

文章编号: 1001-1455(2006)04-0377-04

# 含能材料爆燃快速合成氮化硼的初步研究\*

祝明水<sup>1</sup>, 胡美娥<sup>2</sup>, 龙新平<sup>1</sup>, 蒋小华<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. 中国工程物理研究院流体物理研究所, 四川 绵阳 621900)

**摘要:** 在对装有 B/KNO<sub>3</sub>/RDX 的密闭容器中的燃烧产物进行电镜扫描、能谱分析、物理观察以及化学滴定分析的基础上, 发现 B/KNO<sub>3</sub>/RDX 燃烧产物中含有较多的固态氮化硼, 从而提出了一种含能材料爆燃快速合成氮化硼的方法。通过对爆燃获得氮化硼的反应原理等方面的分析, 提出了 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 配方可能是通过爆燃获得高纯度、高产量氮化硼的理想配方。

**关键词:** 爆炸力学; 氮化硼合成; 爆燃; B/KNO<sub>3</sub>/RDX; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>

**中图分类号:** O381; TQ128 **国标学科代码:** 130·35 **文献标志码:** A

## 1 引言

氮化硼具有耐高温、耐腐蚀、导热性好、热膨胀系数低、抗热振、化学性质稳定、润滑性良好等特点, 并具有优良的电学性能, 在电子、冶金、化工、宇航等尖端科技中应用广泛<sup>[1]</sup>。通常, 合成氮化硼的生产方法主要有硼砂-氯化铵法、硼砂-尿素法、焦硼酸-尿素法、卤化硼氮化法等<sup>[2]</sup>。这些方法一般需要高温条件、复杂的设备或较长的反应时间。而利用密闭容器内含能材料爆燃合成氮化硼, 相对来说具有所需设备简单、投资少、见效快等优点, 并且通过调整配方组成、装填密度等, 还可以直接得到工业上需求最为广泛的立方氮化硼<sup>[3]</sup>。虽然目前还没有关于这方面的文献报道, 但作者认为同爆炸合成金刚石<sup>[4]</sup>一样, 爆燃合成氮化硼也将会有广阔的应用前景。

## 2 合成方法

将 B/KNO<sub>3</sub>/RDX 装药放入密闭容器中, 采用电点火方式首先将 B/KNO<sub>3</sub> 点火药点燃, B/KNO<sub>3</sub> 燃烧放出热量点燃 RDX, 同时 B/KNO<sub>3</sub> 燃烧产物与 RDX 爆燃产物反应, 最终得到固态氮化硼等产物。合成方法如图 1 所示。

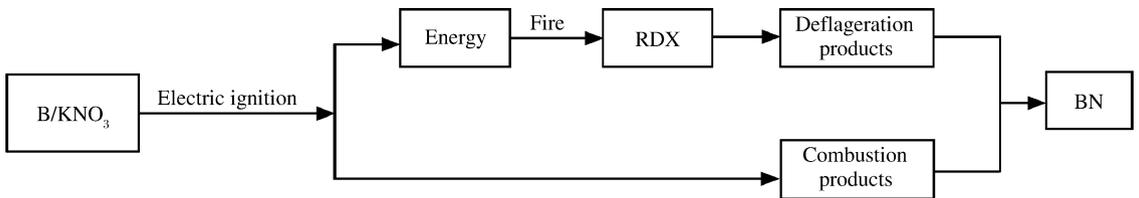


图 1 合成方法示意图

Fig. 1 Schematic of synthesis method

## 3 产物分析

为了鉴定 B/KNO<sub>3</sub>/RDX 燃烧产物中是否主要为 BN, 对 B/KNO<sub>3</sub>/RDX 燃烧残渣样本进行了物理观察、化学滴定、扫描电镜观察以及能谱分析。

\* 收稿日期: 2005-04-01; 修回日期: 2005-08-25

作者简介: 祝明水(1977—), 男, 硕士。

### 3.1 物理观察

色泽、水溶性等性质是物质属性较为直接的反映,由这些性质可以快速地判定未知物是某种具有特殊颜色或者溶解性的物质的可能性。BN 通常呈现为白色且常温下难溶于水。观察结果表明燃烧残渣呈现为白色,如图 2 所示。水溶性实验结果也表明该白色残渣的溶解量很小,在水中主要以悬浮或者沉淀的方式存在。这两种性质与 BN 性质的一致,说明残渣有以 BN 存在的可能性,并且排除了残渣主要以  $B_2O_3$ 、 $K_2O$  等存在的可能性,因为他们虽然呈现为白色却易溶于水或与水发生反应,均不能同时满足上述两个特征。但单独这两个特征并不能确定残渣主要就是 BN,因为硼的其他化合物以及产物中可能的杂质如  $Al_2O_3$  等也有呈现为白色且常温下不溶于水的。

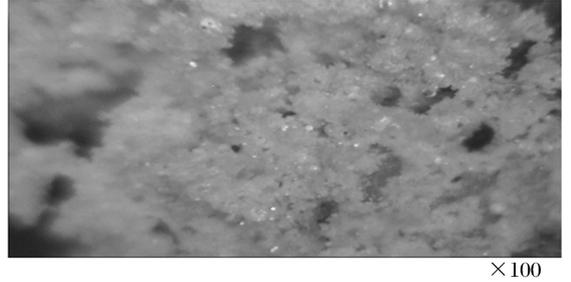


图 2 燃烧残渣显微放大图

Fig. 2 Microscopic photograph of combustion residuals

### 3.2 化学滴定

反应性也是物质性质的一个重要反映。BN 是 B 类化合物中不与强酸反应的为数不多的一类物质。因此通过硝酸滴定,可以进一步判定白色残渣是否以 BN 的形式存在。不同浓度的硝酸对残渣样本的滴定结果表明,各种浓度下残渣样本的量几乎不发生变化。因此,可以进一步将 B 类化合物中能与硝酸反应的物质如  $B_2O_3$  等排除在外,而确定残渣中的 B 主要以 BN 等形式存在。

### 3.3 扫描电镜观察

微观形貌能很好地反映具有特殊晶形的物质。BN 的晶形通常呈现为絮状,图 3 所示的 KYKY-2800 扫描电镜对残渣样本观察的结果与这种性质是一致的。这就增加了残渣中的 B 主要以 BN 的形式存在的可能。

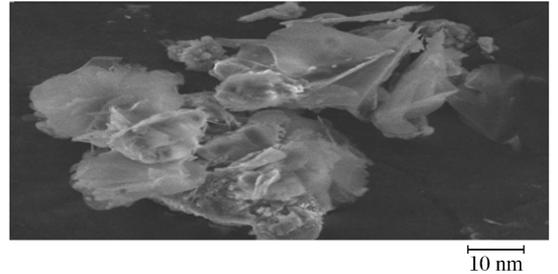


图 3 燃烧残渣扫描电镜照片

Fig. 3 SEM photograph of combustion residuals

### 3.4 能谱分析

以上初步的实验结果,还不能充分表明残渣主要以 BN 的形式存在。为了进一步确定残渣的成分,采用 X 射线光电子能谱分析仪对残渣样本进行了能谱分析。图 4(a)为残渣总谱,图 4(b)~图 4(f)为各能谱峰展开图谱。由图 4(a)~图 4(f)可知,残渣中主要存在 B、C、N、O、K 等 5 种元素。对照标准能谱图可知,BN 中 B 的键能约为 190 eV, N 的键能约为 398 eV。由图 4(c)、(d),很容易发现残渣中 B 的能谱峰值约为 192 eV, N 的能谱峰值约为 399 eV。结合 3.1~3.3 节,说明残渣中确实存在 BN。另外,通过能谱分析,还得到了残渣中各组分的相对原子数含量,如表 1 所示。由表 1 分析可知,燃烧残渣主要为 BN,氮原子的摩尔分数可达 18.76%,排除污染碳(C1s B 和 C1s C)等的影响,这个数值还会更高,为燃烧合成 BN 奠定了重要的基础。

表 1 残渣中各元素原子的摩尔分数

Table 1 Mole fraction of atomic amount of elements in the residuals

元素	摩尔分数/(%)	元素	摩尔分数/(%)	元素	摩尔分数/(%)
C1s A	11.07	B1s A	23.00	O1s B	14.78
C1s B	1.08	B1s B	3.34	N1s	18.76
C1s C	19.67	O1s A	4.38	K2p	3.92

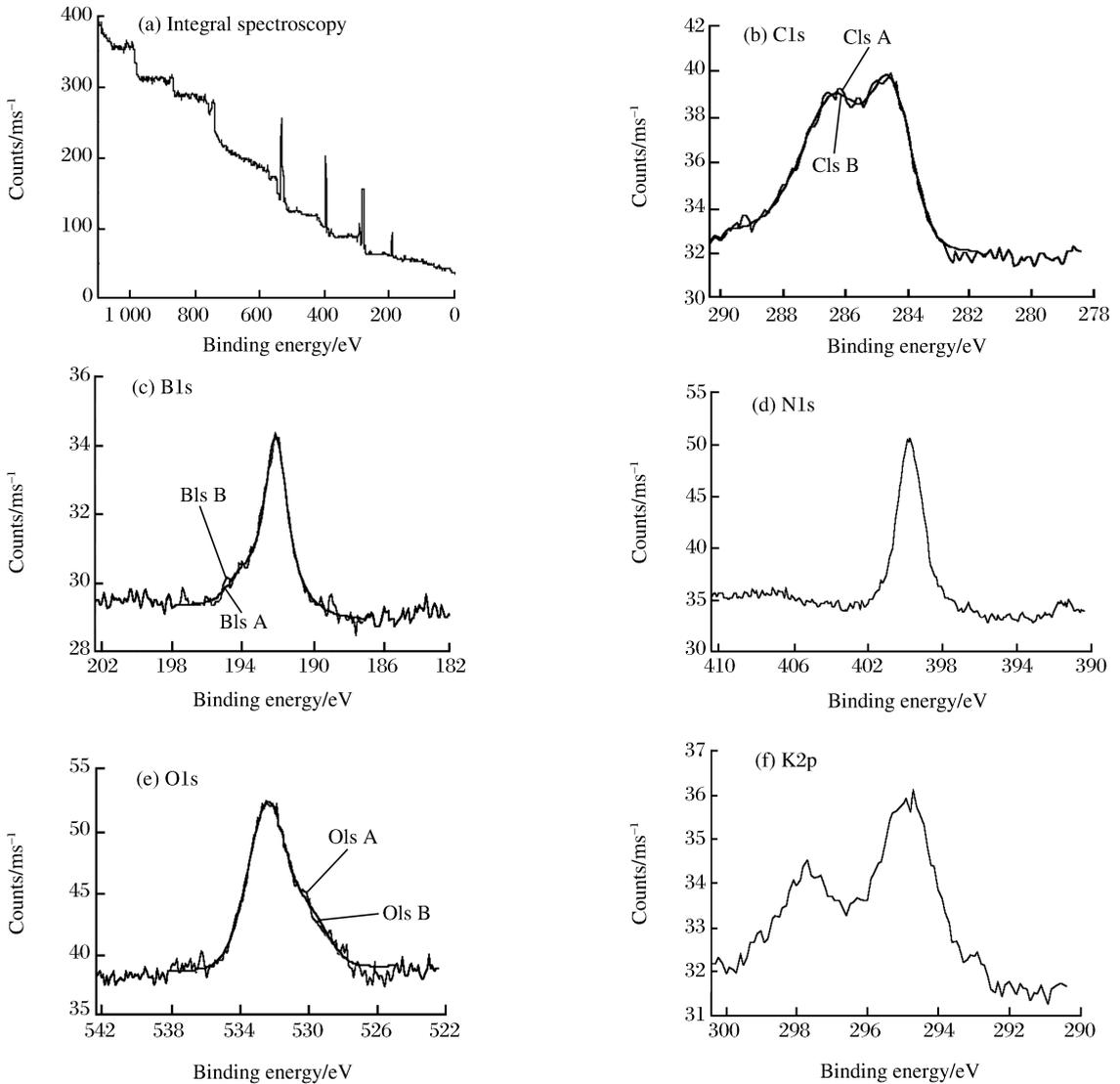


图4 残渣总谱及残渣中各元素的展开图谱

Fig. 4 The integral spectroscopy of residuals and the expanded spectroscopy of elements in the residuals

## 4 讨论

对 B/KNO<sub>3</sub>/RDX 燃烧固体残渣进行的物理观察、化学滴定、扫描电镜观察以及能谱分析,证实了 B/KNO<sub>3</sub>/RDX 燃烧固体残渣中确实存在着较多的氮化硼,从而提出了含能材料爆燃合成氮化硼的方法。但这种方法还相当粗糙,在配方选取、提高得率、降低成本以及合成工艺等方面还有待深入研究。根据反应式  $B_2O_3 + 2NH_3 \rightarrow 2BN + 3H_2O$ <sup>[5]</sup>,本文中初步分析认为,B/KNO<sub>3</sub>/RDX 爆燃得到 BN,可能是由于 B/KNO<sub>3</sub> 首先燃烧生成了 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,然后 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 RDX 的爆燃产物 NH<sub>3</sub> 在高温高压下发生反应的结果。因此,选用 RDX 可能并不是最合适的。NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 是所有的炸药中提供 NH<sub>3</sub> 和 O<sub>2</sub> 较多的,可同时起到 KNO<sub>3</sub> 和 RDX 的作用,即 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 在热作用下首先分解放出 NH<sub>3</sub> 和 O<sub>2</sub> 等,O<sub>2</sub> 可与 B 反应生成 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,而 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 NH<sub>3</sub> 在爆燃所形成的高温高压条件下反应可得到目标产物 BN。由于反应物不含 K、C 等元素,估计这种配方得到的 BN 纯度可能会有很大提高。另外,从原料来源方面考虑,单质 B 并不很丰富,但 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 却很容易从自然界存在的硼砂制得。因此,直接采用 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 含能配方通过密闭容器内爆燃的方法合成 BN 可能更加理想。这方面的工作将在后续的研究中逐步开展。

## 参考文献:

- [1] 王光祖,张相法,王玮.立方氮化硼的发展现状与展望[J].地质与勘探,1994,30(6):68-70.  
WANG Guang-zu, ZHANG Xiang-fa, WANG Wei. Development status quo and prospect of the application of cubic boron nitride[J]. Geology and Prospecting, 1994,30(6):68-70.
- [2] 王运峰,林静春.氮化硼的生产方法[J].河南科技,1994:19-20.
- [3] 乐永康.立方氮化硼薄膜的制备及其光学应用展望[J].光学仪器,2004,26(2):147-150.  
LE Yong-kang. Preparation of cubic boron nitride films and outlook of its optical application[J]. Optical Instruments, 2004,26(2):147-150.
- [4] 陈权,恽寿榕.爆轰合成超细金刚石机理的探讨[J].爆炸与冲击,1996,16(4):326-332.  
CHEN Quan, YUN Shou-rong. Exploration of the mechanism of synthesis ultradispersed diamond by detonation [J]. Explosion and Shock Waves, 1996,16(4):326-332.
- [5] 建平精细陶瓷有限公司.氮化硼陶瓷的制作与用途[EB/OL].<http://www.jptc-china.com/old/fcu01-10.html>, 2003-02-09.

## Quick synthesis of BN by the deflagration of energetic material

ZHU Ming-shui<sup>1\*</sup>, HU Mei-e<sup>2</sup>, LONG Xin-ping<sup>1</sup>, JIANG Xiao-hua<sup>1</sup>

(1. *Institute of Chemical materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, Sichuan, China;*

2. *Institute of Fluid Physics, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, Sichuan, China;*)

**Abstract:** By scan electric microscope, energy spectroscopy, physical observation and chemical dripping, it was found that the deflagration of B/KNO<sub>3</sub>/RDX produced relatively abundant BN. According to this, a new method of synthesis of BN by the deflagration of energetic materials was proposed. Analyses on the deflagration synthesis principle of BN show that B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> may be an ideal formula for attaining high pure BN.

**Key words:** mechanics of explosion; synthesis of BN; deflagration; B/KNO<sub>3</sub>/RDX; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>

\* Corresponding author: ZHU Ming-shui  
E-mail address: zhums12@163.com  
Telephone: 0816-2485375