



《中国工程物理研究院科技丛书》第012号

炸药热分析

楚士晋 著



科学出版社

(京)新登字092号

内 容 简 介

本书详细论述了炸药与相关材料的热安定性和相容性的各种热分析方法;简要论述了热分解规律;搜集了国内外有关炸药的热动力学数据;反映了当代炸药热分析技术的新成就和新水平。内容包括炸药的热安定性和相容性;微热量热法、差热分析、差示扫描量热法、热重分析等热分析方法。

本书适用于从事炸药、爆炸化学及武器应用工作的科技人员和高等院校有关专业的师生参考。

《中国工程物理研究院科技丛书》第 012 号

炸 药 热 分 析

楚士晋 著

松全才 方乃相 审核

责任编辑 朴玉芬

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100717

北京朝阳大地印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1994年12月第一版* 开本: 850×1168 1/32

1994年12月第一次印刷 印张: 11 1/2

印数: 1 1000

字号: 29/000

ISBN 7-03-004334-0/O · 750

定价: 17.80元

《中国工程物理研究院科技丛书》出版说明

中国工程物理研究院建院 30 年来,坚持理论研究、科学实验和工程设计密切结合的科研方向,完成了国家下达的各项国防科研任务。通过完成任务,在许多专业学科领域里,不论在基础理论方面,还是在实验测试技术和工程应用技术方面,都有重要发展和创新,积累了丰富的知识和经验,造就了一大批优秀科技人材。

为了扩大科技交流与合作,促进我院事业的继承与发展,系统地总结我院 30 年来在各个专业领域里集体积累起来的经验,吸收国内外最新科技成果,出版一套系列科技丛书,无疑是一件十分有意义的事情。

这套丛书将部分地反映中国工程物理研究院科研工作的成果,内容涉及本院过去开设过的二十几个主要学科。现在和今后开设的新学科,也将编著出书,续入本丛书中。

这套丛书将在今后几年里陆续编辑出版。我院早些年零散编著出版的专业书籍,经编委会审定后,也纳入本丛书系列。

谨以这套丛书献给 30 年来为我国国防现代化而献身的人们!

《中国工程物理研究院科技丛书》编审委员会

1989 年 1 月 25 日

《中国工程物理研究院科技丛书》

第二届编审委员会

主任 杜祥琬

副主任 章冠人 华欣生

委员 (以姓氏笔画为序)

水鸿寿 方乃相 王之康 王铁铮 刘庆兆

汤绍源 陈银亮 吴宏志 汪源浚 张永昌

张寿齐 张仕发 杨成龙 周正朝 姚景华

姜学贤 赵维晋 俞大光 胡在军 徐锡申

徐玉彬 高天祐 高国桐 董海山 赖祖武

丛书编辑部负责人 吴衍斌

本册编辑 吴衍斌

《中国工程物理研究院科技丛书》

已出版书目

- | | | | | |
|-----|---------------|-----------|---------|----------|
| 001 | 高能炸药及相关物性能 | 董海山、周芬芬主编 | 科学出版社 | 1989年10月 |
| 002 | 光学高速摄影测试技术 | 谭显祥著 | 科学出版社 | 1990年2月 |
| 003 | 凝聚炸药起爆动力学 | 章冠人等著 | 国防工业出版社 | 1991年11月 |
| 004 | 线性代数方程组的迭代解法 | 胡家贛著 | 科学出版社 | 1991年12月 |
| 005 | 再入遥测技术(上册) | 谢铭勋著 | 国防工业出版社 | 1992年5月 |
| 006 | 再入遥测技术(下册) | 谢铭勋著 | 国防工业出版社 | 1992年6月 |
| 007 | 映象与混沌 | 陈式刚著 | 国防工业出版社 | 1992年6月 |
| 008 | 高温辐射物理与量子辐射理论 | 李世昌著 | 国防工业出版社 | 1992年7月 |
| 009 | 粘性消去法和差分格式粘性 | 郭柏灵著 | 科学出版社 | 1993年3月 |
| 010 | 无损检测技术及其应用 | 张俊哲等著 | 科学出版社 | 1993年5月 |
| 011 | 半导体材料辐射效应 | 曹建中著 | 科学出版社 | 1993年5月 |
| 012 | 炸药热分析 | 楚士晋著 | 科学出版社 | 1994年12月 |

序 言

自从我的导师安德列也夫教授的专著《炸药热分解与燃烧》问世以来,已过去了 30 余年。目前,炸药热分解的研究在国内外均取得了很大的进展,成为一个重要的研究领域。前苏联与美国的专家们取得了大量的成就。俄国的俄罗斯门捷列夫化工大学(原名门捷列也夫化工学院,即安得列也夫教授曾工作过的地方)、俄罗斯科学院化学物理所、美国的洛斯阿拉莫斯研究所、德拉维尔大学都是从事炸药热分解研究的重要单位。俄国的卢利叶·B、昆得利可夫·B、马克西莫夫·Ю,美国的罗捷兹·R、勃利尔·T 都是卓有成就的炸药热分解研究名家,但可惜他们都没有相应的专著问世。

楚士晋同志的新著《炸药热分析》一书的出版,弥补了这方面的不足,对于炸药工作者来说,无疑地是一个喜讯。该书相当系统地总结了近年来国内外有关炸药热分解研究的成就和热分析技术在炸药热分解方面的应用,用大量的实验数据展示了国内有关单位,特别是中国工程物理研究院的研究成果,使得本书成为理论、实践相结合的炸药热分解研究的一部力作。

相信该书的问世将会引起国内同行的关注,满足人们对该方面的急需。

松全才

1993.10 于北京

编者的话

炸药是一种能够发生高速化学反应,释放出巨大能量并生成气体产物的物质。常温下绝大部分炸药都具有较好的化学稳定性。

由于炸药在生产、加工、使用、运输和贮存过程中,经常受到在各种环境条件下的热作用而导致其发生热分解、燃烧和其它形式的反应,以致于造成重大的恶性事故。为了预测这些现象,控制和杜绝热危险事故发生,采取必要的预防措施,仔细地研究和掌握炸药在受到热作用后发生热分解反应的规律是非常必要的。

测定炸药在热作用下各种物理量的变化,研究这些变化与温度的关系及其规律性,也是炸药热分析工作的主要内容。

本书着重阐述了炸药热分析方法的基本原理,以及在炸药物理化学性能研究中的应用;简要论述了炸药热安定性和相容性的一些基本规律;总结了我国工程物理研究院化工材料研究所从事炸药热分析的科学技术工作者近 30 年来在炸药热分析研究方面辛勤工作所取得的成就。为了完善本书的内容,还吸收了国内外有关学者的部分最新成果。

根据热分析定义和炸药热分析的特点,本书简要论述了微热量热法、放出气体分析法、实验热爆炸方法的基本理论、仪器特点和应用,提出了实验热爆炸的新概念。

长期的实验研究表明,研究者对使用仪器设备的原理、结构、技术性能和功能了解得愈深刻、愈全面,就愈能充分发挥它们的作用和潜力,推动相关学科研究的深入和发展。因此,本书对热分析仪器的结构、原理进行了必要的阐述。

本书经化工材料研究所方乃相副研究员初审和主审,北京理工大学松全才教授主审,对他们付出的辛勤劳动和提出的宝贵意见,编著者表示衷心的感谢。

在编写过程中,得到了化工材料研究所朱租良所长和董海山、周怀德研究员、李海文副研究员的大力支持,并得到西安 204 所胡荣祖教授,本所张孝义副研究员、李广来高级工程师、郝莹副研究员及热分析组全体同志的帮助,在此一并表示诚挚的谢意。

由于编著者学识和水平所限,书中难免有不妥和错误之处,恳请读者批评指正。

楚士晋

1993. 2. 1 于四川科学城

目 录

第一章 绪论	(1)
1.1 热分析	(1)
1.2 炸药热分析	(2)
1.3 炸药热分析历史与现状	(4)
1.4 炸药热分析术语	(7)
1.5 常用热分析方法和应用	(8)
第二章 炸药的热安定性和相容性	(12)
2.1 炸药热分解	(12)
2.2 炸药的分子结构与热分解关系	(18)
2.3 炸药的物理状态对热分解的影响	(29)
2.4 炸药热分解反应动力学	(35)
2.5 炸药与相关物的相容性	(45)
2.6 炸药与高聚物的相容性	(48)
2.7 炸药与金属的相容性	(53)
2.8 相容性的测试与评价标准	(56)
第三章 微热量热法	(64)
3.1 仪器的结构原理	(64)
3.2 仪器的结构	(73)
3.3 微热量热原理	(75)
3.4 仪器特征参数测定	(81)
3.5 导热系数测定	(87)
3.6 炸药比热容测定	(93)
3.7 炸药的晶型转化和熔化热焓测定	(95)
3.8 炸药的水解安定性测定	(97)
3.9 炸药的热分解和相容性测定	(99)

3.10	热固塑料粘结炸药的固化过程测定	(104)
3.11	溶解热、结晶热和硝化反应热测定	(106)
3.12	吸附热的测定	(112)
3.13	炸药贮存寿命及其它应用研究	(115)
第四章	差热分析	(123)
4.1	原理	(123)
4.2	影响因素	(127)
4.3	仪器的标定	(134)
4.4	差热曲线的解释	(135)
4.5	分解反应动力学	(137)
4.6	炸药的差热分析	(140)
第五章	差示扫描量热法	(156)
5.1	差示扫描量热计	(156)
5.2	影响因素	(162)
5.3	仪器的标定	(167)
5.4	比热容的测定	(168)
5.5	纯度的测定	(170)
5.6	炸药热分解的非等温反应动力学	(174)
5.7	非等温反应动力学测量误差分析	(180)
5.8	非等温条件下热自燃临界温度的测定	(184)
5.9	炸药的热分解和相容性测定	(188)
第六章	热重分析	(195)
6.1	热重法	(195)
6.2	反应动力学	(201)
6.3	炸药的热重分析	(207)
6.4	炸药热分解机理研究	(210)
第七章	放出气体分析	(221)
7.1	镰式玻璃薄膜压力计法	(222)
7.2	真空安定性试验	(237)
7.3	化学反应性试验	(243)

7.4	化学发光法	(257)
第八章	实验热爆炸	(263)
8.1	热爆炸临界温度	(265)
8.2	空心球和空心圆柱体的临界温度	(269)
8.3	非绝热系统的热爆炸延滞期	(275)
8.4	凝聚相炸药的热爆炸临界条件	(280)
8.5	爆发点与小药量一维热爆炸试验	(285)
8.6	均相炸药热爆炸试验	(290)
8.7	非均相等温开放系统的热爆炸试验	(298)
8.8	限定性条件下的热爆炸试验	(306)
第九章	其它热分析方法	(315)
9.1	热膨胀	(315)
9.2	环境试验	(317)
9.3	热机械分析	(327)
9.4	其它热分析方法	(331)
附录	(334)

第一章 绪 论

1.1 热分析(Thermal analysis)

所谓热分析,就是测量物质的任意物性参数对温度依赖性的一类有关技术的总称^[1]。热分析方法记录的曲线称为相应方法的曲线,例如,热失重曲线等。在恒温条件下反复地进行测量求得对温度依赖关系的方法称为静态热分析;按照一定程序改变温度的热分析方法称为动态热分析。

热分析涉及的内容非常广泛,例如,为了判别有机物质的纯度,可采用比较其熔化温度变化的方法。把待测样品装入玻璃毛细管中,然后插入一定温度的恒温浴内,缓慢升高温度,观察试样粉末变成液滴时的轮廓、透明度及透射率等物性变化,通过这些光学性质的变化来确定熔化温度。根据定义,这是一种热分析方法。如果用热电元件来测定熔化过程中的熔化潜热变化所对应的试样温度,以此来确定试样的熔化温度,也是热分析方法。这就是说,热分析是测定物质的声、热、光、电、磁和质量等相应物理量变化与温度依赖关系的方法。

热分析方法测定的热力学参数主要是热焓的变化(ΔH)。根据热力学基本原理,物质的焓、熵和自由能都是物质的固有特性,它们之间的关系可由 Gibbs-Helmholtz 方程表达

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.1)$$

由于在一定温度下,每个体系总是趋向于达到自由能最小的状态,所以,连续加热试样时,可以使其转变成更稳定的晶体结构或者具有更低的自由能状态。这种转变一般都伴随着热焓的变化。这就是微热量热法^[2](Microcalorimetry)、差示扫描量热法(Differential scanning calorimetry)、差热分析法(Differential thermal

analysis)测定原理的基础。

在热焓变化中,由于物质分子键的断裂产生小分子气体产物,或者由于升华、挥发离开试样表面而发生质量变化,这就是热重法(Thermogravimetry)的基础。

由此可见,热分析技术可以研究物质的物理变化,例如,晶相转变、相变、吸附、解吸、溶解、结晶、膨胀、玻璃化转变等现象;也可以研究化学变化,例如,水解、分解、化合、氧化、还原、燃烧等现象。热分析技术不仅可以提供热力学参数,而且还可以提供化学反应动力学参数。为选择材料,确定最佳工艺条件和产品的贮存条件提供重要的参考资料。同时,在产品的寿命估算、相容性和热动力学理论研究上也是一种重要的方法。

1.2 炸药热分析

所谓炸药的热分析,就是测量炸药的物性参数对温度依赖关系的有关技术。

从热力学意义上说,炸药是一种相对稳定的平稳体系,在一定的外界条件作用下能够发生高速化学反应,释放出巨大热能和产生大量的气体。因此,在常温、常压和无外界能量作用下,炸药是相对稳定、安全的。

和其它物质一样,炸药在常温下也在发生极为缓慢的分解反应^[3],用一般检测方法很难测定出来,也不会造成大的危害,因此,不容易引起人们的重视和注意。

随着现代军事技术的发展,尤其是二次世界大战以后,各种新型武器相继出现,如导弹、航弹、核武器等。它们对单质炸药和各种混合炸药提出了更新、更高的要求。例如,要在较高温度下(100℃以上)压制成型,通过机械加工做成各种几何形状的产品;在使用时,飞机和导弹携弹飞行过程中有可能使炸药部件受到较大热能的冲击;武器的装药量较大,有的超过了数百Kg乃至数千Kg,因此在一定条件下炸药部件内部的热积累有时十分严重。在民用炸

药的应用中,对耐热性能的要求也越来越高,例如,在石油开采中,要求石油射孔弹能在 200℃ 下保持数小时不发生热爆炸反应,而且还要保持其主要物理化学性能不变。由此可见,不论在军事上还是在民用上都要求炸药具有良好的热安定性和较低的热感度。因此,测定和研究炸药性能与温度的依赖关系就显得特别重要了。

在炸药热分析中,除了测定它们在热作用下的热行为以外,更重要的是利用热分析方法来研究它们的反应动力学。根据反应动力学参数和各种温度下的热行为,探讨和确定炸药在生产、加工、使用、运输和贮存中的最佳工艺和环境条件,为确保这些过程的安全可靠性提供重要的实验和理论依据。因此,炸药的热分析在安全系统工程上具有重要的意义和关键性的作用。

为了使炸药能够满足武器的战术技术指标要求^[4],例如,具有较低的感受度、较好的爆炸性能和较高的机械强度。常用的方法是在单质炸药中加入一定数量的钝感剂、高分子粘结剂等,然后加工成塑料粘结炸药。由于炸药与几种材料混合在一起,人们自然会想到在一定时间和一定条件下它们之间会不会发生物理和化学变化?如果发生了变化,以后会不会影响炸药的热安定性、加工安全性和贮存寿命?这是属于炸药与相关材料的相容性问题。由于在一般情况下,时间较短和温度较低时很难观察到它们之间的化学反应,如果适当地提高温度,反应速度将按阿累尼乌斯(Arrhenius)规律而提高。于是,用常规的热分析方法就能够测定出炸药与相关材料之间的化学反应程度,比较它们在混合前后的热性能变化情况,研究它们之间的相容性程度。

炸药部件的尺寸稳定性是十分重要的,尺寸的变化除了影响武器中各部件的尺寸配合以外,更重要的是,它将使密度不均匀降低而影响爆轰波的传播状态,严重地损害武器的技术性能。因此,测定炸药部件的几何尺寸和形状随温度变化的规律,研究其变化的内在联系,也是炸药热分析的重要内容之一。由于这一部分的许多数据已在《高能炸药与相关物性能》一书中列出,因此,本书只作简要叙述,以保持其内容的完整性。

测定和研究炸药的热危险临界条件与温度的依赖关系的方法,也属于炸药热分析。

炸药热分析方法和仪器与一般有机和无机材料热分析方法和仪器相比,虽然具有一定的特殊性,但仍有许多共同之处,因此,大部分商品热分析仪器,只要稍加改变就能适用于研究炸药试样。

1.3 炸药热分析历史与现状^[5-8]

在热分析方法中,具有代表性的方法和仪器是差热分析。它是由 Le-Chatelier 于 1887 年首先提出来的^[7,8]。当时主要应用于粘土、陶瓷和冶金工业上,这种仪器非常简单。Roberts-Austen 在 1899 年提出了用一对示差热电偶来直接记录示差热电势与温度或者时间的关系,由此而奠定了现代热分析仪器的基础。1908 年由 Burgess 讨论了示差热电偶的优点,并得到了试样的冷却曲线。Waunembe 于 1940 年首先用差热分析方法研究了甘油与邻苯二酸酐的缩聚反应,从此开始了在有机化学研究中的应用。直到 50 年代中期,差热分析才被应用于炸药的热安定性研究中,目前,许多国家已将它作为筛选混合炸药配方的标准方法。

类似于差热分析的差示扫描量热仪于 1964 年首先由 Watson 研制出来。该方法的试样用量少,灵敏度高,可直接测定热焓变化,从而,使定性的差热分析发展到了定量分析。

除了差热分析和差示扫描分析这两种量热方法以外,60 年代初期,以商品仪器进入市场的还有微热量热仪。有代表性的仪器是 Calvet 型。最早应用这种原理的是 A. V. Hill, 他于 1911 年用来估算在生理学、细菌学和发酵作用中产生的热量。A. Tain 于 1923 年发明了 Tain 型微热量热仪,并从理论上建立了 Tain 方程,从而为微热量热仪的发展奠定了基础。目前,最先进的微热量热仪就是在此基础上制造的。40 年代初期,Calvet 发表了硝化棉吸附丙酮的论文。直到 60 年代中期才开始应用于炸药的热安定性研究中。

放出气体分析方法始于本世纪初叶, Farmer 于 1920 年首次

发表了真空安定性实验方法(Vacuum stability testing)。50年代末期,美、英等国相继应用该方法作为筛选混合炸药配方的标准方法。虽然该方法的原理、操作及仪器都非常简单,且作为“标准”的理论依据也不很充分,但大量的实验数据证明了这种方法的可靠性。因此,直到现在各国仍在使用。本世纪20年代初期,镰式玻璃薄膜压力计方法在前苏联首先应用于炸药的热分解研究中,著名的前苏联科学家 K. K. Andreev 应用此法研究了大量的炸药热分解规律和分解反应动力学,并在此领域作出了卓越贡献^[12]。

热重法是测定物质质量随温度变化的方法,是1915年首次由日本东京大学本多光太郎发表论文,它把分析天平的一端称量盘用电炉围起来,设计了第一台简易热天平。巴黎 Sorbonne 大学的 Maurice-Guichorrd 于1923年提出了同样的设想。由于测定的时间较长,且仪器的稳定性受到限制,热天平并没有得到普遍应用。

上述量气方法和热失重方法只能直接或者间接地测定出释放出的气体和挥发份的总量,以及研究其唯象反应动力学,不能定性和定量地测定出气体中的组分及含量,也不能阐明反应进行的机理。在气相色谱法基础上发展起来的化学反应性实验方法(Chemical reactivity test),于60年代初期在美国 Pantex 工厂首先被用来取代真空安定性试验方法。这种方法不但可以准确地测定出释放气体的总量,而且能快速地测定 NO, N₂O, CO, CO₂, N₂, O₂ 和 H₂O 等组分的含量。

70年代初发展起来的化学发光法,主要用来测定在较低温度下炸药发生热分解反应生成 NO_x 的含量,其灵敏度可达到 ppb 级。这对于测定贮存温度下炸药的热安定性和相容性,预估贮存寿命具有重要的意义。

随着电子技术的高速发展,特别是电子计算机的广泛应用,热分析仪器和技术也得到了相应的发展,各种控制和测量系统实现了高度的自动化,整个仪器趋于小型化、智能化,在不久的将来很可能会出现一些光、磁等方面的新型热分析仪器。

虽然热分析技术已有100多年的历史,并且在各个领域中获得

到了广泛的应用。但是,国际热分析学会直到 1965 年才在苏格兰的亚伯丁召开首次国际会议,成立了国际热分析学会,规定每隔三年召开一次国际会议。

炸药的热分析工作大约在本世纪 20 年代才引起人们的重视和注意,直到 1967 年 5 月才在瑞典的斯德哥尔摩召开第一次国际会议。讨论与炸药有关的化学问题,会期为每三年一次。从以前的七次会议发表的论文来看,绝大部分是用热分析方法来研究炸药的热安定性和相容性,动力学和反应机理,以及新型热分析方法在炸药研究中的应用。

值得指出的是,近年来,许多学者在炸药热分解研究上采用较大药量、较低温度和较长时间,尽可能模拟实用条件。在相容性研究中,也是根据实际使用情况来设计试验样品形状和试验条件,使之尽可能与真实状态一致。在弹药加工、使用、运输和贮存过程中,由于受意外热刺激后,有时也可能发生热爆炸危险,事实上这种事故在各国均有发生。热爆炸理论研究可以追溯到 1928 年,自从前苏联学者谢苗诺夫奠定了热爆炸理论基础以后,经过许多人的研究至今已逐步完善和成熟。而发生热爆炸反应时有许多问题还必须用模拟试验来研究,因此,在热爆炸研究领域里已经向模拟实验研究的方向发展,如大药量的固体炸药药柱的热爆炸试验、烤燃试验、实弹火烧试验等等。

我国的炸药热分析起步于 50 年代末期,北京理工大学和西安 204 所开始建立一些简单的热分析方法。虽然起步较晚,但发展得非常快。60 年代以后,与炸药相关的许多工厂、学校和科研单位相继引进了一系列方法和仪器,造就和培养了一支高水平的科研队伍,炸药热分析方法得到了广泛的研究和应用。

中国兵工学会曾于 1979 年在北京召开了首届火炸药热分析学术报告会,在以后的数次专业会议上,均有大量的关于火炸药的热分析论文,从而推动了炸药热分析工作的发展,促进了我国炸药热分析技术同国际上的学术交流。

我院的炸药热分析工作已有 30 余年历史。60 年代初期,松全