

文章编号: 1006-9941(2007)04-0400-04

无机物对硝酸铵相转变的影响

曾贵玉^{1,2}, 周建华², 吕春绪¹, 黄辉²

(1. 南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094;

2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 通过添加含量为 0.99% 的不同类型无机物对硝酸铵(AN)进行改性,采用差式扫描量热法(DSC)研究 20 余种无机物对改性 AN 相转变的影响。结果表明,所采用的钾盐均可有效防止 AN 发生 IV-III 相转变,氧化物、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 等无机物可有效防止 AN 发生 III-II 相转变,KCl 与 ZnO 的复合物可同时防止 AN 发生 IV-III 及 III-II 的相转变。无机物对 AN 相转变的影响是阴阳离子半径及匹配性、离子取代、形成固溶体、掺杂、溶解度、离子空间构型及电荷数等多种因素共同作用的结果。

关键词: 物理化学; 相转变; 差式扫描量热法(DSC); 硝酸铵(AN); 无机物; 推进剂

中图分类号: TQ441.2; O742.7; TJ55

文献标识码: A

1 引言

目前多数固体火箭推进剂用氧化剂是高氯酸铵(AP)。但 AP 燃烧后产生大量 HCl 气体,存在毒性大、有烟雾和腐蚀等缺陷^[1,2]。具有环境友好和低特征信号的无氯推进剂正成为大家追求的目标^[3]。硝酸铵(AN)也因价格低廉、来源广泛、机械感度低,且其燃烧产物环境友好、无烟,满足无氯推进剂要求而成为 AP 很好的替代物。但 AN 存在相转变的缺陷。常压下,AN 存在五种热力学稳定的晶型(I-立方晶体、II-四方晶体、III-β斜方晶体、IV-α斜方晶体、V-正方晶体),每种晶型仅在一定温度范围内存在。温度变化会造成 AN 晶型转变,使晶体结构和晶格体积发生变化,并且体积随温度的变化不可逆。如果 AN 基推进剂在生产、贮存和使用过程中温度发生周期性变化,会造成药柱体积不断增加、AN 颗粒破碎、推进剂机械性能下降、燃速升高等后果,严重时使发动机无法正常工作,因此 AN 在固体推进剂的应用受到了极大限制^[4]。虽然有研究报道了添加剂对 AN 相稳定的影响^[2-5],但采用的添加剂用量均比较大,一般需 2% 以上方能起到较好的相稳定效果,有的甚至高达 10% 以上。本文针对 AN 相稳定问题,通过采用不同类型的无机添加剂对 AN 进行改性,研究无机物对 AN 相转变温度的影响,寻找能提高 AN 相转变温度的添加剂,

并进一步认识 AN 的相转变行为。

2 实验

2.1 原材料与仪器

硝酸铵:分析纯,天津市东升化学试剂厂;所用添加剂均为分析纯;DZTW 型电热套,北京市永光明医疗仪器厂;NTEZSCH STA449C 型微分扫描式量热仪。

2.2 样品制备

将硝酸铵与无机添加剂按 100 : 1(质量比)比例称料,加入适量蒸馏水,混合加热,使组分完全溶解、混合均匀,如添加剂不能完全溶解,需在冷却结晶过程中不断搅拌,使结晶物状态均匀。然后将结晶物在 120 °C、0.085 MPa 真空度下干燥 4 h,过筛得改性相稳定硝酸铵(PSAN)样品,添加剂含量为 0.99%。

2.3 相转变温度测试

按 GJB772A - 97 标准方法 502.1 之规定测试 PSAN 样品的焓变温度,得到 PSAN 的相转变温度。DSC 升温速率为 10.0 °C · min⁻¹,常压氮气气氛下进行测试,氮气流量 0.02 L · min⁻¹。

3 结果与讨论

3.1 无机物对 AN 相转变温度的影响

采用 DSC 测试改性前后 AN 的相转变温度,结果见表 1。

由表 1 可见,在测试条件下,52 °C 左右的峰代表 AN 样品 IV-III 的相转变峰,90 °C 附近的峰代表 III-II 的相转变峰,126 °C 左右的峰代表 II-I 的相转变峰,168 °C 左右的峰代表 AN 样品的熔化峰。

收稿日期: 2007-06-12; 修回日期: 2007-07-16

作者简介: 曾贵玉(1969 -),男,副研,在读博士,研究方向为含能材料制备及性能研究。e-mail: guiyuzeng@126.com

通讯联系人: 吕春绪

表1 无机物对AN相转变的影响

Table 1 Effects of inorganic additives on AN phase transition

samples	additives	peak 1		peak 2		peak 3		peak 4	
		$T/^\circ\text{C}$	$\Delta H/\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	$T/^\circ\text{C}$	$\Delta H/\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	$T/^\circ\text{C}$	$\Delta H/\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	$T/^\circ\text{C}$	$\Delta H/\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$
PSAN-0	/	52.38	15.45	89.10	9.39	127.67	48.99	169.75	66.24
PSAN-1	CsNO_3	52.23	29.56	87.90	9.00	126.52	52.92	167.65	50.44
PSAN-2	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	52.31	27.40	89.96	4.71	126.57	61.14	169.01	86.81
PSAN-3	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	52.59	24.01	89.30	3.41	126.59	59.78	166.73	61.16
PSAN-4	FeSO_4	53.83	26.81	90.83	2.92	127.66	59.41	171.13	83.59
PSAN-5	Na_2SiO_3	52.52	13.94	86.83	1.84	126.94	31.38	167.07	34.50
PSAN-6	KF			95.50	18.52	126.61	57.06	167.24	80.01
PSAN-7	KCl			96.98	16.94	126.91	58.28	165.02	88.58
PSAN-8	KBr			91.47	17.23	126.41	45.99	168.01	86.88
PSAN-9	KI			90.60	13.28	126.35	33.33	168.62	59.73
PSAN-10	K_2CO_3			96.91	15.71	127.49	52.68	168.09	73.35
PSAN-11	KNO_3			95.88	19.05	126.65	70.17	167.77	100.19
PSAN-12	KSCN			96.92	16.68	126.04	31.28	168.00	79.48
PSAN-13	Al_2O_3	51.91	26.11			126.52	61.15	169.14	86.71
PSAN-14	CuO	51.88	17.78			125.34	38.79	169.31	57.51
PSAN-15	ZnO	52.38	15.30			126.45	53.88	167.58	66.09
PSAN-16	Ni_2O_3	52.73	22.40			127.46	51.95	168.21	61.24
PSAN-17	Fe_2O_3	52.33	22.73			126.97	50.53	169.39	70.18
PSAN-18	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	51.74	24.45			125.73	60.82	168.71	80.84
PSAN-19	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	52.94	32.13			126.60	52.18	170.41	82.00
PSAN-20	MgSO_4	53.08	24.87			126.81	56.67	168.76	71.90
PSAN-21	AP	52.87	26.27			126.84	56.50	167.14	64.52
PSAN-22	KCl + ZnO					124.52	49.82	164.11	60.11

Note: peak 1, peak 2 and peak 3 are the phase transition peak of IV-III, III-II, II-I respectively, peak 4 is the melting peak of AN, T is the peak value temperature of phase transition peak or melting peak, ΔH is the enthalpy change of AN phase transition or melting. The additive content of PSAN-22 sample is 2% (wt%). KCl and ZnO are 1% respectively.

从表1可以看出,20余种无机物改性得到的PSAN样品在AN发生II-I晶型转变及AN熔化过程中,样品晶型转变峰和熔化峰的位置、形状基本相似,表明无机物对AN在126℃左右的II-I晶型转变和168℃左右的熔化过程无影响或影响很小;另外,几乎所有PSAN样品在168℃左右熔化时所发生的焓变均比126℃左右发生相转变时的焓变大,表明AN熔化所需要的热量比晶型转变所需要的热量多。

不同无机物对AN IV型、III型及II型间的相转变影响不同。从表1可知,所采用的无机物对AN相转变的影响可分为三类,即不能有效防止各晶型间发生相转变(相转变温度变化很小)、能防止AN发生IV-III的相转变(无IV-III相转变)和能防止AN发生III-II的相转变(无III-II相转变),如图1~3所示。

从表1和图1可知,20余种无机物中, CsNO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 FeSO_4 和 Na_2SiO_3 不能有效防止AN发生IV型与III型、III型与II型间的相转变行为,其PSAN样品的相转变温度变化很小,特别是

CsNO_3 对AN相转变行为几乎无影响。 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 FeSO_4 和 Na_2SiO_3 可使III型与II型间的相转化焓变值有所降低,尤其是 FeSO_4 和 Na_2SiO_3 改性的PSAN样品在90℃左右的焓变值已经很小。因此,如增大 FeSO_4 和 Na_2SiO_3 在AN中的添加量,有望防止AN发生III-II相转变。

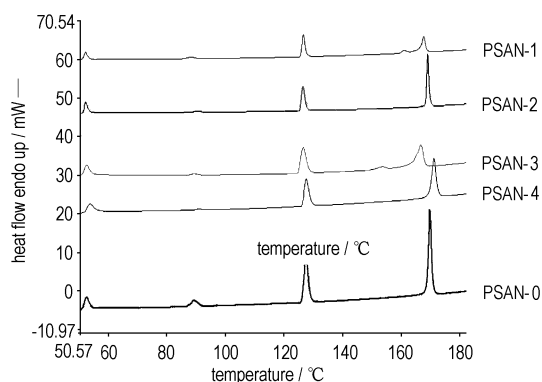


图1 相转变温度变化很小的PSAN样品的DSC曲线
Fig. 1 DSC curves of PSAN with little phase transition temperature change

如表1和图2所示,钾盐改性的PSAN样品在DSC图上未出现IV型与III型间的相转变峰,表明钾盐可有效防止IV型与III型间发生相转变;此外,钾盐还可使AN III型与II型间的相转变温度有不同程度的提高,对卤化钾而言,似乎阴离子半径越小,III型与II型间的相转变温度越高。因此可在AN中添加1%的钾盐,以防止AN发生IV-III相转变,同时提高III型与II型间的相转变温度,这在实际应用中具有重要参考价值。

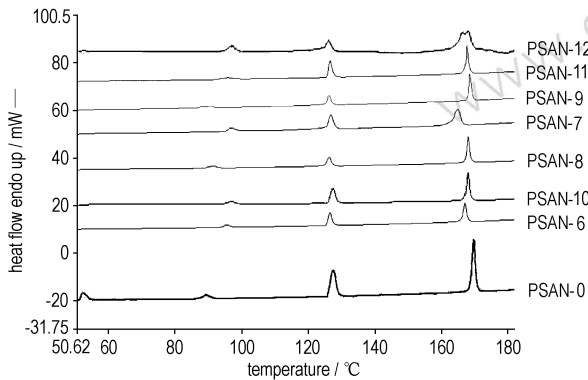


图2 无III-IV相转变的PSAN样品的DSC曲线

Fig. 2 DSC curves of PSAN without III-IV phase transition

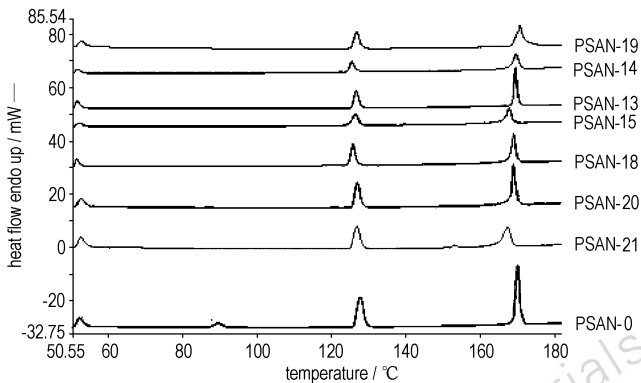


图3 无II-III相转变的PSAN样品的DSC曲线

Fig. 3 DSC curves of PSAN without II-III phase transition

从表1和图3可看出,所用氧化物均能有效防止AN发生III型与II型间的相转变,DSC曲线上无III-II相转变峰;Cu(NO₃)₂、(NH₄)₂SO₄、MgSO₄和AP也可防止AN发生III型与II型间的相转变。

从表1还可知,当采用1% KCl和1% ZnO的复配物为相稳定剂时,可同时防止AN发生IV-III及III-II的相转变,DSC曲线上不出现IV-III及III-II的相转变峰。

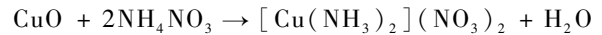
3.2 无机添加剂对AN相转变影响的机理分析

无机添加剂对AN晶型转变的影响是多种因素综合作用的结果,包括添加剂与AN的结合方式、阴阳离

子半径、阳离子配位轨道、电荷数、离子空间构型、元素电负性等^[5,6]。不同无机添加剂对AN相转变的影响方式不同:

(1) 钾盐。K⁺与NH₄⁺半径比较接近,K⁺在AN晶体形成过程中可取代AN晶格中的部分NH₄⁺,由于K⁺半径比NH₄⁺略小,取代会造成晶胞体积减小,结构更牢固,阻碍了NO₃⁻的振动且氢键网络得到加强,因此随着K⁺浓度增加,IV-III的相转变受阻、III-II相转变温度有所上升,当K⁺达到一定浓度时,钾盐能有效防止AN发生IV-III相转变,IV-III相转变峰随之消失、III-II相转变温度提高。

(2) 氧化物。在AN结晶过程中,氧化物可与AN发生反应,在AN晶格中形成固溶体,如CuO与AN的反应式可表示为:



固溶体的形成将使晶格单元的可移动性受到限制,改变AN相转变区域,抑制III-II的相转变,当氧化物达到一定浓度时,III-II相转变峰消失,AN样品不发生III-II相转变。

(3) 其它无机盐。除钾盐和氧化物外,其它无机物对AN相转变的影响比较复杂,是多种因素共同作用的结果。首先,阴阳离子半径及匹配很关键,当阳离子半径比NH₄⁺小时,阳离子可取代NH₄⁺使AN晶体体积变小、结构更牢固,阻碍NO₃⁻的转动,有利于提高相转变温度,防止AN发生某种相转变如Cu(NO₃)₂;当阳离子为多价离子时,可增大阴、阳离子间的静电引力,同样提高相转变温度,如FeSO₄、Cu(NO₃)₂、MgSO₄;若阳离子为缺电子体,则它易与NO₃⁻形成配位键,使NO₃⁻转动受阻,相转变温度提高;当阴离子半径与NO₃⁻相近时(如CO₃²⁻),它可部分取代NO₃⁻,同时带入阳离子,当阳离子较小且阴离子较松散时,氢键网络会得到加强,有利于抑制AN发生某种相转变;当阴离子半径或阳离子半径过大时,添加剂只能以杂质形式混杂于AN晶体之中,由于量小,它们对AN相转变影响不大,如(NH₄)₂HPO₄、CsNO₃;如阴离子较NO₃⁻大、电荷数大于1且阳离子为NH₄⁺时(如(NH₄)₂SO₄),阴离子就以电平衡方式进入晶体中,占据AN晶体中1个以上的NO₃⁻位置,使得晶体中NH₄⁺数量大为增加,氢键网络增强,同时由于阴离子空间构型和体积原因,它可有效阻碍NO₃⁻的转动变形,使AN相转变行为发生变化。其次,并非具有好的阴阳离子配对的无机盐都能有效提

高 AN 相转变温度或抑制某种相转变, 添加剂对 AN 相转变的影响还取决于其它因素。如当无机盐溶解度小或带结晶水时, 无机盐就只能以杂质形式混杂于 AN 晶体之中、嵌入 AN 晶体点阵缺陷中或无法有效去除结晶水, 对 AN 相转变的影响就将减弱, 如 FeSO_4 、 Na_2SiO_3 等; 此外, 当添加剂在样品加热溶解或干燥过程中易挥发或分解时, 也将降低其对 AN 相转变的影响, 如 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 。

4 结 论

(1) 钾盐可有效防止 AN 发生 IV-III 相转变, 是提高 AN 相转变温度的首选相稳定剂, 氧化物、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 MgSO_4 等无机物可有效防止 AN 发生 III-II 相转变, KCl 与 ZnO 的复配物可同时防止 IV-III 及 III-II 的相转变, 应用时可根据具体使用要求选用不同的添加剂来防止或削弱某些相转变。

(2) 无机物对 AN 晶型转变的影响是多种因素共同作用的结果, 无机盐的阴阳离子半径及匹配性很关键, 离子取代、形成固溶体、以杂质形式掺杂、溶解度、离子空间构型及电荷数等也是影响 AN 相转变的因素。

致谢: 中物院化工材料研究所沈永兴、夏敬琼等同志参与了测试工作, 在此表示感谢。

参考文献:

- [1] M Q Brewster, T A Sheridan. Final report on combustion studies of clean burning propellants [R]. submitted to Thiocol, July 1990.
- [2] A O Remya Sudhakar, Suresh Mathew. Thermal behaviour of CuO doped phase-stabilised ammonium nitrate [J]. *Thermochimica Acta*, 2006, 451: 5-9.
- [3] 张海燕, 陈红. 低特征信号推进剂的氧化剂: 相稳定硝酸铵 [J]. 飞航导弹, 1996, 2: 38-41.
ZHANG Hai-yan, CHEN Hong. Oxidizer for low-characteristic signal propellant: Phase stabilized ammonium nitrate [J]. *Flyinship and Missile*, 1996, 2: 38-41.
- [4] Oommen C, Jain S R. Ammonium nitrate: A promising rocket propellant oxidizer [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1999. 253-281.
- [5] 蔡敏敏, 陈天云, 黄建祯, 等. 无机盐添加剂对硝酸铵相转变及结块性的影响 [J]. 南京理工大学学报, 2000, 24(1): 76-79.
CAI Min-min, CHEN Tian-yun, HUANG Jian-zhen, et al. Effect of inorganic additives on AN polymorphism and caking [J]. *Journal of Nanjing University of Science and Technology*, 2000, 24(1): 76-79.
- [6] 亓希国, 汪旭光, 夏柏如. 利用 DSC 曲线表征添加剂对防爆硝酸铵相转变的影响 [J]. 爆破器材, 2005, 34(2): 1-3.
QI Xi-guo, WANG Xu-guang, XIA Bai-ru. Effect of additives on crystal transition of anti-explosive ammonium nitrate using DSC curve [J]. *Explosive Materials*, 2005, 34(2): 1-3.

Effect of Inorganic Additives on Phase Transition of Ammonium Nitrate

ZENG Gui-yu^{1,2}, ZHOU Jian-hua², Lü Chūn-xu¹, HUANG Hui²

(1. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China;

2. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: The modified ammonium nitrate (AN) was prepared by adding more than 20 kinds of inorganic additives with dosage of 0.99% (wt), and the effects of these additives on AN polymorphs were studied by differential scanning calorimetry (DSC) method. The results show that potassic salts prevent the transition of IV-III effectively, while oxide, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and MgSO_4 prevent the transition of III-II, the composite of KCl and ZnO prevent the transition of IV-III and III-II simultaneously. The effects of inorganic additives on AN phase transition are the coaction of such factors as anion and cation radius and their matching, ion substitution, the form of solid solutions, adulteration, solubility, charges, ion stereostructure etc.

Key words: physical chemistry; phase transition; differential scanning calorimetry (DSC); ammonium nitrate (AN); inorganic additive; propellant