

烟火藥火焰的 發 光

希 洛 夫 著



國 防 工 業 出 版 社

烟火藥火焰的 發光

希 洛 夫 著
馬 永 利 譯



國防工業出版社

內 容 簡 介

本書詳細地探討了烟火藥燃燒時的复杂反应过程，其中着重叙述与烟火藥火焰的輻射过程有关的問題，如烟火藥的光学性能，烟火藥火焰發光的一般原理等。了解这一过程对烟火藥工作者是十分重要的。

本書供从事烟火研究和生产的人員們閱讀，对有关大專師生亦有裨益。

苏联 Н. Ф. Жиров 著 ‘Свечение пиротехнического пламени’ (Государственное издательство оборонной промышленности 1939 年第一版)

國防工業出版社

北京市書刊出版業營業許可証出字第 074 号
机械工业出版社印刷厂印刷 新华書店發行

787×1092¹/₃₂ 印張 5¹²/₁₆ 122 千字

1959 年 5 月第一版

1959 年 5 月第一次印刷

印數：0,001— 5,100 册 定价：(11) 0.92 元

NO. 2967

目 录

序言	5
第一章 烟火藥火焰和烟火藥概論	7
§ 1 烟火藥火焰和火焰烟火藥的分类与特性	7
§ 2 火焰烟火藥燃燒时各种反应的历程	13
§ 3 火焰烟火藥的燃燒速度	18
§ 4 火焰烟火藥的热效应	21
§ 5 火焰烟火藥燃燒时的气体容积	23
第二章 火焰烟火藥燃燒温度的計算	25
§ 6 火焰烟火藥燃燒溫度計算的一般原理	25
§ 7 潜热的計算	27
§ 8 反应生成物比热的計算	28
§ 9 接近似公式进行火焰烟火藥燃燒温度的計算	30
§ 10 由于輻射的热量損失的修正	31
§ 11 火焰烟火藥燃燒溫度計算举例	32
第三章 烟火藥火焰和火焰烟火藥的光学性能	39
§ 12 光的生理学在烟火藥火焰發光方面的应用	39
§ 13 烟火藥火焰和火焰烟火藥的光学性能	44
§ 14 烟火藥火焰和烟火藥的比色法	48
§ 15 烟火藥火焰和烟火藥的攝影性能	57
§ 16 烟火藥火焰的測光法	62
第四章 烟火藥火焰發光的一般原理	67
§ 17 光輻射原理在烟火藥火焰發光方面的应用	67
§ 18 絕對黑体輻射	76
§ 19 烟火藥火焰內固体的热輻射	85
§ 20 火焰中固体的冷光	89

§ 21 火焰的气相辐射	92
火焰中的原子辐射	92
§ 22 火焰的气相辐射	103
火焰中的分子辐射	103
第五章 有色火焰的发光	108
§ 23 有色烟火药火焰的一般性质	108
§ 24 原子辐射的有色火焰	116
I. 黄色钠焰	116
§ 25 原子辐射的有色火焰	122
II. 锂、铯及其他火焰	122
§ 26 分子辐射的有色火焰	126
I. 绿色火焰	126
§ 27 分子辐射的有色火焰	131
II. 红色、橙色和黄色火焰	131
§ 28 分子辐射的有色火焰	137
III. 蓝色、天蓝色和紫色火焰	137
第六章 白色火焰的发光	141
§ 29 白色烟火药火焰的一般性质	141
§ 30 白色火焰的原子辐射	149
§ 31 白色火焰的分子辐射	155
§ 32 摄影闪光剂火焰及其光学性能	160
附录	165

序 言

許多烟火器材（照明器材、夜用信号器材等）具有很大的实际意义。这些烟火器材已有数百年的历史。然而，在烟火学方面至今大部分还都是一些經驗的东西。这可以这样解释：烟火藥燃燒时的反应过程非常复杂，縱使历史已很久，但对于这种反应过程研究得还是非常少。与烟火藥火焰的輻射过程有关的問題是研究上的薄弱环节之一。了解这种过程就可以十分有利于这方面的工作者解决一系列重要的实际問題。本書的目的就是想填补这方面的空白点。因为有关烟火藥火焰的發光問題在文献上还未有系統的論述，显然本書就成为这方面的首次嘗試。因此，完全可以预料一定会有很多差錯和缺陷，如蒙指正，作者将非常感謝。

由于缺乏按烟火学理論定出的具有科学依据的術語，作者不得不引用了一系列新的術語，很可能有一些術語对于烟火藥实际工作者和烟火藥工艺人員不熟悉。但是應該指出，約在四十年前就出版了俄文的有关烟火学問題比較系統的最新的敘述（崔多維奇的著作）。从那时候起，光的本性学說、燃燒的化学过程理論突飞猛进，因此烟火学术語的命名法和烟火学概念的“改革”的时机就已經完全成熟了。和一切科学術語一样，这些術語應該反映出物理-化学發生过程的本质。作者在試圖創造有科学依据的術語时正是遵循着这一原則的。大家可以对于如何适当地选择这一个或那一个術語进行爭辯，但是最后生活本身和这方面工作的实践定会解决这一問題的。

最后应该指出，由于缺乏本書研究方面的專門文献，作者大量使用了性質相近的科技領域（照明工程學、攝影學、電工學、物理化學等）內的許多材料和術語。

本書主要供一切與火焰烟火藥、其制造和應用有關的人員作為一本篇幅不大的參考書，例如：生產人員、研究人員、專門系科的和與烟火學有關的國防及國防工業工作人員等。因此作者特別注意使用參考資料表格與數據，這些資料通常是很零散的得自不同的來源，有些來源往往與烟火學根本無關。

大家知道，人民的敵人破壞了烟火學的發展。應該特別指出故意忽視和阻礙烟火學理論及各種理論研究的發展方面的破壞性的作法，由於這些原因，至今尚未根絕純粹憑經驗處理一些問題的傾向。讀過此書後，一定可以看出：我們知道得是那麼少，做的工作是那麼少，應該做的工作又是那麼多。如果本書可以稍稍推動烟火學理論研究的發展，作者將完全心滿意足。

Н. Ф. 希洛夫

1937~1938年於莫斯科

第一章 烟火藥火焰和烟火藥概論

§1 烟火藥火焰和火焰烟火藥的分类与特性

很大一部分烟火器材的特点是，它的基本效应的载体是火焰。火焰可以分为三个基本类：

- 1) 无色火焰；
- 2) 有色（带色）火焰；
- 3) 白色火焰。

在烟火学方面具有实用价值的主要只是后两类。本書中我們仅限于从火焰的光效应角度来討論火焰。要知道，火焰在烟火学的其他应用方面尚无充分可靠的論述。只有火焰的溫度可以說是一切烟火藥火焰效应的固有通性之一。因此关于火焰溫度的問題將比从本書性質上所預料的討論得較多。应用时与火焰有关的一大类燃燒剂不在我們討論之列。

这样一来，所有發光类的火焰烟火藥的特点是其火焰可应用于达到各种特殊的烟火光效应。以下在这个意义上我們將采用一个較簡短的術語：火焰烟火藥，即指由于化学反应所生成的火焰可用于产生光效应的烟火藥。因此，照明、夜用信号、曳光、攝影照明等器材的烟火藥都是屬於这一类。

攝影照明器材用的烟火藥应列为特別的一类。其原因是人眼和攝影材料的感光性不同，关于这一点，下面还要詳細講到。其他一切發光类烟火藥的特点都是：火焰的光效应直接为人眼感受。

8

这里还应该簡單地談一談我們在叙述烟火藥和烟火过程时所用的術語。从科学观点来看，我們認為剛才所提到的術語“火焰烟火藥”是最符合于其燃燒时所进行的物理-化学过程[●]。在这方面，这个術語比有时可以見到的發光烟火藥（огневые составы）更科学些。后者在烟火藥工艺人員中应用較广，但它最好不用于指烟火藥，而指烟火器材。

如果从光譜能量分布的观点来分析烟火藥火焰的輻射，那末可以不难分为彼此不同的两类。第一类火焰的特点是輻射大半是在光譜上相当狹的範圍內，其余範圍內輻射比較微弱，即具有显著的輻射選擇性。因此这类火焰完全可以称作選擇輻射火焰。另一类火焰，其輻射中可以找到各种長短的波長。这种火焰称作完全輻射火焰。誠然，應該說明：要想給这两类火焰定出一个显明的界限是相当困难的，尤其是有許多由一种类型至另一种类型的中間情况。

对于我們來說，首先注意的是輻射的波長範圍为人眼所能感受的火焰。如果火焰輻射的为光譜可見区域内所有波長，那末我們眼睛感受到的輻射为白色，即此时为白色火焰。因为通常白色火焰还有紫外区域和紅外区域的輻射，所以它完全可以屬於完全輻射火焰。

就光譜能量分布均匀性來說，白色火焰有几种特別情形，最主要的有两种。其中第一种，光譜可見部分的輻射能量分布得比較均匀，因此这种火焰可称作等色火焰（изохроматическое пламя）。鑒于眼睛对于不同波長輻射的敏感度不等，光譜能量分布符合于眼睛敏感度曲綫的一种火焰具有很

● 这个術語一些老烟火學家（堪多羅奇、尼古拉也夫）使用得完全正确，他們对各种过程的本质处理得最恰当。

大的实际意义。这种火焰可称作正色火焰 (ортохроматическое пламя)。

考虑到眼睛敏感度的实际作用,对于选择辐射火焰来说,光谱上占优势的某一部分能被我们的眼睛感受而产生颜色的感觉。因此这种带色火焰可称作有色火焰。这种有色火焰的特别情形为其颜色感觉由非常狭的光谱部分(例如某一种谱线的辐射)所引起。这种火焰称作单色火焰 (монохроматическое пламя),例如 Na 焰就是。

原始的区分各种火焰烟火药充分依据是人眼所决定的烟火药的颜色。根据上述按光谱组成划分火焰的方法,我们可把烟火药分为两个基本类:白色火焰烟火药和有色火焰烟火药。

这些术语比实用烟火学和烟火药工艺学上通用的术语合理。其优点是能把在物理-化学特性上没有本质区别的整类烟火药归并在每一个类别内。同时这些作用原理非常相似的烟火药在实用烟火学上又可以使用于作各种烟火器材。试以白色火焰烟火药为例:白色火焰烟火药使用在照明器材内时叫照明剂;使用在白色曳光制品内叫曳光剂;使用在摄影照明器材内时叫摄影闪光剂。归根结底,在所有这些情况下,我们涉及到的都是产生白色火焰的烟火药的同一种燃烧过程。诚然,根据制品的性能不同,使用条件也改变,但是白色火焰依然还是白色火焰。这种论断同样也完全适用于有色火焰烟火药。

通用的术语有色火光一点儿也没有说明过程的本质,并且还会引起不正确的联想来。例如有色火光这一术语在铁路信号方面也用,但是大家知道,其获得颜色的方法完全是根

据另一种原理：借助滤光器（有色玻璃）选择滤过白光。

其次，在理論烟火学术語中有一个十分不恰当的術語染料，許多烟火藥实际工作者爱用这个術語指能使火焰染色的物質，也是應該廢弃的。在火焰方面使用这个術語是不的，因为染料●的概念已經有一个完全确定了的意义，所以这个術語尤其不能采用。特別是真正的染料在現代烟火学方面（有色烟幕）也应用很广，因此，这就显得更加不通了。这样混淆地使用各种概念，其后果只能引起荒謬和有害的比拟。

对于火焰，尤其是选择辐射火焰，應該区别开火焰的两个原則上不相同的概念。这两个概念都屬於同一个問題：什么决定火焰产生顏色？如果問題屬於火焰本身，那末显然說的是其火焰本身能辐射某种波長的物質。應該清楚地看到：烟火藥內从来也不会有能够决定烟火藥火焰發光的現成物質，而只是在烟火藥各組分間起某种反应后才生成的。因此，从化学組成上来看，火焰內产生辐射的物質和烟火藥本身內存在的物質是不同的。下面还要在每一种个别情况时証实这一种說法。

因此，應該指出，火焰本身的顏色载体和烟火藥的顏色载体是两个不同的概念。如果說火焰的顏色载体大多数情况时都是十分固定的同一种物質，这种物質能在不同化学反应时生成，那么决不能說烟火藥內的各成分物質也是这样。烟火藥的顏色载体根据其本性，也即根据其在烟火藥燃烧过程中起的作用，以及本身成分而不同。如果烟火藥顏色载体積極参与烟火藥燃烧过程，即本身为氧化剂或燃料，則可称为有色火焰（白色火焰）燃料或氧化剂。如果这些物質專門加入烟火藥以使火焰获得某一种光效应，而自身并不積極参与

● 例如可參閱瓦格涅尔著的“染料与顏料”。

燃燒過程，則可稱為有色火焰（白色火焰）附加劑。試以黃色火焰和紅色火焰為例：

1. 黃色火焰的顏色載體是鈉原子；黃色火焰烟火藥的顏色載體可以是黃色火焰氧化劑 NaNO_3 ， NaClO_3 等，或者可以是黃色火焰附加劑 Na_3AlF_6 ， $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 等；

2. 紅色火焰的顏色載體是氧化鋇分子；紅色火焰烟火藥的顏色載體是紅色火焰氧化劑 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ，或者是紅色火焰附加劑 SrCO_3 ， SrC_2O_4 。

應該指出，遠在1899年俄羅斯烟火學家之一尼古拉也夫（8）就提出了“有色火焰烟火藥”這個術語。他和崔多維奇（7）一般可以認為是能夠比較科學地理解烟火藥火焰過程本質的為數不多的一些烟火藥實際工作者中的幾個人。

現代烟火學僅於現在才獲得自己的科學理論，才真正地被稱為實用科學，而不再被稱為技藝（這些技藝在以前是掌握在少數職業實踐家和業餘愛好者手中），這樣才引起了上列這些革新。

由於火焰烟火藥燃燒時的反應過程很複雜，所以要理解反應過程的本質，就必須知道相當多的理化學常數和性質。這裡，應該考慮到一個非常重要的情況：同一烟火藥的性質可以隨其使用和試驗條件產生很大的變化。這樣，必須把烟火藥本身的性質與使用和試驗該烟火藥的制品的性質完全區別開來。因此烟火學理論的任務是：第一，探索烟火藥本身不以其實際使用情況為轉移的一般性質和常數；第二，測定烟火藥在某一種制品中的使用條件對上述這些性質的影響。知道這些性質就有可能不只是根據通常直接由試驗而得的數據來計算烟火器材。

因此，为了能得到烟火藥性質，必須除去一切表征烟火藥在某一种制品中的使用条件的各种因素。大家知道，这些因素是由制品的外形尺寸和形状、烟火藥的有效重量、工艺制造条件以及試驗或使用条件决定的。

烟火藥的所有性質和指标通常都是采用一些标准單位表示：質量——克；質量与体积之比——絕對密度；燃燒面积——平方公分；燃燒条件——压力、溫度的标准值及固定状态燃燒。

上述这些性質和指标有一部分影响火焰的光学性能。爆炸性能應該屬於不直接影响火焰烟火藥光学性能。其他的性能不是直接影响，而是間接影响（指对同一烟火藥而言）。屬於后者的有組分的顆粒大小、發火点、起始热衡量大小等。純粹屬於光学指标的仅为与火焰本身有关的而与烟火藥无关者，即：

- 1) 發光强度 I (国际烛光)；
- 2) 火焰輻射面 S (平方公分)；
- 3) 火焰亮度 B (熙提)；
- 4) 火焰的光譜能量分布；
- 5) 由主波長 λ_{max} (m μ) 决定的火焰顏色和这种顏色的飽和度 p (%)。

然而这些表征火焰性質的指标尚不足以代表烟火藥本身的性能。烟火藥的光学性能应与其作为物質的其他指标有关。因此，为了完整地表示火焰烟火藥的光学性能，必須还考虑到反应物質的質量和燃燒过程本身的指标——燃燒時間、热效应。这样烟火藥的性能可归納为：

- 1) 每克烟火藥燃燒时放出的光能量 (比光能)，單位为

秒-烛光/克。

$$(I) \quad \alpha = \frac{It}{m} \text{ 秒-烛光/克}$$

2) 每卡烟火藥燃燒時放出的光能量 (熱光能 термическая светосумма), 單位為秒-烛光/卡。

$$(II) \quad \beta = \frac{It}{Q} \text{ 秒-烛光/卡}$$

3) 烟火藥發光效率 K , 單位為流明/瓦特 和 發光有效利用率, 單位為 %。

要求得這些性質, 必須知道該烟火藥性質的一般指標, 其中有:

1) 燃燒反應歷程, 即反應方程式、氧平衡、平衡條件等;

2) 反應過程的熱平衡;

3) 反應溫度;

4) 燃燒速度。

此外, 為了能正確地理解火焰中發生的各種反應過程的本質, 必須知道固相反應生成物 and 氣相反應生成物的比例, 以及燃燒過程中的生成物的性質與特征, 其中包括:

1) 由於二次反應過程 (解離等) 產生新物質的可能性;

2) 熔點和沸點;

3) 熱化學特性 (比熱、潛熱、生成熱等);

4) 光學特性 (輻射光譜、輻射能力等)。

§2 火焰烟火藥燃燒時各種反應的歷程

大多數的實用烟火藥不是根據烟火藥的組分的化學當量

比例計算出來的，而是試驗的結果。因此，烟火藥燃燒方程式和反應歷程僅能近似計算出來，尤其是如果烟火藥中加入常無一定化學成分的黏合劑樹脂時更是如此。

然而在任何情況下這些反應過程都屬於燃燒過程。吉曼和斯崔保爾斯基對燃燒過程是這樣下的定義：產生熱和光的化學反應稱為燃燒。馬赫對這一定義作了修正，引入了燃燒面的影響和反應過程在燃燒面縱向的傳播。這樣，燃燒過程就和發火有了區別，發火時燃燒的傳播是沿整個燃燒面平行地進行。燃燒反應的一個特別情形為火焰反應，火焰反應時呈現火焰，火焰是由反應過程中生成的氣相引起的。此時，在許多情況時氣相僅在反應處於高溫條件時才能存在，因為如果反應生成物處於正常狀態（常溫與常壓）下就會變成固態。

在剛才所說的條件（常溫與常壓）下火焰烟火藥性能的特點是固相比氣相多。然而在燃燒過程中這一關係會相反。茲於下表 1 中舉出一些典型火焰烟火藥的固相與氣相比。

表 1

烟火藥的種類	固 相 %	氣 相 %	備 注
有色火焰烟火藥	≤65	≥35	含有 $KClO_3$ 的烟火藥(亨克利)
白色火焰烟火藥	~90~80	~10~20	含有 Al, Mg 的烟火藥(愛生巴亥爾)
攝影閃光劑	≥95	≤5	含有 Mg 的烟火藥(安德列辛)

至於談到火焰烟火藥燃燒反應的歷程本身，那末所有的燃燒反應主要是氧化反應。因此在任何烟火藥中都可以找到決定燃燒過程特性的基本體系：燃料 + 氧化劑。在最簡單的情況下這一体系僅由兩種組分構成。根據氧化劑本性的不同，

可有三种基本的情形：

- 1) 燃料 + 氧(空气)；
- 2) 燃料 + 氧化物(作氧化剂)；
- 3) 燃料 + 含氧酸盐(作氧化剂)。

后两种情形最常见(尤其是第三种)。因此，燃烧反应为氧化-还原反应。根据氧化剂的本性，分解氧的难易，各组份的比例及反应过程中氧平衡变化。与此相关，介質反应也发生变化，也就是反应可为氧化反应，可为还原反应，也可为中性反应。同时不应忘记：所有的燃烧过程照例都是在大气中进行的，因此必须考虑到空气中氧的影响。

从这一观点来看，火焰烟火藥的燃烧反应与烟火藥的氧平衡有关，可具有下列性質●：

1) 还原性介質的反应：

甲) 負氧平衡反应(燃料过量)；

乙) 完全氧平衡反应，此时氧化剂完全还原成与氧具有相当活性的物質。

2) 氧化性介質或中性介質的反应：

丙) 活性氧平衡反应，此时氧化剂还原成与氧稳定的化

● 此处对氧平衡叙述不够清楚。氧平衡可分为三种情形：

1. 負氧平衡——藥剂中的氧化剂不足以把燃料完全氧化；
2. 正氧平衡——藥剂中的氧化剂把燃料完全氧化后还剩余氧；
3. 零氧平衡——藥剂中的氧化剂把燃料正好完全氧化(即燃烧反应是以化学当量反应方程式进行)。

氧化剂在藥剂中的反应形式有两种可能：

1. 氧化剂分解成稳定的氧化物(放出活性氧)；
2. 氧化剂还原成单质金属(放出全部氧)。

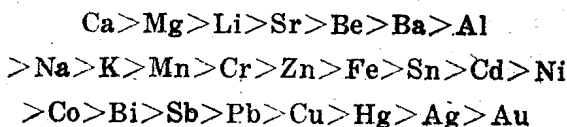
有关氧平衡的詳細叙述可参看 A. A. Шидловский, 烟火學原理，中

合物。燃料也氧化成極穩定的氧化物。

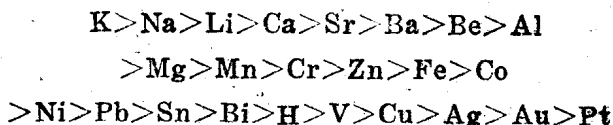
應該指出：在許多情況時，為要獲得火焰的某種光效應，還原性介質最為有利。特別對於許多產生有色火焰的烟火藥是這樣。

上述論點可以這樣解釋：火焰中的還原性介質可以促使產生二次反應，其中首先應該指出的是反應生成物的解離作用。同時還能產生許多在普通情況下不穩定的新物質。這一系列的物質也即為火焰顏色的載體。高溫時物質穩定情況服從於高溫時物質的排列順序。下面是氧化物和氯化物的排列順序(塔蒙)：

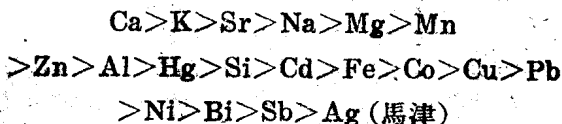
1) 高溫時氧化物的排列順序：



2) 高溫時氯化物的排列順序：



3) 高溫時硫化物的排列順序：



此外，為了能更好地理解火焰中某種化合物的穩定情況，應該指出，一般來說，氯化物比硫化物穩定，而硫化物又比氯化物穩定。氯化物的沸點比氧化物或硫化物低，因此高溫時氯化物容易轉變成蒸氣，也就容易產生二次反應。這樣，