可见光区很弱;NaNO₃ 作为烟火药氧化剂时,烟火药具有一定的可见光输出。

参考文献:

- [1] 杨利,杨硕,许又文,等. 瞬态光谱测试仪在烟火方面的应用[J]. 应用光学,1999,20(4):46~49.
YANG Li, YANG Shuo, XU You-wen, et al. Application of transient spectral measuring instrument in pyrotechnics [J]. *Applied Optics*, 1999,20(4): 46-49.
- [2] 杨硕,杨利,许又文. 几种烟火药火焰光谱的研究[J]. 北京理工大学学报,1998,18(5):651-655.
YANG Shuo, Yang Li, XU You-wen. Flame spectra of pyrotechnic mixes [J]. *Journal of Beijing Institute of Technology*, 1998,18(5):651-655.
- [3] 陈新坤. 原子发射光谱分析原理[M]. 天津:天津科学技术出版社,1991. 388-390.
CHEN Xin-kun. *Principium of Atomic Emission Spectrochemical Analysis* [M]. Tianjing: Tianjing Sciences Technology Press, 1991. 388-390.
- [4] 冯长根,冯宏图. 烟火化学[M]. 北京:北京理工大学出版社,1988:7.10-7.11.
FENG Chang-gen, FENG Hong-tu. *Chemistry of Pyrotechnics* [M]. Beijing: Beijing University of Science and Technology Press, 1988:7.10-7.11.

Characteristic Emission Spectra of Zirconium Base and Magnesium Base Pyrotechnic Composites

ZHU Chang-xing, YE Ying-hua, SHEN Rui-qi, XIANG Xun

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: The characteristic emission spectra of pyrotechnic composites containing zirconium and magnesium were recorded by a spectrograph. The difference of flame emission spectrum and effects of zirconium and magnesium on visible light and near infrared sections of spectrum were analyzed. The results show that the spectral intensity of visible spectrum is higher for Mg base composite, but the spectral intensity of near infrared spectrum is stronger for Zr base composite.

Key words: pyrotechnic technology; Zr base; Mg base; emission spectrum