

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2023.03.002

硝酸铵溶液的爆炸危险性 & 储运安全条件研究^{*}

张 全^{①②} 张宏哲^{①②} 徐 森^③ 黄 飞^{①②}

①中石化安全工程研究院有限公司化学品安全控制国家重点实验室(山东青岛,266071)

②应急管理部化学品登记中心(山东青岛,266071)

③南京理工大学化学与化工学院(江苏南京,210094)

[摘 要] 为确定硝酸铵溶液的爆炸危险性 & 温度、浓度等储运安全条件,采用克南试验、绝热量热试验、联合国隔板试验 & 析晶特性试验等研究了热分解 & 殉爆两种情况下硝酸铵溶液的爆炸危险性 & 安全控制条件。结果表明:140 ℃ 时,硝酸铵溶液含水质量分数小于 4%,为爆炸物;含水质量分数为 4%~10% 时,则具有爆炸性;含水质量分数大于 10% 时,不具有爆炸性。硝酸铵质量分数为 90% 以上时,硝酸铵溶液的起始放热温度在 210~230 ℃ 范围内, T_{D24} 最低为 151 ℃。110~140 ℃ 区间内,高温硝酸铵溶液的冲击波感度与溶液析晶状态有关,大量析晶会发生殉爆。因此,硝酸铵溶液中硝酸铵的质量分数应控制在 93% 以内;温度上限应控制在 140 ℃ 以内;温度控制下限应根据硝酸铵溶液的析晶温度确定。

[关键词] 硝酸铵溶液;安全温度;安全浓度;克南试验;联合国隔板试验

[分类号] TQ560.7; X932

Study on Explosion Risk and Safety Conditions of Storage and Transportation of Ammonium Nitrate Solution

ZHANG Quan^{①②}, ZHANG Hongzhe^{①②}, XU Sen^③, HUANG Fei^{①②}

① State Key Laboratory of Safety Control for Chemicals, SINOPEC Research Institute of Safety Engineering Co., Ltd. (Shandong Qingdao, 266071)

② National Registration Center for Chemicals, Ministry of Emergency Management (Shandong Qingdao, 266071)

③ School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

[ABSTRACT] In order to determine the explosion risk and safety conditions of storage and transportation such as temperature and concentration of ammonium nitrate solution, the explosion risk and safety control conditions of ammonium nitrate solution under thermal decomposition and sympathetic explosion were studied using Koenen test, adiabatic heat test, UN partition test, and crystallization characteristic test. The results show that, at 140 ℃, when mass fraction of water in ammonium nitrate solution is less than 4%, it is an explosive substance; when mass fraction of water is between 4% and 10%, it is explosive; when mass fraction of water is greater than 10%, it does not have explosive properties. When the mass fraction of ammonium nitrate is 90%, the initial exothermic temperature of ammonium nitrate solution is within the range of 210-230 ℃, and the lowest T_{D24} is 151 ℃. In the range of 110-140 ℃, the shock wave sensitivity of ammonium nitrate solution in a high-temperature is related to the crystallization state of the solution, and a large amount of crystallization will cause the detonation. Therefore, the mass fraction of ammonium nitrate in ammonium nitrate solution should be controlled within 93%, the upper temperature limit should be controlled within 140 ℃, and the lower limit of temperature control should be determined based on the crystallization temperature of ammonium nitrate solution.

[KEYWORDS] ammonium nitrate solution; safe temperature; safe concentration; Koenen test; UN partition test

* 收稿日期:2022-08-18

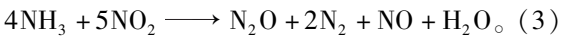
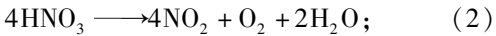
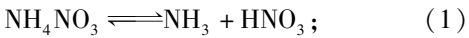
第一作者:张全(1990-),男,硕士,主要从事化学品危险性研究。E-mail: zhanquan.qday@sinopec.com

通信作者:张宏哲(1981-),男,博士,高工,主要从事化学品危险性研究。E-mail: zhanghz.qday@sinopec.com

0 引言

硝酸铵是一种常见的工业原材料,广泛应用于化肥和民爆行业,但具有较高的危险性^[1]。硝酸铵热浓溶液是硝酸铵产品重要类别。自 2008 年我国第一条生产线投入生产以来,硝酸铵溶液产量逐年增加,目前已占硝酸铵市场总份额的 1/3。

国内曾多次出现非产品形式的硝酸铵溶液爆炸事故。硝酸铵溶液的危险性主要来自硝酸铵的热分解。硝酸铵热分解反应机理复杂,普遍接受的观点认为^[2-4],受热熔融的液态硝酸铵部分分解为氨 NH₃ 和硝酸 HNO₃,HNO₃ 进一步分解产生二氧化氮 NO₂,NH₃ 被 NO₂ 氧化,发生剧烈的氧化还原反应,反应过程如下:



近年来,国内外进行了大量酸、氧化铜、尿素、磷酸二铵及氯离子等物质对硝酸铵热稳定性影响的研究^[5-9],但关于硝酸铵溶液热危害的研究还不够深入。王春丽^[10]研究了不同浓度硝酸铵溶液的爆炸特性,发现硝酸铵质量分数在 78%~96% 范围内,浓度越高,临界爆炸温度越低。孙彬峰^[11]使用热分析方法研究了不同浓度硝酸铵溶液的热分解特性,认为硝酸铵质量分数为 80% 时,临界爆炸温度最低。目前,我国硝酸铵溶液的温度、质量分数范围一般分别控制在 125~140 ℃、92%~94%。

现有研究未能明确硝酸铵溶液的爆炸危险性,并且浓度等参数与实际生产中的情况偏离较大,对安全生产的指导意义有限,硝酸铵溶液储运过程中存在较大的风险。

硝酸铵溶液的爆炸可能由温度过高或受外部冲击两种因素引起。本文中,采用克南试验研究了硝酸铵溶液在高热环境中热分解的爆炸危险性,并通过绝热量热试验确定了安全控制温度;采用联合国隔板试验研究了硝酸铵溶液在 140 ℃ 时受到外部爆炸冲击波的作用下发生殉爆的危险性;通过析晶特性试验,结合爆炸热点理论,确定了硝酸铵溶液的殉爆机理及安全控制温度、浓度范围等。

1 试验部分

1.1 仪器和试剂

试剂:硝酸铵颗粒,工业纯,湖北凯龙楚兴化工

集团有限公司。

仪器:HCR-H001 克南试验仪、HCR-H057 联合国隔板试验仪,河南海克尔仪器仪表有限公司;Phi-TECI 绝热反应量热仪,英国赫尔公司。

1.2 试验方法

1.2.1 样品制备

硝酸铵溶液长期高温储存易分解变质;溶液冷却后会板结为坚硬的晶体,破碎取样过程易引入杂质。为保证试验结果准确,使用硝酸铵固体和去离子水配置样品,模拟硝酸铵溶液。

将固体硝酸铵颗粒在 80 ℃ 条件下真空干燥 2 h,除去吸附的水分。烘干后,与去离子水混合,配置成质量分数为 90%~98% 的硝酸铵溶液样品。

1.2.2 克南试验

分别使用 1.0 mm 和 2.0 mm 孔径的孔板对质量分数 90%、92%、94%、96% 和 98% 的硝酸铵溶液及纯硝酸铵样品进行克南试验。

将样品分别置于克南管,并用 80 N 的力压实,直到装至距离钢管顶端 55 mm 为止,盖以孔板。将组装完的克南管置于克南试验装置中,分别从左侧、右侧、后侧及下侧 4 个方向用丙烷火焰加热。持续加热 5 min 或至钢管爆炸,观察钢管完整性。每个样品测试 2 次。“+”表示发生爆炸;“-”表示未发生爆炸;其中,只有一次发生爆炸,则试验结果为“+”。

1.2.3 热稳定性测试

使用绝热量热仪分别对质量分数 90%、92%、94%、96% 和 98% 的硝酸铵溶液及纯硝酸铵样品进行热稳定性试验。

称取 200 mg 的样品于不锈钢量热球中,采用加热-等待-搜索的测试模式,温度范围为 150~400 ℃,升温梯度为 5 ℃,搜索时间为 15 min,检出限为 0.2 ℃。测试过程采集量热球中的温度、压力等失控热力学关键数据。

1.2.4 联合国隔板试验

分别使用含有机玻璃板和无有机玻璃板的试验装置,对质量分数 90%、92%、94%、96% 和 98% 的硝酸铵溶液及纯硝酸铵样品进行联合国隔板试验。

钢管下端依次组装好雷管、TNT 炸药及有机玻璃隔板(如果有),将试样装至钢管顶部,直至敲拍钢管样品不继续下沉为止。在样品加热过程中,硝酸铵晶型会发生变化,同时从局部开始熔化,转变为密度更大的液态或潮湿晶体,样品整体体积收缩。因此,装药致密程度对结果影响不大。钢管上端设置一块边长 150 mm、厚 3 mm 的正方形低碳钢验证

板。组装完成后,额外将 1 支温度传感器插入样品中,以监测样品温度;并用高温保鲜膜覆于样品表面,以减少样品中水分的挥发。将装置用烘箱加热至 140 ℃。试验时,从烘箱取出开始计时,在 1 min 内引发雷管,观察验证板穿孔情况。每个样品测试 2 次。“+”表示发生爆炸;“-”表示未发生爆炸;其中,发生一次爆炸,则试验结果为“+”。

1.2.5 物质析晶特性测试

以质量分数 1% 为梯度,取质量分数为 90%~98% 的硝酸铵溶液样品。称取 10 g 样品于外径 25 mm 的试管中,使用油浴锅加热至样品完全熔化。熔化后,继续升温 10 ℃,将试管连同温度计一起转移至另一个温度低于熔点 5~7 ℃ 的油浴锅中冷却,记录样品析出第一个晶粒时的温度,每个浓度的样品重复试验 3 次。

2 硝酸铵溶液热分解危险性

2.1 硝酸铵溶液对高热条件的敏感度

采用克南试验研究硝酸铵溶液在高度密封条件下对高热作用的敏感程度。孔板孔径为 1.0 mm 的克南试验用于确定样品是否达到具有爆炸性物质的筛选条件;孔板孔径为 2.0 mm 的克南试验用于确定是否达到爆炸物的筛选条件。

以质量分数 94% 的硝酸铵溶液为例,孔板孔径为 1.0 mm 时的试验过程现象见图 1。加热 64 s 后,克南管缓慢冒出白烟,管内不时喷溅出液体,该现象可能由溶液沸腾引起;101 s 后,钢管突然开始喷出大量白烟,并伴随明显的气流声,此时硝酸铵开始分解;随着时间的推移,克南管温度继续升高,气体流速增加;107 s 时,气体流速到达极限,克南管发生爆炸。未爆炸的试验现象与上述过程相似,但喷出气体的最大流速较小。

表 1 的试验结果表明:质量分数为 90% 的硝酸铵溶液未达到爆炸性物质的筛选标准;质量分数为 92%、94%、96% 和 98% 的硝酸铵溶液和纯硝酸铵达到爆炸性物质的筛选标准,但未达到爆炸物的筛

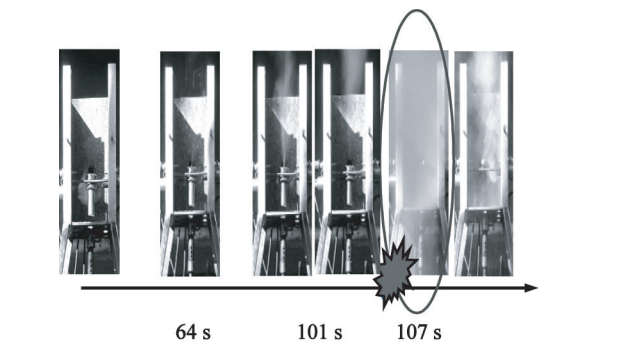


图 1 质量分数 94% 的硝酸铵溶液在孔板孔径为 1.0 mm 时的克南试验过程

Fig. 1 Koenen test process of ammonium nitrate solution with a mass fraction of 94% with a aperture of 1.0 mm

表 1 硝酸铵样品的克南试验结果

孔板孔径/ mm	w(硝酸铵)/%					
	90	92	94	96	98	100
1.0	-	+	+	+	+	+
2.0	-	-	-	-	-	-

选标准。

2.2 硝酸铵溶液的热稳定性

克南试验表明,硝酸铵溶液在高热条件下具有爆炸危险性。为进一步确定硝酸铵溶液的安全控制温度,进行了绝热量热试验。

我国硝酸铵溶液生产企业采取了严格的以销定产的管理制度,从生产结束到装车前的储存时间不超过 24 h。为此,选取绝热条件下失控反应最大反应速率到达时间为 24 h 的温度 T_{D24} 作为评价参数,研究硝酸铵溶液储存温度。

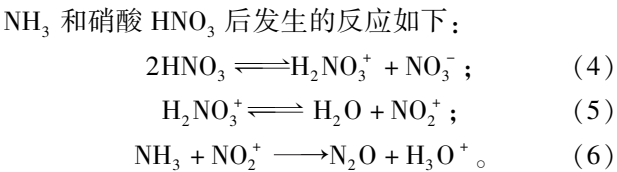
表 2 为不同浓度的硝酸铵溶液样品的绝热测试结果。其中,硝酸铵溶液和纯硝酸铵的 T_{D24} 采用 n 级模型法计算获得^[12-17]。

硝酸铵固体的起始放热温度最高;硝酸铵溶液的起始放热温度随含水量的降低而降低,该现象可能与反应机理有关。Brower 等^[3]认为,硝酸铵在 270 ℃ 以下的热分解是离子反应,硝酸铵吸热分解为氨

表 2 不同浓度的硝酸铵样品的绝热测试结果

Tab. 2 Insulation test results of ammonium nitrate samples with different concentrations

参数	w(硝酸铵)/%					
	90	92	94	96	98	100
起始放热温度/℃	226.5	219.8	219.3	218.3	211.4	230.0
起始放热压力/kPa	5.90×10^3	5.79×10^3	5.99×10^3	4.86×10^3	5.58×10^3	2.59×10^4
T_{D24} /℃	169	160	151	162	163	153



硝酸铵固体样品加热,首先分解成氨 NH₃ 和硝酸 HNO₃,大量 NH₃ 直接进入气相;随着温度的升高,液相中开始进行式(4)~式(6)所述反应;熔融态的液相中,物质解离程度较小,式(4)和式(5)的反应趋势较弱;同时,NH₃ 在液相中的溶解度小,NH₃ 浓度较低,限制了液相式(6)的反应速率。

当系统中存在少量水时,硝酸等物质离子化的趋势及 NH₃ 在液相中的溶解度增加,提高了溶液中反应物粒子的浓度,式(4)~式(6)反应更容易发生,起始分解温度降低。绝热量热测试中,含水硝酸铵样品在热分解前压力低于纯硝酸铵样品,佐证了 NH₃ 在液相中溶解的推理。而含水量增加,进一步稀释了反应物的浓度,反应受到抑制,起始放热温度反而升高。

表2中,硝酸铵溶液的 T_{D24} 最低为 151 ℃。应设置硝酸铵溶液的储运安全控制上限温度低于 150 ℃。考虑误差及安全余量,建议设置温度上限为 140 ℃或更低温度。

3 硝酸铵溶液的殉爆危险性

3.1 硝酸铵溶液的冲击波敏感度

采用联合国隔板试验研究硝酸铵溶液的冲击波敏感度。未装配有机玻璃隔板的试验装置测试硝酸铵溶液的传播爆轰能力,用来确定硝酸铵溶液受到爆炸冲击是否会殉爆,是否达到具有爆炸性物质的筛选条件;装配有机玻璃隔板的试验装置测试硝酸铵溶液的冲击波敏感性,用来确定硝酸铵溶液的殉爆危险程度是否达到爆炸物的筛选条件。试验结果如表3所示。表3中,测试温度为 140 ℃,“*”表示多次试验结果不一致。

表3 硝酸铵样品的传播爆轰能力与冲击波敏感性

测试项目	$w(\text{硝酸铵})/\%$						
	92	94	95	96	97	98	100
传播爆轰能力	-	-	-	-			
冲击波敏感性			-	*	*	+	+

无有机玻璃隔板的试验结果表明,在 140 ℃ 条件下,92%、94%、95% 和 96% 的硝酸铵溶液测试结果为“-”,未达到具有爆炸性物质的筛选条件,即该区间的硝酸铵溶液受冲击不会发生殉爆。

含有机玻璃隔板的试验结果表明,在 140 ℃ 条件下,95% 的硝酸铵溶液测试结果为“-”,未达到爆炸物筛选条件;98%、100% 的硝酸铵溶液测试结果为“+”,达到爆炸物筛选条件;96%、97% 的硝酸铵溶液多次试验结果不一致。结合试验样品固液状态分析认为,这一现象可能与样品析晶有关。

3.2 硝酸铵溶液的析晶特性

为进一步分析硝酸铵溶液殉爆反应机理,进行了溶液析晶温度特性的研究,析晶曲线如图2所示。

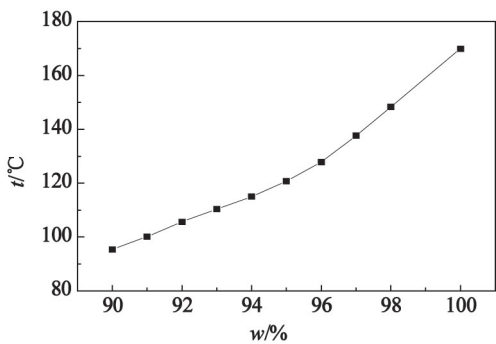


图2 不同浓度硝酸铵样品的析晶温度曲线
Fig.2 Crystallization temperature curve of ammonium nitrate samples with different concentrations

发生爆炸的试验样品均位于析晶曲线的右侧,即测试样品中存在数量不等的晶体。其中,多次测试结果不一致的点距析晶曲线较近,溶液中晶粒较少;测试结果明确的点距析晶曲线较远,溶液中存在大量晶体。结合爆炸物热点理论和硝酸铵析晶曲线分析认为,高温条件下硝酸铵溶液殉爆是由析出的晶粒引起的。

当溶液中无晶粒时,冲击波的机械能被溶液完全吸收,这部分能量转化的内能不足以将全部溶液加热至激发态,无法完成引爆;当溶液中有少量晶粒时,冲击波穿透溶液作用在析出晶粒的表面,大量机械能转化成热能,形成热点,热点处的硝酸铵发生热分解,放出的热量用于加热周围的硝酸铵溶液;当热点足够多时,释放的热量足够将硝酸铵溶液加热到爆炸温度,硝酸铵溶液便被激发并发生爆炸,反应机理如图3所示。

根据这一理论绘制了硝酸铵溶液殉爆危险性分布图,如图4所示。

基于上述研究,硝酸铵溶液在生产、储存、运输过程中应严格控制温度,避免溶液出现析晶。根据

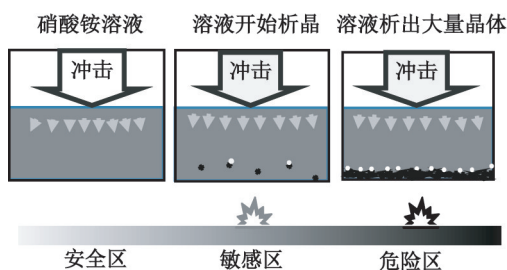


图 3 硝酸铵溶液不同析晶状态的爆炸危险性

Fig. 3 Explosion risk of ammonium nitrate solution in different crystallization states

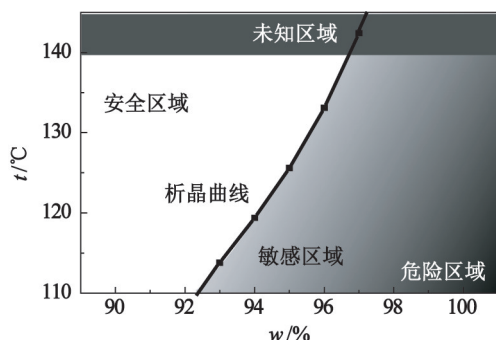


图 4 硝酸铵样品的殉爆危险性分布

Fig. 4 Distribution of detonation risk of ammonium nitrate samples

现有罐车保温性能和运输半径,正常运输过程中溶液温度降低最多 15℃,装卸车过程降温约 3~5℃。因此,储运环节中,硝酸铵溶液温度应高于析晶点约 20℃。考虑硝酸铵溶液热稳定性及析晶特性,硝酸铵溶液质量分数上限应低于 93% (析晶温度约为 110℃)。

4 结论

1) 高热作用会引起硝酸铵溶液爆炸。质量分数 90% 的硝酸铵溶液受高热会发生分解反应,反应剧烈程度有限;质量分数 92%~98% 的硝酸铵溶液和纯硝酸铵会发生较为剧烈的热分解,但危险性未达到爆炸物的筛选条件。

2) 质量分数 90% 以上的硝酸铵溶液起始放热温度在 210~230℃ 之间, T_{D24} 高于 150℃。少量的水能够降低起始放热温度,含水量增加会使起始放热温度回升。

3) 140℃ 以内,硝酸铵溶液具有发生殉爆的可能性,爆炸危险性达到了爆炸物筛选条件。殉爆发生的可能性与溶液析晶状态有关。当溶液完全溶解时,受冲击不发生殉爆;当溶液出现少量晶体析出

时,受冲击有一定概率发生殉爆;当溶液中存在大量晶体时,受冲击会发生殉爆。

4) 硝酸铵溶液生产、储存、运输过程应避免热分解和析晶现象,建议质量分数控制在 93% 以内,温度上限 ≤140℃,温度控制下限应根据该批次溶液析晶温度确定。

参 考 文 献

- [1] BABRAUSKAS V. Explosions of ammonium nitrate fertilizer in storage or transportation are preventable accidents [J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 304: 134-149.
- [2] GUNAWAN R, ZHANG D K. Thermal stability and kinetics of decomposition of ammonium nitrate in the presence of pyrite [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 165 (1/2/3): 751-758.
- [3] BROWER K R, OXLEY J C, TEWARI M. Evidence for homolytic decomposition of ammonium nitrate at high temperature [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1989, 93 (10): 4029-4033.
- [4] DAVIS T L, ABRAMS A J J. The dehydration of ammonium nitrate [J]. Journal of the American Chemical Society, 1925, 47 (4): 1043-1045.
- [5] SUN J H, SUN Z H, WANG Q S, et al. Catalytic effects of inorganic acids on the decomposition of ammonium nitrate [J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, 127 (1/2/3): 204-210.
- [6] 孙占辉, 孙金华, 陆守香, 等. 无机酸对硝酸铵热稳定性影响的研究 [J]. 中国安全科学学报, 2005, 15 (9): 57-62.
SUN Z H, SUN J H, LU S X, et al. Study of the influence of inorganic acid on the thermal stability of ammonium nitrate [J]. China Safety Science Journal, 2005, 15 (9): 57-62.
- [7] 陈网桦, 陈利平, 吴燕, 等. 硝酸及氯离子对高温硝酸铵水溶液热危险性的影响研究 [J]. 中国安全科学学报, 2007, 17 (5): 101-105.
CHEN W H, CHEN L P, WU Y, et al. Influence of nitrate acid and chlorine ion on the decomposition of ammonium nitrate in aqueous solution with high temperature [J]. China Safety Science Journal, 2007, 17 (5): 101-105.
- [8] 孙琦. 不同加热条件下硝酸铵的热危险性及氧化铜的影响 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2019.
SUN Q. Thermal hazards of ammonium nitrate and effect of copper oxide under different heating experiments [D]. Hefei: University of Science and Technology of China,

2019.

[9] 谭柳. 添加剂对硝酸铵安全性能的影响及其规律研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2018.

TAN L. The effect of additives on the safety performances of ammonium nitrate and its regularity [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2018.

[10] 王春丽. 硝酸铵水溶液热安全性研究 [D]. 太原: 中北大学, 2010.

WANG C L. Research on the thermal safety of ammonium nitrate solution [D]. Taiyuan: North University of China, 2010.

[11] 孙彬峰. 硝酸铵热危险性综合研究 [D]. 太原: 中北大学, 2017.

SUN B F. Comprehensive research on ammonium nitrate thermal hazard [D]. Taiyuan: North University of China, 2017.

[12] 张金锋, 张晴, 任红威, 等. 过氧化苯甲酸叔丁酯热危险性实验研究 [J]. 中国安全生产科学技术, 2019, 15(9): 39-43.

ZHANG J F, ZHANG J, REN H W, et al. Experimental study on thermal hazard of tert-butyl peroxybenzoate [J]. Journal of Safety Science and Technology, 2019, 15(9): 39-43.

[13] 黄飞, 金满平, 孙峰, 等. BIPB 的热分解动力学和失控反应模拟 [J]. 安全与环境学报, 2012, 12(2): 217-223.

HUANG F, JIN M P, SUN F, et al. On the thermal decomposition kinetics of BIPB and its runaway reaction simulation [J]. Journal of Safety and Environment, 2012, 12(2): 217-223.

[14] 何志伟, 葛玉强, 孟涛, 等. 氟橡胶包覆 TANPyO 的热安全性研究 [J]. 爆破器材, 2022, 51(1): 19-24.

HE Z W, GE Y Q, MENG T, et al. Thermal safety of fluoroelastomer coated TANPyO [J]. Explosive Materials, 2022, 51(1): 19-24.

[15] 谭迎新, 赵玉鑫, 张硕, 等. 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物的热安全特性分析 [J]. 爆破器材, 2021, 50(3): 13-18.

TAN Y X, ZHAO Y X, ZHANG S, et al. Thermal safety analysis of 2, 6-diamino-3, 5-dinitropyrazine-1-oxide [J]. Explosive Materials, 2021, 50(3): 13-18.

[16] 华佐豪, 郭宁, 吴立志, 等. 几种光敏推进剂的热分解动力学及气相产物研究 [J]. 爆破器材, 2019, 48(1): 15-22.

HUA Z H, GUO N, WU L Z, et al. Study on thermal degradation kinetics and gaseous products of laser sensitive propellants [J]. Explosive Materials, 2019, 48(1): 15-22.

[17] 中国化工学会. 化工工艺反应热风险特征数据计算方法: T/CIESC 0003—2020 [S]. 2020.

The Chemical Industry and Engineering Society of China. Standard practice for calculation of thermal risk figures for reaction of chemical process: T/CIESC 0003—2020 [S]. 2020.

~~~~~

(上接第 9 页)

formance of high-density suspension fuel of adding Al NPs [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2018, 26(4): 290-296.

[14] 曹锦文, 潘伦, 张香文, 等. 含纳米铝颗粒的 JP-10 凝胶燃料理化及流变性能 [J]. 含能材料, 2020, 28(5): 382-390.

CAO J W, PAN L, ZHANG X W, et al. Physicochemical and rheological properties of Al/JP-10 gelled fuel [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2020, 28(5): 382-390.

[15] WU X J, WANG Y, YANG W, et al. A rheological study on temperature dependent microstructural changes of fumed silica gels in dodecane [J]. Soft Matter, 2012, 8(40): 10457-10463.

[16] GUO Y, YU W, XU Y Z, et al. Liquid-to-solid transition of concentrated suspensions under complex transient shear histories [J]. Physical Review E, 2009, 80(6): 061404.

[17] 郑重. 气相二氧化硅/极性低聚物纳米复合材料的界面调控与流变行为研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2016.

ZHENG Z. Adjustable interfacial structure rheology of fumed silica/polar oligomer nanocomposites [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2016.

[18] HASSAN M, ISSAKHOV A, UD K, et al. The effects of zero and high shear rates viscosities on the transportation of heat and mass in boundary layer regions: a non-Newtonian fluid with Carreau model [J]. Journal of Molecular Liquids, 2020, 317: 113991.