

文章编号:1006-9941(2005)04-0246-03

黄铜粉中锌含量对红外消光性能影响研究

陈宁, 潘功配, 陈厚和

(南京理工大学化工学院, 江苏南京 210094)

摘要: 为了寻求具有最佳消光性能的金属粉末干扰剂应用于外层空间, 基于 Drude 模型建立了金属粉中各成分含量与消光性能的关系模型, 根据 Mie 球理论对球状黄铜粉的消光示性数 Q_e/d 进行了计算, 结果表明, 黄铜粉中锌含量较小时, 消光性能随着锌含量的增加而逐渐增大, 当达到 42% 左右时红外消光性能最佳。

关键词: 光学; 烟幕; 红外; 黄铜粉; 消光; Drude 模型

中图分类号: TJ45; TQ567

文献标识码:A

1 引言

大气层内, 黄铜粉用作抗红外烟幕材料在红外波段有着独特的消光性能, 备受人们重视^[1,2]。资料表明, 黄铜粉可作为未来太空战场中的隐身干扰材料^[3], 一些发达国家正在积极开展黄铜粉在真空、微重力下的红外消光特性研究, 并取得了突破性进展, 国内在此方面刚刚起步。美国全美工业公司提出的黄铜粉发烟剂^[4], 实为市售印刷用颜料铜锌合金粉。不同的合金, 光学性质和密度是不同的, 它们被选作烟幕材料时形成的烟幕具有明显不同的消光特性。研究各种合金粉成分对所形成烟幕消光性能的影响, 对提高烟幕遮蔽能力具有重要意义。本文通过模型计算与实验研究了黄铜粉中锌含量变化对铜粉红外消光性能的影响规律, 以求选择合适锌含量的黄铜粉作为抗红外烟幕材料。

2 黄铜粉消光性能计算模型

2.1 黄铜粉的光学常数计算

对于非磁性材料其复相对介电函数 ε_c 与复折射率 n_c 之间存在如下关系^[5]:

$$\varepsilon_c(\omega) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \equiv n_c^2(\omega) = (n + ik)^2 \quad (1)$$

因此有:

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2, \varepsilon_2 = 2nk \quad (2)$$

Drude^[6]模型能较好地描述金属的红外光学性质, 在这个模型中, 自由电子在外电场作用下的运动被看作与气体分子的运动相似, 称为自由电子气。金属的

等效相对介电常数为:

$$\varepsilon_c(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma} \quad (3)$$

$$\varepsilon_1 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2}, \quad \varepsilon_2 = \frac{\omega_p^2\gamma}{\omega^3 + \omega\gamma^2} \quad (4)$$

$$\omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m}} \quad (5)$$

式中, ω_p 称为电子等离子体频率, s^{-1} ; N 为单位体积内的自由电子数; m 为电子的有效质量, kg ; e 为电子电荷, C ; ε_0 为真空介电常数, $C \cdot N^{-1} \cdot m^{-2}$; ω 为入射辐射频率, s^{-1} ; γ 为自由电子间的碰撞引起的阻尼系数, s^{-1} 。根据金属导体电导率的 Drude 模型^[7]:

$$\sigma = \frac{Ne^2}{m\gamma} \quad (6)$$

由式(5)、(6)得阻尼系数表达式为:

$$\gamma = \omega_p^2 \varepsilon_0 \frac{1}{\sigma} = \omega_p^2 \varepsilon_0 \rho \quad (7)$$

其中, ρ 为金属电阻率, $\Omega \cdot m$ 。

用下标 Brass、Cu 及 Zn 分别表示黄铜粉、铜粉及锌粉对应的物理量, 进行计算。假设某种组成的黄铜粉电阻率为 ρ_{Brass} , 其中铜粉的体积含量为 x_{Cu} , 锌粉的体积含量为 x_{Zn} 。根据式(5)可得其等离子频率 ω_{Brass} 表达式为:

$$\omega_{p_{Brass}} = \sqrt{x_{Cu}\omega_{p_{Cu}}^2 + x_{Zn}\omega_{p_{Zn}}^2} \quad (8)$$

根据式(7)可得黄铜粉的 γ_{Brass} 表达式为:

$$\gamma_{Brass} = \omega_{p_{Brass}}^2 \varepsilon_0 \rho_{Brass} \quad (9)$$

将式(8)、(9)代入式(3), 并结合式(1)可得到黄铜粉的复折射率 $n_{c_{Brass}}$ 的计算式为:

$$n_{c_{Brass}}(\omega) = \sqrt{1 - \frac{x_{Cu}\omega_{p_{Cu}}^2 + x_{Zn}\omega_{p_{Zn}}^2}{\omega^2 + i\omega(x_{Cu}\omega_{p_{Cu}}^2 + x_{Zn}\omega_{p_{Zn}}^2)\varepsilon_0 \rho_{Brass}}} \quad (10)$$

收稿日期: 2005-02-22; 修回日期: 2005-03-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(90305008)

作者简介: 陈宁(1980-), 男, 在读博士生, 从事军事化学与烟火技术研究。

e-mail: cn7229@sina.com

2.2 黄铜粉的消光性能评价

评价烟幕消光性能的有效指标是由 Lambert-Beer 定律确定的质量消光系数 α_λ ^[8]:

$$\alpha_\lambda = -\frac{\ln T_\lambda}{CL} \quad (11)$$

式中, α_λ 为烟幕质量消光系数, $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; T_λ 为烟幕透过率; C 为烟幕的质量浓度, $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$; L 为烟幕有效厚度, m 。 α_λ 愈大烟幕消光性能愈好, 反之愈差。 α_λ 值不易精确计算出来, 一般认为对于同样粒径的微粒其质量消光系数与微粒的消光效率因子 Q_e 成正比, 与烟幕粒子的密度 d 成反比:

$$\alpha_\lambda \propto \frac{Q_e}{d} \quad (12)$$

本文采用 Q_e/d 作为评价黄铜粉消光性能的示性数。根据式(10)通过取不同的 x_{Zn} 值计算黄铜粉的复折射率 $n_{e\text{Brass}}$, 进而采用 Mie 散射理论对 Q_e/d 进行计算, 具体过程可参见文献[9]。计算所得不同 x_{Zn} 值时的 Q_e/d 值反映了黄铜粉作为烟幕时的消光能力, Q_e/d 值大黄铜粉消光能力强, 反之较弱。

3 计算模型参数

如上所述, 为了对黄铜粉的消光性能进行评价, 计算模型需要的参数为铜粉及锌粉的等离子体频率 $\omega_{p\text{Cu}}, \omega_{p\text{Zn}}$, 不同组成的黄铜粉的电阻率 ρ_{Brass} 及密度 d_{Brass} 。

3.1 $\omega_{p\text{Cu}}$ 及 $\omega_{p\text{Zn}}$ 的求算

将各红外波段复折射率数据按式(2)计算出复介电函数的实部 ε_1 和虚部 ε_2 , 由(4)中二式消去 ω_p 可得 γ :

$$\gamma = \frac{\omega \varepsilon_2}{1 - \varepsilon_1} \quad (13)$$

进一步求得 ω_p :

$$\omega_p = \sqrt{(1 - \varepsilon_1) \cdot (\omega^2 + \gamma^2)} \quad (14)$$

根据复折射率数据计算出一系列波长的等离子体频率, 对其求平均值得到所需的 $\omega_{p\text{Cu}}$ 和 $\omega_{p\text{Zn}}$ 。计算时所采用的 3~14 μm 波段内铜粉、锌粉的复折射率数据取自于文献[10], 得到 $\omega_{p\text{Cu}}$ 和 $\omega_{p\text{Zn}}$ 的值分别为 $1.26 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$ 和 $1.03 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$ 。

3.2 黄铜粉的电阻率及密度

常温下不同组成的黄铜粉的电阻率及密度如图 1、图 2 所示^[11,12]。

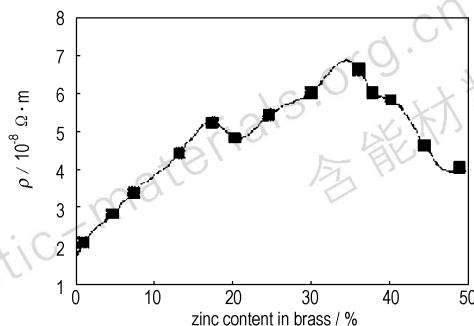


图 1 常温下含锌量不同黄铜粉的电阻率

Fig. 1 Resistance rate of brass powder containing different contents of zinc powder under normal temperature

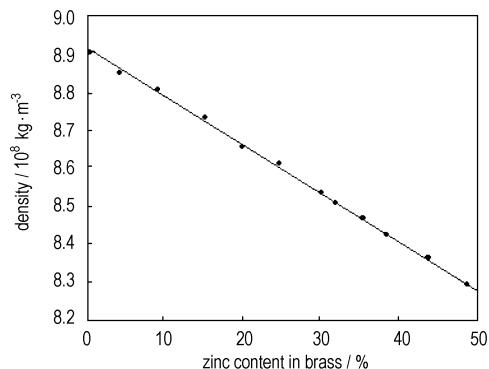


图 2 常温下含锌量不同黄铜粉的密度

Fig. 2 Density of brass powder containing different contents of zinc under normal temperature

4 计算、试验结果与分析

在上述计算模型的基础上, 结合 3.1 节中所求的 $\omega_{p\text{Cu}}, \omega_{p\text{Zn}}$ 值, 取 x_{Zn} 分别为 0%~50% (每增加 2 个百分点取一次值), 将上述各值分别代入式(10), 并结合图 1 计算得出黄铜粉在红外波段的复折射率, 在波长 10 μm 处的结果如图 3 所示; 以此为基础利用文献[9]中的计算方法根据 Mie 球理论计算求得红外消光示性数 Q_e/d , 其典型结果 (以粒径 10 μm , 波长 10 μm 为例) 如图 4 所示。图 4 表明, 含锌 42% 左右黄铜粉的 Q_e/d 存在极大值, 此时黄铜粉具有最佳消光性能。

粒子对辐射的吸收性质由其复折射率确定, 实部与虚部的增加理论上都会增强其消光能力。由图 3 可以看出, 黄铜粉复折射率的实部与虚部在含锌量为 42% 左右时, 虽然没有达到最大值, 实部比起纯铜粉有所增大, 虚部有所减小, 理论上其消光性能应该有所降低, 但本文讨论的是黄铜粉的消光示性数 Q_e/d , 考虑到不同组成下黄铜粉的密度, 可以得出如图 4 所示的结果。为了验证计算结果的合理性我们开展了下面的实验。

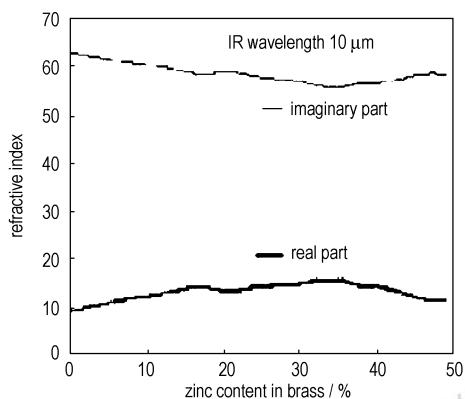


图3 不同含锌量的黄铜粉的复折射率

Fig. 3 Complex refractive index of brass powder containing different contents of zinc

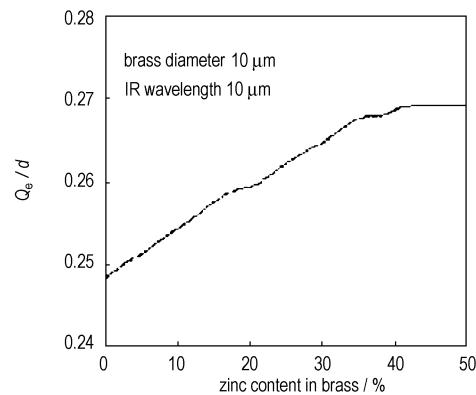


图4 不同含锌量的黄铜粉的红外消光示性数

Fig. 4 IR extinction parameter of brass powder containing different contents of zinc

分别取5 g不同规格的黄铜粉,含锌量分别为10%、20%、30%和40%,其粒径范围均约在10 μm以上,采用机械喷撒装置分别将其分散于烟幕箱(容积9.1 m³)中,利用Mark III型红外光谱辐射计(1.34~13.94 μm)测试其对波长为10 μm红外辐射的透过率情况,300 s内的测试结果如图5所示。

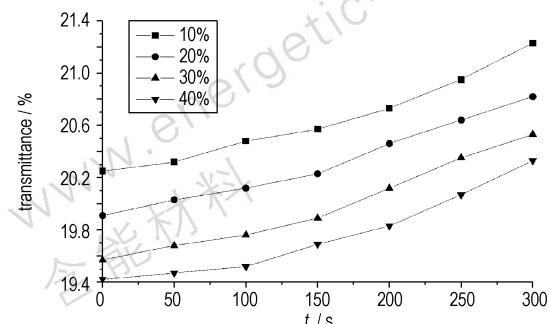


图5 不同含锌量的黄铜粉对10 μm红外辐射的透过率曲线

Fig. 5 IR (wavelength, 10 μm) transmittance curves of brass powder containing different contents of zinc

从图5可以看出,随着锌含量的升高,透过率愈来愈小,且透过率在含锌量由30%变到40%时的减小幅度有所减缓,这表明测试结果与计算结果相符。随着时间的推移,烟幕的透过率逐渐增大,这是由于烟幕质量浓度逐渐降低的缘故。计算与实验结果表明,黄铜粉的消光特性与其中的锌含量有很大关系,我们可以通过调整其中的锌含量来提高黄铜粉的消光性能,为选择合适锌含量的黄铜粉作为烟幕材料提供了理论基础。

5 结论

根据建立的关于求解黄铜粉复折射率的模型,利用Mie理论根据文献[9]的计算方法,对黄铜粉的红外消光示性数进行了计算,结果表明,黄铜粉中锌含量在0%~37%之间时,其红外消光性能随着锌含量的增加显著增加,锌含量在37%以上时,红外消光性能增加不明显;锌含量为42%左右的黄铜粉具有较佳的红外消光性能,针对这一实验结果开展了试验,试验结果表明理论计算结果与实际是相符合的。

参考文献:

- [1] 徐铭,李澄俊.赤磷发烟剂、铜粉组合烟幕的红外消光性能研究[J].火工品,2002(3):1~3.
XU Ming, LI Cheng-jun. The infrared extinction ability of combined smoke of red phosphorus and copper powder [J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2002 (3): 1 - 3.
- [2] 尹喜凤,陈于忠,陈宏达,等.铜基红外干扰发烟剂性能影响因素[J].火工品,2003(4):4~8.
YIN Xi-feng, CHEN Yu-zhong, CHEN Hong-da, et al. Study on the affecting factors on the performance of smoke agent based on copper powder [J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2003 (4): 4 - 8.
- [3] LI Yi, PAN Gong-pei. Possibility of metal smokescreen in spacecraft protection against IR guided missile [A]. Proceeding of 25th International Pyrotechnics Seminar [C], Monterey, California, USA, 1998. 7: 351~356.
- [4] 孟庆刚,曹虎,周遵宁,等.信息化作战环境下太空飞行器的无源光电对抗技术分析[J].含能材料,2004(增刊):659~662.
MENG Qing-gang, CAO Hu, ZHOU Zun-ning, et al. Analysis for non-source photoelectric antagnism technology of space craft in information environment [J]. *Hanneng Cailiao*, 2004 (Supplement): 659 - 662.
- [5] 李翰如.电介质物理导论[M].成都:成都科技大学出版社,1990.
LI Hanru. Introduction to Dielectric Physics [M]. Chengdu: Press of Chengdu University of Science & Technology, 1990.
- [6] 龚中麟,徐承和.近代电磁理论[M].北京:北京大学出版社,1990.
GONG Zhong-lin, XU Cheng-he. Modern Electromagnetism Theory [M]. Beijing: Peking University Press, 1990.

(下转251页)

4 结 论

HNS 的热分解过程至少为两步分解过程: 第一阶段为 HNS 上的—NO₂ 键、C=C 键裂解, 存在 α -CH 对位的一—NO₂ 可能异构化为—ONO(亚硝基)和“五元环化合物”中间体的过程, 紧接着该中间产物解体并生成 NO、HCN、CO 等气体, 凝聚相为多聚碳氢化合物的“炸药焦”^[3]; 第二阶段为“炸药焦”随温度升高分解释放出以 CO₂ 为主要成分的气体。

参考文献:

- [1] Coats A W, Redfern J P. Kinetic parameters from thermaogravimetric data [J]. *Nature*, 1964(201): 68–69.
- [2] Brill T B, James K J. Kinetics and mechanisms of thermal decomposition of nitroaromatic explosives [J]. *Chem Rev*, 1993(93): 2667–2692.
- [3] Adams G K, Rowland P R, Wiseman L A. Ministry of Supply Report A.C. [R]. Great Britain, 1943. 3982.

Thermal Behavior of HNS

CHEN Zhi-qun¹, ZHENG Xiao-hua², LIU Zi-ru¹, PAN Qing¹, WANG Yuan¹

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China;

2. Police Station of Shanxi Province, Taiyuan 030001, China)

Abstract: The whole process of thermal decomposition of (2,2',4,4',6,6') hexanitro-stilbene (HNS) is investigated by using TG-DTG, TG-MS and in-situ thermolysis rapid scan FTIR coupling techniques. Kinetic parameters of the thermal decomposition of HNS are obtained and a possible decomposition mechanism is suggested. Results show that the thermal decomposition process can be divided into two stages: (1) forming "explosive coke" via the nitro-nitrite isomerization on the C-NO₂ *p*-substituted to α -CH bond and the decomposition of "five cycled compound" intermediate between α -CH and o-nitro in the first stage, (2) releasing CO₂ and other gases via "explosive coke" decomposing in the second stage.

Key words: analysis chemistry; TG-DTG analysis; TG-MS coupling technique; RSC-FTIR; thermal decomposition mechanism

(上接 248 页)

- [7] 全泽松. 电磁场与电磁波 [M]. 成都: 四川科学技术出版社, 1992.
JIN Ze-song. Electromagnetic Field and Electromagnetic Wave [M]. Chengdu: Sichuan Science Technology Publishing House, 1992.
- [8] 潘功配, 杨硕. 烟火学 [M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1997.
PAN Gong-pei, YANG Shuo. Principle of Pyrotechnics [M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 1997.
- [9] Brown R G W. Absorption and scattering of light by small particles [J]. *J Mod Opt*, 1984, 31(1): 3–3 (1).
- [10] 工藤惠荣. 基础物性图表 [M]. 东京: 共立出版株式会社, 1972.

工藤惠荣. Graph of Basic Substance Characters [M]. Tokyo: Gongli Publishing House, 1972.

- [11] Goldsmith A. Handbook of Thermo Physical Properties of Solid Materials [M]. Volume 2, Oxford: Progress Press, 1962.
- [12] 第一汽车制造厂设备修造分厂. 机械工程材料手册 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1997.
Equipment Repairing Branch of 1st Auto Factory. Handbook of Mechanical Engineering Materials [M]. Beijing: Publisher of Mechanical Industry, 1997.

Effect of the Zinc Content on IR Extinction Performance of Brass Powder

CHEN Ning, PAN Gong-pei, CHEN Hou-he

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: For seeking metal powder interference agent with optimal extinction performance in outer space, the relationship model between each components content in metal powder and extinction performance is established on the basis of Drude model. The extinction parameter Q_e/d of brass is calculated by Mie theory. Results show that when the zinc content in brass powder is lower, the extinction performance increases with the increasing of zinc content and the extinction performance is optimal when the zinc content reaches 42%. The experimental results demonstrate the rationality of the conclusion.

Key words: optics; smoke; infrared; brass powder; extinction; Drude model