

## 铵油炸药微观结构及其对雷管起爆感度的影响

曾贵玉<sup>1</sup>, 郁卫飞<sup>1</sup>, 李伟<sup>1</sup>, 高大元<sup>1</sup>, 黄辉<sup>1</sup>, 吕春绪<sup>2</sup>

(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, 江苏 南京 210094)

**摘要:** 炸药微观结构对性能影响显著, 为更好认识铵油炸药 (ANFO) 微观结构及其对起爆感度的影响, 采用扫描电镜法 (SEM) 和密度测试法表征不同状态铵油炸药颗粒的微观结构, 通过切片技术观测 ANFO 炸药颗粒内部的微观特征, 借鉴板痕试验原理测试样品雷管起爆感度。结果表明, 未膨化 ANFO 炸药颗粒内部及外部孔洞和裂纹很少, 颗粒表面较膨化 ANFO 炸药光滑; 膨化 ANFO 炸药颗粒表面存在大量孔洞、裂纹和突起, 表面凹凸不平, 颗粒内部存在大量毛孔和孪晶。研究同时表明, 膨化 AN 颗粒内的晶体生长过程并未进行完全。多孔的颗粒结构和凹凸不平的颗粒表面有利于提高 ANFO 的雷管起爆感度。

**关键词:** 物理化学; 微观结构; 扫描电镜法 (SEM); 切片; 雷管起爆感度; 铵油炸药 (ANFO)

**中图分类号:** TJ55; O64

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.06.026

### 1 引言

20 世纪 50 年代以来, 铵梯炸药一直是粉状工业炸药的主体。但铵梯炸药中含有 5% ~ 20% 的 TNT, 因此这类炸药存在有毒、污染环境、危害健康、原材料成本较高和使用不安全等缺点, 研究不含 TNT 但性能优良、可替代铵梯炸药的新品种已成为粉状工业炸药的发展方向, 由硝酸铵 (AN) 和燃料油所组成的铵油炸药 (ANFO) 就是最具有潜力的一类新型粉状工业炸药。但是普通铵油炸药存在雷管难以起爆等致命缺陷, 这在很大程度上限制了 ANFO 的发展和实际应用, 提高 ANFO 雷管起爆感度成为 ANFO 得到实际应用的关键<sup>[1-6]</sup>。

从炸药热点起爆理论可知, 当炸药中存在孔隙、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、起爆热点数量更多, 炸药更容易起爆, 其起爆性能将发生显著改变<sup>[7-8]</sup>。因此, 对 AN 进行膨化敏化处理, 在 AN 晶体颗粒中植入孔隙、缺陷或使颗粒表面歧化, 导致 AN 及相应 ANFO 的微观结构发生改变, 有利于提高 ANFO 的雷管起爆感度及爆轰能力<sup>[9-16]</sup>。但膨化后的 ANFO 微观结构发生了多大改变, 这种微纳结构上的改变对其雷管起爆性能有何影响, 还未得到较系统的研究。因此, 为更好地认识 ANFO 微观结构及其对雷管起爆性能的影响, 本文研究未经膨化和

不同温度与时间下膨化得到的不同状态 ANFO 的微观结构及其起爆行为, 以促进 ANFO 的理论发展和实际使用。

### 2 实验部分

#### 2.1 试剂与仪器

硝酸铵, 四川金象化工股份有限公司生产, 工业品; 膨化剂, 自制; 水, 蒸馏水。扫描电子显微镜 (SEM): KYKY-2800, 北京中科科仪技术发展股份有限公司生产。

#### 2.2 实验过程

将硝酸铵、水、膨化剂按 100 : 10 : 0.15 的比例加入反应釜, 加热至一定温度, 使硝酸铵全溶, 再将反应釜与真空系统接通, 使反应体系在负压条件下快速膨化。不同膨化温度和膨化时间下得到不同膨化状态的 AN 样品: 130 ~ 132 °C 下膨化 15 min 得到完全膨化的 AN 样品, 编号为 EAN-14; 130 ~ 132 °C 下膨化 2 min 得到不完全膨化样品 EAN-24; 116 ~ 120 °C 下膨化 15 min 得到另一种不完全膨化样品 EAN-34; 未膨化工业样品为 AN-04。上述 4 个样品分别过 40 目筛, 取筛下物与燃料油 (柴油) 按 94.5 : 5.5 的比例在 70 °C 下混合, 干燥后得到铵油炸药, 编号分别为 EANFO-14、EANFO-24、EANFO-34 和 ANFO-04。采用切片技术得到单个 ANFO 颗粒的剖面样品。

参照 GJB772A-1997 方法 402.1 的规定测试样品的堆积密度; 采用 KYKY-2800 扫描电镜 (SEM) 观察样品颗粒表面形貌和微孔结构; 借鉴板痕试验原理测试 ANFO 的雷管起爆感度。

收稿日期: 2014-04-15; 修回日期: 2012-05-10

作者简介: 曾贵玉 (1969 -), 男, 博士, 副研究员, 从事超细材料及含能材料制备及性能研究。e-mail: guiyuzeng@sina.com

### 3 结果与讨论

#### 3.1 孔隙率

孔隙率反映了样品中总的孔隙数量、颗粒表面粗糙程度(决定颗粒堆积状态)等结构信息,孔隙率与样品密度紧密联系,可用样品密度数据来对样品孔隙率进行相对比较。不同状态 ANFO 的堆积密度及相应的孔隙率数据见表 1。从表 1 可知,铵油炸药的堆积密度与硝酸铵状态密切相关。工业铵油炸药的堆积密度大,膨化铵油炸药样品的堆积密度小,表明膨化过程是一个边析晶边产生缺陷的过程,颗粒形成的同时也在颗粒内和颗粒间产生大量孔隙或其它缺陷,即膨化后样品中含有更多的孔隙、裂纹或其它表面缺陷(不规则形貌、凹痕、棱角或突起等),使得样品颗粒密度较小或颗粒间无法紧密堆积。但孔隙数量和表面缺陷与膨化过程工艺入条件有关,不同膨化条件决定了样品的膨化程度,在较低温度下及短时间膨化条件下得到不完全膨化样品 EANFO-24 和 EANFO-34,颗粒中引入的孔隙体积和缺陷相对要少,因此相应铵油炸药样品的堆积密度改变较小,接近未膨化样品 ANFO-04。

对各铵油炸药样品堆积孔隙率进行比较,顺序如下: EANFO-14 > EANFO-24 > EANFO-34 > ANFO-04,可见,样品孔隙率与其制备工艺条件密切相关,膨化过程是在颗粒内引入孔隙并使颗粒形貌更不规则的过程,膨化过程进行越完全,在颗粒内引入的孔隙数量就越多,颗粒形貌也趋于更不规则,样品的孔隙率就越大,因此完全膨化铵油炸药样品 EANFO-14 的堆积密度就最小、孔隙率最大。当处于松装状态下的样品颗粒从一定高度垂直跌落时,这些颗粒间孔隙及不规则颗粒表面结构比颗粒内的结构更易被破坏,导致样品堆积密度变化更大,即  $\rho_p$  与  $\rho_l$  的比值大。

表 1 不同状态铵油炸药的堆积密度及孔隙率

Table 1 The pile density and porosity of different ANFO samples

sample	$\rho_p / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$P_p / \%$	$\rho_p / \rho_l$
ANFO-04	0.78	54.65	1.37
EANFO-14	0.65	62.21	1.35
EANFO-24	0.76	55.81	1.36
EANFO-34	0.77	55.23	1.45

Note: 1)  $\rho_p$  and  $\rho_l$  are the pile density and loose density respectively;

2)  $P_p$  is the porosity under pile state.

#### 3.2 ANFO 颗粒表面及内部结构特征

不同状态铵油炸药样品在 2000 倍时的扫描电镜照

片见图 1~图 4。从电镜照片可见,各铵油炸药颗粒表面细微特征差异较大,未膨化铵油炸药样品 ANFO-04 表面结构致密,毛孔很少,只有少量裂纹和突起;而膨化铵油炸药样品颗粒存在着大量毛孔,但毛孔大小、致密程度不一样,EANFO-34 毛孔小且致密,颗粒表面有少量突起,其它膨化铵油炸药样品毛孔较多且疏松,尤其是 EANFO-14 毛孔极为发达。从毛孔大小看,几乎所有膨化 ANFO 样品的毛孔大小均在亚微米级,EANFO-14 样品毛孔大部分在 300 nm 左右,EANFO-24 样品在 400 nm 左右,EANFO-34 样品在 200 nm 左右。

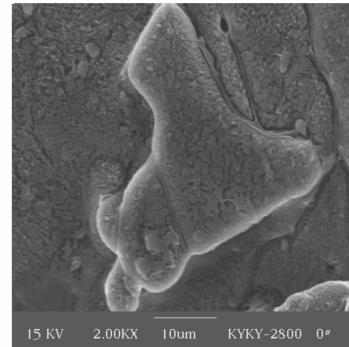


图 1 ANFO-04 的 SEM 照片

Fig. 1 SEM of ANFO-04

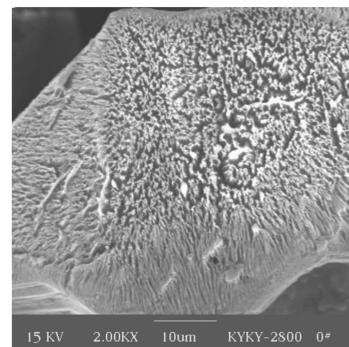


图 2 EANFO-14 的 SEM 照片

Fig. 2 SEM of EANFO-14

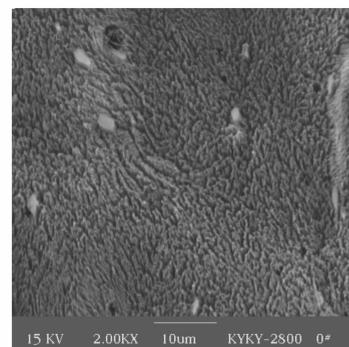


图 3 EANFO-24 的 SEM 照片

Fig. 3 SEM of EANFO-24

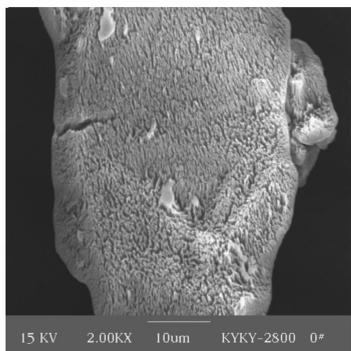
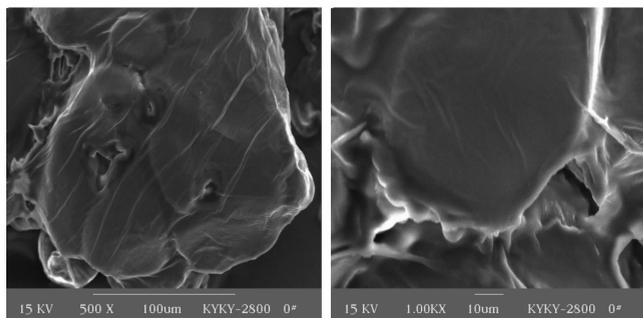


图4 EANFO-34 的 SEM 照片

Fig.4 SEM of EANFO-34

从 SEM 图也可对不同状态铵油炸药样品的毛孔数量进行定性比较: EANFO-14 > EANFO-24 > EANFO-34 > ANFO-04, 不同状态铵油炸药样品有不同的孔隙结构, 这可造成炸药雷管起爆感度性能的差异。

为真实反映炸药颗粒的内部实际微观结构, 采用包埋切片技术获得不同状态 ANFO 样品的颗粒剖面样品, 再通过 SEM 技术观察切片的微观结构, 图 5 ~ 图 8 即为几种状态 ANFO 颗粒切片在不同倍数下的 SEM 图片。

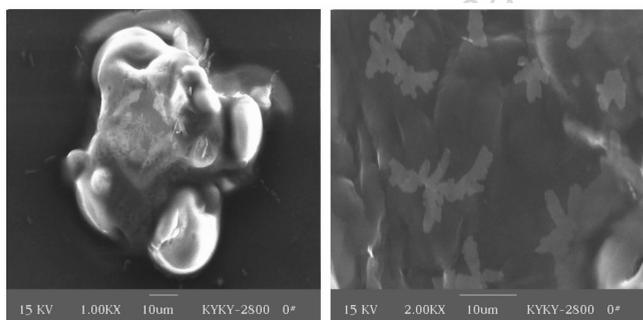


a. 500 times

b. 1000 times

图5 ANFO-04 切片的 SEM 照片

Fig.5 SEM of ANFO-04 slice

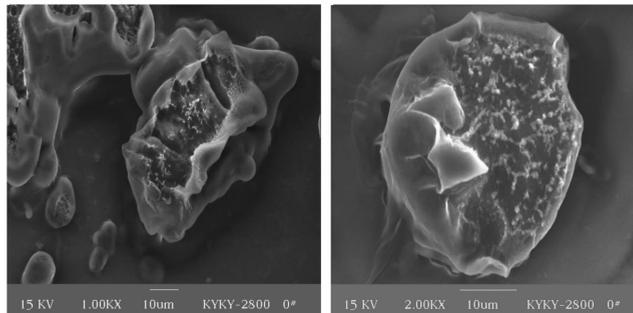


a. 1000 times

b. 2000 times

图6 EANFO-14 切片的 SEM 照片

Fig.6 SEM of EANFO-14 slice

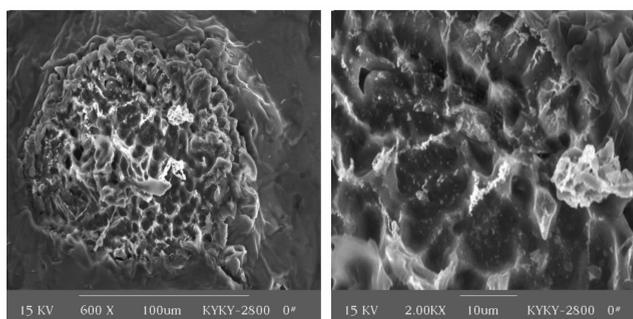


a. 1000 times

b. 2000 times

图7 EANFO-24 切片的 SEM 照片

Fig.7 SEM of EANFO-24 slice



a. 600 times

b. 2000 times

图8 EANFO-34 切片的 SEM 照片

Fig.8 SEM of EANFO-34 slice

ANFO 颗粒切片的 SEM 照片表明, 不同状态 ANFO 颗粒内部结构差异较大。未膨化 ANFO 颗粒样品 ANFO-04 切片表面平整光滑, 内部缝隙、突起和孔洞很少、结构密实; EANFO-14 颗粒内部呈褶皱状, 且存在较多缝隙及雪花状结晶物; EANFO-24 颗粒内部结构与大粒宝石相似, 大颗粒内部存在许多小颗粒且小颗粒之间空隙较大, 孔隙和突起较其它膨化铵油样品相对要少; EANFO-34 颗粒内部呈蜂巢状, 存在大量孔洞和凹坑, 各凹坑间的隔膜很薄, 切片表面突起、棱角极多。从铵油炸药颗粒切片的 SEM 图片也可看出, 膨化 ANFO 样品颗粒内的 AN 晶体形状极不规则, 存在大量形态各异、大小不等的晶体及孪晶, 没有完整晶体的规则外形, 由于切片技术是将颗粒切开来直观观察颗粒内部的微观结构, 因此通过分析颗粒切片的 SEM 图片可了解颗粒的结晶过程, 膨化 ANFO 颗粒内部包含的不规则晶体形状反映出膨化 ANFO 样品中的 AN 晶体生长并未完成, 这从 AN 的快速膨化结晶过程也很容易得到解释。

### 3.3 不同状态 ANFO 样品的雷管起爆感度

借助板痕原理测试技术研究铵油炸药微观结构对雷管起爆感度的影响。实验中将符合规定的牛皮纸卷

成高 100 mm、直径为  $\Phi 15$  的纸筒, 在相同实验条件下测试各铵油炸药样品的雷管起爆感度。该方法是一种相对比较法, 通过分析雷管起爆样品后在验证板上留下的印痕, 可对样品在雷管作用下的反应类型和程度进行相对比较。如雷管作用后只在验证板上留下单一的射流, 则表明样品没有发生爆轰, 不能被雷管所起爆, 雷管起爆感度低; 如验证板上留有近圆形的凹痕且从边沿到中心逐渐加深, 则表明样品在雷管作用下起爆, 雷管起爆感度高。8# 电雷管起爆样品后在铝验证板上留下的凹痕照片见图 9。

从不同状态铵油炸药样品起爆后在验证板上留下的印痕可知: (1) 未膨化铵油炸药 ANFO-04 样品起爆后只在验证板上留下射流, 没有凹痕, 表明其在雷管作用下没有发生爆轰, 雷管起爆感度低; (2) 几个膨化铵油炸药样品起爆后均在验证板上留下了明显的凹痕, 表明在雷管作用下均发生了爆轰, 膨化过程增加的大量孔隙有利于提高铵油炸药的雷管起爆感度; (3) 几个膨化铵油炸药起爆后在验证板上留下的凹痕深度不一致, 表明不同微观结构铵油炸药的雷管起爆感度存在差异, 使爆轰过程发展完全程度不一样。

不同状态铵油炸药雷管起爆实验结果及在验证板上留下的凹痕体积见表 2。其中, 凹痕深度和体积可通过高精度精细尺寸测量仪测量得到。

从图 9 和表 2 可知, 所有膨化铵油炸药在雷管作用下均发生了爆轰。但从验证板上的凹坑体积和深度可直观看出, 不同状态铵油炸药的起爆感度不一样。根据验证板上凹坑体积和凹坑深度, 可对不同状态铵油炸药的雷管起爆感度进行定性比较, 即: EANFO-14 > EANFO-24 > EANFO-34 > ANFO-04, 这与 SEM 观测到的颗粒孔隙数量和堆积状态下的孔隙率顺序相一致。表明铵油炸药样品孔隙越多, 炸药在外界作用下越易发生反应, 雷管起爆感度越高。

铵油炸药的雷管起爆感度问题可以借助热点理论予以分析<sup>[6]</sup>。铵油炸药是一种非均质炸药, 它在受到雷管冲击波等外来作用时, 由于炸药物理结构、力学性质的不均匀, 炸药各部分对作用的响应程度就不同, 炸药的内部孔隙、颗粒不规则形貌(突起及棱角)、晶体缺陷、硬质杂质和密度间断等少部分区域特别是孔隙处响应明显。冲击波往往先在这些区域多次来回反射与碰撞, 气泡受到冲击作用发生明显绝热压缩、空穴塌缩等反应, 将能量集中在这些局部区域, 使这些区域的温度升高并大大高于周围温度, 这些高温度的局部区域就称为热点(或反应中心)。当热点温度高于爆发温

度时, 热点开始爆炸并引发周围的炸药颗粒表面燃烧释放能量, 最后由燃烧逐渐发展成爆轰。对于雷管冲击波起爆来说, 由于孔隙在冲击波作用下的绝热压缩表现明显, 冲击波对孔隙的作用较其它热点区域更加显著, 其温度也升高得更快, 因此孔隙是决定雷管起爆的主要因素。ANFO 中的孔隙越多, 则其雷管起爆感度越好。

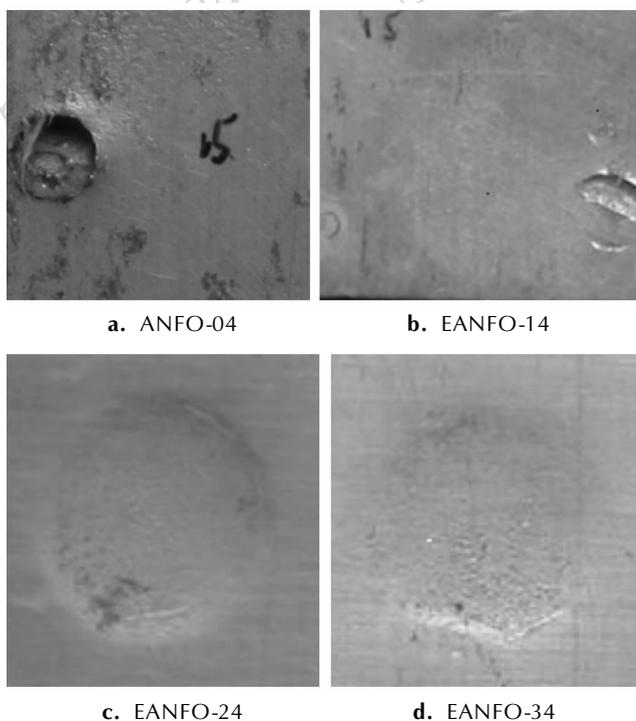


图 9 起爆不同状态铵油炸药后验证板上留下的印痕

Fig. 9 The witness plate trace after initiating different ANFO samples

表 2 不同状态铵油炸药雷管起爆感度

Table 2 The detonator initiation sensitivity of different ANFO samples

sample	ignition result	dent volume/mL	dent depth/mm
ANFO-04	0	0	0
EANFO-14	+	0.10	0.518
EANFO-24	+	0.08	0.441
EANFO-34	+	0.06	0.415

Note: 0 represents no reaction, + represents detonation.

## 4 结 论

(1) 密度法测试和 SEM 直观观测都表明, 膨化过程使 ANFO 的孔隙数量大量增加, 其自敏化结构特征得到加强。

(2) 膨化 ANFO 的颗粒表面和内部都存在大量孔隙, 但孔隙数量取决于膨化过程条件, 降低膨化温

度、缩短膨化时间均会减少孔隙数量。

(3) 铵油炸药切片的颗粒内部微观结构观察表明,膨化 ANFO 颗粒中的 AN 晶体生长过程并未进行完全。

(4) 孔隙数量是决定铵油炸药雷管起爆感度的主要因素,铵油炸药的雷管起爆感度与密度法和 SEM 观测法得到的炸药孔隙数量顺序一致,孔隙越多,在雷管冲击作用下形成的热点数量越多,越容易起爆。

#### 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,1997(1): 10-12.  
HUI Jun-ming, SHU Hong-wen, XIE Li-feng, et al. Sensitive methods of powder explosive[J]. *Huo Zhayao*, 1997(1): 10-12.
- [2] 叶海旺,吴凯,王洋,等. 多孔粒状混装铵油炸药爆炸性能试验研究[J]. 爆破,2011,28(1): 100-103.  
YE Hai-wang, WU Kai, WANG Yang, et al. Experiment research on explosion performance of mixed ANFO explosive[J]. *Blasting*, 2011, 28(1): 100-103.
- [3] 张伟,廖峰. 关于提高改性铵油炸药爆轰波感度的探讨[J]. 江西煤炭科技,2010(1): 75-76.  
ZHANG Wei, LIAO Feng. Probe into improvement of detonation sensitivity of modified ANFO[J]. *Jiangxi Coal Science & Technology*, 2010(1): 75-76.
- [4] Litovka O B, Starshinov A V, Kozak G D, et al. Design-experiment investigation of ANFO mixtures on base of different brand marks of porous grill ammonium nitrate[C]//New Trends in Research of Energetic Materials, Proceedings of the Seminar, 10th, Pardubice, Czech Republic, 2007: 742-752.
- [5] Naoki Kinoshita, Shiro Kubota, Tei Saburi. Influence of charge diameter on detonation velocity and reaction zone of ANFO explosive contained in a steel tube[J]. *Science and Technology of Energetic Materials*, 2011, 72(1/2): 25-29.
- [6] Maslov I Yu. Preparation of granulated ammonium nitrate with light hydrocarbon oils for manufacture of explosives[P]. Res R 2383517C1, 2010.
- [7] 孙锦山,朱建士. 理论爆轰物理[M]. 北京:国防工业出版社,1995.
- [8] 吕春绪. 膨化硝酸铵炸药[M]. 北京:兵器工业出版社,2001.
- [9] 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.
- [10] 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 & Propellants*, 2000, 23(4): 1-4.
- [11] 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.
- [12] 曾贵玉,吕春绪,黄辉. 不同状态膨化硝酸铵的自敏化结构研究[J]. 兵工学报,2008,29(12): 1417-1431.  
ZENG Gui-yu, Lü Chun-xu, HUANG Hui. The self-sensitizing structure of expanded ammonium nitrate with different states[J]. *Acta Armamentarii*, 2008, 29(12): 1417-1431.
- [13] 曾贵玉,黄辉,高大元,等. 添加剂对 ANFO 雷管起爆感度及作功能力的影响[J]. 爆炸与冲击,2008,28(5): 467-470.  
ZENG Gui-yu, HUANG Hui, GAO Da-yuan, et al. Effects of additives on detonation sensitivity and works capacity of ANFO[J]. *Baozha Yu Chongji*, 2008, 28(5): 467-470.
- [14] 曾贵玉,高大元,吕春绪. 表面活性剂对 ANFO 颗粒微观结构和雷管起爆感度的影响[J]. 含能材料,2009,17(2): 210-213.  
ZENG Gui-yu, GAO Da-yuan, Lü Chun-xu. Effect of surfactants on particles microstructure and detonator initiation sensitivity of ANFO[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(2): 210-213.
- [15] 梅震华,曾贵玉,钱华,等. 影响膨化铵油炸药爆轰能力的因素探讨[J]. 爆破器材,2010,39(4): 13-15.  
MEI Zhen-hua, ZENG Gui-yu, QIAN Hua, et al. Discussion on factors affecting detonation performance of expanded ANFO[J]. *Explosive Materials*, 2010, 39(4): 13-15.
- [16] 梅震华,曾贵玉,钱华,等. 硝酸铵自敏化结构与爆轰性能[J]. 含能材料,2011,19(1): 33-36.  
MEI Zhen-hua, ZENG Gui-yu, QIAN Hua, et al. Self-sensitizing characteristics and detonation performance of ammonium nitrate[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(1): 33-36.

## Microstructures of ANFO and Their Effects on Detonator Initiation Sensitivity

ZENG Gui-yu<sup>1</sup>, YU Wei-fei<sup>1</sup>, LI Wei<sup>1</sup>, GAO Da-yuan<sup>1</sup>, HUANG Hui<sup>1</sup>, Lü Chun-xu<sup>2</sup>

(1. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China; 2. Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China)

**Abstract:** In order to understand the microstructures of ammonium nitrate-oil explosives (ANFO) and their effects on detonator initiation sensitivity, different types of ANFO were made from fuel oil and four different states AN, and the scanning electric microscopy (SEM) and density measuring method were both used to characterize their microstructures. Then, the section technique was used for the first time to observe their intragranular microstructures, and plate dent test was conducted to evaluate the detonator initiation sensitivity. Results show that unexpanded ANFO particles have few pores and cracks inside and outside of the particles, and its surface is more smoother than that of expanded ANFO particles. While expanded ANFO particles have many holes and cracks, there are abundant voids and twin crystals lying in the interior of expanded ANFO particles, and the growth of crystals is incomplete. The microstructures of porous particles and protruding particle surface are helpful to enhance the detonator initiation sensitivity of ANFO.

**Key words:** physical chemistry; microstructure; scanning electric microscopy (SEM); slice; detonator initiation sensitivity; ammonium nitrate-oil explosive (ANFO)

**CLC number:** TJ55; O64

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.06.026