

铝粉快速反应光谱的研究*

李招宁^{a, b} 清泉^b 王永国^b 胡栋^c

(a 中国科学院力学研究所, 高温气体动力学开放研究实验室, 北京 100080)

(b 成都科技大学应用物理研究所, 成都 610065)

(c 中国工程物理研究院流体物理研究所, 冲击波物理与爆轰物理实验室, 成都 523 信箱 610003)

摘要 使用光学多道分析仪(OMA)详细收集了氢氧气体爆炸产物激励下, 两种不同粒度的铝粉在不同氧含量条件下快速反应的低分辨率和高分辨光谱。实验结果表明在 240~ 850 nm 的光谱范围内的辐射以连续辐射为主, 并有较弱的铝原子线和 AlO 的 $B^2\Sigma^+$ $X^2\Sigma^+$ 带光谱。

关键词 铝粉 发射光谱 粒度 氧含量

中图分类号 O 433.3

1 引言

铝粉是固体推进剂中双基推进剂和复合推进剂中最常用的金属燃烧剂和不稳定阻尼剂^[1], 同时铝粉也是一种容易发生燃烧以至爆炸的金属粉末。它的氧化反应机理主要是通过利用爆炸容器^[2~4]、激波管^[5~7]、爆炸丝技术^[8]、火焰^[9]和激光^[10]等手段研究铝(气相、粉末、铝板)与氧的反应而获得。

Driscoll 等人^[6]利用反射激波后的高温高压环境研究了铝在纯氧和在 $N_2-H_2-Cl_2-O_2$ 混合气体中的燃烧。在 $Al-O_2$ 反应的发射光谱中, 只观察到 AlO ($B^2\Sigma^+$ $X^2\Sigma^+$) 的 6 个强谱带和较弱的 Al A^1P^+ 、 H 、 AlH 的谱线或谱带。在 300~ 700 nm 的光谱范围未观察到属于 AlO_2 、 AlO 和 AlO_2 的谱带。Jones 和 Brewster^[8]用光学多道分析仪(OMA)收集了 300~ 800 nm 光谱范围铝丝爆炸时 $Al-H_2O$ 反应光谱。记录到的光谱中存在强的 Al A^1P^+ 、 AlH 、 OH 、 H 的光谱和弱的连续辐射, 也没有观测到属 Al_2 、 AlO_2 等中间产物的光谱。目前对粉爆炸, 含铝推进剂和含铝炸药的研究大部分还集中在通过测量其宏观量(爆速、爆压)来研究其反应。本文用光学多道分析仪(OMA III)收集了氢氧气体爆炸产物激励下, 不同粒度的铝粉快速反应的高分辨率和低分辨率光谱。为了确定反应中是否存在 Al_2 、 AlO 、 AlO_2 等中间产物分子的光谱, 我们将光谱测量范围的短波端扩展到 240 nm, 并分析了铝粉粒度和氧含量对铝粉反应光谱的影响。

2 实验

我们的实验系统由爆炸激波管系统和 OMA 光学系统组成。有关激波管的运行参见

* 中国工程物理研究院科学基金资助。

1995年8月30日收到原稿, 1996年2月13日收到修改稿。

文献[11]。OMA 光学系统由光谱仪、探测器和计算机组成。光谱仪配有 150 grooves/mm 的低分辨光栅和 1200 grooves/mm 的高分辨光栅(500 nm 处的分辨率分别为 0.6 nm 和 0.071 nm)。

实验用的铝粉是用分析筛从 100~ 200 目的化学纯铝粉(活性铝 97%) 中选出粒度小于 30(E)和 54~ 98 μm (A) 两种典型粒度的铝粉。每次实验铝粉的用量均为 50 mg。实验时, 首先要将上次实验残留的未反应的铝粉和反应产物清除干净, 然后将一定数量的铝粉(50 mg) 均匀分散在 200mm \times 65 mm 的平板上, 把该平板放入激波管内接收光纤正对的激波管壁上。将激波管抽真空至 13 Pa 左右, 充入一定混合比和初始压强的氢-氧气体。启动点火系统, 使激波管内的可爆气体产生爆轰波。当气体爆轰波传播至铝粉处时, 将铝粉扬起, 再由爆炸产物加热铝粉, 使铝粉发生快速反应。同时由处于连续扫描模式的 OMA 光学系统收集铝粉快速反应的累加光谱。

利用我们的实验装置可以把铝粉爆炸反应的速度从微秒量级降为毫秒量级, 便于研究。同时利用气体爆轰波使少量铝粉扬起, 与周围气体发生反应。必须首先研究气体爆轰及其台劳波光谱作为气体爆炸产物激励下铝粉快速反应的背景辐射。有关氢氧气体爆轰光谱的详细分析另文发表。由于目前实验中 OMA 系统处于连续扫描模式, 造成收集到的铝粉反应光谱分布在 2~ 3 幅光谱中。为了便于分析比较, 本文给出的光谱都是将这 2~ 3 幅光谱相加后的结果。这些光谱的强度反映了反应时间内光谱的累积强度。

3 低分辨光谱

先用 150 grooves/mm 的低分辨光栅, 在中心波长 650 nm 收集了不同初始条件氢氧气体爆轰光谱和铝粉的快速反应光谱。图 1 比较了 40 kPa ($\text{H}_2 + \text{O}_2$) 气体的爆轰光谱与同样气体条件下添加 50 mg、粒度 54~ 98 μm 铝粉的快速反应光谱。在 40 kPa ($\text{H}_2 + \text{O}_2$) + 50 mg Al (54~ 98 μm) 的光谱中, Na 和 K 原子线仍很强。但 549.0~ 561.9 nm (最强 554.2 nm)、608.2~ 636.0 nm (最强 621.8 nm) 两个杂质分子带比同样条件下的气体爆轰光谱中要弱许多。含铝光谱中除连续辐射增强许多外, AlO 分子的 $\text{B}^2\Sigma^+ - \text{X}^2\Sigma^+$ 电子跃迁中 $\Delta v = v - v = 0, \pm 1$ 带系也很清晰。总的来说, 图 1 中的含铝光谱仍以连续辐射为主, 叠加了 AlO 分子的 $\text{B}^2\Sigma^+ - \text{X}^2\Sigma^+$ 和 Na、K 杂质原子线。我们已经分析了氢氧气体爆轰光谱中的 Na、K 原子线来自工业纯氢气中的碱杂质^[12], 这仍是氢氧气体爆炸产物激励下铝反应光谱中 Na、K 杂质线的一个来源。另一个来源是化学纯铝粉中的 Na、K 杂质。

图 2 比较了 50 mg、粒度 54~ 98 μm 的铝粉在 30 kPa ($2\text{H}_2 + \text{O}_2$) 和 40 kPa ($\text{H}_2 + \text{O}_2$) 两种气体爆炸产物激励下的快速反应光谱。在 30 kPa ($2\text{H}_2 + \text{O}_2$) 条件下, 爆轰波过后氧气与氢气完全反应, 只剩爆炸产物水蒸汽。在这种条件下仍有明显的 AlO $\text{B}^2\Sigma^+ - \text{X}^2\Sigma^+$ 的带光谱和比初始条件下气体爆轰强的连续辐射, 这说明铝粉在化学当量比的氢氧气体条件下也发生了反应。若在 30 kPa 的化学计量比气体中再充 10 kPa 的氧气, 即气体条件为 40 kPa ($\text{H}_2 + \text{O}_2$), 这时铝反应的连续辐射增强了许多, 相比之下 AlO 分子的辐射却增加不多。这是因为在铝粉的周围存在富余的氧分子, 反应生成的中间产物 AlO 很快又与 O_2 反应生成其它产物, 造成图 2 中 AlO 的累积辐射强度增加不多。

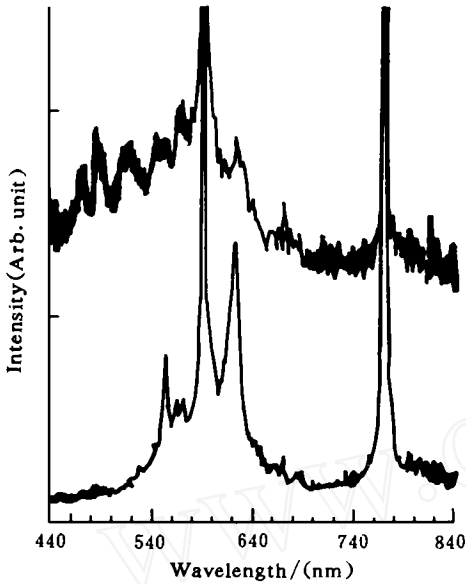


图1 气体爆轰光谱与含铝光谱的比较

Fig. 1 Gas detonation spectrum in comparison with that of aluminum powders

Upper: 40 kPa ($H_2 + O_2$) + 50 mg Al (54~96 μm)
Lower: 40 kPa ($H_2 + O_2$)

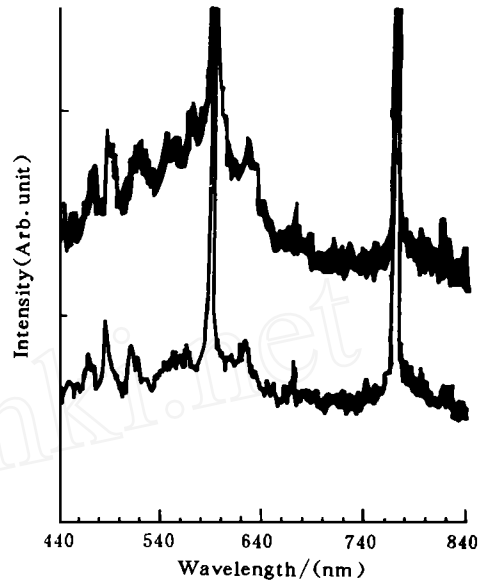


图2 同一铝粉在不同条件下反应光谱的比较

Fig. 2 Spectra of aluminum powders in different gas conditions

Upper: 40 kPa ($H_2 + O_2$) + 50 mg Al (54~98 μm)
Lower: 30 kPa ($2H_2 + O_2$) + 50 mg Al (54~98 μm)

4 高分辨光谱

4.1 240~290 nm 光谱

使用低分辨光栅尽管每次摄谱范围大,但它的分辨率太小(只有0.6 nm),而且因为含铝光谱中400 nm 以上的连续辐射太强,若保证OMA 系统在400 nm 以上不超限,则短波部分辐射太弱,所以需要高分辨光栅分段拍摄光谱。高分辨光栅的分辨率0.071 nm,每次摄谱宽度约25 nm。我们在240~850 nm 光谱范围,根据 H_2-O_2-Al 反应中可能存在的原子、分子的灵敏线和特征带,选择了265、295、325、380、420、472、520、560、780 nm 共9个中心波长详细收集了氢氧气体爆轰光谱以及添加50 mg 粒度54~98 μm 的A 铝粉和粒度小于30 μm 的E 铝粉的快速反应光谱。气体条件均为在30 kPa ($2H_2 + O_2$) 的可爆气体中再充0~20 kPa 的富余氧气。

中心波长265 nm 的气体爆轰光谱与添加50 mg Al(A)和Al(E)的实验结果说明铝粉反应的连续辐射一直持续到240 nm。铝粉越细,铝粉的量越大,连续辐射也越强。图3是50 kPa ($2H_2 + 3O_2$) + 50 mg Al(A)扣除了50 kPa ($2H_2 + 3O_2$) 气体爆轰光谱后的局部放大图。在240~265 nm 波长范围强度近似不变,但从265 nm 开始,强度随波长的增加逐渐增强。290 nm 处的强度约是240 nm 处的10倍。因为不含铝粉的气体爆轰光谱中240~295 nm 范围内光强变化很小,而且铝粉越细或者铝粉的量越大,从265 nm 开始的辐射也越强。在Kr 基体分离谱中观测到归属于AlO 的C-X 267~283 nm, B-X 291 nm,

A-X 415~ 430 nm 吸收谱^[12]。所以我们认为图 3 中以 265 nm 为起点增强的连续辐射与铝的反应相关, 并且可能归属于多原子分子 AlO。

4 2 OH 基光谱

OH 自由基是在氢氧火焰和爆轰中非常重要的自由基, 图 4 比较了 40 kPa (H₂+O₂) 的气体爆轰光谱和同样气体条件下添加 50 mg Al (54~ 98 μm) 300~ 350 nm 的发射光谱。在气体爆轰谱中有 OH 基 A²Σ⁺ X²Π 电子跃迁的 (0, 0) 和 (0, 1) 带, 在含颗粒度 54~ 98 μm, 50 mg 的铝粉光谱中, OH 基的 (0, 0) 和 (0, 1) 光谱与强的连续辐射相比, OH 的光谱很不明显。中心波长 295 nm 收集的气体爆轰光谱和含铝光谱, 同样证实了在氢氧气体爆轰光谱中很清晰的 OH A²Σ⁺ X²Π 电子跃迁光谱, 添加铝粉以后被一强度向长波增强的连续辐射取代。

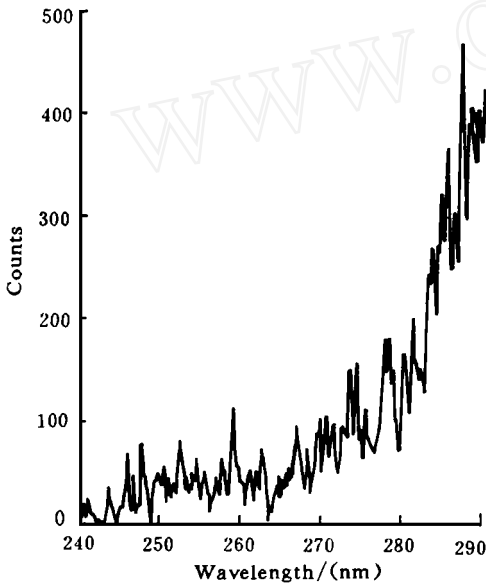


图 3 240~ 290 nm 波长范围的光谱

Fig 3 Spectrum in the region 240~ 290 nm

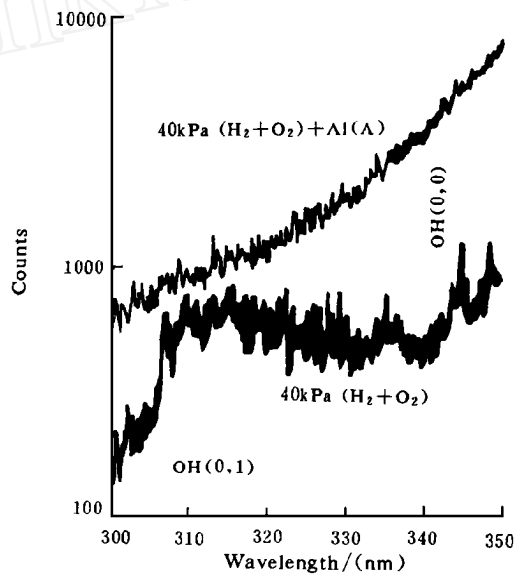


图 4 300~ 350 nm 波长范围气体爆轰光谱与含铝光谱的比较

Fig 4 Gas detonation spectrum in comparison with that of aluminum powder-containing at 300~ 350 nm wavelength

4 3 Al 光谱

爆炸产物激励下铝粉快速反应光谱中, Al 原子的 394.4 nm 和 396.2 nm 强度与连续辐射相比强度很小。我们实验中 Al 原子光强不强的原因, 可能是铝粉被气体爆炸产物加热变成气相的铝后很快又与氧反应生成其它产物, 处于激发态的铝原子寿命很短。

4 4 AlO 光谱

AlO 分子的 X²Σ⁺、A²ΠB²Σ⁺、C²ΠD²Σ⁺、E²Δ 和 F²Σ⁺ 7 个电子态间的跃迁在不同的实验条件下都已观测到, 每个电子态的振动转动常数也有现成的数据。其中 B²Σ⁺ X²Σ⁺ 跃迁是铝氧化反应中最强, 也是最容易观测的跃迁。图 5 为中心波长 472 nm 气体爆

轰波激励下铝粉反应光谱的典型结果,其实验条件为 30 kPa(2H₂+ O₂) + 50 mg Al(A)。图中可识别出 AlO 的 Δv = 0 带系的 3 个振动带, Δv = - 1 的 5 个振动带,其中(0, 0)带为最强带。铝粉 A 和 E 在 30 kPa(2H₂+ O₂)、40 kPa(H₂+ O₂) 气体爆轰激励下, AlO 的 B²Σ⁺ - X²Σ⁺ 跃迁都很清晰,在 50 kPa(2H₂+ O₂) 气体爆炸产物激励下不仅连续辐射变弱,而且 AlO 的 B²Σ⁺ - X²Σ⁺ 跃迁也变得很不清晰。

图 6 为粒度 54~ 98 μm 的铝粉在 30 kPa(2H₂+ O₂)、40 kPa(H₂+ O₂) 和 50 kPa(2H₂+ 3O₂) 的气体爆炸产物激励下,中心波长 520 nm 的光谱结果。图中可识别出 AlO 的 B²Σ⁺ - X²Σ⁺ 跃迁 Δv = - 1 振动带。比较粒度 54~ 98 μm 和小于 30 μm 的铝粉在 30 kPa(2H₂+ O₂)、40 kPa(H₂+ O₂) 和 50 kPa(2H₂+ 3O₂) 的气体爆炸产物激励下的光谱结果,可以得到在相同条件下粒度小于 30 μm 的铝粉反应光谱的总辐射强度大于粒度 54~ 98 μm 的铝粉反应的总辐射强度;同一粒度的铝粉在 40 kPa(H₂+ O₂) 条件下反应光谱最强,50 kPa(2H₂+ 3O₂) 的反应光谱最弱。这是因为铝粉的粒度越细,它的表面积越大,也就越易于被爆炸产物加热变成气相铝原子与周围的反应物发生反应。同一粒度的铝粉,在 30 kPa(2H₂+ O₂) 的气体爆炸产物激励下,爆轰产物中没有大量的富余氧与铝发生反应,而在 40 kPa(2H₂+ O₂) 条件下,爆炸产物中有 10 kPa 的富余氧气可与铝粉发生氧化反应,所以此气体条件下铝粉反应光谱最强。在 50 kPa(2H₂+ 3O₂) 条件下,爆炸产物中有 20 kPa 的富余氧,太多的富余氧不仅降低了气体爆轰温度,而且要吸收铝粉反应放出的一部分热量,所以此种条件下铝粉反应谱的强度最弱。

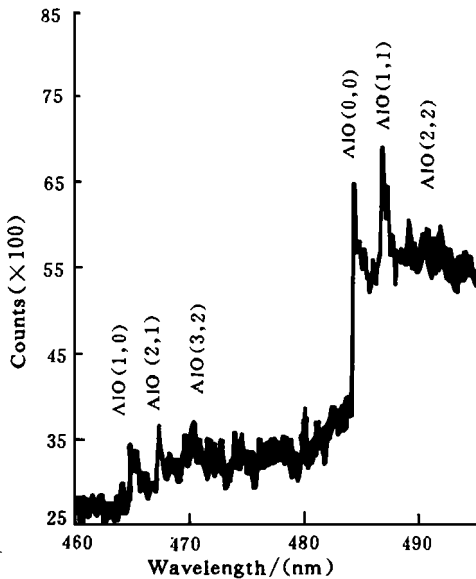


图 5 460~ 495 nm 波长范围的含铝光谱
Fig 5 Spectrum for Alumininum-containing in the region 460~ 495 nm

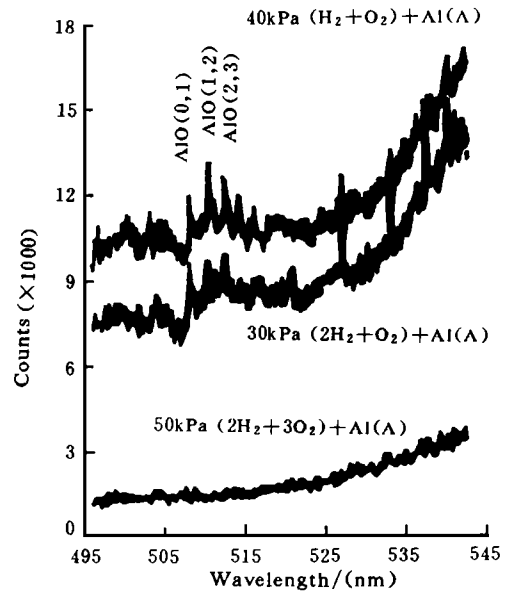


图 6 不同气体条件下 495~ 545 nm 波长范围的含铝光谱
Fig 6 Spectra for Alumininum-containing in the region 495~ 545 nm

5 结 论

使用 OMA 光学系统的低分辨光栅(分辨率 0.6 nm)和高分辨光栅(分辨率 0.071 nm)收集了 240~850 nm 波长范围内氢氧气体爆炸产物激励下,不同粒度铝粉快速反应的高分辨和低分辨光谱,分析这些光谱可以得到以下结论。

氢氧气体爆炸产物激励下铝粉快速反应光谱中 Na、K 杂质原子线仍非常强,但 549.0~561.9 nm 和 608.2~636.0 nm 两个杂质带却比同一条件下氢氧气体爆轰光谱弱了许多。在 240~850 nm 的光谱范围除 Al 的 $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ 光谱比较强外,再没有观测到其它分子的可分辨电子光谱,但存在归属于未知多原子分子的强连续辐射。

分段收集了不同条件下氢氧气体爆轰光谱和铝粉快速反应的高分辨光谱,观察到铝粉快速反应的连续辐射一直到实验的短波限 240 nm 仍存在。扣除气体爆轰的辐射后剩余一个 240~265 nm 强度基本不变,从 265 nm 开始向长波增强的连续辐射。

在氢氧气体爆轰光谱中很清晰的 OH $A^2\Sigma - X^2\Pi$ 电子跃迁光谱,添加铝粉以后被一强度向长波增强的连续辐射取代。

本文的实验在中国工程物理研究院流体物理研究所,冲击波物理与爆轰物理实验室完成。

参 考 文 献

- 1 王克秀,李保萱,吴心平. 固体火箭推进剂及燃烧. 北京:国防工业出版社,1983
- 2 丁大玉,浦以康,袁生学,等. 爆炸与冲击,1993,13(1) 32~40
- 3 浦以康,袁生学,丁大玉,等. 爆炸与冲击,1993,13(3) 193
- 4 Ogle R A, Beddow J K, Chen L D, et al Combust Sci and Tech, 1988, 61: 75~99
- 5 刘子超. 工程热物理学报,1985,6(3) 284~286
- 6 Driscoll J F, Nicholls J A, Patel V, et al AD-A 134 035,1987,1~62
- 7 Baek S W, Kauffman C W. Combust Sci and Tech, 1987, 56 149~158
- 8 Jones M R, Brewster M Q, J Quant Spectrosc Radiat Transfer, 1991, 46(2) 109~118
- 9 Jensen D E, Jones G A. J Chem Soc Faraday Trans, 1972, 68(pt 2) 259~268
- 10 Kasatani K, et al Chem Phys Lett, 1990, 174(1) 71~74
- 11 胡 栋,龙属川,吴传谦,等. 爆炸与冲击,1989,9(3) 266~275
- 12 Jacox M E. J Phys Chem Ref Data, 1988, 17(2) 269~511

STUDY ON THE EM ISSION SPECTRA FROM FAST REACTION OF ALUM INUM POWDER

Li Zhaoning^{a,b}, Gou Qingquan^b, Wang Yongguo^b, Hu Dong^c

(a *Laboratory of High Temperature Gas Dynamics, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*)

(b *Institute of Applied Physics, Chengdu University of Science and Technology, Chengdu 610065*)

(c *Laboratory for Shock Wave and Detonation Physics Research, Southwest Institute of Fluid Physics, P. O. Box 523, Chengdu 610003*)

ABSTRACT Optical multichannel analyzer (OMA) was used to investigate the emission spectra from the fast reaction of aluminum powders driven by hydrogen-oxygen detonation in shock tube. The spectra from the reactions of two sizes of aluminum powders throughout of the 240~850 nm wavelength region has been determined experimentally with a resolution of 0.6nm at various pressures. Higher resolution (0.071nm resolution) spectroscopic were also made in several region of interest in the 240~850 nm wavelength region. The spectra measurements in this study were dominated by continuum radiation. The intense blue-green emission of the $Al\ O\ B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ transition was also present.

KEY WORDS aluminum powder, emission spectra, grain size, oxygen.