

文章编号:1006-9941(2009)02-0210-04

表面活性剂对铵油炸药粒子微观结构及雷管起爆感度的影响

曾贵玉¹, 高大元¹, 吕春绪²

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900;

2. 南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要:为提高铵油炸药 (ANFO) 雷管起爆感度, 在 ANFO 配方中引入 6 种不同的表面活性剂。采用 SEM 技术和板痕原理试验法测试了表面活性剂改性 ANFO 的粒子微观结构及其雷管起爆感度。结果表明, 表面活性剂对 ANFO 粒子微观结构和雷管起爆感度有较大影响。SDBS 得到的改性粒子呈层状结构、表面较光滑、孔隙少, 8 号铜雷管作用下未起爆; 专用膨化剂、CTAB、KH560、Tween80 和 TX-10 改性的 ANFO 样品在粒子表面粗糙度、孔隙等方面具有不同的结构特征, 雷管作用下均发生了爆轰。

关键词:爆炸力学; 雷管起爆感度; 微观结构; ANFO; 表面活性剂

中图分类号: O389; TQ560; TJ55; O63

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.02.020

1 引言

铵油炸药 (ANFO) 是由硝酸铵和燃料油为主要成分的一类工业硝酸炸药。传统工业硝酸炸药雷管起爆感度很低, 实际应用时需加入 5% ~ 20% 的 TNT。但含 TNT 的铵梯炸药有毒, 污染环境、危害健康, 原材料成本较高, 且使用不安全, 因此研制不含 TNT、起爆性能优良、可替代铵梯炸药的新炸药成为粉状工业炸药发展的方向^[1-2]。研究发现, 借助表面活性剂、采用膨化技术在硝酸炸药中引入孔隙后, 可明显改进铵油炸药的雷管起爆感度, 消除原有铵油炸药配方中 TNT 的危害^[3-4], 因而实际中得到了广泛应用。

虽然对硝酸铵膨化技术、膨化硝酸铵晶体特性及膨化硝酸铵炸药的实际应用研究已较深入^[5-7], 但表面活性剂种类对 ANFO 粒子微观结构和雷管起爆感度的影响研究还较少。因此本文采用不同的有机表面活性剂对硝酸铵进行改性, 考察其对 ANFO 粒子微观结构和雷管起爆感度的影响。

2 实验

2.1 样品制备

将硝酸铵 (AN) 与表面活性剂按 100 : 1 (质量比) 比例称料, 投入反应釜, 加适量蒸馏水, 混合后加热, 使表面活性剂完全溶解, 组分混合均匀。在 130 °C、-0.085 MPa 真空下结晶, 待其冷却后粉碎, 过 40 目 (420 μm) 筛,

得改性硝酸铵 (CAN) 样品。将 CAN 样品与热的 0# 柴油按零氧平衡比例混合, 得改性铵油炸药 (CANFO)。

实验制备了 6 种改性 ANFO 样品, 所采用的表面活性剂及相应 CANFO 样品编号为: 专用膨化剂, CANFO-14; SDBS (十二烷基苯磺酸钠), CANFO-24; CTAB (十六烷基三甲基溴化铵), CANFO-34; KH560 (γ-缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷), CANFO-44; Tween80 (聚山梨醇酯 80), CANFO-54; TX-10 (壬基酚聚氧乙烯醚 (10)), CANFO-64。

2.2 粒子微观结构观察

采用 TM-1000 电镜直观观测 ANFO 样品的粒子大小及表面结构特征。

2.3 雷管起爆感度测试

借鉴板痕试验原理, 采用图 1 所示装置测试 ANFO 的雷管起爆感度。

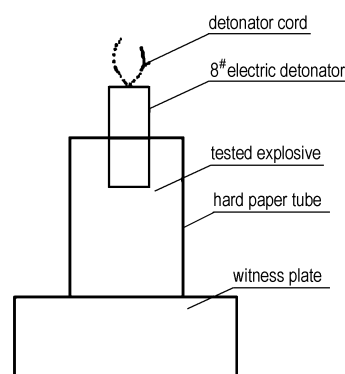


图 1 试验装置示意图

Fig. 1 Scheme of experimental set-up

收稿日期: 2008-07-17; 修回日期: 2008-09-22

作者简介: 曾贵玉 (1969 -), 男, 博士, 从事含能材料及微纳材料研究。

e-mail: guiyuzeng@sina.com

起爆元件采用 8# 瞬发爆炸铜壳电雷管。为保证试验

结果的可靠性和可比性,严格控制装药条件及外壳材料,装药量为 8.48 g,装药直径为 15 mm,装药高度为 60 mm。雷管起爆后,根据留在验证板上的印痕情况判断试样是否起爆:验证板上印痕清楚而明显,表明试样起爆且发生爆轰;验证板上有明显燃烧痕迹,表明试样起爆且发生爆燃;验证板上没有痕迹或只有雷管起爆后的射流孔,表明试样未起爆。每个试样平行测试两次,试验结果重复性好,取其结果;重复性不好,重新进行测试。

3 结果与讨论

3.1 表面活性剂对 ANFO 粒子微观结构的影响

6 种表面活性剂改性的 ANFO 样品在 500 倍下的微观结构照片见图 2。从图 2 可见,表面活性剂种类对 CANFO 粒子微观结构影响显著。CANFO-14、CANFO-54 和 CANFO-64 的粒子相对较小,其它三种改性粒子相对较大。CANFO-14 样品非晶态特征明显,大量小粒子堆积或粘附在一起形成粒径较大的类球状粒子,形如大脑组织状,粒子表面凹凸不平,存在大量凹坑、突起和裂缝;CANFO-24 样品层状重叠特征明显,粒子表面比较平整光滑;CANFO-34 ~ CANFO-64 样品的粒子晶体特征较明显,粒子表面有明显的突起和棱角,尤其是 CANFO-44 样品粒子表面晶体棱角极其分明,相对而言,CANFO-64 样品粒子表面粗糙,CANFO-54 粒子较圆滑。

2000 倍下的 SEM 照片见图 3。图 3 进一步反映出表面活性剂对 CANFO 粒子微观结构的影响,除 CANFO-24

样品外,其它改性铵油炸药样品粒子表面均存在一些毛孔。CANFO-14 粒子表面凹凸不平,但粒子四围较钝化;CANFO-24 粒子呈叠状结构,每层表面较平整、光滑;CANFO-34 粒子表面很不平整,表面上还分布着许多小粒子,表面裂纹也较丰富;CANFO-44 表面存在大量小粒子,这些棱角特征明显的小粒子较规则地排列或镶嵌在大粒子的表面,大粒子表面上还有许多孔洞;CANFO-54 样品存在较多裂缝,粒子棱角较明显;CANFO-64 样品凹凸不平的特征极其明显。

从图 2、图 3 可以看出,表面活性剂对 ANFO 粒子表面形貌影响明显,专用膨化剂得到的 CANFO-14 样品粒子细小、非晶态特征显著,SDBS 改性的 CANFO-24 样品粒子表面呈现出层状结构,层面较平整光滑;CTAB 改性的 CANFO-34 样品晶态特征较明显、粒子表面突起显著;KH560 改性的 CANFO-44 样品晶态特征明显、粒子四周棱角分明;Tween80 改性的 CANFO-54 样品晶态特征也较明显,粒子表面较光滑,粒子间存在裂缝;TX-10 改性的 CANFO-64 粒子表面极其粗糙。

表面活性剂种类对硝酸铵粒子微观结构的影响源于其临界胶束浓度和表面张力的不同^[5]。当添加有不同表面活性剂的硝酸铵溶液在真空下结晶时,结晶体系表面活性和起泡能力不同,导致硝酸铵的结晶习性不同,从而得到硝酸铵颗粒的形状和孔隙就不同。

3.2 表面活性剂对 ANFO 雷管起爆感度的影响

6 种表面活性剂改性铵油炸药经 8[#]雷管起爆后在验证板上留下的凹坑见图 4。

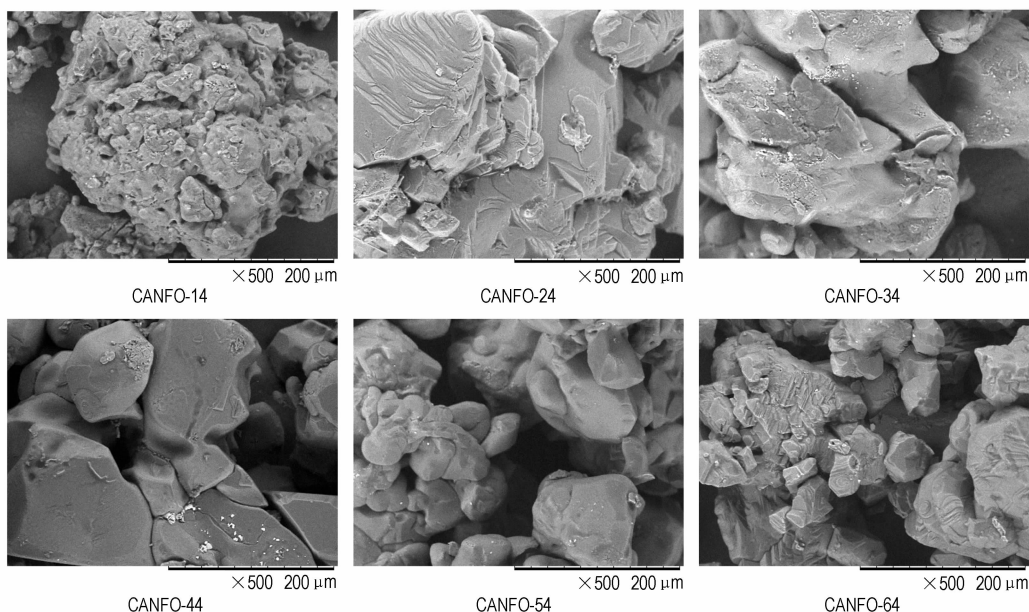


图 2 表面活性剂改性 ANFO 样品的 SEM 照片(500 倍)

Fig. 2 SEM photographs of ANFO (500 times) modified by six kinds of surfactants

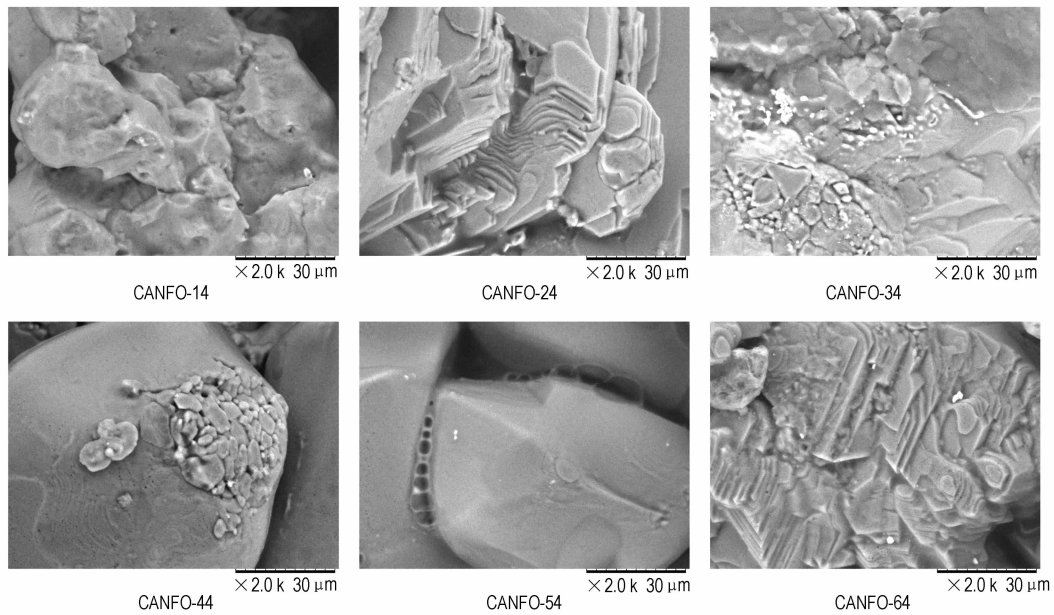


图3 表面活性剂改性 ANFO 样品的 SEM 照片(2000 倍)

Fig. 3 SEM photographs of ANFO (2000 times) modified by six kinds of surfactants

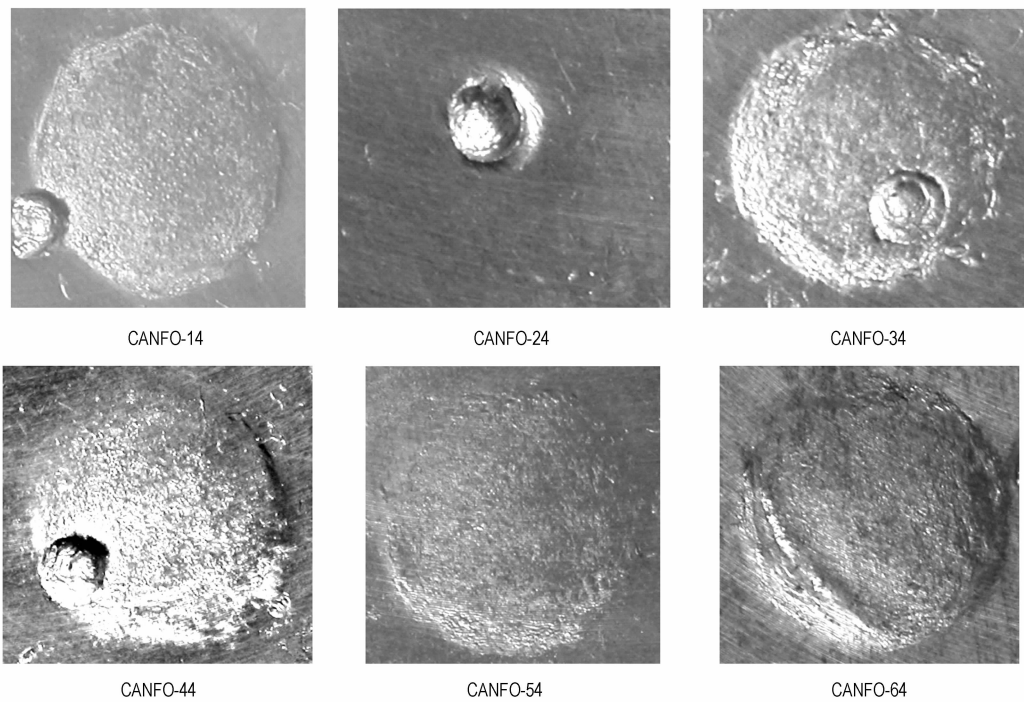


图4 表面活性剂对 ANFO 雷管起爆感度的影响

Fig. 4 Effect of surfactants on detonator initiation sensitivity of ANFO

从图4可见,与改性 ANFO 的表面微观结构相对应,不同表面活性剂改性的 ANFO 的雷管起爆感度不同: SDBS改性的 CANFO-24 样品在雷管起爆后,验证板上只留下雷管射流的凹坑,没有燃烧痕迹,表明表面光滑、孔隙少的 SDBS 改性 ANFO 样品起爆感度很低,雷管作用下

未起爆;而其它几种孔隙较多、粒子较粗糙的改性铵油炸药的起爆感度都得到了提高,雷管作用下均起爆,验证板上留下了明显的爆轰痕迹。

炸药起爆热点理论分析认为:表面活性剂影响了炸药粒子的微观结构,进而影响了起爆热点数量,并最

终影响 ANFO 的雷管起爆感度。CANFO-24 样品孔隙少,粒子表面呈叠状结构,每一层的表面较平整光滑,在雷管冲击波作用下不易形成热点,不易起爆;其它表面活性剂改性的 ANFO 粒子表面存在毛孔且粒子表面突起、棱角较多,在雷管冲击波作用下可形成数量较多的热点,较易起爆。

4 结 论

(1) 表面活性剂对 ANFO 粒子微观结构和雷管起爆感度影响显著。

(2) 专用膨化剂改性的 CANFO-14 样品粒子非晶态特征明显、粒子表面凹凸不平;SDBS 改性的 CANFO-24 样品粒子层状重叠特征明显,粒子表面较光滑、孔隙少;其它四种表面活性剂改性的 ANFO 样品粒子晶体特征明显,粒子表面有明显的突起和棱角、孔隙较多,尤其是 CTAB 改性的 CANFO-34 和 KH560 改性的 CANFO-44 样品的粒子表面晶体棱角极其分明, TX-10 改性的 EANFO-64 样品粒子表面极其粗糙,而 Tween80 改性的 EANFO-54 粒子表面较圆滑、棱角相对较少。

(3) 有机表面活性剂改性 ANFO 粒子的微观结构决定了其雷管起爆感度: CANFO-24 样品粒子表面孔隙少、层状面较光滑,炸药在雷管作用下未起爆;其它几种粒子表面较粗糙、孔隙较多的改性 ANFO 样品在雷管作用下都得以起爆。

致谢: 中国工程物理研究院化工材料研究所黄辉研究员给予了指导,本所爆轰测试岗位韩勇、鲁斌等人承担了雷管起爆感度实验,在此表示衷心感谢!

参考文献:

[1] 惠君明,苏洪文,解立峰,等. 粉状工业炸药的敏化方法[J]. 火炸

药学报,1997(1): 10-12.

HUI Jun-ming, SHU Hong-wen, XIE Li-feng, et al. Sensitive methods of powder explosive [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 1997(1): 10-12.

[2] 刘祖亮. 硝酸铵自敏化的基本原理和技术途径[J]. 爆破器材, 2003, 32(6): 4-7.

LIU Zu-liang. Basic principle and technical approaches of self-sensitization of ammonium nitrate [J]. *Explosive Materials*, 2003, 32(6): 4-7.

[3] 吕春绪. 膨化硝酸铵炸药[M]. 北京: 兵器工业出版社, 2001.

Lü Chun-xu. Expanded Ammonium Nitrate Explosive [M]. Beijing: Ordnance Industry Press, 2001.

[4] 吕春绪, 刘祖亮, 惠君明. 膨化硝酸铵自敏化理论形成与发展 [J]. 火炸药学报, 2000, 23(4): 1-4.

Lü Chun-xu, LIU Zu-liang, HUI Jun-ming. The advancement and development of self-sensitization theory for expanded ammonium nitrate [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2000, 23(4): 1-4.

[5] 陈天云. 硝酸铵的自敏化及应用研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2000.

CHEN Tian-yun. The self-sensitization and applications of ammonium nitrate [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2000.

[6] 叶志文, 吕春绪, 刘祖亮, 等. 改性硝酸铵自敏化结构特征[J]. 应用化学, 2002, 19(2): 130-134.

YE Zhi-wen, Lü Chun-xu, LIU Zu-liang, et al. Self-sensitizable characteristics of modified ammonium nitrate [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2002, 19(2): 130-134.

[7] 吕春绪. 膨化硝酸铵晶体特性研究[J]. 兵工学报, 2002, 23(3): 316-319.

Lü Chun-xu. A study on crystalline characteristics of expanded ammonium nitrate [J]. *Acta Armamentarii*, 2002, 23(3): 316-319.

[8] Atsumi Miyake, Keiya Takahara, Terushige Ogawa, et al. Influence of physical properties of ammonium nitrate on the detonation behaviour of ANFO [J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2001, 14: 533-538.

Effect of Surfactants on Particles Microstructure and Detonator Initiation Sensitivity of ANFO

ZENG Gui-yu¹, GAO Da-yuan¹, Lü Chun-xu²

(1. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China;

2. College of Chemistry Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: The ANFO (ammonium nitrate and fuel oil) were modified by six kinds of surfactants including SDBS (sodium dodecyl benzene sulfonate), special expanded reagent, CTAB (hexadecyl trimethyl ammonium bromide), KH560 (γ -glycidioxypropyl trimethoxysilane), Tween80 (polyoxyethylene (80) sorbitan monooleate) and TX-10 (polyoxyethylene octylphenol ether). The SEM technique and the plate trace principle test method were used to study their particles microstructure and detonator initiation sensitivity. Results show that the effects of the surfactants are evident on both particles microstructure and detonator initiation sensitivity of ANFO. The modified ANFO with SDBS can not be initiated under detonator shock wave action, since its particle shows a sandwich shape with smooth particle surface and fewer pores. While other modified ANFO can be initiated due to their coarse particles surface and porosity.

Key words: explosion mechanics; detonator initiation sensitivity; microstructure; ANFO; surfactant