

文章编号:1006-9941(2022)05-0417-07

超细 Zr@NC 的微尺度连续流动制备与性能表征

费翼鹏^{1,2}, 石锦宇^{1,2}, 朱朋^{1,2}, 沈瑞琪^{1,2}, 杨斌³, 杨安民³, 褚恩义^{1,3}

(1. 南京理工大学化学与化工学院, 江苏 南京 210094; 2. 微纳含能器件工业和信息化部重点实验室, 江苏 南京 210094;

3. 陕西应用物理化学研究所, 陕西 西安 710061)

摘要: 为了实现超细锆(Zr)粉表面包覆改性的制备过程安全,研究了一种在微尺度下连续流动制备核壳结构Zr粉的方法,并构建了一个由微流控单元和喷雾干燥单元组成的连续化微流控系统以验证其可行性。该系统可连续化实现组分的微尺度混合、核壳结构的形成以及样品的后处理。以Zr粉和硝化纤维素(NC)为组分,通过控制NC含量并在微尺度上调节干燥气体压力,对Zr@NC的结构调控进行了研究。采用热分析法与静电火花感度测试对Zr@NC的活性与安全性进行了分析。结果表明,连续化微流控系统可以成功制备出形貌良好、具有核壳结构的Zr粉;热分析结果表明,Zr@NC相比未包覆时的氧化增重仅降低1.04%,能量释放更为迅速;静电火花感度测试结果表明,Zr@NC的50%发火能量相比原料Zr粉从1.42 mJ提升至197.82 mJ,静电火花感度大幅降低。

关键词: 微尺度;连续流动;超细锆(Zr)粉;包覆改性;核壳结构;静电火花感度

中图分类号:TJ55;O69

文献标志码:A

DOI:10.11943/CJEM2022024

1 引言

高活性金属以其优异的能量释放特性被广泛应用于含能材料中^[1]。超细锆(Zr)粉相比其它高活性金属表现出了独特的点火燃烧性能因而有着广阔的应用前景^[2]。然而,Zr粉细化后发火点低、对静电敏感,应用过程中存在着较大安全隐患^[3]。此外,Zr与铝(Al)类似,易与空气中氧气反应生成氧化层,如不加以控制将严重影响活性Zr含量和能量密度。因此,降低超细Zr粉的感度并保持活性对其进一步应用具有深远的意义。

利用表面改性技术对金属表面进行包覆处理从而抑制其氧化反应是目前公认通用且有效的方法^[4],因此,包覆物与包覆方法的选取对核体的性能影响尤为重要。选用相容性好的含能材料进行包覆既能对金属表面进行改性,又能提供较高的能量,因而是一种理想

的包覆材料^[5]。常见的可包覆用含能材料有硝化纤维素(NC)^[6]、聚叠氮缩水甘油醚(GAP)^[7]、端羟基聚丁二烯(HTPB)^[8]等,使用这类含能黏结剂对Zr粉包覆不仅能有效降低其静电感度,对Zr粉活性降低也有一定抑制作用。包覆方法主要有溶剂-非溶剂法^[9]、溶剂蒸发法^[10]、溶胶-凝胶法^[11]、气相沉积法^[12]、原位聚合^[13]、自组装法^[14]等。然而,现有方法在制备高品质核壳结构金属时尚存在一些不足之处,如试剂消耗量大、金属颗粒易团聚、反应时间较长等,因此,有必要为其寻找一种安全、高效的新方法。

微流控技术在含能材料制备方面的应用迅速发展。得益于微通道较高的比表面积、微小的时间空间尺度、连续化流动等特点,微流控技术在含能材料的安全合成^[15]、结构调控^[16]、表面改性^[17]、连续化制备^[18]等方面展现出了较大的潜力。在微尺度下,流动截面上两相组分浓度恒定,反应环境趋于一致,有利于制备结构均匀的高品质颗粒。同时,将微流控技术与喷雾干燥相结合,不仅可以防止高固含量下超细Zr粉沉降影响组分间的比例,还可以实现样品制备与后处理过程一体化,极大地缩短了反应时间,简化了反应过程。此外,惰性干燥气体可以避免制备过程中Zr粉的活性损失,这也为超细Zr粉的连续流动钝化及活性控制提供

收稿日期:2022-01-24;修回日期:2022-03-04

网络出版日期:2022-04-12

作者简介:费翼鹏(1998-),男,博士研究生,主要从事微流控改性高活性金属研究。e-mail:feiyip@njjust.edu.cn

通信联系人:朱朋(1978-),男,副研究员/博士生导师,主要从事爆炸箔点火与起爆微系统、微流控芯片和微化学反应系统等研究。e-mail:zhupeng@njjust.edu.cn

引用本文:费翼鹏,石锦宇,朱朋,等.超细Zr@NC的微尺度连续流动制备与性能表征[J].含能材料,2022,30(5):417-423.

FEI Yi-peng, SHI Jin-yu, ZHU Peng, et al. Microscale Continuous Flow Preparation and Characterization of Ultrafine Zr@NC[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2022, 30(5):417-423.

了新的契机。

本研究提出了一种在微尺度下连续流动制备核壳结构超细 Zr 粉的方法, 使用 Zr 与 NC 验证了这一方法的可行性。通过构建连续化微流控系统, 并控制 NC 含量与干燥气体压力, 对超细 Zr 粉结构、组分及性能进行分析, 获得最优反应参数, 从而实现核壳结构 Zr@NC 的连续化制备。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂: 超细 Zr 粉, 平均粒径 2 μm , 锦州金属材料研究所; NC, 含氮量 12.6%; 乙酸乙酯, AR, 国药集团化学试剂有限公司; 无水乙醇, AR, 国药集团化学试剂有限公司; 硅烷偶联剂 KH-550, BR, 南京默科催化材料科技有限公司。

仪器: 蠕动泵, 三联泵业; 超声波发生器 (VCY-500), 上海研永超声设备有限公司; 超声波清洗机 (SB-5200DT), 宁波新芝生物科技股份有限公司; 喷雾干燥机, 上海乔枫实业有限公司; 超高分辨扫描电子显微镜 (SEM), 美国 FEI 公司 Nova Nano SEM 450; X 射线能谱仪 (EDS), 英国牛津仪器科技有限公司 X-MaxN; 多功能光电子能谱仪 (XPS), 美国赛默飞世尔科技公司 ESCALAB 250Xi; 傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 美国赛默飞世尔科技公司 IS5; 热重-差示扫描量热分析仪 (TG-DSC), 德国耐驰公司 STA449C; 静电火花感度测试仪, 中国兵器工业第二一三研究所 JGY-50III。

2.2 实验系统

本研究采用的连续化微流控系统包括流体驱动单元、“Y”型微混合器、喷雾干燥单元、收集单元以及连接组件。图 1 为连续化微流控系统示意图。“Y”型微混合器为 PTFE 材质, 三个接口处有内螺纹可与不同材质管路进行连接, 内部流道直径为 2.5 mm。硅胶管作为连接组件, 其内径为 3.2 mm。Zr 粉悬浮液与 NC 溶液

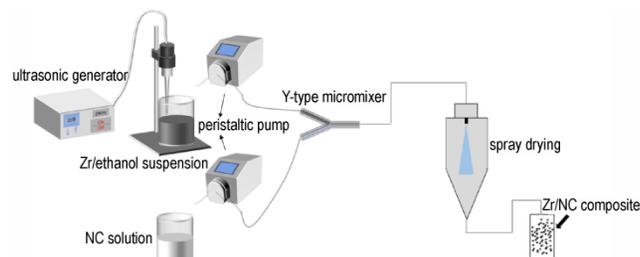


图 1 连续化微流控系统示意图

Fig.1 Schematic diagram of continuous microfluidic system

采用蠕动泵驱动进入微混合器。两相流体在微混合器内快速混合, Zr 粉与 NC 溶液充分接触, 混合均匀后的悬浮液通过连接组件进入内径为 700 μm 的喷枪, 在微尺度下完成干燥后由收集单元回收。

2.3 样品制备

为了验证连续化微流控系统制备核壳结构超细 Zr 粉的可行性, 通过调控 NC 百分含量进行了 Zr 粉的筛选。制备工艺如下, 将原料 Zr 粉分散于无水乙醇中, 使用超声波辅助悬浮; 将不同质量 NC (Zr 质量分数的 3%、5%、7%) 分别溶于等量乙酸乙酯中, 使用超声波辅助溶解。蠕动泵转速固定为 5 转/s, 入口干燥气体 N_2 温度为 50 $^\circ\text{C}$, 干燥气体压力保持 1.44 kPa。将制备的不同含量 NC 包覆 Zr 粉样品分别标记为 raw Zr@n%NC-1.44 kPa ($n=3, 5, 7$)。

干燥压力是制备核壳结构 Zr@NC 的重要参数之一。为了放大干燥压力对 Zr@NC 结构的影响, 使用硅烷偶联剂 KH-550 对原料 Zr 粉进行了预处理, 以增强 NC 与 Zr 粉界面间的黏接强度^[6]。处理过程如下, 称量占 Zr 粉质量 10% 的硅烷偶联剂 KH-550 于烧杯中, 按质量比 20:72:8 量取无水乙醇和蒸馏水将其稀释并搅拌均匀, 再将 Zr 粉与乙醇按 1 g:20 mL 混合, 加入稀释的 KH-550, 密封超声分散 1 h, 过滤、洗涤、干燥后待用。将 KH-550 处理的 Zr 粉标记为 pre-Zr。同时, 为了验证连续化微流控系统调控核壳结构的可行性, 在不同干燥压力 (1.44, 2.24 kPa 和 3.03 kPa) 下制备了 5%NC 包覆预处理 Zr 粉, 分别标记为 pre-Zr@5%NC- n kPa ($n=1.44, 2.24, 3.03$)。

2.4 表征方法

使用 SEM 观察了原料 Zr 粉及 3, 5, 7%NC 包覆 Zr 粉的表面形貌, 通过与 SEM 联用的 EDS 对 5%NC 包覆 Zr 粉的元素分布进行分析。使用 XPS 测量了原料 Zr 粉及 3, 5, 7%NC 包覆 Zr 粉的表面元素组成。使用 FTIR 测量了原料 Zr 粉、NC 及 5%NC 包覆 Zr 粉的红外吸收光谱。使用 TG-DSC 分析了原料 Zr 粉、预处理 Zr 粉及两种条件下制备的样品的热性能, 测试条件为 25~900 $^\circ\text{C}$ 的空气气氛, 升温速率 10 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。参照 WJ/T 9038.3-2004 工业火工药剂试验方法第 3 部分: 静电火花感度试验, 使用静电火花感度测试仪测试了原料 Zr 粉及两种条件下制备的样品的静电火花感度, 以 50% 发火能量 E_{50} 表示。该仪器系统提供一个从 0~30 kV 的可变电压和充电 500 pF 的电容。测试时, 样品单次用量为 20 mg, 每组 25 次实验; 放电间隙设置为 0.12 mm, 观察其发火情况, 试样发生冒烟、燃

烧、爆炸等均判为发火。

3 结果与讨论

3.1 NC 含量对 Zr@NC 形貌的影响

图 2 为原料 Zr 粉及不同含量(3, 5, 7%)NC 包覆 Zr 粉的形貌图。图 2 显示,原料 Zr 粉大多为形状不均的多面体颗粒,有较多小粒径 Zr 粉附着在其表面。经 3%NC 包覆后,一层透明薄膜将 Zr 颗粒裹于其中,颗粒之间存在粘连情况,此时仍可见部分颗粒表面不整形貌;进一步增加 NC 含量至 5%,薄膜厚度略有增加,原料 Zr 粉表面形貌已基本消失;当使用 7%NC 包覆时,出现了大量 NC 单体,Zr 粉表面棱角及小颗粒反而再次裸露,说明包覆效果较差。因此可以初步确定,适宜的 NC 含量应在 3%~5% 之间。

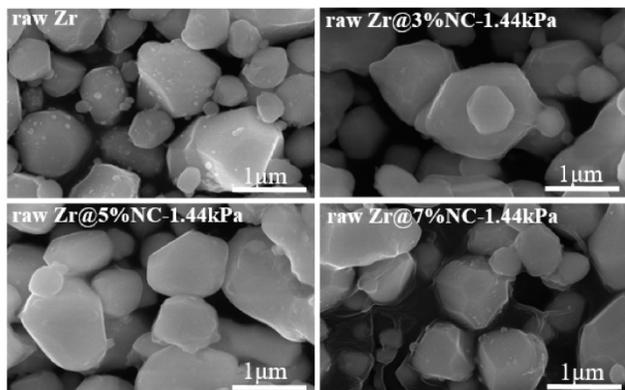


图 2 原料 Zr 粉及不同含量 NC 包覆 Zr 粉 SEM 图

Fig.2 SEM images of raw Zr powder and Zr powder coated with different content of NC

对 Zr@NC 的形貌而言,除 NC 含量以外,Zr 粉核体的状态也是重要影响因素。由于 Zr 粉制造工艺不同,其形状并不规则。球形度越高将会使 Zr 粉在分散于 NC 溶液中时各晶面保持相近的接触面积。当悬浮液被高压气体雾化分散时,水分在强传热下迅速蒸发,NC 在 Zr 粉表面析出。Zr 粉与 NC 溶液接触越均匀,包覆效果则越好。此外,Zr 粉的粒径不同及其之间的相互粘附也会影响固液界面的接触从而改变核壳结构的状态。因此,连续流动下实现超细 Zr 粉的包覆是多种因素共同作用的结果。

为了进一步分析 NC 含量对包覆效果的影响,对原料 Zr 粉和 3%, 5%, 7%NC 包覆 Zr 粉进行了 XPS 测试。由于两种组分含有特征元素 Zr 和 N,因此对这两种元素的 XPS 谱线进行了表征,结果如图 3 所示。

由图 3a 可以看出,原料 Zr 粉的 Zr3d 峰结合能位于

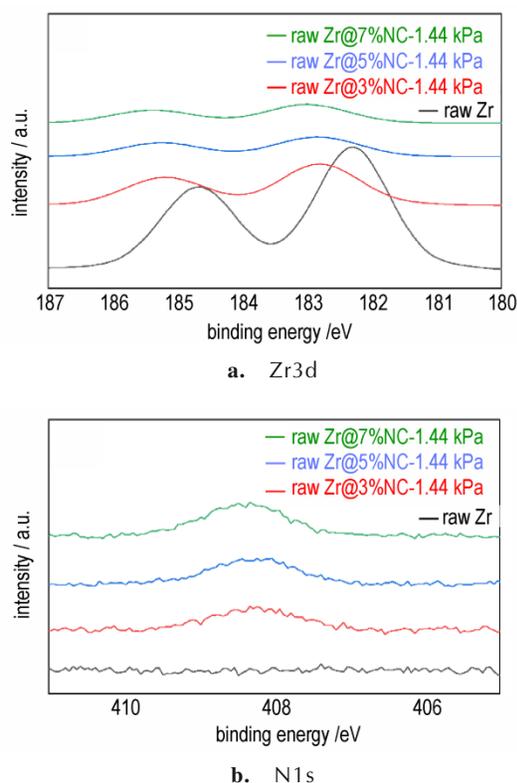


图 3 由不同含量 NC 包覆的 Zr 粉的 XPS 谱图

Fig.3 XPS spectra of Zr powder coated with different content of NC

182.3 eV,其表面 ZrO_2 的特征峰结合能位于 184.6 eV。经 NC 包覆后,两特征峰的峰位及峰形发生了变化。这是由于随着 NC 含量的增加,Zr 粉表面包覆层逐渐变厚,因而 Zr 元素峰强度逐渐减弱。当 NC 含量为 3% 时,颗粒表面仍有较多 Zr 元素存在,这对降低其感度与保持活性不利;当 NC 含量为 5% 时,Zr 元素峰已较为平缓,说明 Zr 粉表面被一层致密的 NC 覆盖,但由于未达到完全包覆,仍有微弱的特征峰存在;当 NC 含量为 7% 时,Zr 元素峰变化不大,这可能是 NC 包覆层部分脱落与 Zr 粉在雾滴内分散不均匀所致。如图 3b 所示,随 NC 含量增加,N1s 峰强度逐渐增大。这些结果与图 2 中 SEM 结果相一致,因此,结合两种表征方法可以确定,适宜的 NC 含量约为 5%。

此外,对包覆效果较好的 5%NC 包覆 Zr 粉进行了 SEM-EDS 能谱分析(图 4)。图 4 为将 NC 独有的 N 元素经图像处理显示于 Zr 粉 SEM 图上,由图 4 可以看出,N 元素均匀分布在 Zr 粉表面,说明 NC 成功包覆。而 O 元素的广泛分布则说明原料 Zr 粉表面存在部分氧化的情况。上述结果表明,本研究实现了核壳结构 Zr 粉的制备。

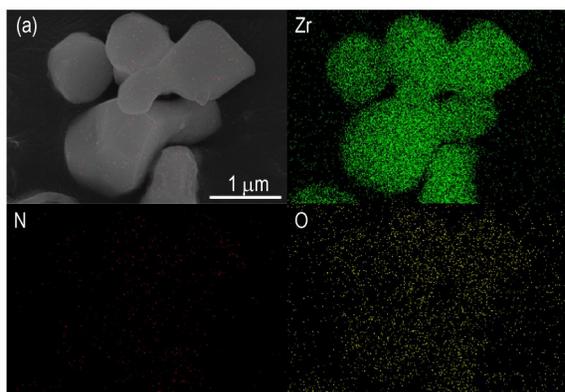


图4 5%NC包覆Zr粉的SEM-EDS图

Fig.4 SEM-EDS images of Zr powder coated with 5%NC

3.2 干燥压力对Zr@NC结构的影响

在喷雾干燥过程中,雾滴经历三个阶段:雾滴收缩、壳的形成、球形颗粒形成^[19]。当干燥开始时,雾滴表面液体率先蒸发,其中溶解的NC开始析出形成一层薄膜(壳)。当干燥气体压力较低时,雾滴内部液体蒸气压较大,此时内部水分将挤压外壳,冲破壳体薄弱处,造成NC脱落,形成单体或附着在颗粒之间;当干燥气体压力大于或等于内部液体蒸气压时,蒸气便从壳体微隙中排出,因而可以形成完整的核壳结构。

为了验证干燥压力对Zr@NC核壳结构完整性的影响机理,对预处理Zr粉和三种干燥压力(1.44, 2.24 kPa和3.03 kPa)下制备的5%NC包覆预处理Zr粉进行了表征,结果如图5所示。

图5中,预处理Zr粉的原形与原料Zr粉(图2a)并无较大区别。在1.44 kPa干燥压力下,5%NC包覆后,Zr粉表面变得光滑,但颗粒之间有NC单体粘附;当干燥压力为2.24 kPa时,样品表面棱角基本消失,NC单体数量减少,说明包覆层已经形成,但颗粒间仍

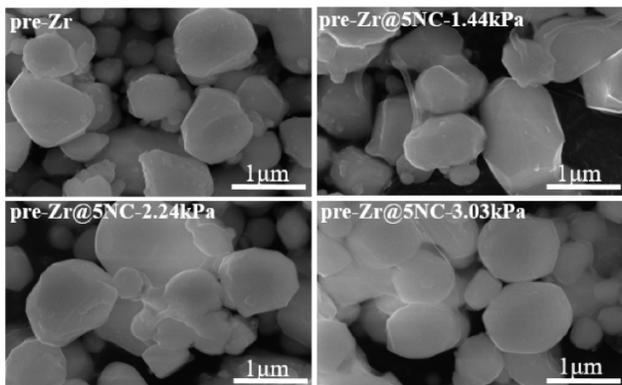


图5 预处理Zr粉和三种干燥压力下制备的5%NC包覆预处理Zr粉的SEM图

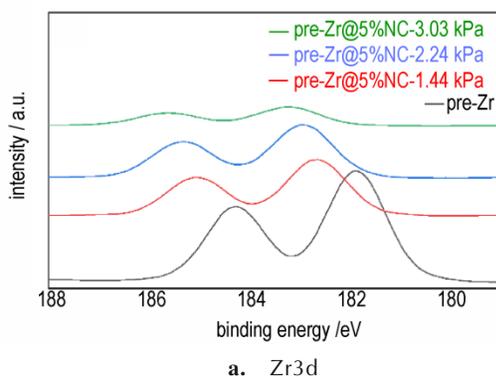
Fig.5 SEM images of pretreated Zr powder and pretreated Zr powder coated with 5%NC under three drying pressures

有少量NC粘连;将干燥压力增加至3.03 kPa,此时颗粒被一层均匀完整的薄膜笼罩。这表明通过增加外部干燥压力调节了液滴内外蒸气压的匹配关系,使得形成的NC包覆层更容易承受半干颗粒内部的蒸气压,因此更容易形成完整的核壳结构。

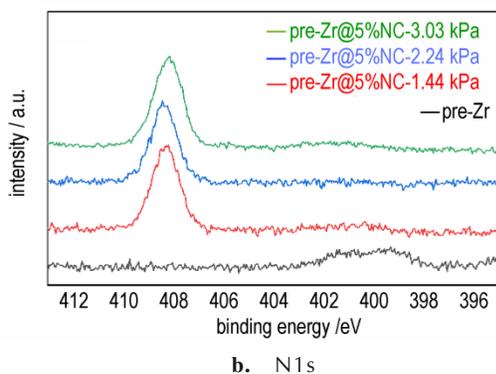
此外,使用XPS测试了预处理Zr粉和三种干燥压力下制备的5%NC包覆预处理Zr粉表面元素成分及含量并计算了包覆度,进一步验证了干燥压力对Zr@NC结构的影响。

图6为预处理Zr粉和三种干燥压力下制备的5%NC包覆预处理Zr粉XPS谱图。随干燥压力增加,Zr元素峰强度逐渐减弱,并且峰值位置逐渐改变,说明干燥压力的变化对Zr@NC表面结构有影响。图6b中,预处理Zr粉检测出较弱N1s峰,与NC包覆Zr粉的N1s峰结合能不同,这是硅烷偶联剂中也含有N元素且与NC中N元素所处化学环境不同所致;另外,N1s峰强度随干燥压力增加而增强。这些都证明核壳结构形成过程中液滴内外压力间存在着相互作用。

此外,对预处理Zr粉与3.03 kPa下制备的5%NC



a. Zr3d



b. N1s

图6 预处理Zr粉和三种干燥压力下制备的5%NC包覆预处理Zr粉XPS谱图

Fig.6 XPS spectra of pretreated Zr powder and pretreated Zr powder coated with 5%NC under three drying pressures

包覆预处理 Zr 粉的表面元素含量进行了分析,并采用样品表面 Zr 原子质量分数进行包覆度计算。包覆前后 Zr 原子质量分数分别为 15.67% 和 2.01%。包覆度 R 的计算公式如下:

$$R = \frac{Zr_0 - Zr_1}{Zr_0} \quad (1)$$

式中, Zr_0 为预处理 Zr 粉表面的 Zr 原子质量分数; Zr_1 为 3.03 kPa 下制备的 5%NC 包覆预处理 Zr 粉表面的 Zr 原子质量分数。

根据式(1)计算得到 $R=87.2\%$, 可见 NC 可以在 Zr 表面进行较好的包覆。

3.3 傅里叶变换红外吸收光谱分析

图 7 为原料 Zr 粉、NC 及 5%NC 包覆 Zr 粉样品的红外吸收光谱。对原料 Zr 粉与样品的红外吸收光谱明显不同处进行了分析。

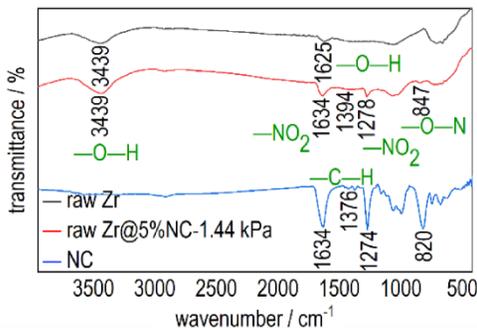


图 7 原料 Zr 粉、NC 及 5%NC 包覆 Zr 粉的红外光谱图
Fig.7 FTIR spectra of raw Zr powder, NC and Zr powder coated with 5%NC

从图 7 中可以看出, 5%NC 包覆后的 Zr 粉样品出现了 NC 的特征吸收峰, 部分峰位置略有偏移。其中 847 cm^{-1} 为 O—N 对称伸缩振动特征吸收峰; 1278 cm^{-1} 和 1634 cm^{-1} 分别为硝酸酯中—NO₂ 的对称伸缩振动与反对称伸缩振动特征吸收峰; 1394 cm^{-1} 为 C—H 弯曲振动特征吸收峰。值得注意的是, 原料 Zr 粉光谱曲线中, 1625 cm^{-1} 处有一较弱吸收峰, 对应 O—H 的弯曲振动, 这与 1634 cm^{-1} 处 NC 的特征吸收峰重叠, 从而使得包覆后 Zr 粉样品此处吸收峰强度增加。另外, 3439 cm^{-1} 处有一宽峰, 对应 O—H 的伸缩振动, 这可能是试验中空气潮湿、溴化钾或样品中残留的水分所致。

5%NC 包覆后 Zr 粉的红外光谱与原料 Zr 粉和 NC 的红外光谱不同, 并且某些特征吸收峰的峰形和位置与纯 NC 的不同, 这些证据都表明所得样品并非是两种组分的简单混合物, Zr 粉成功被 NC 所包覆。

3.4 热性能分析

图 8 为原料 Zr 粉、预处理 Zr 粉和两种条件下制备的样品的 TG 曲线图。经过形貌与组分分析, 确定了适宜的 NC 含量约为 5%。此外, 利用样品的氧化增重变化进一步确定干燥压力对样品结构的影响, 因此选用 1.44 kPa 与 3.03 kPa 下制备的样品与未包覆的 Zr 粉进行对比。如图 8 所示, $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近, 原料 Zr 粉和预处理 Zr 粉发生氧化开始增重, 而两种样品则由于 NC 受热燃烧在 $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近开始失重。其中, 1.44 kPa 下制备的 5%NC 包覆 Zr 粉失重较多, 可能是干燥压力较低引起 NC 壳层脱落, 而脱落的壳层在样品中不均匀分布所致。在 $248\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时 NC 燃烧完全, 内部 Zr 粉开始氧化。可以看出, NC 包覆后的 Zr 粉相较未包覆时氧化起始温度滞后约 $48\text{ }^{\circ}\text{C}$, 而 4 种样品反应结束温度均在 $620\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近, 说明 NC 包覆后的 Zr 粉反应更加迅速。同时, $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近曲线斜率最大, 说明此时氧化反应进行的最为剧烈。

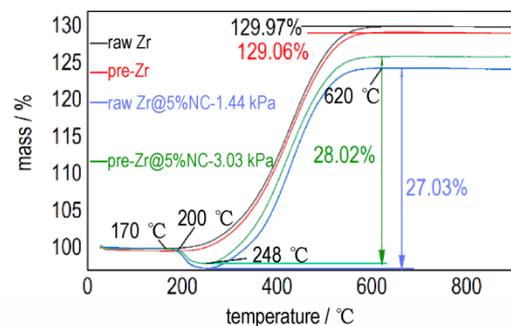


图 8 原料 Zr 粉、预处理 Zr 粉和两种条件下制备的样品的 TG 曲线图
Fig.8 TG curves of raw Zr powder, pretreated Zr powder and samples prepared under two conditions

此外, 使用 TG 曲线法分析了活性 Zr 的含量变化。可以看出, 原料 Zr 粉和预处理 Zr 粉在反应结束时的最终质量分别为初始质量的 129.97% 和 129.06%, 而理论上完全未氧化的 Zr 粉在氧气中燃烧生成 ZrO₂ 的增重结果为 35%^[8], 说明原料 Zr 粉与预处理 Zr 粉均已发生了部分氧化。在 1.44 kPa 和 3.03 kPa 下制备的样品氧化增重分别为 27.03% 和 28.02%, 与未包覆时相比分别降低了 2.94% 和 1.04%, 说明 3.03 kPa 下制备的 5%NC 包覆预处理 Zr 粉的结构更完整, 活性保持良好。

图 9 为原料 Zr 粉、预处理 Zr 粉和两种条件下制备的样品的 DSC 曲线图。从图 9 可以发现, NC 包覆后, 样品在 $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处有一放热峰, 与 TG 曲线中开始失重温度一致。4 种样品均在 $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近达到放热峰值,

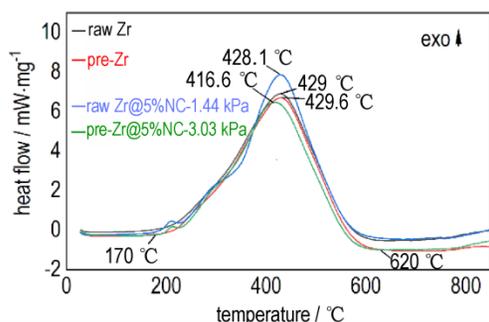


图9 原料Zr粉、预处理Zr粉和两种条件下制备的样品的DSC曲线图

Fig.9 DSC curves of raw Zr powder, pretreated Zr and samples prepared under two conditions

说明此时发生了剧烈的氧化反应。620 °C时样品基本不再放热,对应TG曲线中增重结束温度。其中,NC包覆后样品的放热峰值温度略有提前,原因可能是NC包覆层的存在加快了内部Zr粉的反应速率,使其可以更迅速地释放能量。

3.5 静电火花敏感度测试

通过表征分析,在3.03 kPa下制备的5%NC包覆预处理Zr粉既有较好的形貌结构,活性也保持良好。同时为了进一步验证该工艺更利于制备高性能的核壳结构Zr粉,分别对原料Zr粉、1.44 kPa下制备的5%NC包覆Zr粉和3.03 kPa下制备的5%NC包覆预处理Zr粉三种样品的静电火花敏感度进行了测试,结果列于表1。

表1 三种样品的静电火花敏感度

Table 1 Electrostatic spark sensitivity of three samples

sample	capacitance / pF	V_{50} / kV	E_{50} / mJ
raw Zr	500	2.38	1.42
raw Zr@5%NC-1.44 kPa	500	5.13	6.58
pre-Zr@5%NC-3.03 kPa	500	28.13	197.82

Note: 1) V_{50} is 50% firing voltage. 2) E_{50} is calculated by $E=1/2CV^2$, where C is capacitance and V is ignition voltage.

表1中数据显示,原料Zr粉的 E_{50} 仅为1.42 mJ,在1.44 kPa压力下5%NC包覆Zr粉的 E_{50} 提升至6.58 mJ,而3.03 kPa压力下5%NC包覆的预处理Zr粉 E_{50} 显著提升,达到197.82 mJ。这是由于NC包覆层平滑了Zr粉形貌,在其表面形成一层较为紧密的保护膜,减少了静电在颗粒上的积累,避免了静电直接对Zr粉进行作用。总之,使用NC对超细Zr粉进行微尺度表面结构改性在保证活性的同时,可以实现Zr粉的钝感处理。

4 结论

通过构建连续化微流控系统,研究了NC含量与干燥气体压力对NC包覆Zr粉的结构和性能的影响,主要得到如下结论。

(1)连续化微流控系统可以成功制备具有核壳结构的Zr@NC颗粒。从形貌与组分表征可以看出,使用5%NC在3.03 kPa干燥压力下制备的Zr@NC颗粒具有更完整的核壳结构。

(2)最佳参数下制备的Zr@NC表面包覆度达到87.2%,氧化增重量相比原料Zr粉仅降低1.04%,同时,Zr@NC能量释放速率较原料Zr粉有所提升,放热峰值温度提前13 °C。

(3)最佳参数下制备的Zr@NC的静电火花敏感度相比原料Zr粉显著降低, E_{50} 从1.42 mJ提升至197.82 mJ,抗静电作用稳定性增强。

参考文献:

- [1] 罗观,李海波,郑保辉,等.高活性金属在炸药中的应用思考[J].含能材料,2021,29(10):885-887.
LUO Guan, LI Hai-bo, ZHENG Bao-hui, et al. Application of highly active metals in explosives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(10): 885-887.
- [2] SUZUKI T, ODAWARA T, KUNITOU K, et al. Combustion and ignition characteristics of Zr in solid fuel of ducted rockets [C]// 40th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit. Florida: AIAA, 2004: 2004-3727.
- [3] 韦爱勇. 火工药剂的性能与制造[M]. 北京: 国防工业出版社, 2019: 294-294.
WEI Ai-yong. Performance and manufacture of initiating explosive [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2019: 294-294.
- [4] 刘志芳,刘新红,黄亚磊,等.铝粉表面包覆改性的研究进展[J].材料导报,2017,31(11):73-79.
LIU Zhi-fang, LIU Xin-hong, HUANG Ya-lei, et al. Technological progress in modification of aluminum powder by surface coating[J]. *Materials Review*, 2017, 31(11): 73-79.
- [5] 刘勇,白海军,甘巧玉,等.含能铝粉表面改性技术研究进展[J].含能材料,2020,28(10):1017-1025.
LIU Yong, BAI Hai-jun, GAN Qiao-yu, et al. Surface modification technologies of energetic aluminum powders: A review[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(10): 1017-1025.
- [6] 姜蕊雨,徐司雨,郝海霞,等.铝粉的改性制备及在固体推进剂中的应用研究[C]//中国化学会第30届学术年会,大连,2016.
JIANG Han-yu, XU Si-yu, HAO Hai-xia, et al. Preparation and Application of Zirconium Composite Particles in Solid Propellant [C]//The 30th Annual Conference of Chinese Chemical Society, Dalian, 2016.
- [7] 姜蕊雨,赵风起,郝海霞,等.铝/聚叠氮缩水甘油醚复合粒子的制备、表征及静电性能[J].兵工学报,2016,37(1):50-55.
JIANG Han-yu, ZHAO Feng-qi, HAO Hai-xia, et al. Preparation

- tion, characterization and electrostatic properties of GAP-coated zirconium composite particles[J]. *Acta Armamentarii*, 2016, 37(1): 50-55.
- [8] 梁济元. 铝复合粒子的制备及其静电感度和热性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2010: 16-50.
LIANG Ji-yuan. Preparation of zirconium composite particles and study on electrostatic sensitivity and thermal properties[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2010: 16-50.
- [9] YE Ming-quan, ZHANG Shu-ting, LIU Song-song, et al. Preparation and characterization of pyrotechnics binder-coated nano-aluminum composite particles [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2016, 35(3): 300-313.
- [10] KIM D W, KIM K T, MIN T S, et al. Improved energetic behaviors of spontaneously surface mediated Al particles[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 4659.
- [11] 晋苗苗, 罗运军. NC/Al 纳米复合含能材料的制备与表征[J]. 含能材料, 2013, 21(2): 230-234.
JIN Miao-miao, LUO Yun-jun. Preparation and characterization of NC/Al nano-composite energetic materials[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(2): 230-234.
- [12] WANG Jun, QIAO Zhi-qiang, YANG Yun-tao, et al. Core-shell Al-polytetrafluoroethylene (PTFE) configurations to enhance reaction kinetics and energy performance for nanoenergetic materials[J]. *Chemistry—A European Journal*, 2016, 22(1): 279-284.
- [13] 肖春, 祝青, 谢斌, 等. PDA 包覆铝粉及其在 HTPB 中的分散稳定性[J]. 火炸药学报, 2017, 40(3): 60-63.
XIAO Chun, ZHU Qing, XIE Xiao, et al. Polydopamine coated on aluminum powders and its disperse stability in HTPB[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2017, 40(3): 60-63.
- [14] HE Wei, TAO Bo-wen, YANG Zhi-jian, et al. Mussel-inspired polydopamine-directed crystal growth of core-shell n-Al@PDA@CuO metastable intermixed composites [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 369: 1093-1101.
- [15] ZHOU Xing-yi, CHEN Cong, ZHU Peng, et al. Microreaction system combining chaotic micromixing with fast mixing and particle growth in liquid-segmented flow for the synthesis of hazardous ionic materials [J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2020(1): 186-194.
- [16] SHI Jin-yu, ZHU Peng, ZHAO Shuang-fei, et al. Microfluidic strategy for rapid and high-quality control of crystal morphology of explosives[J]. *React. Chem. Eng*, 2020(5): 1093-1103.
- [17] YAN Fan-yuhui, ZHU Peng, ZHAO Shuang-fei, et al. Microfluidic strategy for coating and modification of polymer-bonded nano-HNS explosives [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 428(1): 131096.
- [18] SHI Jin-yu, ZHU Peng, ZHAO Shuang-fei, et al. Continuous spheroidization strategy for explosives with micro/nano hierarchical structure by coupling microfluidics and spray drying[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 412(1): 128613.
- [19] 陈鑫. 聚合物乳液的干燥过程及颗粒形态控制研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2012: 5-5.
CHEN Xin. Study on drying process and particle morphology control of polymer emulsion[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2012: 5-5.

Microscale Continuous Flow Preparation and Characterization of Ultrafine Zr@NC

FEI Yi-peng^{1,2}, SHI Jin-yu^{1,2}, ZHU Peng^{1,2}, SHEN Rui-qi^{1,2}, YANG Bin³, YANG An-min³, CHU EN-yi^{1,3}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. Micro-Nano Energetic Devices Key Laboratory, Ministry of Industry and Information Technology, Nanjing 210094, China; 3. Shaanxi Applied Physics and Chemistry Research Institute, Xi'an 710061, China)

Abstract: In order to achieve the safety of the preparation process of ultrafine zirconium (Zr) powder, a method for preparing core-shell Zr powder by continuous flow at microscale was studied. A continuous microfluidic system consisting of microfluidic unit and spray-drying unit was established to verify the feasibility. The system can realize the microscale mixing of components, the formation of core-shell structure and the post-processing of samples continuously. Using Zr powder and nitrocellulose (NC) as composite components, the structure regulation of Zr@NC was studied by controlling content of NC and adjusting dry gas pressure at the microscale. In addition, the activity and safety of Zr@NC were analyzed by thermal analysis and electrostatic spark sensitivity test. The results show that the Zr powder with uniform morphology and core-shell structure can be prepared by the continuous microfluidic system. Thermal analysis results show that the oxidation weight gain of Zr@NC is only 1.04% lower than that of the raw Zr, and the energy release is faster. According to the electrostatic spark sensitivity test, it was found that the 50% ignition energy of Zr@NC is increased from 1.42 mJ to 197.82 mJ compared with the raw Zr, which means the electrostatic spark sensitivity is greatly reduced.

Key words: microscale; continuous flow; ultrafine Zr powder; coating modification; core-shell structure; electrostatic spark sensitivity

CLC number: TJ55; O69

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2022024

(责编: 高毅)