

纳米铝粉在煤油中的均分散技术*

刘香翠, 朱 慧, 张 炜, 王春华

(国防科技大学 航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073)

摘 要: 研究了纳米铝粉在煤油中的均分散技术。研究发现, 在煤油中加入适量的凝胶剂, 并采用电磁搅拌或超声波进行分散, 可使纳米铝粉在煤油中不沉降, 达到分散均匀并能稳定贮存。研究结果表明, 纳米铝粉/煤油凝胶体系中纳米铝粉的含量增加, 不使铝粉沉降所需加入的凝胶剂量减少; 当纳米铝粉含量达到一定值时, 不加凝胶剂即可使纳米铝粉在煤油中不沉降, 说明此时纳米铝粉本身就相当于一种凝胶剂; 而普通铝粉不存在这种特性。对于纳米铝粉在煤油中的分散而言, 超声波分散的效果好于电磁搅拌的分散效果。超声波作用时间 8~10 min 是使纳米铝粉在煤油中达到均分散的最佳时间。

关键词: 纳米铝粉; 煤油; 分散; 凝胶剂

中图分类号: V511

文献标识码: A

文章编号: 1001-4055 (2005) 02-0184-04

Study on dispersion of nano-aluminum powder in kerosene

LU Xiang-cui ZHU Hui ZHANG Wei WANG Chun-hua

(Inst. of Aerospace and Material Engineering, National Univ. of Defence Technology, Changsha 410073, China)

Abstract In this paper, the dispersion techniques of nano-aluminum powder in kerosene are studied in detail. The addition of the gellant makes nano-aluminum disperse in kerosene to form nano-aluminum-kerosene gel system by means of electromagnetic stir and ultrasonic. With increase of the content of nano-aluminum powder, the content of gellant to form nano-aluminum-kerosene gel system decreases. When the content of nano-aluminum powder is over 6 percent, no gellant is needed to form the nano-aluminum-kerosene gel system, which indicates that nano-aluminum powder itself acts as a gellant. However, the normal aluminum powder cannot act as gellant. On the other hand, the ultrasonic dispersion effect of nano-aluminum in kerosene is better than that of electromagnetic stir. The experimental results showed that the optimum dispersion time to form nano-aluminum-kerosene gel system is 8~10 min by means of ultrasonic power.

Key words Nano-aluminum, Kerosene, Dispersion, Gellant

1 引 言

推进剂的高比冲一直是推进剂研究者追求的目标之一。有研究表明^[1], 向液体推进剂中添加轻金属粉和金属氢化物可以提高推进剂的能量性能。又根据资料报道^[2~4], 含纳米铝粉的液体碳氢化合物推进剂燃料有如下优点: 燃速比含普通铝粉推进剂高许多倍; 纳米铝粉燃烧时不会团聚; 燃烧效率高等。

另一方面, 凝胶推进剂的研究和应用也受到广泛的重视。其原因在于: 凝胶推进剂提高了液体推进剂的比冲、密度、安全性和其它使用性能; 在加压时, 液体凝胶推进剂具有良好的流变性能, 可以泵送, 不流

溢; 当火箭飞行时, 凝胶燃料在贮箱内不会晃动, 不影响导弹的飞行稳定性; 其贮存稳定性也好。

要制备性能优良的含铝粉液体凝胶推进剂, 需要解决的关键技术有: (1) 减小铝粉的粒度, 甚至纳米化, 以减少固体填料的沉降, 提高含铝粉液体凝胶推进剂的贮存稳定性; (2) 筛选高效含能凝胶剂, 以保证形成分散均匀、贮存稳定的含铝粉液体凝胶推进剂。 (3) 优化纳米铝粉在液体燃料中的高效分散技术。

本文研究了凝胶剂种类和含量、不同分散方式对纳米铝粉/煤油凝胶体系分散效果的影响。

* 收稿日期: 2004-06-19 修订日期: 2004-11-26

作者简介: 刘香翠 (1975—), 女, 硕士生, 研究领域为火箭推进剂。

2 实验部分

2.1 实验原材料和仪器

纳米铝粉由尊业纳米材料有限公司提供。其它实验原材料有:煤油,普通铝粉 PT-A1(粒径从 120 目至 500 目),硅基凝胶剂 NJ1(比表面积 $200 \pm 15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), NJ2(比表面积 $160 \pm 15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$),有机金属化合物凝胶剂 NJ3(熔点 $155 \sim 170^\circ\text{C}$)。

本文中所使用的实验仪器主要有超声波清洗器,磁力加热搅拌器,电光分析天平。

2.2 实验方法

本文研究了凝胶剂种类(硅基材料凝胶剂 NJ1, NJ2 和有机金属化合物凝胶剂 NJ3)和含量对铝粉/煤油体系分散效果的影响,其中研究的铝粉包括普通铝粉和 Al_2O_3 包纳米铝粉(指纳米铝粉的表面钝化层为 Al_2O_3)。普通铝粉/煤油体系采用电磁搅拌分散方式, Al_2O_3 包纳米铝粉/煤油体系采用了电磁搅拌和超声波两种分散方式进行对比实验。

实验步骤:首先固定铝粉含量,改变凝胶剂含量,至铝粉在煤油中无沉降时,确定凝胶剂用量。再改变铝粉含量,做重复实验。

铝粉/煤油凝胶体系有无沉降采用肉眼观测法。当铝粉/煤油体系形成均匀的凝胶时,铝粉/煤油凝胶体系无分层现象。

3 实验结果与讨论

3.1 纳米铝粉的基本形态

纳米铝粉放大 10 万倍的透射电镜照片如图 1 所示,其基本物性参数见表 1。

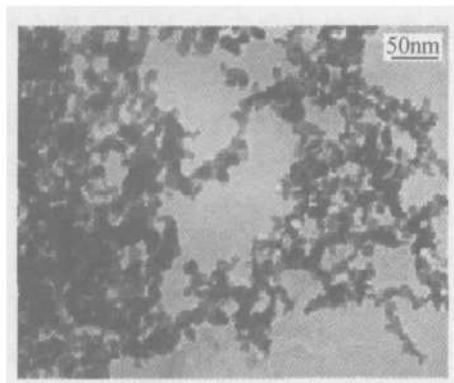


Fig 1 TEM image of nano-aluminum powder^[5]

通过透射电镜可清晰地看到纳米铝粉的表面形态,从图中可分辨出彼此不同的纳米粒子。但部分纳米颗粒之间分散效果不好,反映在电镜照片中就是粒

子之间有重叠的现象。这说明了纳米铝粉在自然状态下存在不同程度的团聚现象。

Table 1 Characteristics of nano-aluminum powder^[5]

Sample	Average particle diameter/nm	Diameter range/nm	Specific surface area/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Bulk density/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	Shape
Nano-aluminum	18	0~50	40~60	0.08~0.20	Sphericity

3.2 硅基凝胶剂对铝粉/煤油体系分散效果的影响

3.2.1 凝胶剂 NJ1 含量对普通铝粉/煤油体系分散效果的影响

普通铝粉/煤油凝胶试样放置 1 个月后的实验结果表明,普通铝粉在粒径为 120~500 目时,粒径无论大小,所加铝粉量不管多少,使铝粉不沉降加入的凝胶剂 NJ1 都在 5.0% 左右。表明 NJ1 重量百分比为 5.0% 是普通铝粉在煤油中不沉降的最低量值。

3.2.2 凝胶剂含量对 Al_2O_3 包纳米铝粉/煤油体系分散效果的影响

采用电磁搅拌制备的 Al_2O_3 包纳米铝粉/煤油凝胶试样放置 1 个月后的结果如图 2 所示。

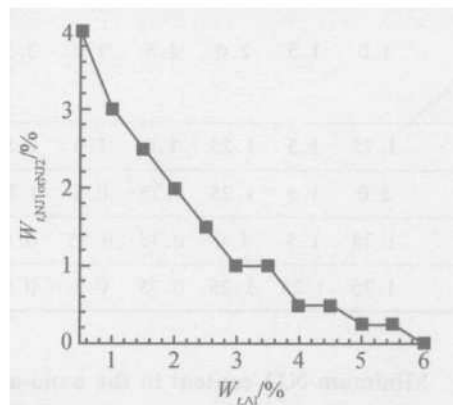


Fig 2 Contents of nano-aluminum vs contents of gellants in the nano-aluminum-kerosene gel system

实验结果表明:

(A) 纳米铝粉含量固定时,随着凝胶剂加入量的增加,纳米铝粉沉降量减少,加到一定量时纳米铝粉不再沉降。

(B) 随着纳米铝粉加入量的增加,不使铝粉沉降所需凝胶剂的量减少。当纳米铝粉加至 6.0% 时,不再需要凝胶剂即可保证纳米铝粉在煤油中不沉降。这说明当纳米铝粉含量较高时,它本身就相当于一种凝胶剂。

(C) 因为 NJ1 比 NJ2 粒径小,比表面积大,理论

上 NJ1 的分散效果优于 NJ2。但电磁搅拌实验发现, NJ1 和 NJ2 对纳米铝粉在煤油中的均分散所起的作用无明显差别。

(D) 普通铝粉所需凝胶剂的量大大高于纳米铝粉, 说明纳米铝粉较普通铝粉在煤油中易于分散。

有资料报道^[6], 为了使固体粉末样品有效地分散, 多采用超声波分散的方法。作者研究了超声波分散方式对纳米铝粉 /煤油凝胶试样分散效果的影响。

用 NJ1 作实验时, 不同超声功率制备的试样放置 10 天后使纳米铝粉 /煤油体系均分散所需的最低凝胶剂量如表 2 所示。超声功率 200W 时, 使纳米铝粉在煤油中不沉降所需最少 NJ2 见表 3。表 2 及表 3 数据表明:

(A) 采用超声波分散时, 随着纳米铝粉加入量的增加, 不使纳米铝粉沉降所需凝胶剂的量减少。

(B) 超声功率越高, 使纳米铝粉不沉降所需的凝胶剂量越少;

Table 2 Minimum NJ1 content in the nano-aluminum-kerosene gel system (%)

$W_{tAl}/\%$ Ultrasonic power/W								
	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5
80	1.75	1.5	1.25	1.0	1.0	0.5	0.25	0
120	2.0	1.5	1.25	0.75	0.5	0.75	0.25	0
160	1.75	1.5	1.0	0.75	0.75	0.5	0	0
200	1.75	1.25	1.25	0.75	0.5	0.5	0.25	0

Table 3 Minimum NJ2 content in the nano-aluminum-kerosene gel system (ultrasonic power: 200W) (%)

$W_{tAl}/\%$	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5
$W_{tNJ2}/\%$	2.0	1.5	1.5	1.25	0.75	0.5	0.25	0

(C) 纳米铝粉含量相同时, 用超声波分散比用电磁搅拌所需凝胶剂的量明显减少, 说明超声波对纳米铝粉在煤油中的分散效果优于电磁搅拌分散。

(D) 在超声功率同为 200W, 纳米铝粉 /煤油体系均分散时, 所需 NJ1 的量少于 NJ2。结果表明对于 NJ1 和 NJ2 凝胶剂, 比表面积越大, 分散效果越好。

放置 10 天后, 不同超声波作用时间对纳米铝粉 /煤油体系均分散所需的最低 NJ1 含量如表 4 所示。从表 4 中数据可以看出:

(A) 尽管超声波作用时间不同, 但随着纳米铝

粉加入量的增加, 使铝粉不沉降所需 NJ1 的量减少。

(B) 超声作用时间在 8~ 10min 时, 铝粉含量达到 4% ~ 4.5% 时, 不再需要 NJ1 即可保证纳米铝粉在煤油中不沉降; 而超声波作用时间大于或小于 8~ 10min, 铝粉的量在 4.5% 时, 仍需要一定量 NJ1 才可使纳米铝粉在煤油中分散均匀。说明超声波作用时间 8~ 10min 是使铝粉在煤油中达到均分散的最佳时间。

Table 4 Minimum NJ1 content in the nano-aluminum-kerosene gel system

$W_{tAl}/\%$ Ultrasonic time/min	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5
4	2.25	2.0	1.75	1.5	1.0	0.75	0.5	0.5
6	2.0	1.5	1.25	1.0	0.75	0.75	0.5	0.25
8	1.75	1.5	1.25	0.75	0.75	0.5	0	0
10	1.75	1.25	1.25	0.75	0.5	0.5	0.25	0
12	2.0	1.5	1.25	1.0	0.75	0.75	0.5	0.25
16	2.0	1.75	1.5	1.25	1.0	0.75	0.5	0.25

造成上述结果的原因是: 当硅基凝胶剂受剪切力作用而被适度分散时, 外力消失后则立即在煤油体系中形成一种三维的网状结构, 液体小分子被包围在这种网状结构中, 液体变稠了, 三维的网状结构阻止了悬浮于液体中粒子的沉降。这种凝胶体系具有良好的触变性, 即当其不受外力作用时能保持不流动的半固体状态; 受到外力推动时, 凝胶体系的三维网状结构瞬间被破坏, 粘稠度立刻降至普通液体的状态, 而非常容易地流动; 外力消失后, 网状结构立刻形成, 凝胶体系很快恢复至原来的状态。

但是当凝胶剂的分散程度不够或者过度分散时, 外力消失后只能在煤油中形成部分的网状结构, 这种部分网状结构显然不如整体三维网状结构的凝胶效果好。本实验结果证实采用超声波分散 8~ 10min, 再电磁搅拌 20min 左右的分散工艺条件, 就可以达到非常好的分散效果, 并形成较理想的凝胶体。

3.3 有机金属化合物凝胶剂对纳米铝粉 /煤油体系分散效果的影响

上述实验结果表明, 硅基凝胶剂已达到置备纳米铝粉 /煤油凝胶体系的目的。但是, 由于硅基凝胶剂为稳定的惰性分子, 添加至纳米铝粉 /煤油凝胶体系中可造成体系能量的降低。因此, 需要探索采用含能

或有机物(可燃)凝胶剂。

实验发现,在煤油体系中,随着有机金属化合物凝胶剂 NJ3 浓度的增加,体系的粘稠度增加,当其浓度大于 $0.015\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 时,在搅拌的情况下加热至 87°C 后快速冷却会形成冻胶。进一步搅拌后可以形成粘度很大的液体,而且具有明显的触变性。

Table 5 Minimum NJ3 content in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$ kerosene gel system

$W_{t\text{ Al}}/\%$	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
$W_{t\text{ NJ3}}/\%$	1	1.12	1.23	1.22	0

实验中还发现,不使纳米铝粉沉降所加入 NJ3 的量显著低于硅基凝胶剂,可见, NJ3 在对铝粉的分散性能上优于硅基凝胶剂。另外,有机金属化合物 NJ3 分子结构中含有碳、氢元素,故可推测 NJ3 对提高纳米铝粉/煤油凝胶体系的能量性能有一定贡献。

NJ3 分子为有机酸的金属盐。根据有关理论推测,其分子中的酸根对金属离子 M 采用桥式配位方式连接(如图 3 所示),这种桥式结构的偶极作用较弱,内聚能较小,熔点较低。所以 NJ3 凝胶剂可以链状多聚体等形式在一些非极性物质(如煤油)中存在。这些多聚体结构的空间体积很大,比单个分子极性低,在煤油中容易分散。另一方面,由于 $-\text{OH}$ 基之间氢键的桥联作用,使得多聚体之间存在物理交联,进一步增强了凝胶效果。

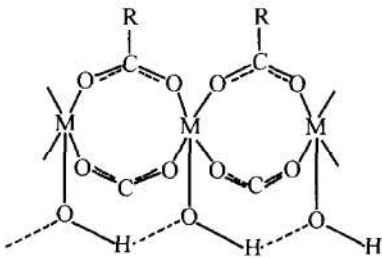


Fig 3 Polymer chain of bridging structure of NJ3 in kerosene

4 结 论

(1)在纳米铝粉含量固定的情况下,随着凝胶剂加入量的增加,铝粉的沉降量减少,加到一定量时铝粉不再沉降。

(2)随着纳米铝粉加入量的增加,不使铝粉沉降所需凝胶剂的量减少;当纳米铝粉加入量达到一定值时,不加凝胶剂即可保证纳米铝粉在煤油中不沉降。这说明纳米铝粉含量较高时,它本身就相当于一种凝胶剂。

(3)在煤油中,普通铝粉不能起凝胶剂的作用,纳米铝粉较普通铝粉在煤油中易于分散。

(4)超声波分散有助于纳米铝粉在煤油中的均分散,超声波作用时间 $8\sim 10\text{min}$ 是使纳米铝粉在煤油中达到均分散的最佳时间。

(5)有机金属化合物凝胶剂 NJ3 比硅基凝胶剂更有助于纳米铝粉在煤油中均分散。

参考文献:

[1] 李俊贤. 化工百科全书: 推进剂 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1993

[2] <http://www.argonide.com/propellants.html>

[3] Tepper F, Kaledin L A. Nano aluminum as a combustion accelerant for kerosene in air breathing systems[R]. AIAA 2001-0521

[4] Mordosky JW, Zhang B Q, Kuo K K. Spray combustion of gelled RP-1 propellants containing nano-sized aluminum particles in rocket engine conditions[R]. AIAA 2001-3274

[5] <http://www.junyenano.com.cn>

[6] 刘文西, 黄孝瑛, 陈玉如. 材料结构电子显微分析 [M]. 天津: 天津大学出版社, 1989

(编辑: 朱立影)