

文章编号: 1003-1480 (2024) 04-0080-06

液滴微流控技术制备B/CuO延期药微球及性能研究

杜尚昊¹, 王凡¹, 李冰洋², 安崇伟¹, 王晶禹¹, 武碧栋¹

(1. 中北大学 环境与安全工程学院, 山西 太原, 030051; 2. 北京国科军融创新科技有限公司, 北京, 100176)

摘要: 为了探究B和CuO对比对延期药微球性能的影响, 采用液滴微流控技术制备了B/CuO延期药微球, 对微球的形貌、粒径分布和圆形度进行了表征, 测试了微球的流散性、堆积密度、机械感度及燃烧性能, 计算了线性燃速与延期精度。结果表明: 液滴微流控技术制备的B/CuO微球元素分布均匀、粒径分布窄、流散性好、圆形度高; 随着B质量分数从8.3%增大至20%, 最大输出火焰温度提高了127.18°C, 燃速从10.14 mm·s⁻¹升至17.58 mm·s⁻¹, 并在B质量分数为15%~20%时达到一个燃速平台期; 当B质量分数为8.3%~11.9%时, 反应不完全, 有红褐色产物生成; 与物理混合制备的样品相比, 采用微流控技术制备的样品燃烧面平整, 火焰平稳, 燃速相对范围较小, 延期精度较高。

关键词: 延期药; 液滴微流控技术; B/CuO; 燃速; 延期精度

中图分类号: TJ55; TQ562 文献标识码: A DOI: 10.3969/j.issn.1003-1480.2024.04.011

Preparation and Properties of B/CuO Delay Composition Microspheres by Droplet Microfluidic Technology

DU Shang-hao¹, WANG Fan¹, LI Bing-yang², AN Chong-wei¹, WANG Jing-yu¹, WU Bi-dong¹

(1. School of Environmental and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan, 030051; 2. Beijing Guoke Junrong Innovation Technology Co. Ltd., Beijing, 100176)

Abstract: In order to investigate the effect of B and CuO proportion on the performance of delay composition microspheres, B/CuO delay composition microspheres were prepared by droplet microfluidic technology. The morphology, particle size distribution and circularity of the microspheres were characterized, and their flowability, packing density, mechanical sensitivity and combustion performance were tested. The linear burning rate and delay accuracy were calculated. The results show that the B/CuO microspheres prepared by droplet microfluidic technology have uniform elemental distribution, narrow particle size distribution, good dispersion and high circularity. With the increase of boron mass fraction from 8.3 % to 20 %, the maximum output flame temperature is increased by 127.18 °C, the burning rate is increased from 10.14 mm·s⁻¹ to 17.58 mm·s⁻¹, and reaching a burning rate plateau at a B mass fraction of 15 % ~ 20 %. When the B mass fraction is between 8.3 % and 11.9 %, the reaction is incomplete and a reddish brown product is generated; Compared with the sample prepared by physical mixing, the sample prepared by microfluidic technology has a smooth combustion surface, stable flame, smaller relative range of burning rate and higher delay accuracy.

Key words: Delay composition; Droplet microfluidic technology; B/CuO; Burning rate; Delay accuracy

在弹药传爆序列中, 常常需要通过延期药来控制弹药的爆炸时机。延期药一般由火帽火焰点燃, 通过其稳定燃烧提供一定的时间间隔, 然后引燃或引爆序列中的下一个火工元件, 从而实现控制作用时间的目

的^[1]。其中, 具有较低点火能量、较高输出火焰温度、产生极少有毒物质的硼/氧化铜 (B/CuO) 延期药引起诸多学者的关注^[2-3]。常规的延期药制备工艺包括干混法、湿混法、共沉淀法等, 以上方法虽能实现各组分

收稿日期: 2024-03-06

作者简介: 杜尚昊 (2001-), 男, 在读硕士研究生, 主要从事含能材料改性技术研究。

通讯作者: 武碧栋 (1985-), 男, 副教授, 主要从事含能材料改性技术研究。

基金项目: 国家自然科学基金青年基金 (No. 22005275)。

引用本文: 杜尚昊, 王凡, 李冰洋, 等. 液滴微流控技术制备 B/CuO 延期药微球及性能研究[J]. 火工品, 2024(4): 80-85.

的混合,但在混合均匀度、产品纯度和延期精度等方面难以保证^[4-5],因此,迫切需要一种新的制备工艺,实现复合含能材料的超均匀混合及生产。

液滴微流控技术是一种用于精确控制微小液滴流动和操控的技术,广泛应用于生物学、化学、药物研发和诊断等领域,为复合含能微球的制备提供了新的思路^[6]。Zhou Jinqiang 等^[7]基于液滴微流控技术,制备出尺寸、形状、组成、结构和功能可控的 Al/WO₃/F₂₆₀₃ 复合颗粒。Zhou Xingyi 等^[8]利用微液滴模板制备出混合均匀、燃烧性能好、延期精度高的 B/BaCrO₄ 复合颗粒。在本课题组的前期研究工作中,使用不同流道的液滴微流控通道制备出粒径分布窄、球型度高、流散性好的 DAAF 基、HNS 基等含能微球^[9-11]。与传统方法相比,液滴微流控技术制备出的微球具有形貌规则、混合均匀、流散性好、粒径分布窄等优点。

评价延期药最主要的技术指标是线性燃速及延期精度,而延期药组分配比是影响其燃速的主要原因之一。本文采用液滴微流控技术,制备出不同 B/CuO 配比的延期药微球,对微球的形貌、粒径分布和圆形成度进行表征;对微球的流散性、堆积密度和机械感度进行测试,研究其流散性能和安全性能;采用高速摄影及红外热像仪对延期药柱的火焰形态及温度进行追踪,计算其线性燃速与延期精度,以探究不同 B/CuO 对比对延期药微球性能的影响。

1 实验

1.1 原料与仪器

硼粉(B,无定形,平均粒径 50 nm),南宫市中迈金属材料有限公司;氧化铜(CuO,球形,平均粒径 50 nm),上海迈瑞尔生化科技有限公司;氟橡胶(F₂₆₀₄)、硝化棉(NC),工业级,佛山俊源化工有限责任公司;乙酸乙酯(EA),AR 分析纯,天津天达化工有限公司;十二烷基苯磺酸钠(SDBS),AR 分析纯,上海麦克林生化有限公司;去离子水,实验室自制。

同轴型微通道反应器,内径 0.4 mm,实验室自

制;注射泵,LSP01-1A,保定兰格恒流泵有限公司;恒流泵,AP0010,上海三为科学仪器有限公司;电子光学显微镜,中国深圳市顺华力电子有限公司;场发射扫描电子显微镜,GeminiSEM 300,卡尔蔡司光学(中国)有限公司;BAM 撞击感度测试仪;BAM 摩擦感度测试仪。

1.2 实验过程

B/CuO 延期药微球的制备装置由驱动装置(注射泵与恒流泵)、制备装置(同轴型微通道反应器)以及收集装置(烧杯与磁力搅拌仪)3部分组成,如图 1 所示。

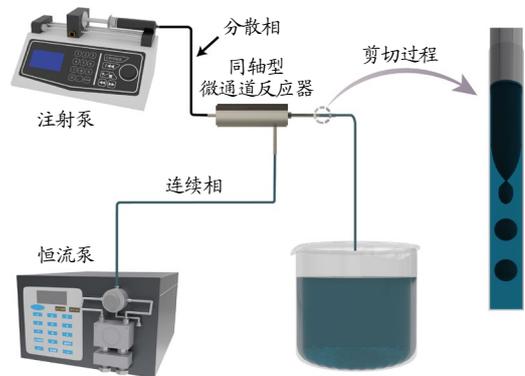
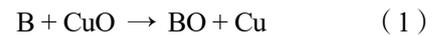


图1 B/CuO 延期药微球制备装置

Fig.1 Reparation device of B/CuO delay composition microspheres

B/CuO 延期药可能有以下 2 种反应^[12]:



当反应氧平衡按式(1)计算时,零氧平衡的质量配比为 $w_B : w_{CuO} = 11.9 : 88.1$;当反应氧平衡按式(2)计算时,零氧平衡的质量配比为 $w_B : w_{CuO} = 8.3 : 91.7$ 。因此,设计 4 种配比的 B/CuO 延期药,如表 1 所示。

表 1 B/CuO 延期药的配比

Tab.1 The proportion of B/CuO delay compositions		
B/CuO 延期药微球	$w_B/\%$	$w_{CuO}/\%$
S-1	8.3	91.7
S-2	11.9	88.1
S-3	15.0	85.0
S-4	20.0	80.0

按照表 1 中的配比将 B 和 CuO 加至 NC/F₂₆₀₄ 的 EA 溶液中 ($V_{NC} : V_{F_{2604}} = 1 : 5$),超声 30 min 以上,形成均匀的悬浮液作为分散相;以 SDBS 为溶质、去离子水为溶剂,配置成 0.2 %浓度的表面活性剂作为

连续相。通过普通玻璃注射器注入分散相，恒流泵注入连续相，汇入微通道中，利用连续相不断剪切分散相，制备出 4 种 B/CuO 配比的延期药微球，分别命名为 S-1、S-2、S-3、S-4。

2 结果与讨论

2.1 微球形貌分析

2.1.1 微球形态及元素分布

微球和原料的光学显微镜及 SEM-EDS 图像如图 2 所示。由图 2 (a) 可见，不同配比制备出的 B/CuO 延期药微球样品均为规则球形；由图 2 (b) 可见，Cu、F、N 元素在 S-3 微球的表面均匀分布；由图 2 (c) ~ (d) 可见，原料 B 为不规则块状、CuO 为球形；由图 2 (e) ~ (f) 可见，球形的 CuO (黄色圆圈) 均匀分布于块状的 B (蓝色圆圈) 上。此外，样品表面有少许空隙，可能是在制备过程中纳米级颗粒产生团聚导致的。

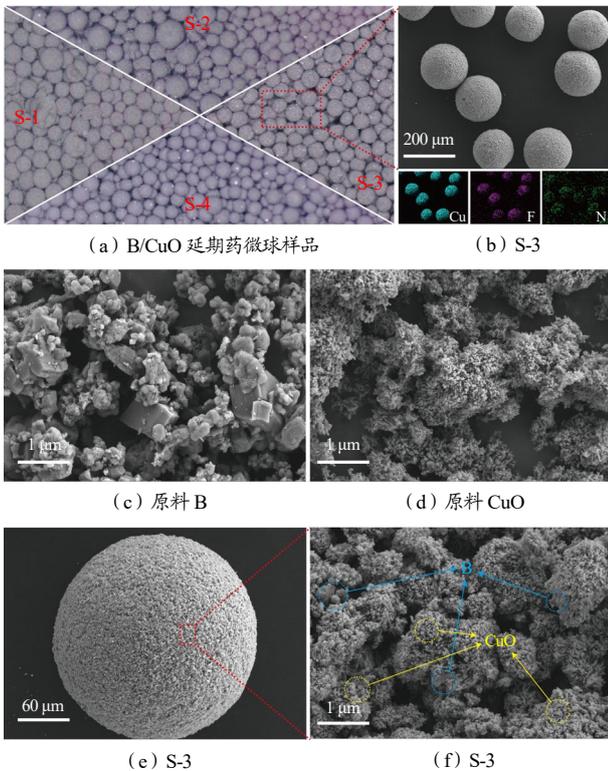


图 2 原料和微球的光学显微镜及 SEM-EDS 图像

Fig.2 Optical microscopy and SEM-EDS images of raw materials and microspheres

2.1.2 微球粒径与圆形成度分析

采用 BT-1600 颗粒图像分析系统对不同 B/CuO

配比的微球粒径与圆形成度进行对比分析，结果如图 3、表 2 所示。

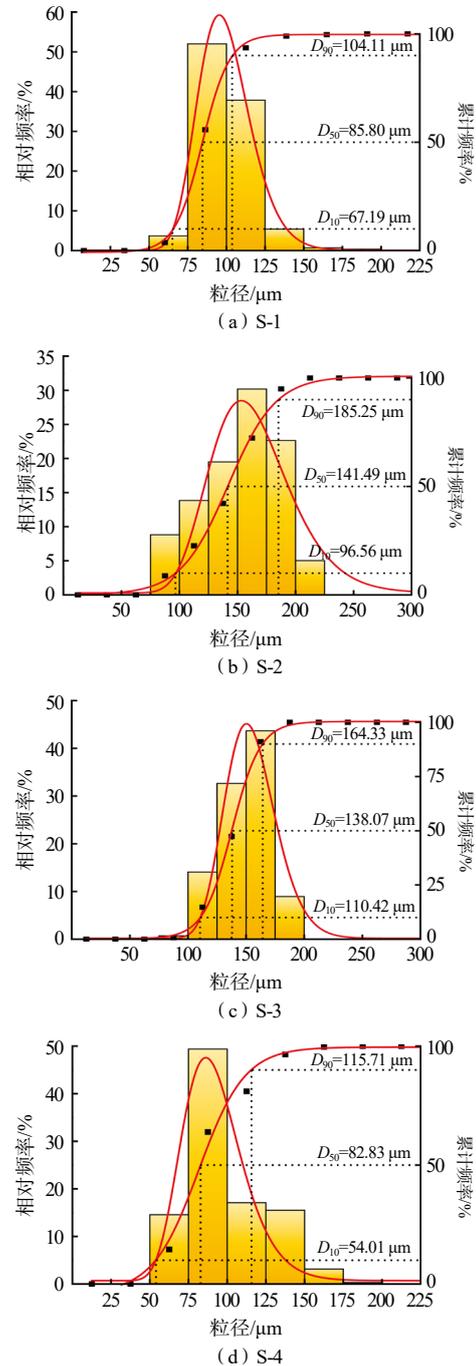


图 3 不同 B/CuO 配比微球的粒径分布图

Fig.3 Particle size distribution maps of microspheres with different B/CuO proportions

表 2 不同 B/CuO 配比的微球圆形成度

Tab.2 Roundness of microspheres with different B/CuO proportions

样品	最大圆形成度	最小圆形成度	平均圆形成度	跨度
S-1	0.941	0.889	0.911	0.43
S-2	0.932	0.872	0.908	0.63
S-3	0.926	0.901	0.912	0.39
S-4	0.945	0.899	0.909	0.74

由图3及表2可见, S-1微球粒径在75~125 μm 之间的比例为89.7%, 其粒径最大值为181.06 μm 、最小值为61.57 μm , 跨度为0.43; S-2微球粒径在150~200 μm 之间的比例为52.8%, 其粒径最大值为220.31 μm 、最小值为78 μm , 跨度为0.63; S-3微球粒径在125~175 μm 之间的比例为75.2%, 其粒径最大值为194.9 μm 、最小值为84.9 μm , 跨度为0.39; S-4微球粒径在75~125 μm 之间的比例为66.5%, 其粒径最大值为190.2 μm 、最小值为60.16 μm , 跨度为0.74。此外, 4组样品平均圆形成度均大于0.905。以上数据表明, 液滴微流控技术在制备窄粒径分布、高圆形成度的球形复合型含能材料方面具有显著优势。

2.2 微球流散性能与堆积密度测试

休止角是粉体或颗粒物质在自由堆积时形成的最大角度, 其大小反映着颗粒之间的内聚能和摩擦力大小^[13]。堆积密度是指散粒材料或粉状材料在自然堆积状态下单位体积的质量, 对于含能材料的装药性能有重要影响^[14]。为了研究不同 B/CuO 配比微球的流动和装药性能, 采用休止角法和堆积密度实验对样品的流散性能和堆积质量进行对比分析。将0.50 g样品从5 cm高度处匀速洒落, 测量各组样品的锥角大小, 结果如图4所示。

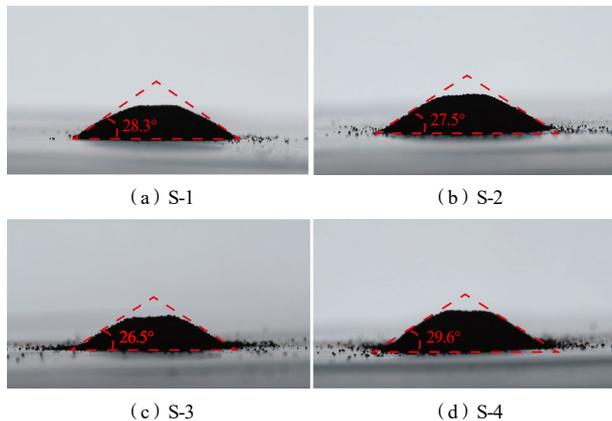


图4 不同 B/CuO 配比微球的休止角

Fig.4 The angle of repose of microspheres with different B/CuO proportions

由图4可见, 各组样品的休止角均小于30°, 表明制备的微球之间摩擦较小, 流散性能较好。采用 ASTM 873 标准测定的不同样品的堆积密度如表3所示^[10]。由表3可见, 随着 B 质量分数从8.3%提高至20%, 样品的堆积密度由 0.817 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 降低至 0.727

$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 这可能是由于硼粉的密度比氧化铜小, 质量一定时, B/CuO 微球的体积随着 B 质量分数的提高相应增加。同时, 各组的相对标准差均小于4%, 表明液滴微流控技术制备出的延期药微球有较好的一致性。

表3 不同 B/CuO 配比微球的堆积密度

Tab.3 The bulk density of microspheres with different B/CuO proportions

样品	平均堆积密度/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	相对标准差/%
S-1	0.817	2.17
S-2	0.783	3.78
S-3	0.756	2.46
S-4	0.727	3.25

2.3 微球机械感度测试

机械感度是表征含能材料安全性的一项重要指标。依据 GB/T 21567-2008、GB/T 21566-2008, 采用 BAM 撞击、摩擦感度测试仪对不同 B/CuO 配比微球的机械感度进行测试, 结果如表4所示。由表4可见, 4种配比的微球的撞击感度均大于20 J, 摩擦感度均大于320 N, 说明所制备的延期药对于撞击和摩擦均钝感, 有较高的安全性能。

表4 不同配比所得微球的机械感度

Tab.4 Mechanical sensitivity of microspheres obtained with different proportions

样品	摩擦感度/N	撞击感度/J
S-1	>360	
S-2	360	>20
S-3	324	
S-4	324	

2.4 微球燃烧性能测试

为测试基于液滴微流控技术制备的样品的燃烧性能, 对 B/CuO 延期药柱进行点火实验; 同时, 选取 S-3 配方, 采用物理混合法制备了 B/CuO 颗粒(命名为 PM), 进行燃烧性能测试对比, 相关样品的燃烧过程如图5所示。

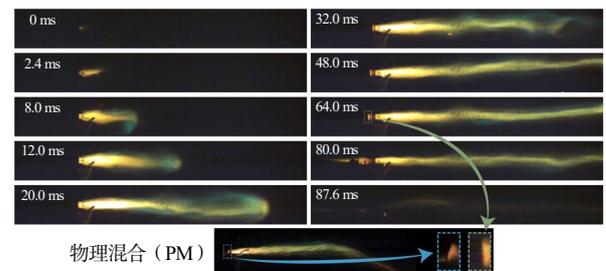


图5 B/CuO 延期药的燃烧过程

Fig.5 The combustion process of B/CuO delay composition

由图5可见, 采用微流控技术制备的样品在整个

燃烧过程中,药柱火焰稳定、燃烧面平整(绿色方框),此为连续稳定的火焰传播现象;而采用物理混合法制备的样品的燃烧面倾斜(蓝色方框),表明液滴微流控技术可以实现原料的超均匀混合。

4种配比B/CuO延期药柱燃烧过程的红外图像及燃烧产物如图6所示,最高输出火焰温度如图7所示。

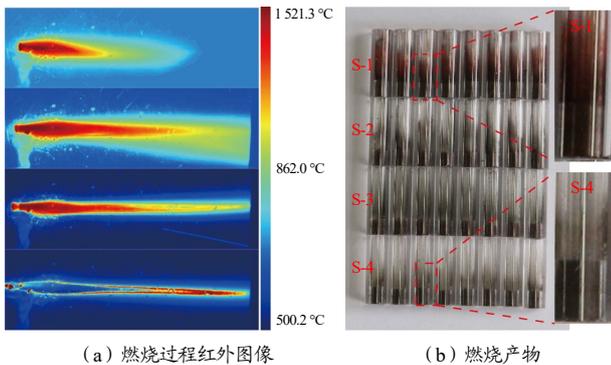


图6 B/CuO延期药燃烧过程的红外图像及燃烧产物

Fig.6 Infrared images and combustion products of B/CuO delay composition in combustion process

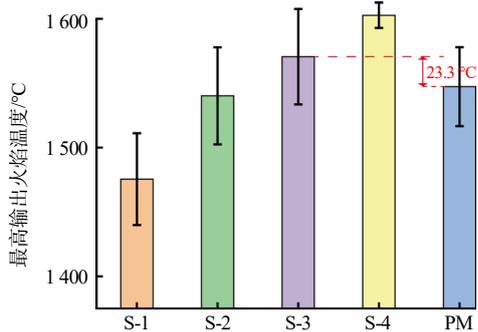


图7 不同B/CuO配比微球的最高输出火焰温度

Fig.7 Maximum output flame temperature of microspheres with different B/CuO proportions

由图6(a)可见,药柱被点燃后可以产生持续稳定的高温直线型火焰。由图7可见,随着B含量提高,不同B/CuO配比的药柱的最高输出火焰温度逐渐提高,平均温度从1475.48 °C提高至1602.66 °C。物理混合法与液滴微流控技术相比,样品最高温度降低了23.3 °C,这可能是由于微流控技术能使原料充分混合,有利于B的燃烧反应。此外,由图6(b)可见,样品S-1、S-2的燃烧产物均显示出不同程度的红褐色,S-1样品尤为明显,分析可知该红褐色产物可能为B与CuO反应的中间产物Cu₂O,说明该配方下的反应不完全。

为了进一步研究样品的延期性能,计算了样品的线性燃速与延期精度,结果如表5所示。由表5可见,

随着B质量分数从8.3%提高至20%,样品的平均燃速从10.14 mm·s⁻¹增加至17.58 mm·s⁻¹,且B质量分数为15%~20%时存在一个燃速平台期,这与文献[12,15]中的研究结论基本相同。延期药的延期精度通常用相对范围R_r表示,R_r越小则样品的延期精度越高^[8]。采用液滴微流控技术制备的4种样品的R_r均小于4.5%,与物理混合法制备的样品的R_r(7.89%)相比,其延期精度有较大提高,其中,样品S-4的R_r在3.0%以内。以上结果表明液滴微流控技术在制备延期药复合微球方面能够实现对延期精度的精准把控。

表5 不同B/CuO配比微球的线性燃速和延期精度

Tab.5 Linear burning rate and delay accuracy of microspheres with different B/CuO proportions

样品	$\bar{\mu}/(\text{mm}\cdot\text{s}^{-1})$	$R/(\text{mm}\cdot\text{s}^{-1})$	$S/(\text{mm}\cdot\text{s}^{-1})$	$R_r/\%$	$S_r/\%$
S-1	10.14	0.399	0.125	3.937	1.230
S-2	11.51	0.373	0.140	3.245	1.215
S-3	16.84	0.748	0.264	4.441	1.570
S-4	17.58	0.497	0.182	2.825	1.033
PM	16.01	1.353	0.401	7.819	2.275

注: $\bar{\mu}$ 为平均线性燃速; R为变化范围; S为标准偏差; R_r为相对范围; S_r为相对标准偏差。

3 结论

(1) 通过液滴微流控技术制备了不同B/CuO配比的延期药微球,所得B/CuO微球样品粒径分布窄、圆形度高、流散性好。此外,该配方B/CuO延期药微球对撞击和摩擦钝感,有较高的安全性能。与传统机械混合法相比,液滴微流控技术可以实现原料的超均匀混合。

(2) 当B的质量分数为8.3%~11.9%时,B与CuO反应不完全。随着B质量分数从8.3%升至20%,平均线性燃速从10.14 mm·s⁻¹升至17.58 mm·s⁻¹,最高输出火焰温度提高127.18 °C。各组燃速R_r均小于4.50%,有较高的延期精度。

(3) 当B质量分数为20%时,最高输出火焰温度、线性燃速最高,延期精度最好。

参考文献:

[1] 叶迎华. 火工品技术[M]. 北京: 北京理工大学出版社,

- 2007.
- [2] 成一, 惠云龙, 李艳春, 等. 硼/氧化铜延期药的燃速与数值模拟[J]. 含能材料, 2010, 18(01): 68-71.
- [3] Li Jinshuh, Lin Chienhung, Hwang Chyiching, et al. Investigation of the burning properties of low toxicity B/CuO delay compositions[J]. Combustion Science and Technology, 2019, 191(11): 1 960-1 971.
- [4] 田子帆. 高精度绿色延期药配方工艺和性能研究[D]. 太原: 中北大学, 2021.
- [5] Qi Yi, Wang Jinying, Zhang Xin, et al. Co-precipitation preparation and burning performance test of delay composition containing barium chromate[J]. Journal of Measurement Science and Instrumentation, 2018, 9(01): 73-77.
- [6] Wootton R, DeMello A J. Analog-to-digital drug screening[J]. Nature, 2012, 483(7 387): 43-44.
- [7] Zhou Jinqiang, Pan Qi, Guo Xueyong, et al. Preparation of microstructure controllable Al/WO₃/F₂₆₀₃ MICs by droplet microfluidic technology to improve combustion performance [J]. Chemical Engineering Journal, 2023(477): 146 419.
- [8] Zhou Xingyi, Zhu Peng, Shi Jinyu, et al. Self-assembly assisted by microdroplet templates confinement for the preparation of ultramixed composite energetic particulates[J]. Chemical Engineering Journal, 2023(454): 140 204.
- [9] 朱瑞, 刘意, 张东旭, 等. 液滴微流控技术制备 DAAF/氟橡胶复合微球[J]. 含能材料, 2023, 31(11): 1 105-1 115.
- [10] Liu Yi, Guo Yunyan, Zhu Rui, et al. Crystal phase control and ignition properties of HNS/CL-20 composite microspheres prepared by microfluidics combined with emulsification techniques[J]. Particuology, 2024(85): 241-251.
- [11] Wu Bidong, Liu Yi, Yang Jiahui, et al. Preparing HNS/n-Al heat-resistant microspheres with enhanced combustion performance using droplet microfluidic technology[J]. Energetic Materials Frontiers, 2024, 5(2): 81-89.
- [12] 刘建斌. 硼系延期药的研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2004.
- [13] Geldart D, Abdullah E C, Hassanpour A, et al. Characterization of powder flowability using measurement of angle of repose[J]. Chinese Particuology, 2006, 4(3): 104-107.
- [14] 王正宏, 李世伟, 王香菊, 等. 含铝炸药造型粉流动特性影响因素研究[J]. 火工品, 2017(3): 30-33.
- [15] 宋浩宇, 李晨阳, 安崇伟, 等. 硼/氧化铜延期药线燃烧性能及延期性能研究[J]. 火炸药学报, 2022, 45(05): 722-729.