

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2023.06.003

桌面式高通量微反应系统制备氢氟酸改性锆粉^{*}

费翼鹏^{①②} 杨斌^③ 石锦宇^{①②} 周星屹^{①②} 朱朋^{①②} 沈瑞琪^{①②}

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] 为连续化高安全性地实现锆粉的感度控制,构建了一个桌面式高通量微反应系统,并验证了利用该系统制备氢氟酸改性锆粉的可行性。通过调节流体流速比、流量及氢氟酸浓度,对改性锆粉的形貌与结构进行了研究。采用热分析法与静电火花感度测试对改性锆粉的热性能与安全性进行了分析。研究表明:桌面式高通量微反应系统可以实现形貌良好的锆粉改性制备,并达到每小时百克量级的处理量,改性后锆粉的表面主要由含氟氧化锆层与氢化锆层组成;氢氟酸改性锆粉的氧化速率更快,反应完全所需的时间更短,氧化增重较原料锆粉降低了4.0%,50%发火能量 E_{50} 由原料锆粉的1.42 mJ提升至8.98 mJ,静电火花感度明显降低。

[关键词] 微反应系统;氢氟酸改性锆粉;静电火花感度

[分类号] TJ55;O69

Preparation of Hydrofluoric Acid Modified Zirconium Powder Using a Desktop High-Throughput Micro-Reaction System

FEI Yipeng^{①②}, YANG Bin^③, SHI Jinyu^{①②}, ZHOU Xingyi^{①②}, ZHU Peng^{①②}, SHEN Ruiqi^{①②}

①School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

②Micro-Nano Energetic Devices Key Laboratory of MIIT (Jiangsu Nanjing, 210094)

③Shaanxi Applied Physics and Chemistry Research Institute (Shaanxi Xi'an, 710061)

[ABSTRACT] To continuously and safely achieve sensitivity control of zirconium powder, a desktop high-throughput micro-reaction system was constructed, and the feasibility of using this system to prepare hydrofluoric acid modified zirconium powder has been verified. The morphology and structure of modified zirconium powder were studied by adjusting the fluid flow rate ratio, flow rate, and concentration of hydrofluoric acid. The thermal performance and safety of modified zirconium powder were analyzed using thermal analysis and electrostatic spark sensitivity testing. The research results indicate that, by using the desktop high-throughput micro-reaction system, zirconium powder with good morphology can be modified and prepared with a processing capacity of hundreds of grams per hour. The surface structure of the modified zirconium powder is mainly composed of fluorinated zirconia layer and zirconium hydride layer. The oxidation rate of zirconium powder modified with hydrofluoric acid is faster, the time required for complete reaction is shorter, and the oxidation weight gain reduces by 4.0% compared to the raw material. Compared to the raw zirconium powder, the 50% ignition energy (E_{50}) increases from 1.42 mJ to 8.98 mJ, and the electrostatic spark sensitivity reduces significantly.

[KEYWORDS] micro-reaction system; hydrofluoric acid modified zirconium powder; electrostatic spark sensitivity

0 引言

高活性金属由于元素种类、粒度、表界面特性的多样性而广泛应用于火炸药的功能调控中^[1]。然

而,未经处理的高活性金属粉极易与空气中氧气、水等反应,导致其表面生成一定厚度的氧化物钝化层,严重降低了高活性金属的含量与能量密度。此外,高活性金属粉通常感度较高,处理过程中存在一定的安全隐患,这也限制了高活性金属的进一步应用。

* 收稿日期:2023-05-19

第一作者: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:feiyipeng@njust.edu.cn

通信作者:朱朋(1978-),男,研究员,博导,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@njust.edu.cn

因此,调控高活性金属粉的活性与感度意义重大。

鉴于高活性金属粉独特的点火燃烧性能与重要的应用前景,国内外开展了大量研究工作,以期改善金属粉的不足之处。目前,通常采用表面改性技术对金属表面进行处理,从而抑制其表面发生的氧化反应^[2]。包覆材料的选取各有优势,可以利用含能材料^[3]、聚合物^[4]、金属氧化物^[5]、小分子有机物^[6]、单质材料^[7]等众多功能性材料对金属进行包覆。包覆方法主要有原位包覆法^[8]、溶剂-非溶剂法^[9]、原位聚合法^[10]、自组合法^[11]。文献[12]提出了一种在微尺度下连续流动制备核壳结构铅粉的方法,大幅降低了铅粉的静电感度,但受后处理装置的能力限制,每小时铅粉处理量仅为数十克,并且仍不能实现铅粉表面的完全包覆。除表面包覆外,文献[13]提出了一种使用一定浓度的氢氟酸对铅粉进行处理的方法。钝感处理后,铅粉静电感度显著下降,颗粒变圆,并可除去表面杂质。这种表面化学反应的方法既简便有效,又可与包覆法同时使用,进一步提高了金属的表面性能。然而,这种钝化方法通常在大容器中进行反应,反应过程中氢氟酸浓度不断变化,受加料与搅拌速率影响,容器内存在浓度梯度,短时间内难以达到较高的混合效率。同时,随着反应的进行,会放出一定热量,进而影响铅粉表面的反应速率;在工程化批量制备中,这种现象尤为明显。因此,需要采用一种能够有效兼顾产品质量与产量的工艺方法。

近年来,微反应技术在含能材料制备方面的应用发展迅速。通过将复杂多变的反应影响因素平面化为流量、流速比以及浓度等直观可调的工艺参数,可以实现含能材料的安全处理^[14]、连续化制备^[15]等。此外,与常规釜式反应器通过体积增大实现工艺放大不同,微反应系统仅对单路微反应器进行数目叠加即可实现过程放大,且并无放大效应,极其适合于高品质含能材料的批量化安全制备。

为实现具有本质安全性的高活性金属感度调控,构建了一个桌面式高通量微反应系统。并以铅粉为例验证了该系统对高活性金属感度调控的可行性。通过调节流速比、流量以及氢氟酸浓度等参数,对氢氟酸改性铅粉的形貌、结构与性能进行分析,实现了百克量级的高品质铅粉连续化安全制备。

1 试验装置

1.1 试剂与仪器

铅粉,平均粒径 2 μm,锦州金属材料研究所;氢

氟酸,国药集团化学试剂有限公司;去离子水,自制;聚乙烯吡咯烷酮(PVP),上海迈瑞尔化学技术有限公司。

蠕动泵,兰格恒流泵有限公司;超声波发生器,上海研永超声设备有限公司;超高分辨扫描电子显微镜(SEM),Nova Nano SEM 450 型,美国 FEI 公司;多功能光电子能谱仪(XPS),ESCALAB 250Xi 型,美国赛默飞世尔科技公司;X 射线衍射仪(XRD),D8 Advance 型,德国布鲁克公司;热重差示扫描量热分析仪(TG-DSC),STA449C 型,德国耐驰公司;静电火花感度测试仪,JGY 50III 型,中国兵器工业第 213 研究所。

1.2 桌面式连续化微反应系统的构建

桌面式连续化微反应系统主要包括流体驱动单元、微混合器、收集单元以及连接组件。各单元之间相互独立又功能协同,可以实现装置的一键启停、单元维修更换、样品自动生产等功能。图 1 为桌面式连续化微反应系统示意图。铅粉水悬浮液与一定浓度的氢氟酸溶液采用蠕动泵驱动进入微混合器,两相流体在微混合器内以极快的速度扩散、混合并发生反应,反应后的悬浮液通过抽滤系统即可快速实现固液分离回收。该系统可实现的铅粉处理量为每小时百克量级。

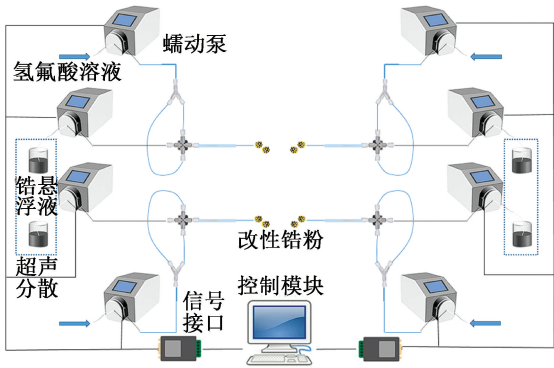


图 1 桌面式连续化微反应系统

Fig. 1 Desktop continuous micro-reaction system

1.3 样品制备

为了了解两相流体流速比、流量关系以及氢氟酸溶液浓度对铅粉表面改性的影响,调节参数,利用微反应系统进行改性铅粉的制备,并与磁力搅拌制备的改性铅粉的性能进行对比。

微反应系统制备改性铅粉:借助超声波仪器,将铅粉充分分散在含有 1% (质量分数) PVP 的水中,制成稳定悬浮液;将氢氟酸用去离子水稀释制成不同浓度的氢氟酸溶液;将蠕动泵转速标定流体流量 (mL/min) 后,分别设置两相流体流速,之后将流

体驱动入聚流型混合器;充分反应后,抽滤、洗涤、烘干,得到样品。

磁力搅拌制备改性锆粉:将锆粉放在塑料容器中并加入去离子水没过表面,一边搅拌一边加入体积分数 1.00% 的氢氟酸,3 min 后,过滤、洗涤、烘干,得到样品。

2 结果与讨论

2.1 流速比及流量对改性锆粉形貌的影响

在聚流型微反应器中,提高内、外管流速比与整体流量是增大微反应器内混合效率的有效方法^[16]。但对于锆粉的氢氟酸表面改性工艺而言,氢氟酸的含量是决定反应速率的关键因素之一。两相比比例相差过大将造成氢氟酸含量失调,进而导致锆粉表面反应速率不可控以及过度反应。同时,考虑到流量与锆粉处理量的匹配关系,选择调控总体流量并使内、外管流速比相近的方法来提高微混合效率。

图 2 为不同锆与氢氟酸的流速比下反应后的锆粉表面形貌图。氢氟酸体积分数为 1.00%。

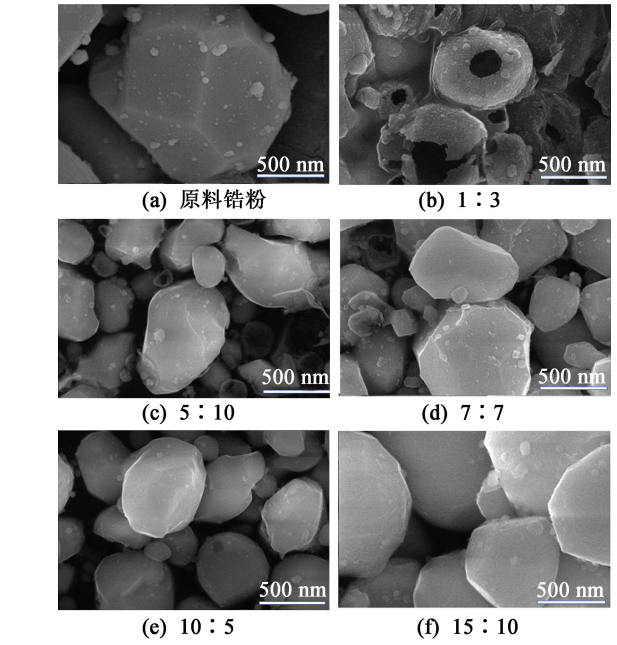


图 2 不同锆与氢氟酸流速比反应后的锆粉形貌
Fig. 2 Morphology of zirconium powder after reaction with different flow rate ratios between zirconium and hydrofluoric acid

可以看出,原料锆粉为形状不均的多面体颗粒,有较多小粒径的锆粉附着在表面。锆粉悬浮液与氢氟酸流速比为 1 : 3 时,由于氢氟酸含量过高,反应速率较高的部分区域被完全腐蚀,表现为穿孔状,而锆粉表面形貌则由于氧化锆与锆的溶解,表现为反应生成的众多小颗粒的堆积;当增大总流量而减小

两相流速比时,随着微通道内氢氟酸含量降低,锆粉整体形貌变得较为均匀,小颗粒锆粉的破碎情况减少。然而,由于氢氟酸浓度较小,锆粉表面反应程度低,不规则棱角仍然明显,这对于降低感度不利。改变流速比为 15 : 10 时,锆粉表面形貌已较为光滑,缺陷较少。因此,选择锆与氢氟酸流速比为 15 : 10 进行进一步的氢氟酸浓度筛选。

2.2 氢氟酸浓度对改性锆粉形貌的影响

氢氟酸浓度会直接影响锆粉表面的反应程度,选择合适的氢氟酸浓度不仅可以有效降低锆粉感度,并且可以避免对形貌造成破坏。因此,在锆与氢氟酸流速比为 15 : 10 下,分析与表征了氢氟酸体积分数对改性锆粉形貌的影响,结果如图 3 所示。

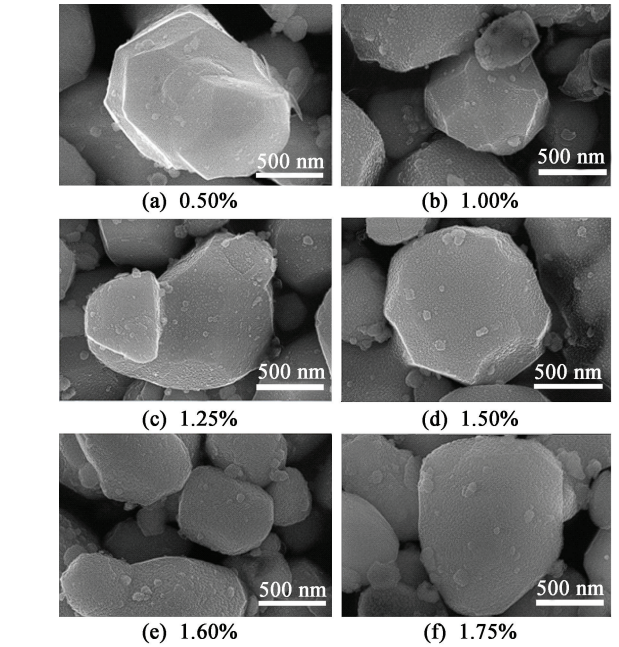
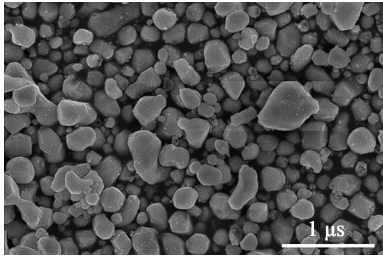


图 3 不同浓度的氢氟酸反应后锆粉的形貌
Fig. 3 Morphology of zirconium powder after reaction with different concentrations of hydrofluoric acid

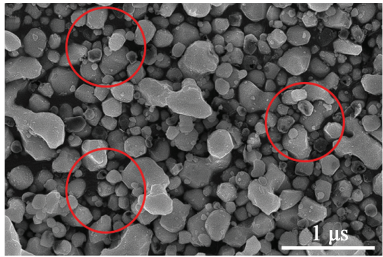
随着氢氟酸体积分数由 0.50% 增加到 1.75%,锆粉表面变得光滑,棱角逐渐消失。当氢氟酸体积分数在 1.50% 以下时,锆粉表面小颗粒堆积并不密实,颗粒间仍有较大空隙,说明表面反应程度不高。进一步增加氢氟酸浓度,锆粉表面被致密的颗粒连接成的壳层包裹,而整体形状并未发生较大变化,说明表面反应充分。而在最佳浓度的选择上,则需要对比锆粉整体反应情况。

图 4 为不同氢氟酸浓度和磁力搅拌条件下制备的氢氟酸改性锆粉的形貌图。

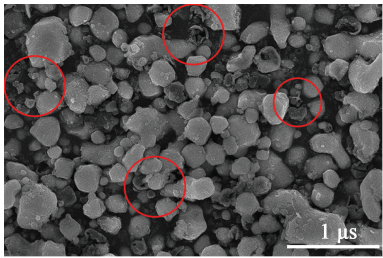
如图 4 所示,经体积分数 1.75% 的氢氟酸反应后的大粒径锆粉形貌良好,但由于粒度引起的表面反应速率不同,该浓度下小颗粒锆粉出现了穿孔、破



(a) $\varphi(\text{氢氟酸}) = 1.60\%$



(b) $\varphi(\text{氢氟酸}) = 1.75\%$



(c) 磁力搅拌

图 4 3 种条件下制备的氢氟酸改性锆粉形貌

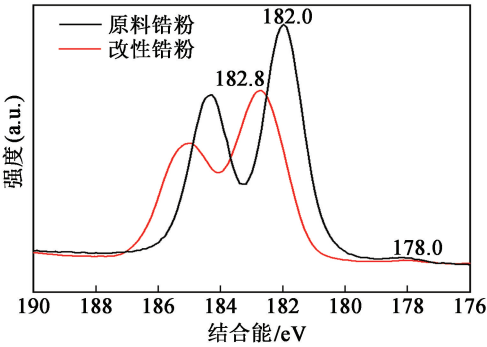
Fig. 4 Morphology of hydrofluoric acid modified zirconium powder prepared under three conditions

碎的情况;同样,在磁力搅拌制备的改性锆粉中,也出现了由于容器内部浓度分布不均导致的锆粉形貌受损情况;而与体积分数 1.60% 的氢氟酸反应后的锆粉则几乎无该情况发生。因此,确定适宜的氢氟酸体积分数为 1.60%。

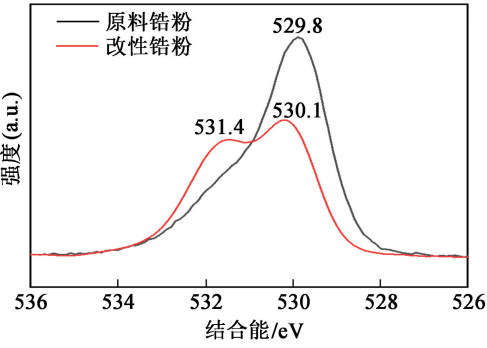
2.3 锆粉结构分析

原料锆粉表面往往覆盖着一层薄氧化层。因此,低浓度氢氟酸作用于锆粉表面时,将从对氧化锆的侵蚀开始。为了分析氢氟酸处理后锆粉表面可能存在的物质及化学组成,对原料锆粉、1.60% (体积分数) 氢氟酸改性锆粉进行了 XPS 测试,结果如图 5 所示。

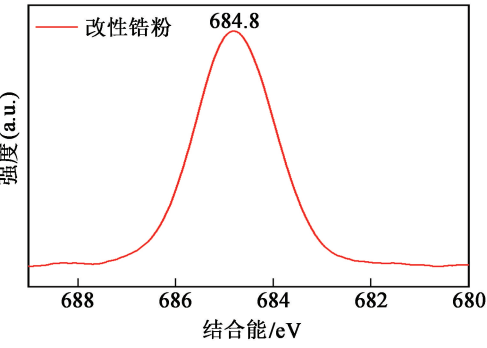
由图 5(a) 中锆的 3d 谱图可知,原料锆粉表面的锆原子主要以氧化锆形式存在(182.0 eV),少量为单质锆(178.0 eV);经 1.60% (体积分数) 氢氟酸改性锆粉的锆 3d 峰强度减弱,表面锆原子则以 $Zr_xO_yF_z$ 复合物形式存在(182.8 eV),说明该浓度下氢氟酸仅与锆粉表面氧化层发生部分反应。图 5



(a) 锆的 3d 轨道谱图



(b) 氧的 1s 轨道谱图



(c) 氟的 1s 轨道谱图

图 5 原料锆粉与氢氟酸改性锆粉的 XPS 谱图
Fig. 5 XPS Spectra of raw zirconium powder and hydrofluoric acid modified zirconium powder

(b) 中氧的 1s 谱图也证明了这一点,原料锆粉中氧原子仅有一种元素价态,对应于氧化锆(529.8 eV),氢氟酸改性锆粉表面氧化锆含量减少,相应氧化锆的氧的 1s 能谱峰强度降低,并且在 531.4 eV 处同样出现了归属于 $Zr_xO_yF_z$ 的特征峰。图 5(c) 中,改性锆粉含有的氟 1s 能谱峰也是如此。可见,氢氟酸对锆粉表面的影响是与氧化锆进行化学反应生成部分含氟氧化锆。

为了进一步确定锆粉的晶体结构,对原料锆粉与氢氟酸改性锆粉进行了 XRD 测试,结果见图 6。

由图 6 可知,原料锆粉的 XRD 谱图中检测到 Zr (PDF:05-0665)、 Zr_3O (PDF:74-1282)、 $ZrH_{1.66}$ (PDF:

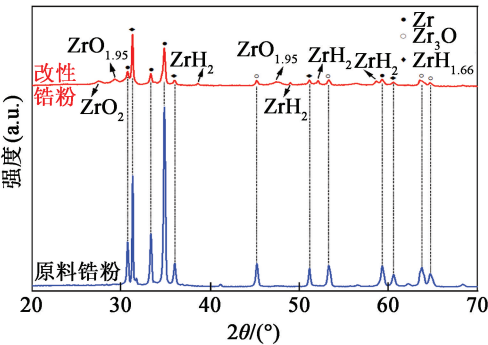


图 6 原料锆粉和氢氟酸改性锆粉的 XRD 谱图

Fig. 6 XRD spectra of raw zirconium powder and hydrofluoric acid modified zirconium

34-0649) 等物相。含有 $\text{ZrH}_{1.66}$ 是原料锆粉为氢化脱氢工艺制备所致。与氢氟酸反应后,除与原料锆粉相一致的衍射峰外,在 2θ 为 28.24° 处出现了 ZrO_2 衍射峰 (PDF: 72-1669), 在 2θ 为 30.18° 、 50.13° 处出现了 $\text{ZrO}_{1.95}$ 衍射峰 (PDF: 81-1544)。推测原因是由于氢氟酸与表面 Zr_3O 发生化学反应,改变了原有氧化锆的结构。此外,在 2θ 为 40.48° 、 51.86° 、 55.30° 、 62.52° 处出现了氢化锆 ZrH_2 特征衍射峰 (PDF: 73-2076)。表明在氢氟酸穿透锆粉表面氧化层后进一步与单质锆反应生成氢化锆; 2θ 为 36.31° 处锆的衍射峰强度相对 2θ 为 32.40° 处的 $\text{ZrH}_{1.66}$ 衍射峰强度减弱也佐证了这一结果。

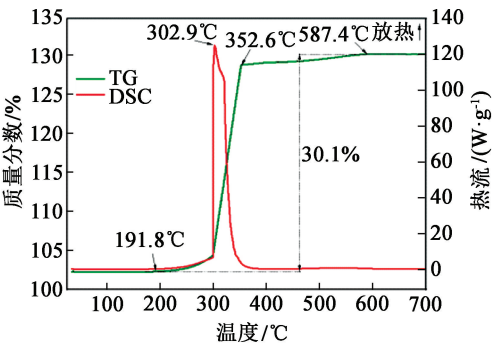
2.4 热分析

图 7 为原料锆粉和氢氟酸改性锆粉的 TG-DSC 曲线。

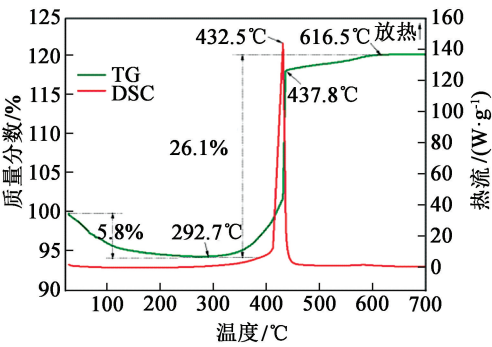
如图 7(a) 所示: 191.8°C 附近,原料锆粉开始氧化增重,随后反应迅速进行;在 352.6°C 时,反应速率减缓;在 587.4°C 时,基本反应完全。图 7(b) 中,初始时有 5.8% 的质量损失,可能是由于锆粉改性时少量 PVP 并未被完全去除。氢氟酸改性锆粉的氧化起始温度延后至 292.7°C ,氧化速率衰减温度为 437.8°C ,在 616.5°C 处停止反应。由于部分锆与氢氟酸反应为氢化锆,相比原料锆粉,改性锆粉的氧化增重由 30.1% 降低至 26.1% ,降低了 4.0% 。此外,改性锆粉的氧化速率更快,反应完全所需时间更短,且 DSC 曲线中的氧化放热峰温由 302.9°C 延后至 432.5°C ,表明具有更优异的热反应性能。

2.5 静电火花感度测试

对原料锆粉与 1.60% (体积分数) 氢氟酸改性锆粉的静电火花感度进行了测试。样品单次用量为 25 mg , 每组 30 次实验;放电间隙设置为 0.18 mm 。试样发生冒烟、燃烧、爆炸等均判为发火,观察发火情况,结果列于表 1。



(a) 原料锆粉



(b) 氢氟酸改性锆粉

图 7 原料锆粉和氢氟酸改性锆粉的 TG-DSC 曲线

Fig. 7 TG-DSC curves of raw zirconium and hydrofluoric acid modified zirconium

表 1 静电火花感度测试结果

Tab. 1 Test results of electrostatic spark sensitivity

样品	电容/pF	50% 发火 电压/kV	50% 发火 能量/mJ
原料锆粉	500	2.38	1.42
改性锆粉	10 000	1.34	8.98

原料锆粉的 50% 发火能量 E_{50} 仅仅为 1.42 mJ , 1.60% (体积分数) 氢氟酸改性锆粉 E_{50} 提升至 8.98 mJ 。氢氟酸处理平滑了锆粉形貌,减少了表面缺陷,进而减少了静电在颗粒上的积累。此外,氢化锆层点火温度较高,被认为是一种非敏感物质。因此,使用氢氟酸进行锆粉表面结构改性可以实现锆粉的钝感处理。

3 结论

1) 桌面式高通量微反应系统可以成功实现每小时百克量级的氢氟酸改性锆粉制备。在锆与氢氟酸流量比为 $15:10$ 、氢氟酸体积分数为 1.60% 时制备的改性锆粉具有更良好的表面形貌。

2) 氢氟酸改性锆粉的表面结构主要由氧化锆与含氟氧化锆、氢化锆组成。

3) 适宜参数下制备的氢氟酸改性铝粉的氧化速率较原料铝粉更快, 反应完全所需时间更短, 氧化放热峰温由 302.9 ℃ 延后至 432.5 ℃。

4) 适宜参数下制备的氢氟酸改性铝粉的静电火花感度相比原料铝粉明显降低, E_{50} 从 1.42 mJ 提升至 8.98 mJ。

为高安全性连续化宏量制备改性高活性金属粉提供了一个可供参考的工艺系统。能否用于其他高活性金属粉的制备有待进一步研究。

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.

[2] 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 Y, BAI H J, GAN Q Y, et al. Surface modification technologies of energetic aluminum powders: a review [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2020, 28 (10): 1017-1025.

[3] REINA A, VOROZHTSOV A, KRAWIEC I, et al. Effects of HTPB-coating on nano-sized aluminum in solid rocket propellant performance [C]//44th International Annual Conference of the Fraunhofer ICT. Karlsruhe, Germany, 2013: 25-28.

[4] 闫涛, 任慧, 马爱娥, 等. 氟橡胶包覆层对纳米铝粉性能的影响研究[J]. 兵工学报, 2019, 40(8): 1611-1617.

YAN T, REN H, MA A E, et al. Effect of fluororubber coating on the properties of nano-aluminum powders [J]. Acta Armamentarii, 2019, 40(8): 1611-1617.

[5] HU X L, LIAO X, XIAO L Q, et al. High-energy pollen-like porous $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ thermite: synthesis and properties [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2015, 40(6): 867-872.

[6] TROWELL K A, WANG J, WANG Y, et al. Effect of particle coating on the thermal response of mixtures of micro and nano-aluminum particles with water [J]. Journal of Thermal Analysis & Calorimetry, 2017, 127(1): 1027-1036.

[7] PARK K, RAI A, ZACHARIAH M R. Characterizing the coating and size-resolved oxidative stability of carbon-coated aluminum nanoparticles by single-particle mass-spectrometry [J]. Journal of Nanoparticle Research, 2006, 8 (3/4): 455-464.

[8] 王慧心, 任慧, 闫涛, 等. 聚乙烯醇原位包覆铝粉结

构表征及活性铝含量测定[J]. 兵工学报, 2019, 40 (7): 1373-1380.

WANG H X, REN H, YAN T, et al. Micro-structure and active aluminum content of aluminum powder in situ coated by polyvinyl alcohol [J]. Acta Armamentarii, 2019, 40(7): 1373-1380.

[9] YE M Q, ZHANG S T, LIU S S, et al. Preparation and characterization of pyrotechnics binder-coated nano-aluminum composite particles [J]. Journal of Energetic Materials, 2017, 35(3): 300-313.

[10] 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, 76.

XIAO C, ZHU Q, XIE X, et al. Polydopamine coated on aluminum powders and its disperse stability in HTPB [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2017, 40(3): 60-63, 76.

[11] HE W T, YANG B W, YANG Z J, 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.

[12] 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 Y P, SHI J Y, ZHU P, et al. Microscale continuous flow preparation and characterization of ultrafine Zr@ NC [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2022, 30(5): 417-423.

[13] KARLOWICZ P, NORWITZ G, COHEN J. Desensitization of zirconium powder, especially zirconium powder used in primers [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1961, 108: 659-663.

[14] ZHOU X Y, CHEN C, ZHU P, 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(3/4): 186-194.

[15] SHI J Y, ZHU P, ZHAO S F, et al. Continuous spheroidization strategy for explosives with micro/nano hierarchical structure by coupling microfluidics and spray drying [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 412: 128613.

[16] SHI J Y, ZHAO S F, JIANG H Y, et al. Multi-size control of homogeneous explosives by coaxial microfluidics [J]. Reaction Chemistry & Engineering, 2121, 6 (12): 2354-2363.