

文章编号: 1006-9941(2014)01-0075-05

碳纳米管对 Zr/KClO₄ 烟火剂的热行为和光辐射性能的影响

刘黎明^{1,2}, 康晓丽², 易勇¹, 张红芳³, 罗江山², 唐永建²

(1. 西南科技大学材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010; 2. 中国工程物理研究院激光聚变研究中心等离子体物理重点实验室, 四川 绵阳 621900; 3. 山西银光华盛镁业股份有限公司, 山西 运城 043800)

摘要: 为了提高烟火固体激光器泵浦源 Zr/KClO₄ 的泵浦效率, 在烟火剂 Zr/KClO₄ 中引入具有催化性能、高比表面积、强吸附能力、高强度的碳纳米管(CNTs), 借助差热分析技术和光电探测技术研究了碳纳米管对泵浦源用烟火剂 Zr/KClO₄(60/40)的热分解和光辐射性能的影响。结果表明: CNTs 的加入对 Zr/KClO₄ 的热分解特性和光辐射能均有显著的影响。随着 CNTs 添加量的增加, 烟火剂的燃烧速率和放热量均逐渐增加, 药剂的融化吸热峰减弱, 甚至趋于消失, 药剂的光辐射能量却呈现出先增加后降低的趋势。当 CNTs 含量为体系总质量的 0.50% 时, 药剂总光辐射能达到了 1830 J·g⁻¹, 其中分布在钕(Nd): 钇铝石榴石(YAG)激光增益介质的三个强吸收带(590±10) nm, (750±10) nm 和(808±10) nm 内的有效光辐射能分别提高了 41%, 25% 和 31%。

关键词: 烟火学; Zr/KClO₄; 碳纳米管; 烟火泵浦源; 辐射光谱; 有效辐射能

中图分类号: TJ53; TN248

文献标志码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.01.016

1 引言

烟火剂在燃烧过程中能够产生光、色、声、热、烟等多种效应, 某些烟火剂在爆燃过程中产生的光辐射能可以用作固体激光器的泵浦光源^[1-5]。烟火泵浦的固体激光器具有耗电少、泵浦过程能量自给、激光输出能量密度高等优点, 在环境苛刻、电能匮乏等特殊领域中具有广阔的应用前景^[2-3,6]。近年来, 以 Zr/KClO₄ 为主要成分的烟火剂在烟火泵浦源材料中得到了广泛的关注, 它具有较高的色温、良好的辐射发射性能, 并与 Nd 离子吸收光谱具有良好的光谱匹配性^[7-11], 诸多研究人员对不同的烟火泵浦源进行了广泛的探索^[6-15]。最为突出的是俄罗斯的 Kaminskii 等人^[11], 仅用 850 mg 的 Zr/KClO₄/SrNO₃ 的烟火剂泵浦纳米微晶钕(Nd): 钇铝石榴石(YAG)增益介质, 得到了能量为 5.5 J 的激光。

单位质量的 Zr/KClO₄ 储存有 6.8 kJ 的化学能, 可转换为光能的可达数千焦耳^[15]。目前, 这种配方的烟火激光器能量输出最高仅有几焦耳^[11], 这主要是由于泵浦源的有效辐射能很低。现阶段, 通过改变烟火剂的组分以及比例, 有效辐射能已不能得到大幅的提升, 如果能够找到合适的添加剂, 就有望提高烟火剂的有效辐射能。由于碳纳米管(CNTs)具有较好的催化性能、良好的吸附能力、高比表面积和高强度等优良性质^[16-18], 且 CNTs 可以催化分解 KClO₄^[19-20], 而目前还没有关于 CNTs 应用于固体激光器泵浦源的报道, 所以本研究针对 Nd: YAG 固体激光器的泵浦源 Zr/KClO₄, 将 CNTs 掺入其中, 以探讨 CNTs 对 Zr/KClO₄ 光辐射性能的影响。研究目的在于改善 Zr/KClO₄ 的光辐射性能, 提高 Zr/KClO₄ 的有效辐射能, 增加体系的能量利用率, 最终有助于提高激光输出能量。

2 实验

2.1 试剂

以 Zr/KClO₄(60/40)为基础配方, 向其中添加不同量的 CNTs, CNTs 添加量为体系总质量的 0.00%, 0.25%, 0.50%, 0.75%, 1.00%, 2.00% 和 4.00%。Zr 为化学纯, 平均粒径为 14 μm。KClO₄ 为分析纯, 实验前使用球磨机进行球磨, 球磨后粉末平均粒径为 13 μm。CNTs 纯度约 95%, 长度 6~12 μm, 比表面

收稿日期: 2013-05-06; 修回日期: 2013-09-04

基金项目: 国家自然科学基金资助(10804101)、西南科技大学-中国工程物理研究院激光聚变研究中心极端条件物质特性联合实验室开放基金资助(12zxjk01)和中国工程物理研究院科学技术发展基金(2013B0302052), 国防“973”专项(613740102)

作者简介: 刘黎明(1989-), 男, 硕士研究生, 主要从事烟火激光器研究。e-mail: liulimingh@163.com

通信联系人: 唐永建(1954-), 男, 研究员, 主要从事功能材料研究。e-mail: tangyongjian2000@sina.com

积 $50 \sim 233 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 购于深圳市纳米港有限公司。

2.2 样品制备

将 Zr 和 KClO_4 置于真空烘箱中, 干燥 5 h。按质量比分别称取相应质量的 Zr、 KClO_4 及 CNTs, 混合研磨 20 min。称取混合后的药剂 100.0 mg, 采用模压成型法压制形成中心带直径 1 mm 的小孔, 外径为 6 mm 的药丸, 小孔用于穿点火丝。药丸密度约 $3.6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 每组制 4 个平行样。

2.3 样品测试

采用 SDT Q600 型热分析仪分析纯 KClO_4 及混合后样品的热分解特性, 升温速率为 $20 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 空气气氛, $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。采用 Avantes 光纤光谱仪测量药丸的辐射度及辐射能量, 测量范围为 $450 \sim 950 \text{ nm}$ 。采用美国泰克 TDS1012C 型示波器测量药丸的爆燃时间特性曲线。

3 结果与讨论

3.1 形貌分析

分别对添加 CNTs 前后的药剂进行了扫描电镜分析, 结果见图 1。由图 1 可见, 未添加 CNTs 时(图 1a) Zr/ KClO_4 呈颗粒球状堆积, 堆积密度较低, 孔隙率高, Zr 与 KClO_4 接触面积较小。加入 CNTs 后(图 1b), 可以看出 Zr/ KClO_4 的堆积方式发生了明显的变化, 由颗粒球状堆积变成了颗粒和片状堆积, 堆积密度增大。并且可以明显地观察到 CNTs 贯穿于药剂间, 且分散较为均匀。

3.2 热力学性能

烟火剂爆燃闪光过程中会发生复杂的物理化学反应^[21], 为了研究 CNTs 对药剂燃烧的影响, 有必要对药剂进行热力学分析。由于 Zr/ KClO_4 的热力学分析已有相关报道^[9], 这里主要探讨加入 CNTs 对 Zr/ KClO_4 系统的影响。对球磨 12 h 后的纯 KClO_4 和混合后的药剂进行了热分析, 结果见图 2 和图 3。图 2 中对应 KClO_4 的斜方-立方晶型转变、融化以及分解温度分别为 $305, 598, 627 \text{ }^\circ\text{C}$, 分解失重率为 49.26%。由图 3 可见, 不同 CNTs 含量的药剂具有相似的热力学过程: 首先是 $304 \text{ }^\circ\text{C}$ 处进行的 KClO_4 晶型转变, 其次是 $400 \sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$ 区间内 Zr 与 KClO_4 固-固反应, 再次是 $510 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右 KClO_4 的融化, 最后为 $510 \sim 550 \text{ }^\circ\text{C}$ 区间内 KClO_4 分解释放 O_2 与 Zr 的反应。结合图 2 和图 3 可以发现, 混合后药剂中 KClO_4 的融化分解峰值温度由 $598 \text{ }^\circ\text{C}$ 降低至 $510 \text{ }^\circ\text{C}$, 其原因可能为: 药剂

混合研磨过程中, Zr 与 KClO_4 混合接触, 而在加热过程中, 体系同时发生 KClO_4 的融化吸热和 Zr 与 KClO_4 的固-固放热反应两种物理化学过程, 使体系的融化峰值温度提前。

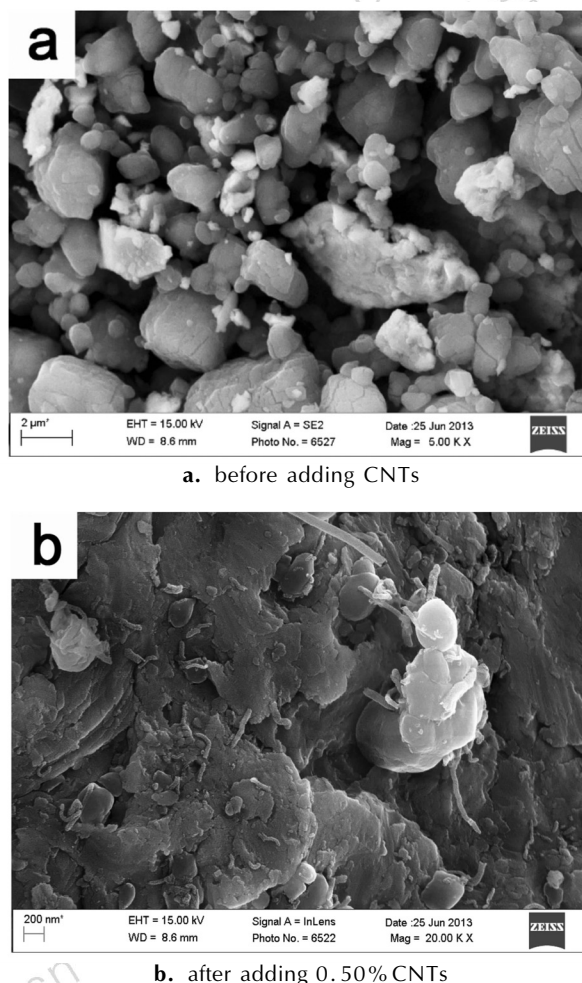


图 1 添加 CNTs 前后 Zr/ KClO_4 的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of Zr/ KClO_4 before and after adding CNTs

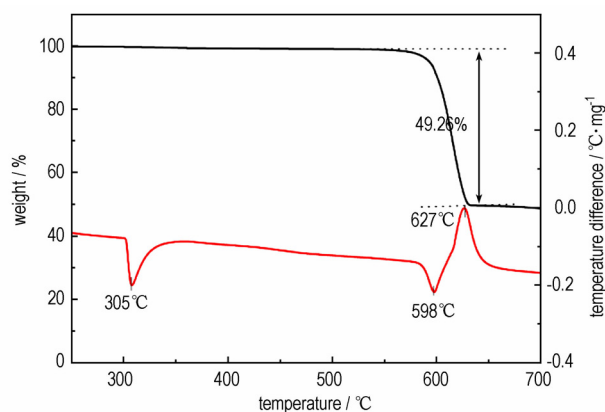


图 2 纯 KClO_4 的 TG-DTA 曲线(空气; $20 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)

Fig. 2 TG-DTA curves of pure KClO_4 (flowing air, $20 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)

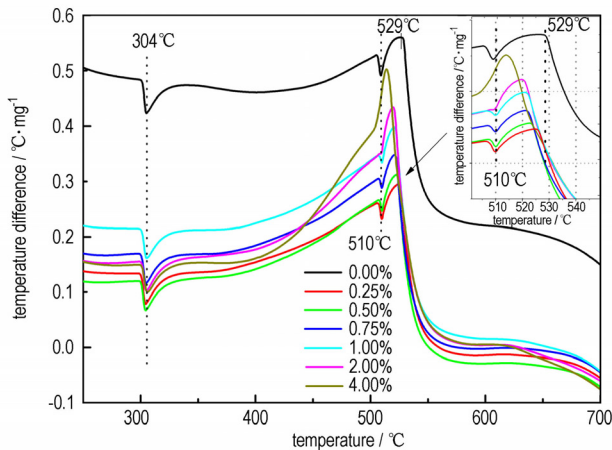


图3 添加不同量 CNTs 后 Zr/KClO₄/CNTs 的 DTA 曲线(空气; 20 °C · min⁻¹)

Fig. 3 DTA curves of Zr/KClO₄ with different content of CNTs (flowing air, 20 °C · min⁻¹)

值得注意的是,图3中510 °C处混合药剂中KClO₄的融化吸热峰随着CNTs含量的增加逐渐减弱,并趋近于消失,Zr与KClO₄固-固反应放热峰强度随着CNTs含量的增加显著加强,且513~529 °C区间(随着CNTs含量的增加峰值温度逐渐降低)内的放热峰逐渐尖锐,这说明CNTs的加入增强了Zr与KClO₄固-固放热反应,加快了药剂的反应速率。这是由于研磨混合过程中CNTs分散于药剂间,部分Zr与KClO₄附着于CNTs的表面,减少了药剂间的相互团聚,增大了Zr与KClO₄的接触面积,使Zr对KClO₄的热点大量增加。故随着CNTs含量增加,Zr与KClO₄的固-固反应增强,反应放热峰增强,与KClO₄的融化峰叠加,使KClO₄的融化峰逐渐趋于消失。并且CNTs含量增加,使Zr与KClO₄接触面积增大,单位时间内药剂的反应点增多,反应速率加快。故在低升温速率(20 °C · min⁻¹)下,DTA曲线中513~529 °C温度区间内的放热峰逐渐尖锐。

3.3 光辐射能

用直径为1 mm的Ni-Cr电阻丝,在电压约为10 V的条件下点火(高温速率,约500 °C · min⁻¹),通过光谱仪对药剂的辐射光谱分布进行测量,结果见图4。由图4可知,所有样品的辐射光谱既有热辐射产生的连续光谱,还伴随有原子(K、Na、O、Cl等)、分子(ZrO)、离子的特征辐射光谱,辐射光谱由这两种光谱叠加而成。CNTs的加入使得各波段内的辐射强度显著增强,中心在775 nm处的特征辐射峰有明显的展宽。当CNTs添加量为0.50%时辐射强度最大,通过峰面积积分计算,此CNTs含量的药剂在730~820 nm

处的辐射能(峰面积积分)为914 J,为未添加CNTs时(606 J)药剂辐射能的1.5倍。

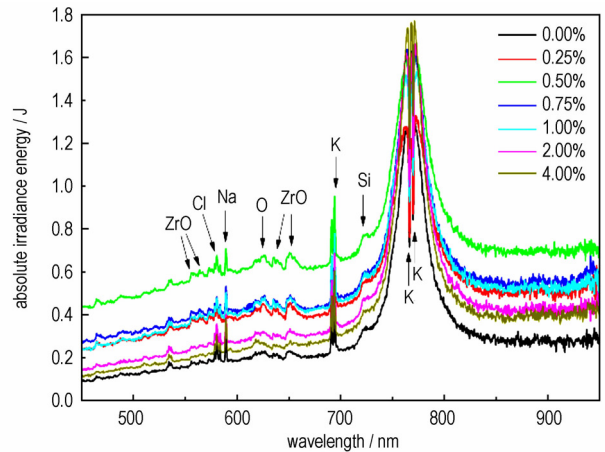


图4 不同CNTs含量的Zr/KClO₄/CNTs绝对辐射能分布图谱
Fig. 4 Absolute radiation energy distribution of Zr/KClO₄/CNTs with different content of CNTs

对于激光增益介质来说,只有辐射光谱与激光介质吸收光谱匹配的光辐射才能用于抽运激光介质。Nd离子的强吸收带主要位于(590 ± 10) nm、(750 ± 10) nm和(808 ± 10) nm处,根据光辐射数据,计算得出药剂的总光辐射能以及在上述三个强吸收带内的有效辐射能,结果见图5和图6。由图5可以看出,随着CNTs含量的增加,药剂的辐射能先增加后降低,当CNTs含量为0.50%时,药剂总辐射能最大,为1830 J · g⁻¹,比不添加CNTs的药剂的总辐射能提高45%。Nd:YAG激光增益介质有三个强吸收带(590 ± 10) nm,(750 ± 10) nm和(808 ± 10) nm内有效辐射能分别为54,127 J · g⁻¹和84 J · g⁻¹,与不添加CNTs的药剂相比分别提高了41%,25%和31%。

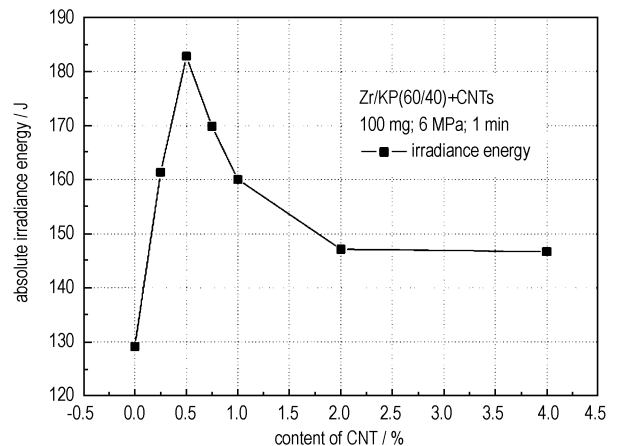


图5 不同CNTs含量的药剂总辐射能
Fig. 5 The total light radiation energy of pyrotechnic reagent with different content of CNTs

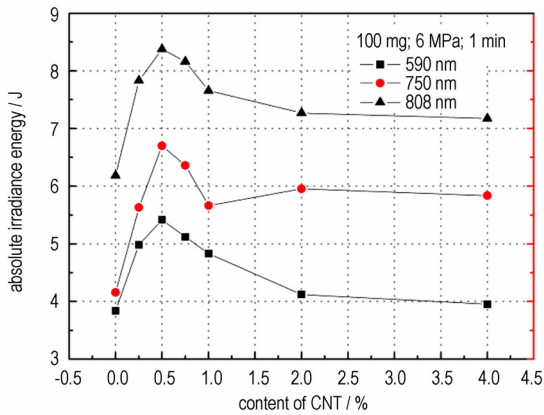


图6 Nd:YAG 增益介质三个强吸收带的有效光辐射能
Fig. 6 Effective radiation energy within three absorption bands of Nd:YAG gain medium

随着 CNTs 的加入, 药剂的辐射能和有效辐射能呈现出先增加后降低的趋势, 其原因可能为: 随着 CNTs 含量的增加, Zr 与 KClO_4 的接触面积不断地增大, 并不断地将 CNTs 分散于其中。当 CNTs 含量上升到 0.50% 时, Zr 与 KClO_4 的分散密度和两相接触面积较为理想, 爆燃反应速率加快, 药剂爆燃产生的温度升高。根据普朗克黑体辐射定律, 物体的温度升高, 辐射度也将增大。故在 CNTs 含量为 0.50% 时, 体系的辐射度及有效辐射能都达到最大值。随着 CNTs 含量继续增加, CNTs 的体积比也迅速增大, 混合后 Zr 与 KClO_4 分散过度, 造成 Zr 与 KClO_4 的分布密度和有效密度降低, 药剂间的传热时间增长, 导致药剂燃烧速率减小, 燃烧温度降低, 辐射度也随之减小。故 CNTs 含量超过 0.50% 时, 体系的辐射度逐渐下降, 有效辐射能也随之降低。

3.4 辐射时间

对不同 CNTs 含量的药剂在爆燃闪光条件下, 通过光电转换得到药剂的闪光时间特性曲线, 结果见图 7。由图 7 中可以看出, 药剂的爆燃闪光时间为 30~50 ms 不等, 未添加 CNTs 时药剂光辐射上升沿时间为 13 ms, 电压峰值强度为 0.12 V, 半峰宽为 18 ms, 加入 CNTs 后药剂爆燃上升沿时间急剧缩短, 电压峰值强度也急剧增强。证实了 CNTs 对药剂的燃烧产生了催化促进作用, 使药剂爆燃产生的温度增加, 辐射度增强。当 CNTs 含量为 0.50% 时, 药剂的上升沿时间、峰值强度均达到了体系最大值, 其爆燃上升沿时间仅为 3 ms, 上升沿速率约为未添加 CNTs 时的 4 倍, 电压峰值强度达到了 1.1 V, 约为未添加 CNTs 时的 10 倍, 半峰宽为 28 ms。说明 CNTs 含量为 0.50% 时,

药剂爆燃产生的温度上升速率最快, 在高强度的辐射持续时间有显著的增加, 这与光辐射测量结果相吻合。

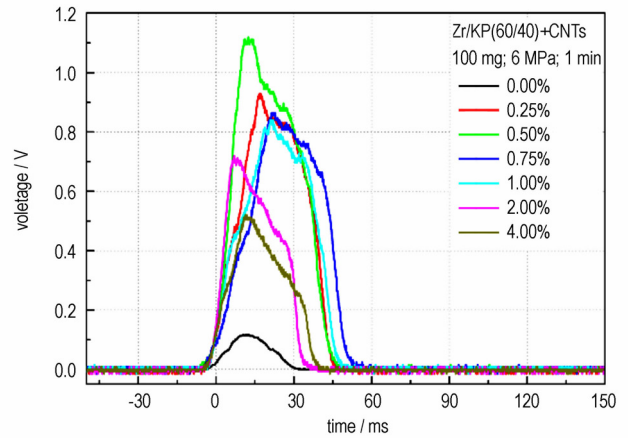


图7 不同 CNTs 含量的 Zr/ KClO_4 /CNTs 的光辐射闪光时间特性曲线

Fig. 7 Characteristic curves of flash time by light radiation of Zr/ KClO_4 /CNTs with different content of CNTs

4 结论

研究了不同 CNTs 含量对烟火剂 Zr/ KClO_4 /CNTs 光辐射性能的影响, 表征了药剂的热力学性能、光辐射能以及闪光时间特性曲线。结果表明:

(1) CNTs 加入到 Zr/ KClO_4 体系中, 增大了 Zr 与 KClO_4 的两相接触面积, 增强了 Zr 与 KClO_4 间的固-固放热反应, 对 Zr/ KClO_4 反应产生了催化促进作用, 提高了药剂的爆燃反应速率, 增加了药剂的燃烧温度, 使辐射度也随之增大。

(2) 在所有样品中, 当 CNTs 含量为药剂总质量的 0.50% 时, 药剂的爆燃上升时间缩短至 3 ms, 爆燃上升速率为未添加 CNTs 时的 4 倍; 总辐射能达到了 $1830 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, 为未添加 CNTs 时的 1.45 倍; 在 $(590 \pm 10) \text{ nm}$ 、 $(750 \pm 10) \text{ nm}$ 、 $(808 \pm 10) \text{ nm}$ 波段内 Nd:YAG 激光增益介质的有效辐射能分别为 54, 127, $84 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, 与未添加 CNTs 时相比分别提高了 41%, 25%, 31%。

参考文献:

- [1] Cathy J R, Thomas M P. Pyrotechnic lamp: US Patent 4536879 [P], 1985-08-20.
- [2] Martin S P, Roy A M. Explosively pumped laser light: US Patent 5052011 [P], 1991-02-24.
- [3] 肖楠, 姜宗福, 华卫红, 等. 烟火抽运激光器研究进展 [J]. 激光与光电子学进展, 2009(3): 32-43.
XIAO Nan, JIANG Zong-fu, HUA Wei-hong, et al. Investigation

- development of pyrotechnically pumped laser[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2009(3):32-43.
- [4] Evan P C, James R M. Low cost laser: US Patent 4371969[P], 1983-02-01.
- [5] Baker R L. Pyrotechnic pumped laser for remote ordnance initiation system: US Patent 861395[P], 1971-11-09.
- [6] Helmut A K, David L R, George A C, All of Calif. Pyrotechnically excited laser system: US Patent 3836865[P], 1974-02-17.
- [7] 肖楠, 吴文健, 姜宗福. 烟火泵浦泵浦材料发光光谱研究[J]. 火工品, 2006(4): 4-8.
XIAO Nan, WU Wen-jian, JIANG Zong-fu. An investigation on pumping material's emission spectrum of pyrotechnic pumped laser[J]. *Initiators and Pyrotechnics*, 2006(4):4-8.
- [8] KANG Xiao-li, ZHANG Qiang, LI Kai, et al. Pump performance of KP/Zr pyrotechnic mixtures for Nd: YAG Crystal[C]//Photonics and Optoelectronics (SOPO), 2012 Symposium on. IEEE, 2012: 1-3.
- [9] 张强, 康晓丽, 罗江山, 等. Zr 粉粒径对 Zr/ KClO₄ 烟火剂燃烧特性的影响[J]. 强激光与粒子束, 2011, 23(7): 1867-1872.
ZHANG Qiang, KANG Xiao-li, LUO Jiang-shan, et al. Effects of zirconium size on combustion characteristics of Zr/KP pyrotechnics [J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2011, 23(7): 1867-1872.
- [10] Smith C L, Kisatsky P J. An investigation into the feasibility of a pyrotechnic laser pump[R]. AD 420238, 1963.
- [11] Kaminskii A A, Bagayev S N, Takaichi K, et al. 5.5J pyrotechnically pumped Nd³⁺:Y₃Al₅O₁₂ ceramic laser[J]. *Laser Phys Lett*, 2006, 3(3): 124-128.
- [12] Bodretsova A I, Kaminskii A A, Levikov S I, et al. A quasicontinuous laser with pyrotechnical excitation[J]. *Appl Spectroscopy*, 1967, 6(2): 168-169.
- [13] Madhu A A, Robert L. Miniature laser direct-detection radar[C] //Proc of SPIE. 1992, 1633: 94-111.
- [14] 朱长星. 用于激光泵浦源的高能含能材料研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2005.
ZHU Chang-xing. Study of high-octane material as laser pumping source[D]. Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 2005.
- [15] 肖楠. 烟火泵浦激光器原理与实践研究[D]. 长沙: 国防科技大学, 2009.
XIAO Nan. Theoretical and experimental studies on the pyrotechnically pumped laser[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2009.
- [16] LI Bao-an, LI Jia-feng, CHUN Guang-lu. Mechanical properties and applications of carbon nanotubes[J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 295-297: 1516-1521.
- [17] Prabhakar R B. Electrical properties and applications of carbon nanotube structures [J]. *Nanoscience and Nanotechnology*, 2007(7): 1-29.
- [18] 周振华, 武小满, 王毅, 等. 氢气在碳纳米管基材料上的吸附-脱附特性[J]. 物理化学学报, 2002, 18(8): 692-698.
ZHOU Zhen-hua, WU Xiao-man, WANG Yi, et al. Characteristics of adsorption and desorption of hydrogen on multi-walled carbon nanotubes[J]. *Acta Physico-chimica Sinica*, 2002, 18(8): 692-698.
- [19] 钱新明, 魏思凡, 邓楠. CNTs/ TMO 复合催化剂对含高氯酸钾烟火药剂分解反应速率的影响[J]. 火炸药学报, 2009, 32(3): 87-89.
QIAN Xin-ming, WEI Si-fan, DENG Nan. Effect of carbon nanotubes supporting transition metal oxides on react ion rate of firework of potassium perchlorate[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2009, 32(3): 87-89.
- [20] 张步允, 焦清介, 任慧, 等. CNTs/KClO₄ 复合材料的形貌特征及热行为[J]. 含能材料, 2011, 19(4): 401-404.
ZHANG Bu-yun, JIAO Qing-jie, REN Hui, et al. Morphology character and thermal behavior of CNTs/KClO₄ [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(4): 401-404.
- [21] Berger B. Parameters influencing the pyrotechnic reaction [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2005, 30: 27-35.
- [22] Lee J S, Hsu C K. The DSC studies on the phase transition, decomposition and melting of potassium perchlorate with additives. *Thermochim Acta*. 2001(367~368): 367-370.
- [23] Pourmortazavi S M, Fathollahi M, Hajimirsadeghi S S, et al. Thermal behavior of aluminum powder and potassium perchlorate mixtures by DTA and TG[J]. *Thermochimica Acta*. 2006(443): 129-131.

Influence of CNTs on Thermal Behavior and Light Radiation Properties of Zr/KClO₄ Pyrotechnics

LIU Li-ming^{1,2}, KANG Xiao-li², YI Yong¹, ZHANG Hong-fang³, LUO Jiang-shan², TANG Yong-jian²

(1. School of Material Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. Science and Technology on Plasma Physics Laboratory, Research Center of Laser Fusion, CAEP, Mianyang 621900, China; 3. Shanxi Weixi Yinguang Magnesium Co., Ltd, Yuncheng 043800, China)

Abstract: To improve the pump efficiency of Zr/KClO₄ pyrotechnic reagent used in Solid state laser pump sources, the carbon nanotubes (CNTs) with catalytic property, high specific surface area, strong adsorption capacity and high strength were introduced in pyrotechnic reagent Zr/KClO₄. The effect of carbon nanotubes on the thermal decomposition and light radiation performance of Zr/KClO₄ (60/40) pyrotechnic reagent used in the pump sources was studied by differential thermal analysis technology and photoelectric detection technology. The results show that the addition of CNTs has a significant impact on the thermal decomposition characteristics and light radiation energy of Zr/KClO₄. With increasing of the CNTs, the combustion rate and exothermic quantity of the pyrotechnic reagent gradually increase, and the melting endothermic peak of the pyrotechnic reagent decrease and tend to disappear. However, the light radiation energies reveal the trend of firstly increases and then decreases. When the mass percentage of CNTs in the pyrotechnic reagent is 0.50%, the total radiation energy of the pyrotechnics can reach 1830 J · g⁻¹. The effective radiation energy within the three strong absorption bands of Nd: Yttrium Aluminum Garnet (YAG) laser gain medium, that is (590 ± 10) nm, (750 ± 10) nm and (808 ± 10) nm, can be increased by 41%, 25% and 31%, respectively.

Key words: pyrotechnic technology; Zr/KClO₄; carbon nanotubes (CNTs); pyrotechnic pumping source; radiation spectra; effective radiation energy

CLC number: TJ53; TN248

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.01.016