

文章编号: 1006-9941(2007)03-0214-03

## BNCP 超细粒子的制备和表征

郁卫飞<sup>1</sup>, 曾贵玉<sup>1</sup>, 商 遥<sup>2</sup>, 李金山<sup>1</sup>, 聂福德<sup>1</sup>, 张启荣<sup>1</sup>, 程碧波<sup>1</sup>, 尹 强<sup>1</sup>

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900;

2. 防化指挥工程学院军事化学教研室, 北京 102205)

**摘要:** 采用机械研磨和低温干燥的方法获得了高氯酸·[四氨·双(5-硝基四唑)]合钴(III)(BNCP)的超细粒子。细化后, BNCP 粒子外形趋于圆滑, 粒度分布在亚微米至 2 μm 之间; 比表面积由细化前的 0.087 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> 增大至 10.8 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, 撞击感度和摩擦感度均有所降低。

**关键词:** 物理化学; 配位化合物; 高氯酸·[四氨·双(5-硝基四唑)]合钴(III)(BNCP); 超细粒子; 感度

**中图分类号:** O614; TJ55

**文献标识码:** A

### 1 引 言

高氯酸·[四氨·双(5-硝基四唑)]合钴(III)(BNCP)是一种新型安全起爆药, 20 世纪 90 年代初由美国 SNL 实验室首先合成<sup>[1]</sup>。BNCP 热分解温度较高, 输出能量比高氯酸·五氨·(5-氰基四唑)合钴(III)(CP)大, 撞击感度与 RDX 相当, 已应用于 DDT 雷管、SCB 雷管、激光起爆器及点火元件中<sup>[2]</sup>, 并有可能达到钝感弹药(IM)的要求<sup>[3]</sup>。国内也研究了 BNCP 的百克级合成方法<sup>[4]</sup>。

为适应各种型号雷管对药剂性能指标的要求, 需要对合成样品细化制备出各种粒度的 BNCP 粒子, 但制备和表征的各种粒度 BNCP 粒子的文献报道较少。本实验采用机械研磨方法制得了 BNCP 超细粒子, 并对其进行了表征。

### 2 实 验

#### 2.1 主要样品和仪器

样品: BNCP 原样, 由 213 所合成, 合成方法见文献[5,6]。

仪器: QM-SB 型行星磨, LEO S440 型扫描电镜, D/max-IIIB 型 X 射线衍射仪, NOVA 2000 型比表面积测试仪, NTEZSCH STA449C 型微分扫描式量热仪。

#### 2.2 研 磨

将 BNCP 原样于非溶剂中配制成悬浮液, 用行星磨进行研磨, 研磨后的料液经低温干燥得到 BNCP 超细粒子。

### 3 实验结果与讨论

#### 3.1 超细 BNCP 粒子的制备

考查比较了无水乙醇、二甲基甲酰胺(DMF)、丙酮、水、环己酮等多种溶剂, 结果表明: 无水乙醇对 BNCP 的溶解度非常小, 因而选用无水乙醇作研磨过程的非溶剂。

研磨得到超细粒子料液的同时也大量地产生热量, 这些热量较易导致超细粒子的团聚, 为此我们采取降温手段使料液在研磨过程中始终保持较低的温度, 并将研磨后的料液在 -40 °C 左右真空干燥驱除无水乙醇, 以获取超细 BNCP 粒子粉体。

BNCP 超细粒子粉体的静电感度较高, 初步测试表明其  $V_{50}$  仅为 3720 V 左右, 远低于人体自身产生的静电, 因而需在防静电环境下进行。

#### 3.2 电镜测试

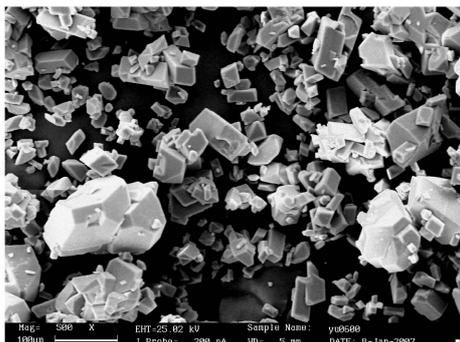
BNCP 细化前后的形貌如图 1 所示, 原样的粒度分布在 10 μm 到 100 μm 之间, 粒子表面棱角分明; 细化后粒度分布在亚微米至 2 μm 之间, 粒径小于 1 μm 的粒子较多, 粒子棱角显著减少, 外形圆滑程度有所增加。

#### 3.3 XRD 测试

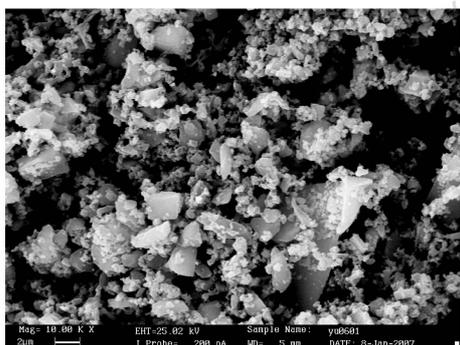
BNCP 细化前后的 XRD 谱如图 2 所示, 可以看出, 细化后(2b)衍射峰强度多数有所降低, 这与细化导致粒径减小相符; 细化前(2a)的三个最强峰在细化后的峰位置不变而强度都有所下降, 表明研磨过程未导致晶型变化; 细化后出现了较强的  $d = 3.7387$  峰, 这可能与研磨对各个晶面的作用并不完全相同, XRD 测试过程存在取向等有关; 细化后未出现衍射峰强度大幅下降、峰形宽化等纳米粒子的典型现象, 可以据此判定本实验所得粒子尚未达到纳米粒度, 这与扫描电镜结果相符。

收稿日期: 2007-03-05; 修回日期: 2007-03-28

作者简介: 郁卫飞(1970-), 男, 副研, 从事含能材料化学研究。  
e-mail: yuwf\_1988@sohu.com



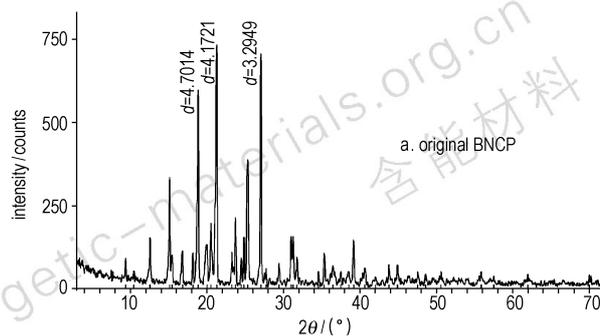
(a) BNCP original particles



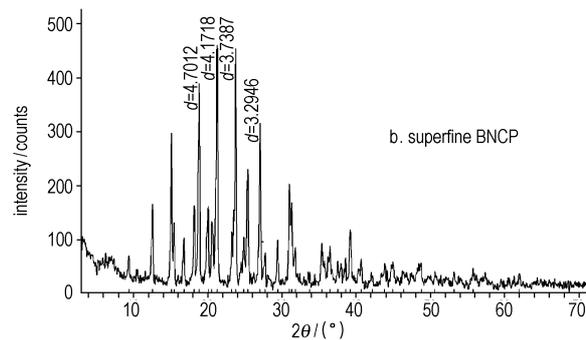
(b) BNCP superfine particles

图1 BNCP粒子的电镜图

Fig.1 SEM photographs of BNCP particles



(a)



(b)

图2 BNCP粒子的XRD谱

Fig.2 XRD spectra of BNCP particles

### 3.4 比表面积测试

粒度及粒度分布,粒子形貌,比表面积等均对炸药起爆性能具有重要影响。其中比表面积在某种意义上来说更能对应于材料的起爆性能,美国的军用标准中甚至只规定超细HNS的比表面积而不规定其粒度及粒度分布<sup>[7]</sup>。

本实验使用BET法的测试结果表明,BNCP细化前后的比表面积分别为 $0.087 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $10.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,表明机械研磨法可大幅提高BNCP的比表面积。

### 3.5 DSC 测试

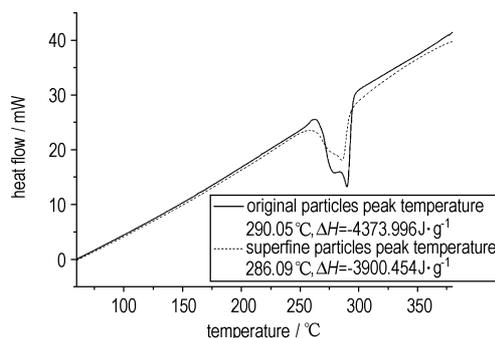
BNCP细化前后的DSC曲线如图3所示。BNCP细化前后均呈双峰分布,这与文献[5]一致,细化后的分解峰略微宽化,起始分解温度提前,分解峰温也由 $290.05 \text{ }^\circ\text{C}$ 提前至 $286.09 \text{ }^\circ\text{C}$ ,提前了约 $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 。文献[8]报道了不同升温速率下的普通粒度BNCP样品的热分解,其中升温速率 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 下的分解峰温为 $290.77 \text{ }^\circ\text{C}$ ,与本实验中的 $290.05 \text{ }^\circ\text{C}$ 相符。

### 3.6 机械感度

参照GJB772A-97标准601.3(12型工具)撞击感度的测试方法,药量 $(35 \pm 1) \text{ mg}$ ,落锤质量 $2 \text{ kg}$ ,测得BNCP细化前后的特性落高 $H_{50}$ 分别为 $24.2 \text{ cm}$ 和 $67.5 \text{ cm}$ 。

参照WJ1870289标准和WJ1871280标准测BNCP的摩擦感度,药量 $(20 \pm 1) \text{ mg}$ ,摆锤质量 $1.5 \text{ kg}$ ,摆角 $70^\circ$ ,表压 $1.23 \text{ MPa}$ 。测得BNCP细化前后的爆炸概率分别为 $90\%$ 和 $70\%$ 。

由此可见,细化对于BNCP的感度具有较明显的影响,细化后撞击感度和摩擦感度均有所降低。

图3 BNCP粒子的DSC谱( $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ )Fig.3 DSC curves of BNCP particles( $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ )

## 4 结论

以无水乙醇为非溶剂,采用降温机械研磨和低温干燥的方法制得了粒度分布在亚微米至 $2 \text{ } \mu\text{m}$ 之间的超细BNCP粒子。

BNCP 细化后,比表面积由  $0.087 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  增大至  $10.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , DSC 分解峰温由  $290.05 \text{ }^\circ\text{C}$  提前至  $286.09 \text{ }^\circ\text{C}$ , 撞击感度和摩擦感度均有所降低。

致谢: 本文样品测试数据由化工材料研究所和西南科技大学的吕子剑、周建华、夏云霞、王蓉、周玉林、王维清等提供, 在此表示感谢。

#### 参考文献:

- [1] Fyfe D W, Fronabarger J W, Bickes R W. BNCP prototype detonator studies using a semi-conductor bridge initiator[R]. SAND94-0336C.
- [2] Fronabarger J W, Sanbern W B, Massis T. Recent activities in the development of the explosive BNCP[A]. Twenty Second International Pyrotechnics Seminar[C], Fort Collins Colorado, 15 - 19 July, 1996.
- [3] Thomas J Blachowski, Burchett J, Ostrowski P P. US Navy characterization of two new energetic materials, CP & BNCP[A]. 38th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit[C], 7 - 10 July, 2002, Indianapolis, Indiana.
- [4] 盛涤伦. 新型安全钝感起爆药高氯酸·[四氨·双(5-硝基四唑)]合钴(III)(BNCP)[J]. 火工品, 2002, (2): 56.
- [5] SHENG Di-lun. New safe insensitive initiating explosive BNCP[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2002, (2): 56.
- [6] 盛涤伦, 马凤娥, 孙飞龙, 等. BNCP 起爆药的合成及其主要性能[J]. 含能材料, 2000, 8(3): 100 - 103.
- [7] SHENG Di-lun, MA Feng-e, SUN Fei-long, et al. Study on synthesis and main properties of BNCP[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2000, 8(3): 100 - 103.
- [8] Talawar M B, Agrawal A P, Asthana S N. Energetic coordination compounds: Synthesis, characterization and thermolysis studies on bis-(5-nitro-2H-tetrazolato-N2) tetraammine cobalt (III) perchlorate (BNCP) and its new transition metal (Ni/Cu/Zn) perchlorate analogues[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, A120: 25 - 35.
- [9] Military specification explosive HNS-IV[S]. MIL-E-82903 (OS), 1994, Dec. 30.
- [10] 张蕊, 冯长根, 姚朴, 等. 钝感起爆药 BNCP 的热安全性[J]. 火炸药学报, 2003, 26(2): 66 - 69.
- [11] ZHANG Rui, FENG Chang-gen, YAO Pu, et al. The thermal safety of a new kind of initiating explosives BNCP[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2003, 26(2): 66 - 69.

## Preparation and Characterization of BNCP Superfine Particles

YU Wei-fei<sup>1</sup>, ZENG Gui-yu<sup>1</sup>, SHANG Yao<sup>2</sup>, LI Jin-shan<sup>1</sup>, NIE Fu-de<sup>1</sup>, ZHANG Qi-rong<sup>1</sup>, CHENG Bi-bo<sup>1</sup>, YIN Qiang<sup>1</sup>

(1. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China;

2. Engineering Command Institute of Chemical Defence, Beijing 102205, China)

**Abstract:** Tetraammine-cis-bis(5-nitro-2H-tetrazolato-N2) cobalt (III) perchlorate (BNCP) superfine particles were obtained with fluid milling and cryogenic drying methods. The results show that their morphology become round and smooth, their particle sizes distribute from submicron to  $2 \mu\text{m}$ , their surface areas increase from  $0.087 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  to  $10.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , and their impact sensitivity and friction sensitivity decrease.

**Key words:** physical chemistry; coordination compound; tetraammine-cis-bis(5-nitro-2H-tetrazolato-N2) cobalt (III) perchlorate (BNCP); superfine particle; sensitivity



### 第十届捷克含能材料新趋势国际研讨会召开

由捷克 Pardubice 大学化工学院含能材料研究所主办的第十届含能材料新趋势国际研讨会于 2007 年 4 月 25 日 ~ 27 日在捷克 Pardubice 召开。来自捷克、美国、英国、德国、俄罗斯、瑞典、日本、巴基斯坦、波兰及中国等 20 多个国家的 200 余名专家学者参加了会议, 论文集收录论文 108 篇。

会上, 多位国际知名炸药专家作了特约报告, 如英国 Cumming 教授介绍了 EDA (欧洲国防机构) 与欧洲能源部门合作的情况, 德国 Held 教授作了"对聚能装药射流的诊断"的报告, 美国 Shackelford 教授作了"热化学分解在含能材料起爆感度和爆轰性能中的作用"的报告, 中国工程物理研究院化工材料研究所曾贵玉在大会上宣讲了他的论文、郁卫飞的展板论文也受到多位学者的关注。

本次会议展现了近年来含能材料领域的研究进展和动态, 涉及理论模拟、爆轰过程机理、新含能材料、合成方法、表征技术、工业炸药等方面内容, 在三唑类、四唑类等富氮含能化合物方面呈现出活跃的势头, 大会达到了交流、学习和提高的目的。

(中国工程物理研究院化工材料研究所 曾贵玉 供稿)