

膨胀石墨体积膨胀率对红外遮蔽性能的影响

赵纪金^{1,2}, 李晓霞^{1,2}, 郭宇翔¹, 杨莉^{1,2}

- (1. 脉冲功率激光技术国家重点实验室, 安徽 合肥 230037;
2. 电子工程学院安徽省红外与低温等离子体重点实验室, 安徽 合肥 230037)

摘要: 膨胀石墨是一种具有潜在军事应用价值的新型光电无源干扰材料。依次以硝酸和磷酸、硝酸和乙酸的混酸为插层剂, 高锰酸钾为氧化剂, 采用分步插层法制备出了不同体积膨胀率的膨胀石墨; 采用扫描电镜分析了膨胀石墨微观结构随膨胀体积的变化; 采用静态测试方法测试了不同体积膨胀率膨胀石墨的红外遮蔽性能。结果表明: 随膨胀体积的增大, 膨胀石墨的孔隙率增大, 石墨片层被充分打开; 膨胀石墨对红外辐射的遮蔽性能随膨胀体积的增大而增大, 当膨胀体积从 $233 \text{ ml}\cdot\text{g}^{-1}$ 增大到 $450 \text{ ml}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, 其红外遮蔽率从 66.43% 增大到 90.77%。

关键词: 膨胀石墨; 膨胀体积; 红外; 遮蔽性能

中图分类号: O613.71 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2276(2014)02-0434-04

Effect of expanding volume of exfoliated graphite on infrared screening performance

Zhao Jijin^{1,2}, Li Xiaoxia^{1,2}, Guo Yuxiang¹, Yang Li^{1,2}

- (1. State Key Laboratory of Pulsed Power Laser Technology, Hefei 230037, China; 2. Key Laboratory of Infrared and Low Temperature Plasma of Anhui Province, Electronic Engineering Institute, Hefei 230037, China)

Abstract: Exfoliated graphite is a new kind of composite interfering materials used in electro-optical countermeasure. Exfoliated graphite with different expanding volume was prepared by two-step intercalation, in which the mixture of nitric acid and phosphoric acid and that of nitric acid and acetic acid were employed as intercalating agent step by step, and potassium permanganate was used as oxidant. The microstructure of exfoliated graphite with different expanding volume was analyzed by scanning electron microscope. The infrared screening performance of exfoliated graphite with different expanding volumes was measured by a static method. The results show that the porosity of exfoliated graphite rises with the increasing of expanding volume, the interlayers of graphite are fully opened. And the infrared screening performance enhances with the increasing of expanding volume. When the expanding volume increases from $233 \text{ ml}\cdot\text{g}^{-1}$ to $450 \text{ ml}\cdot\text{g}^{-1}$, the infrared screening rate rises from 66.43% to 90.77%.

Key words: exfoliated graphite; expanding volume; infrared; screening performance

收稿日期: 2013-06-10; 修订日期: 2013-07-25

基金项目: 脉冲功率激光技术国家重点实验室基金(SKL20132R03)

作者简介: 赵纪金(1985-), 男, 博士生, 主要从事光电干扰技术方面的研究。Email: zhaojijin@163.com

导师简介: 凌永顺(1937-), 男, 院士, 教授, 博士生导师, 主要从事光电技术方面的研究。Email: lingyongshun@163.com

0 引言

为提高制导武器的战场适应能力,复合制导技术被广泛应用。其中,红外/毫米波复合制导方式具有全天候作战能力、制导精度高和抗干扰能力强的优点,成为复合制导武器发展的方向^[1-2]。据资料统计,国外装备或即将装备的各种复合导引头中,红外/毫米波复合制导占到24%^[3]。其在精确制导武器中的大量应用,对军事目标的生存构成严峻威胁。为提高军事目标的战场生存能力,探索对抗红外/毫米波复合制导的新技术和新途径势在必行。在众多的对抗手段中,无源干扰技术以其操作简单、效果明显、效费比高等优势而备受关注,其核心是无源干扰材料的研制。

膨胀石墨具有良好的消光性能,密度小、易飘浮,能同时衰减红外和毫米波,因此是一种具有潜在军事应用价值的红外/毫米波无源干扰一体化材料^[4]。朱长江等人报道了膨胀石墨蠕虫的毫米波二维平面散射特性和衰减性能,并与传统的微波干扰材料-箔条的毫米波相关性能作了对比研究^[5-6]。姚永平等研究了膨胀石墨对红外的消光性能,计算了红外波段的平均质量消光系数^[7]。而有关膨胀石墨的体积膨胀率与其对红外遮蔽性能的影响规律、量化关系和衰减机理方面的研究较少。

文中主要研究膨胀石墨的体积膨胀率对红外遮蔽性能的影响,研究膨胀石墨对红外的衰减机理,为提高膨胀石墨对红外/毫米波的复合干扰性能提供指导。这对进一步制备干扰性能优异的新型红外/毫米波无源干扰一体化材料具有积极的指导意义。

1 实验

1.1 原料

主要原料如下。50目鳞片石墨(99.9%):山东平度市鹏嵩石墨加工厂;硝酸(65%,A. R.):上海振企化学试剂有限公司;乙酸(99.5%,A. R.):上海中试化工总公司;磷酸(85%,A. R.):上海振企化学试剂有限公司;高锰酸钾(A. R.):上海振企化学试剂有限公司。

1.2 膨胀石墨的制备

(1) 将硝酸与磷酸的混酸加入到装有鳞片石墨

的烧瓶中,按照原料配比加入一定量的高锰酸钾,搅拌,在25℃水浴中反应50 min,水洗,过滤,在40℃下真空干燥后制得酸化石墨。

(2) 将硝酸与乙酸的混酸加入到装有酸化石墨的烧瓶中,按照原料配比加入一定量的高锰酸钾并搅拌,在25℃水浴中反应50 min 停止,水洗,过滤,在40℃真空干燥后制得可膨胀石墨,将可膨胀石墨在900℃下的电阻炉中加热30 s,即得膨胀石墨。

选用合适的原料配比,分别制备出了膨胀体积(Expanding Volume, EV)为233 ml·g⁻¹、267 ml·g⁻¹、300 ml·g⁻¹、320 ml·g⁻¹、366 ml·g⁻¹、390 ml·g⁻¹、410 ml·g⁻¹、430 ml·g⁻¹、450 ml·g⁻¹的膨胀石墨。

1.3 测试方法

根据GB10698-89对所制备膨胀石墨的膨胀体积进行测试。微观结构分析采用日本电子公司生产的JSM-6700F扫描电镜(Scanning Electron Microscope, SEM),放大倍数为×50~×650 000,最小点分辨率为1 nm。

红外遮蔽性能的测试方法如图1所示。

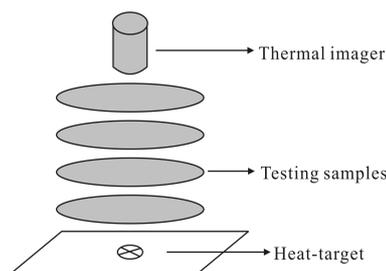


图1 静态法测试干扰材料的红外遮蔽性能

Fig.1 Diagram of testing the infrared screening performance by a static method

其中,红外热像仪为ThermaCAM™ PM595型(热灵敏度:<0.1℃;工作波段:7.5~13 μm);目标是一个90℃(±0.1℃)热源,框体直径为25 cm。用电子分析天平称量膨胀石墨样品200 mg(±0.1 mg),将样品均匀分散在五个圆形载样板上,对同一样品改变圆框位置测试三次取平均值。

2 膨胀石墨的微观结构分析

图2(a)~(d)分别为所制备的不同膨胀体积的膨胀石墨的SEM图,右上角小图是放大倍率进一步增大至2 μm尺度下的SEM图,用以分析膨胀石墨微

观结构随膨胀体积的变化。

从图 2 中可以看出,可膨胀石墨受热膨胀后,形成疏松的蠕虫状膨胀石墨,具有清晰的网络状孔系结构。在高温汽化过程中,片层间的连接处首先被层间化合物的分解气流打开,形成了石墨膨胀的第一级孔隙;而片层有序区内部,若干亚片层之间由于受热变形,导致分开形成微胞内的第二级孔隙;由于受热不均,导致亚片层内部变形产生第三级孔隙结构,并在三级孔壁上形成纳米尺度的第四级孔隙。表面孔一般为开放孔,内部互连孔有开放孔、半封闭孔、封闭孔三种情况^[9],其中某些开放或半开放孔可以视为一些微小的黑体空腔,其对红外辐射的吸收作用明显。

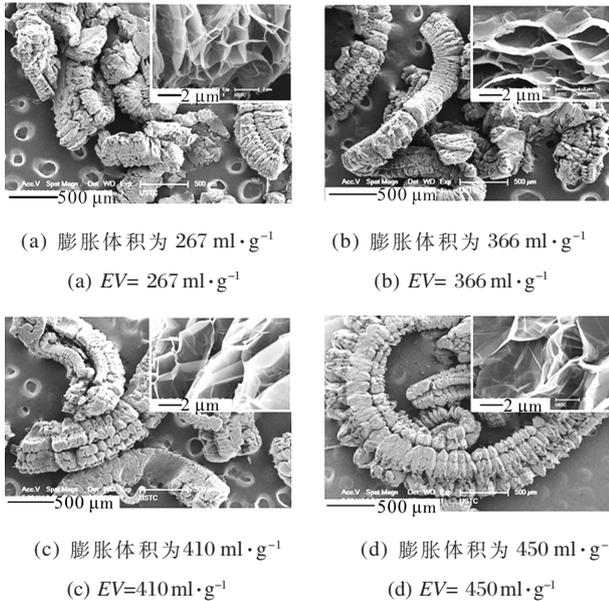


图 2 不同膨胀体积的膨胀石墨的 SEM 图

Fig.2 SEM photos of exfoliated graphite with different EV

从图中还可以看出,不同膨胀体积的膨胀石墨的孔结构也不同,当膨胀体积较小时,膨胀石墨层未均匀、充分地打开,孔结构大小不一,如图 2(a)所示,孔隙率较小,片层未充分膨胀打开,层壁较厚;随着膨胀体积的增大,膨胀石墨的孔结构分布趋于均匀,如图 2(d)所示,孔隙率增大,网络状孔系结构更丰富,形成了更多的开放孔或半开放孔,孔洞更大并有穿透,石墨片层已经充分打开,层壁更薄。

3 体积膨胀率对红外遮蔽性能的影响

为研究不同体积膨胀率的膨胀石墨的红外遮蔽性

能,参考文献[9]的方法,根据热像仪测试得到的目标和背景等效黑体温度,定义红外遮蔽率 η 为:

$$\eta = \left[1 - \frac{M_{T_o'}(x,y) - M_{T_b'}(x',y')}{M_{T_o}(x,y) - M_{T_b}(x',y')} \right] \times 100\% \quad (1)$$

式中: T_o 、 T_o' 分别为干扰材料遮蔽前、后目标区在红外热像仪上读出的平均等效黑体温度; T_b 、 T_b' 分别为遮蔽前、后背景点的等效黑体温度; M_{T_o} 、 $M_{T_o'}$ 、 M_{T_b} 、 $M_{T_b'}$ 分别是对应等效黑体温度在 7.5~13 μm 波段计算出的辐射出射度。

分别测试了不同膨胀体积的膨胀石墨遮蔽前后,目标和背景在 7.5~13 μm 波段等效黑体温度,根据公式(1)计算出具有不同膨胀体积的膨胀石墨在 7.5~13 μm 波段的遮蔽率 η ,结果如表 1 所示。

表 1 不同膨胀体积膨胀石墨的红外遮蔽率

Tab.1 Infrared screening rate of exfoliated graphite with different EV

EV/ml·g ⁻¹	$T_o'/^{\circ}\text{C}$	$M_{T_o'}/\text{W}\cdot\text{m}^2$	$T_b'/^{\circ}\text{C}$	$M_{T_b'}/\text{W}\cdot\text{m}^2$	$\eta/\%$
233	30.81	172.292	19.16	142.38	66.43
267	29.36	168.376	19.09	142.211	70.64
300	28.61	166.372	19.13	142.308	72.99
320	27.58	163.644	18.97	141.923	75.62
366	26.01	159.773	19.01	142.018	80.33
390	25.09	157.164	19.12	142.284	83.30
410	24.21	154.912	19.21	142.501	86.07
430	23.42	152.908	19.18	142.428	88.24
450	22.56	150.745	19.22	142.525	90.77

*注:样板上未放膨胀石墨时 $T_o=50.6^{\circ}\text{C}$, $M_{T_o}=231.35 \text{ W}\cdot\text{m}^2$; $T_b=19.1^{\circ}\text{C}$, $M_{T_b}=142.235 \text{ W}\cdot\text{m}^2$ 。

根据表 1 计算结果,在材料布撒用量相同的情况下,膨胀石墨的膨胀体积从 233 ml·g⁻¹ 增大到 450 ml·g⁻¹ 时,其红外遮蔽率从 66.43% 增大到 90.77%,膨胀石墨的红外遮蔽率随膨胀体积的增大而增大。

根据烟幕消光理论,在单次散射情况下,烟幕消光服从 Lambert-beer 定律:

$$L_{\lambda} = L_{\lambda}(0) \exp(-n\sigma l) \quad (2)$$

式中: $L_{\lambda}(0)$ 、 L_{λ} 分别为烟幕遮蔽前、后目标的辐射亮度; σ 为单个粒子的消光截面,它主要取决于粒子的

复折射率、形状和尺度,而复折射率取决于粒子电导率、磁导率、介电常数; n 为单位长度光路中烟幕粒子的个数; l 为消光光路长度;则有 nl 为光路中所有烟幕粒子数。

分步插层法制备的膨胀石墨的尺度在毫米量级,远大于红外波长,因此膨胀石墨在红外波段的消光截面受其几何截面影响较大。由公式(2)可知,膨胀石墨对红外辐射的遮蔽性能主要由光路中蠕虫个数和单个蠕虫的消光截面决定。膨胀石墨的红外遮蔽率随膨胀体积的增大而增大,这主要归因于以下两方面的原因:一是随着膨胀体积的增大,膨胀石墨蠕虫充分膨胀开来,几何截面增大,形成了更大的独立散射体,提高了其对红外辐射的散射效果,这一点可以从图2中得到验证,膨胀石墨蠕虫几何截面的增大导致其消光截面增大;二是膨胀石墨充分膨胀,孔隙率增大,网络状孔系结构更加丰富,形成更多的开放孔或半开放孔,所形成的大量开放孔或半开放孔,可以视为一些微小的黑体空腔,其对红外辐射有明显的吸收作用。

4 结论

文中依次以磷酸、硝酸和乙酸为插层剂,高锰酸钾为氧化剂,采用分步插层法制备出了不同膨胀体积的膨胀石墨,采用SEM对膨胀石墨的微观结构进行了表征,研究了体积膨胀率对红外辐射遮蔽性能的影响。研究表明:

(1) 分步插层法制得的膨胀石墨具有清晰的网络状孔系结构;且随着膨胀体积的增大,膨胀石墨的孔结构分布趋于均匀,孔隙率增大,孔系结构更加丰富,形成了更多的开放孔或半开放孔,孔洞更大并有穿透,石墨片层已经充分打开,层壁更薄。

(2) 当膨胀体积从 $233 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$ 增大到 $450 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,膨胀石墨对红外的遮蔽率从66.43%增大到90.77%,即膨胀石墨对红外的遮蔽性能随膨胀体积的增大而增大;这主要归因于其充分膨胀后,形成的较大的几何截面的散射作用,以及丰富的网络状孔隙结构所产生的黑体空腔的吸收作用。

参考文献:

[1] Xu Yanke, Liang Xiaogeng, Jia Xiaohong. Information

fusion algorithm for radar/IR compound seeker [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2012, 41(1): 30-36. (in Chinese)

[2] Wang Fei, Lei Humin. Optimum fusion algorithm for tracking based on IR/MMW dual-sensor guidance [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2008, 37(2): 250-254. (in Chinese)

王飞, 雷虎民. 红外/毫米波雷达双模制导跟踪融合算法的优化[J]. 红外与激光工程, 2008, 37(2): 250-254.

[3] Hu Xiaojun, Ni Zhenming. Summarizer of millimeter wave/infrared compound guidance technology [J]. *Guidance and Fuze*, 2007, 28(4): 8-12. (in Chinese)

胡晓军, 倪震明. 毫米波/红外复合制导技术概述 [J]. 制导与引信, 2007, 28(4): 8-12.

[4] Zhao Jijin, Li Xiaoxia, Dou Zhengwei. Research status of exfoliated graphite attenuating infrared/millimeter-wave simultaneously [J]. *Infrared Technology*, 2010, 32(7): 399-402. (in Chinese)

赵纪金, 李晓霞, 豆正伟. 红外/毫米波干扰一体化材料——膨胀石墨的研究动态 [J]. 红外技术, 2010, 32(7): 399-402.

[5] Zhu Changjiang, Chen Zuoru. Study on two dimensional planar millimeter wave attenuation characteristic of expanded graphite [J]. *Materials Science and Engineering*, 2002, 20(4): 487-489. (in Chinese)

朱长江, 陈作如. 膨胀石墨的毫米波二维平面衰减性能研究[J]. 材料科学与工程, 2002, 20(4): 487-489.

[6] Zhu Changjiang, Chen Zuoru. Study on two dimensional planar millimeter wave scattering cross section of expanded graphite [J]. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2003, 21(3): 350-352. (in Chinese)

朱长江, 陈作如. 膨胀石墨的毫米波二维平面散射截面研究[J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21(3): 350-352.

[7] Yao Yongping, Jia Qi. Study on infrared extinction performance of expanded graphite [J]. *Infrared Technology*, 2011, 33(7): 385-388. (in Chinese)

[8] Cao Naizhen, Shen Wanci, Wen Shizhu, et al. The factors influencing the porous structure of expanded graphite [J]. *Materials Science and Engineering*, 1996, 14(4): 22-26. (in Chinese)

曹乃珍, 沈万慈, 温诗铸, 等. 膨胀石墨孔结构的影响因素 [J]. 材料科学与工程, 1996, 14(4): 22-26.

[9] Li Xiaoxia, Dou Zhengwei. Quantitative measurement of screening efficiency of IR-screening materials by thermal imager [J]. *Infrared Technology*, 2008, 30(10): 615-618. (in Chinese)

李晓霞, 豆正伟. 热成像法定量测试红外干扰剂遮蔽效果 [J]. 红外技术, 2008, 30(10): 615-618.