

DSC：爆炸物研究的有力手段

Erwin Kaisersberger

NETZSCH-Gerätebau GmbH, Selb/Germany

编译：张红 曾智强

耐驰仪器（上海）有限公司

前 言

DSC 实验主要用于测试物质的固液相转变和热稳定性。对于大部分炸药来说，在敞口的坩埚中进行 DSC 测试，为了得到较为完全的相变和爆炸过程，就需要样品用量 1~5mg。为了避免样品在热分解之前发生升华或挥发，在坩埚上加一孔（直径 40~80um）的盖子是很有必要的，推荐使用高压不锈钢坩埚测试爆炸热焓。这种坩埚体积小 (27~100ul)，需要样品量低于 1mg，实验也很安全。下面介绍的 DSC 实验使用的是德国 NETZSCH 仪器有限公司的 DSC 200 和 DSC 204 两种型号的仪器。实验条件将在结果与讨论中介绍。

结果与讨论

1. 黑索金的熔融和分解（环三甲基三硝胺， RDX， T4， C₃H₆N₆O₆）

众所周知，黑索金是一种高度易爆材料，其熔融吸热峰在 205°C 附近，通常会与爆炸放热峰的起点重叠在一起。而在高分辨率的 DSC200 仪器上使用带有孔（80um）的坩埚可将熔融峰和爆炸分解峰很好的分开（见图 1）。

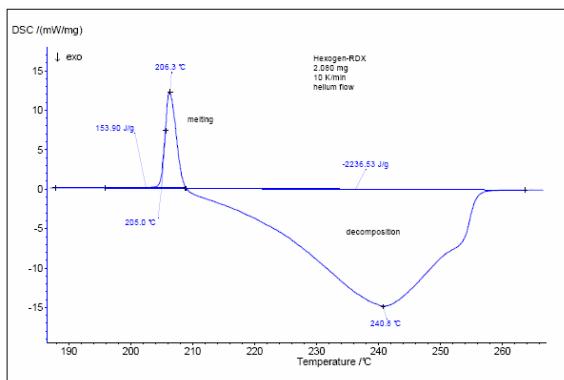


图 1 黑索金在氦气下的熔融与分解

实验测得熔融热焓值为 153.9J/g，非常接近纯黑索金的熔融焓 160J/g。有文献报道，通过不同升温速率下 DSC 实验的动力学计算，可以研究物质的热稳定性与实验条件温度、时间之间的关系，并能探测到熔融前的热分解。如果使用部分敞开体系的坩埚做 DSC 实验，测得的分解热焓（爆炸热焓）数值总是低于文献值，部分原因是反应放出的热量被气态反应产物从样品坩埚的小孔中带出去了。实验中我们测得分解热焓为 2237J/g，是文献值 (5620J/g) 的 40%。

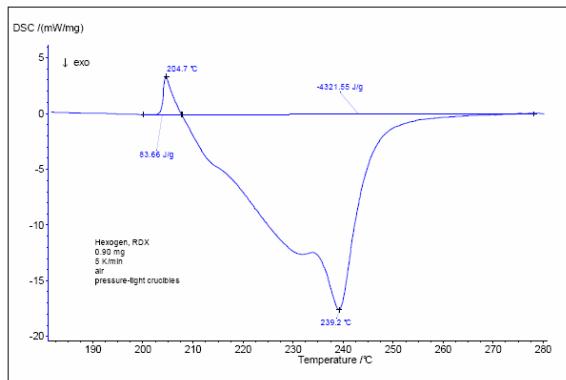


图 2 黑索金在高压坩埚（密封）中的熔融与分解

如果在爆炸测试时使用高压密封不锈钢坩埚，它可以防止气体逸出，测得分解焓是 4322J/g，是纯物质分解焓的 77%，更接近于文献值（如图 2）。然而不锈钢坩埚中压力的不断增加使得样品的分解过程提前，因此所测的熔融焓变将比敞口坩埚中测得的数值要小很多。

2. 奥克托金的固液相变和分解（环四亚甲基四硝胺， HMX， C₄H₈N₈O₈）

奥克托金是一种比黑索金更重要的高度易爆炸药，它的熔点很高，282°C。将该物质放在带盖的坩埚中（孔），在氦气气氛下以 10K/min 的升温速率升温，放热分解现象在 276°C 就已出现（见图 3）。它的熔融峰和分解峰重叠现象比黑索金更明显，因此熔融和分解所测得的数据都不是非常准确的。

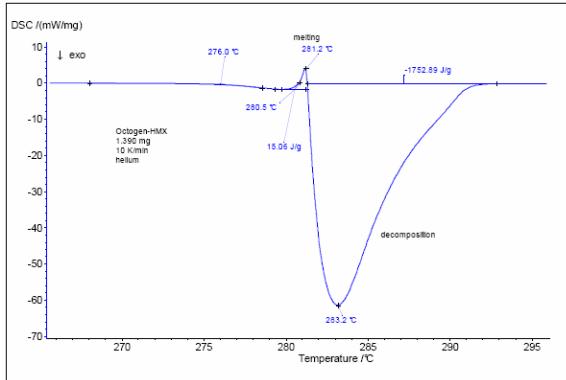


图 3 奥克托金在氦气下的熔融与分解

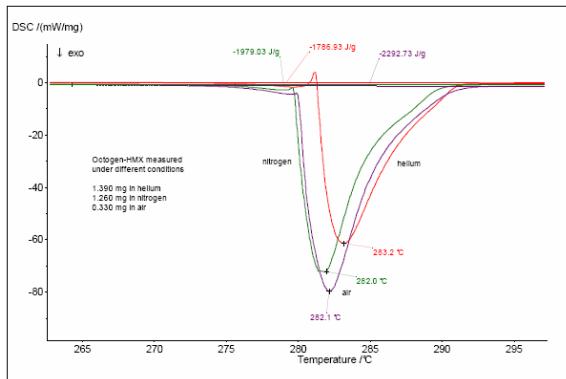


图 4 样品重量与气氛对奥克托金熔融与分解的影响

气氛对熔融和分解峰分离情况的影响见图 4。在使用相同 DSC 传感器的前提下，对比氮气、空气和氦气下的 DSC 曲线可见，由于空气或氮气自身的导热系数较低使得峰分离的程度没有氦气气氛下的分离情况好。爆炸分解峰面积的计算也忽略了熔融峰的影响。这一结果也表明了熔融峰和分解峰有不同程度的重叠。

奥克托金在 100~200°C 范围内出现了一些固态相变。由于 DSC200 具有较大的量程，所以在同一个实验中除了检测到具有较高热焓的分解峰以外还检测到微小的相变（见图 5）。

遗憾的是由于不知道样品的组成，所以无法对这些相变进行详细归属。在高压坩埚中测试奥克托金的热稳定性，结果是分解现象较早的出现了，而且没有任何的熔融迹象。在高压坩埚中测试的分解热焓值与氮气气氛下扎孔氧化铝坩埚中的测试相比较，提高了 20%。

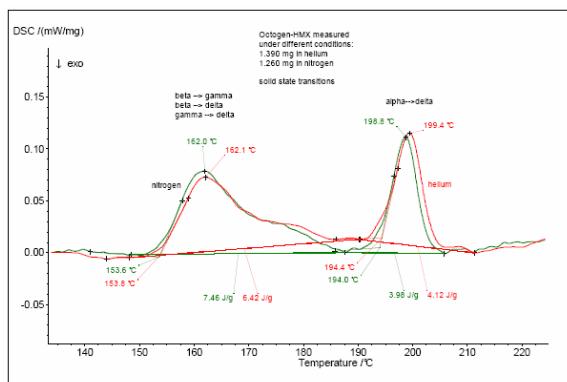


图 5 奥克托金在不同气氛下的固态相变

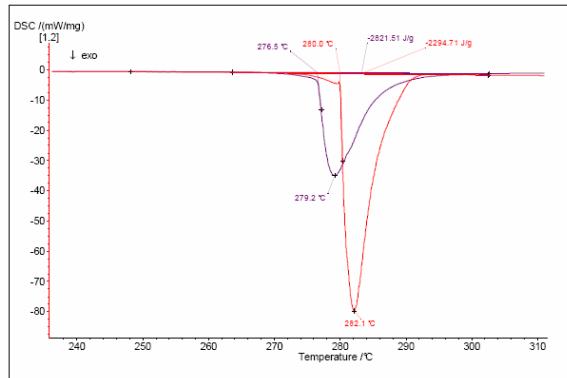


图 6 奥克托金在氮气及高压坩埚中的热稳定性

3. 特屈儿的熔融与分解 (三硝基苯甲硝胺, CE, C₇H₅N₅O₈)

图 7 显示了特屈儿的熔融分解 DSC 曲线，它是在氦气下扎孔（80um）的氧化铝坩埚中测试得到的。熔融起始点是在 128°C，分解温度在 194°C（外推起始点）。

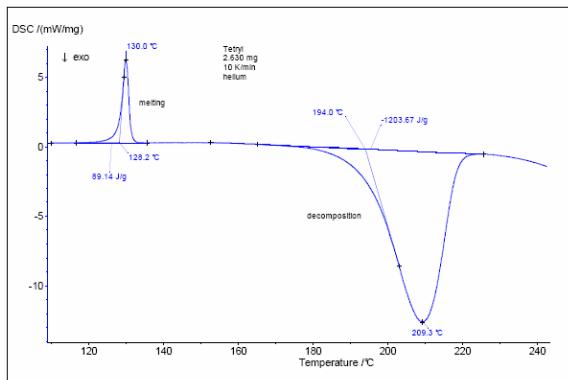


图 7 特屈儿在氦气下的熔融和分解

熔融热焓值与文献值完全一致，但是分解热焓值却不到文献值的 30%。这一偏差的解释与前面提到的炸药黑索金和奥克托金的解释是一样的。与前面讨论的炸药不同的是，特屈儿的熔融和分解峰是完全分开的，这使得这一爆炸物可以进行熔融和成型。

4. 六硝基联苯的熔融和分解 (HNS, C₁₄H₆N₆O₁₂)

作为高能化合物，HNS 有许多特使的用途，它的熔点在 322°C，紧接着熔融液体立刻发生爆炸（图 8）。实验测得熔融焓是 115.7J/g，分解热焓为 3017J/g，但是没有文献值作比较。

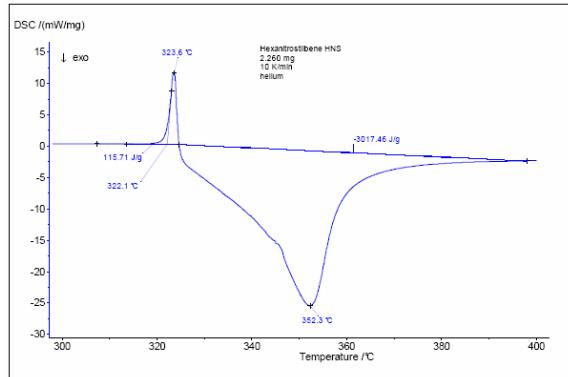


图 8 HNS 在氦气下的熔融和分解

5. 太安—季戊四醇四硝酸酯的熔融和分解 (PETN, C₅H₈N₄O₁₂)

图 9 是纯 PETN 和添加了石蜡、石墨后 PETN 的 DSC 曲线图（两者实验条件相同，均在氦气气氛下敞口坩埚中进行）。

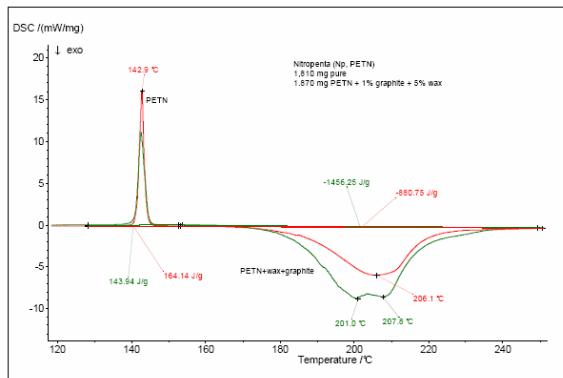


图 9 纯 PETN 以及掺杂了 1% 石墨、5% 石蜡的 PETN 熔融和分解

与纯物质相比，添加了石蜡和石墨的 PETN 熔融热焓下降了，但是分解热焓却增加很多。纯样品的熔融热焓较高可能是因为存在着特殊的晶型转变。从图 9 还可以看到炸药中杂质，缓和剂以及加速剂的影响。

6. 2,4,6-三硝基甲苯的熔融和分解 (TNT, C₇H₅N₃O₆)

TNT 是大家非常熟悉的一种炸药。由于它的熔点较低，因此比较容易和安全的进行熔融和成型操作，纯 TNT 的熔融热焓值几乎可以作为标准物校正数值。TNT 的熔融起始点是 81.4 °C，然而图 10 显示在这之前（52 °C附近）还有一宽峰，70 °C 还有一微量的熔融物成分。这说明 TNT 已被污染了，也再次证明了 DSC 优异的灵敏度，能检测到炸药中的痕量杂质。

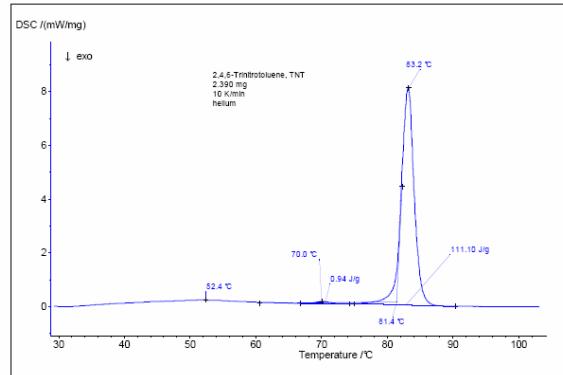


图 10 TNT 的熔融 (包含杂质峰)

在 DSC 测试过程中若使用敞口的坩埚，TNT 将会发生挥发从而观测不到爆炸现象。减小坩埚盖上小孔的直径或是采取其它措施以减少 TNT 挥发，这样就可以检测和计算 TNT 的分解热焓值。

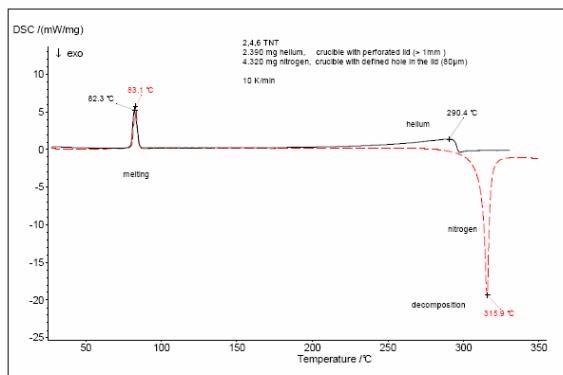


图 11 样品制备及坩埚选择对 TNT 分解的影响

图 11 是 TNT 在不同实验条件下测试的 DSC 曲线图。其中一条曲线显示在 TNT 发生分解之前样品已经挥发消失殆尽(在氦气气氛下 290℃ 之前已经完全挥发了)，另一条曲线是加大了样品量并且减小坩埚盖上小孔的直径做出来的 DSC 曲线，该图在 316℃ 出现了预期希望看到的尖锐的分解峰。本例说明，改变样品的实验环境，如改变坩埚的盖子，以防止测试过程中样品的挥发或升华，是一个有效的优化样品制备方法。

总 结

对于炸药、火箭推进燃料以及其它高能材料而言，DSC 测试是一种多功能，高灵敏度并且能获得很多信息的一种测试方法，可检测样品的相变、纯度以及热稳定性（如分解，爆炸等）。对于炸药来说制样很简单，无需采取特殊处理就可以放进铝坩埚或高压不锈钢坩埚中。实验时间也很短，通常升温速率在 $5\sim20\text{K/min}$ 之间。需要的样品量也很少，敞口坩埚中一般需要 $1\sim10\text{mg}$ ，而在高压坩埚中样品量不超过 1mg 。

耐驰 DSC 仪器的传感器具有较高的机械稳定性，较低的时间常数和优异的解析功能，在炸药热分析实验中它能够很好的分开部分重叠峰。另外，耐驰公司提供的热动力学、热模拟等高级软件为炸药的性能评价提供了非常可靠的支持。

参考文献 (略)