

XÂY DỰNG MÔ HÌNH TOÁN HỌC TÍNH TOÁN NHIỆT LƯỢNG CHÁY CỦA THUỐC HỎA THUẬT TRÊN CƠ SỞ MAGIE-TEFLON-VITON

NGUYỄN NAM SƠN ⁽¹⁾, ĐÀM QUANG SANG ⁽¹⁾, NGUYỄN VĂN TÍNH ⁽¹⁾

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Thuốc hỏa thuật (THT) trên cơ sở Magie-Teflon-Viton được sử dụng phổ biến trong đạn mồi bẫy hồng ngoại, mục tiêu giả cho tên lửa bắn tập và làm thuốc mồi cho động cơ tên lửa... [1-4]. Loại THT này khi cháy giải phóng ra nhiệt lượng lớn và phát bức xạ hồng ngoại mạnh trong vùng hồng ngoại đặc trưng của động cơ máy bay, xe tăng... Với mỗi một loại THT khác nhau, để lựa chọn đơn thành phần hợp lý, các thông số đặc trưng năng lượng cần được xác định bằng tính toán lý thuyết cũng như thực nghiệm. Trong đó, nhiệt lượng cháy là một trong những thông số đặc trưng năng lượng quan trọng cần nghiên cứu. Tùy vào mục đích sử dụng mà THT được lựa chọn có nhiệt lượng cháy cao hay thấp [5, 6]. Các loại THT phát xạ hồng ngoại và chiếu sáng yêu cầu nhiệt lượng cháy cao để tạo ra các hiệu ứng cần thiết.

Hiện nay, trước khi nghiên cứu thực nghiệm về THT, các nhà nghiên cứu thường xây dựng mô hình lý thuyết để dự đoán các đặc trưng năng lượng của THT [3, 7]. Sau đó, dựa trên kết quả tính toán sẽ xác định sơ bộ thành phần THT và tiến hành chế tạo, thực nghiệm xác định các đặc trưng năng lượng. Công đoạn tính toán lý thuyết sẽ giúp giảm số lượng thí nghiệm và rủi ro trong quá trình thực nghiệm. Mục tiêu nghiên cứu được trình bày trong bài báo này là đưa ra phương pháp xác định nhiệt lượng cháy bằng lý thuyết cũng như thực nghiệm.

2. MÔ HÌNH TOÁN HỌC XÁC ĐỊNH NHIỆT LƯỢNG CHÁY CỦA THT MTV

Để xác định nhiệt lượng cháy của THT, trước hết ta phải xác định được thành phần sản phẩm cháy. Thành phần sản phẩm cháy được xác định bằng phương pháp tính toán cân bằng hóa học theo nguyên lý cực tiểu hóa năng lượng tự do Helmholtz.

Giả sử, 1 kg thuốc hỏa thuật ban đầu đã biết trước số mol nguyên tử của từng nguyên tố là b_i ($1 \leq i \leq k$). Trong đó, k là số nguyên tố có trong hệ. Khi cháy đốt cháy trong bom kín đã hút chân không, hệ THT này tạo ra các sản phẩm cháy có số mol là n_j ($1 \leq j \leq NS$). Với NS là số sản phẩm cháy, còn số sản phẩm khí là NG . Khi đó, năng lượng tự do Helmholtz f của hỗn hợp sản phẩm cháy được xác định theo công thức [8, 9]:

$$f = \sum_{j=1}^{NS} \mu_j n_j \quad (1)$$

Trạng thái cân bằng hóa học được xác định ngay trên bề mặt cháy và sản phẩm khí sinh ra là khí lý tưởng. Hóa thế của cấu tử thứ j được tính như sau [8, 9]:

$$\mu_j = \left(\frac{\partial f}{\partial n_j} \right)_{T, V, n_{i \neq j}} = \begin{cases} \mu_j^0 + RT \ln \left(\frac{n_j R' T}{V} \right) & (j = 1, \dots, NG) \\ \mu_j^0 & (j = NG + 1, \dots, NS) \end{cases} \quad (2)$$

Trong đó: μ_j^0 - hóa thế của cấu tử j ở điều kiện tiêu chuẩn (kJ/mol); R - hằng số khí lý tưởng (kJ/molK); $R' = R/10^5$; T - nhiệt độ (K); V - thể tích riêng (m³/kg); $V = V_0/m$; V_0 - thể tích bom nhiệt lượng (m³); m - khối lượng THT được đốt trong bom (kg);

$$\text{Giá trị } \mu_j^0 \text{ được tính theo công thức [9]: } \mu_j^0 = \Delta H_{fj,298}^0 + T \left(\frac{G^0 - H_{298}^0}{T} \right)_j \quad (3)$$

Ở đây: $\left(\frac{G^0 - H_{298}^0}{T} \right)_j$ và $\Delta H_{fj,298}^0$ lần lượt là năng lượng tự do biểu kiến và nhiệt

sinh tiêu chuẩn ở 298 K, các giá trị này được tra trong bảng tra các hàm nhiệt động học [10] hoặc có thể tính thông qua hàm hồi quy hàm nhiệt động [8, 9, 11-13].

Quá trình cháy trong bom kín có thể coi là quá trình đoạn nhiệt do THT cháy nhanh, sự trao đổi nhiệt qua thành bom chưa kịp thực hiện trước khi cân bằng hóa học được thiết lập, khi đó: $U = U^*$ (4)

Nội năng của hỗn hợp sản phẩm cháy U được tính theo công thức [9]:

$$U = \sum_{j=1}^{NS} n_j U_j^0 \quad (5)$$

$$\text{Với: } U_j^0 = \begin{cases} H_j^0(T) - RT & (j = 1, \dots, NG) \\ H_j^0(T) & (j = NG + 1, \dots, NS) \end{cases} \quad (6)$$

Trong đó, U_j^0 là nội năng ở áp suất tiêu chuẩn của cấu tử j (kJ/mol); $H_j^0(T)$ là entanpy của cấu tử j ở nhiệt độ T (kJ/mol) được tính thông qua hàm hồi quy hàm nhiệt động [8, 9, 11-13]:

$$H_j^0(T) = RT \left(-\frac{a_{1j}}{T^2} + a_{2j} \frac{\ln T}{T} + a_{3j} + a_{4j} \frac{T}{2} + a_{5j} \frac{T^2}{3} + a_{6j} \frac{T^3}{4} + a_{7j} \frac{T^4}{5} + \frac{a_{8j}}{T} \right) \quad (7)$$

Với $a_{1j}, a_{2j}, \dots, a_{8j}, a_{9j}$ là các hệ số phương trình nhiệt động của cấu tử j được tra trong tài liệu [11, 12].

Nội năng ban đầu U^* của THT xấp xỉ bằng nhiệt tạo thành tiêu chuẩn [14]:

$$U^* \approx (\Delta H_f^0)_{298} = \sum_{i=1}^M m_i (\Delta H_f^0)_{298i} \quad (8)$$

Ở đây, m_i - khối lượng của cấu tử thứ i trong hỗn hợp THT; $(\Delta H_f^0)_{298i}$ - nhiệt tạo thành tiêu chuẩn của cấu tử i (kJ/kg); M - số cấu tử trong hỗn hợp THT.

Từ các phương trình (4), (5), (6) và (8) ta có:

$$\sum_{j=1}^{NS} n_j H_j^0(T) - \sum_{j=1}^{NG} n_j RT = \sum_{i=1}^M m_i (\Delta H_f^0)_{298} \quad (9)$$

Khi thành phần sản phẩm cháy đạt trạng thái cân bằng, năng lượng tự do f của hệ phải có giá trị cực tiểu:

$$f(n_j) = \sum_{j=1}^{NS} \mu_j^0 n_j + RT \sum_{j=1}^{NG} \left(n_j \ln \left(\frac{n_j R' T}{V} \right) \right) \rightarrow \text{minimum} \quad (10)$$

Đồng thời cũng phải thỏa mãn phương trình cân bằng vật chất với từng nguyên tố hóa học của hệ:

$$\sum_{j=1}^{NS} \alpha_{ij} n_j - b_i = 0 \quad (i = 1, \dots, k) \quad (11)$$

Trong đó: k - số các nguyên tố hóa học có mặt trong THT; b_i - số mol nguyên tố thứ i trong THT; α_{ij} - chỉ số nguyên tử của nguyên tố thứ i trong sản phẩm cháy thứ j .

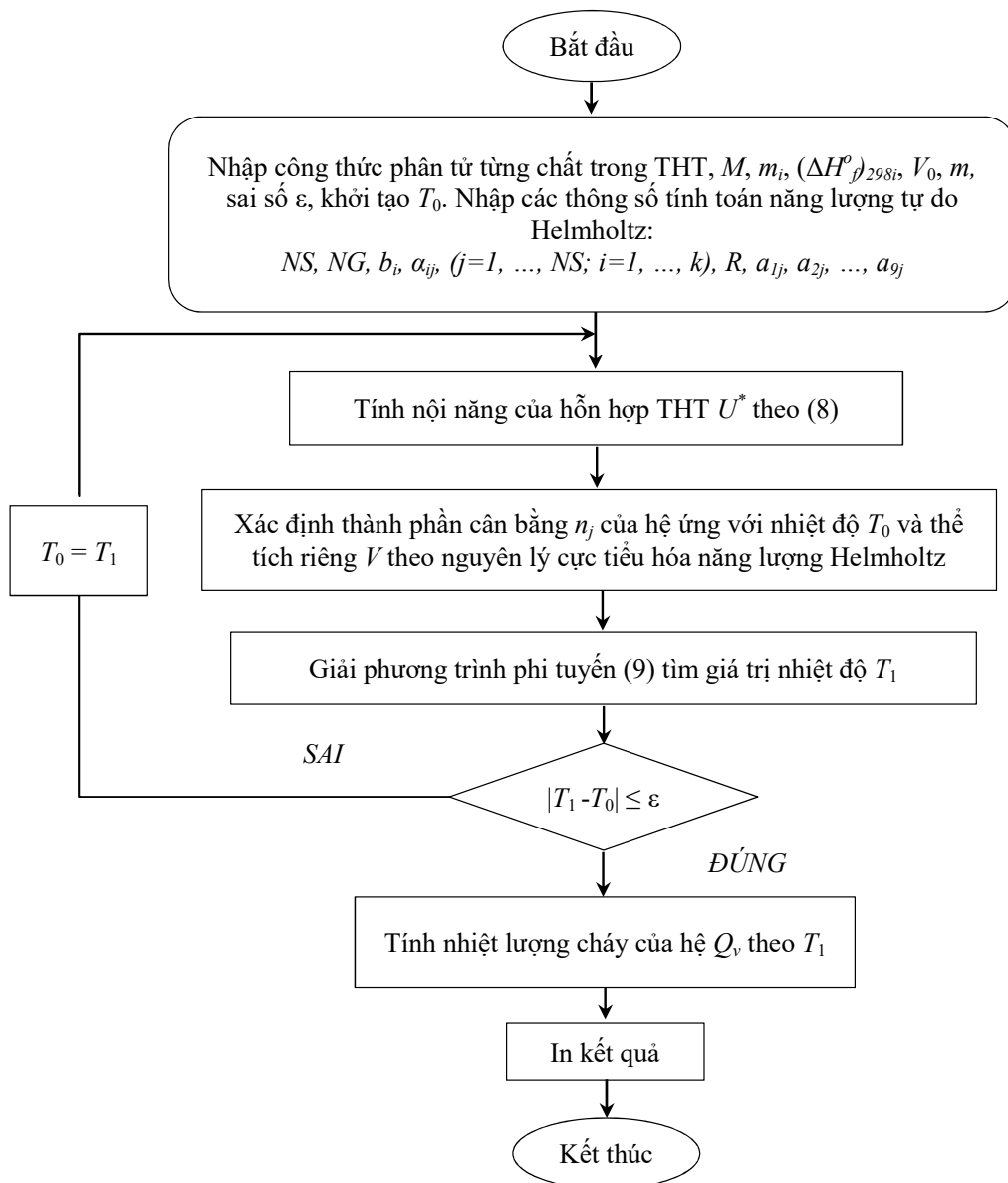
Như vậy bài toán xác định thành phần cân bằng hóa học theo nguyên lý cực tiểu hóa năng lượng tự do Helmholtz thực chất là bài toán tối ưu hóa có các điều kiện ràng buộc (4, 10) với hàm mục tiêu là năng lượng tự do f .

Sau khi tìm được số mol sản phẩm cháy n_j , nhiệt lượng cháy của hệ THT được xác định như sau:

$$Q_v = Q_{spc} - Q_{THT} + \Delta n_{spk} RT + Q_{cp} \quad (12)$$

Trong đó: $Q_{spc} = \sum_{j=1}^{NS} n_j (\Delta H_f^0)_{298j}$ (kJ); $Q_{THT} = \sum_{i=1}^M m_i (\Delta H_f^0)_{298i}$ (kJ); M - số cấu tử trong hỗn hợp THT; m_i - khối lượng cấu tử thứ i trong thành phần THT (kg); $(\Delta H_f^0)_{298j}$ - nhiệt tạo thành tiêu chuẩn của sản phẩm cháy thứ j (kJ/mol); R - hằng số khí lý tưởng bằng 0,008314 kJ/(mol.K); $T = 298K$ là nhiệt độ tiêu chuẩn; Q_{cp} - nhiệt chuyển pha của các cấu tử trong pha ngưng tụ và pha khí (kJ).

Sơ đồ thuật toán tính nhiệt lượng cháy của THT được trình bày trên hình 1.



Hình 1. Sơ đồ thuật toán tính nhiệt lượng cháy của THT

3. PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM ĐO NHIỆT LƯỢNG CHÁY CỦA THT MTV

3.1. Nguyên liệu

Bột Mg có kích thước hạt từ 63÷100 μm (tỷ trọng 1,73 g/cm^3), được lấy từ hãng Xilong. Bột Teflon (PTFE) có kích thước hạt từ 10÷200 μm (tỷ trọng 2,31 g/cm^3), hãng Xilong. Nhựa Viton A có hàm lượng flo đạt 66% (tỷ trọng 1,81 g/cm^3), hãng Xilong. Aceton tinh khiết 99,5%, hãng Xilong.

3.2. Chuẩn bị mẫu

Nhựa Viton A được hòa tan vào trong acetone với tỷ lệ polyme/dung môi là 1/15 (khối lượng/thể tích), khuấy kín và ngâm khoảng 6÷8 giờ cho Viton A tan hết. Bột Mg và PTFE được tiến hành trộn khô trên sàng 0,8 mm khoảng 5÷7 lần. Sau đó, tiến hành cho hỗn hợp Mg/PTFE vào dung dịch Viton A đã chuẩn bị (theo tỷ lệ thành phần xác định), khuấy đều trong 20 phút. Hỗn hợp này được hong khô trong 30 phút rồi tiến hành sàng tạo hạt trên sàng 0,8 mm. Cuối cùng hỗn hợp THT được sấy đối lưu ở 60°C trong 3 giờ để đuổi dung môi. Thành phần THT trên cơ sở Magie-Teflon-Viton được trình bày trên bảng 1.

Bảng 1. Thành phần THT trên cơ sở Magie-Teflon-Viton

Nguyên liệu	Kích thước hạt (μm)	Tỷ lệ thành phần (% khối lượng)					
		M1	M2	M3	M4	M5	M6
Mg	63÷100	30	35	40	45	50	55
Teflon (PTFE)	10÷200	65	60	55	50	45	40
Viton A		5	5	5	5	5	5

3.3. Phương pháp đo nhiệt lượng

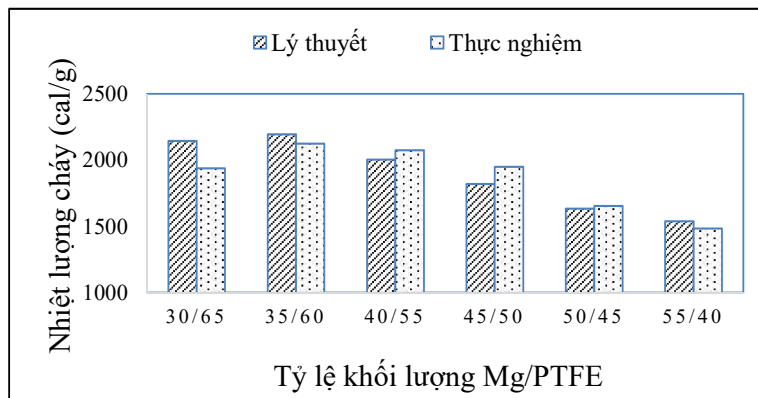
Nhiệt lượng cháy của THT MTV được xác định trên thiết bị Parr 6200 [15]. Các mẫu thuốc trước khi đo được sấy khô ở 60°C trong 2 giờ, cân mỗi mẫu đo với khối lượng khoảng 2 gam trên cân phân tích. Tiến hành cắt 15 cm dây điện trở quấn thành dạng dây mayso, hai đầu dây nối vào hai cực điểm hoá của bom. Nạp mẫu đo vào cốc đốt, sao cho mẫu thuốc phủ kín dây mayso, đặt nắp bom, xoáy chặt. Sau đó hút chân không tới áp suất khoảng 7 mbar. Đóng kín van, rồi đặt bom vào bình trao đổi nhiệt chứa 2 lít nước đã chuẩn bị từ trước. Lắp hai dây điểm hoá vào hai cực trên nắp bom, đặt nắp của thiết bị đo. Sau đó nhập giá trị khối lượng của mẫu đo vào máy rồi nhấn nút “Start”. Sau khi ổn định nhiệt độ bên trong, máy sẽ phát tín hiệu điểm hoá. Kết quả phép đo được xuất ra qua máy in và được lưu trong bộ nhớ của thiết bị. Mỗi mẫu THT được tiến hành đo ít nhất 3 lần, kết quả nhiệt lượng cháy được xác định là trung bình cộng của các lần đo.

4. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Trên cơ sở thuật toán trình bày trong mục 2, tác giả đã viết chương trình tính toán để xác định thành phần cân bằng hóa học và nhiệt lượng cháy của hệ THT. Chương trình tính toán xác định trong điều kiện đẳng tích (đốt trong bom kín). Kết quả tính được so sánh với số liệu thực nghiệm (bảng 2 và hình 2).

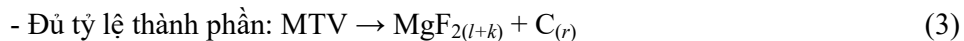
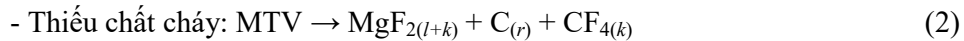
Bảng 2. Kết quả xác định nhiệt lượng cháy THT MTV lý thuyết và thực nghiệm

Mẫu	Tỷ lệ Mg/PTFE	Cân bằng flo Kb	Nhiệt lượng cháy (cal/g)	
			Lý thuyết	Thực nghiệm
M1	30/65	3,44	2145	1940±25
M2	35/60	-8,28	2195	2125±50
M3	40/55	-20,00	2005	2075±30
M4	45/50	-31,71	1820	1950±35
M5	50/45	-43,43	1635	1655±50
M6	55/40	-55,14	1540	1485±45



Hình 2. Nhiệt lượng cháy của THT MTV

Quá trình đốt cháy của MTV theo mô hình động học De Yong [3] có thể được đặc trưng bởi các phương trình sau (với sản phẩm phản ứng chính):



Với r , l , k là các trạng thái rắn, lỏng, khí của các sản phẩm cháy.

Đối với THT MTV, nguyên tố oxi hóa là flo, cân bằng flo (tương tự cân bằng oxi) được xác định là lượng flo tính bằng gam, sẽ được giải phóng (hoặc bổ sung cần thiết cho quá trình oxi hóa hoàn toàn chất cháy) trong quá trình đốt cháy 100 gam hỗn hợp THT [16]. Ở điều kiện đủ tỷ lệ thành phần (chất oxi hóa phản ứng vừa đủ với chất cháy), cân bằng flo của hệ là $K_b \approx 0$, ứng với tỷ lệ khối lượng Mg $\approx 32\%$. Khi đó, nhiệt lượng cháy của phản ứng đạt giá trị lớn nhất. Tiếp tục tăng hàm lượng chất cháy Mg, cân bằng oxi càng âm (thiếu chất oxi hóa), hoặc giảm hàm lượng Mg, cân bằng oxi càng dương (dư chất oxi hóa), ở các điều kiện này, phản ứng sẽ diễn ra không hoàn toàn, nhiệt lượng cháy sẽ giảm. Đây là một tính chất khá phổ biến trong các loại THT [3].

Bảng 2 và đồ thị hình 2 cho ta thấy kết quả phù hợp với quy luật đã trình bày ở trên, nhiệt lượng cháy của THT MTV đạt cao nhất ở tỷ lệ Mg/PTFE là 35/60 (gần với tỷ lệ khối lượng Mg 32%). Sau đó, nhiệt lượng cháy giảm dần khi tiếp tục tăng hoặc giảm hàm lượng chất cháy Mg (với bước nhảy tỷ lệ khối lượng Mg là 5%). Tuy nhiên, ngoài sự tương đồng trong quy luật thay đổi nhiệt lượng cháy theo tỷ lệ thành phần, kết quả tính toán giữa lý thuyết và thực nghiệm vẫn có sự sai lệch. Điều này được giải thích là do, bài toán lý thuyết được xác định trong điều kiện tiêu chuẩn lý tưởng; Còn trong thực nghiệm, phản ứng có thể xảy ra không hoàn toàn hoặc sản phẩm cháy vẫn tiếp tục phản ứng. Sự sai khác này hoàn toàn chấp nhận được khi tiến hành đánh giá sơ bộ thành phần THT trước khi tiến hành chế tạo và thực nghiệm.

5. KẾT LUẬN

Dựa trên nguyên lý cực tiểu hóa năng lượng tự do Helmholtz, tác giả đã xây dựng được chương trình xác định nhiệt lượng cháy của hỗn hợp THT MTV. Nhiệt lượng cháy cũng được xác định bằng thực nghiệm đo trên thiết bị Parr 6200. Kết quả nghiên cứu bằng lý thuyết và thực nghiệm cho thấy, THT MTV là hỗn hợp có nhiệt lượng cháy cao và có cùng quy luật (giữa lý thuyết và thực nghiệm) khi thay đổi tỷ lệ thành phần. Cụ thể, nhiệt lượng cháy đạt cao nhất ở tỷ lệ thành phần Mg/PTFE đạt 35/60 và giảm dần khi tăng (hoặc giảm) hàm lượng Mg. Tuy nhiên, để có thể ứng dụng chế tạo làm THT trong đạn môi bẫy hồng ngoại, cần tiến hành nghiên cứu các thông số đặc trưng khác nữa như nhiệt độ bùng cháy, tốc độ cháy, dải bước sóng phát xạ và cường độ phát xạ,...

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Douda B. E., *Genesis of infrared decoy flares: the early years from 1950 into the 1970s*, Naval Surface Warfare Center Crane Div In, 2009.
2. Koch E. C., *Metal-fluorocarbon based energetic materials*, John Wiley & Sons, 2012, p. 15-17.
3. Yong L. V. D. and K. J. Smit, *A theoretical study of the combustion of Magnesium/Teflon/Viton pyrotechnic compositions*, Materials Research Laboratory, 1991, p. 9-15, 24.
4. Peretz A., *Investigation of pyrotechnic MTV compositions for rocket motor igniters*, Journal of Spacecraft and Rockets, 1984, **21**(2):222-224.
5. Bose A. K., *Military pyrotechnics: Principles and practices*: CRC Press, 2022, p. 371-372.
6. Conkling J. A. and C. J. Mocella, *Chemistry of pyrotechnics: basic principles and theory*, CRC Press, 2019, p. 1-3, 198-201.
7. Christo F. C., *Thermochemistry and kinetics models for Magnesium/ Teflon/ Viton pyrotechnic compositions*, DSTO Aeronautical and Maritime Research Laboratory, 1999, p. 3-5.
8. Gordon S. and B. J. McBride, *Computer program for calculation of complex chemical equilibrium*, NASA reference publication, 1994, **1311**:4-5, 19-20.
9. Sirri F. H., *Investigation for study of complex chemical equilibrium of combustion products gas mixture*, 2004, p. 3, 16-17, 22-29, 33-34.

10. Chase Jr. M., *JANAF thermochemical tables*, Journal of Physical Chemistry Reference Data, 1985, **14**(1).
11. McBride B. J., M. J. Zehe, and S. Gordon, *NASA Glenn coefficients for calculating thermodynamic properties of individual species*, National Aeronautics and Space Administration, Glenn Research Center, 2002.
12. McBride B. J., S. Gordon, and M. A. Reno, *Thermodynamic data of fifty reference elements*, NASA TP-3287, 1993.
13. McBride B. J., S. Gordon, and M. A. Reno, *Coefficients for calculating thermodynamic and transport properties of individual species*, NASA TM-4513, 1993.
14. Belov G. V., *Thermodynamic modeling-Methods, algorithms, programs*, Moscow: Scientific World, 2002.
15. Calorimeter I., www.parrinst.com/products/oxygen-bomb-calorimeters/6200-isoperibol-calorimeter.
16. L. N. Sviridov, A. A. Osyka, and D. V. Korolev, *Calculation of formula of pyrotechnical compositions*, St. Petersburg State Institute of Technology, 2007, p. 4-6.

SUMMARY

ALGORITHM AND COMPUTER CODE FOR CALCULATING THE HEAT OF COMBUSTION OF THE PYROTECHNIC BASED ON MAGIE-TEFLON-VITON

The heat of combustion is one of the important energy characteristics of pyrotechnic in general and Magnesium-Teflon-Viton (MTV) based pyrotechnic. The computational and experimental method to determine the combustion heat of MTV pyrotechnic are presented in this paper. The scientific establishment for calculating the heat of combustion is based on the determination of chemical equilibrium according to the principle of minimizing Helmholtz energy. Theoretical calculation results and experimental data are compared with each other to confirm the reliability of the mathematical model. The research results show that the pyrotechnic base on MTV is a mixture with a high combustion heat. The heat of combustion is highest when the mass ratio of Mg/Teflon is about 35/60 and decreases with increasing (or decreasing) the Mg content.

Keywords: Combustion heat; pyrotechnic; chemical equilibrium, MTV, nhiệt lượng cháy, thuốc hỏa thuật, cân bằng hóa học.

Nhận bài ngày 10 tháng 7 năm 2022

Phản biện xong ngày 12 tháng 8 năm 2022

Hoàn thiện ngày 20 tháng 10 năm 2022

⁽¹⁾ Học viện Kỹ thuật Quân sự

Liên hệ: **Nguyễn Nam Sơn**

Học viện Kỹ thuật Quân sự

Số 236 Hoàng Quốc Việt, Bắc Từ Liêm, Hà Nội, Việt Nam

Điện thoại: 0974871094; Email: nguyennamson21@lqdtu.edu.vn