

硝酸钾抑制硝酸铵 $\text{AN}_{\text{IV}} \sim \text{AN}_{\text{III}}$ 相变的效应及其在粉状乳化炸药中的应用*

张凯铭^{①②} 倪欧琪^{①②} 俞珍权^{①②}

①南京理工大学化工学院(江苏南京,210094)

②国家民用爆破器材质量监督检验中心(江苏南京,210094)

[摘 要] 探讨了硝酸钾抑制硝酸铵 $\text{AN}_{\text{IV}} \sim \text{AN}_{\text{III}}$ 相变的效应,并且研究了其在提高粉状炸药抗结块性中的作用。通过 DSC、高低温试验和抗压强度测试证实,在硝酸铵中添加 2% 硝酸钾能完全抑制硝酸铵的 $\text{AN}_{\text{IV}} \sim \text{AN}_{\text{III}}$ 相变,能提高粉状乳化炸药中硝酸铵的结晶稳定性,降低药体的抗压强度,有效地减少结块现象。

[关键词] 硝酸钾 硝酸铵 相变 粉状乳化炸药

[分类号] TD235.2⁺1 TQ560.72

引言

众所周知,硝酸铵有吸湿性和相变特性,而室温下发生的 $\text{AN}_{\text{IV}} \sim \text{AN}_{\text{III}}$ 相变^[1]是造成粉状炸药出现结块现象的主要原因。这种现象影响了炸药的爆轰性能和储存性能。

常压下,硝酸铵存在着 5 种热力学稳定的晶型^[2]。这 5 种晶型在一定条件下可相互转变,室温下发生的 $\text{AN}_{\text{IV}} \sim \text{AN}_{\text{III}}$ 相变伴随着较大的体积变化(图 1),是硝酸铵类产品结块的强烈促进因素^[3-4]。针对这一情况,国内外专家对于改变硝酸铵晶型变化做了大量的研究^[5]。Wu^[6]等报道了在硝酸铵中添加一定量硝酸钾可抑制 $\text{AN}_{\text{IV}} \sim \text{AN}_{\text{III}}$ 相变,是一种较好的硝酸铵相变抑制剂。Lang^[7]等经过研究发现采用某种聚合物包覆硝酸铵颗粒能有效地改变硝酸铵的相变过程。

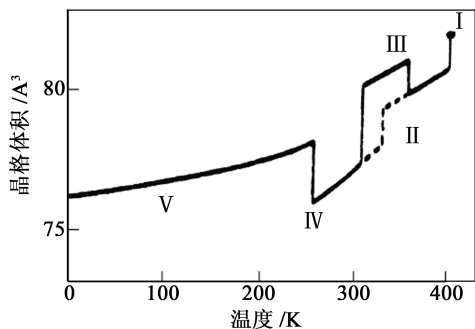


图 1 硝酸铵相变过程中的体积变化

本文对硝酸钾抑制硝酸铵 $\text{AN}_{\text{IV}} \sim \text{AN}_{\text{III}}$ 相变的效应进行了验证,同时对其提高粉状乳化炸药抗结块性的作用进行研究。

1 试验部分

1.1 试验仪器和药品

纯硝酸铵(工业级),南京化学工业有限公司,含水量 0.02% ~ 0.05%;含 2% 硝酸钾的硝酸铵通过将硝酸铵和硝酸钾共同熔化后制得,含水量 0.02% ~ 0.05%;普通粉状乳化炸药和添加 2% 硝酸钾的粉状乳化炸药均购自生产企业,含水量 1.0% ~ 1.2%;

EXCAL5423—H 环境试验箱,法国 Climates 公司;DSC—7 分析仪,美国 Perkin-Elmer 公司;CTM2050 万能材料试验机,上海协强仪器制造有限公司。

1.2 DSC 测试条件

1.2.1 测试硝酸铵相变的 DSC 条件

DSC 测试温度范围:10 ~ 170℃;升温速率:2℃/min;样品质量:1 ~ 2mg。

1.2.2 测试硝酸铵(含 2% 硝酸钾)热分解性的 DSC 条件

DSC 测试起始温度:50℃;升温速率:5℃/min;样品质量:1 ~ 2mg。

1.3 样品经高低温循环后外形变化的测试方法

将不同粉状乳化炸药样品制备成直径 12 mm、长 26 mm、质量 10 g 的药柱。将药柱放入 EXCAL5423—H 环境试验箱中,每隔一定高低温循环取出样品,观察外形的变化。

高低温循环温度范围:20 ~ 40℃;升/降温速率:

* 收稿日期:2012-03-09

作者简介:张凯铭(1983 ~),男,博士,主要从事工业炸药相关领域研究。E-mail:eggzkm@163.com

通讯作者:倪欧琪(1953 ~),男,教授,主要从事工业炸药相关领域研究。E-mail:niouqimm@163.com

1.7 ℃/min;一次循环时间:2 h。

1.4 样品抗压强度测试方法

将经过高低温循环的炸药药柱在相对湿度为 85% 的条件下吸湿 12 h,然后在 60℃ 条件下烘 6 h 后放入保干器中,凉至室温,在万能材料试验机上测试其抗压强度(高低温循环条件和药柱尺寸如 1.3 节所述)。

2 结果讨论

2.1 硝酸钾对硝酸铵 AN_{IV} ~ AN_{III} 相变的抑制作用

纯硝酸铵晶体的 DSC 曲线如图 2 所示,53℃ 出现的吸热峰对应 AN_{IV}→AN_{III} 相变,90℃ 和 126℃ 的吸热峰分别是 AN_{III}→AN_{II} 和 AN_{II}→AN_I 相变,167℃ 的峰是硝酸铵熔化的吸热峰。按文献^[3-4]中叙述,AN_{IV}→AN_{III} 一般可以发生在 35 ~ 60℃ 的温度范围中(如图 1 中 AN_{IV}→AN_{III} 相变发生在 37℃),具体样品的相变温度取决于测试条件、样品含水量和颗粒度等的差异。

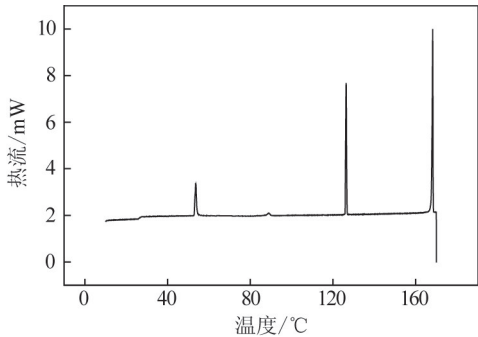


图 2 纯硝酸铵晶体的 DSC 曲线

图 3 是普通粉状乳化炸药中硝酸铵相变 DSC 曲线图,AN_{IV}→AN_{III} 相变也发生在 53℃ 左右,96℃ 和 126℃ 左右的吸热峰分别是 AN_{III}→AN_{II} 和 AN_{II}→AN_I 相变,165℃ 左右的峰是硝酸铵熔化的吸热峰。

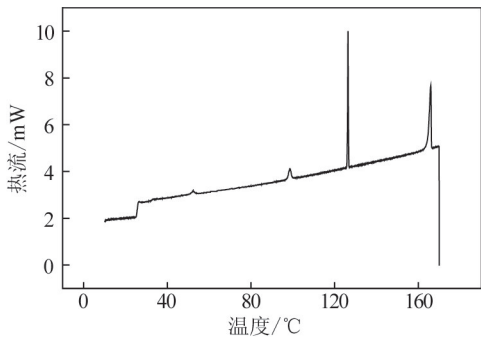


图 3 普通粉状乳化炸药的 DSC 曲线

图 4 是硝酸铵中加入了 2% 硝酸钾后的 DSC 曲线,从图中观察可知,出现在 53℃ 左右的 AN_{IV}→AN_{III} 相变完全消失,这与相关文献^[6]的描述相同;出现在 115℃ 和 126℃ 附近的吸热峰则分别对应

AN_{III}→AN_{II} 和 AN_{II}→AN_I 相变。和硝酸铵中加入 2% 硝酸钾的情况类似,粉状乳化炸药中加入 2% 硝酸钾后得到的 DSC 曲线(图 5)表明,在粉状乳化炸药体系中,硝酸钾依然能完全抑制 AN_{IV}→AN_{III} 相变,而且原本出现在 96℃ 左右的 AN_{III}→AN_{II} 相变转移到了更高温度。这些情况清楚地说明硝酸钾有良好的抑制 AN_{IV}→AN_{III} 相变的效果,其原因在于 K⁺ 能取代 NH₄⁺ 在硝酸铵中的位置^[6]。

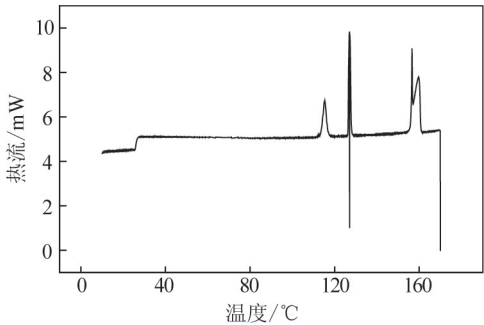


图 4 硝酸铵(含 2% 硝酸钾)的 DSC 曲线

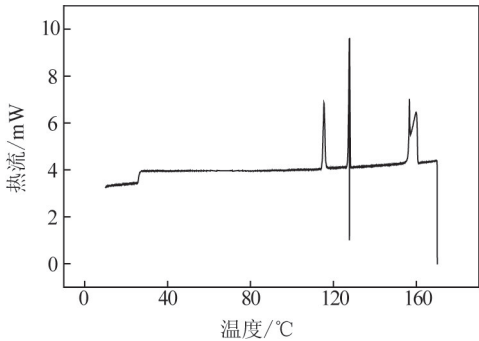


图 5 粉状乳化炸药(含 2% 硝酸钾)的 DSC 曲线

2.2 高低温循环后药柱密度与外形的变化

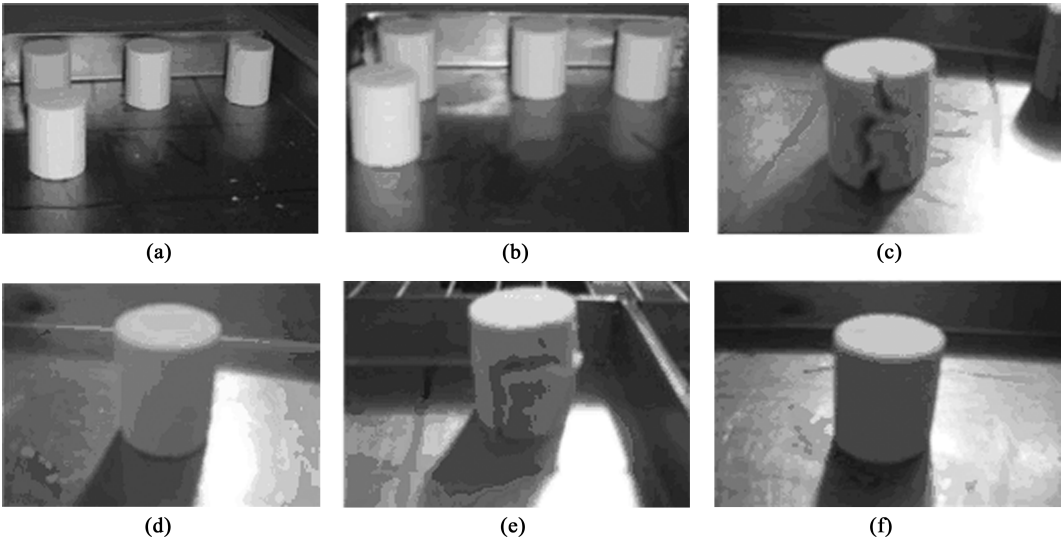
不同粉状乳化炸药药柱经高低温循环后密度及外形变化如表 1 和图 6 中所述。从图中可清楚观察到,由于硝酸铵 AN_{IV} ~ AN_{III} 相变过程中的体积变化,普通粉状乳化炸药药柱经过 2 个高低温循环即出现明显的开裂现象。而由于硝酸钾完全抑制了硝酸铵的 AN_{IV} ~ AN_{III} 相变,添加 2% 硝酸钾的粉状乳化炸药药柱经过 4 个高低温循环后,依然保持着完好的形态。试验结果证明硝酸钾提高了粉状乳化炸药中硝酸铵结晶的稳定性,使其在高低温循环过程中较好地保持着原有的油包水微观结构。

表 1 粉状乳化炸药药柱的密度变化

	g · cm ⁻³				
高低温循环次数	0	1	2	3	4
普通药柱	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83
含 2% KNO ₃ 药柱	0.84	0.84	0.84	0.83	0.83

2.3 药柱抗压强度的变化

在粉状乳化炸药的储存过程中,如果出现结块



(a) 普通药柱循环前;(b) 含 2% KNO₃ 药柱循环前;(c) 普通药柱 2 个循环后;
(d) 含 2% KNO₃ 药柱 2 个循环后;(e) 普通药柱 4 个循环后;(f) 含 2% KNO₃ 药柱 4 个循环后
图 6 高低温循环对粉状乳化炸药药柱外形的变化

现象,炸药必然变得异常坚硬,其抗压强度将明显上升,所以通过测试不同炸药药柱的抗压强度的变化,可判断硝酸钾是否能有效防止粉状乳化炸药结块。表 2 为不同粉状乳化炸药药柱的抗压强度。

表 2 不同粉状乳化炸药药柱的抗压强度	kN			
高低温循环次数	0	3	6	10
普通药柱	0.129	0.126	0.144	0.149
含 2% KNO ₃ 药柱	0.055	0.066	0.088	0.105

由表 2 可知,加入 2% 硝酸钾的粉状乳化炸药药柱的抗压强度明显小于普通粉状乳化炸药。粉状乳化炸药具有油包水的微观结构^[8-10],因此其吸湿性很小,储存 3 年的样品仍具有很好的爆轰性能。但是硝酸铵相变过程中发生的体积变化如果破坏了粉状乳化炸药 W/O 的微观结构,使得裸露的硝酸铵增加,其吸湿性就会增强,就可能出现结块现象。而含硝酸钾的粉状乳化炸药在高低温循环过程中不发生相变,其微观结构保持完整,药体比较松散,所以抗压强度相对较低。

2.4 硝酸钾对硝酸铵热分解的影响

据文献报道^[11],纯硝酸铵热分解起始温度在 209.0℃ 左右,DSC 测试发现放热峰峰值温度在 299.9℃ 左右。从图 7 可知,含 2% 硝酸钾的硝酸铵,其起始分解温度在 273.3℃,放热峰峰值温度在 304.25℃,两者均高于纯硝酸铵,说明硝酸钾在一定程度上能提高硝酸铵的热稳定性,也说明其可以用于粉状乳化炸药中。

3 结论

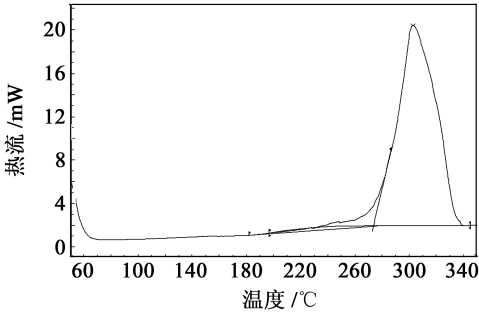


图 7 硝酸铵(含 2% 硝酸钾)的热分解曲线

在硝酸铵和粉状乳化炸药中添加 2% 硝酸钾后,硝酸铵的 AN_{IV} ~ AN_{III} 相变完全消失,说明硝酸钾能有效地抑制 AN_{IV} ~ AN_{III} 相变。同时,高低温循环和抗压强度的试验结果说明,硝酸钾能提高粉状乳化炸药中硝酸铵的结晶稳定性,降低药体的抗压强度,从而有效地减少粉状乳化炸药的结块现象。

参 考 文 献

[1] Velardez G. F., Alavi S., Thompson D. L. Molecular Dynamics Studies of Melting and Solid-state Transitions of Ammonium Nitrate[J]. J. Chem. Phys., 2004,120: 9151-9159.

[2] Sorescu D. C., Thompson D. L. Classical and Quantum Mechanical Studies of Crystalline Ammonium Nitrate[J]. J. Phys. Chem. A,2001,105(4):720-733.

[3] Vargeese A. A., Joshi S. S., Krishnamurthy V. N. Effect of Method of Crystallization on the IV-III and IV-II Polymorphic Transitions of Ammonium Nitrate [J]. J. Hazard. Mater., 2009,161(1):373-379.

[4] Lang A. J., Vyazovkin S. Phase and Thermal Stabilization of Ammonium Nitrate in the Form of PVP-AN Glass

[J]. Mater. Lett., 2008, 62(12-13):1757-1760.

[5] Oommen C., Jain S. R. Ammonium Nitrate: A Promising Rocket Propellant Oxidizer [J]. J. Hazard. Mater., 1999, 67(3):253-281.

[6] Wu H. B., Chan C. K. Effects of Potassium Nitrate on the Solid Phase Transition of Ammonium Nitrate Particles [J]. Atmos. Environ., 2008, 42(2):313-322.

[7] Lang A. J., Vyazovkin S. Ammonium Nitrate-Polymer Glasses: A New Concept for Phase and Thermal Stabilization of Ammonium Nitrate [J]. J. Phys. Chem. B, 2008, 112(36):11236-11243.

[8] 倪欧琪, 张兴明, 孔德让, 等. 岩石粉状乳化炸药及其制造方法: 中国, 1566039 [P]. 2005-01-19.

[9] 倪欧琪, 吴洁红, 张兴明, 等. 煤矿许用粉状乳化炸药及其制造方法: 中国, 1336355 [P]. 2002-02-20.

[10] 倪欧琪, 张兴明, 唐双凌, 等. 粉状乳化炸药的制备方法: 中国, 1765853 [P]. 2006-05-03.

[11] 李艺, 惠君明. 几种添加剂对硝酸铵热稳定性的影响 [J]. 火炸药学报, 2005, 28(1):76-80.

The Effect of Potassium Nitrate on Inhabiting AN_{IV} ~ AN_{III} Phase Transition of Ammonium Nitrate and Its Application in Powdery Emulsion Explosive

ZHANG Kaiming^{①②}, NI Ouqi^{①②}, YU Zhenquan^{①②}

①School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

②National Quality Supervision and Inspection Center for Industrial Explosive Materials (Jiangsu Nanjing, 210094)

[ABSTRACT] This paper studies the effect of potassium nitrate (KNO₃) on inhabiting the AN_{IV} ~ AN_{III} phase transition of ammonium nitrate (NH₄NO₃) and its application on improving anti-caking property for powdery emulsion explosive. Experiment results from differential scanning calorimetry (DSC), high-low temperature and compressive strength test show that the addition of 2% KNO₃ could inhabit AN_{IV} ~ AN_{III} phase transition totally, improve the crystallization and thermal stability of NH₄NO₃, reduce the compressive strength of powder emulsion explosive and resolve its caking phenomenon effectively.

[KEY WORDS] potassium nitrate, ammonium nitrate, phase transition, powdery emulsion explosive

(上接第 3 页)

3)JO-6 炸药在高温下会出现热失重现象,这是由其配方中的氟橡胶在高温下的热失重引起。

参 考 文 献

[1] 李晋庆. 几种新型石油射孔弹的研究和讨论[J]. 爆破器材, 2003, 32(4):27-30.

[2] 孙国祥, 王晓峰, 孙富根, 等. 油气井射孔器用炸药及其安全性[J]. 爆破器材, 2002, 31(2):4-9.

[3] 赵捍东, 张会锁, 王芳, 等. 不同炸药对聚能射流影响的数值模拟[J]. 弹箭与制导学报, 2006(S1):229-331.

[4] 孙国祥. H781 炸药研究报告[R]. 二〇四所档案馆, 1996.

[5] 石健. 无杵堵射孔弹的研制[J]. 爆破器材, 1998, 27(1):30-32.

[6] 赵省向. JO-6 炸药热安全性研究[R]. 二〇四所档案馆, 1995.

[7] 冯晓军. 火炸药柱热爆炸试验系统研制报告[R]. 二〇四所档案馆, 2006.

[8] 刘子如. 含能材料热分析[M]. 北京: 国防工业出版社, 2008.

[9] 董海山, 周芬芬. 高能炸药及相关物性能[M]. 北京: 科学出版社, 1989.

[10] 兵器工业第二〇四研究所. 火炸药手册(第四分册)[M]. 1987.

Experimental Study on Heat-resistance Property of JO-6 Explosive

FENG Xiaojun, WANG Xiaofeng, TIAN Xuan, HUANG Yafeng, ZHAO Dongkui
Xi'an Modern Chemistry Research Institute (Shanxi Xi'an, 710065)

[ABSTRACT] In order to investigate the heat-resistance properties of JO-6 explosive, a temperature ramp test and an isothermal test at 180℃ were carried out using the self-constructed thermal explosion test system. The influence of the charge state on the thermal explosion temperature of JO-6 explosive was discussed and the influence of polymorphic transformation of HMX in both confined and unconfined conditions on its structure and dimension were analyzed. The results show that the thermal explosion temperature of powdery explosive is higher than that of cylindrical charge, while the charge state has no influence on polymorphic transformation temperature. With the temperature increasing, the occurrence of decalescence at 180℃ during the polymorphic transformation of HMX in JO-6 explosive, despite the two charge states, leads to the destruction of the sample, resulting in increasing in dimension and decreasing in density. The sample destruction of unconfined was more serious than that of confined condition.

[KEY WORDS] JO-6 explosive, heat-resistance property, thermal explosion, polymorphic transformation