

激光烧蚀石墨/硝酸钾的发射光谱特性研究

王惠娥^{1,2} 沈瑞琪¹ 叶迎华¹ 吴立志¹ 秦 钊¹

(¹南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)
(²安徽理工大学化工学院, 安徽 淮南 232001)

摘要 为了研究激光点火过程中的化学反应历程,采用光谱分析方法分析研究了 1064 nm 脉冲激光作用下石墨/硝酸钾烟火药剂的激光烧蚀发射光谱。测试分析表明激光作用过程中烧蚀的光谱具有线状光谱的特性,波长主要分布在 300~600 nm 之间。光谱谱线揭示了烧蚀解离的谱线组成主要有 N、O、C、K 的原子光谱和离子光谱,在能量密度为 46.7 J/cm² 的激光作用下,N II 385.61 nm 谱线最强,O II 441.70 nm 谱线最弱。烧蚀产物在气相中发生燃烧反应。

关键词 光谱学;激光点火;光谱分析;发射光谱;激光烧蚀;石墨/硝酸钾

中图分类号 TN249 文献标识码 A doi: 10.3788/LOP49.083002

Study on Emission Spectroscopy Characteristics of Laser Ablation Graphite/Potassium Nitrate

Wang Huie^{1,2} Shen Ruiqi¹ Ye Yinghua¹ Wu Lizhi¹ Qin Zhao¹

(¹ School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology,
Nanjing, Jiangsu 210094, China)
(² School of Chemical Engineering, Anhui University of Science and Technology,
Huainan, Anhui 232001, China)

Abstract Laser ablation emission spectra of graphite/potassium nitrate under pulse laser irradiation with wavelength of 1064 nm are analyzed to investigate the chemical reaction processes during laser ignition. Testing results indicate that ablation spectra possess the characteristics of line spectra, and wavelengths of spectra range mainly from 300 to 600 nm. Ablation spectra mainly consist of atomic spectrum and ionic spectrum of N, O, C and K. When the laser energy density is 46.7 J/cm², N II 385.61 nm spectrum is the strongest while O II 441.70 nm spectrum is the weakest. The ablation products combusted in gas phase.

Key words laser ignition; spectral analysis; emission spectroscopy; laser ablation; graphite/potassium nitrate

OCIS codes 300.6170; 300.6360

1 引言

含能材料的激光点火过程本质上是激光与物质相互作用的过程。南京理工大学多年来一直开展激光与含能材料相互作用的研究,并且采用反应性光声技术检测出凝聚相的快速化学反应过程^[1~4]。在光热机理的基础上建立了含有凝聚相化学反应的一维到三维理论模型^[5~7]。孙同举^[8]对激光与火工药剂相互作用特性及机理做了研究。本文拟采用光谱仪和显微分析技术对石墨/硝酸钾激光作用下的发射光谱进行研究。

2 实验准备

实验仪器包括 1064 nm 的 Nd:YAG 脉冲激光器,脉宽 54 μs, ANDOR SR-303i-A 光谱仪, LEXT

收稿日期: 2012-03-23; 收到修改稿日期: 2012-05-11; 网络出版日期: 2012-06-07

作者简介: 王惠娥(1970—),女,博士研究生,主要从事起爆器材、光声光谱技术、激光与含能材料的相互作用等方面的研究。E-mail: huie1998@163.com

导师简介: 沈瑞琪(1963—),男,博士,教授,主要从事激光物理和化学、化学芯片技术、薄膜材料、含能材料的燃烧和爆炸控制技术等方面的研究。E-mail: rqshen@mail.njust.edu.cn(通信联系人)

OLS3000 激光共聚焦扫描显微镜,激光能量计等。实验所用装置如图 1 所示。

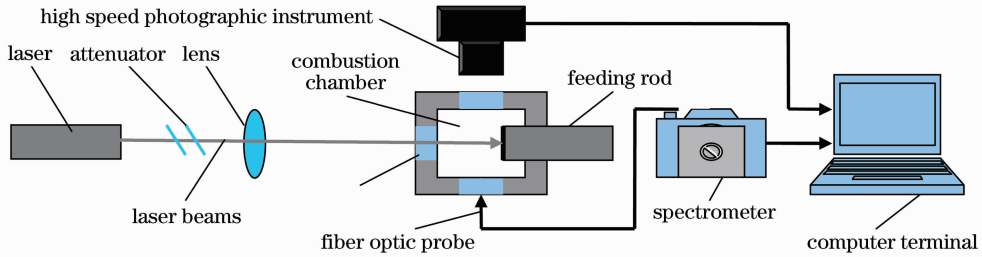


图 1 实验装置系统

Fig.1 Experimental system

实验中石墨/硝酸钾(C/KNO₃)混合质量比为 90:10。石墨粉末为化学纯(CP),含量大于等于 99.85%,灼烧残渣小于等于 0.15%,颗粒度小于等于 30 μm,熔点在 3000 °C 以上。硝酸钾为无色透明结晶,分析纯(AR),熔点 334 °C。使用陶瓷球磨机将 KNO₃ 仔细研磨,研磨后过 220 目筛,取筛下物与石墨充分混合,混合后的粉末在一定压力下压制成柱状切割成片待用。

3 实验及实验分析

3.1 光谱分析

实验采用图 1 的实验装置系统,运用 ANDOR 光谱仪获取激光作用下 C/KNO₃ 的光谱信息,采用译谱技术,得出发射光谱的组成主要有 N、O、C、K 的原子光谱和离子光谱,波长主要分布在 300~600 nm 之间,远小于入射激光波长 1064 nm。下面对激光能量为 367 mJ(光斑直径 1.5 mm,激光能量密度为 66.8 J/cm²)的光谱谱图加以分析。图 2 即为激光能量为 367 mJ 时的 C/KNO₃ 发射光谱。

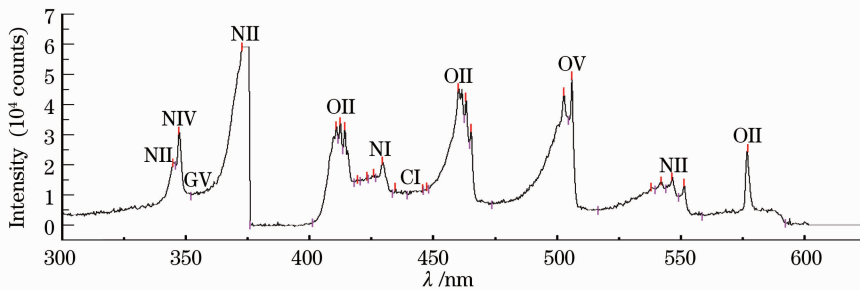


图 2 激光能量为 367 mJ 时 C/KNO₃ 发射光谱

Fig.2 Emission spectra of C/KNO₃ under 367 mJ laser energy

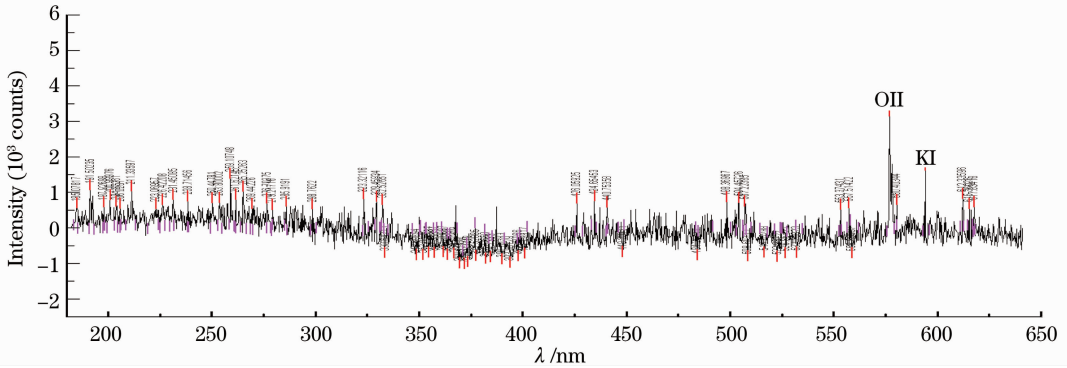
图中出现了 22 个峰及对应的 22 条独立谱线,较为明显的峰约有 10 个,分别为 NI[421.48 nm、NI 422.49 nm、NI[584.09 nm 三条氮原子发射光谱,N II 385.61 nm、N IV 348.08 nm 两条氮离子发射光谱,C I 437.14 nm 碳原子发射光谱,CV 352.67 nm 碳离子发射光谱,K I 509.92 nm、K I 583.19 nm 两条钾原子发射光谱,O V 511.41 nm 离子发射光谱。其他如 N II 545.42 nm、N II 548.01 nm、N II 549.57 nm、O II 410.80 nm、O II 466.16 nm、O II 470.12 nm 等都是些较弱的谱线。N II 385.61 nm 谱线最强,而表 1 中没有列出的 O II 441.70 nm 谱线最弱。等离子体的光谱特征是在连续谱上叠加着一系列的独立谱线。这些独立谱线经定标确认^[9,10],得出发射谱线的相关物理参数如表 1 所示。

实验时只有满足一定的激光能量条件才会产生发射光谱。图 3 是在激光能量为 56 mJ(光斑直径 1.0 mm,能量密度为 7.1 J/cm²)时光谱仪得到的谱图,图中几乎很少有明显的谱线。

激光能量密度的变化反映了激光产生的烧蚀及等离子体的强弱。也反映了发射光谱的强弱。激光与 C/KNO₃ 作用不仅是热传导的过程,而且是一个经历烧蚀以及等离子体化的过程。发光强度与激光入射能量成比例,较高能量下发光较强,能量弱时几乎没有明显谱线。在较高激光能量下烧蚀产物的光谱主要是 N、O、K 几种元素的原子光谱和离子光谱: NII、OII、OV、KI。较低能量下多数是氧离子和钾原子: OII、KI。

表 1 激光能量为 367 mJ 时 C/KNO₃ 发射光谱的相关物理参数Table 1 Physical parameters of emission spectra of C/KNO₃ under 367 mJ laser energy

| λ /nm | Spectrum | E_{exc}/cm^{-1} | $g_m \cdot A_{mn}/(10^8 \text{ S}^{-1})$ | λ /nm | Spectrum | E_{exc}/cm^{-1} | $g_m \cdot A_{mn}/(10^8 \text{ S}^{-1})$ |
|---------------|----------|--------------------------|--|---------------|----------|--------------------------|--|
| 421.48 | N I | 107037 | 0.088 | 509.92 | K I | 32648 | 0.028 |
| 422.49 | N I | 106980 | 0.012 | 583.19 | K I | 30185 | 0.0128 |
| 584.09 | N I | 112610 | 0.00488 | 437.14 | C I | 84852 | 0.0291 |
| 385.61 | N II | 196592 | 1.25 | 352.67 | CV | 2483371 | 0.1663 |
| 545.42 | N II | 188937 | 1.23 | 410.80 | O II | 255795 | 2.792 |
| 548.01 | N II | 188909 | 0.85 | 466.16 | O II | 206786 | 2.08 |
| 549.57 | N II | 188857 | 1.5 | 470.12 | O II | 253792 | 3.48 |
| 348.08 | N IV | 406005 | 1.1 | 511.41 | OV | 580825 | 0.17 |

图 3 激光能量为 56 mJ 时 C/KNO₃ 发射光谱Fig. 3 Emission spectra of C/KNO₃ under 56 mJ laser energy

3.2 显微图像分析

图 4 为激光作用后的样片在激光共聚焦显微镜下的图片,其中图 4(a)为激光模式下的三维(3D)图,图 4(b)为二维(2D)图。激光能量为 367 mJ,激光光斑直径在 1 mm 左右。

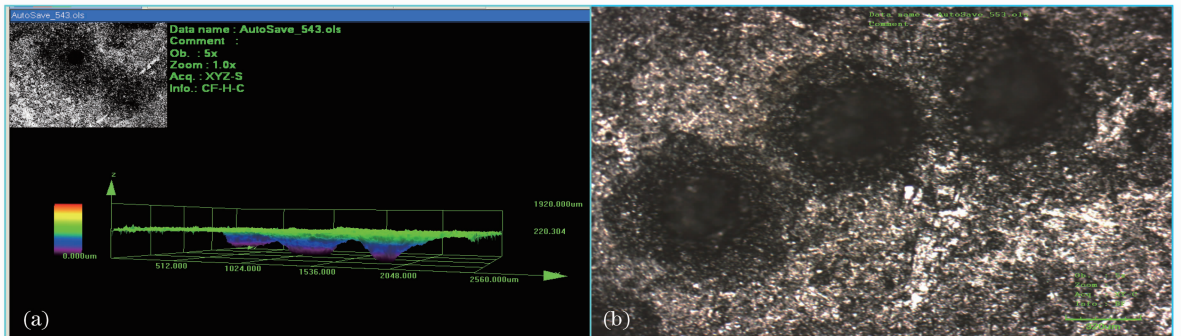


图 4 激光共聚焦扫描显微镜图片

Fig. 4 Confocal laser scanning microscope images

显微镜下观测到烧蚀只发生在激光光斑处,并没有引起整个样片的燃烧或明显的扩散燃烧,原因之一是烧蚀带走了一部分能量和物质。激光与材料相互作用首先是从入射激光被物质反射和吸收开始的,当激光能量在样品中的沉积足够强时,材料表面层局部区域将产生熔融甚至气化现象。从图中可以明显地观察到烧蚀和烧焦痕迹。在激光光斑内反应存在,而光斑之外几乎没有变化。由 3D 图看出激光作用后的烧蚀坑呈倒立的圆锥体状,这符合激光能量呈高斯分布的特征^[11]。

4 结 论

1) 激光与样品作用时,发射光谱的强弱随着激光能量密度的变化而发生明显变化。能量大时才会激发出等离子体及发射光谱,其中 N II 385.61 nm 谱线最强, O II 441.70 nm 谱线最弱,整个光谱中主要是氮和

氧的原子光谱和离子光谱。能量小时则很少产生甚至没有明显谱线。

2) 激光与石墨/硝酸钾作用时,在样品气化、烧蚀及等离子体形成时阻止了烧蚀物质能量和溅射能量流入周围介质,在所研究的能量范围内引起的气化、焦化、喷射或燃烧只发生在激光光斑处,没有向四周扩展,也没有引起整个样片的燃烧。

参 考 资 料

- 1 Shen Ruiqi, Ye Yinghua, Dai Shizhi. Study of reactivity photoacoustic spectra of graphite in ablation by a pulsed Nd:YAG laser[J]. *Chinese J. Lasers*, 1998, **25**(5): 437~440
沈瑞琪, 叶迎华, 戴实之. 脉冲 Nd:YAG 激光烧蚀石墨的反应性光声谱研究[J]. 中国激光, 1998, **25**(5): 437~440
- 2 Ye Yinghua, Shen Ruiqi, Dai Shizhi. Effect of phenolic resin on laser ignition of B/KNO₃[J]. *Chinese J. Lasers*, 1999, **26**(11): 1007~1010
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[J]. 中国激光, 1999, **26**(11): 1007~1010
- 3 Zhu Changxing, Ye Yinghua, Shen Ruiqi *et al.*. Characteristic emission spectra of zirconium base and magnesium base pyrotechnic composites[J]. *Chinese J. Energetic Materials*, 2005, **13**(2): 118~120
朱长星, 叶迎华, 沈瑞琪 等. Zr, Mg 系烟火剂发光光谱特性研究[J]. 含能材料, 2005, **13**(2): 118~120
- 4 Shen Ruiqi, Ye Yinghua, Dai Shizhi. Secondary combustion phenomenon of solid propellant ignited by laser[J]. *Applied Laser*, 1995, **15**(5): 207~208
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
- 5 Shen Ruiqi, Sun Tongju, Dai Shizhi. Photoacoustic model of solid chemical reaction[J]. *Chinese J. Lasers*, 1994, **21**(10): 821~826
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, **21**(10): 821~826
- 6 Hu Yan, Shen Ruiqi, Ye Yinghua. Effect of step on one-dimensional simulation of laser ignition[J]. *Applied Laser*, 2001, **21**(1): 35~37
胡 艳, 沈瑞琪, 叶迎华. 步长对激光点火一维模拟的影响[J]. 应用激光, 2001, **21**(1): 35~37
- 7 Weng Chunsheng, Wang Zhen, Feng Decheng. A two-dimensional model and calculation for the process of laser ignition [J]. *Acta Armamentarii*, 2005, **26**(2): 169~172
翁春生, 王 震, 冯德成. 激光点火过程的二维模型及计算[J]. 兵工学报, 2005, **26**(2): 169~172
- 8 Sun Tongju. Experimental Study on the Characteristics and Mechanism of Interaction by Laser of Fire Engineering Pharmacy[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 1995
孙同举. 激光与火工药剂相互作用特性及机理的实验研究[D]. 南京: 南京理工大学, 1995
- 9 H. R. Griem. Plasma Spectroscopy[M]. New York: McGraw Hill, 1964. 139~140
- 10 Robert C. Weast, Melvin J. Astle, William H. Beyer. CRC Handbook of Chemistry and Physics (64th ed.)[M]. Boca Raton: CRC Press, 1984. E327~E345
- 11 Sun Chengwei. Laser Radiation Effects[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2002. 79~189
孙承伟. 激光辐照效应[M]. 北京: 国防工业出版社, 2002. 79~189