

文章编号: 1006-9941(2011)01-0033-04

硝酸铵自敏化结构与爆轰性能

梅震华^{1,2}, 曾贵玉^{1,3}, 钱 华¹, 吕春绪¹

(1. 南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094; 2. 南京市公安局, 江苏 南京 210005; 3. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘 要: 采用压汞法、扫描电镜法测试了四种硝酸铵炸药用硝酸铵(AN)的孔隙结构、比表面积和粒子表面形貌,研究了工业硝酸铵炸药用硝酸铵的自敏化结构特征。结果表明: 1[#]膨化硝酸铵(1[#]-EAN)样品存在大量孔隙、且有效热点范围内的孔隙数量较多,颗粒表面存在大量棱角、突起、晶形严重歧化,自敏化特征明显; 2[#]-EAN 样品中也存在较多的孔隙,且孔径较小、孔隙分布范围窄; 3[#]-EAN 样品和普通 AN 样品相似,孔隙率和表面积较小,有效热点范围内的孔隙数量较少。

关键词: 应用化学; 孔隙结构; 自敏化特征; 工业炸药; 硝酸铵

中图分类号: TJ55; O69

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.01.008

1 引 言

硝酸铵(AN)成本低廉、来源广泛,使得以硝酸铵为主要成分的硝酸炸药成为应用最广泛的工业炸药之一。但以 AN 为基的炸药起爆感度低,影响了其在工业炸药领域的应用^[1]。由炸药起爆热点理论可知,当炸药中存在孔隙、气泡、缺陷、不规则形貌等结构特征时,炸药在外界刺激下更容易形成起爆热点,炸药性能尤其是起爆感度性能可能发生显著改变^[2-3]。因此,设法在 AN 晶体中引入孔隙、气泡、缺陷或使颗粒表面歧化,使 AN 微观结构发生改变,将能显著改善 AN 炸药的性能。膨化硝酸铵(EAN)的敏化就是热点理论应用和发展的具体案例^[4-6],是由南京理工大学研发的具有我国自主知识产权的新型敏化技术,荣获国家发明专利金奖。这种通过改变自身微观结构来达到提高起爆感度目的的技术途径称为自敏化,自敏化特征的内涵就是颗粒表面歧化且颗粒中含有大量尺寸适度的孔隙。因此,本文采用孔隙测试技术和颗粒形貌检测技术研究不同来源工业 AN 的微观结构特征,以进一步理解自敏化理论,同时对深入认识工业 AN 炸药微观结构、掌握 AN 炸药起爆性能也有着重要的现实意义。

收稿日期: 2010-03-18; 修回日期: 2010-05-17

作者简介: 梅震华(1974-),女,博士研究生,主要从事危险品检测研究。e-mail: 374160067@qq.com

通讯联系人: 钱华(1981-),男,讲师,博士,研究方向为有机合成与民爆器材。e-mail: qianhua@mail.njust.edu.cn

2 实验部分

2.1 试剂和仪器

AN,工业品,普通 AN,1[#],2[#],3[#]分别为各厂家提供的 EAN。

Autopore IV 950 压汞仪(美国 Micromeritics 公司); LEO440 扫描电镜(英国 Zeiss 公司)。

2.2 测试方法

采用 Autopore IV 950 压汞仪测试不同 AN 样品的比表面积及孔隙结构;采用 LEO440 扫描电镜(SEM)观察 AN 样品表面形貌和缺陷。

3 结果与讨论

3.1 孔隙结构

AN 自敏化的重要特征之一是 AN 晶体内部存在大量孔隙^[7],因此研究不同来源工业 AN 炸药用 AN 样品的孔隙结构,是认识和理解工业 AN 炸药敏化的重要前提。

采用压汞仪测试几种 AN 的孔隙体积及孔隙分布,结果见表 1。

从表 1 各 AN 样品的孔隙数据可以看出,不同来源 AN 样品的孔隙结构相差较大:(1)按孔体积大小排序,1[#]-EAN 样品孔体积最大,其次是 2[#]-EAN 样品,3[#]-样品只比普通 AN 样品稍多一点。(2)按孔面积大小排序,有: 2[#]-EAN 样品 > 1[#]-EAN 样品 > 3[#]-EAN

样品 > 普通 AN 样品, 其中 2[#]-EAN 样品的孔面积远大于其它样品, 说明该样品中含有较多孔隙或粒子粒径较小, 普通 AN 样品孔面积是所有样品中最小的, 而 3[#]-EAN 样品的孔面积仅略高于普通 AN 样品。(3) 按孔隙率大小排序, 1[#]-EAN 样品的孔隙率是所有 AN 样品中最大的, 同样, 3[#]-EAN 样品和普通 AN 样品的假密度和孔隙率相近, 尤其是 3[#]-EAN 样品的真密度已与 AN 晶体密度 ($1.72 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) 非常相近。由此可以判断: 3[#]-EAN 样品孔隙结构与普通工业 AN 样品相似。(4) 从平均孔径 (面积) 来看, 3[#]-EAN 样品 > 普通 AN 样品 > 1[#]-EAN 样品 > 2[#]-EAN 样品。

表 1 不同来源硝酸铵的孔隙结构

Table 1 Pore structure of different origin ammonium nitrate

sample	common AN	1 [#] -EAN	2 [#] -EAN	3 [#] -EAN
area of pore / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	0.082	0.421	2.680	0.119
volume of pore / $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$	0.9060	2.2467	1.4123	0.9276
median diameter / nm	1146.0	350.7	10.0	2214.6
apparent density / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	0.6609	0.3496	0.4995	0.6634
real density / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.6470	1.6288	1.6956	1.7247
porosity / %	59.8751	78.5383	70.5433	61.5355

综合上述数据, 可以看出: 1[#]-EAN 样品和 2[#]-EAN 样品均含有大量孔隙, 但 1[#]-EAN 样品孔隙直径较 2[#]-EAN 样品大很多, 2[#]-样品孔面积高和孔隙率较大而孔径较小、分布较窄; 普通 AN 样品和 3[#]-EAN 样品中的孔隙相对较少、孔径较大, 因而总孔面积低、假密度较高。

各硝酸铵样品的孔隙分布见图 1。

从图 1 可知, 普通 AN 样品孔径较大, 所有孔都分布在 600 nm 以上, 其中大量孔分布在 600 ~ 1000 nm 之间, 另有较多孔分布在 10 μm 以上; 3[#]-AN 样品孔隙分布与普通 AN 相似, 只不过在 2 ~ 6 μm 期间还分布了大量孔隙, 10 μm 以上的孔隙也较多; 2[#]-EAN 样品的孔隙分布非常独特: 孔隙范围很窄, 几乎所有孔都局限在 10 nm 附近, 其它直径的孔隙很少; 1[#]-EAN 样品的孔隙分布较宽, 但分布区间明显不同于其它几个 AN 样品: 大部分孔隙分布在 200 ~ 500 nm 之间。

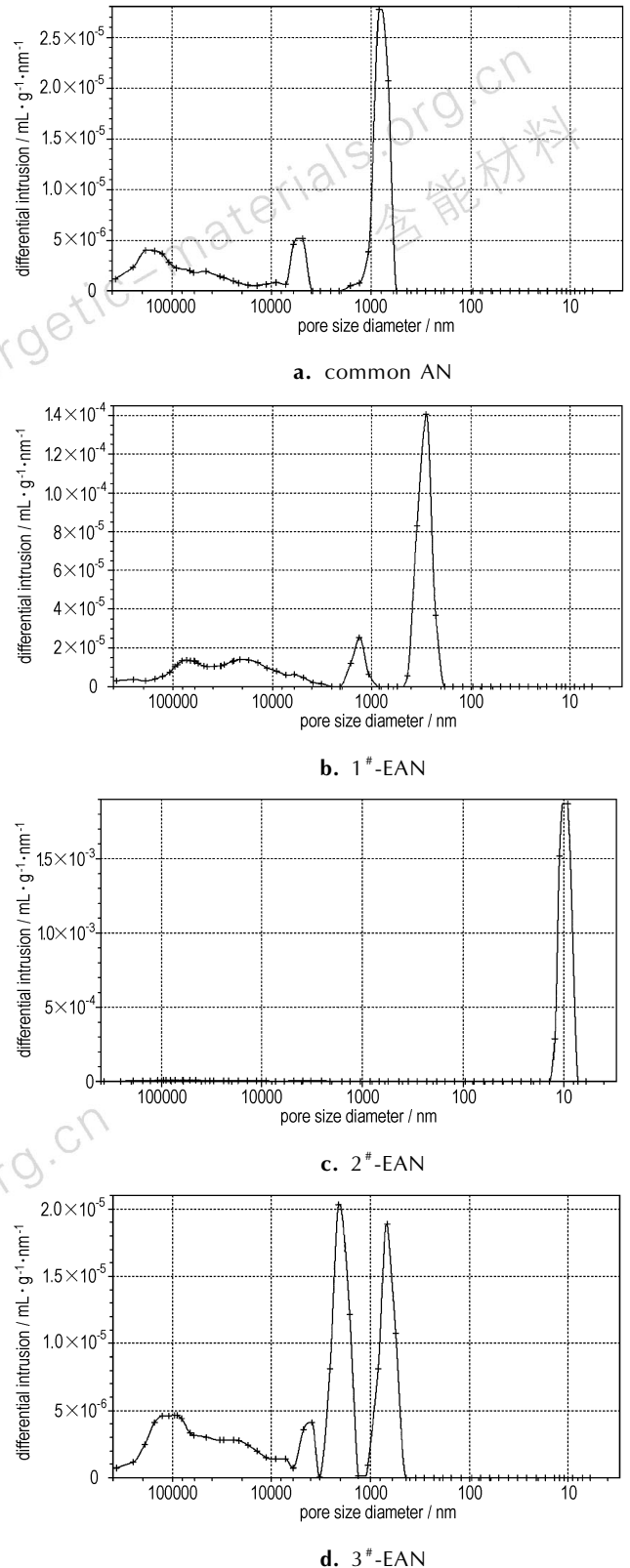


图 1 硝酸炸药用硝酸铵的孔隙分布

Fig. 1 Pore distribution of ammonium nitrate used for ammonia dynamite

按炸药起爆热点理论,并不是所有热点均能发生爆炸,除温度、作用时间和放出的热量外,还要求尺寸要适度,即热点半径为 $100\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 的孔才能逐渐发展为爆炸^[1]。因此,如果仅从孔径角度考虑,1[#]-EAN 样品在 $100\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 分布有大量孔隙,则相应 EAN 炸药起爆性能将可能优于其它 EAN 炸药;2[#]-EAN 样品在 $100\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 区间的孔隙极少,其 EAN 炸药起爆可能比较困难;3[#]-EAN 炸药起爆性能可能稍好于工业 AN 炸药。

3.2 表面特征

采用 SEM 方法研究各硝酸铵样品的晶体形貌和表面特征,500 倍数下各硝酸铵样品的表面特征见图 2。

从图 2 低倍数下的 SEM 图片可知,几种 EAN 样品表面均呈凹凸不平的不规则形状。相对而言,工业普通 AN 颗粒较大,颗粒表面有少许裂纹,棱角、突起相对较少,表面形貌较规则、歧化程度较低一些;2[#]-和 3[#]-EAN 样品颗粒不规则程度较接近,2[#]-EAN 样品颗粒歧化相对要严重一些,3[#]-EAN 样品颗粒相对要大一些;1[#]-EAN 样品颗粒歧化严重,颗粒表面存在大量突起、棱角、凹痕,形貌极不规则,粗糙度大,这些结构特征导致颗粒之间无法紧密堆积,颗粒间必然存在大量空隙,成为一种蓬松体系。按颗粒表面歧化程度排序,有:1[#]-EAN > 2[#]-EAN > 3[#]-EAN > 普通 AN。根据炸药起爆“热点”理论,这些表面歧化的颗粒及颗粒间的空隙在外界作用下很容易形成起爆热点,有利于提高硝酸铵炸药的冲击起爆感度,因此 SEM 图片直观反映了工业 AN 炸药的自敏化特征。

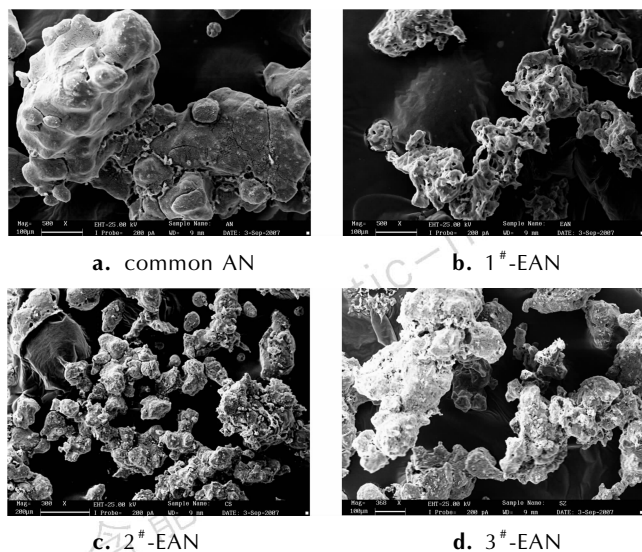


图 2 不同硝酸铵在 500 倍下的 SEM 照片

Fig. 2 SEM photographs of different ammonium nitrate in 500 times

四种硝酸铵样品在 5000 倍下的 SEM 照片见图 3。

从图 3 可知,各 EAN 样品均存在大小不一的毛孔。相对而言,普通 AN 颗粒较密实,孔隙较少;1[#]-EAN 样品颗粒歧化极为严重,呈风化石状,颗粒中存在相当多的毛孔;2[#]-EAN 和 3[#]-EAN 样品的毛孔数量相对要比 1[#]-EAN 样品少一些,且 2[#]-EAN 样品的毛孔较小。这与压汞测试数据相一致。

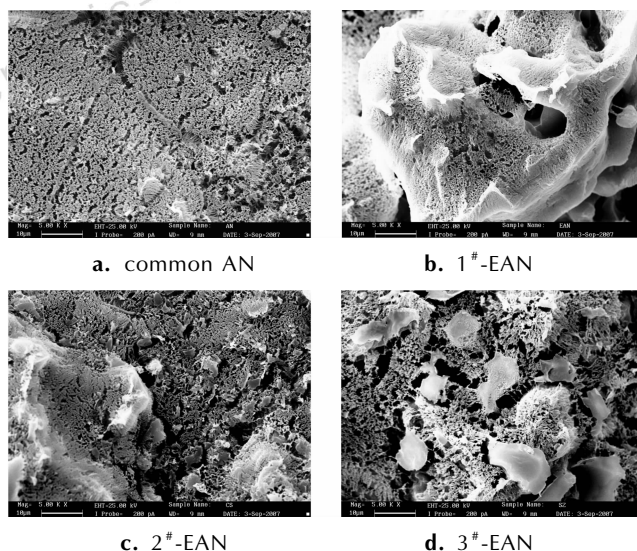


图 3 不同硝酸铵在 5000 倍下的 SEM 照片

Fig. 3 SEM photographs of different ammonium nitrate in 5000 times

3.3 爆轰能力

3.3.1 膨化铵油炸药 (EANFO) 的制备

将各种硝酸铵粉碎后过筛,制得 $280 \sim 300\text{ }\mu\text{m}$ 的硝酸铵粉末。然后在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下加热 20 min,柴油加热到 $70\text{ }^\circ\text{C}$,两者按 $94.5\% : 5.5\%$ 的质量比在加热条件下充分混合,得到膨化铵油炸药。样品置于真空干燥器。

3.3.2 板痕原理法

膨化铵油炸药爆轰性能可采用图 4 所示的板痕原理装置进行测试,作功能力大小可从验证板上留下的凹痕深度或体积直观比较。凹痕体积可用注水或填细沙的方法进行测量,凹坑深度用仪器测量。该法具有装配简单、可现场实施的特点。

实验测试 4 种硝酸铵制备的铵油在相同条件下的雷管起爆情况,测试条件:环境温度 $13\text{ }^\circ\text{C}$ 、密度 $(0.60 \pm 0.02)\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 、水分含量 0.3% 、装药直径 30 mm 、装药高度 80 mm 。

在上述实验条件下,工业普通铵油炸药发生了不完全爆轰,此时验证板上有明显燃烧痕迹;其它三种膨化铵油炸药均完全爆轰(见图 5)。按炸药爆轰性能

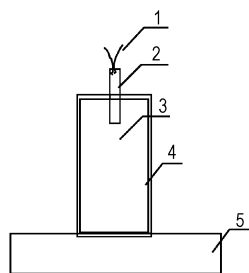


图4 膨化铵油炸药爆轰能力测试装置示意图

1—雷管引线, 2—8[#]电雷管, 3—被测炸药, 4—硬纸管, 5—验证板

Fig. 4 Testing device of detonation performance about EANFO

1—wire, 2—8[#] electric detonator, 3—explosive, 4—paper tube, 5—proof plate

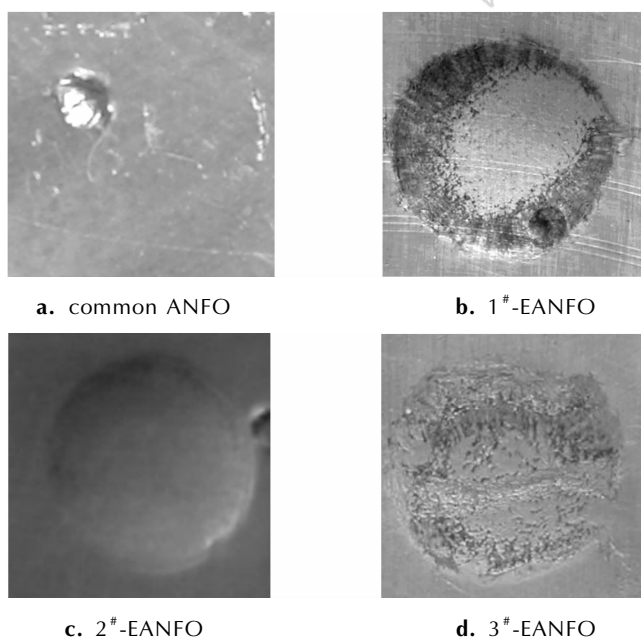


图5 不同硝酸铵对炸药爆轰能力的影响

Fig. 5 Effect of different ammonium nitrate on detonation performance

排序,有: 1[#]-EANFO > 2[#]-EANFO > 3[#]-EANFO > 工业普通ANFO,该顺序与膨化硝酸铵的颗粒表面岐化程度及有效孔体积的排列顺序相同,说明炸药的作功能力与膨化硝酸铵的空隙结构有关: 膨化硝酸铵岐化越严重,热点半径范围内(100 nm ~ 10 μm)的孔越多,爆轰性能越好。

4 结论

孔隙结构测试和 SEM 均表明: 1[#]-EAN 样品中含有大量孔隙,且孔径在有效热点范围内的孔隙较多,自敏化特征显著;普通 AN 和 3[#]-EAN 样品含的孔隙相对较少、分布范围相似; 2[#]-EAN 样品孔隙分布很窄、孔径小、有效热点范围内的孔隙较少。AN 孔隙结构的差异反映出 AN 自敏化特征的不同,这将使相应 AN 炸药的起爆性能存在差异。各样品相对应起爆性能的研究正在进行中。

参考文献:

- [1] 吕春绪. 工业炸药理论[M]. 北京: 兵器工业出版社,2003.
- [2] Horvath G, Kawazoe K. Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon[J]. *J Chem Eng (Japan)*, 1983, 16(5): 470-475.
- [3] Frank A, Chau H, Lee R. Reaction zones in ultrafine TATB[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2003, 28(5): 259-264.
- [4] 吕春绪. 膨化硝酸铵炸药[M]. 北京: 兵器工业出版社,2001.
- [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.
- [6] 叶志文, 吕春绪, 刘祖亮, 等. 改性硝酸铵自敏化结构特征应用化学[J]. 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] Ommen C, Jain S. Ammonium nitrate: A promising rocket propellant oxidizer[J]. *Journal of Hazard Materials*, 1999, 141(1): 253-281.

Self-sensitizing Characteristics and Detonation Performance of Ammonium Nitrate

MEI Zhen-hua^{1,2}, ZENG Gui-yu^{1,3}, QIAN Hua¹, Lü Chun-xu¹

(1. College of chemical engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China; 2. Nanjing Public Security Bureau, Nanjing 210005, China; 3. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: In order to study the self-sensitizing structure characteristics of ammonium nitrate (AN) used for industrial ammonia dynamite, the pore structure characteristics (such as porosity, pore diameter, specific surface area and pore distribution) and particles shape were investigated by mercury injection method and scanning electric microscopy (SEM). Results show that there are lots of pores and the pore quantity whose size is within the effective hotspots range is much high in 1[#] expanded ammonium nitrate (1[#]-EAN) sample, its self-sensitizing characteristic is obvious. In 2[#]-EAN sample, there are also many pores, but the pore size is much smaller and the pore distribution is narrow. The 3[#]-EAN sample is similar to the common AN, i. e. the porosity and face area are much less and the pore quantity whose size is within the effective hotspots range is also less.

Key words: applied chemistry; pore structure; self-sensitizing characteristic; industrial explosive; ammonium nitrate

CLC number: TJ55; O69

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.01.008