

文章编号: 1006-9941(2016)12-1136-09

静电喷射纳米铝热剂的微推进性能

汝承博, 王飞, 许建兵, 代骥, 沈云, 叶迎华, 朱朋, 沈瑞琪

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 纳米铝热剂可用作基于微机电系统(MEMS)的固体化学微推进器的装药。添加含能粘结剂可以增强纳米铝热剂的推进性能表现。选择硝化棉(NC)和聚偏二氯乙烯(PVDF)作为含能粘结剂,利用静电喷射的方式制备纳米铝热剂,从理论和实验系统地研究了燃料/氧化剂的平衡配比、粘结剂含量对推进性能的影响,并与相同条件下机械混合纳米铝热剂的推进性能比较。结果表明:静电喷射较机械混合纳米铝热剂的固体颗粒分布均匀;Al/CuO的计算最佳平衡配比为0.9,最佳实验平衡配比为1.8;当NC含量为2.5%时,比冲可以达到 $250.2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,与无粘结剂的Al/CuO相比增加比例为8.0%;PVDF的加入降低了实验比冲值。粘结剂的分解产物将纳米颗粒分开,增加了凝聚相反应的特征传质长度,导致燃烧持续时间从2.9 ms显著地增加到87.8 ms。

关键词: 纳米铝热剂; 固体化学微推进器; 比冲; 静电喷射; 含能粘结剂

中图分类号: TJ45; O69

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.12.001

1 引言

随着微纳卫星的迅猛发展,用于完成姿态控制、重力补偿等精确空间任务的固体化学微推进器成为研究热点。固体化学微推进器的工作原理是基于贮存在微燃烧室内推进剂的燃烧。与传统的固体火箭发动机不同的是,微尺度效应下,热损失和不完全燃烧容易导致推进剂在微燃烧室内猝熄。

比冲 I_{sp} 是评价推进剂优劣的一项重要指标,与推进剂的燃烧生成热的关系^[1]为

$$I_{sp} = \sqrt{2\eta_{th}H} \quad (1)$$

式中, η_{th} 理论燃烧热效率; H 为推进剂的燃烧热。理论比冲值与气相产物的平均相对分子质量 W_g 和气体产物的最高温度 T_{max} 的关系^[1]为:

$$I_{sp} \sim \sqrt{T_{max}/W_g} \quad (2)$$

从上述公式可以看出,提高复合推进剂的反应热和降低气态产物的相对分子量是提高比冲值的有效途径。

在前期的研究中,固体化学微推进器装药主要使

用了传统的复合推进剂如端羟基聚丁二烯/高氯酸铵(HTPB/AP)^[2]、聚叠氮缩水甘油醚/高氯酸铵(GAP/AP)^[3-4]、起爆药如斯蒂芬酸铅(LTNR)^[5-6]、点火药如黑火药^[7]、锆/高氯酸钾(ZPP)^[4],实验比冲值均低于 $196 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。为了提高装药的比冲值,C. Staley^[8-10]、S. Apperson^[11-12]、J. Puchades^[13]分别使用机械混合的Al/CuO、Al/Bi₂O₃等高燃烧热的纳米铝热剂,同时使用含能粘结剂硝化棉(NC)作为添加剂进一步提高其推进性能,测得最大实验比冲值为 60 s ($588 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$)。S. Fut'k^[1,14]通过推进剂的热力学参数计算对其推进性能进行理论预测,发现GAP/AP中加入不高于20%的黑索金(RDX)时,可以提高推进剂的燃烧热和降低燃烧产物的平均相对分子质量,进而提高其比冲。H. Wang^[15-18]使用T-jump和密闭爆发器装置测试了静电喷射混合组装的Al/CuO/NC微米颗粒的燃烧性能,实验表明相对于机械混合的铝热剂,静电喷射组装的微米颗粒点火延迟时间短、压力上升速率高,表现出更好的燃烧性能。R. Jacobe^[19]使用静电喷射制备由纳米铝粉和硝化棉组成的微米量级铝粉颗粒,并在火焰燃烧器中对比组装微米铝粉颗粒与纳米铝粉颗粒的燃烧性能,实验发现在组装微米颗粒中,硝化棉低温时分解成小分子气体产物可以有效地防止纳米铝粉团聚,降低燃烧反应时间。G. Young^[20]发现,组装微米铝粉颗粒代替传统微米铝粉可以将AP/HTPB/Al复合推进剂的燃速提高35%,并且可以减少推进剂燃烧过

收稿日期: 2016-05-10; 修回日期: 2016-08-19

作者简介: 汝承博(1989-),男,博士研究生,主要从事MEMS固体化学微推进器及纳米铝热剂应用研究。e-mail: ruchengbo2012@gmail.com

通信联系人: 叶迎华(1962-),女,研究员、博士生导师,主要从事MEMS火工技术、微推进系统以及含能材料应用技术研究。

e-mail: yyinghua@njjust.edu.cn

程中表面颗粒的团聚。

本研究使用静电喷射技术制备了纳米 Al/CuO 固体推进剂,并加入了 NC 和聚偏二氟乙烯(PVDF)作为粘结剂,以期增加反应体系的燃烧热,提高比冲值。对纳米铝热剂的推进性能分别进行了理论计算和实验测试,并与相同条件下机械混合纳米铝热剂的推进性能进行了比较。

2 实验部分

2.1 材料

纳米铝粉(nAl),标称粒径为 100 nm,皓田纳米科技有限公司;纳米氧化铜(nCuO),标称粒径为 40 nm,皓田纳米科技有限公司;PVDF,相对分子量为 534000,Sigma-Aldrich Co.;NC,含氮量为 12.5%。

2.2 纳米铝粉有效含量测试

纳米铝粉颗粒的外壳是由厚度为 3~5 nm 的氧化铝层组成,氧化铝在燃烧过程中不参与化学反应,属于无效成分。氧化铝的含量无法准确预测或计算,因此实验采用热重分析(TG)确定纳米铝粉的有效含量。TG 测试的升温速率为 10 K·min⁻¹,氧气气氛,气体流量为 20.0 mL·min⁻¹,温度范围为 30~900 °C,并在 900 °C 时保温 10 min,保证铝与氧气完全反应。纳米铝粉的 TG 曲线如图 1 所示,在升温初始阶段,样品质量有略微下降,这是由于氧化铝钝化层中含有约 3% 的吸附水^[21],随后随着活性铝与氧气反应,质量不断增加。按照化学反应方程式,经三次平行试验,测得铝粉的平均有效含量为 68.2%。

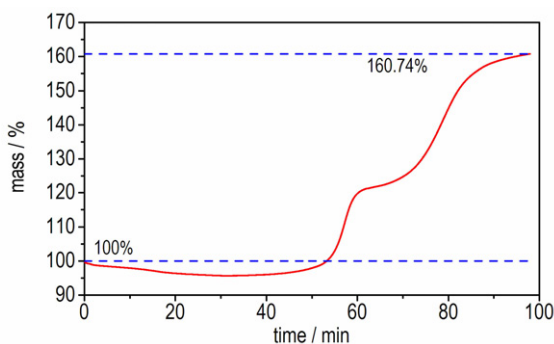


图 1 纳米铝粉的 TG 曲线

Fig. 1 Thermogravity curve of nano-Al

纳米铝热剂的性能与其燃料/氧化剂配比密切相关,常用的评估参数为平衡配比 ϕ :

$$\phi = \frac{(F/O)_a}{(F/O)_s} \quad (3)$$

式中, $(F/O)_a$ 为实际燃料与氧化剂的质量比; $(F/O)_s$ 为燃料与氧化剂的化学计量平衡比。当 $\phi < 1$ 时,氧化剂过量,为正氧平衡;当 $\phi > 1$ 时,燃料过量,为负氧平衡;当 $\phi = 1$ 时,为零氧平衡,即为化学计量平衡比。由于氧化铝钝化层的存在,纳米铝热剂的化学计量比对应的配比要大于 1.0。

2.3 机械混合制备纳米铝热剂

按照表 1 所示推进剂配方,称取一定量的粘结剂,NC 溶于乙醇/乙醚混合溶剂(体积比为 3:1),PVDF 溶于 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中。在粘结剂溶液中加入纳米铝粉和纳米氧化铜颗粒,超声分散 40 min,然后磁力搅拌 24 h。将混合均匀的前驱液置于烘箱中,待溶剂完全挥发,即为机械混合的纳米铝热剂。

2.4 静电喷射混合纳米铝热剂

静电喷射是利用电场对液滴形变而产生射流的过程。当对储存在毛细管内的液体施加一定电压时,喷口处的液滴会因为电荷在表面聚集而变形,由半圆形拉长为圆锥状,即为泰勒锥,继而从喷口喷出射流。射流在电荷相互排斥力的作用下分散形成微小液滴,液滴的粒径分布为几百纳米到几百微米。微小液滴在静电场的作用下,飞向导电基底。在飞行的过程中,液滴中的溶剂不断挥发,到达基底时,溶剂基本完全挥发。静电喷射装置,主要包括三部分,喷口、直流高压电源及流速控制系统,如图 2 所示。将前驱液转移至注射器中,使用平头注射器针头作为喷口,内径为 0.43 mm,外径为 0.61 mm,长度为 1.25 mm。调节喷口与基底之间的距离 D 为 8~10 cm,在针头上施加 +18 kV 的高压,基底接地,流速为 1.5~3.0 mL·h⁻¹。待静电喷射结束,收集基底上干燥的混合物。

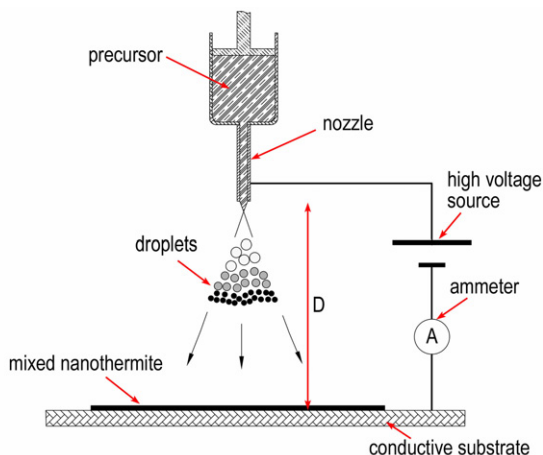


图 2 静电喷射过程示意图

Fig. 2 Schematic diagram of electro-spray process

表 1 不同粘结剂含量的推进剂配比($\phi=1.8$)Table 1 Formula of nanothermites based propellant ($\phi=1.8$) with different binder content

sample	NC /mg	nAl /mg	nCuO /mg	sample	PVDF /mg	nAl /mg	nCuO /mg
1#	0.0	28.8	71.2	7#	5.0	25.3	69.7
2#	2.5	28.1	69.4	8#	10.0	26.6	63.4
3#	5.0	27.4	67.6	9#	15.0	28.0	57.0
4#	10.0	25.9	64.1	10#	20.0	29.3	50.7
5#	15.0	24.5	60.5	11#	25.0	30.6	44.4
6#	20.0	23.0	57.0				

3 推进性能理论计算

微推进器的性能参数主要包括推力 F 、工作时间 t_b 、以及总冲量 I ，而特征速度 C^* 和比冲值 I_{sp} 用来衡量固体推进剂的优劣。参数之间的关系可由下列公式计算。

$$I = \int_0^{t_b} F dt \quad (4)$$

$$I_{sp} = I/m \quad (5)$$

表 2 粘结剂的热力学参数

Table 2 Thermophysical properties of binders

binder	formula	standard heat of formation/kJ · mol ⁻¹	combustion heat /J · g ⁻¹	density/g · cm ⁻³	solvents
NC ^[25]	C ₂₄ H ₃₀ O ₁₀ (ONO ₂) ₁₀	-727.2	10066.7	1.65	ethanol/ether(3:1)
PVDF ^[26]	(-CH ₂ -CF ₂ -) _n	-375.62	14900.0	1.77	N,N-dimethylformamide

表 3 Al/CuO 的热力学参数

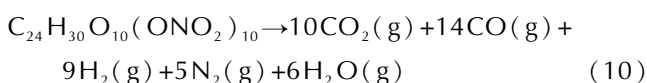
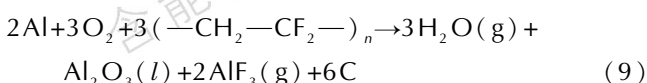
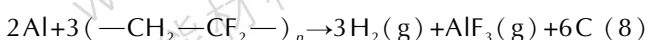
Table 3 Thermophysical properties of nanothermites

reactants	density /g · cm ⁻³	heat of reaction /J · g ⁻¹	gas production /g · g ⁻¹	adiabatic reaction temperature/K
Al/CuO ^[27]	5.10	4073.7	0.34	2843
Al/Cu ₂ O ^[27]	5.28	2405.6	0.08	2843

表 4 CEA 软件计算条件

Table 4 CEA calculation conditions

temperature of propellant /K	p_c /MPa	A_e/A_t	half divergence angle/(°)	p_a /Pa
298.15	6.87	1.0	0	1.01325×10 ⁵

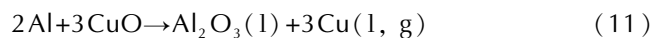


$$F = C_F C^* \dot{m} \quad (6)$$

$$I_{sp} = C_F C^* \quad (7)$$

式中, m 为推进剂质量, kg; C_F 为推力系数, \dot{m} 为质量流率, kg · s⁻¹。从上述公式中可以看出, 特征速度和比冲值越高, 单位重量推进剂产生的总冲量越大。

Chemical Equilibrium and Application (NASA-CEA) 软件是基于最小自由能的热力学计算软件, 可以计算推进剂的推进性能参数^[22]。选择无限面积燃烧室 (Infinite-area combustion chamber, ICA) 模块对纳米铝热剂平衡流状态下的比冲值和特征速度进行计算, 为推进剂的配方设计提供参考。粘结剂和铝热剂的热力学参数如表 2 和表 3 所示。PVDF、NC 以及 Al/CuO 的化学反应式如式(8)~(11)所示。硝化棉与铝热剂不发生化学反应, 而 PVDF 与铝粉可以发生氧化还原反应^[23], 因此在计算中需要考虑到 PVDF 消耗纳米铝粉的质量^[24], PVDF 与铝粉的质量比设定为 60:40, 计算条件如表 4 所示。



3.1 平衡配比对 Al/CuO 推进性能的影响

平衡配比 ϕ 决定了铝热剂的反应程度, 影响其燃烧性能表现。 ϕ 的计算范围是 0.6 到 3.0, 计算结果如图 3 所示。图 3 显示, Al/CuO 的最佳配比为 0.9, 处于正氧平衡, 此时比冲 $I_{sp} = 722.6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 特征速度 $C^* = 1126.6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。当 $\phi < 0.9$ 时, 性能参数随着 ϕ 的增加而增加, 但增长趋势比较缓慢, 增长比例仅为 0.9%。当 $\phi > 0.9$ 时, 随着 ϕ 的增加, 性能参数开始下降, $\phi = 3.0$ 时 I_{sp} 仅为 $585.5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 减少比例达到 18.9%。当反应体系中铝粉不足时 ($\phi < 1.0$), 铝粉可以和氧化铜完全反应。随着铝粉含量的增加, 其燃烧生成热越大, 推进性能越好。当 $\phi = 1.0$ 时, $I_{sp} = 721.4 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, $C^* = 1124.8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 略低于最佳值。这是因为除反应方程式(11)外, 还发生了以下的反应



部分氧化铜可以分解为氧化亚铜和氧气, 继而与铝粉反应, 提高混合体系的反应热。当反应体系中氧化剂

不足时($\phi > 1.0$),有部分铝粉末参加反应,且会吸热熔化,减少复合推进剂的燃烧热,逐渐降低推进性能。

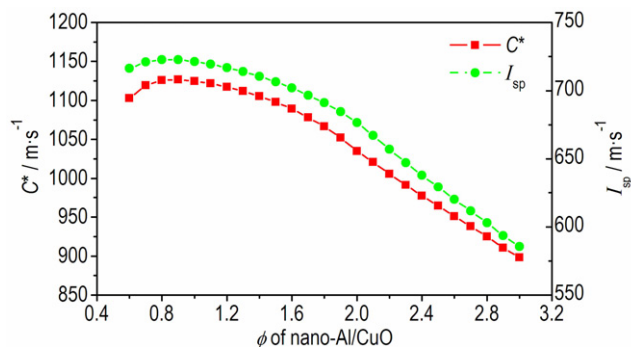


图3 纳米 Al/CuO 的理论推进参数 C^* 与平衡配比 ϕ 的关系
Fig.3 Theoretic prediction of propulsion parameters C^* of nano-Al/CuO vs equivalence ratio ϕ

3.2 PVDF 含量对 Al/CuO 性能参数的影响

从计算结果可以看出,如图4所示,当PVDF的含量为7.5%时,比冲值达到最大($I_{sp} = 758.4 m \cdot s^{-1}$),与无粘结剂的推进剂($I_{sp} = 721.4 m \cdot s^{-1}$)相比增加比例为5.1%。当PVDF的含量低于7.5%时, I_{sp} 和 C^* 随着粘结剂含量的增加而增加。当PVDF的含量高于7.5%时,理论推进参数开始随之下降。PVDF的加入虽然可以提高推进剂的燃烧热,但燃烧不完全,反应产物中大分子量的气态产物和固体产物随之增多,降低了推进性能表现。

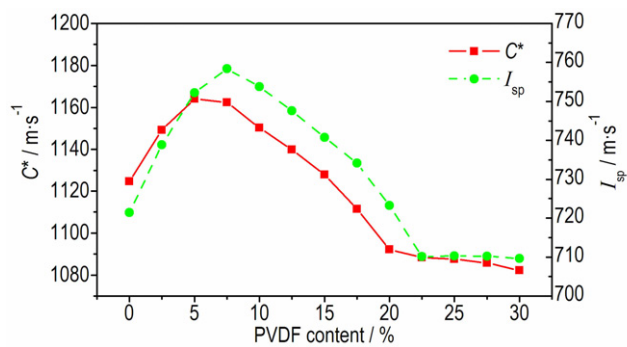


图4 理论推进参数与粘结剂 PVDF 质量含量的关系($\phi = 1.0$)
Fig.4 Theoretic prediction of propulsion parameters vs the mass content of PVDF ($\phi = 1.0$)

3.3 NC 含量对 Al/CuO 性能参数的影响

与PVDF的反应不同,硝化棉的分解产物均为小分子量的气态产物。推进剂的性能参数会随着硝化棉含量的增加而增加,计算结果如图5所示。随着NC含量的增加, I_{sp} 和 C^* 均近似线性增加。当NC含量为

7.5%时, $I_{sp} = 759.5 m \cdot s^{-1}$,增长比例为5.3%; $C^* = 1181.7 m \cdot s^{-1}$,增长比例为5.5%。当NC含量增加到30%时, $I_{sp} = 847.5 m \cdot s^{-1}$,增长比例为17.5%; $C^* = 1301.2 m \cdot s^{-1}$,增长比例为15.7%。NC对纳米铝热剂推进性能的增益效果要强于PVDF。

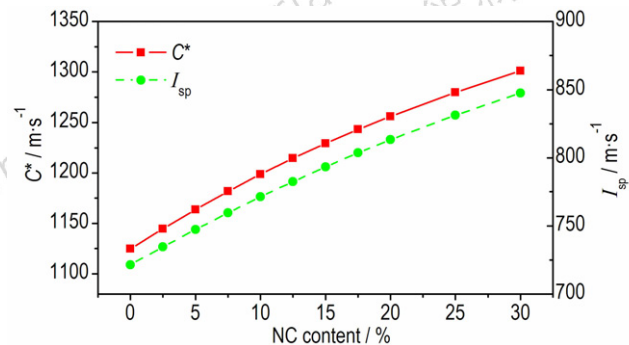


图5 理论推进参数与NC含量的关系($\phi = 1.0$)
Fig.5 Theoretic prediction of propulsion parameters vs the content of NC ($\phi = 1.0$)

4 实验测试及表征

4.1 纳米铝热剂形貌

不同混合方法制备的纳米铝热剂扫描电子显微镜(SEM)图像如图6所示,静电喷射混合的纳米铝热剂呈微米量级的颗粒,在微米颗粒中铝粉和氧化铜均匀地分布在硝化棉上,而机械混合的纳米铝热剂中分布着不规则片状颗粒,硝化棉分布不均匀。

4.2 装药测试单元

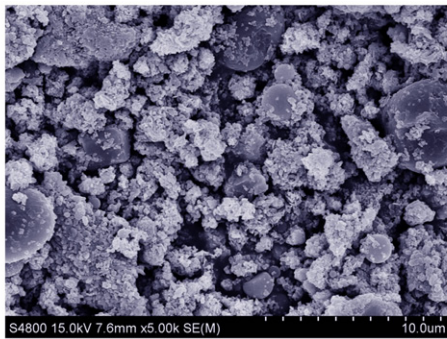
圆柱形微燃烧室单元的结构如图7所示,直径为1.00 mm,高度为1.50 mm,在药室的底部用载玻片进行封底,形成一个半密闭的燃烧室。燃烧室材料为FR-4环氧树脂板,采用精密机械加工方法制作。将静电喷射混合的纳米铝热剂压装到微药室内,平均装填密度为 $1.10 g \cdot cm^{-3}$,单元装药量为1.3 mg。

4.3 微冲量测试系统

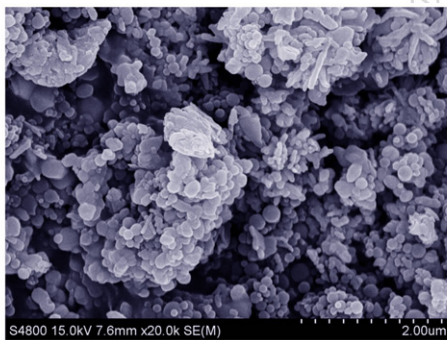
纳米铝热剂推进性能测试由基于扭摆的微冲量测试系统完成。测试系统如图8所示,主要包括阻尼器、配重、挠性轴、激光位移传感器和扭摆。激光器的焦距为6~10 mm,需要用载玻片防护,避免铝热剂燃烧产物烧蚀激光器。测试过程为,半导体激光器发射脉冲激光引燃装药,复合推进剂燃烧产物冲出燃烧室,产生推力推动扭摆围绕挠性轴旋转,激光位移传感器记录扭摆的移动轨迹;同时用高速摄影记录燃烧过程,统计燃烧持续时间。扭摆最大位移 $A_0 (\mu m)$ 与冲量

$I(\mu\text{N} \cdot \text{s})$ 的关系为

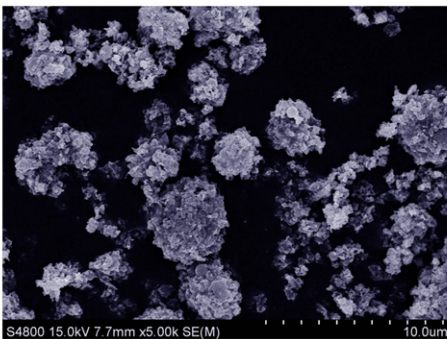
$$I = 1.20 \times A_0 \quad (14)$$



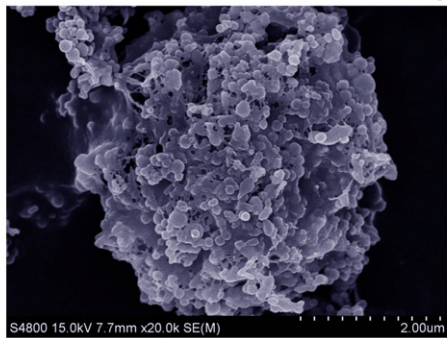
a. Al/CuO/NC 2.5% (MM) $\times 5.0$ K



b. Al/CuO/NC 2.5% (MM) $\times 20.0$ K



c. Al/CuO/NC 2.5% (ES) $\times 5.0$ K



d. Al/CuO/NC 2.5% (ES) $\times 20.0$ K

图6 不同方法制备纳米铝热剂 SEM 图

Fig. 6 SEM images of nanothermite prepared by different processes

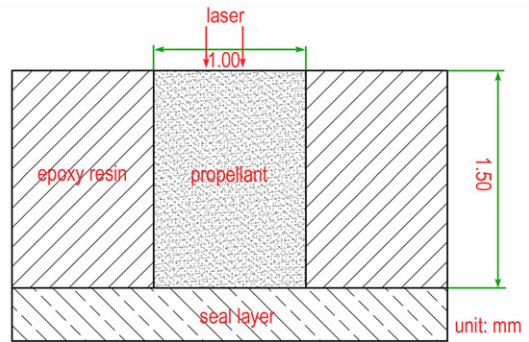


图7 微燃烧室单元

Fig. 7 Dimensions of micro combustion chamber

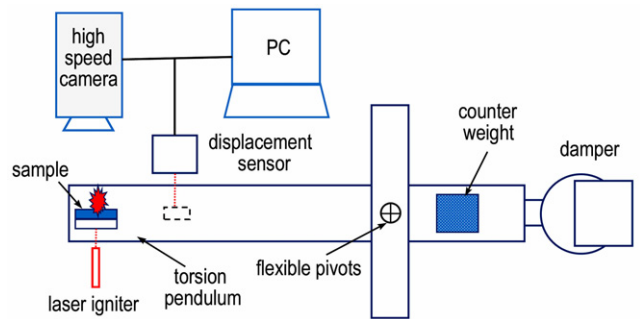


图8 微冲量测试系统

Fig. 8 Diagram of micro impulse testing stand

5 测试结果与讨论

5.1 纳米铝热剂的燃烧过程

纳米铝热剂的燃烧过程如图9所示,高速摄影机的记录帧率为20000 fps。当NC含量超过10%时,铝热剂混合物在微药室内无法自持燃烧,不能获得有效实验数据。在初始阶段,燃烧并不稳定,火焰长度逐渐变长,随后火焰趋于稳定,持续一段时间后熄灭。装药的燃烧持续时间 t_b 定义为从喷口处出现火焰开始,到火焰消失停止。无粘结剂 Al/CuO 的燃烧时间最短(图9a),在前期燃烧比较剧烈,尾焰明亮且区域较大,燃烧不稳定;燃烧时间为1.05 ms时,尾焰区域逐渐缩小;加入粘结剂后,燃烧持续时间明显增加。静电喷射混合 Al/CuO/NC 2.5% 的尾焰亮度最高(图9b),且在燃烧过程中尾焰形状变化不大,可以定性判断其达到了稳定燃烧。静电喷射混合 Al/CuO/PVDF 5.0% 的燃烧情况相似(图9c),但尾焰亮度较低,燃烧时间较长,说明其燃烧反应速率较慢。

因冲量产生的扭摆位移轨迹如图10所示,第一个最大幅值与基线之间的差值即为扭摆的最大位移

A_0 。横坐标对应的是位移传感器采集到的数据点,其位移曲线的周期与系统本身特性相关,与产生的推力脉冲无对应关系。

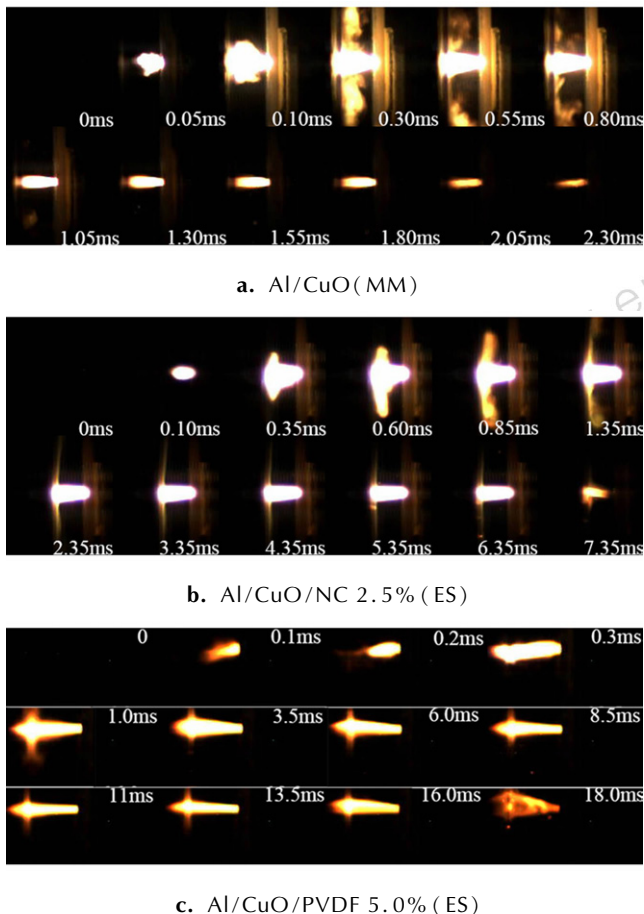


图9 纳米铝热剂的燃烧过程

Fig.9 Combustion process of nanothermites

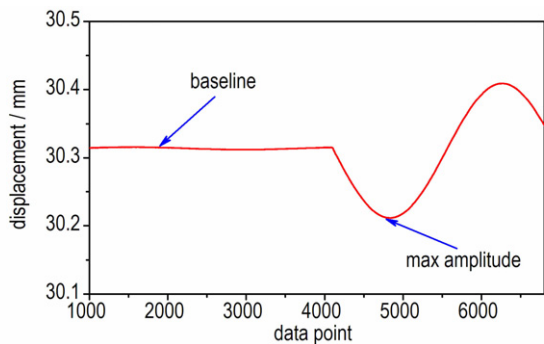


图10 激光位移传感器记录的扭摆位移曲线

Fig.10 The displacement curve of pendulum recorded by laser displacement sensor

5.2 混合方式对推进性能的影响

图11显示了机械混合和静电喷射制备铝热剂的实验测试结果,从图中可以看出,静电喷射铝热剂的实

验比冲要明显高于机械混合的,而燃烧时间随着粘结剂含量的增加而增加。当NC含量为2.5%时,机械混合铝热剂的燃烧持续时间为14.0 ms,实验比冲值为 $86.7 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$;静电喷射混合物的燃烧时间为7.5 ms,实验比冲值达到最大值为 $250.2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,而机械混合物的最大实验比冲值仅为 $119.0 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。随着NC含量增加至10.0%时,机械混合的燃烧持续时间增加至49.4 ms,且在点火初期火焰并不稳定,实验比冲值下降至 $42.4 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,仅为静电喷射混合物的一半左右。由此可见,静电喷射混合铝热剂具有更优异的燃烧性能和比冲值。

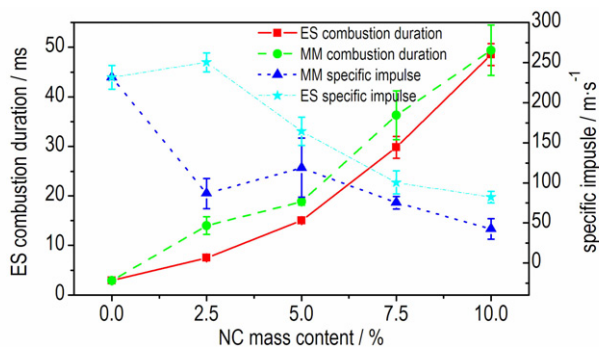


图11 不同混合方法制备的纳米铝热剂的推进性能($\phi=1.8$)

Fig.11 The propulsion performances of nanothermites prepared by different mixing methods ($\phi=1.8$)

静电喷射得到的纳米铝热剂是微米量级的固体颗粒,纳米铝粉和氧化铜均匀地分布在硝化棉上。NC在低温时即分解为小分子量气体产物,减少了纳米颗粒团聚的现象,提高燃烧利用率^[16]。而机械混合的铝热剂中,粘结剂分布不均匀,容易造成局部铝粉的燃烧利用率低,推进性能下降。同时粘结剂的分解产物会阻碍Al和CuO的传质传热过程,进而降低反应速率,增加燃烧持续时间。

5.3 平衡比对推进性能的影响

不同平衡配比铝热剂的测试结果如图12所示, ϕ 的变化范围为0.6~3.0。为了混合均匀,在前驱液中加入5%的NC作为粘结剂。从图中可以看出,当 $\phi=1.8$ 时,铝热剂的推进性能参数达到最佳, $I_{sp}=156.6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,但仅为理论计算值($747.2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$)的21%;燃烧持续时间为15.8 ms。 $\phi=0.6$ 时,混合物在微药室内无法自持燃烧,没有获得有效实验数据。当 $\phi=2.2$ 时,工作时间最短为12.1 ms,但比冲值降至 $128.1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。当 ϕ 继续增大时,铝粉过量,混合物的工作性能逐步下降。通过TG测得纳米铝粉的有

效含量为 68.2%, 化学计量比对应的平衡配比为 1.47; 实验得到的最佳平衡配比为 1.8, 处于负氧平衡。在负氧平衡体系中, 过量的铝粉可以和大气环境中的氧气反应, 提高性能表现。因此, 后续实验中铝热剂的平衡配比均为 1.8。

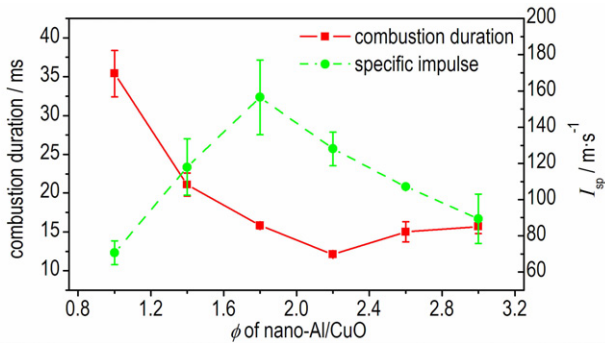


图 12 ϕ 值对推进性能的影响

Fig. 12 The effect of ϕ on the propulsion performances

5.4 粘结剂含量对推进性能参数的影响

Al/CuO/PVDF 混合物的实验测试结果如图 13 所示, PVDF 质量分数为 5% ~ 25%。从图 13 中可以看出, 实验结果与 CEA 计算结果的变化趋势相同, 比冲值随着 PVDF 含量的增加先升高后下降。当 PVDF 的含量为 10.0% 时, 比冲值最大为 $77.1 m \cdot s^{-1}$, 仅为理论值 ($753.8 m \cdot s^{-1}$) 的 10.2%。PVDF 含量增加至 25% 时, 实验比冲值降至 $34.2 m \cdot s^{-1}$ 。与无粘结剂的混合物 ($231.7 m \cdot s^{-1}$) 相比, 推进性能并没有增加, 反而严重下降。

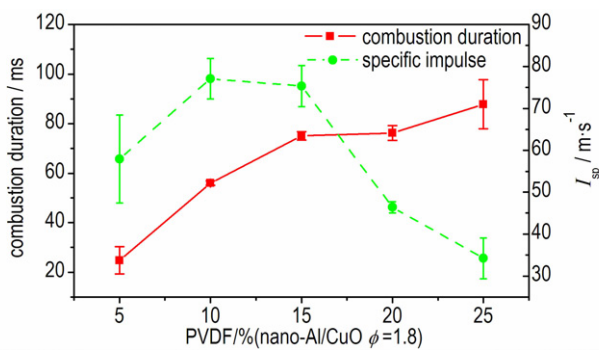


图 13 PVDF 质量含量对推力性能的影响

Fig. 13 The effect of PVDF mass content on the propulsion performances

粘结剂的分解产物会阻碍 Al 和 CuO 之间的传质传热过程, 增加凝聚相反应的特征传质长度, 导致反应速率降低, 燃烧持续时间显著增加。随着 PVDF 的含

量增加, 燃烧时间从 22.3 ms 增加至 87.8 ms; 在 NC 体系中, 燃烧时间从 7.5 ms 提高到 48.5 ms, 均高于无粘结剂 Al/CuO 的工作时间 (2.9 ms)。

NC 对纳米铝热剂推进性能的增强效果 (最大比冲值为 $250.2 m \cdot s^{-1}$) 要优于 PVDF (最大比冲值为 $77.1 m \cdot s^{-1}$), 且燃烧持续时间较短。原因在于, 尽管 PVDF 的燃烧热要高于 NC, 但 NC 的燃烧产物均为小分子量的气态产物, 而 PVDF 的燃烧产物中主要包括固态产物碳和大分子量的气态产物, 降低实验比冲值。

CEA 计算是以推进剂的完全、绝热燃烧, 产物在喷管中等熵膨胀并保持平衡流动, 气态产物满足理想气体状态方程等假设条件为前提。但在实际燃烧过程中, 特别是在微小尺度下, 药室壁的热传导效应造成的热损失不能忽略; 推进剂在药室内不能充分燃烧, 图 9 中明亮的火焰说明在药室外的剧烈燃烧; 在燃烧产物中存在着较大比重的固相、液相颗粒, 不能达到平衡流动, 同时燃烧产物并未经过喷管的膨胀过程, 造成实验比冲值远远低于理论计算值, 仅达到理论计算水平的 10.2% ~ 33.5%。

6 结论

(1) CEA 计算结果表明, Al/CuO 的特征速度和理论比冲随着 PVDF 含量的增加先升高然后降低, 而随着 NC 含量的增加而增加, PVDF 的最佳质量含量为 7.5%。

(2) 实验测试结果表明, 由于纳米铝粉中钝化层的存在, Al/CuO 的最佳平衡配比 $\phi=1.8$, 而不是 CEA 软件计算得到的 $\phi=0.9$ 。

(3) 静电喷射混合可以得到固体颗粒分布均匀的纳米铝热剂, 混合效率高于机械混合, 具有更高的比冲值, 当硝化棉含量为 2.5% 时, 比冲可以达到 $250.2 m \cdot s^{-1}$, 增加比例为 8.0%; 当加入 PVDF 作为粘结剂时, 降低了实验比冲值。

(4) 粘结剂的分解产物会阻碍 Al 和 CuO 之间的传质传热过程, 增加凝聚相反应的特征传质长度, 导致反应速率降低, 燃烧持续时间从 2.9 ms 显著地增加到 87.8 ms。

参考文献:

- [1] Fut'ko S, Ermolaeva E, Dobrego K, et al. Thermodynamic analysis of solid-fuel mixtures glycidyl azide polymer (GAP)/RDX for miniengines of microelectromechanical systems [J]. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 2011, 84(5): 1068-1073.

- [2] You Z, Zhang G, Lin Y, et al. MEMS-based propulsion with solid propellant for micro satellite [C] // 2nd International Conference on Recent Advances in Space Technologies, Istanbul, TURKEY, 2005.
- [3] Rossi C, Conto T D, Est VE D, et al. Design, fabrication and modelling of MEMS-based microthrusters for space application [J]. *Smart Materials and Structures*, 2001, 10(6): 1156–1162.
- [4] Rossi C, Larangot B, Lagrange D, et al. Final characterizations of MEMS-based pyrotechnical microthrusters [J]. *Sensors and Actuators a-Physical*, 2005, 121(2): 508–514.
- [5] Lewis D H, Janson S W, Cohen R B, et al. Digital micropropulsion [J]. *Sensors and Actuators a-Physical*, 2000, 80(2): 143–154.
- [6] Lee J, Kim T. MEMS solid propellant thruster array with micro membrane igniter [J]. *Sensors and Actuators a-Physical*, 2013, 190(1): 52–60.
- [7] Zhang K L, Chou S K, Ang S S. Development of a low-temperature co-fired ceramic solid propellant microthruster [J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2005, 15(5): 944–952.
- [8] Staley C S, Morris C, Thiruvengadathan R, et al. Silicon-based bridge wire micro-chip initiators for bismuth oxide-aluminum nanothermite [J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2011, 21(11): 115015–115023.
- [9] Staley C S, Raymond K E, Thiruvengadathan R, et al. Fast-impulse nanothermite solid-propellant miniaturized thrusters [J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2013, 29(6): 1400–1409.
- [10] Staley C S, Raymond K E, Thiruvengadathan R, et al. Effect of nitrocellulose gasifying binder on thrust performance and high-g launch tolerance of miniaturized nanothermite thrusters [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2014, 39(3): 374–382.
- [11] Apperson S, Shende R, Subramanian S, et al. Generation of fast propagating combustion and shock waves with copper oxide/aluminum nanothermite composites [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 91(24): 243109–243111.
- [12] Apperson S J, Bezmelnitsyn A V, Thiruvengadathan R, et al. Characterization of nanothermite material for solid-fuel microthruster applications [J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2009, 25(5): 1086–1091.
- [13] Puchades I, Pearson R, Fuller L F, et al. Design and fabrication of microactuators and sensors for MEMS [C] // International Conference on Perspective Technologies and Methods in MEMS Design, Lviv-Polyana, Ukraine, 2007.
- [14] Futko S I, Bondarenko V P, Dolgii L N. Method for characterizing and choosing the solid mixed fuel formicrothrusters of microelectromechanical systems [J]. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 2012, 85(3): 558–564.
- [15] Wang H, Jian G, Yan S, et al. Electro spray formation of gelled-nano-Aluminum microspheres with superior reactivity [J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2013, 5(15): 6797–6801.
- [16] Wang H, Jian G, Egan G C, et al. Assembly and reactive properties of Al/CuO based nanothermite microparticles [J]. *Combustion and Flame*, 2014, 161(8): 2203–2208.
- [17] Wang H, Delisio J B, Jian G, et al. Electro spray formation and combustion characteristics of iodine-containing Al/CuO nanothermite microparticles [J]. *Combustion and Flame*, 2015, 162(7): 2823–2829.
- [18] Wang H, Zachariah M R, Xie L, et al. Ignition and combustion characterization of Nano-Al-AP and Nano-Al-CuO-AP micro-sized composites produced by electro spray technique [J]. *Energy Procedia*, 2015, 66(0): 109–112.
- [19] Jacob R J, Wei B, Zachariah M R. Quantifying the enhanced combustion characteristics of electro spray assembled aluminum mesoparticles [J]. *Combustion and Flame*, 2016, 167(5): 472–480.
- [20] Young G, Wang H, Zachariah M R. Application of Nano-Aluminum/Nitrocellulose mesoparticles in composite solid rocket propellants [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2015, 40(3): 413–418.
- [21] Huang C, Yang H, Li Y, et al. Characterization of aluminum/poly (vinylidene fluoride) by thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, and mass spectrometry [J]. *Analytical Letters*, 2015, 48(13): 2011–2021.
- [22] 张敏, 毕福强, 许诚, 等. 含 2-偕二硝甲基-5-硝基四唑羟胺盐的推进剂能量特性计算 [J]. 含能材料, 2015, 23(9): 865–870. ZHANG Min, BI Fu-qiang, XU Cheng, et al. Computational investigation of energy characteristics of propellant containing hydroxylammonium 2-dinitromethyl-5-nitrotetrazolate [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(9): 865–890.
- [23] Li X, Huang C, Yang H, et al. Thermal reaction properties of Aluminum/copper (II) oxide/poly (vinylidene fluoride) nanocomposite [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2016, 124(2): 899–907.
- [24] Huang C, Jian G, Delisio J B, et al. Electro spray deposition of energetic polymernanocomposites with high mass particle loadings: A prelude to 3D printing of rocket motors [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2014, 17(1): 95–101.
- [25] 田德余, 赵凤起, 刘剑洪. 含能材料及相关物手册 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2011. TIAN De-yu, ZHAO Feng-qi, LIU Jian-hong. Handbook of energetic materials and the related compounds [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2011.
- [26] 劳允亮, 盛涤伦. 火工药剂学 [M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2011. LAO Yun-liang, SHENG Di-lun. The science of initiating explosives and relative composition [M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2011.
- [27] Fischer S H, Grubelich M C. Theoretical energy release of thermites, intermetallics, and combustible metals [C] // 24th International Pyrotechnics Seminar, Monterey, CA, 1998.

Micropropulsion Characteristics of Nanothermites Prepared by Electropray

RU Cheng-bo, WANG Fei, XU Jian-bing, DAI Ji, SHEN Yun, YE Ying-hua, ZHU Peng, SHEN Rui-qi

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

Abstract: Nanothermites can be used as the propellant of MEMS-based microthrusters. Addition of energetic binder can enhance the propulsion performance of nanothermite. In this work, nitrocellulose(NC) and polyvinylidene fluoride(PVDF) were chosen as the binder, and the mixtures were prepared by electropray mixing process. Based on both Chemical Equilibrium and Application(CEA) software calculation and experiments, the influences of fuel/oxide equilibrium ratio (ϕ) and the content of binding agents on propulsion performance were systematically studied, while the results were compared with propulsion performance of the mechanically mixed nanothermites. Results show that nanoparticles were more uniformly dispersed in the electropray mixed nanothermite than the mechanically mixing case. The calculated optimum ϕ of Al/CuO was 0.9, while the optimal tested ϕ was 1.8. Specific impulse of the mixture reaches $250.2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, by increase of 8.0% for 2.5% NC in comparison with the binder-free Al/CuO. The addition of PVDF reduces the tested specific impulse. The decomposition products of binder separate nanoparticles and increase the characteristic mass transport length of the condensed phase reaction, leading to a distinctly increase in combustion duration, from 2.9 ms to 87.8 ms.

Key words: nanothermites; solid propellant microthrusters; specific impulse; electropray; energetic binder

CLC number: TJ45; O69

Document code: A

DOI: 10.11943/j. issn.1006-9941.2016.12.001



向审稿人致谢

2016年,在各级领导的关心和各位同行专家的帮助下,本刊得以顺利出版发行,为此,编辑部特向在2015年11月4日~2016年11月15日为本刊审阅稿件的各位审稿人(以汉语拼音为序)致谢!

- 白颖伟 毕福强 曹瑞林 曹一林 常海 常双君 常伟林 常新龙 车望军 陈捷 陈军 陈朗 陈清畴
- 陈树森 陈小伟 陈智刚 成健 程广斌 池旭辉 褚思义 代晓淦 邓剑如 邓琼 董海平 董奇 堵平
- 杜仕国 杜志明 杜忠华 段晓惠 段卓平 范春华 方文军 冯顺山 冯晓军 付一政 傅华 高大元 高红旭
- 葛红光 葛忠学 贡雪东 苟瑞君 谷岩 顾文彬 顾晓辉 郭菲 郭建维 郭效德 郭子如 韩克华 韩勇
- 郝海霞 何吉宇 何卫东 何璇 何勇 洪滔 胡春波 胡海波 胡建新 胡荣祖 胡松启 黄亨建 黄靖伦
- 黄明 黄文尧 黄西成 黄希桥 黄寅生 黄振亚 黄志萍 贾宪振 姜炜 蒋建伟 蒋榕培 解立峰 金大勇
- 居学海 李高春 李洪珍 李吉祯 李加荣 李江 李敬明 李军 李亮亮 李生华 李伟兵 李晓杰 李笑江
- 李亚南 李燕 李战雄 李志鹏 廖龙渝 刘波 刘大斌 刘建青 刘健峰 刘少伟 刘少武 刘所恩 刘巍
- 刘亚青 刘英哲 龙源 卢斌 卢芳云 卢先明 鲁国林 陆明 路中华 罗军 罗一鸣 罗运军 马海霞
- 马宏昊 马小兵 门建兵 孟征 孟子暉 缪云坤 倪培君 庞维强 裴明敬 裴重华 彭汝芳 齐晓飞 钱立新
- 钱新明 强洪夫 乔相信 乔小晶 秦风 冉秀伦 任慧 任宁 邵自强 沈瑞琪 沈兆武 盛涤伦 宋锦泉
- 宋浦 孙成辉 孙杰 谭碧生 谭多望 唐承志 唐维 田德余 童中翔 万代红 汪营磊 王伯良 王伯周
- 王海福 王金相 王晶禹 王亮 王宁飞 王述剑 王树山 王晓峰 王晓鸣 王新德 王煜军 王燕兰 王尹军
- 王育维 王占江 王肇中 王哲君 韦兴文 蔚红建 魏光辉 魏建国 魏学涛 魏智勇 温茂萍 温玉全 文尚刚
- 文玉史 吴立志 吴耀国 吴玉凯 武双章 肖继军 肖金武 肖正刚 熊鹰 胥会祥 徐抗震 徐瑞娟 徐颖
- 许诚 闫鸿浩 炎正馨 杨光成 杨建兴 杨立军 杨荣杰 杨卫娟 杨毅 杨宗伟 姚维尚 叶小军 仪建华
- 易文斌 尹建平 尹艳华 应三九 余永刚 鱼银虎 郁卫飞 袁俊明 曾贵玉 曾庆轩 张朝阳 张皋 张公正
- 张光全 张国防 张海军 张洪林 张建国 张建军 张江波 张蒙正 张明安 张奇 张庆华 张庆明 张蕊
- 张同来 张为华 张伟斌 张炜 张先锋 张亚军 张廷强 张远波 张遵真 赵凤起 赵省向 赵晓东 赵孝彬
- 郑申声 智小琦 周彬 周集义 周伟良 周阳 周遵宁 朱朝阳 朱朋 朱顺官 朱卫华

《含能材料》编辑部
二〇一六年十二月