文章编号:1006-9941(2007)06-0612-04

红磷与纳米氧化铝组合烟幕对 10.6 μm 激光的消光系数研究

王玄玉1.潘功配2

(1. 防化指挥工程学院烟火技术实验室,北京 102205;

2. 南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要:为了提高红磷烟幕对 10.6 μm 激光的消光性能,在中型烟幕试验柜中分别测试了纳米氧化铝气溶胶、红 磷及其组合烟幕对 10.6 μm 激光的质量消光系数。在空气相对湿度为 40% 的条件下,纳米氧化铝气溶胶、红磷及 其组合烟幕对入射功率为1.0 W的10.6 um 激光的平均质量消光系数分别为0.222,0.298,0.449 m² · g⁻¹。根据 试验结果,纳米氧化铝气溶胶和红磷烟幕组合使用后可以显著改善纳米氧化铝粉体的分散特性,并使得红磷烟幕 对该波段激光的质量消光系数提高 50.7%。

关键词:应用化学;红磷;氧化铝;激光;烟幕;消光系数 中图分类号: TJ55; 069

1 引 言

纳米微粒特有的小尺寸效应、表面效应、量子尺寸 效应及宏观量子隧道效应导致纳米微粒的热、磁、光等 特性不同于常规尺寸的颗粒。纳米氧化铝粉体在中红 外区具有较高的吸收率和发射率[1],是一种典型的红 外吸收材料^[2]。10.6 µm 激光对战场烟尘和雾霾具有 很强的穿透能力,并且兼容 8~12 μm 波段的红外成 像系统,因此在第三代激光测距[3]和激光成像雷达等 光学侦察与制导武器系统中有着越来越广泛的应用。

烟幕是现代战争条件下作战防护的有力武器,其中 红磷烟幕具有良好的成烟和使用性能,在光电对抗中获 得了广泛应用,尤其是在 10.6 µm 波长附近具有较为显 著的吸收效应^[4]。为了进一步提高红磷烟幕对 10.6 μm 激光的消光能力,工作就纳米氧化铝气溶胶及其与红磷 组合烟幕对 10.6 µm 激光的消光特性进行了测试研究。

2 实验部分

2.1 试验材料

根据文献[5]选取2种γ型纳米氧化铝样品各 20 g,依次编号为1[#]、2[#]。其中1[#]样品平均直径45 nm, 比表面积147.6 m² · g⁻¹,2[#]样品平均直径 30 nm,比 表面积 180 m² · g⁻¹。

红磷试剂 20 g,化学纯,天津市化学试剂六厂生产。

2.2 仪器设备

梅特勒-托利多(上海)有限公司生产的 AE200 万分

收稿日期: 2006-12-11; 修回日期: 2007-04-04

文献标识码:A

之一天平。CY-40型二氧化碳气体激光器,可连续输出波 长为10.6 µm 的红外激光。LP-102A 激光功率计,支持计 算机标准接口与 12 位 A/D 转换卡。中型烟幕试验柜^[6], 体积 5.6 m³,有效光程 2.4 m,可在与光路平行的高度上 沿光路方向三点同时对浓度取样,具有温度、湿度连续监 测和变速搅拌装置。ZB-0.1/8型空气压缩机,体积流量 0.1 m³ · min⁻¹, 试验压力1.5 MPa。CD-I型大气采样器, 最大流量2 dm³·min⁻¹。双层超细纤维滤膜采样。

2.3 试验方法和步骤

(1) 在烟幕试验柜的一端窗口外安装激光器,对 应的另一端安装激光功率计并连接至电脑,如图1所 示。通电预热,使激光束经测试通道对准激光功率计 的接收孔。

(2) 密封烟幕试验柜各工作窗口,其中沿激光光 路的透明窗采用 Φ 25 mm × 3 mm 双平面砷化镓透镜 进行密封。

(3) 调节并记录烟幕试验柜内温度和湿度;将激 光功率调至1.0W后连续采集60s无烟时激光功率 计所接收到的功率 P_{00}

(4)利用高压气流将 10 g 纳米氧化铝粉体布撒 到密闭的烟幕试验柜中,同步启动低速搅拌装置;对 于红磷烟幕可将 10 g 红磷预先置于烟幕试验柜中的 耐火平板上并接好电点火用导线;启动点火装置进行 发烟,等红磷完全燃烧后低速搅拌1 min; 对于组合烟 幕,先燃烧施放红磷烟幕,然后高压布撒纳米氧化铝粉 体并进行短时间搅拌。

(5) 分散完成后停止搅拌,30 s 后同步采集烟幕 浓度和激光穿透烟幕后的功率P。采样器流量为

作者简介:王玄玉(1965-),男,博士,教授,从事烟火技术研究。

2 dm³ · min⁻¹,采样时间为1 min。

(6)改变烟幕试验柜内的湿度、浓度,重复以上实验,可以测试其它条件下烟幕对该波长激光的消光系数。



图 1 烟幕对激光的消光系数测定试验示意图 1-电脑,2-激光功率计,3-通气口, 4-烟幕箱,5-工作窗口,6-激光器

Fig. 1 Equipment sketch for testing extinction coefficient 1—computer, 2—power detector, 3—vent, 4—smoke chamber, 5—window, 6—incident Laser emission

3 结果与讨论

3.1 计算公式简介

10.6 μm 激光具有良好的单色性,在烟幕中传输 距离 L 后其透过率服从描述单色光辐射衰减规律的 Lambert-Beer 定律。因此,烟幕对激光辐射的消光系 数可以根据式(1)^[7]进行测试计算:

$$M_{e} = \frac{1}{CL} \ln\left(\frac{P_{0}}{P}\right) \tag{1}$$

式中, M_{e} 为烟幕对激光的质量消光系数, $m^{2} \cdot g^{-1}$; P_{0} 为入射激光的功率,W;P为激光穿透烟幕后的功率,W;C为烟幕的平均质量浓度, $g \cdot m^{-3}$;L为激光辐射穿透烟幕的有效距离, m_{e}

烟幕浓度可根据式(2)^[8]进行测试和计算:

$$C = \frac{m_2 - m_1}{Q \cdot \Delta t} \tag{2}$$

式中,Q为采样器采样流量, $m^3 \cdot s^{-1}$; Δt 为采样器采 样时间,s; m_1 为采样前超细纤维滤膜质量,g; m_2 为 采样后超细纤维滤膜质量,g。

3.2 纳米氧化铝气溶胶对 10.6 µm 激光的消光系数

表 1 为纳米氧化铝气溶胶对 10.6 μm 激光的质量消光系数测试结果,测试条件:气温 24 ℃,空气相 对湿度 40%。

根据表 1,纳米氧化铝气溶胶对 10.6 μm 激光的 平均质量消光系数为 0.222 m² · g⁻¹,其中 2^{*}样品的 质量消光系数明显较大。此外,从表 1 可知,纳米氧化 铝气溶胶的浓度分布在 0.429~0.656 g · m⁻³之间, 而且随着测试时间延长,纳米氧化铝气溶胶的浓度还 会因为重力沉降进一步下降,但在理论上 10 g 纳米氧 化铝分散在 5.6 m³ 的烟幕试验柜中最大可以形成 (10/5.6 =)1.79 g·m⁻³的气溶胶浓度,这表明纳米 氧化铝粒子虽然几何尺度非常小但仍然难以有效分 散。主要原因是纳米粉体颗粒小,颗粒间具有巨大的 界面能,颗粒间的范德华力增强,自动聚集的趋势变 大,尤其是在分散初期纳米氧化铝的粒子浓度很高,造 成粉体很容易团聚在一起,从而使得纳米氧化铝粒子 在烟幕试验柜内进行的分散过程中发生了明显的凝聚 和沉降现象,进而导致气溶胶粒子的浓度迅速下降。

表 1 纳米氧化铝气溶胶对 10.6 μm 激光的消光系数 Table 1 Extinction coefficients of nanometer alumina

aerosols	to	10.6	μm	laser	emission
----------	----	------	----	-------	----------

sample	P_0 /W	₽ ∕W	C /g · m ⁻³	M_c $/\mathrm{m}^2 \cdot \mathrm{g}^{-1}$	average $M_c/\mathrm{m}^2 \cdot \mathrm{g}^{-1}$
1 #	1.008	0.726	0.656	0.207	0.222
2#	1.012	0.792	0.429	0.236	0.222

3.3 红磷烟幕对 10.6 μm 激光的消光系数

表 2 为 25 ℃时不同湿度条件下红磷烟幕对入射 功率为 1.0 W 的 10.6 μm 激光的质量消光系数。

表 2 红磷烟幕对 10.6 μm 激光的质量消光系数

 Table 2
 Mass extinction coefficients of red phosphorus

smoke to 10.6 μm laser emission

relative humidity/%	40	65	80
M_c/m^2 · g ⁻¹	0.298	0.396	0.453

根据表 2 可以知道, 红磷烟幕对 10.6 μm 激光的 质量消光系数受空气相对湿度的影响非常显著, 相对 湿度越大, 质量消光系数就越大^[7], 这在很大程度上 是因为红磷烟幕具有很强的吸湿特性, 烟幕粒子的平 均直径随空气相对湿度增加而变大, 从而致使红磷烟 幕粒子对光的散射作用明显增强^[9], 另外, 空气相对 湿度增加后烟幕中游离的 H₂O 分子也相对增加, 从而 对 10.6 μm 红外激光的选择性吸收也更为明显。

3.4 红磷与纳米氧化铝组合烟幕对 10.6 μm 激光的 消光系数

根据表 1,选择消光系数相对较大的 2^{*}纳米氧化 铝样品和红磷烟幕进行配伍使用并测试其对 10.6 μm 激光的质量消光系数。试验时首先在烟幕试验柜中点 燃 5 g 红磷发烟剂,待形成稳定烟幕后再通过高压气 流布撒 5 g 纳米氧化铝样品,低速搅拌均匀后采集相 应的激光功率变化曲线和烟幕浓度。气温: 24 ℃,空 气相对湿度: 40%。 图 2、图 3 分别为第一组红磷和纳米氧化铝组合 烟幕对 10.6 μm 激光的本底功率曲线和透过功率曲 线,其中 t 为测试时间,s; P 为探测器接收到的激光功 率,W。图 3 中功率波动变化比较明显,主要是因为烟 幕具有流动性,致使沿测试通道上的烟幕浓度不断发 生着微小变化。两次试验的分析结果如表 3 所示。



图 2 组合烟幕本底功率曲线



图 3 组合烟幕透过功率曲线

Fig. 3 Transparency curve of the combined smoke

表 3 组合烟幕对 10.6 μm 激光的消光系数 Table 3 Extinction coefficients of the combined smoke to 10.6 μm laser emission

/W	$/g \cdot m^{-3}$	$/m^2 \cdot g^{-1}$	$M_c/m^2 \cdot g^{-1}$
0.367	0.913	0.461	20.440
0.618	0.467	0.438	0.449
	0.367	0.367 0.913 0.618 0.467	0.618 0.467 0.438

根据表 3,红磷烟幕与纳米氧化铝气溶胶组合使 用后对 10.6 μm 激光的平均质量消光系数为 0.449 m² · g⁻¹,而相同湿度条件下红磷烟幕对 10.6 μm激光的质量消光系数为0.298 m² · g⁻¹(见表 2),相比之下提高了 50.7%。这一方面是因为纳米氧 化铝在红磷烟幕中的沉降速度下降因而可以相对稳定 的发挥其优异的光学吸收性能,另一方面是因为纳米 氧化铝粒子在红磷烟幕中起到了凝聚核心的作用,形 成了大量以纳米氧化铝为核心并且外层被正磷酸严密 包覆的大粒子,致使烟幕颗粒对光的吸收和散射性能 得到了一定程度的改善。

4 结 论

(1)纳米氧化铝气溶胶对 10.6 μm 激光辐射具 有较好的消光作用,但很难形成有效浓度的烟幕气溶 胶,而且经济成本相对较高,不宜单独用作烟幕材料。

.org.c'

(2) 红磷烟幕有良好的成烟和使用特性,尤其是与 纳米氧化铝组合使用后对 10.6 μm 激光辐射的消光系 数显著提高,较好地发挥了组分之间的协同增效作用。

(3)由于红磷烟幕的消光系数、发烟能力、烟幕粒 度与空气的相对湿度关系密切^[9],因此随着空气相对 湿度增加,红磷与纳米氧化铝组合烟幕的平均粒度也 会增大,对10.6 μm激光的散射作用将会增强,对 10.6 μm激光的消光系数将会进一步增加。

参考文献:

[1] 张立德, 慕季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京: 科学出版社, 2001.

ZHANG Li-de, MU Ji-mei. Nanostructured Materials [M]. Beijing: Science Press, 2001.

[2] 张学清,项金钟,胡永茂. 纳米 Al₂O₃ 的制备及红外吸收研究[J]. 中国陶瓷,2004,40(1): 24-27.

ZHANG Xue-qing, XIANG Jin-zhong, HU Yong-mao. Study of manufacture and infrared absorption of nanometer alumina [J]. *China Ceramics*, 2004, 40(1): 24 - 27.

[3] 曾华锋,夏洪流,周刚.现代侦察监视技术[M].北京:国防工业 出版社,1999.

ZENG Hua-feng, XIA Hong-liu, ZHOU Gang. Modern technique of scout and surveillance [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 1999.

[4] 周遵宁,潘功配,李毅,等.赤磷对改进型 HC 发烟剂烟幕性能影响的试验研究[J].含能材料,2002,10(3):128-131.

ZHOU Zun-ning, PAN Gong-pei, LI Yi, et al. Experimental research of the influence of adding RP on smoke characteristic of modified HC [J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2002,10(3): 128 - 131.

- [5] 王玄玉,潘功配,何艳兰. 几种纳米氧化铝的红外消光性能研究
 [J]. 含能材料,2005,13(5):312-315.
 WANG Xuan-yu, PAN Gong-pei, HE Yan-lan. Extinction performance of several nanometer aluminas [J]. Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao),2005,13(5):312-315.
- [6] 陈海平,王玄玉,安刚. 2.4×1.5×1.3 m³ 烟幕柜的设计及应用
 [J]. 防化学报,1999,(4): 34 38.
 CHEN Hai-ping, WANG Xuan-yu, AN Gang. The design and application of 2.4×1.5×1.3 m³ smoke chamber[J]. *Journal of Chemical Defense*, 1999, (4): 34 38.
- [7] 王玄玉,潘功配. 红磷烟幕对 10.6 μm 激光的消光系数测试研究
 [J]. 红外与激光工程,2005,34(6):636-640.
 WANG Xuan-yu, PAN Gong-pei. Study and test of extinction coeffi-

cient of red phosphorus smoke to 10.6 µm laser emission [J]. Infrared and Laser Engineering, 2005, 34(6): 636-640.

[8] 王玄玉,潘功配. 红磷烟幕中红外光谱和红外消光性能研究[J]. 红外与毫米波学报,2006,25(5):397-400.

WANG Xuan-yu, PAN Gong-pei. Study on middle infrared spectrum and extinction performance of red phosphorus smoke [J]. J Infrared Millim Waves, 2006, 25(5): 397 - 400. [9] 陈海平. 烟幕技术基础[M]. 北京: 兵器工业出版社,2002.

Extinction Coefficient of Red Phosphorus Smoke Combined with Nanometer Alumina to 10.6 µm Laser Emission

WANG Xuan-yu¹, PAN Gong-pei²

(1. Laboratory of Pyrotechnical Technology, Institute of Chemical Defense, Beijing 102205, China;

2. Department of Chemistry, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: In order to improve the extinction performance of red phosphorus smoke to 10.6 µm laser emission, the extinction coefficients of nanometer alumina aerosols, red phosphorus smoke and their combined smoke to 10.6 µm laser emission were tested in a middle smoke chamber. Results show that, under the air relative humidity of 40%, the extinction coefficients of nanometer alumina aerosols, red phosphorus smoke and their combined smoke to 10.6 µm laser emission with incident power of 1W are $0.222 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $0.298 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and $0.449 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. It indicates that nanometer alumina combined with red phosphorus smoke improves the diffusion performance of nanometer alumina remarkably, and the extinction coefficient of the combined smoke enhances by 50.7% than that of red phosphorus.

Key words: applied chemistry; red phosphorus; alumina; laser; smoke; extinction coefficient

(上接582页)

- [5] Mishra I B, Vande Kieft L J. Novel approach to insensitive explosives [C] // Proceedings of the 19th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe. 1988.
- [6] 张永旭,吕春绪. 重结晶法制备纳米 RDX[J]. 火炸药学报,2005, 28(1): 49-51.

ZHANG Yong-xu, Lü Chun-xu. Preparation of RDX microcrystals with nanometer size by recrystalization [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellents, 2005, 28(1): 49 - 51.

[7] 叶毓鹏. 炸药结晶工艺学及其应用[M]. 第1版. 北京: 兵器工业 出版社,1995. Crystallization Technique of Explosive and Its Application [M]. First

Edition. Beijing: Ordnance Industry Press, 1995.

[8] 刘玉存, 王作山, 吕春玲, 等. 黑索今粒度及粒度级配对高分子粘结

炸药冲击波感度的影响[J]. 兵工学报,2005,26(1):126-128. LIU Yu-cun, WANG Zuo-shan, Lü Chun-ling, et al. Influence of particle size and gradation of RDX on the shock sensitivity of a polymer bonded explosive [J]. Acta Armamentarii, 2005, 26(1): 126-128.

[9] 陈厚和, 孟庆刚, 曹虎, 等. 纳米 RDX 粉体的制备与撞击感度 [J]. 爆炸与冲击,2004,24(4):382-384. CHEN Hou-he, MENG Qing-gang, CAO Hu, et al. [J]. Explosion and

Shock Waves, 2004, 24(4): 382 - 384.

[10] 黄明,李洪珍,徐容,等. 降感黑索今研究[J]. 含能材料,2006,14 (6): 492.

HUANG Ming, LI Hong-zhen, XU Rong, et al. Research of desensitized RDX [J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao),

FENG Xue-song, ZHAO Short (Xi're- **

Abstract: The ordinary RDX was recrystallized in dimethyl sulfoxide (DMSO) solvent with Twin-80 crystal modifier to improve its morphology and reduce its sensitivity. Optical microscopy and density-bottle were utilized to analyze RDX sample before and after recrystallization, the results show that apparent density of recrystallized RDX is increased by 0.007 g \cdot cm⁻³ and the recrystallized RDX has more regular and smooth crystal morphology. The recrystallized RDX and ordinary RDX were used respectively in the same cast PBX formula. The shock sensitivity of the two formula was compared by small scale gap test (SSGT) equipment, the results show that recrystallized RDX formula has 25% lower shock sensitivity than ordinary RDX formula.

Key words: organic chemistry; RDX; recrystallization; crystal modifier; shock sensitivity