

KNO₃-NaNO₂ 二元熔盐体系的表面张力及粘度研究*

郭 琦 李方义 葛顺鑫 贾秀杰 聂延艳

(山东大学 高效洁净机械制造教育部重点实验室, 济南 250061)

摘 要: 在 190~250℃ 的温度范围内, 研究了 KNO₃-NaNO₂ 二元熔盐体系的表面张力及粘度变化情况, 并进行了数据的曲线拟合。研究表明, KNO₃-NaNO₂ 二元熔盐体系的表面张力与温度呈线性相关, 粘度与温度呈非线性相关; 随温度升高, 表面张力及粘度均减小; 随 KNO₃ 比例升高, 表面张力减小, 粘度增大。

关键词: 熔盐清洗; 混比; 表面张力; 粘度

中图分类号: TG154

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1001-9731.2014.13.007

1 引 言

熔盐清洗是一种有效的工业清洗手段, 将熔盐加热到一定温度达到熔融状态, 可清洗牢固的积碳、氧化皮等表面污物, 并且不会腐蚀被清洗物基体, 适用于中小型重污染工件的清洗。KNO₃-NaNO₂ 二元熔盐体系是一种低熔点的混合熔盐体系, 其较低的加热温度不会引起金属的时效硬化^[1-2], 有利于金属工件的清洗, 在清洗钛、钛合金及一些难熔金属如钼、钽、钨、钽等时有极高的清洗效率^[3-5]。

在清洗工作中, 熔盐必然会与被清洗物体或容器相接触, 界面性质对界面上进行的反应以及物质通过界面的扩散和迁移都有明显的影响, 因此表面张力的研究具有实际意义。熔盐与固体间的表面张力可用润湿角度量, 润湿角是液滴的切线与水平的固体表面的夹角, 润湿角愈小(润湿程度愈大), 表面张力愈小, 熔盐对固体的润湿性也愈大, 清洗效果也就越好^[6-7]。

虽然低温熔盐不会造成金属时效硬化, 但较低的加热温度下熔盐的流动性成为不可忽视的问题, 如果流动性过差, 则表面污物的剥落及分离就变得异常艰难^[8-9]。粘度是熔融盐的固有特性, 体现了熔融盐的流动性, 因此低温熔盐清洗的粘度情况研究极其重要。

本文主要探讨 KNO₃-NaNO₂ 二元熔盐体系在不同混比情况下低温时的表面张力与粘度情况, 分析其随温度的变化情况, 总结使用规律, 为实际应用提供了一定的理论基础。

2 实 验

2.1 试样制备

将 KNO₃(GB/T 647-2011 分析纯, 纯度>99.0%) 和 NaNO₂(GB/T 633-1994 分析纯, 纯度>99.0%) 样品分置于恒温干燥箱内, 在 120℃ 条件下干燥 6 h 脱水, 研磨粉碎后按 KNO₃ 质量分数分别为 40%、45%、50%、55% 和 60% 进行配比, 并将样本编号为 a、b、c、d、e。将 5 组样品放入电阻加热器中加热到 200℃ 后保温 2 h, 室温自然冷却后再次研磨, 此时熔盐充分混合, 将熔盐样品干燥密封保存。

2.2 混合熔盐表面张力测定

最大气泡法^[10-11]是一种可以测量高温液体表面张力的试验方法, 其精确度高, 操作简便, 具体过程为将一根毛细管插入待测液体中, 使气体缓慢通入毛细管, 气体在毛细管口缓慢形成气泡, 随着气泡中气体逐渐增多, 气泡半径 r 逐渐变大, 气体压力 P 也逐渐增大, 当气泡的半径恰好与毛细管内径 r 相等时, 气泡内压力达到最大值, 当气体继续进入气泡, 气泡的内径逐渐增大, 气泡内压减小, 气体半径增大到某一数值后, 气泡受到浮力影响脱离管口溢出, 此时记录气泡最大压力 P_m , 则被测液体的表面张力为

$$\sigma = (P_m - \rho gh) \frac{r}{2} \quad (1)$$

式中 ρ 为未知的被测液体密度, g 为重力加速度, h 为毛细管管口在液面下的距离。可知, 若调整毛细管的高度, 使毛细管管口端面恰好与待测液面相接触, 则不需要预先知道待测液体的密度值, 同时也能直接求出液体的表面张力

$$\sigma = \frac{P_m r}{2} \quad (2)$$

根据以上方法, 需分别测定样品在相同条件下的气泡 P_m 值, 计入表 1。

令

$$K = \frac{r}{2}$$

引入仪器常数 K , 去掉了式(1)的参数 r , 避免了因

* 基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划) 资助项目(2011CB013400); 国家自然科学基金资助项目(51375278); “十二五”国家科技支撑计划资助项目(JFP201204020)

收到初稿日期: 2013-12-10 收到修改稿日期: 2014-05-10

通讯作者: 李方义, E-mail: lifangyi@sdu.edu.cn

作者简介: 郭 琦 (1989-) 男, 济南人, 在读硕士, 师承李方义教授, 从事再制造清洗研究。

表 1 混合熔盐内最大气泡压力

Table 1 The biggest bubble pressure inside the mixed mol-ten salt

温度 /℃	压力/Pa				
	a	b	c	d	e
200	1 310	1 305	1 291	1 278	1 274
210	1 300	1 290	1 284	1 269	1 264
220	1 293	1 280	1 272	1 265	1 259
230	1 283	1 277	1 271	1 261	1 256
240	1 280	1 275	1 263	1 259	1 250
250	1 270	1 263	1 260	1 256	1 246

在引入仪器常数 K 后,为了计算待测液体的表面张力,就需要利用相同的仪器设备测量已知表面张力的液体,求出本套仪器设备的仪器常数 K ,进而求出待测液体的表面张力。根据文献 [11],水在 20℃ 时表面张力系数为 7.275×10^{-2} N/m,而测得 20℃ 水的最大气泡内压力为 $P_{mw} = 765$ Pa,则求得该仪器的仪器常数

$$K = 9.51 \times 10^{-5} m \quad (3)$$

根据表 1 的测量值,将仪器常数 K 带回后计算得到待测熔盐的表面张力见表 2。

表 2 混合熔盐表面张力

Table 2 The surface tension of the mixed molten salt

温度 /℃	表面张力/mN·m ⁻¹				
	a	b	c	d	e
200	124.58	124.11	122.77	121.54	121.16
210	123.63	122.68	122.11	120.68	120.21
220	122.96	121.73	120.97	120.30	119.73
230	122.01	121.44	120.87	119.92	119.45
240	121.73	121.25	120.11	119.73	118.88
250	120.78	120.11	119.83	119.45	118.49

2.3 混合熔盐粘度测定

熔盐粘度测定使用的是高温回转振动式粘度仪,测量原理为将要测量的试样悬挂在 1 根钼丝下面,给悬挂系统施加一个扭矩作用,由于熔盐的粘度特性,导致悬吊系统的转动发生衰减,测量其旋转的对数衰减率,可以根据 Schvidkovski 公式^[12]计算粘度为

表 3 熔盐粘度测量结果

Table 3 The viscosity measurement result of the molten salt

样本		温度/℃						
		190	200	210	220	230	240	250
c	平均周期/s	11.689	11.681	11.688	11.690	11.689	11.686	11.676
	粘度/cP	2.660	2.593	2.556	2.528	2.481	2.434	2.388
d	平均周期/s	11.677	11.678	11.675	11.674	11.674	11.676	12.258
	粘度/cP	3.685	3.571	3.504	3.337	3.263	3.119	3.030

$$\nu = \frac{I^2(\delta - T\delta_0/T_0)^2}{\pi(mR^2)T\omega^2} \quad (4)$$

式中 m 为试样质量, I 为转动惯量, R 为坩埚半径, δ 和 δ_0 分别为坩埚内有试样和空坩埚时回转对数衰减率, T 和 T_0 为两种状态下的衰减周期。

试样的质量需要提前称量,转动惯量根据试样质量和仪器本身参数能够直接得到,坩埚半径为已知量,仪器测量时的转动衰减周期利用光学系统测量得知,光学系统工作原理如图 1 所示。

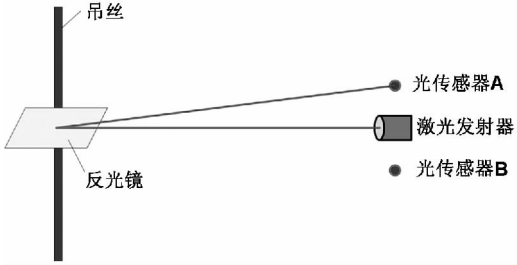


图 1 衰减周期测量原理图

Fig 1 The schematic diagram for measuring damping cycle

悬挂试样的吊丝上面安装了一面反光镜,当吊丝顶端的电动马达施加了一个扭矩脉冲后,吊丝与试样组成的系统进行有衰减的转动。激光发射器发射的激光打到反光镜上面反射回来,并来回摆动。利用光传感器记录光点的运动情况,记录 A 到 B、B 到 B、B 到 A、A 到 A 的时间,通过计算机计算能够得到系统的对数衰减率。

由于需要测量试样在不同温度条件下的粘度,设置加热程序为首先直线升温加热到 250℃,保温 25 min 后测量此时粘度值;结束后执行降温程序,将系统温度降低到 240℃ 后保温 25 min,测量此时粘度值。按此步骤,在降温后对试样进行保温后测量粘度值,直至降至 190℃。

启动仪器粘度测量程序,首先输入熔盐试样的质量和密度,通过文献 [13] 确定试样 c 和 d 熔盐密度分别为 1.910、1.890 g/cm³。测量吊丝和试样扭转衰减周期,系统自动计算衰减周期后得到粘度值,测得各温度下粘度值记入表 3 中。

3 结果分析

3.1 表面张力分析

根据表 2 绘制出表面张力随温度变化折线图,见图 2 所示。

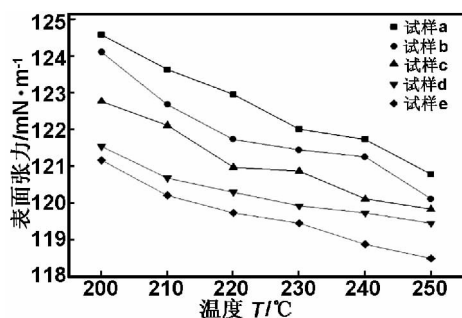


图 2 混合熔盐表面张力与温度关系

Fig 2 The relation between surface tension and temperature of the molten salt

用最小二乘法^[14]对实验数据进行数学处理,可以得到同一组成条件下混合熔盐的表面张力与温度的回归方程

$$\sigma = a + bT$$

所得到的回归方程的回归系数 a b 和相关系数 γ 一并列于表 4 中。

表 4 混合熔盐的回归方程

Table 4 The regression equation of the mixed molten salt

样本	$\sigma = a + bT$		
	a	$b/10^{-2}$	γ
a	139.10	-7.329	-0.993
b	137.68	-7.023	-0.960
c	134.48	-5.943	-0.977
d	129.06	-3.909	-0.965
e	130.98	-5.034	-0.984

判断测量数据是否适合拟合,方法就是判断 γ 绝对值是否大于 γ_0 。经查表,当测量次数为 6 时,相关系数起码值为 $\gamma_0 = 0.917$,而在表 4 中各样本的相关系数 γ 绝对值均大于 γ_0 ,故熔盐的表面张力与温度具有线性关系,以上线性关系可以代表 KNO_3 - NaNO_2 混合熔盐的表面张力与温度间的变化规律。

根据表 2 与图 2 的数据能够看出 5 组熔盐的表面张力数值,随着温度上升,熔盐的表面张力呈线性下降。混合熔盐的表面张力测量值随着 KNO_3 质量分数的升高而降低,这是因为熔盐的表面张力与组成物质的离子半径有关,当其它条件相同时,阳离子的半径越大,盐的表面层中聚集的粒子数量就少,熔盐内部的粒子对于表面层粒子的吸引力就越小,表现出来的界面张力也越小,对清洗时污物的剥离越有利。而 K^+ 的直径大于 Na^+ ,故 KNO_3 比例升高时表面张力减小。实际清洗作业时,需根据需要合理选择表面张力数值。

3.2 粘度分析

3.2.1 数据分析

将两个试样的粘度值绘制成折线图如图 3 所示。

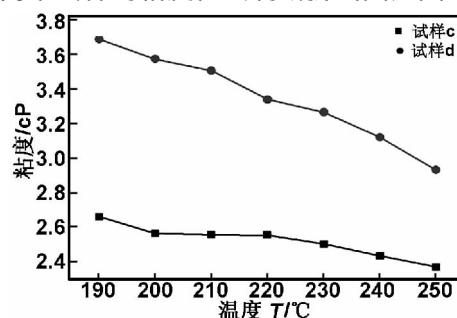


图 3 熔盐粘度与温度关系

Fig 3 The relation between viscosity and temperature of the molten salt

从图 3 可以看出, KNO_3 - NaNO_2 混合熔盐的粘度值在 190 ~ 250 °C 温度范围内粘度保持在 2.3 ~ 3.8 cP 之间,比常温时水粘度值(20 °C, 1 cP)稍大,但是仍然保持较低的粘度范围,具有良好的流动性。根据图 3 曲线变化规律能够得出以下结论:(1) KNO_3 - NaNO_2 混合熔盐的粘度值随着温度的上升而减小,即在使用温度条件范围内,提高盐浴清洗的温度,能够获得更低的粘度值。但更高的温度意味着更多的能量消耗,因此要根据所需粘度值合理选择熔盐温度;(2) 对两个试样进行纵向比较,可以看出试样 c 的粘度值要低于试样 d 的粘度值,即 KNO_3 比例的升高能够引起混合熔盐粘度的增大, KNO_3 的比例升高提高了混合体系的粘性活化能数值。

综上所述,提高清洗温度以及降低 KNO_3 的质量分数均可以降低熔盐的粘度值,从而能使熔盐的流动性更好,更易于将清洗下来的污物带离被清洗部件表面,防止污染物附着于部件表面,提高清洗效果。同时,减小熔盐的粘度值,也可以使熔盐更容易在深孔、狭缝等微细结构内进行流动,防止清洗过程中熔盐发生阻塞现象,影响清洗效果。

3.2.2 混合熔盐的粘度曲线拟合

根据得到的混合熔盐粘度值,按照 Arrhenius 公式对其进行非线性拟合,以期得到经验公式,在实际的清洗环节中能够对粘度进行数值概算,根据工艺条件快速选择需要的熔盐配比。利用 Origin 软件中的非线性拟合,首先根据 Arrhenius 公式,进行自定义公式设定,确定待求参数后,设置拟合初始值,进行数据的非线性拟合。

两种试样粘度变化得到的非线性拟合曲线如图 4, 5 所示。

经过拟合得到的经验公式为

试样 c:

$$\eta = 1.0860 \times \exp \frac{3443.22}{RT} \quad (5)$$

试样 d:

$$\eta = 0.6663 \times \exp \frac{6612.03}{RT} \quad (6)$$

其中 η 为熔盐的粘度, T 为熔盐的热力学温度, 取值范围为 463.15 ~ 523.15 K, R 为理想气体常数, 取为 8.314 J/(mol · K)。

通过拟合曲线与拟合公式, 可以看出混合熔盐的温度与粘度变化存在严格的非线性关系, 式(5)的常数 3443.22 与式(6)的常数 6612.03 均指的是粘性活化能数值, 两式这一数值的变化与上一小节的结论相对应, 说明 KNO_3 的比例升高提高了混合熔盐体系的粘性活化能数值。

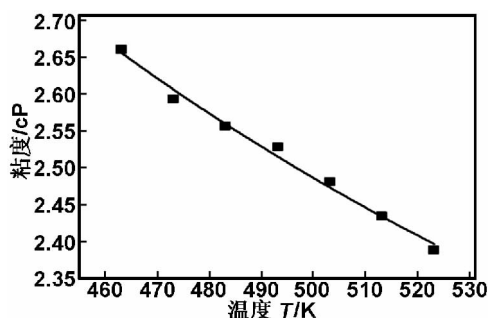


图4 试样 c 的粘度拟合曲线

Fig 4 The fitted curve of viscosity of sample c

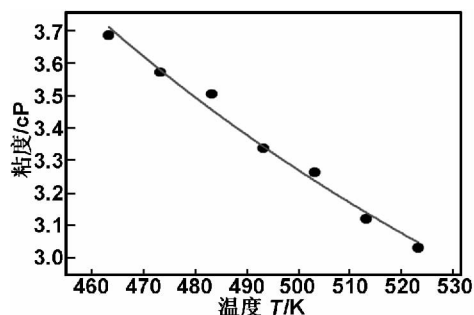


图5 试样 d 的粘度拟合曲线

Fig 5 The fitted curve of viscosity of sample d

在实际使用中, 为了选择合适熔盐粘度的清洗配方, 可以直接利用以上两个拟合公式进行估算, 再根据具体的污染物类型、零件加工温度要求等其它条件, 尽量降低 $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_2$ 混合熔盐的粘度值。

4 结 论

(1) $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_2$ 混合熔盐的表面张力与粘度均随着温度的升高而减小, 因此可以在应用中通过提高工作温度来增强清洗效果。

(2) 随着 $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_2$ 混合熔盐中 KNO_3 的比例升高, 表面张力减小, 粘度增大, 因此过多或过少的 KNO_3 含量均不利于清洗作业, 应根据工况合理选定熔盐的配比, 达到两种指标的均衡。

(3) $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_2$ 混合熔盐的表面张力与温度呈线性相关, 粘度与温度呈非线性相关, 均可通过拟合得到的公式进行快速选型及配比。

参考文献:

- [1] Su Juanhua, Li Hejun, Dong Qiming, et al. Effects of different solution methods on aging properties of Cu-Cr-Zr-Mg alloy [J]. Journal of Functional Materials, 2004, 35(4): 439-441.
- [2] Xu Nan, Shen Jun, Liu Hui. Effects of solution and aging treatments on the microhardness of the tungsten inert gas welded Mg-Al-Zn alloy joints [J]. Journal of Functional Materials, 2011, 42(4): 682-684.
- [3] Olivares R I. The thermal stability of molten nitrite/nitrates salt for solar thermal energy storage in different atmospheres [J]. Solar Energy, 2012, 86(9): 2576-2583.
- [4] Wei Xiaolan, Peng Qiang, Ding Jing, et al. Theoretical study on thermal stability of molten salt for solar thermal power [J]. Applied Thermal Engineering, 2013, 54(1): 140-144.
- [5] Peng Qiang, Ding Jing, Wei Xiaolan, et al. The preparation and properties of multi-component molten salts [J]. Applied Energy, 2010, 87(9): 2812-2817.
- [6] Marcus Y. Surface tension and cohesive energy density of molten salts [J]. Thermochimica Acta, 2013, 571: 77-81.
- [7] Marcus Y. Heat capacities of molten salts with polyatomic anions [J]. Thermochimica Acta, 2009, 495(1): 81-84.
- [8] Roberto S L, Jordi F, Santiago C L. Molten salts database for energy applications [J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2013, 73: 87-102.
- [9] Bauer T, Pfleger N, Breidenbach N, et al. Material aspects of solar salt for sensible heat storage [J]. Applied Energy, 2013, 111: 1114-1119.
- [10] Yin Dongxia, Ma Peisheng, Xia Shuqian. Progress on methods for measuring surface tension of liquids [J]. Bulletin of Science and Technology, 2007, 23(3): 424-433.
- [11] Zhao Hongwei, Li Mangxue, Bai Shigang. Research on the maximum bubble pressure method to measure the liquid surface tension coefficient [J]. Physics Experimentation, 2007, 27(7): 36-38.
- [12] Chaussemey G, Fornazero J, Mackowski J M. Viscosity and structural transition in $\text{As}_{1-x}\text{S}_x$ glass forming liquids [J]. Physics and Chemistry of Liquids: An International Journal, 1982, 11(3): 219-224.
- [13] Janz G J, Krebs U, Siegenthaler H F, et al. Molten salts: volume 3 nitrates, nitrites, and mixtures: electrical conductance, density, viscosity, and surface tension data [J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1972, 3(1): 581-746.
- [14] Kosambi D D. Generalized least squares [J]. Advances in Mathematics, 1957, 3(3): 485-491.

(下转第 13044 页)

- [8] Li Chunfeng , Luo Xinmin , Xiao Shaofeng. Study on the performance and tribological mechanism of SiO_2 nano-particles as lubricating oil additives [J]. *Lubricating Oil* , 2007 , 22 (1) : 31-35.
- [9] Yu Shouwu , Xiao Shujuan. Study on surface modification of nano- TiO_2 particles [J]. *Shanghai Chemical Industry* , 2010 , 35(10) : 13-18.
- [10] Yao Chao , Gao Guosheng , Lin Xiping , et al. Surface modification of nanosized TiO_2 with silane coupling reagent [J]. *Journal of Inorganic Materials* , 2006 , 21(2) : 316-325.
- [11] Mu Keyi , Zhao Guoke , Zhou Wei. Modification and dispersion behavior of nano- TiO_2 and micro- SiO_2 [J]. *China Synthetic Fiber Industry* , 2011 , 34(1) : 5-8.
- [12] Chen Wenggang , Gao Yuzhou , Zhang Huichen. Study of the coating process of the self-repairing materials modified by oleic acid on the surface of metal friction pairs [J]. *Journal of Functional Materials* , 2008 , 39(1) : 109-114.
- [13] Zhang Xiaofeng , Fang Liang , Xing Jiandong , et al. Relation between two-body abrasion and three-body abrasion [J]. *Journal of Xi'an Highway University* , 2000 , (03) : 93-97.
- [14] Wu Y Y , Tsui W C , Liu T C , et al. Experimental analysis of tribological properties of lubricating oils with nanoparticle additives [J]. *Wear* , 2007 , 262(7-8) : 819-825.
- [15] Rapoport L , Leshchinsky V , et al. Tribological properties of WS_2 nanoparticles under mixed lubrication [J]. *Wear* , 2003 , 255(7-12) : 785-793.
- [16] Xu Yi , Zhang Baosen , Xu Binshi , et al. Tribological properties of the nano-metal/phyllsilicate composite as lubricant additive [J]. *Journal of Functional Materials* , 2011 , 42(8) : 1368-1372.
- [17] Ratoi M , Vlad B N , Alghawel H , et al. The impact of organic friction modifiers on engine oil tribofilms [J]. *RSC Advances* , 2014 , (9) : 4278-4285.
- [18] Liu Weimin. Application of nanoparticles in lubricants [J]. *Tribology* , 2003 , 23(4) : 265-267.

The anti-wear and friction reducing properties of compound nano oxide particle as lubricant additive

LIANG Chao , CHEN Wen-gang , OU Yang

(College of Mechanics Engineering & Transportation

Southwest Forestry University , Kunming 650224 , China)

Abstract: Three kinds of surfactants were used to modify the TiO_2 and SiO_2 nanoparticles respectively. Experiments of different mass nanoparticles as additives in base oil were tested by using vertical tribotester. The Bonding and dispersion characteristics of nanoparticles in base oil were tested through Fourier transform infrared spectroscopy (IR) and spectrophotometer. The surface morphology and elements were characterized with the help of Hitachi TM3000 scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive X-ray analysis (EDAX) . The results show that the dispersion of nano- TiO_2 and nano- SiO_2 are steady which modified by titanate coupling agent (XH-201) at mass of 5% , 12% in the base oil respectively. The wear scar diameter decreased by 21.7% and the Ti , Si elements were appeared on the worn surface when lubricant contained 1 : 1 composite particles. Due to the composite nanoparticles formed a lubricating oil film and micro bearing effect in the surface of the friction pair , the tribology properties of base oil were improved.

Key words: nanoparticle; TiO_2 ; SiO_2 ; dispersion; anti-wear and friction reducing

(上接第 13039 页)

The study of surface tension and viscosity on mixed molten salt of KNO_3 - NaNO_2

GUO Qi , LI Fang-yi , GE Shun-xin , JIA Xiu-jie , NIE Yan-yan

(Key Laboratory of High Efficiency and Clean Mechanical Manufacture

Shandong University , Ministry of Education , Ji'nan 250061 , China)

Abstract: The surface tension and viscosity of mixed molten salt KNO_3 - NaNO_2 were studied in the temperature range from 190-250 °C. The method of curve fitting was used for analyzing the results. The study shows that the surface tension of mixed molten salt KNO_3 - NaNO_2 was linearly correlative to the temperature. The viscosity was non-linearly correlative to the temperature. As the temperature rises , the surface tension and viscosity were both decreased. As the mass ratio of KNO_3 rises , the surface tension was decreased while the viscosity was increased.

Key words: molten salt cleaning; mixed ratio; surface tension; viscosity