

文章编号: 1006-9941(2008)05-0519-02

超细 BNCP 比表面积对其性能的影响

郁卫飞, 陈 娅, 聂福德, 只永发, 曾贵玉, 王 平, 张启荣

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 以无水乙醇为非溶剂, 采用机械研磨和低温干燥的方法制备了高氯酸·[四氨·双(5-硝基四唑)]合钴(Ⅲ)(BNCP)的超细粒子, 测试了其粒度、比表面积、感度、热性能。结果表明, 超细粒子粒度小于 2 μm; 比表面积分布为 3.88~13.9 m²·g⁻¹; 其撞击感度和摩擦感度均随比表面积的增大而逐渐降低; 细化样的静电感度比原样大, 但随比表面积增大而变化的趋势不明显; DSC 热分解起始温度和峰温随比表面积的增大而有所提前。

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); 超细粒子; 比表面积; 感度

中图分类号: TJ55; O64

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 Sandia 国家实验室首先合成^[1], 其热分解温度较高, 输出能量比高氯酸·[五氨·(5-硝基四唑)]合钴(Ⅲ)(CP)大, 撞击感度与 RDX 相当, 已应用于 DDT 雷管、SCB 雷管、激光起爆器等点火元件^[2], 并有望达到钝感弹药(IM)的要求^[3]。国内也已开展了 BNCP 的合成方法研究^[4], 为适应各种型号雷管对药剂性能指标的要求, 需制备使用各种粒度的 BNCP^[5]。本文讨论了研磨细化对 BNCP 性能的影响。

2 实验

2.1 主要样品和仪器

BNCP 原样: 购自 213 所, 合成方法见文献[4,6]。

仪器: 激光粒度仪(LS230型), 比表面积测试仪(NOVA 2000型), 流体磨(DSX32型), DSC(NTEZSCH STA449C型, 50~400℃, 升温速率 10℃·min⁻¹)。

2.2 研 磨

将 BNCP 原样于无水乙醇中配制成悬浮液, 加入助剂, 导入流体磨进行研磨, 研磨后的料液经冷冻干燥得到 BNCP 超细粒子粉体。

3 实验结果与讨论

3.1 BNCP 超细粒子的粒度和比表面积

在适当的研磨条件下, 超细 BNCP 粒子的粒度主要受到研磨时间的影响。从表 1 可知, 原样的平均粒

径 57.38 μm, 研磨 60 min 所得细化样的平均粒径 1.811 μm, 已经为超细粒子, 随着研磨时间的增加, 所得超细粒子的平均粒径继续降低, 研磨时间 150 min 时取样, 测得其平均粒径 1.269 μm。

表 1 研磨时间对 BNCP 粒度和比表面积的影响

Table 1 Effect of grinding time on particles size distribution and surface area of BNCP superfine particles

sample	grinding time /min	mean particles size /μm	d ₁₀ /μm	d ₅₀ /μm	d ₉₀ /μm	surface area /m ² ·g ⁻¹
origin	0	57.38	14.12	52.41	109.6	0.087
1C	60	1.811	0.200	1.440	4.311	4.42
1D	100	1.533	0.225	1.420	3.129	11.70
1E	150	1.269	0.194	1.393	2.384	13.90

从表 1 可知, 原样的比表面积仅为 0.087 m²·g⁻¹, 比表面积随研磨时间的增加而不断增大, 研磨 150 min 时, 所得样品的比表面积达到 13.9 m²·g⁻¹。

粒度分布、比表面积等对超细炸药的感度和性能均具有重要影响。超细 BNCP 粒子平均粒度随着研磨时间的增加而降低, 但超细粒子的粒度实测值易受粒子团聚等现象干扰, 难以确切地对应于超细炸药的性能。相比而言, 超细粒子的比表面积更能反映超细炸药粒子的细化效果, 美国军用标准^[7]中甚至仅将比表面积作为超细炸药 HNS-IV 的验收标准, 而不对其粒度及粒度分布作出规定。下文探讨超细 BNCP 比表面积与其性能的关系。

3.2 BNCP 超细粒子的机械感度和静电感度

参照 GJB772A-97 标准, 测试了超细 BNCP 样品的机械感度和静电感度, 结果见表 2。

表 2 五个超细 BNCP 样品中, 2A~2D 等前四个样

收稿日期: 2008-02-14; 修回日期: 2008-06-11

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

品的细化和干燥过程完全相同,而 3E 在干燥过程中则增加了一次破聚集处理。测试结果显示,前四个样品的撞击感度和摩擦感度均随着样品的研磨细化和比表面积增大而逐渐降低。而 3E 的撞击感度大于 2D,摩擦感度则远小于 2D。这表明干燥过程中的破聚集处理工艺对所得超细样品的机械感度有一定影响。

表 2 BNCP 超细粒子的比表面积对其机械感度和静电感度的影响

Table 2 Surface areas via sensitivity of BNCP superfine particles

sample	surface area / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	impact sensitivity /%	friction sensitivity /%	electrostatic sensitivity V_{50} /kV
origin	0.087	100	100	5.14 ± 0.70
2A	3.88	90	90	3.29 ± 0.63
2B	4.57	52	90	3.50 ± 0.63
2C	5.40	48	80	3.17 ± 0.38
2D	6.42	10	80	3.43 ± 0.80
3E	10.8	16	0	3.72 ± 0.36

从表 2 可知,五个细化样静电感度 V_{50} 值均明显低于原样,这与文献[8]观点一致,表明炸药细化后的静电感度高于普通粒子,而各个超细粒子样的 V_{50} 值之间相差较小, V_{50} 随比表面积增大而减小的趋势尚不显著。此外, BNCP 原样和超细粒子的 V_{50} 均远远低于人体静电值(可达 20 kV),因而操作中必须注意避免人体静电的危害。

3.3 比表面积对超细 BNCP 热性能的影响

测试了 BNCP 原样、超细样 2A、2B 的 DSC 曲线,如图 1 所示。

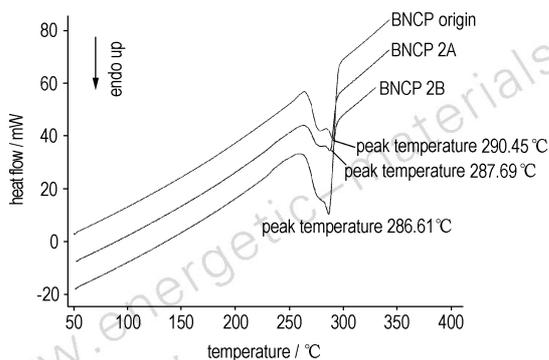


图 1 BNCP 原样和超细样的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of BNCP origin and superfine particles

从图 1 可知,原样 DSC 曲线呈双峰分布,峰值温度 290.45 °C,峰形和峰值温度均与文献[5]相符;两个细化样峰形与原样一致,仍呈双峰分布,而峰温分别为 287.69 °C 和 286.61 °C,比原样提前约 3~4 °C。相

应地,细化样的热分解起始温度也提前约 1~3 °C。与表 2 关联可知, BNCP 粒子的热分解起始温度和峰温随粒子比表面积增大而相应地有所提前。

3.4 细化样的起爆电流

取超细 BNCP 样品,用 30% 酒精虫胶漆调合后涂覆在点火头上,晾干。进行电桥丝起爆实验,步长 20 mA,测试爆炸概率 50% 时的起爆电流 (I_{50})。结果显示,不同比表面积超细 BNCP 的 I_{50} 在 160~190 mA 之间,由于测试数据较少,尚难确认起爆电流 I_{50} 随着比表面积的增加而降低的趋势。

4 结 论

随研磨时间的增加, BNCP 细化样的平均粒度逐渐降低,比表面积逐渐增大,研磨 150 min 所得 BNCP 细化样的平均粒径 1.269 μm ,比表面积达到 13.9 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

随比表面积增大, BNCP 超细粒子撞击感度和摩擦感度逐渐降低,破聚处理可提高撞击感度和降低摩擦感度;超细样的静电感度高于原样,但各个超细样静电感度测试值相差较小。

随研磨时间的延长和比表面积增大,所得 BNCP 超细粒子的热分解起始温度和峰温均有所提前,但 DSC 曲线峰形仍与原样一致,呈双峰。

实验测得超细 BNCP 样的起爆电流 I_{50} 在 160~190 mA 之间。

致谢: 本文样品相关数据的测试工作由化工材料研究所的吕子剑、周建华、辛芳、王蓉、尹强等提供,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[C]//Twenty Second International Pyrotechnics Seminar, 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[C]//38th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, 7 - 10 July 2002, Indianapolis, Indiana.
- [4] 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.
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.
- [5] 郁卫飞, 曾贵玉, 商遥, 等. BNCP 超细粒子的制备和表征[J]. 含能材料, 2007, 15(3): 214 - 216.

(下转 524 页)

- Materials (Vol. VI). Beijing: Science Press, 2005: 465 - 474.
- [3] Vogelsanger B, Ryf K. EI technology: The key for high performance propulsion design [C] // 34th Annual Gun and Ammunition Symposium and Exhibition, Monterey CA, 1999.
- [4] Louden J D, Duncan I A, Kelly J, et al. The application of infrared microimaging for the determination of the distribution, penetration depth, and diffusion profile of methyl centralite and dibutyl phthalate deterrents in nitrocellulose monoperforated propellant [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1993, 49: 275 - 289.
- [5] 吴瑾光. 近代傅里叶变换红外光谱技术及应用 [M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1994: 670 - 671.
- [6] 程晓农, 戴起勋, 邵红红. 材料固态相变与扩散 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 27 - 29.
- [7] Vogelsanger B, Ossola B, Bronnimann E. The diffusion of deterrents into propellants observed by FTIR microspectroscopy: Quantification of the diffusion process [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1996, 21: 330 - 336.

Determination of Diffusion Coefficient of Deterrent in EI Propellant by FTIR Microspectroscopy

PAN Qing, WANG Qiong-lin, YU Hui-fang, LUAN Jie-yu

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: The diffusion of deterrent in manufacturing process determines the interior ballistic performance of newly manufactured extruded impregnated propellants. The diffusion of polymeric deterrent was investigated by FTIR microspectroscopy. The results show that the concentration profile of deterrent of newly manufactured propellant is in accord with the Second Fickian diffusion model. The diffusion coefficient of deterrent in manufacturing process can be calculated by the concentration profile equation, which is $1.639 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. A comparative experiment was carried out between internal standard method and external standard method. The results show that in the internal standard method the mathematical treatment of uniform distribution of NG in deterred layer has no effect on the order of magnitude of the diffusion coefficient, so the systematical deviations of the reconcentration profile obtained from the imperfection of calibration model can be neglected.

Key words: analytical chemistry; extruded impregnated propellant; deterrent; diffusion coefficient; FTIR microspectroscopy

(上接 520 页)

- YU Wei-fei, ZENG Gui-yu, SHANG Yao, et al. Preparation and characterization of BNCP superfine particles [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(3): 214 - 216.
- [6] Talawar M B, Agrawal A P, Asthana S N. Energetic coordination compounds: Synthesis, characterization and thermolysis studies on bis-(5-nitro-2H-tetrazolato- N^2) tetraammine cobalt (III) perchlorate (BNCP) and its new transition metal (Ni/Cu/Zn) perchlorate analogues [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, A120: 25 - 35.
- [7] Military specification explosive HNS-IV [S]. MIL-E-82903 (OS), 1994, Dec. 30.
- [8] 董海山, 周芬芬. 高能炸药级相关物性能 [M]. 北京: 科学出版社, 1989.

Effect of Surface Area on Sensitivity and Properties of BNCP Superfine Particles

YU Wei-fei, CHEN Ya, NIE Fu-de, ZHI Yong-fa, ZENG Gui-yu, WANG Ping, ZHANG Qi-rong

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: Tetraammine-cis-bis (5-nitro-2H-tetrazolato- N^2) cobalt (III) perchlorate (BNCP) superfine particles were obtained by fluid milling and cryogenic drying methods with absolute ethanol as non-solvent. Their particle sizes were mostly under 2 microns and their surface area were from $3.88 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ to $13.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. The results show that their impact sensitivity and friction sensitivity decrease with increase of surface area. Electrostatic sensitivity of superfine particles is higher than that of origin particles while they change indistinctively with increase of surface area. DSC exothermic onset temperature and exothermic peak temperature become lower with the increase of surface area.

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