

# 火炸药及其化学基础

刘吉平



贵州人民出版社

ISBN 7-221-00078-6/TQ·01

书号：13115·86 定价：3·10元

# 火炸药及其化学基础

刘吉平

贵州人民出版社

火炸药及其化学基础

刘吉平

---

贵州人民教育出版社出版发行

(贵阳市延安中路1号)

江阴印刷公司印刷 贵州省新华书店经销

787×1092毫米 32开本 12.25印张 258千字

印数 1—7,610册

1988年2月第1版 1988年2月第1次印刷

---

书号: 13115·86 定价: 3.10元

ISBN 7-221-00973-6/TQ·01

## 前 言

一千多年前，我们的祖先就学会了利用火药，这种利用虽然极为原始，但却启发了人类对物质内部能量的认识。科学技术的进步，新的火炸药理论、先进的工艺技术的出现，使火炸药的门类与种类越来越多，令人眼花缭乱。

本书从部队的实际出发，分门别类，重点叙述了各类硝酸酯、火药、炸药以及部队常见火工品，将爆炸化合物的结构、爆炸反应机理、爆炸性质结合起来讨论，目的是为了给指战员和弹药管理人员提供较为系统的火炸药知识。

本书初稿写成之后，曾先后征求过一些部队的军械部、总后军械维修研究所、北京工业学院六系、国防科技大学五系、兵器工业部204和201研究所等单位的意见。炮兵技术学院赵子立教授和国防科技大学五系江瑜同志、204研究所王松山同志、贵阳师范大学罗会烈教授对此书的修改曾提出过宝贵的意见和建议。

本书能够出版，得到了原昆明军区军械部的大力支持，黄治法同志组织人员翻阅了稿件，并由张大湖同志改定书名。在此，一并致谢。

作 者

1987年4月1日

# 目 录

第一章 火炸药的热化学	(1)
§ 1-1 热力学基本概念	(1)
§ 1-2 火炸药热化学基础	(6)
1-2.1 焓	(9)
1-2.2 热容量	(11)
1-2.3 爆炸气体的热容	(18)
1-2.4 火炸药化学反应的热效应	(20)
1-2.5 火炸药的热效应	(29)
1-2.6 熵的概念	(45)
第二章 硝酸酯	(54)
§ 2-1 硝酸酯理论	(54)
2-1.1 硝酸酯的物理性质	(55)
2-1.2 硝酸酯的化学性质	(57)
§ 2-2 硝酸酯	(66)
2-2.1 一元醇硝酸酯	(66)
2-2.2 二元醇硝酸酯	(74)
2-2.3 多元醇硝酸酯	(86)
2-2.4 支链及环状多元醇硝酸酯	(119)
2-2.5 糖类的硝酸酯	(140)
§ 2-3 硝化纤维素	(143)
2-3.1 纤维素	(144)

2-3.2	硝化纤维素 .....	(159)
<b>第三章</b>	<b>火药 .....</b>	<b>(176)</b>
§ 3-1	火药燃烧理论 .....	(176)
3-1.1	火药的点燃过程 .....	(179)
3-1.2	火药的稳定燃烧 .....	(180)
3-1.3	火药的不稳定燃烧 .....	(187)
§ 3-2	黑火药 .....	(188)
3-2.1	黑火药的组成和种类 .....	(189)
3-2.2	黑火药的性质 .....	(195)
3-2.3	黑火药的用途和勤务处理 .....	(203)
§ 3-3	无烟火药 .....	(206)
3-3.1	无烟火药的性质 .....	(207)
3-3.2	单基火药 .....	(213)
3-3.3	双基火药 .....	(224)
3-3.4	多基及其它新型无烟火药 .....	(228)
§ 3-4	火药能量示性数的计算 .....	(229)
<b>第四章</b>	<b>炸药 .....</b>	<b>(247)</b>
§ 4-1	爆轰 .....	(247)
4-1.1	炸药的爆炸现象和爆炸三要素 .....	(248)
4-1.2	炸药的爆轰过程 .....	(251)
4-1.3	凝聚炸药的状态与爆轰参数的关系 .....	(256)
§ 4-2	炸药的爆炸作用 .....	(263)
4-2.1	炸药在土、岩石中的爆炸作用 .....	(263)
4-2.2	炸药在水中的爆炸作用 .....	(268)

4-2.3	炸药在空气中的爆炸作用 .....	(271)
§ 4-3	猛炸药 .....	(285)
4-3.1	化合炸药 .....	(286)
4-3.2	混合炸药 .....	(316)
4-3.3	高分子复合炸药 .....	(333)
4-3.4	特种炸药 .....	(340)
§ 4-4	起爆药 .....	(351)
4-4.1	叠氮酸及其盐 .....	(354)
4-4.2	雷汞 .....	(363)
4-4.3	史蒂酚酸铅 .....	(368)
4-4.4	特屈拉辛 .....	(371)
4-4.5	重氮化合物 .....	(373)
<b>第五章</b>	<b>烟火剂和火工品 .....</b>	<b>(376)</b>
§ 5-1	烟火剂 .....	(376)
5-1.1	烟火剂的组成 .....	(376)
5-1.2	烟火剂的性质 .....	(382)
5-1.3	燃烧剂 .....	(384)
5-1.4	照明剂 .....	(385)
5-1.5	信号剂与曳光剂 .....	(387)
5-1.6	发烟剂 .....	(391)
§ 5-2	火工品 .....	(394)
5-2.1	雷管 .....	(398)
5-2.2	火帽 .....	(403)
§ 5-3	点火器材 .....	(411)



# 第一章 火炸药的热化学

## § 1-1 热力学基础概念

不论是枪弹、炮弹还是火箭，推动战斗部运动的唯一能源是火药。通过爆破使物体在形状上有所改变的唯一能源是炸药。人们通常希望火药和炸药做功的能力越大越好，以便增加射程，提高杀伤威力和爆破力。火药燃烧时释放出大量的热，这些热能依靠火药燃烧时产生的气体作为功质作膨胀功，使战斗部向前方运动，因此火药燃烧或炸药爆炸时产生的热量和气体的体积是决定做功能力的主要因素。但是，热量高的火药或炸药，燃烧温度都较高，对武器的使用寿命有一定影响，而且产生的气体较小。所以通常采用热量（爆热或燃烧热）、比容（火药燃烧或炸药爆炸时释放出气体的最大体积）、火药力（或炸药力）、燃烧温度（或称为爆温）等数据来作为衡量火药（或炸药）能量的示性数。这也是进行火药（或炸药）设计，选择其成份时，必须考虑的重要数据。

为了正确地理解上述问题，我们从火炸药热化学入手。在讲火炸药热化学时，首先接触到的是热力学问题，而热力学的理论主要建立在两个基本定律之上：热力学第一定律，指出过程中的能量转化在数量上是守恒的；热力学第二定

体，进一步从能量转化的特点论证了过程的方向。将这两个定律应用于火炸药化学中，以解释火炸药在制造和贮存过程中质量发生变化时不能解释的一些问题，就形成了热力学的一个重要分支——火炸药化学热力学。它的主要任务是：(1)研究火炸药化学变化和相变化过程中放热或吸热的规律。这一部分叫做火炸药的热化学。(2)研究火炸药化学变化和相变化的方向与限度，建立化学平衡与相平衡的理论。

### 1. 体系与环境

我们用观察、实验等方法进行科学研究时，必须先确定研究的对象，把一部分物质与其余的分开。这种被划定的研究对象，就称为体系或系统（系统是体系之总称）。在体系以外与体系密切相关，影响所涉及的部分，则称为环境。

为了研究问题的方便，可以把体系分为如下三种情况：体系完全不受环境影响，和环境之间没有物质或能量交换的，称为孤立体系；体系与环境之间没有物质交换，但可以发生能量交换的，称为封闭体系；体系不受上述限制，即体系与环境之间可以有能量以及物质交换的，称为敞开体系。发射药在药筒内，当击发的瞬时它是一个孤立体系（近似看成）；弹丸解脱药筒直到导气孔的位置时，它就变成了封闭体系；当弹丸出枪口的瞬时，又变为敞开体系。又如用炸药对某工程进行爆破，当起爆的瞬时，炸药是孤立体系，爆炸时则变为一个敞开体系。在适当的条件下，我们可以近似地把完成的某一过程看成是某一体系。

### 2. 状态和状态函数

研究系统的性质，首先必须认识它所处的状态。所谓状态，就是体系一切性质的总和。当系统的状态一定，系统所有的性质都一定。换句话说，如果系统的任何一个性质发生了变化，系统的状态就发生变化。

这些由状态所决定的性质，统称为状态函数。它的基本特征是：状态一定，状态函数的数值也一定；如果状态发生了变化，则相应的状态函数的变化值仅与系统的初态与终态有关，而不问在初、终态间所经历的具体过程如何。例如，某火药在保管过程中，温度由 $18^{\circ}\text{C}$ 变为 $35^{\circ}\text{C}$ ，此时温度的变化 $\Delta T = T_2 - T_1 = 35^{\circ}\text{C} - 18^{\circ}\text{C} = 17^{\circ}\text{C}$ 。至于如何变化的，是第一天的天气热，弹药库升温到 $40^{\circ}\text{C}$ ，再冷却，还是由于夜间下霜先冷却到 $5^{\circ}\text{C}$ 第二天又被太阳加热，都无关紧要，温度的变化只决定于初态与终态。状态函数的这种特性，使它在数学处理时可以应用全微分的概念。状态函数 $T$ 的微分必定是全微分，用 $dT$ 表示。当初态变到终态时，

$$\Delta T = \int_{T_1}^{T_2} dT = T_2 - T_1 \quad (1-1)$$

积分值仅取决于 $T_1$ 与 $T_2$ 。如果是循环过程，状态复原，

$$\oint dT = 0 \quad (1-2)$$

积分值为零，状态函数没有变化。

### 3. 热力学平衡

体系的诸性质如果不随时间改变，体系就处于热力学的平衡状态。热力学平衡实际上同时包括了下列几个平衡：

(1) **热平衡** 体系的各个部分温度相等。

(2) **力学平衡** 体系各部分之间及体系与环境之间，没有不平衡的力存在。宏观地看，边界不发生相对移动。在不考虑重力场影响的情况下，这就是指体系中各部分的压力都相等。如果两个均匀体系被一个固定的器隔开，即使双方压力不等，也能保持力学平衡。

(3) **相平衡** 相平衡是物质在各相之间分布的平衡。达平衡后各相的组成和数量不随时间而改变。例如水和蒸气共存时，乙醚和水共存时的两相平衡等。

(4) **化学平衡** 当各物质之间有化学反应时，达到平衡后，体系的组成不随时间而改变。

在下面对火炸药的讨论中，如果不特别注明，说体系处于定态，即指体系处于这种热力学平衡的状态。

#### 4. 功和热

功和热是能量的两种传递形式。功用符号 $W$ 表示。机械功的定义是力乘位移，由此还可定义其它形式的功，如电功、磁功等。热量是指由于系统与环境的温度有差别而引起的从高温到低温的能量传递，用 $Q$ 表示。严格地说，热量需要依靠功来定义，这在以后将会提到。

为了不致混乱，考虑问题时以系统为主体，习惯上规定：(系统)吸热为正，放热为负；(系统)做功为正，受功为负。

火炸药的分解过程中，最为常见的功属于机械功的一种，叫作膨胀功，或称体积功，它是伴随着系统体积膨胀或

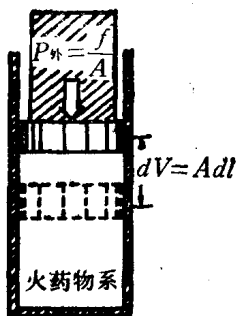


图1-1 火药的膨胀功

压缩而产生的能量传递。设想某种火药处于气缸中燃烧,如图1-1所示,环境作用气缸活塞上的压强为  $P_{\text{外}}$ , 作用力  $f$  等于  $P_{\text{外}}$  乘以活塞面积  $A$ 。按机械功的定义,力乘位移(位移  $l = \frac{V}{A}$ ),可得

$$W = \int_{l_1}^{l_2} f dl = \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{外}} dV \quad (1-3)$$

这就是计算膨胀功的一般公式,  $W$  的符号与前述规定一致。当气体压缩时, 外压力对气体做功, 膨胀时则是气体反抗外压做功。因此, 在使用 (1-3) 式时, 必须代入外压  $P_{\text{外}}$  而不是系统的压力。

### 5. 过程

热力学过程的描述包括系统状态变化的经过, 以及系统与环境间的相互作用。

热力学中常用的过程:

(1) 恒温过程 过程中系统温度不变, 并等于环境温度,  $T = T_{\text{环}} = \text{常数}$ 。

(2) 恒压过程 过程中系统压力不变, 并等于环境压力,  $P = P_{\text{外}} = \text{常数}$ 。

(3) 恒容过程 过程中系统体积不变。

(4) 绝热过程 过程中系统状态的改变完全是由于功

的传递引起的。也就是说，这时系统与环境间隔绝了热量的传递。

还有一种理想的过程，称为可逆过程，它是一种在无限接近平衡的条件下进行的过程，是研究火炸药分解过程方向的有力工具。

为了描述某双基发射药自 $25^{\circ}\text{C}$ 加热至 $80^{\circ}\text{C}$ 的分解过程，可以画出图1-2。方块中注明火炸药的数量、温度和压力，表达系统及其状态。

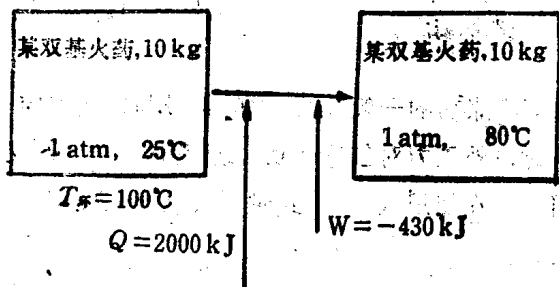


图1-2 某双基火药被加热的过程

箭头上注明热与功传递的方向和数量，并且标明环境的特点，例如夹套蒸气的温度。这样，环境以及它与系统的相互作用也就说明了。至于其它方面，例如装火炸药的容器的形状是圆形、方形还是球形，加热时是搅拌还是静止；是蒸气加热还是用热水加热，对于研究系统中发生的变化并没有什么原则上的影响。

## § 1-2 火炸药热化学基础

体系的能量是由三部分组成的：(1)体系整体运动的动

能，(2)体系在外力场中的位能，(3)内能( $U$ )。在火炸药化学热力学中，通常是研究宏观静止的体系，无整体运动，并且一般没有特殊的外力场存在。因此，只注意内能。内能是指体系内分子运动的动能，分子与分子相互作用的位能以及分子中原子、电子运动的能量的总和。

我们设想体系由状态(1)→状态(2)，根据能量守恒定律，若在过程中，体系从环境吸入热 $Q$ ，对环境作了 $W$ 的功，则体系内能的变化是：

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q - W \quad (1-4)$$

若体系发生了微小的变化，内能的变化 $dU$ 为：

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (1-5)$$

(1-4)或(1-5)式就是热力学第一定律的数学表达形式。即过程中内能的增量等于体系所吸的热减去体系对环境所做的功。

内能既是体系内部能量的总和，所以是体系自身的性质，只决定于其状态，是体系状态的单值函数，在定态下应有一

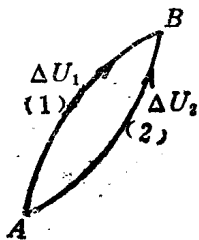


图1-3 火炸药内能的变化与路径无关

定的值。它的改变也只决定于体系的起始和终了状态，而与变化的途径无关。如图1-3所示，由 $A$ 到 $B$ ，尽管可以有各式各样的途径，但只要 $A$ 、 $B$ 状态一定，内能的变化就应为定值。这种仅与状态有关而与途径无关的物理量，前面已指出称为状态函数。

内能是状态函数，所以决定内能的变数和决定状态的变数一样多。对于简单的体系（例如硝化甘油或硝化纤维素的单相体系），经验证明，在 $P$ 、 $V$ 、 $T$ 中任选两个独立变数，再加上物质的量 $n$ （摩尔数），就可以决定体系的状态。因此，内能可以是 $T$ 、 $P$ 、 $n$ 的函数，可写为：

$$U = f(T, P, n)$$

如果把 $U$ 看作是 $T$ 、 $V$ 的函数，则有 $U = f(T, V, n)$

火炸药的内能也是温度的函数，以351-2型吉纳火药为例，就有如图1-4的温度与内能的函数关系图。

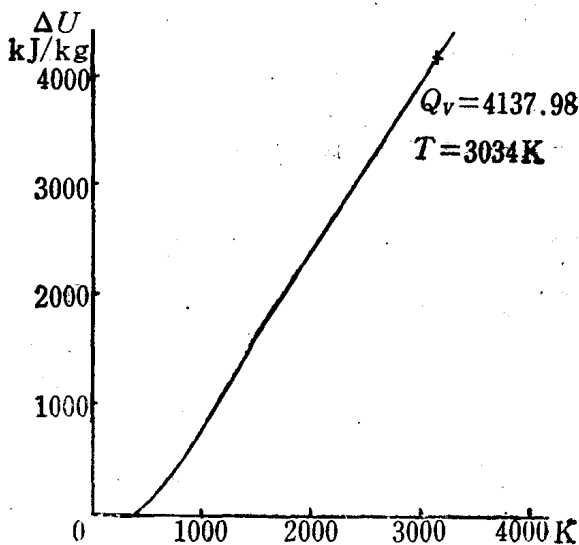


图1-4 351-2型吉纳火药燃烧气体的内能与温度的关系

在通常情况下，当密度为 $1.6 \sim 1.7\text{g/cm}^3$ 时，351-2型吉纳火药燃烧得出 $T = 3450\text{K}$ 左右。



## 1-2.1 焓

火炸药分解过程的化学变化和相变化(电 化 学 过程 除 外),总是涉及到膨胀功,而不涉及其它机械功、电功或磁功,这是一种特殊的条件。在火炸药热化学中,习惯上将恒温下只做膨胀功时吸收或放出的热称为热效应,以与一般意义的热相区别。

封闭系统中有两种常见的过程:

### 1. 恒容过程

在密闭容器例如高压釜中进行的反应,体积保持不变,是恒容过程。如果只做膨胀功,

$$W = \int P_{\text{外}} dV = 0$$

将 $W = 0$ 代入(1-4)式,就有

$$Q_V = \Delta U \quad (1-6)$$

式中 $Q_V$ 称为恒容热效应。它表明,恒容热效应等于内能的变化,也就是说,恒容热效应只决定于初终态。

### 2. 恒压过程

开口容器进行的液相反应,或设法保持恒定压力的气相反应(如测定硝化纤维素的硝化度), $P = P_{\text{外}} = \text{常数}$ ,是恒压过程。如果只做膨胀功,

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{外}} dV = P(V_2 - V_1)$$

将此式代入(1-4)式,就有