

红磷烟幕的红外消光作用

刘庚冉^{a,c,*} 黄顺祥^{b,d} 胡非^b 陈海平^d 曹保榆^a 王玄玉^d

(^a 防化指挥工程学院三系 北京 102205;

^b 中国科学院大气物理研究所大气边界层物理和大气化学国家重点实验室 北京;

^c 中国科学技术大学力学与机械工程系 合肥; ^d 防化指挥工程学院 北京)

摘要 使用中等烟箱、热像仪和 FTIR 光谱仪等测定了红磷烟幕的遮蔽质量和消光系数。当目标被完全遮蔽时,遮蔽质量为 3.58 g/m^2 。在温度 23°C ,相对湿度为 60% 时, $3 \sim 5 \mu\text{m}$ 范围消光系数为 $0.14 \text{ m}^2/\text{g}$, $8 \sim 14 \mu\text{m}$ 范围消光系数为 $0.078 \text{ m}^2/\text{g}$ 。根据 Mie 理论精确计算了红磷烟幕的消光效率因子,实验值和理论值在 $8 \sim 12 \mu\text{m}$ 波段有较好的一致性。分析了影响烟幕消光作用的主要因素:烟幕持续时间、粒子大小及磷烟的电导率等。烟幕释放前期的消光系数有增加的趋势。随着时间的增加,由于小颗粒的沉降和凝聚,其消光效率明显下降。通过综合比较得出,红磷烟幕的最佳消光粒径为 $2.5 \mu\text{m}$ 。磷酸的电导率较小,辐射对其穿透深度很大,而反射很小,消光能力主要以吸收作用为主。

关键词 红外,烟幕,消光系数,红磷,吸收

中图分类号: O657.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2005)07-0709-06

发烟剂的研制和改进一直是烟幕技术中的一项难题,而消光机理的研究又是其前提和关键^[1]。红磷发烟剂在国内外装备比较普遍,但对其消光机理和性质的研究相对较少^[2]。Xiao 等^[3]应用 Mie-Skk 理论研究了 $3 \sim 5 \mu\text{m}$ 、 $8 \sim 14 \mu\text{m}$ 处磷烟随时间、相对湿度、光学常数的消光规律,预测了磷烟的消光机理。用 C++ 语言设计了能够对球体、圆柱体等多种旋转体烟幕粒子进行消光计算的计算机软件,并且通过与已知数据的比较、数值收敛性分析和有效适用范围的探讨,证明了该软件用于计算旋转体烟幕粒子的可靠性和精确性。目前,国内的工作主要集中在研究微粒形状大小对消光的影响,而对材料自身的分析较少,这在一定程度上限制了我国烟幕技术的发展。因此,从实验及理论方面对红磷发烟剂的遮蔽特性进行系统研究,对于了解其遮蔽原理、改进和发展新型发烟剂有现实的指导意义。

大气光学理论指出,烟雾粒子对红外辐射的衰减作用主要是其对入射电磁波的散射和吸收造成的,描述单个烟雾粒子的消光、散射和吸收能力的 3 个示性参数——消光效率因子 Q_e 、散射效率因子 Q_s 和吸收效率因子 Q_a ,可用 Mie 理论精确求解^[4,5]。

若给定烟雾粒子的线度参数为 x ,折射率为 m ,则 Q_e 、 Q_s 、 Q_a 分别由

$$Q_e(m, x) = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \text{Re}(a_n + b_n) \quad (1)$$

$$Q_s(m, x) = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2) \quad (2)$$

$$Q_a = Q_e - Q_s \quad (3)$$

给出。式中, $x = 2\pi r/\lambda$, r 为烟雾粒子半径, λ 为入射波长; Re 表示实数部分; a_n 、 b_n 可用下式表达:

$$a_n = \frac{\left[\frac{A_n(z)}{m} + \frac{n}{x} \right] \varphi_n(x) - \varphi_{n-1}(x)}{\left[\frac{A_n(z)}{m} + \frac{n}{x} \right] \zeta_n(x) - \zeta_{n-1}(x)} \quad (4)$$

$$b_n = \frac{[mA_n(z) + \frac{n}{x}]\varphi_n(x) - \varphi_{n-1}(x)}{[mA_n(z) + \frac{n}{x}]\zeta_n(x) - \zeta_{n-1}(x)} \quad (5)$$

式中, $m = m_r - im_i$, m_r 、 m_i 分别表示折射率实部和虚部。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

红磷, 无水乙醇, 纯度 99.5% 等。

5.58 m³ 中等烟箱, 光程长为 2.42 m, 高度为 1.8 m, 宽度为 1.41 m; WQF-400 型 FTIR 光谱仪; SAT-HY6800 型红外热成像仪, 非制冷焦平面探测器; BT-9300H 型激光粒度分布仪; MXY2005 型面黑体, 配合红外热成像仪采集抗红外烟幕的热成像图。

1.2 消光系数的测定原理

依据文献^[6], 烟幕的红外质量消光系数是评价烟幕对红外消光性能的基本依据, 其数值越大, 说明烟幕的抗红外的效果越好。

其基本原理是根据朗伯-比尔定律。即:

$$Mc = \frac{1}{cL} \ln \left[\frac{L_{a0} - L_{b0}}{L_a - L_b} \right] = \frac{1}{cL} \ln \frac{1}{T} = \frac{A}{2.303cL} \quad (6)$$

式中, Mc 为质量消光系数(m²/g); L_{a0} 、 L_a 分别为目标在无烟和有烟时的亮度; L_{b0} 、 L_b 分别为背景在无烟和有烟时的亮度; c 、 L 分别为对应的烟幕浓度(g/m³)和烟程长(m); T 为一定波段下烟幕的透过率(%); A 为一定波段烟幕的吸光度, 即烟幕介质对光的吸收本领。

遮蔽质量 M_b 是反映发烟剂性能和探测器性能相结合的重要参数, 它的定义是: 在观察者(探测器)和被观察目标之间施放烟幕, 当观察者(探测器)恰好辨别不了目标的形状和位置时, 二者之间 1 m² 截面的长方体中的烟量称为遮蔽质量 M_b (g/m²)。

烟箱实验中, 认为烟幕浓度在光程方向上基本不变, 所以, 从热成像图像中, 目视分不清目标与背景的界限(临界状态)时, 由测定浓度 c_k 可得遮蔽质量:

$$M_b = c_k L (\text{g/m}^2) \quad (7)$$

1.3 实验方法

在 23 ℃, 相对湿度(RH)为 60% 的条件下, 将样品放置在坩埚中使用电阻丝点燃, 搅拌 30 s 后采样, 待 2 名观察者目视目标被完全遮蔽时热像仪采集图像, 同时使用各种仪器采样, 之后停止搅拌, 通风, 分别间隔 2、7 和 12 min 采样。

2 结果与讨论

2.1 理论计算结果与分析

根据 Mie 理论基本原理编写了计算机程序, 计算了红磷烟幕在 8~12 μm 波段的 Q_e 、 Q_s 、 Q_a , 折射率数据取自文献^[7], 其结果如图 1、图 2 所示。

消光系数与消光效率因子间的关系^[8]为:

$$Mc = \frac{GQ_e}{\rho V} = \sum_i \frac{3Q_{ei}}{2\rho d_i} \quad (8)$$

式中, G 为颗粒的几何横截面积; Q_e 为消光效率因子; ρ 为材料密度; V 为粒子体积; d_i 为粒径。

2.2 实验结果与分析

当目标被完全遮蔽时, 通过热像仪采集到的图像计算得出遮蔽质量

$$M_b = c_k L = 1.48 \times 2.42 = 3.58 (\text{g/m}^2)。$$

小烟箱中红磷烟幕样品的 FTIR 谱图如图 3 所示。

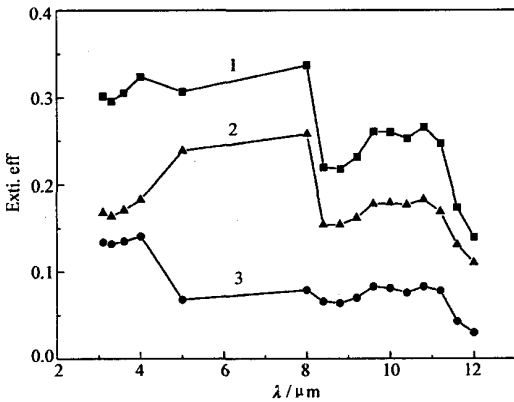


图 1 波长与消光效率因子关系图

Fig. 1 The extinction efficiency vs wave length

1. Q_c ; 2. Q_a ; 3. Q_s .

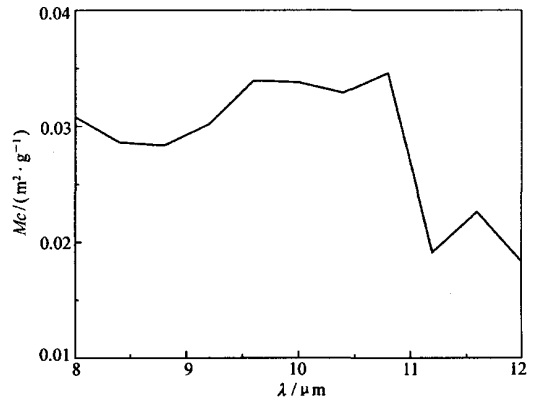


图 2 消光系数与波长关系图

Fig. 2 The extinction coefficient vs wave length

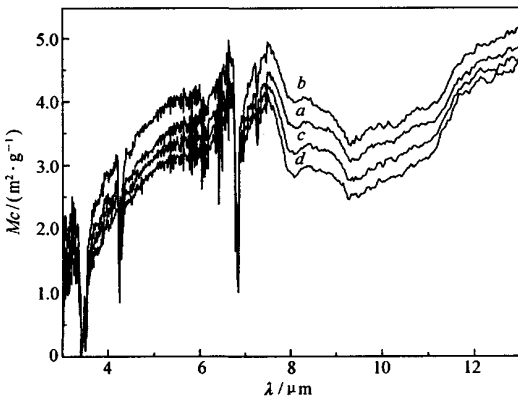


图 3 红磷烟幕样品的 FTIR 图

Fig. 3 The FTIR of red phosphorous smoke screening sample

Sampling time/min: a. 0.5; b. 2; c. 7; d. 12

磷烟是红磷燃烧生成的产物,它具有吸湿性(吸湿后最终成份为正磷酸)。因此,磷烟的消光性能与相对湿度和持续时间有很大关系。由图 3 可见,2 min 后采样的透过率(图 3 谱线 b)反而低于图 3 谱线 a。这是由于开始时(图 3 谱线 a)烟剂浓度没有达到最大值,当通过热像仪观察到目标被完全遮蔽时,烟剂浓度达到最大(图 3 谱线 b),所以其透过率低于图 3 谱线 a。其后的通风搅拌,使得烟剂浓度下降,此后透过率逐渐上升,消光能力下降(图 3 谱线 c 和图 3 谱线 d)。

根据式(6)可得出:

$$\ln \frac{1}{T} = McLc \quad (9)$$

由 $\ln (1/T) \sim c$ 直线的斜率 $K = McL$ 可得 $Mc = K/L$ 。

由图 4 可得,在 23 °C 和相对湿度为 60% 时, Mc

(3 ~ 5 μm) = 0.14 (m²/g) 和 Mc (8 ~ 14 μm) = 0.078 (m²/g)。

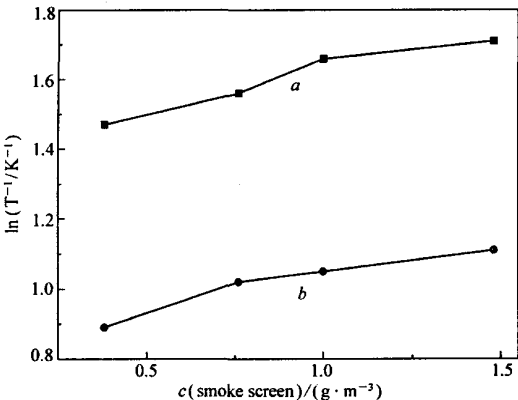


图 4 $\ln (1/T)$ 与浓度 c 关系图

Fig. 4 Relation between $\ln (1/T)$ and c

a. 3 ~ 5 μm; b. 8 ~ 14 μm

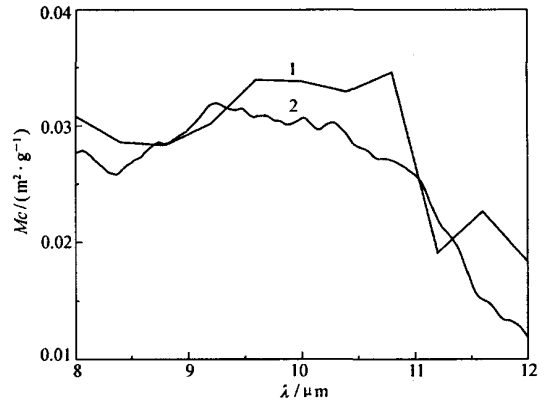


图 5 实验(1)与理论(2)结果比较

Fig. 5 Comparison between (2) the experiment result and (1) the theory data

由实验测得红磷烟幕的平均粒径为 $d = 2.47 \mu\text{m}$, Mc 的实验及理论计算结果如图 5 所示。可以看出, 消光系数的理论计算值和实测值随波长的变化趋势相近。

磷酸分子在红外区的特征吸收(图 6)对消光起了一定的作用。在 $3 \sim 5 \mu\text{m}$ 波段内包含了 $3.52 \mu\text{m}$ 处的 O—H 键的伸缩振动和 $4.37 \mu\text{m}$ 处的 O—H 键的伸缩振动引起的特征吸收, 在 $8 \sim 14 \mu\text{m}$ 内包含了 $8.82 \mu\text{m}$ 处 P—O 键的伸缩振动, $9.94 \mu\text{m}$ 处的 PO_3 键的非对称伸缩振动和 $11.21 \mu\text{m}$ 处 PO_3 的对称伸缩振动引起的特征吸收。

磷烟的散射和吸收都可以使电磁波削弱, 散射主要取决于粒径的相对大小, 而吸收主要取决于物质的结构。由于磷烟粒子的实际粒径比该波长区需要的最佳散射粒径小得多, 因而在总消光效应中, 散射作用很小, 起主导作用的是吸收。

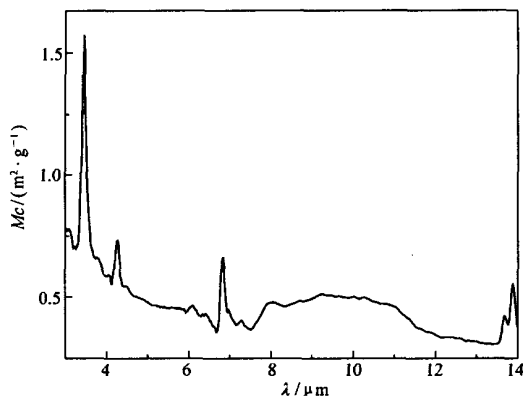


图 6 红磷烟幕的红外谱图
Fig. 6 The IR spectrum of RP

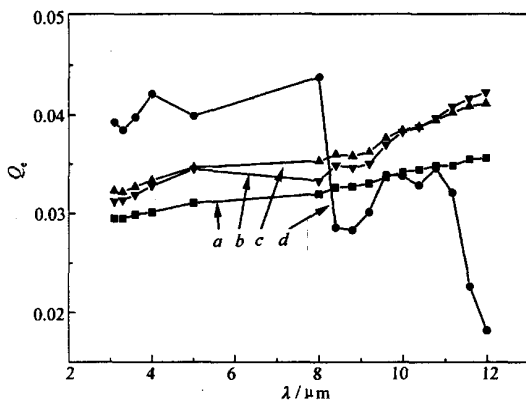


图 7 不同时刻的红磷烟幕消光系数随波长的变化曲线
Fig. 7 The curves of extinction coefficient vs wave length at different sampling time
Sampling time/min: a. 0.5; b. 2.0; c. 7.0; d. 12.0

2.3 影响红磷烟幕消光作用的因素

2.3.1 持续时间 不同粒径的红磷烟幕粒子在 $3 \sim 5 \mu\text{m}$ 和 $8 \sim 14 \mu\text{m}$ 波段的 Q_e 、 Q_a 、 Q_s 如图 7 所示。图中可以看出, 随着烟幕持续时间的延长, 消光系数有增加的趋势。在红磷烟幕形成的初期, 发烟剂燃烧比较剧烈, 烟幕的组成以大颗粒的粒子为主, 烟幕的吸收和散射效应都比较弱, 散射效应略强于吸收效应, 因此消光效率较低; 随着成烟时间的增加, 大颗粒沉降, 烟幕中小颗粒居多, 此时烟幕的消光特性与小颗粒对光的吸收和散射同时有关, 因此烟幕的吸收效应高于散射效应, 消光效率增加。随着时间的

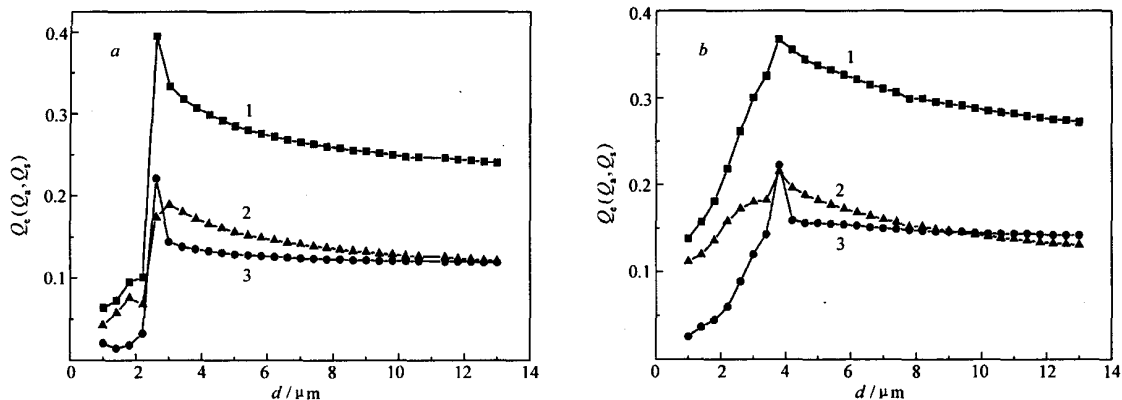


图 8 不同粒径的红磷烟幕的消光效率因子曲线
Fig. 8 The extinction efficiency Q_e of RP screen with several particle sizes at different wave lengths
a. $\lambda = 5 \mu\text{m}$; b. $\lambda = 11.2 \mu\text{m}$; 1. Q_e ; 2. Q_a ; 3. Q_s

延长,小颗粒不断沉降和凝聚,使烟幕的消光效率明显下降(实验烟箱内湿度保持不变)。

2.3.2 粒径 波长为5和11.2 μm时不同粒径消光效率因子如图8所示。图中可以看出,当波长为5和11.2 μm时,烟幕的 Q_a 、 Q_s 、 Q_t 均随着粒径的增大而增大,到达峰值后逐渐下降而趋平。波长为5和11.2 μm时 Q_a 、 Q_s 、 Q_t 峰值所对应的粒径分别为2.6和3.8 μm。

当波长为5 μm时,不同粒径的吸收和散射效应比较接近;当波长为11.2 μm时,小颗粒的吸收效应强于散射效应,消光作用以吸收为主,颗粒越小,吸收效应越明显,当粒径大于8 μm时,吸收效应与散射效应相接近。

由图9可以看出,粒径为2.5 μm附近的红磷烟幕粒子在中红外区的消光效率高于在远红外区的消光效率,因此是红磷烟幕的最佳消光粒径。

2.3.3 电导率 红磷烟幕是由磷酸液滴形成的,磷酸的电导率是浓度的函数^[9]。

从表1可以看出,磷酸的电导率较小,穿透深度 s 和电导率 σ 的关系^[10]为:

$$s = \frac{c}{\sigma} \sqrt{\epsilon_r \epsilon_0} \tag{10}$$

式中, ϵ_r 和 ϵ_0 分别为电介质的相对和绝对介电常数, c 为光速。因此,辐射对磷烟的穿透深度很大,而反射很小。

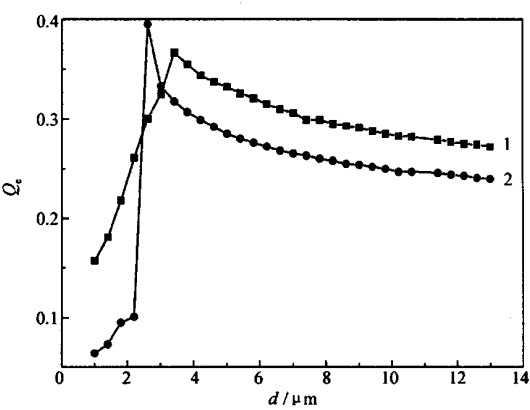


图9 不同粒径的红磷烟幕在λ=5 μm和11.2 μm的消光效率因子曲线
Fig.9 The extinction efficiency Q_e of RP screen with several particle sizes at different wave lengths
λ/μm:a.5; b.11.2

表1 磷酸浓度与电导率的关系

Table 1 The relation of the concentration of phosphorous acid with the conductance

$\omega(\text{H}_3\text{PO}_4)/\%$	$\sigma/(\Omega\text{M})^{-1}$	$\omega(\text{H}_3\text{PO}_4)/\%$	$\sigma/(\Omega\text{M})^{-1}$
10	5.66	70	14.36
30	16.54	80	9.79
45	20.87	87	7.09
50	20.73		

红磷在3~5 μm处质量消光系数较大,表明其形成的烟幕在该波段具有良好的抗红外性能,而这个波段正是当前各军事强国大多数红外侦察和制导武器的工作波段。在8~12 μm波段红磷烟幕的红外消光作用很明显,使用时必须将配方加以改进,才能发挥更好的效果。

参 考 文 献

1 LIU Chang-Cheng(刘长城). *Special Type Ammunition*(特种弹药)[J],1999:1
2 LI Yi(李毅). Doctoral Dissertation([博士学位论文]). Nanjing(南京):Nanjing University of Science and Technology (南京理工大学),2001
3 Xiao J J,Yao Y L. *Optical Properties of Phosphorus Derived Smoke PRO INT Pyrotech*[J],1991,17:157
4 van de Hulst H C. *Light Scattering by Small Particles*[M]. New York:Dover,1981:16
5 HUANG Shun-Xiang(黄顺祥),LIU Ping(刘平),HU Fei(胡非). *J Chem Defense*(防化学报)[J],2002,(4):49
6 CHEN Hai-Ping(陈海平). *The Basis of Smoke Screen Technology*(烟幕技术基础)[M]. Beijing(北京):Enginery Industry Press(兵器工业出版社),2000:98
7 Milham M E,Anderson D H,Frickel R H, et al. *Appl Optics*[J],1982,21(14):2 501
8 Kenley R A,Tracht S,Townsend M, et al. ADA 104 761:667
9 ZHU Yuan-Bao(朱元保). *The Electricity Chemistry Data manual*(电化学数据手册)[M]. Changsha(长沙):Hunan Science Technology Press(湖南科学技术出版社),1985:64

- 10 CHEN Heng(陈衡). IR Physics(红外物理学)[M]. Beijing(北京):National Defence Industry Press(国防工业出版社),1985:109

IR Extinction Effect of Red Phosphorous Smoke Screen

LIU Geng-Ran^{a,c,*}, HUANG Shun-Xiang^{b,d}, HU Fei^b,
CHEN Hai-Ping^d, CAO Bao-Yu^a, WANG Xuan-Yu^d

(^a*Institution of Chemical Defense, Beijing 102205;*

^b*State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Physics and Atmospheric Chemistry,
Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Science, Beijing;*

^c*Department of Mechanics and Mechanical Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei;*

^d*College of Chemical Defense, Beijing)*

Abstract A medium-scale smoke chamber, a thermal image formation analyzer and a Fourier transform infrared spectrometer *etc.* were used to measure the camouflaging mass and extinction coefficient of red phosphorous smoke screen. When the target was covered completely, the camouflaging mass was 3.58 g/m². The extinction coefficient was 0.14 m²/g in the range of 3 ~ 5 μm or 0.078 m²/g in the range of 8 ~ 12 μm at 23 °C and relative humidity 60%. According to the Mie scattering theory, the extinction efficiency of red phosphorous smoke screen was calculated. By comparing the result of the theoretical data with the result of the experiment, it is shown that the two kinds of results are rather analogical in the wave band form 8 to 12 μm. The extinction of particle(2.5 μm) is worked out *via* analyzing key extinction factors, such as time, particle size and conductance. At the beginning of smoke screen is released, the extinction coefficient is increased. With the time going on, it falls down fast because of the sedimentation and cohesion of the small grains. The conductance of RP is little. The deepness of radiation is great while the reflection of radiation is small. So, the main extinction ability of RP is absorption.

Keywords Infrared, smoke screen, extinction coefficient, red phosphorous, absorption