



面向“十二五”高等学校精品规划教材

The Science of Initiating Explosives
and Relative Composition

火工药剂学

劳允亮 盛涤伦 编著

 北京理工大学出版社
BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

本书得到爆炸科学与技术
国家重点实验室(北京理工大学)出版基金资助

火工药剂学

**The Science of Initiating Explosives
and Relative Composition**

劳允亮 盛涤伦 编著

 **北京理工大学出版社**
BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

内 容 简 介

火工药剂作为一种特殊的化学能源,具有许多独特的性能和功能。火工药剂学全面论述了这种特种能源材料的基本原理、性能和制备技术。全书共分13章,前3章论述火工药剂的基本原理和性能基础,第4~第8章论述各类起爆药的结构特征、热力学、动力学、爆炸性能和制备工艺等,第9~第12章分别论述点火药、延期药、击发药和共沉淀等混合火工药剂的基本原理与设计技术,第13章介绍了火工药剂的新技术和新药剂以及环保型火工药剂等。因此,本书具有基础理论与工艺技术相结合特点,涵盖全部火工药剂学的全部内容。

本书可作为高等院校特种能源工程与烟火技术、含能材料、爆破器材、安全工程、武器系统设计和航天工程等相关专业的教材和研究生参考书,同时也可作为从事火工品、烟火技术、特种弹药、爆破器材等工程技术人员的参考书。

版权专有 侵权必究

图书在版编目(CIP)数据

火工药剂学/劳允亮,盛涤伦编著. —北京:北京理工大学出版社,
2011.8 (2011.9重印)

ISBN 978-7-5640-4920-1

I. ①火… II. ①劳… ②盛… III. ①火工品-药剂学 IV. ①TQ560.7

中国版本图书馆CIP数据核字(2011)第159620号

出版发行/北京理工大学出版社

社 址/北京市海淀区中关村南大街5号

邮 编/100081

电 话/(010)68914775(办公室) 68944990(批销中心) 68911084(读者服务部)

网 址/http://www.bitpress.com.cn

经 销/全国各地新华书店

印 刷/北京兆成印刷有限责任公司

开 本/787毫米×960毫米 1/16

印 张/23.5

字 数/477千字

版 次/2011年8月第1版 2011年9月第2次印刷 责任校对/周瑞红

定 价/55.00元 责任印制/王美丽

图书出现印装质量问题,本社负责调换

前 言

火工药剂是火工品专用的特种含能材料。它的作用是接受火工品换能元件给出的微弱刺激能量,发生快速化学反应,输出燃烧、爆燃或爆炸能量,使火工品实现点火、传火、引爆、传爆、延期、动力做功以及烟火效应。火工药剂是弹药系统中最敏感的化学能源,这是由火工品的特点和用途所决定的。火工品具有高敏感性、高瞬发性、高比能量密度等,因而,火工品所选用的火工药剂必然是高敏感性、高安全性、高可靠性、高反应速度的亚稳态材料。

随着高新火工系统技术的发展,以半导体桥火工品、激光火工品、爆炸箔冲击片雷管、网络火工品等为典型代表的先进火工品,促进了火工药剂的发展。在新药剂品种方面,相继出现了高能量密度材料、安全钝感型起爆药、无重金属环保型火工药剂以及无毒无副作用的绿色火工药剂、激光雷管用火工药剂、激光敏感火工药剂、冲击片雷管用起爆炸药以及纳/微米击发药与点火药等新型药剂。在新技术新方法方面,起爆药的合成与混合药剂制备采用了许多新技术,如起爆药晶形控制技术、共沉淀技术、化学液相沉积—表面包覆技术、低温法合成技术、功能添加剂复合技术、纳/微米火工药剂的特殊制备技术、化学气相沉积或物理气相沉积、磁控溅射法药剂制备技术、分子间氧化还原复合体系药剂制备技术、共熔体药剂制备技术以及研究和发展无“三废”、少污染、易治理的药剂制备工艺等,这些新技术和新方法改善了药剂的关键性能,研制出一批满足先进火工品要求的新型含能材料。

火工药剂学是一门综合性应用的基础化学,是化学、物理、力学等多学科的交叉科学。它所研究的主要内容涉及:以物理化学理论为基础的化合物结构、组成与火工药剂性能关系的研究;以无机和有机合成理论为基础的火工药剂分子设计和合成;以固体化学理论为基础的固相反应、氧化还原反应效应以及分散成型技术为基础的混合药剂配方设计与制备研究等。

本书涉及的内容主要是作者以往的科研成果和教学经验的积累,在编写过程中,我们注意收集和参考了近年来国内外专家相关的学术论文和科研成果,尽量向读者介绍火工药剂领域的最新发展。教材编写注重理论联系实际、加强对学生科技创新和应用技术能力的培养。

本书由劳允亮、盛涤伦合作撰写。其中第1、2、13章由劳允亮和盛涤伦合编,第3、4、5、6、9、10、12章由劳允亮主编,第7、8、11章由盛涤伦主编。全书由劳允亮统稿。在编写过程中,李国新教授、汪佩兰教授、蔡瑞娇教授、陈继业研究员、严楠教授、王丽琼

2 火工药剂学 ——

教授、张建国教授、黄平副教授、王文杰副教授等给以极大的支持和帮助并提出许多宝贵意见。孙文磊、叶耀坤、何爱军等博士生在图表和文字处理上给以协助。在此一并表示衷心的感谢。

书中参考了大量的学术专著和论文，在此对所参考文献的作者致以衷心的感谢。

由于火工药剂学是一个多学科交叉科学领域，涉及学科知识和专业面广，其中一些新技术和新药剂还在研究与探讨中。限于作者的水平，书中疏漏之处在所难免，敬请同行专家和广大读者批评指正。

劳允亮、盛涤伦

2011年5月

目 录

第1章 绪论	(1)
1.1 火工药剂的基本概念	(1)
1.2 火工药剂的发展历史	(2)
1.2.1 古代火工药剂与火工品	(2)
1.2.2 现代火工药剂与火工品	(2)
1.2.3 火工药剂对火工品及军事的作用	(5)
1.2.4 新型火工药剂与先进火工品	(5)
1.3 火工药剂的特征与分类	(7)
1.3.1 火工药剂的特征	(7)
1.3.2 火工药剂的基本要求	(9)
1.3.3 火工药剂的分类	(10)
思考题与习题	(11)
参考文献	(11)
第2章 火工药剂的性能基础	(13)
2.1 火工药剂的感度基础	(13)
2.1.1 火工药剂感度的基本概念	(13)
2.1.2 火工药剂感度与分子结构、组成关系	(15)
2.1.3 火工药剂感度的物理因素	(18)
2.1.4 火工药剂的感度设计与调节途径	(19)
2.2 火工药剂燃烧性能参数计算	(21)
2.2.1 火工药剂燃烧产物的组成及计算	(21)
2.2.2 化学平衡常数法	(21)
2.2.3 自由能最小化计算火工药剂燃烧产物组成	(22)
2.2.4 燃烧温度的计算	(24)
2.2.5 火工药剂体系燃烧特性参数计算实例	(25)
思考题与习题	(27)
参考文献	(27)

第3章 火工药剂固相反应基础	(29)
3.1 火工药剂固相反应的基本概念	(29)
3.2 火工药剂的化学反应活性与晶体缺陷	(30)
3.2.1 晶体的点缺陷	(31)
3.2.2 非化学整比性化合物与火工药剂的性能	(32)
3.3 非化学整比性低氢化钛 TiH_x 基点火药	(34)
3.4 非整比氧化物与叠氮化铅的热分解	(35)
3.5 固-固相反应与扩散机理	(36)
3.5.1 氧化剂与还原剂的固-固相反应	(37)
3.5.2 硅表面氧化膜厚度的估算	(39)
3.5.3 Si 系延期药氧化膜的厚度变化	(40)
3.6 固相热分解与安定性和相容性	(41)
3.6.1 固相热分解反应	(41)
3.6.2 固相热分解动力学曲线	(41)
3.6.3 研究固体热分解的热分析法	(43)
3.6.4 热分析法解动力学参数的数据分析	(46)
3.6.5 热分解气体压力法	(48)
3.7 火工药剂的安定性	(50)
3.8 火工药剂的相容性	(50)
3.9 判定安定性和相容性的试验方法	(51)
3.9.1 真空安定性法	(51)
3.9.2 热分析法测定相容性	(52)
思考题与习题	(53)
参考文献	(53)
第4章 叠氮化物起爆药	(55)
4.1 叠氮化物的分子结构与价键	(55)
4.2 金属叠氮化物的离子极化	(57)
4.3 叠氮化物的能带结构	(58)
4.4 叠氮化物的热分解	(60)
4.5 叠氮化钠的性质与制造	(62)
4.5.1 叠氮化钠的性质	(62)
4.5.2 叠氮化钠制备方法的概述	(63)
4.5.3 水合肼法制造叠氮化钠的原理及其工艺	(65)
4.6 叠氮化铅的概述	(68)

4.6.1 叠氮化铅的物理化学性质	(69)
4.6.2 叠氮化铅的爆炸性能	(76)
4.7 叠氮化铅热分解与热爆炸的反应机理	(79)
4.8 叠氮化铅的自爆与晶形控制剂的作用机理	(82)
4.8.1 叠氮化铅结晶的自爆条件	(82)
4.8.2 针状 β - $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 自爆原因的分析	(84)
4.8.3 晶形控制剂控制晶形的作用机理	(85)
4.9 氮化铅品种系列的发展及其主要特征	(86)
4.10 羧甲基纤维素叠氮化铅的制备工艺	(91)
4.10.1 反应原理	(91)
4.10.2 晶形控制剂的选用	(91)
4.10.3 加料方法对产品结晶稳定性的影响	(92)
4.10.4 搅拌效果对产品质量的影响	(93)
4.10.5 反应温度的选定	(93)
4.10.6 反应介质 pH 的控制	(94)
4.10.7 最佳工艺的确定和工艺流程	(94)
4.11 球形糊精氮化铅的制备	(95)
4.12 Tylose 氮化铅的制备	(96)
4.13 氮化铅生产的连续化设备	(96)
4.14 叠氮化银	(98)
思考题与习题	(99)
参考文献	(100)
第5章 硝基酚类金属盐火工药剂	(101)
5.1 概述	(101)
5.2 三硝基间苯二酚	(103)
5.2.1 三硝基间苯二酚的性质	(103)
5.2.2 三硝基间苯二酚的制备	(104)
5.3 三硝基间苯二酚铅	(107)
5.3.1 三硝基间苯二酚铅的性质	(107)
5.3.2 三硝基间苯二酚铅的爆炸性能	(112)
5.4 三硝基间苯二酚铅的制备工艺	(116)
5.4.1 反应原理	(116)
5.4.2 工艺条件的选定	(117)
5.5 三硝基间苯二酚铅的几种改性产品	(119)

5.5.1 羧甲基纤维素三硝基间苯二酚铅	(119)
5.5.2 石墨包覆导电三硝基间苯二酚铅	(119)
5.5.3 三硝基间苯三酚的铅盐	(120)
5.6 细颗粒碱式三硝基间苯二酚铅	(120)
5.6.1 细颗粒Ⅱ型碱式斯蒂芬酸铅的反应原理	(121)
5.6.2 颗粒状Ⅱ型碱式斯蒂芬酸铅的工艺过程	(122)
5.7 三硝基间苯二酚钡	(122)
5.7.1 羧-三硝基间苯二酚钡的物理化学性质	(123)
5.7.2 羧-三硝基间苯二酚钡的爆炸性能	(127)
5.7.3 羧-三硝基间苯二酚钡制备工艺	(128)
5.8 三硝基酚钾(苦味酸钾)	(131)
5.8.1 颗粒状苦味酸钾的主要性能	(132)
5.8.2 颗粒状苦味酸钾制备工艺论述	(133)
5.8.3 主要工艺条件的讨论	(134)
5.9 二硝基间苯二酚铅	(135)
5.9.1 二硝基间苯二酚铅的性质与爆炸性能	(135)
5.9.2 二硝基间苯二酚铅的制备	(136)
5.9.3 LDNR 球形聚晶工艺条件的选定	(138)
思考题与习题	(139)
参考文献	(139)
第6章 硝基重氮化物起爆药	(141)
6.1 二硝基重氮酚概述	(141)
6.2 二硝基重氮酚的物化性质与爆炸性能	(142)
6.2.1 二硝基重氮酚的物理化学性质	(142)
6.2.2 二硝基重氮酚的热分解	(146)
6.2.3 二硝基重氮酚的光分解作用	(150)
6.2.4 二硝基重氮酚的爆炸性能	(151)
6.3 二硝基重氮酚生产方法的分析	(155)
6.4 二硝基重氮酚的反应机理	(157)
6.4.1 还原反应机理	(158)
6.4.2 重氮化反应机理与反应历程	(159)
6.4.3 重氮化反应工艺条件的论证	(162)
6.4.4 二硝基重氮酚的工艺流程	(164)
6.5 DDNP 的工艺改进	(165)

6.6 二硝基重氮酚生产废水的处理	(167)
思考题与习题	(168)
参考文献	(169)
第7章 四唑类起爆药	(170)
7.1 四唑类起爆药的结构特征	(170)
7.2 四唑类起爆药的重要中间体——取代四唑化合物	(173)
7.2.1 5-氨基四唑 (5-AT)	(173)
7.2.2 5-硝基四唑 (5-NT)	(175)
7.2.3 5-胍基四唑 (5-HT)	(176)
7.2.4 1,5-二氨基四唑 (1,5-DAT)	(178)
7.3 四氮烯起爆药	(180)
7.3.1 四氮烯的晶体结构与量子化学研究	(180)
7.3.2 四氮烯的合成方法与工艺	(184)
7.3.3 四氮烯的性能特点与应用	(188)
7.3.4 细颗粒四氮烯的制造	(190)
7.4 5-硝基四唑汞及其金属盐起爆药	(192)
7.4.1 5-硝基四唑汞结构与量子化学研究	(192)
7.4.2 5-硝基四唑汞的合成方法与工艺	(195)
7.4.3 5-硝基四唑汞的性能特点与应用	(196)
7.4.4 其他5-硝基四唑盐起爆药	(197)
7.5 高氯酸氨基四唑二银起爆药	(198)
7.5.1 高氯酸氨基四唑二银结构	(198)
7.5.2 高氯酸氨基四唑二银的合成与工艺	(198)
7.5.3 高氯酸氨基四唑二银性能特点与应用	(199)
7.6 其他四唑类起爆药	(200)
7.6.1 胍基四唑、三唑盐类起爆药	(200)
7.6.2 二氨基四唑盐类起爆药	(201)
思考题与习题	(202)
参考文献	(202)
第8章 配位化合物起爆药	(204)
8.1 配位化合物起爆药结构与性能特征	(205)
8.1.1 配位化合物起爆药的结构	(205)
8.1.2 配位化合物起爆药的性能特征	(205)
8.2 高能钴配位化合物起爆药	(207)

8.2.1 高氯酸·五氮·[2-(5-氟基四唑)]合钴(Ⅲ)(CP)起爆药	(208)
8.2.2 高氯酸·四氮·双(5-硝基四唑)合钴(Ⅲ)(BNCP)起爆药	(219)
8.2.3 高氯酸·四氮·双叠氮基合钴(Ⅲ), DACP 起爆药	(225)
8.3 高能镍配位化合物起爆药	(231)
8.3.1 硝酸三胍合镍(Ⅱ)起爆药, NHN 起爆药	(231)
8.3.2 叠氮二胍合镍(Ⅱ)起爆药, NHA 起爆药	(233)
8.4 高能镉配位化合物起爆药	(235)
8.4.1 高氯酸三碳酸胍合镉, GTG 起爆药	(236)
8.4.2 其他探索性高能镉配位起爆药	(238)
思考题与习题	(240)
参考文献	(240)
第9章 点火药	(242)
9.1 概述	(242)
9.2 对点火药的基本要求	(242)
9.3 点火药的点火模型与原理	(243)
9.4 点火药的燃烧产物与点火性能	(244)
9.5 点火药量的确定	(245)
9.6 点火药的配方设计	(246)
9.7 典型点火药	(248)
9.7.1 黑火药	(248)
9.7.2 高能点火药	(251)
9.7.3 其他点火药	(254)
思考题与习题	(255)
参考文献	(255)
第10章 延期药	(260)
10.1 概述	(260)
10.2 延期药的燃烧过程	(261)
10.3 延期药点火-燃烧物理模型描述	(262)
10.3.1 固相反应燃烧模型	(262)
10.3.2 药层再点火燃烧模型	(262)
10.4 延期药燃烧波结构分析	(263)
10.5 延期药的燃烧速度	(266)
10.5.1 药剂组分配比对燃速的影响	(267)
10.5.2 组分粒度和表面状态对燃速的影响	(268)

10.5.3 装药密度对燃速的影响	(268)
10.5.4 延期体管壳的材料和厚度对燃速的影响	(269)
10.5.5 环境温度和压力对燃速的影响	(270)
10.6 典型延期药的设计	(271)
10.6.1 硼系延期药	(272)
10.6.2 硅系延期药	(275)
10.6.3 硅铁系延期药	(278)
10.6.4 钨系延期药	(278)
10.7 有机盐类延期药	(281)
10.7.1 苦味酸钾延期药	(281)
10.7.2 羧-斯蒂芬酸钡延期药	(282)
思考题与习题	(284)
参考文献	(284)
第11章 击发药与针刺药	(286)
11.1 击发药	(287)
11.1.1 击发药配方设计基本要求	(287)
11.1.2 击发药的发展历程与分类	(289)
11.1.3 含雷汞含氯酸钾的腐蚀性击发药	(290)
11.1.4 无雷汞或无氯酸钾腐蚀性击发药	(291)
11.1.5 无腐蚀性击发药	(293)
11.1.6 特种击发药	(297)
11.2 针刺药	(303)
11.2.1 针刺药配方设计的基本要求	(304)
11.2.2 针刺药的发展历程与典型针刺药	(307)
思考题与习题	(308)
参考文献	(308)
第12章 共沉淀火工药剂	(309)
12.1 概述	(309)
12.2 表面吸附共沉淀机理	(310)
12.3 包合共沉淀的机理	(312)
12.4 固溶体(混晶)共沉淀机理	(313)
12.5 叠氮化铅与斯蒂芬酸铅(D·S)共沉淀起爆药	(314)
12.5.1 D·S共沉淀起爆药的共沉淀条件	(314)
12.5.2 D·S共沉淀起爆药晶形控制剂的选择	(316)

12.5.3	D·S 共沉淀起爆药组分配比的选定	(318)
12.5.4	D·S 共沉淀起爆药的性能	(318)
12.5.5	D·S 共沉淀起爆药的制备工艺	(322)
12.5.6	叠氮化铅与硝基酚共沉淀火工药剂	(325)
12.6	碱式苦味酸铅与叠氮化铅 (K·D) 共沉淀起爆药	(325)
12.6.1	K·D 共沉淀 (复盐) 起爆药	(327)
12.6.2	K·D 共沉淀起爆药的物化性质	(329)
12.6.3	K·D 共沉淀起爆药的爆炸性能	(331)
12.6.4	K·D 共沉淀起爆药制备工艺	(332)
12.7	铅、钡固溶体 (混晶) 共沉淀火工药剂	(333)
12.8	四氮烯与斯蒂芬酸铅 (S·S) 共沉淀起爆药	(335)
	思考题与习题	(336)
	参考文献	(337)
第 13 章	火工药剂的新技术与新药剂	(338)
13.1	细化技术在火工药剂中的应用	(338)
13.1.1	火工药剂细化研究的进展	(339)
13.1.2	火工药剂的细化技术	(339)
13.2	纳米技术在火工药剂中的应用	(341)
13.2.1	纳米复合火工药剂	(342)
13.2.2	纳米复合钨系延期药实例	(342)
13.3	化学液相沉积制备混合药剂	(344)
13.3.1	化学液相沉积制备混合药剂的原理	(344)
13.3.2	二组分延期药剂制备与延期性能	(345)
13.3.3	三组分秒级延期药制备与延期性能	(346)
13.3.4	化学液相沉积延期药剂表面的特征	(347)
13.4	动力源火工药剂	(349)
13.4.1	概述	(349)
13.4.2	火工药剂为主装药的设计与性能	(350)
13.4.3	调整压药密度提高燃烧性能	(354)
13.5	绿色环保型击发药	(357)
13.5.1	环保型击发药配方设计基本要求	(357)
13.5.2	国外环保击发药研究新进展	(359)
	思考题与习题	(361)
	参考文献	(362)

第 1 章

绪 论

1.1 火工药剂的基本概念

火工药剂是火工品专用的特种含能材料。它的作用是接受火工品换能元件给出的微弱刺激能量，发生快速化学反应，释放燃烧、爆燃或爆炸能量，使火工品实现点火、传火、起爆、传爆、延期、作功以及烟火效应。火工药剂是火工品的关键技术和基础，直接影响到火工品的安全性、可靠性和效能。

火工药剂是火工品的能源，火工品的作用功能靠火工药剂的燃烧或爆炸化学反应能实现。火工品是点火引爆控制系统的总称，是武器装备的重要组成部分，广泛应用于武器毁伤乃至核武器系统的起爆与传爆；发射与推进系统的点火、传火与延期；各种火箭、导弹、飞行器的姿态控制、分离与解锁等动力源装置。

火工品是由换能元、火工药剂和火工序列构成的一次性使用的元器件、装置和系统的总称。换能元接收武器装备控制系统发出的指令信息或刺激能量，将物理能量转换为火工药剂可接受的发火能量，激发火工药剂发生快速化学反应，释放燃烧火焰、爆炸冲击波、高压燃气动力等能量，通过火工序列逐级将燃烧爆炸能量传递和放大，实现点（传）火、延期、起（传）爆、作功等功能。火工品技术本质上是研究采用何种火工药剂和系列装置来完成特定功能的一门科学。

火工药剂是最敏感的化学能源，这是由火工品的特点和用途所决定的。火工品的主要特点是具有作用首发性、高瞬发性、高比能量密度等，因而火工品所选用的含能材料必须是高敏感性、高安全性、高可靠性、高反应速度的亚稳态材料。

火工药剂学是一门综合应用的基础化学，是众多学科知识交叉的科学。火工药剂学研究的主要内容涉及：以物理化学理论为基础的化合物结构、组成与火工药剂性能关系研究；以无机与有机合成理论为基础的含能化合物的起爆药分子设计与合成研究；以固体化学理论为基础的固相反应、氧化还原反应效应以及粒子混合分散成型技术为基础的混合药剂配方设计与制备研究等。

1.2 火工药剂的发展历史

火工药剂是国防事业中一项具有核心竞争力的关键技术,因此需要了解其历史渊源和演变。

1.2.1 古代火工药剂与火工品

黑火药是古代第一个火工药剂,装有黑火药的引线是古代第一个火工品。今称为黑火药的是古代火药发展的产物。古代黑火药以硝石、硫黄、木炭或其他碳化的可燃物为主要组分混合配制而成。在合炼过程中易于“着火”“爆燃”,故称为火药,意思是“发火的药”。

火药是中国古代四大发明之一。在火药发明的过程中,炼丹家的探索与医药学的发展分不开。根据已发现的史料,有年代可考的原始火药的配方,应是唐宪宗元和三年,即公元808年炼丹家清虚子所撰写的《太上圣祖金丹秘诀》(后收入《铅汞甲庚至宝集成》卷二)中记载的“伏火矾法”^[1]。有关硫、硝和马兜铃(含有碳的成分)的配方同现代黑火药的硝、硫、炭三组分基本一致^[2]。由此可见,中国原始火药的发明应在清虚子成书之前,即至迟在808年以前,含硝、硫和炭三组分的火药已经在中国诞生。

火药的发明和应用是文明史上的一件大事,标志着从冷兵器到火药火器的发展发生了质的飞跃,它对中国以至世界的发展曾有重大的作用。

火药原始配方的发明,必然引起军事家的注意。火药与战争的实际需要相结合,便被转化为各种火器,公元10世纪,中国开始将火药应用于军事^[3]。据记载,唐哀帝天佑元年(公元904年),郑璠攻打豫章(今江西南昌),使用了“发机飞火”,烧了龙沙门后登城。“发机”是一种机械作用的抛掷装置,“飞火”是一种装有火药的点火燃烧剂,这是最早用火药制造的一种“火器”。根据文献报道,普遍认为“火器”发明于唐朝晚期,但在宋代(960—1279)无论在品种上还是在质量上,都有了飞速的发展。如宋仁宗庆历四年(1044)曾公亮主编的《武经总要》,记载有“毒药烟毬法”“蓼莪火毬法”“火炮火药法”三种火药的详细配方,并附有各种火器的插图和说明。公元13世纪,中国发明的火药和火器,通过来往的商人和蒙古军西征,先后传入阿拉伯国家和欧洲^[4]。

值得分析的是“火器”的结构与意义。“火器”是一种火药武器,如图1-1所示,它是装有各种火药配方的燃烧剂,靠各种机械装置投掷到敌方,实现“火攻”。有了“火器”才逐渐演变成为枪、炮、火箭、导弹等现代武器,“火器”中的火信或引线是古代第一种火工品,其中装有各种配方的火药是古代第一种火工药剂。有了它们才有了现代意义的雷管、点火器等火工品,才有了起爆药、针刺击发药、点火延期药等火工药剂^[5,6]。

1.2.2 现代火工药剂与火工品

起爆药是火工药剂的核心与基础,是火工药剂产生和发展的标志,是火工药剂不断提高

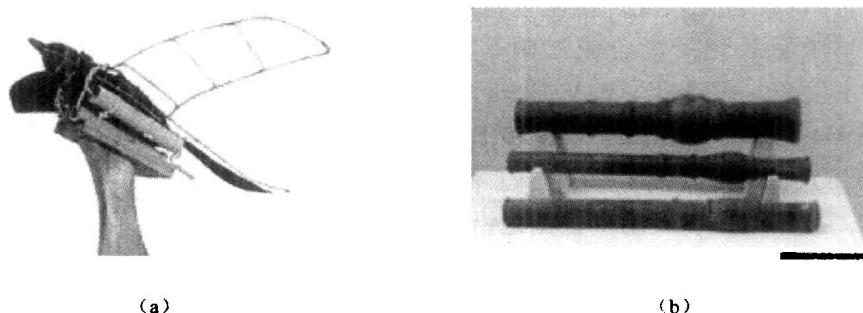


图 1-1 中国古代的火器
(a) 飞火; (b) 火銃 (元、明时期的管形火器)

和革新的物质基础和基石。现代火工药剂的发展本质上与现代起爆药的发展休戚相关。

1.2.2.1 现代起爆药和火工品的产生

雷汞揭开了现代起爆药及火工品第一页。雷汞是真正意义上的第一种起爆药,有了雷汞才产生了真正意义的火工品——火帽和雷管。

雷汞最初是在 17 世纪由瑞典—德国炼金师 Baron J. K. von Lowenstern (1630—1703) 合成出来的。他死后,在 1716 年由 J. Kunkel 用酒精处理硝酸汞的硝酸溶液首次制得。1799—1800 年,英国人 Edward Howard 重新合成出雷汞,并详细报道了该雷汞的制作方法和性质,并在英国皇家哲学会刊上介绍了其合成方法,并把雷汞与硝酸钾混合作为击发药,称为霍华德击发药。1814 年美国首先将击发药装入铁孟用于枪械,1817 年英国人把雷汞击发药压入铜孟,于是第一个现代火工品——火帽诞生。火帽装置结构简单、发火可靠,提高了射速,对近代步枪的发展作出了重大贡献。1864 年瑞典人诺贝尔把雷汞装入铜管,制造出第一个雷汞雷管用于工程,开创了起爆药起爆硝化甘油和猛炸药(代那买特)新领域。雷汞雷管的发明使爆破技术和弹药获得重大发展。早期雷管的型号即是以雷汞含量编排的: No. 1 - 0.30 g; No. 2 - 0.40 g; No. 3 - 0.54 g; No. 4 - 0.65 g; No. 5 - 0.80 g; No. 6 - 1.00 g; No. 7 - 1.50 g; No. 8 - 2.00 g。美国生产 No. 6、No. 7 和 No. 8 雷管,其中 No. 6 雷管是最常用的雷管。

雷汞在第一次世界大战中发挥了重要作用,直到 20 世纪初,雷汞实际上是火帽、雷管装填的唯一类型的装药。这种具有 150 多年历史的起爆药,进入 20 世纪中叶被现代火工药剂所取代。

1.2.2.2 起爆药和火工品学科的形成

起爆药学和火工品学形成独立学科是 20 世纪 30—40 年代。第二次世界大战促进了各种新武器的发展,此间是起爆药发展繁荣时期。

下面几种著名起爆药的发现是现代起爆药发展历史的重要事件^[7]。

1858年, Griess 首先发现二硝基重氮酚 (DDNP), 公布了用苦氨酸与亚硝酸钠在稀盐酸 (或硫酸) 中重氮化反应合成二硝基重氮酚的方法。1916年 DDNP 开始用做起爆药, 1922年用于击发药。1933年, L. V. Clark 对 DDNP 做了广泛的研究, 提出了改进的 DDNP 的合成方法。1934—1938年, Harncock 和 Pritchett 申请了工业生产方法的专利 (USP1952591 和 USP2103926), DDNP 开始广泛用于工程雷管。

1891年, T. Cuitius 首次制得叠氮化铅^[8]。1893年, 其生产叠氮化铅时发生了爆炸性事故。1907年, Hyronimus 首先取得了在炸药工业上使用叠氮化钠的法国专利 (French Patent, 384792)。在欧洲, 20世纪20年代首先将叠氮化铅应用于民用方面, 以后逐渐发展到应用于军事。1931年开始, 美国杜邦公司和英国帝国化学工业有限公司都大量生产糊精叠氮化铅。1946年, 英国开始研制羧甲基纤维素 (CMC) 叠氮化铅, 发展了多种 CMC 叠氮化铅品种, 均以 RD 系列号命名, 其中 RD-1333、RD-1343 和 RD-1352 (球形糊精叠氮化铅) 最为著名。目前, 在世界各国 CMC 叠氮化铅、糊精叠氮化铅仍然是军民产品中应用最广泛的起爆药品种^[9,10]。

1914年, F. Von Hertz 首次制得中性斯蒂芬酸铅。1920年, 德国将斯蒂芬酸铅作为起爆药投放市场。1928年, 德国 SWS 公司将斯蒂芬酸铅用于无腐蚀无雷汞击发药。随后, 意大利、苏联等国都将斯蒂芬酸铅作为击发药的主要成分用于火帽装药。1935年, 苏联的 Moisak 证实斯蒂芬酸铅可以用做叠氮化铅的覆盖材料, 以防止机械和化学作用对叠氮化铅的影响, 同时又增加了整个装药的输出爆轰能力。

1910年, Hoffman 和 Roth 首次制得四氮烯, 并对它的化学反应性、分子结构做了研究。1928年, 四氮烯同三硝基间苯二酚铅一起被德国用于 Sinoxid 击发药。1931年前后, W. E. Rinkenbach 和 O. Buton 对四氮烯做了广泛的研究, 介绍了它的制造工艺和爆炸性能。四氮烯是一种弱酸性起爆药, 在以斯蒂芬酸铅为基的无锈蚀击发药中, 它作为敏化剂以增强其感度。在第二次世界大战期间, 步枪和手枪火帽、20 mm 和 30 mm 弹用底火中击发药都配有 2% ~5% 的四氮烯。

1940年, 苏联人布勃诺夫出版了《起爆药》一书。1945年, 苏联人卡尔博夫出版了《火工品》一书。1958年, 英国人波登出版了《固体中快速反应》^[9]一书。20世纪60—70年代, 美国开展了一系列有关起爆药分子结构与性能关系研究^[10]、感度基础研究, 建立了 DDT 与起爆药的化学结构之间的模型研究, 并将此课题作为长期专题研究; 汇集了叠氮化物起爆药的全面资料并编写出《含能材料》, 该书分两卷: 卷1无机叠氮化物的物理和化学^[11], 卷2无机叠氮化物的工艺学^[12]。在基础理论研究方面也很活跃, 如叠氮化物分子轨道和能带理论的研究。

综上所述, 所有这些著名起爆药等火工药剂的发现和应用, 众多专业书籍的编著和出版, 反映了起爆药等火工药剂和火工品已经形成了系列, 反映了火工药剂学和火工品学的形成, 反映了火工药剂和火工品有了自己的一套较完整的基本理论而成为一门独立的学科。