

DỰ BÁO THỜI HẠN BẢO QUẢN THUỐC PHÓNG PYROCXILIN TRONG ĐIỀU KIỆN BAO GÓI KÍN BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỬ NGHIỆM GIA TỐC

HÀ HỮU SƠN

I. GIỚI THIỆU CHUNG

Thuốc phóng Pyrocxilin cũng như nhiều vật liệu nổ khác được tiến hành cất giữ chiến lược tại các khu vực khác nhau trên khắp đất nước. Mỗi khu vực địa lý khác nhau sẽ có một đặc trưng khí hậu khác nhau. Điều này sẽ dẫn đến hiện tượng, với cùng một mức thuốc phóng khi để tại các khu vực khác nhau sẽ bị lão hoá với tốc độ khác nhau. Các nhà khoa học Liên Bang Nga đã nghiên cứu và xây dựng “Phương pháp thử nghiệm gia tốc xác định thời hạn bảo quản cho thuốc phóng Pyrocxilin - Tiêu chuẩn OCTB-84-2433-90” [1]. Tiêu chuẩn này áp dụng cho các đối tượng thuốc phóng pyrocxilin và qui định phương pháp thử nghiệm gia tốc để xác định thời hạn bảo quản trong bao gói kín hoặc để gia hạn thời gian bảo quản. Bản chất phương pháp là tiến hành thử nghiệm gia tốc các mẫu thuốc phóng tại các nhiệt độ khác nhau, xác định động học quá trình biến đổi tính chất đặc trưng cho chất lượng thuốc phóng pyrocxilin, ngoại suy các kết quả thu được tới nhiệt độ bảo quản để xác định thời hạn bảo quản, trong đó các tính chất của thuốc phóng vẫn được bảo toàn. Theo tiêu chuẩn này, thời gian lão hoá τ_l ở nhiệt độ T_l được tính sơ bộ theo công thức:

$$\tau_l = \tau_{BQ} \cdot \exp B \left(\frac{1}{T_l} - \frac{1}{T_e} \right) \quad (1)$$

Trong đó: T_l - nhiệt độ thử nghiệm, K.

T_e - nhiệt độ đương lượng, K.

B - tham số năng lượng của thuốc phóng, K.

τ_{BQ} - thời hạn bảo quản giả định, giờ.

Nhiệt độ đương lượng T_e được xác định theo [2] theo biểu thức:

$$T_e = -B \left\{ \ln \left[\frac{1}{\tau_0} \sum_{j=1}^n \Delta \tau_j \exp \left(-\frac{B}{T_j} \right) \right] \right\}^{-1} \quad (2)$$

Trong đó:

B - tham số năng lượng, K.

τ_0 - tổng số thời gian của một giai đoạn bảo quản được lấy theo trung bình thống kê, giờ;

$\Delta \tau_j$ - thời gian tồn tại của khoảng nhiệt độ (không được lấy dài hơn 5 °C) có nhiệt độ trung bình là T_j , giờ;

n - số lượng của các khoảng nhiệt độ có nhiệt độ trung bình T_j .

Như vậy, để xây dựng được phương trình dự báo thời gian bảo quản cho một đối tượng thuốc phóng pyrocxilin, trước hết cần xác định giá trị của các tham số B và T_e .

Bài báo này trình bày kết quả việc áp dụng tiêu chuẩn OCTB-84-2433-90 để dự báo thời hạn bảo quản an toàn một mẩu thuốc phóng pyrocxilin cụ thể trong điều kiện Việt Nam căn cứ sự suy giảm hàm lượng chất an định DPA theo thời gian gia tốc.

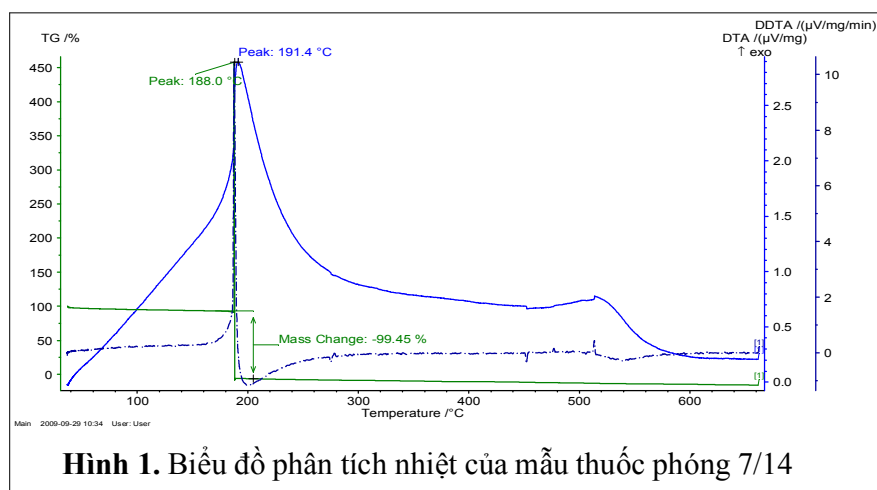
II. THỰC NGHIỆM

2.1. Chuẩn bị mẫu thuốc phóng cho thử nghiệm gia tốc nhiệt

Mẫu thuốc phóng 7/14 được lấy từ đạn cao xạ 37-39 tại khu vực huyện Lạc Sơn - Hòa Bình. Chất lượng đạn cấp 2. Đây là loại thuốc phóng hạt, 14 lỗ, bề dày cháy 0,7mm, sản xuất tại Liên Xô năm 1973. Thuốc phóng dạng ống được cắt thành từng đoạn dài 50 - 80 mm.

2.2. Lựa chọn nhiệt độ thử nghiệm

Nhằm xác định giá trị nhiệt độ thử nghiệm gia tốc cực đại T_{max} , đã tiến hành nghiên cứu phân tích nhiệt vi sai cho mẫu thuốc phóng trên thiết bị NETZSCH STA 409 PC/PG. Theo [1] giá trị nhiệt độ thử nghiệm lớn nhất T_{max} phải thấp hơn 10 K so với nhiệt độ mà ở đó trong thuốc phóng bắt đầu xảy ra các quá trình chuyển pha, thay đổi cấu trúc hoặc phản ứng hóa học. Qua biểu đồ phân tích nhiệt vi sai của mẫu thuốc phóng ban đầu (hình 1) có thể thấy tại nhiệt độ 188°C xảy ra hoặc là quá trình chuyển pha hoặc là quá trình thay đổi cấu trúc hoặc phản ứng hóa học trong mẫu thuốc phóng. Chúng tôi đã lựa chọn các điểm nhiệt độ thí nghiệm gia tốc tại 80, 90 và 100 °C.



Hình 1. Biểu đồ phân tích nhiệt của mẫu thuốc phóng 7/14

2.3. Tiến hành gia tốc mẫu

Thử nghiệm gia tốc được thực hiện trên thiết bị gia tốc nhiệt TS2-110, dải nhiệt độ làm việc từ 30 đến 110 °C, với sai số nhiệt độ ± 2 °C. Cốc thử nghiệm làm bằng inox, cao 170 mm, đường kính 54mm, đảm bảo độ kín. Lượng thuốc phóng chiếm không dưới 70% thể tích của cốc.

Tiến hành gia tốc mẫu tại 03 điểm nhiệt độ là 80, 90 và 100 °C. Tại mỗi nhiệt độ, tiến hành lấy mẫu định kỳ 5 lần (kể cả mẫu ban đầu) theo thời gian. Đặt các cốc chứa thuốc phóng vào tủ thử nghiệm đã đạt tới nhiệt độ thử nghiệm. Thử nghiệm được tiến hành liên tục, chỉ tạm dừng để lấy mẫu định kỳ. Kiểm soát an toàn cho quá trình thử nghiệm thông qua mẫu đối chứng có khối lượng ($25 \pm 0,5$) g được đặt trong bình thủy tinh đầy kín bằng nút cao su có chỉ thị là giấy quỳ bên trong. Khi giấy quỳ đỏ trong vòng 30 phút thì dừng thử nghiệm, đồng thời hủy bỏ thuốc phóng.

2.4. Phân tích chất lượng của thuốc phóng

Hàm lượng DPA được xác định theo 06 TCN 419-92 [3]. Thử nghiệm Vi ây được thực hiện theo 06TCN 418-92 [5].

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả xử lý số liệu thời tiết khu vực bảo quản

Số liệu khí tượng đo theo từng giờ của khu vực huyện Lạc Sơn là nơi bảo quản mẫu thuốc phóng mang nghiên cứu được thu thập từ 01/2003 đến tháng 9/2008 [6] và do Trung tâm Lưu trữ khí tượng quốc gia cung cấp. Xử lý theo GOST 9707 [2] thu được kết quả như sau:

Bảng 1. Thống kê nhiệt độ khu vực huyện Lạc Sơn - Hòa Bình

Khoảng nhiệt độ (°C)	0-5	5-10	10-15	15-20	20-25	25-30	30-35	35-40	40-45	45-50
Số giờ	14	617	3791	7989	14426	16848	5851	821	7	0
Nhiệt độ trung bình (°K)	275,5	280,5	285,5	290,5	295,5	300,5	305,5	310,5	315,5	320,5

Trên cơ sở áp dụng GOST 9707-81 đã tính được nhiệt độ đương lượng (T_e) đặc trưng cho khu vực cất giữ thuốc phóng mức 7/14 tại huyện Lạc Sơn - Hòa Bình là 298,97 K.

3.2. Kết quả phân tích chất lượng mẫu nghiên cứu

Mẫu thuốc phóng 7/14 được phân tích đánh giá chất lượng qua số giờ Vi ây, nhiệt lượng cháy và hàm lượng chất an định [3], [5]. Kết quả nêu trong bảng 2:

Bảng 2. Kết quả đánh giá chất lượng thuốc phóng trước thử nghiệm

Phương pháp	Số giờ Vi ây, h	Hàm lượng DPA, %
Kết quả	54	1,042
Tiêu chuẩn phân cấp	06TCN 418-92	06TCN 754:1999
Kết luận	An định khá	An định khá

Như vậy, các kết quả đều cho thấy mẫu thuốc có độ an định khá.

3.3. Kết quả phân tích sự suy giảm hàm lượng DPA theo nhiệt độ và thời gian gia tốc

Hàm lượng chất an định x_i theo thời gian gia tốc τ tại các điểm nhiệt độ thử nghiệm được thể hiện trong bảng 3. Ở mỗi nhiệt độ có 5 lần lấy mẫu ứng với các thời gian gia tốc khác nhau, và mỗi lần lấy 2 mẫu để phân tích DPA.

Bảng 3. Kết quả phân tích hàm lượng DPA của các mẫu thuốc phóng sau khi gia tốc

	Hàm lượng DPA, %					Nhiệt độ gia tốc
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	
τ, h	0	98	148	180	212	80 °C
Mẫu 1	1,042	0,936	0,853	0,786	0,653	
Mẫu 2	1,020	0,916	0,847	0,778	0,675	
τ, h	0	52	68	90	108	90 °C
Mẫu 1	1,042	0,924	0,827	0,741	0,624	
Mẫu 2	1,020	0,916	0,833	0,742	0,663	
τ, h	0	16	32	44	56	100 °C
Mẫu 1	1,042	0,927	0,822	0,618	0,563	
Mẫu 2	1,020	0,942	0,812	0,617	0,520	

Như vậy, thực nghiệm đã lấy mỗi lần 02 mẫu song song và có 05 lần lấy mẫu kể cả mẫu ban đầu. Theo cách xử lý số liệu của [1] thì có sự thay đổi đáng kể về chỉ số hàm lượng an định của thuốc phóng; khi đó, các số liệu thực nghiệm ở mỗi nhiệt độ được trình bày dưới dạng:

$$\ln x(\tau) = \ln x_0 - b_l \tau \quad (3)$$

Trong đó:

$x(\tau)$ - hàm lượng chất an định của mẫu sau khi được thử nghiệm trong thời gian τ ở nhiệt độ thử nghiệm tương ứng là T_1

$\ln x_0, b_l$ - tương ứng là tung độ ban đầu và vận tốc thay đổi hàm lượng chất an định của thuốc phóng ứng ở nhiệt độ thử nghiệm T_1

Giá trị $\ln x_0, b_l$ trong (3) được xác định theo [1] như sau:

$$\ln x_0 = \frac{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \ln x_i \sum_{i=1}^N \tau_i^2 - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \tau_i \sum_{i=1}^N \tau_i \ln x_i}{\sum_{i=1}^N \tau_i^2 - \frac{1}{N} (\sum_{i=1}^N \tau_i)^2} \quad (4)$$

$$b_l = \frac{\sum_{i=1}^N \tau_i \ln x_i - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \ln x_i \sum_{i=1}^N \tau_i}{\frac{1}{N} \left(\sum_{i=1}^N \tau_i \right)^2 - \sum_{i=1}^N \tau_i^2} \quad (5)$$

Trong đó:

x_i - giá trị của hàm lượng chất an định với thời gian thử τ_i và nhiệt độ thử T_1

N - tổng số các phép đo hàm lượng chất an định ở nhiệt độ T_1 . Ở đây $N = 10$

Giá trị của các đại lượng tính toán được từ các số liệu thực nghiệm được đưa ra trong bảng 4.

Bảng 4. Các hệ số của phương trình động học quá trình phân hủy thuốc phóng

T_1	b_1	$\ln x_0$
$T1 = 80 \text{ }^\circ\text{C}$	1,9088E-03	7,06586E-02
$T2 = 90 \text{ }^\circ\text{C}$	4,2637E-03	7,52459E-02
$T3 = 100^\circ\text{C}$	1,1984E-02	8,75727E-02

Theo kết quả tính toán vận tốc thay đổi chỉ tiêu thuốc phóng b_l tại các điểm nhiệt độ, có thể thấy rằng khi tăng nhiệt độ gia tốc nhiệt từ $80 \text{ }^\circ\text{C}$ lên $90 \text{ }^\circ\text{C}$ thì vận tốc suy giảm hàm lượng chất an định tăng lên 2,23 lần; tương tự, khi tăng nhiệt độ gia tốc từ $90 \text{ }^\circ\text{C}$ lên $100 \text{ }^\circ\text{C}$ thì vận tốc này tăng lên 2,81 lần.

Giá trị tham số năng lượng B đặc trưng cho ảnh hưởng của nhiệt độ tới độ bền của chỉ tiêu chất lượng thuốc phóng được xác định theo công thức:

$$B = \frac{\frac{1}{K} \sum_{l=1}^K \ln b_l \sum_{l=1}^K \frac{1}{T_l} - \sum_{l=1}^K \frac{1}{T_l} \ln b_l}{\sum_{l=1}^K \left(\frac{1}{T_l} \right)^2 - \frac{1}{K} \left(\sum_{l=1}^K \frac{1}{T_l} \right)^2} \quad (6)$$

Trong đó:

K - số điểm nhiệt độ khi tiến hành thử nghiệm gia tốc. Trong trường hợp này, số điểm nhiệt độ gia tốc $K = 3$.

Thông qua chỉ tiêu kiểm soát là hàm lượng DPA trong thuốc phóng mác 7/14 tính toán được tham số năng lượng B bằng 12077,33 K. Phương trình dự báo thời hạn bảo quản thuốc phóng pyrocxilin mác 7/14 được xác định như sau:

$$\tau_l = \tau_{bq} \cdot \exp 12077,33 \left(\frac{1}{T_l} - \frac{1}{298,97} \right) \quad (7)$$

Trong đó: τ_l - thời gian thử nghiệm tương ứng với nhiệt độ gia tốc T_l ;

τ_{bq} - thời gian bảo quản tại khu vực nghiên cứu được đặc trưng bởi nhiệt độ đương lượng của khu vực là 298,97 K.

Theo [1] sai số dự báo được xác định theo công thức:

$$s_l = \frac{b_l \tau_l}{\sigma_{ul} \sqrt{1 + \frac{1}{N} + \frac{(\tau_l - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \tau_i)^2}{\sum_{i=1}^N (\tau_i - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \tau_i)^2}}} \leq t(P, f) = t(0,95;3) = 3,17 \quad (8)$$

$$\sigma_{ul}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\ln x_i - \ln x_0 + b_l \tau_i)^2}{N - 2}$$

Ở đây: τ_l là thời gian gia tốc tại các điểm nhiệt độ tương ứng;

$N = 5$;

$f = N - 2 = 3$ (bậc tự do);

Xác suất khoảng tin cậy $P = 95\%$.

Khi bắt đẳng thức (8) đúng thì thời hạn mô phỏng được cho là thời hạn cất giữ an toàn tính theo chỉ tiêu đã cho. Nhập các giá trị thời gian bảo quản an toàn giả định vào phương trình dự báo để tính các giá trị thời gian gia tốc tương ứng tại các điểm nhiệt độ thử nghiệm. Sau đó tính toán giá trị s_l theo phương trình trên. Giá trị thời hạn bảo quản giả định mà cho kết quả s_l gần bằng nhất với giá trị 3,17 chính là thời gian bảo quản an toàn lớn nhất đối với đối tượng dự báo. Các kết quả dự báo thời hạn bảo quản an toàn được đưa ra trong bảng 5.

Bảng 5. Kết quả dự báo thời hạn bảo quản an toàn

Nhiệt độ thử nghiệm T_l (K)	Thời gian bảo quản giả định τ_{BQ} (h)	Thời gian thử nghiệm tương ứng τ_l (h)	Giá trị ước lượng thống kê (t_i)	Ghi chú
353	60000	123,82	3,16	< 3,17
	60500	124,85	3,19	> 3,17
363	62000	49,85	3,14	< 3,17
	63000	50,65	3,19	> 3,17
373	63000	20,76	3,14	< 3,17
	64000	21,09	3,19	> 3,17

Như vậy, với khu vực có nhiệt độ đương lượng đặc trưng là 298,97 K thì thời gian cất giữ an toàn với đối tượng mẫu thuốc phóng mà đề tài đang nghiên cứu là 60000 giờ (tương đương 6,8 năm). Kết quả này phù hợp với mẫu thuốc phóng nghiên cứu đã có tuổi thực là 36 năm.

IV. KẾT LUẬN

1. Có thể lựa chọn hàm lượng diphenylamin (DPA) làm chỉ thị dự báo thời hạn bảo quản an toàn cho thuốc phóng pyroxylin theo phương pháp dự báo của tiêu chuẩn OCT-B-84-2433-90.

2. Mẫu thuốc phóng 14/7 có tuổi thọ thực là 36 năm, do Nga sản xuất và đang được cất giữ tại khu vực Lương Sơn - Hòa Bình 14/7, được dự báo có thời hạn bảo quản an toàn là 6,8 năm (tính từ thời điểm nghiên cứu là 2009).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. OCT B 84-2433-90, 1990, “Пороха пироксилиновые”, *Метод ускоренных испытаний для установления гарантийного срока хранения*, Москва.
2. ГОСТ 9707, 1983, Единая система защиты от коррозии и старения, Материалы полимерные, *Методы ускоренных испытаний на климатическое старение*, Москва.
3. 06 TCN 419-92, “Phương pháp xác định hàm lượng diphenylamin”, *Thuốc phóng keo*.
4. 06 TCN 889-2001, *Phương pháp xác định nhiệt lượng cháy*.
5. 06TCN 418-92, “Phương pháp thử nghiệm Vi âm”, *Thuốc phóng keo*.
6. Số liệu khí tượng trạm Lạc Sơn - Hòa Bình từ tháng 1/2003 đến tháng 9/2008.
7. Doerffel, 1983, *Thống kê trong hóa học phân tích*, NXB Đại học và Trung học chuyên nghiệp, tr.145-155.

SUMMARY

ACCELERATED METHOD TO ESTABLISH THE WARRANTY STORAGE TIME OF PYROXYLIN PROPELLANTS IN TROPICAL CLIMATE CONDITIONS

Standard OCT B 84-2433-90 (Russia) prescribed acceleration method to predict preservation time and using time of pyroxylin propellants. This paper introduces the result of application of the standard to some pyroxylin mark 7/14 in Vietnam conditions based on the decline content of Diphenylamine (DPA). The preservation time was calculated quite reliably.

Từ khóa: pyroxylin propellants, prediction of storage time, acceleration method

Nhận bài ngày 06 tháng 01 năm 2013

Hoàn thiện ngày 22 tháng 02 năm 2013

Viện Độ bền nhiệt đới, Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga