

## 先驱体成型对膨胀石墨激光消光性能的影响

马德跃<sup>1</sup>, 李晓霞<sup>1</sup>, 郭宇翔<sup>1</sup>, 赵亮<sup>1</sup>, 赵纪金<sup>2</sup>

- (1. 脉冲功率激光技术国家重点实验室(电子工程学院), 安徽 合肥 230037;
2. 北京遥感信息研究所, 北京 100192)

**摘要:** 可膨胀石墨是制备膨胀石墨(EG)的先驱体, 压柱成型会对其膨胀所得 EG 的激光消光性能产生影响。为了优化其成型参数, 将先驱体可膨胀石墨(GIC)采用不同压强压制成药柱, 对其热膨胀特性及膨胀后所得 EG 的膨胀体积(EV)、蠕虫形貌、微观结构以及对 1.064  $\mu\text{m}$  激光的消光性能展开了研究。结果表明: 相较于松散态, 成型 GIC 先驱体所制备的 EG 蠕虫变细、变短, 孔隙率降低; 成型压强由 0 MPa 增至 50 MPa, 其 EV 由 356 ml/g 减小到 216 ml/g, 所得 EG 对 1.064  $\mu\text{m}$  激光的质量消光截面  $\sigma_M$  由 0.18  $\text{m}^2/\text{g}$  减小到 0.04  $\text{m}^2/\text{g}$ , 且在 20~40 MPa 时 EV 变化率仅为 10.6%,  $\sigma_M$  变化率同样很小。显然, 存在对 EV 及  $\sigma_M$  影响较小的压强范围, 因此, 在 EG 工程应用中, 为满足尽可能大的装药密度, GIC 成型可考虑选该压强范围的上限值。

**关键词:** 可膨胀石墨; 膨胀石墨; 膨胀体积; 消光性能

中图分类号: TN972+.4 文献标志码: A DOI: 10.3788/IRLA201645.0120005

## Effect of preformed precursor on laser extinction performance of exfoliated graphite

Ma Deyue<sup>1</sup>, Li Xiaoxia<sup>1</sup>, Guo Yuxiang<sup>1</sup>, Zhao Liang<sup>1</sup>, Zhao Jijin<sup>2</sup>

- (1. State Key Laboratory of Pulsed Power Laser Technology(Electronic Engineering Institute), Hefei 230037, China;
2. Institute of Remote Sensing Information of Beijing, Beijing 100192, China)

**Abstract:** Expandable graphite is the precursor to prepare exfoliated graphite (EG). Confectioning by compressed column will have an impact on the laser extinction performance of EG exfoliated from it. In order to optimize the performing parameter, a series of preformed graphite intercalation compound (GIC), as the precursor of EGs, were prepared under different performing pressure. And the expanding state, expanding volume (EV), micro-morphology and laser extinction of the EGs obtained from the performed GICs were studied. Experimental results show that compared with the diameter, length and porosity of the EG decrease, and the layers of preformed GIC open deficiently. With the increase of performing pressure, the EV of GIC decreases from 356 ml/g to 216 ml/g, and meanwhile, the laser mass extinction cross section ( $\sigma_M$ ) of EG obtained from GIC decreases from 0.18  $\text{m}^2/\text{g}$  to 0.04  $\text{m}^2/\text{g}$ . But both values of EV and  $\sigma_M$  drop more slowly at 20~40 MPa, and therefore, it is considerable for a high loading density to choose the upper value of 20~40 MPa as the performing pressure on GIC in EG practical application.

**Key words:** expandable graphite; exfoliated graphite; expanding volume; extinction performance

收稿日期: 2015-05-13; 修订日期: 2015-06-15

基金项目: 脉冲功率激光技术国家重点实验室基金

作者简介: 马德跃(1990-), 男, 硕士生, 主要从事光电功能材料方面的研究。Email: madeyue@163.com

导师简介: 李晓霞(1969-), 女, 教授, 主要从事光电功能材料方面的研究。Email: lxxhong@163.com

## 0 引言

膨胀石墨(EG)呈蠕虫状,具有疏松多孔的结构,其密度小、易漂浮,可干扰红外、毫米波、激光,是一种极具潜力的多波段一体化干扰材料<sup>[1]</sup>。目前,在膨胀石墨的制备方法<sup>[2-3]</sup>、工艺优化<sup>[4-5]</sup>、形貌以及干扰机理<sup>[6-7]</sup>等方面取得了一定的研究成果。对其作为干扰材料的工程应用也有少量研究,但效果不甚理想,如美、德专利设计的发烟剂配方,利用发烟剂的热气流将膨胀石墨散布到空中,但其干扰持续时间短<sup>[8]</sup>;南京理工大学和北京防化学院<sup>[9]</sup>实验研究了将可膨胀石墨与烟火药混合压柱爆炸分散,但该方法点火传火性能较差,需要烟火药量较大,减弱了其干扰效果。因此,需要根据膨胀石墨的形成机理和结构特点探索新的装填方式。可膨胀石墨(GIC)作为制备膨胀石墨的先驱体,考虑将可膨胀石墨与烟火药分别压柱,可膨胀石墨压为圆环柱形,烟火药柱则可紧密嵌套在圆环柱内部,组成二元结构,爆炸分散,以提高点火传火性能,减小烟火药用量。但 GIC 先驱体压柱成型时其形貌可能被破坏,进而影响其膨胀特性和膨胀后的性能,该方面未见有相关研究报道。

文中针对 EG 消光材料的工程应用问题,实验研究了成型压强对其先驱体 GIC 热膨胀特性和膨胀后 EG 激光消光性能的影响,为 EG 作为激光消光材料工程应用提供技术支持。

## 1 实验

### 1.1 GIC 先驱体压制成型

GIC 先驱体来自青岛金日石墨有限公司,尺寸 50 目、膨胀倍率 350 倍、碳含量>99.5%;称取 0.3 g GIC 样品,采用 24B 型粉末压片机成型,压强( $P$ )分别设定为 10、20、30、40、50 MPa 5 组,每组压制 5 个样品。成型后样品直径为 19 mm,厚度在 1 mm 左右。

### 1.2 成型样品热膨胀

制备膨胀石墨时,先将容积约 120 ml 的石英坩埚置于马弗炉中预热至 900 °C,再将上述压强下压制成型的先驱体分别放入石英坩埚中,30 s 后取出,即得到相应的 EG。

### 1.3 测试方法

根据 GB10698-89 的标准要求测试 EG 的膨胀

体积(EV),而后根据质量关系换算每克的 EV,各组中样品膨胀体积的平均值记为该成型压强下先驱体的 EV。

EG 蠕虫形貌分析采用 XTL-2400 型体视显微镜和日本电子公司 JSM-6700F SEM(放大倍率 $\times 50 \sim \times 650000$ ,最小点分辨率 1 nm)。

参照文献<sup>[9]</sup>中的静态测试方法,设计 EG 对 1.064  $\mu\text{m}$  激光的消光性能测试系统,其示意图如图 1 所示。

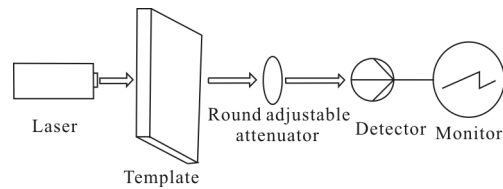


图 1 激光消光性能测试系统示意图

Fig.1 Sketch map of a static test system for laser extinction performance

将激光器、衰减器与激光功率能量计放置在同一光学平台上,调节三者中心在一条直线上,保持激光器与功率能量计探测器间距为 1 m,衰减器与功率能量计探测器间距为 0.1 m。载样板中心置于激光器光路上,与光学平台垂直,距激光器 0.4 m,分别记录放置空白载样板和加载膨胀石墨载样板时功率能量计测得的激光脉冲能量,每个样品测试 10 次,其平均值记为该样品的激光透射能量,而后根据公式计算出干扰材料对激光的质量消光截面。

载样板尺寸为 15 cm $\times$ 15 cm,对 1.064  $\mu\text{m}$  激光透明。称量(150 $\pm$ 0.1) mg 的膨胀石墨,均匀分散在该黏性载样板上,分别进行测试。测试所用仪器为小型 YAG 激光器 (MC10II 开关型脉冲激光电源,脉冲重复频率为 1 Hz);北京物科光电技术有限公司生产的 LE-3 型激光功率能量计;大恒 GCO-303004 圆型可调衰减器。

## 2 结果与分析

### 2.1 成型 GIC 先驱体的膨胀体积

将每组中 5 个样品的膨胀体积求均值,得到成型样品的 EV,结果如图 2 所示。

由图可知,在相同膨胀条件下,成型压强由未压制成型状态至 20 MPa, EV 由 356 ml/g 减小到 265 ml/g,变化率为 25.6%;压强由 20 MPa 增至 40 MPa, EV

由 265 ml/g 的降低至 237 ml/g, 变化率仅为 10.6%, 此时压强对膨胀体积的影响减弱;40 MPa 之后, EV 的变化率又增大。

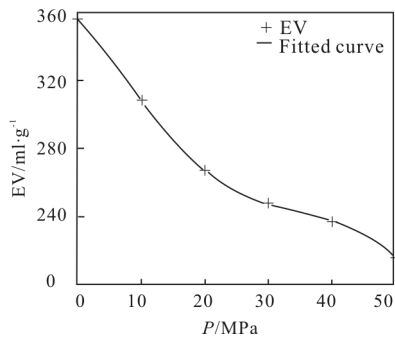


图 2 不同压强成型 GIC 先驱体的膨胀体积  
Fig.2 EVs of the GICs performed at different pressure

这是由于成型压强增大过程中, 可膨胀石墨鳞片的应力逐渐增大, 开始阶段由于鳞片较大, 极限应力较小, 因此很快碎裂, 其膨胀后 EV 变化较大; 而当裂片碎裂到一定程度时, 其极限应力随之增大, 此时, 在压力作用下, 鳞片发生不稳定的蠕变, 出现一部分裂缝, 因此其膨胀后 EV 变化很小; 当成型压强进一步增大, 超过鳞片的极限应力时, 鳞片进一步碎裂, 变得更加细小, 膨胀后 EV 变化率增大。所以工程应用中, 在既尽可能增大先驱体药柱装填密度, 又保证其膨胀体积尽可能大的前提下, 可以选取鳞片蠕变阶段末端的压强作为成型压强, 即所用材料选取 40 MPa 时作为先驱体的成型压强。

### 2.2 成型 GIC 先驱体制得 EG 的形貌

GIC 先驱体的未压制样品和 30 MPa 下压制的成型样品经高温膨胀后所得 EG 的形貌分别如图 3(a) 和 3(b) 所示。

由图 3(a)、(b) 对比可知, GIC 成型后制得的 EG 蠕虫直径变小, 长度变短, 且片层打开不充分, 导致其孔隙率降低, 蠕虫上形成的开放或半开放孔总体减少, 孔壁变厚。这与图 2 所示的 EV 随成型压强的变化结果一致。

GIC 先驱体由于其层间化合物热分解产生气体, 气体急剧逸出产生轴向推力使其膨胀, 从而形成多孔蠕虫且体积明显增大<sup>[10]</sup>。GIC 鳞片越厚、粒径越大, 膨胀所得的蠕虫直径更大长度更长<sup>[7]</sup>。GIC 先驱体鳞片在成型时受压力作用而变形、碎裂, 形成部分更为细小的鳞片, 使得插层结构被破坏, 受热时, 插

层物受热分解的气体由层间扩散到空气中的时间变短, 并未在石墨层间形成一定的密闭体系, 气体的逸出难度减小, 因此产生的轴向推力变小, 从而导致膨胀不充分。另外, 当有层间轴向推力作用时鳞片因受力不均匀在膨胀过程中断裂, 产生的膨胀石墨蠕虫直径变小、长度变短且孔隙率降低, 宏观上表现为 EV 变小。成型压强越大, 鳞片所受应力作用越大, 其形貌与插层结构破坏更严重, 致使其膨胀率和孔隙率进一步降低小。

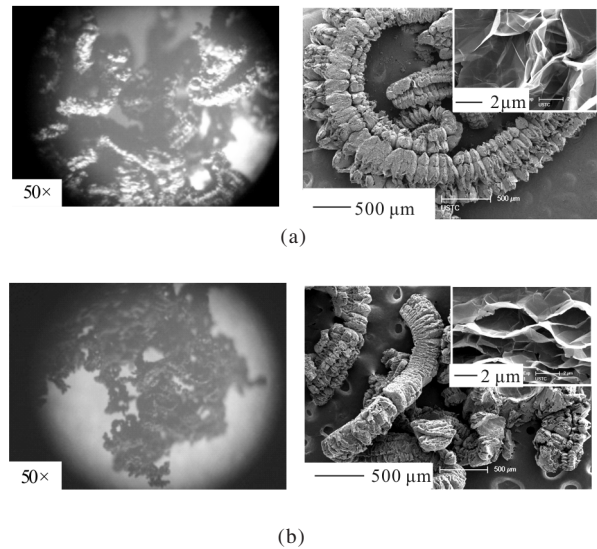


图 3 由松散态与 30 MPa 成型 GIC 所得 EG 形貌对比  
Fig.3 Morphologies of EG from (a) non-preformed GIC and (b) performed GIC at 30MPa, respectively

### 2.3 成型 GIC 先驱体制得 EG 对 1.064μm 激光的消光性能

空白载样板的激光透射能量  $E_0$  测试结果如表 1 所示。

表 1 空白载样板的激光透射能量

Tab.1 Laser transmission energy of blank template

Sequence	1	2	3	4	5
$E_0$ /mJ	0.94	0.92	0.89	0.93	0.90
Sequence	6	7	8	9	10
$E_0$ /mJ	0.95	0.91	0.93	0.91	0.92

将表 1 中数据求均值得空白载样板的 1.064 μm 激光透射能量平均值为  $\bar{E}_0=0.92$  mJ。

同样,对加载膨胀石墨的载样板进行测试,得到各成型样品制得膨胀石墨的 1.064 μm 激光平均透射能量  $\bar{E}_0$ ,结果如表 2 所示。根据 Lambert-Beer 定律,得干扰材料对激光的质量消光截面  $\sigma_M$  为<sup>[11]</sup>:

$$\sigma_M = -\frac{1}{C_m L} \ln \frac{\bar{E}}{E_0} \quad (1)$$

式中: $C_m$  为质量浓度; $L$  为光程; $C_m L$  为柱密度,即光路中单位面积的粒子质量。

为了进一步对膨胀石墨的激光消光性能给予定量描述,利用表 1 中的数据,由公式(1)分别计算每个样品的质量消光截面,对每组 5 个样品计算结果求均值,即为该成型样品热膨胀所得 EG 的质量消光截面  $\sigma_M$ 。GIC 成型压强  $P$  与由其制得 EG 的激光质量消光截面  $\sigma_M$  的关系如表 2 所示。

表 2 不同 EG 的平均激光透射能量和质量消光截面  
Tab.2 Average transmission energy and  $\sigma_M$  of different EG

$P/\text{MPa}$	0	10	20	30	40	50
$\bar{E}/\text{mJ}$	0.28	0.39	0.47	0.57	0.63	0.69
$\sigma_M/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	0.18	0.13	0.10	0.07	0.06	0.04

由表 2 可知,在同样的膨胀条件下,成型压强由 0 MPa 增大到 50 MPa 时,加载膨胀石墨载样板的平均激光透射能量由 0.28 mJ 增加到 0.69 mJ,计算得到不同膨胀石墨样品对 1.064 μm 激光的质量消光截面由 0.18 m<sup>2</sup>/g 减小到 0.04 m<sup>2</sup>/g,与图 2 中 EV 变化相似,在 30~40 MPa 范围内  $\sigma_M$  的变化率很小,仅为 14%。

$\sigma_M$  是描述无源干扰材料干扰性能的常用参数,它表示单位质量干扰材料的消光面积,且  $\sigma_M$  越大,干扰材料的消光性能就越好,它主要取决于材料粒子的形貌、尺度和复折射率。

膨胀石墨对激光的消光性能主要体现在散射和吸收两方面。EG 蠕虫具有导电性,是一种电磁散射体。由于其蠕虫直径和长度都远大于 1.064 μm,其对 1.064 μm 激光的散射属于非选择性散射,与其几何截面积密切相关<sup>[11]</sup>。而成型先驱体制备的 EG 蠕虫在松散态基础上直径变小、长度变短,导致蠕虫的

表面积体积比减小,因此,随着成型压强增大,其对 1.064 μm 激光的散射性能不断降低。

膨胀石墨具有蠕虫状的多孔疏松结构,由于其孔隙大小与 1.064 μm 激光相近,根据腔体德法斯理论,EG 蠕虫的孔结构对 1.064 μm 激光有较强的吸收作用<sup>[12]</sup>。先驱体成型后形貌和插层结构受到破坏,使其膨胀体积减小,膨胀所得 EG 蠕虫,孔隙率降低,随着成型压强的增大,这种变化更加明显。孔隙率降低会导致蠕虫内部开放或半开放的孔整体减少,起吸收作用的等效腔体和黑体将减少,减弱了其激光的吸收性能。

结合图 2 和表 2 数据分析可知,先驱体成型对其制得膨胀石墨的激光消光性能有影响主要有两方面原因:

(1) 破坏先驱体的插层结构和形貌,影响 EG 蠕虫形貌,使其孔隙率降低,导致 EG 对 1.064 μm 激光的吸收性能减弱;

(2) 成型先驱体膨胀制得的 EG 蠕虫直径变小、长度变短,蠕虫横截面直径减小,导致 EG 对 1.064 μm 激光的散射性能降低。

### 3 结 论

对不同成型压强 GIC 先驱体的热膨胀性能以及成型后制得 EG 的 1.064 μm 激光消光性能实验研究表明,先驱体成型会破坏其形貌及插层结构,使其膨胀所得 EG 蠕虫的直径变小、长度变短,孔隙率降低,EV 变小,激光消光性能减弱,但存在一段使 EV 变化相对平缓的压强范围,结合实际工程应用时对装药密度的要求,可取该变化相对平缓的压力范围的上限为成型压强。当成型压强由 0 MPa 增大至 50 MPa 时,成型 GIC 的膨胀体积由 356 ml/g 减小到 216 ml/g,其制得 EG 对 1.064 μm 激光的质量消光截面也由 0.18 m<sup>2</sup>/g 减小到 0.04 m<sup>2</sup>/g,且在 20~40 MPa 范围内 EV 及  $\sigma_M$  变化率都很小,因此,工程应用中可以考虑取 40 MPa 为成型压强。

GIC 成型会使膨胀所得 EG 的激光消光性能减弱,因此,在 EG 工程应用中,应根据设计指标要求,选择最佳先驱体成型压强,以达到最好的干扰效果,实验结果为此提供了数据和理论基础。



## 参考文献:

- [1] Chen Y P, Li S Y, Luo R Y, et al. Optimization of initial redox potential in the preparation of expandable graphite by chemical oxidation[J]. *New Carbon Materials*, 2013, 28(6): 435-441.
- [2] Wang Zhenting, Yin Lijia, Wang Yang. Studies on preparation and microstructure of sulfur-free expanded graphite[J]. *Non-Metallic Mines*, 2013, 3(5): 36-38. (in Chinese)  
王振廷, 殷力佳, 王洋. 无硫膨胀石墨的制备及微观组织分析[J]. *非金属矿*, 2013, 3(5): 36-38.
- [3] Chen Jian, Zhao Jinping, Zou Benzhe. Study on expansion mechanism of expanded graphite [J]. *Carbon Techniques*, 2007, 26(6): 12-15. (in Chinese)  
陈建, 赵金平, 邹本哲. 膨胀石墨膨胀机理的研究[J]. *炭素技术*, 2007, 26(6): 12-15.
- [4] Wu X Y, An Z T, Yao K, et al. Reinsertion method to produce graphite intercalation compounds with larger expanded volume [J]. *Journal of Functional Materials*, 2014, supplementary issue I (45): 122-127.
- [5] Qiao Xiaojing, Zhang Tonglai, Ren Hui, et al. Preparation by explosion method and the interference function of expanded graphite [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2003, 26(1): 70-73. (in Chinese)  
乔小晶, 张同来, 任慧, 等. 爆炸法制备膨胀石墨及其干扰性能[J]. *火炸药学报*, 2003, 26(1): 70-73.
- [6] Zhou Mingshan, Xu Min. Numerical calculation of 3 mm wave extinction for expanded graphite [J]. *Acta Phys Sin*, 2013, 62(9): 097211-097217. (in Chinese)  
周明善, 徐铭. 膨胀石墨 3mm 波消光数值计算[J]. *物理学报*, 2013, 62(9): 097211-097217.
- [7] Liu Guoqin, Lai Qi, Li Yufeng, et al. Size effect of expanded graphite[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2007, 22(5): 985-990. (in Chinese)  
刘国钦, 赖奇, 李玉峰. 膨胀石墨的尺寸效应[J]. *无机材料学报*, 2007, 22(5): 985-990.
- [8] Zhao Jijin, Li Xiaoxia, Guo Yuxiang, et al. Highly exfoliated graphite prepared by two-step intercalation and its microstructure [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2014, 22(5): 1267-1273. (in Chinese)  
赵纪金, 李晓霞, 郭宇翔, 等. 分步插层法制备高倍膨胀石墨及其微观结构 [J]. *光学精密工程*, 2014, 22(5): 1267-1273.
- [9] Wu Shiguo, Xu Min, Li Chengjun, et al. Research on the influential factors of the attenuation properties of expanded graphite at 8 millimeter wave[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2005, 2: 1-5. (in Chinese)  
伍士国, 徐铭, 李澄俊, 等. 膨胀石墨对 8mm 波动态衰减性能的影响因素研究[J]. *火工品*, 2005, 2: 1-5.
- [10] Zhou Mingshan, Xu Min, Shen Ruiqi, et al. Study on dynamic attenuation performance and effect factors of expanded graphite in 3mm and 8mm waveband [J]. *Journal of Microwaves*, 2009, 25(6): 84-90. (in Chinese)  
周明善, 徐铭, 沈瑞琪, 等. 膨胀石墨的 3mm、8mm 波动态衰减性能及其影响因素研究 [J]. *微波学报*, 2009, 25(6): 84-90.
- [11] Xie Chufang. *Electromagnetic Scattering Theory and Computation* [M]. Hefei: Anhui University Press, 2002. (in Chinese)  
谢处方. *电磁散射理论与计算* [M]. 合肥: 安徽大学出版社, 2002.
- [12] Zhao Jijin, Li Xiaoxia, Guo Yuxiang, et al. Effect of expanding volume of exfoliated graphite on infrared screening performance [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2014, 43(2): 434-437. (in Chinese)  
赵纪金, 李晓霞, 郭宇翔, 等. 膨胀石墨体积膨胀率对红外遮蔽性能的影响[J]. *红外与激光工程*, 2014, 43(2): 434-437.