

مطالعه سینتیک تخریب حرارتی و پیش‌بینی روند کاهش وزن ترکیب پرانرژی RDX غیر حساس شده با واکس با استفاده از تکنیک‌های آنالیز حرارتی DTA/TG و

کهولت تسریع یافته

سجاد دمیری^{۱*}، حمیدرضا پوراعتدال^۱، علی قانع^۲

^۱ اصفهان - شاهین شهر - دانشگاه صنعتی مالک اشتر - دانشکده شیمی

^۲ اصفهان، شهرضا، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شهرضا، دانشکده شیمی

تاریخ پذیرش: ۹۵/۰۶/۱۵

تاریخ تصحیح: ۹۵/۰۶/۰۱

تاریخ دریافت: ۹۵/۰۳/۰۲

چکیده

ماده منفجره A۴ که حاوی ۹۶/۵٪ سیکلونیت (RDX) و ۳/۵٪ واکس پارافینی است، یکی از اجزای اصلی انواع مهمات و سرچنگی انواع راکت‌ها و موشک‌های دفاعی است. در این تحقیق، رفتار حرارتی و سینتیک تجزیه این ماده با استفاده از روش‌های آنالیز حرارتی غیرهمدمای دیفرانسیلی (DTA) و وزن سنجی حرارتی (TG) در سرعت‌های حرارتی مختلف $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ تا $8\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ مورد مطالعه قرار گرفته است. پارامترهای سینتیکی از قبیل انرژی فعال‌سازی، فاکتور پیش‌نمایی و دمای بحرانی تجزیه حرارتی این ماده منفجره با استفاده از روش‌های برازش مدل و مستقل از مدل که توسط کنفدراسیون بین‌المللی آنالیز حرارتی (ICTAK) برای تجزیه و تحلیل ترموگرام‌ها پیشنهاد شده است، ارزیابی شدند. نتایج برازش مدل، مقدار میانگین انرژی فعال‌سازی و فاکتور پیش‌نمایی را به ترتیب $190/397\text{ kJ/mol}$ و $1/19E+22\text{ min}$ و مدل واکنش تفکیک حرارتی ماده منفجره را به صورت تابع انتگرالی اتوکاتالستی A^3 با رابطه $[-Ln(1-\alpha)]^{1/3}$ پیشنهاد می‌نماید. همچنین، جهت تخمین طول عمر A۴ در دماهای بالا، روند کاهش وزن ماده با زمان به روش مستقل از مدل با استفاده از ترموگرام‌های آنالیز حرارتی تخمین زده شد و نتایج محاسبات، با داده‌های تجربی آزمون‌های کهولت تسریع یافته در دمای $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ مقایسه و با آزمون آماری t تأیید شدند. استفاده از این روش، امکان تخمین سریع طول عمر مواد منفجره در دماهای نزدیک به تفکیک حرارتی ماده را فراهم می‌آورد.

واژگان کلیدی: ماده منفجره، RDX غیر حساس شده، آنالیز حرارتی DTA/TG، ترموسینتیک، انرژی فعال‌سازی.

۱ - مقدمه

ماده منفجره سیکلوتری متیلن تری نیترامین، یا RDX^۱، که به نام هگزوزن^۲ نیز شناخته می‌شود، یکی از اجزای اصلی فرمولاسیون انفجاری مورد استفاده در انواع مهمات می‌باشد. مواد منفجره قوی نظیر RDX که دارای حساسیت بالایی نسبت به ضربه و

s_damiri@mut-es.ac.ir

* نویسنده مسئول: استادیار - شیمی تجزیه، دانشگاه صنعتی مالک اشتر اصفهان

^۱ Royal Demolition Explosive (RDX)

^۲ Hexogen

اصطکاک می‌باشد بایستی به‌منظور نقل‌وانتقال ایمن، استفاده گسترده‌تر در کاربردهای نظامی و غیرنظامی، قابلیت پرس‌کاری مطلوب در خرج‌ها غیر حساس شوند. مهم‌ترین و مؤثرترین این روش‌ها پوشش دادن مواد منفجره با واکس‌ها یا مواد پلیمری می‌باشد. ماده منفجره ضمن اینکه باید حساسیت کافی برای آغازش توسط چاشنی‌ها و انتشار انفجار را داشته باشد، بایستی به‌اندازه کافی نسبت به ضربه و اصطکاک غیر حساس باشد تا با ایمنی مناسب حمل‌ونقل گردد [۱]. از غیر حساس سازی ماده منفجره RDX با نزدیک به ۳/۵٪ وزنی واکس غیر حساس کننده پارافینی، یک فرمولاسیون استاندارد نظامی به نام ترکیب A۴ ایجاد می‌شود و با توجه به نیاز کاربران نظامی، از RDX نوع I (ناخالصی HMX^۱ کمتر از ۵٪) یا RDX نوع II (ناخالصی HMX کمتر از ۱۷٪) تولید می‌گردد [۲، ۳].

خواص فیزیکی، شیمیایی، انفجاری، ایمنی و مکانیکی مواد منفجره باگذشت زمان و در شرایط محیطی مختلف تغییر می‌کند یا به‌اصطلاح کهنه‌شدن^۲ می‌یابد. عوامل کهنه‌شدن را به لحاظ ماهیت می‌توان به دو نوع کهنه‌شدن فیزیکی و کهنه‌شدن شیمیایی تقسیم‌بندی نمود. کهنه‌شدن شیمیایی که برگشت‌ناپذیر می‌باشند، با شکسته شدن پیوند در یک مولکول آغاز می‌گردد. به‌طور کلی مولکول‌های حاوی پیوندهایی با انرژی بیشتر از ۱۷۰ کیلوژول بر مول در غیاب یک واکنشگر شیمیایی، برای هزاران سال در دمای معمولی پایدار هستند. درحالی‌که برای مقادیر کمتر از ۱۵۵ کیلوژول بر مول، پایداری شیمیایی محدود است. مواد منفجره معمولی از گروه‌های ترکیبات نیتروآروماتیک و نیتروآلیفاتیک، نیتروآمین‌های نوع دوم و آزیدهای آلی، پایداری بالایی دارند اما استرهای نیترات آلیفاتیک (همچون نیتروسولوز و PETN) از پایداری شیمیایی پائینی برخوردارند. زیرا انرژی پیوند O-NO_۲ نزدیک به ۱۵۵ کیلوژول بر مول است که به‌طور خود به خودی دچار تفکیک‌شده و ایجاد گازهای NO_۲ می‌نماید. با توجه به اثر کاتالیزتی گاز NO_۲ بر تخریب ماده منفجره لازم است که با استفاده از پایدار کننده‌ها آن را به دام انداخته و از اثرات منفی آن جلوگیری نمود [۴]. مطالعه سینتیک تخریب حرارتی و دمای بحرانی انفجار (T_b) ترکیبات انفجاری جهت تخمین سریع طول عمر ایمن نگهداری^۳ و ارزیابی ویژگی‌های ایمنی این مواد بسیار ارزشمند است. یک شاخص اصلی تخمین طول عمر مواد منفجره، مدت زمان کاهش وزن نمونه تا یک درصد مشخص و در یک دمای معین می‌باشد [۵]. امروزه، روش‌های تجزیه گرمایی^۴ DTA،^۵ DSC و TGA^۶ به‌طور روزافزونی در مطالعه سینتیک تخریب مواد جامد حساس به گرما مورد استفاده قرار می‌گیرند [۵، ۶]. قوانین سرعت در مطالعه سینتیک مواد همگن معمولاً به مرتبه واکنش وابستگی دارند، اما قانون سرعت برای یک واکنش حالت جامد می‌تواند وابسته به فاکتورهایی نظیر سرعت هسته‌زایی، افزایش سطح مشترک، نفوذ و شکل هندسی ذرات جامد وابسته

^۱ High Melting Explosive (HMX)

^۲ Ageing

^۳ Safe Storage Lifetime

^۴ Differential Scanning Calorimetry

^۵ Differential Thermal Analysis

^۶ Thermal Gravimetric Analysis

باشد. این عوامل به چندین مدل تجزیه‌ای منجر می‌شوند که در سینتیک‌های همگن وجود ندارند و وابسته به مکانیسم انجام واکنش می‌باشند. تاکنون بیش از ۴۰ مدل مختلف برای واکنش جامدات ارائه شده است که نمونه‌هایی از آن توسط اتحادیه بین‌المللی تجزیه حرارتی و گرماسنجی^۱ (ICTAC) ذکر شده است [۶]. انواع مختلفی از واکنش‌های جامد وجود دارد. برای مواد منفجره معمولاً تفکیک ماده منفجره به انواع محصولات گازی مشابه با واکنش (۱) که فقط شامل یک واکنش‌دهنده است اتفاق می‌افتد:



مطابق با این پیشنهادات ICTAC، برای واکنش‌های تفکیک حرارتی حالت جامد به گاز، معادله سرعت تفکیک ماده در فشار ثابت، طبق معادله (۱) متناسب است با:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)F(\alpha) = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) F(\alpha) \quad (1)$$

همچنین داریم:

$$G(\alpha) \equiv \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = A \int_0^t \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dt \quad (2)$$

معادله (۱) وابستگی سرعت واکنش $\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$ به ثابت سرعت آرنیوس $k(T)$ و تابع پیشرفت واکنش دیفرانسیلی $F(\alpha)$ را در یک فرایند تک‌مرحله‌ای نشان می‌دهد. تابع پیشرفت واکنش که بستگی به مکانیسم تخریب دارد را می‌توان به صورت دیفرانسیلی $F(\alpha)$ یا انتگرالی $G(\alpha)$ بیان نمود. کسر تبدیل (α) به طور تجربی به عنوان یک ویژگی فیزیکی و یک تغییر کلی در فرآیند همراه با از دست دادن جرم همراه می‌باشد. لازم به ذکر است که اندازه‌گیری ویژگی‌های فیزیکی به روش آنالیز حرارتی را به طور مستقیم نمی‌توان به واکنش‌های بین‌مولکولی مرتبط ساخت به همین دلیل ارزش α به طور معمول نشان‌دهنده میزان پیشرفت واکنش‌دهنده به محصول می‌باشد. بنابراین طبق معادله (۱) برای تعیین سرعت واکنش، سه پارامتر سینتیکی انرژی فعال‌سازی (E_a) ، فاکتور پیش‌نمایی در معادله آرنیوس (A) و تابع پیشرفت واکنش $F(\alpha)$ یا $G(\alpha)$ برای پیش‌بینی پایداری حرارتی مواد تحت شرایط دمایی اعمال‌شده مختلف روی نمونه‌ها، مورد نیاز می‌باشند. البته در فرایندهای محاسباتی به کاررفته رایج، قبل از محاسبه مقادیر E_a و A ، اغلب تابع $F(\alpha)$ به طور قراردادی به صورت مرتبه اول انتخاب می‌شود. این نوع فرض می‌تواند تا حدی بر صحت تعیین پارامترهای سینتیکی تأثیر بگذارد [۷، ۸]. با تعیین پارامترهای سینتیکی با آزمایش‌های تجزیه گرمایی غیر هم‌دما، امکان پیش‌بینی پیشرفت واکنش برای هر نرخ حرارت دهی و معمولاً برای هر مد دمایی به وجود می‌آید [۹].

^۱ International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry (ICTAC)

مطابق با بررسی‌های صورت گرفته، در زمینه بررسی رفتار تخریب حرارتی و ترموسینتیک RDX غیر حساس شده با واکس یا ترکیب A4، تاکنون گزارش علمی منتشر نشده است. البته مطالعات سینتیکی و تخریب حرارتی RDX و دیگر فرمولاسیون‌های انفجاری آن در بعضی گزارش‌ها آمده است. ماهاری و برنس^۱ آنالیز همزمانی TGA کوپل شده با طیف‌سنج جرمی را برای مطالعه‌ی تخریب RDX در زیر نقطه ذوب آن (۱۶۰-۱۸۹ °C) مطالعه کرده‌اند. بررسی مکانیسم تخریب RDX توسط محققان مذکور نشان می‌دهد که در ابتدا گازهای HONO و HNO ایجاد شده، سپس به محصولات H₂O، NO، و NO₂ و اکسی تری آزین تبدیل می‌شوند. همچنین گاز NO با RDX واکنش داده و سبب تولید NO₂ و نیتروزو هگزا هیدرو تری آزین می‌شود که این‌ها نیز تخریب شده و محصولات CH₂O و N₂O ایجاد می‌شوند. در نهایت این محصولات بر روی سطح RDX نشست می‌کنند و مجموعه واکنش‌های جدیدی را نیز سبب می‌شوند [۱۰]. در سال ۲۰۰۲ لی^۲ و همکارانش تخریب حرارتی و برهمکنش RDX و مواد منفجره دیگر را با رابر سیلیکونی توسط تکنیک‌های آنالیز حرارتی TG و DSC مورد مطالعه قرار دادند و پارامترهای سینتیکی آن‌ها مانند انرژی فعال‌سازی تخریب و فاکتور فرکانس را تخمین زدند [۱۱]. بررسی‌های دیگری نیز توسط لیو و همکاران بر روی RDX و HMX [۱۲، ۱۳] و توسط تومپا^۳ بر روی ترکیب PBXW-۱۱ (یک فرمولاسیون انفجاری حاوی RDX) [۱۴] گزارش شده است. همچنین گزارشی توسط فتح‌الهی و همکارانش بر روی ترموسینتیک نانوذرات RDX یا ترکیبات آن [۱۶]- [۱۵] و توسط سینگ بر روی مواد منفجره پلاستیکی بر پایه RDX ارائه شده است [۸].

در این تحقیق سعی می‌شود پارامترهای سه‌گانه سینتیکی، از جمله انرژی فعال‌سازی، دمای بحرانی تفکیک ماده، ضریب آرنیوس و تابع مکانیسم واکنش تخریب A4 در ضرایب تبدیل مختلف بررسی گردد. همچنین روند کاهش وزن ماده منفجره مورد مطالعه با زمان در دماهای مختلف تخمین زده با تحلیل سینتیکی ترموگرام‌های DTA و TG تخمین زده می‌شود و با نتایج تجربی حاصل از آزمون‌های کهولت تسریع یافته مقایسه و تجزیه و تحلیل خواهد شد.

۲- روش تجربی

۲-۱- مواد مورد استفاده

مواد مورد آزمایش در این پروژه، یک فرمولاسیون استاندارد نامی به نام A4 (حاوی ۳/۵٪ واکس پارافینی) می‌باشد که از صنایع دفاعی ایران تهیه و مورد استفاده قرار گرفت. واکس پارافینی مطابق با الزامات استاندارد دفاعی MIL-W-20553 D و

^۱ Maharrey & Behrerms

^۲ Lee

^۳ Tompa

RDX مورد استفاده در ترکیب، از نوع I و با خلوص بیش از ۹۹/۵٪ می باشد و مشخصه های ارائه شده در استاندارد دفاعی -MIL-DTL-۳۹۸D را برآورده می سازد.

۲-۲- دستگاهوری و تجهیزات

برای ثبت ترموگرام های DTA/TG، از دستگاه آنالیز حرارتی دیفرانسیلی STA۵۰۳ مدل شرکت Bahr کشور آلمان استفاده شده است که قابلیت ثبت همزمان ترموگرام های گرمایزن سنجی (TG) و DTA را دارد. ترموگرام های TG/DTA به طور همزمان در محدوده دمایی ۴۰۰-۲۵ درجه سانتی گراد در چند سرعت گرمادهی در محدوده ۲ تا ۸ درجه سانتی گراد بر دقیقه ثبت شدند. کلیه آزمایش های صورت گرفته بر روی نمونه ها در جو نیتروژن با جریان حجمی ۲ لیتر بر ساعت انجام شده اند. ظرف نمونه و مرجع از جنس آلومینا بوده و مقدار وزن نمونه در هر بار آزمایش حدود ۱۰ میلی گرم انتخاب گردید. همچنین از نرم افزارهای Origin و Excel نیز جهت آماده سازی و انجام محاسبات ترموسینتیکی بهره برداری شد. برای اندازه گیری مقادیر وزنی نمونه ها از ترازوی آزمایشگاهی دیجیتال مدل Sartorius GMBH با دقت ۰/۰۱ میلی گرم ساخت کشور آلمان استفاده گردید. همچنین از آن هایی با قابلیت کنترل دمایی مناسب در محدوده دمای محیط تا ۳۰۰ درجه سانتی گراد، مدل Memmert آلمان، جهت اجرای آزمون های کهولت تسریع یافته استفاده شد.

۲-۳- روش تعیین سه گانه سینتیکی

در تحلیل پارامترهای سینتیکی با استفاده از روش های مستقل از مدل از او، از او-فلاین-وال (OFW) و کسینجر-آکاهرا-سونوس (KAS) جهت تعیین پارامتر سینتیکی انرژی فعال سازی در دمای پیک تفکیک A_۴ استفاده شد [۶]. برای تعیین نقاط ماکزیمم پیک های گرمازا و گرماگیر و حذف زمینه و همچنین محاسبه سطح زیر شکل نیز از نرم افزار Origin استفاده شد و پس از انجام محاسبات مربوطه، مقادیر α و da/dT مربوط به هر دما در سرعت های حرارت دهی مختلف به عنوان خروجی استخراج گردید. در پیشنهادات کمیته (ICTAC)، روش های مختلفی برای محاسبه پارامترهای فاکتور پیش نمایی (ضریب آرنیوس) و تابع مکانیسم واکنش یا همان $F(\alpha)$ و $G(\alpha)$ ارائه شده است. در اینجا برای تعیین دقیق ضریب آرنیوس از روش جبرانی^۱ استفاده شد [۶]. جزئیات بیشتر در بخش های بعدی ارائه می گردد.

^۱ Compensation Effect

۴-۲- تخمین روند کاهش وزن ماده با زمان

با استفاده از مقادیر انرژی فعال‌سازی به‌دست‌آمده در هر کسر تبدیل به روش KAS، از روش مستقل از مدل ویازووکین مطابق با رابطه (۳)، بدون نیاز به ضریب آرنیوس و تابع مکانیسم واکنش، میزان روند کاهش وزن محصول در هر دما و زمان قابل‌اندازه‌گیری می‌باشد [۶].

$$t_{\alpha} = [\beta \exp(-E_{\alpha}/RT_{\alpha})]^{-1} \int_0^{T_{\alpha}} \exp(-E_{\alpha}/RT) dT \quad (3)$$

در رابطه مذکور T_{α} مقدار تجربی از دمای مربوط به واکنش داده‌شده در سرعت‌های گرمایی β است. معادله مذکور امکان محاسبه زمان را در یک کسر تبدیل (α) معین و در یک دمای اولیه (T_0) و دمای قراردادی (T_{α}) را فراهم می‌کند. لازم به ذکر است که برای محاسبه بخش انتگرالی رابطه مذکور، از روش انتگرال عددی ارائه شده در نرم‌افزار اکسل بهره‌برداری شده است.

۴-۵- روش تعیین دمای تفکیک بحرانی (T_b)

در ترموگرام‌های آنالیز حرارتی، از دمایی که در آن تغییرات شدیدی در مقدار ضریب تخریب دیده می‌شود به‌عنوان دمای بحرانی یاد می‌شود. این دما معمولاً در نزدیکی دمای قله‌ی پیک ماکزیمم می‌باشد که با استفاده از روابط (۴) و (۵) قابل‌محاسبه است. در این معادله‌ها، T_{pi} دمای پیک ماکزیمم، β سرعت گرمادهی، b ، c و d ضرایب عددی و T_b دمای بحرانی است. با استفاده از روش رگرسیون چند متغیره و ماتریس داده‌های دمای پیک ماکزیمم (T_{pi}) در سرعت‌های مختلف β می‌توان مقدار ضرایب و عرض از مبدأ T_{po} را تعیین نمود. انرژی فعال‌سازی E نیز با استفاده از روش‌های مستقل از مدل مختلف قابل تخمین است. لذا با استفاده از اطلاعات مذکور، دمای شروع تفکیک یا دمای تفکیک بحرانی برای مواد محاسبه می‌شود [۵].

$$T_{pi} = T_{po} + b\beta_i + c\beta_i^2 + d\beta_i^3, \quad i = 1-5 \quad (4)$$

$$T_b = (E - \sqrt{E^2 - 4E \cdot RT_{po}}) / 2R \quad (5)$$

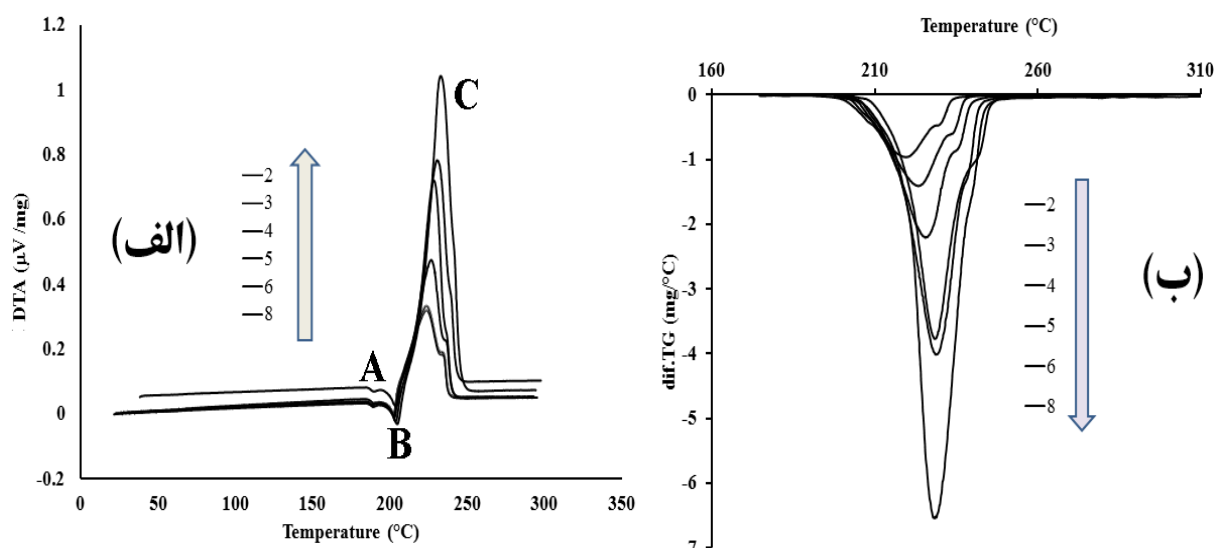
۴-۶- آزمون‌های کهولت تسریع یافته

برای انجام فرایند کهولت تسریع یافته، مقادیر ۱۰ گرم از پودر ترکیب A_4 را در ظرف شیشه‌ای ریخته و به‌صورت روباز در دماهای ثابت ۱۲۰ و ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند و روند تغییرات وزنی آن‌ها در هر روز ثبت گردید.

۳- بحث و نتایج

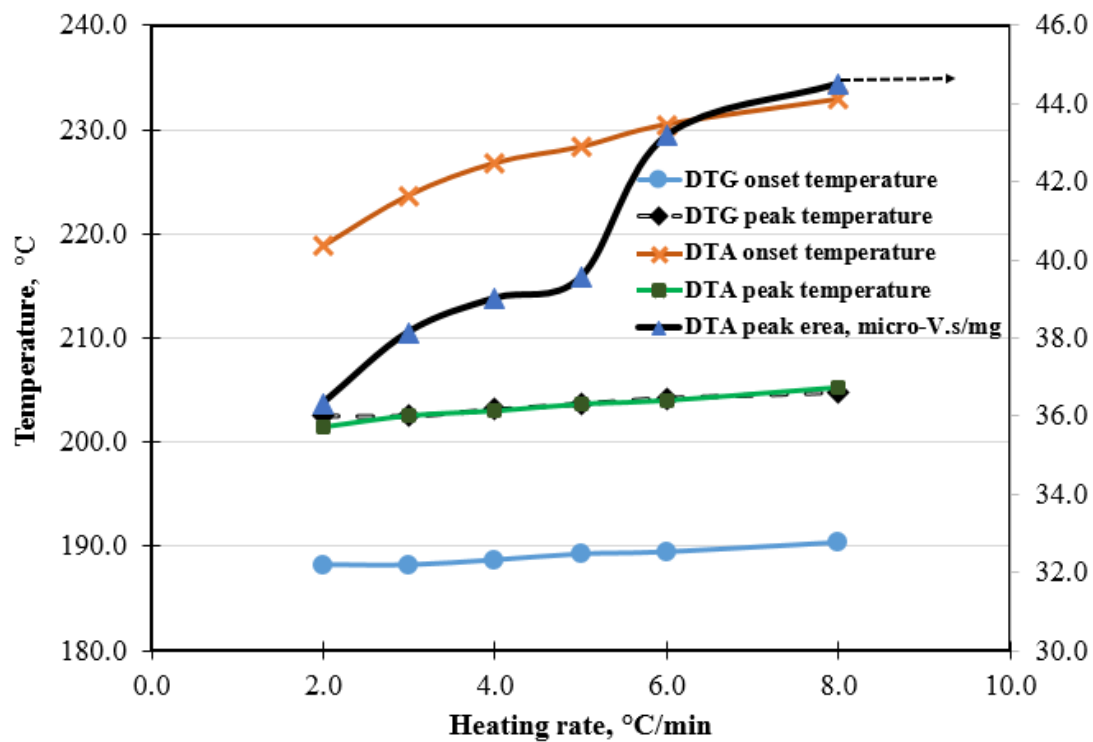
۳-۱- بررسی تخریب حرارتی A۴ به روش DTA/TG

در شکل (۱) ترموگرام آنالیز حرارتی DTA/TG مربوط به ماده منفجره A۴ در سرعت‌های حرارت دهی ۲-۸ °C/min نشان داده شده است. در ترموگرام‌های DTA، دو پیک شاخص مربوط به ذوب و تجزیه حرارتی A۴ دیده می‌شود. در سرعت حرارت دهی ۴ °C/min، پیک گرماگیر اول در دمای ۱۸۸/۲۳۸ درجه سانتی‌گراد نشان‌دهنده تبدیلات پلی مورفیک ناخالصی HMX در RDX است [۵]. پیک گرماگیر دوم در ۲۰۲/۵۱۷ درجه سانتی‌گراد یک انتقال فاز مربوط به پدیده ذوب RDX را نشان می‌دهد. دمای ۲۱۸/۷۸ °C پیک ماکزیمم مربوط به واکنش تجزیه گرمای ماده می‌باشد. همچنین دمای شروع واکنش تجزیه در سرعت ۴ °C/min نزدیک به ۲۰۱/۵۰۳ °C است.



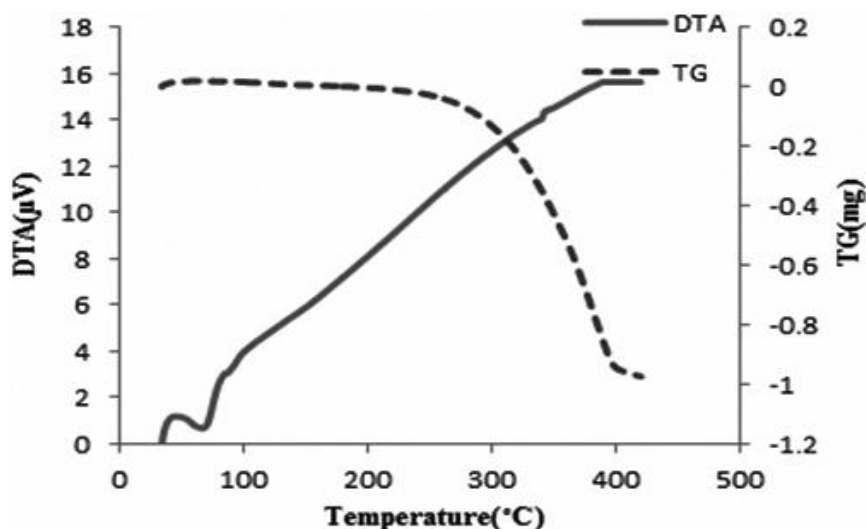
شکل ۱- آنالیز حرارتی الف) DTA و ب) DTG ماده منفجره A۴ با سرعت گرمادهی ۲ °C/min تا ۸

جزئیات نتایج استخراج شده از ترموگرام‌ها در شکل (۲) ارائه شده است. ملاحظه می‌گردد که با افزایش سرعت حرارت دهی، دمای قله تفکیک در DTA و TG به مقادیر بیشتر میل پیدا می‌کند. مطابق با روش‌های مستقل از مدل، از این تغییرات دمایی می‌توان برای تخمین انرژی فعال‌سازی واکنش تخریب ماده استفاده نمود. در روش‌های مذکور فرض می‌شود که سرعت تبدیل ماده، فقط وابسته به تغییرات دمایی است.



شکل ۲- دمای شروع و پیک و سطح زیر پیک مربوط به ترموگرام‌های DTA.DTG ترکیب A۴ در شش سرعت حرارت دهی

در شکل (۳)، ترموگرام‌های DTA/TG مربوط به واکس پارافینی در سرعت حرارت دهی $4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ارائه داده شده است. واکس مورد استفاده در ترکیب A۴ از دمای نزدیک به $43/84\text{ }^{\circ}\text{C}$ شروع به ذوب می‌نماید، اما کاهش وزن آن از دمای نزدیک به $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ شروع شده و تا بیش از $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ تکمیل می‌گردد. با توجه به این که دمای شروع تفکیک واکس نزدیک به 50 درجه بیشتر از A۴ است و سینتیک تخریب آن نیز نسبتاً کند می‌باشد، به نظر می‌رسد که عامل اصلی در تخریب A۴ حضور ماده منفجره RDX باشد.



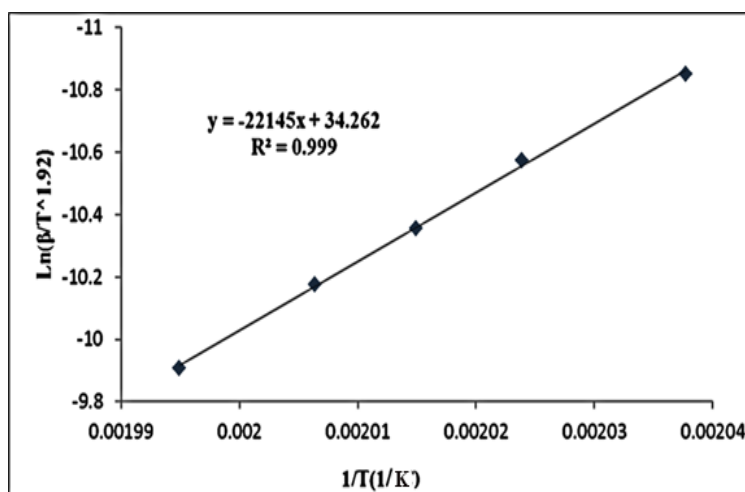
شکل ۳- آنالیز حرارتی DTA/TG واکس پارافینی با سرعت گرمادهی $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$

۳-۲- محاسبه تغییرات E_a با α به روش KAS

تغییرات انرژی فعال‌سازی در کسر تبدیل‌های مختلف نشان‌دهنده واکنش‌های تخریب حرارتی یک مرحله‌ای یا چندمرحله‌ای می‌باشد. بدیهی است که تجزیه و تحلیل فرآیندهای چندمرحله‌ای نیاز به بررسی‌ها و محاسبات پیچیده‌تری دارد. در فرآیندهای تفکیک یک مرحله‌ای، انرژی فعال‌سازی با زمان تقریباً ثابت می‌ماند. از طرف دیگر برای تخمین دقیق طول عمر یک نمونه یا بررسی زمان تخریب ماده تا کسر تبدیل مشخص، نیاز است انرژی فعال‌سازی برای مقادیر مختلف کسر تبدیل محاسبه شود. مطابق با پیشنهادات کمیته ICAK معادله اصلاح‌شده کسینجر-آکاهرا-سونوس (KAS)، رابطه (۶)، از بیشترین دقت برای تعیین انرژی فعال‌سازی در α های مختلف دارا می‌باشد [۶].

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^{1.93}}\right) = \text{const} - 1.0008 \frac{E_{a,\alpha}}{RT_{\alpha}} \quad (6)$$

که در رابطه بالا، β ، سرعت حرارت دهی و $T_{\alpha,i}$ ، دما در α مشخص می‌باشد که با داشتن این دو مقدار می‌توان انرژی فعال‌سازی را در هر α ، تعیین کرد. طبق معادله مذکور، با داشتن مقادیر دما برای هر سرعت حرارت دهی در کسر تبدیل موردنظر و با رسم $\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^{1.93}}\right)$ بر حسب $1/T$ ، انرژی فعال‌سازی قابل محاسبه می‌باشد. انرژی فعال‌سازی A_4 ، به‌عنوان مثال برای مقدار کسر تبدیل $0/3$ برای اطلاعات مربوط به ترموگرام DTA با توجه به شکل (۴)، $183/966$ کیلوژول بر مول و برای اطلاعات مربوط به ترموگرام TG $201/328$ کیلوژول بر مول محاسبه شد.



شکل ۴- تغییرات $\ln\left(\frac{\beta_i}{\alpha_i^{1.92}}\right)$ برحسب $1/T$ در کسر تبدیل ۰/۳، مربوط به ترموگرام DTA

انرژی فعال‌سازی را برای ماده منفجره A۴ در α های مختلف با ترموگرام‌های DTA و DTG در جدول (۱) ارائه شده است. ملاحظه می‌گردد تغییرات انرژی فعال‌سازی با کسر تبدیل نسبتاً کم می‌باشد و نشان می‌دهد که فرآیند تخریب حرارتی A۴ یک مرحله‌ای است [۶]. با توجه به پیشنهادات کمیته ICTAK [۶]، تعیین انرژی فعال‌سازی در کسر تفکیک‌های پایین و بالا (۰/۹) - (۰/۱) با خطای قابل‌توجهی همراه است (به دلیل خطا در تعیین خط زمینه). لذا انرژی فعال‌سازی در محدوده کسر تبدیل ۰/۸۵ - ۰/۱۵ مطمئن‌تر می‌باشد. در این محدوده، بررسی آماری با آزمون آماری F نشان می‌دهد که F محاسباتی برابر با ۱/۳۲ و F بحرانی در سطح اطمینان ۰/۹۵ برابر با ۲/۴۸ می‌باشد. به‌عبارت‌دیگر، تفاوت معناداری بین مجموعه انرژی فعال‌سازی‌های تعیین‌شده با روش DTA و DTG وجود ندارد.

جدول ۱- تغییرات انرژی فعال‌سازی ترکیب A۴ در مقادیر مختلف α مربوط به ترموگرام‌های DTA و TG

α	DTA		DTG	
	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2
۰,۱۰	۱۹۳,۵۲	۰,۹۹۹۳	۱۹۰,۴۲	۰,۹۹۴۲
۰,۱۵	۱۸۷,۵۱	۰,۹۹۸۶	۱۹۷,۲۸	۰,۹۹۶۶
۰,۲۰	۱۸۵,۹۴	۰,۹۹۹۵	۲۰۶,۹۰	۰,۹۹۵۶
۰,۲۵	۱۸۱,۱۲	۰,۹۹۸۸	۲۰۸,۴۵	۰,۹۹۱۹

۰,۳۰	۱۸۳,۹۷	۰,۹۹۹	۲۰۱,۳۳	۰,۹۷۷۲
۰,۳۵	۱۸۱,۷۵	۰,۹۹۸۸	۲۰۸,۲۸	۰,۹۸۸۱
۰,۴۰	۱۸۶,۲۱	۰,۹۹۸۱	۲۱۰,۵۵	۰,۹۹۰۱
۰,۴۵	۱۸۷,۷۰	۰,۹۹۶۳	۲۰۸,۸۱	۰,۹۷۷۶
۰,۵۰	۱۸۹,۵۸	۰,۹۹۵۶	۲۱۰,۱۳	۰,۹۷۲۴
۰,۵۵	۱۹۴,۱۳	۰,۹۹۳۲	۲۱۲,۶۸	۰,۹۷۱۷
۰,۶۰	۱۹۲,۸۶	۰,۹۹۲۷	۲۰۲,۳۵	۰,۹۹۰۶
۰,۶۵	۱۹۵,۱۹	۰,۹۹۱۳	۲۰۵,۴۵	۰,۹۹۱۹
۰,۷۰	۱۹۴,۰۸	۰,۹۸۵۶	۲۰۱,۵۰	۰,۹۸۷۶
۰,۷۵	۱۹۵,۳۸	۰,۹۸۲۴	۱۹۷,۴۷	۰,۹۸۳۶
۰,۸۰	۱۹۷,۶۶	۰,۹۹۵۳	۲۱۰,۶۳	۰,۹۶۶۴
۰,۸۵	۱۹۸,۹۰	۰,۹۸۸۷	۲۰۱,۱۱	۰,۹۹۵۲
۰,۹۰	۱۸۹,۷۷	۰,۹۹۹۹	۱۹۸,۱۲	۰,۹۸۶۳

۳-۳- محاسبه پارامترهای سه گانه سینتیکی

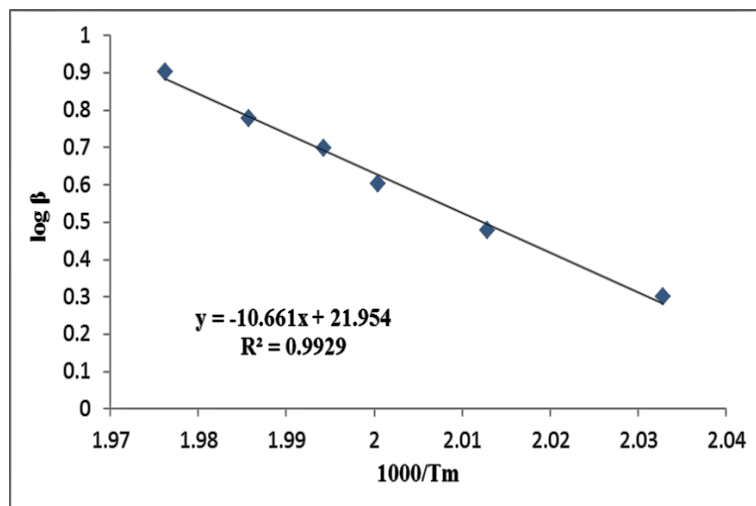
۳-۳-۱- تعیین انرژی فعال سازی A۴ با استفاده از روش های مستقل از مدل به روش DTA

روش ازوا

در روش ازوا، اگر لگاریتم سرعت گرمادهی بر حسب معکوس دماهای پیک تفکیک، $(1/T_m)$ ، رسم شود، از شیب ناحیه خطی منحنی مقدار انرژی فعال سازی و ضریب آرنیوس طبق معادلات (۷) و (۸) قابل تخمین است. نتیجه‌ی این محاسبات در شکل (۵) و جدول (۲) آمده است. مقدار انرژی فعال سازی به دست آمده برای ترکیب A۴ از روش ازوا، $194/111$ کیلوژول بر مول تخمین زده می شود.

$$E_a = 2.19R \left(\frac{d \log \beta}{d(1/T_m)} \right) \quad (7)$$

$$A = (\beta E_a \exp(E_a/RT)) / RT_m^2 \quad (8)$$



شکل ۵- منحنی تغییرات $\text{Log} \beta - 1/T_m$ در رابطه از اوا مربوط به ماده منفجره A^4

جدول ۲- محاسبات تعیین انرژی فعال‌سازی به روش از اوا برای ماده منفجره A^4

β (°C/min)	T_m (°C)	T_m (K)	$1000/T_m$	$\log \beta$
۱,۸۹	۲۱۸,۷۸	۴۹۱,۹۳	۲,۰۳	۰,۳۰۱
۲,۸۴	۲۲۳,۶۵	۴۹۶,۸	۲,۰۱	۰,۴۷۷
۳,۸۰	۲۲۶,۷۳	۴۹۹,۸۸	۲,۰۰	۰,۶۰۲
۴,۷۷	۲۲۸,۲۸	۵۰۱,۴۳	۱,۹۹	۰,۶۹۹
۵,۷۶	۲۳۰,۴۳	۵۰۳,۵۸	۱,۹۹	۰,۷۷۸
۷,۶۱	۲۳۲,۸۶	۵۰۶,۰۱	۱,۹۸	۰,۹۰۳

- روش ازوا- فلاین- وال

در روش ازوا فلاین وال، منحنی $\ln\beta$ برحسب $(1/T_m)$ رسم شده و E_a با استفاده از معادله (۹) از شیب منحنی به دست می‌آید. مقدار انرژی فعال‌سازی به دست آمده از این روش، نزدیک به $194/077$ کیلوژول بر مول تخمین زده شد.

$$\ln\beta = \ln \frac{0.0048AE_a}{g(\alpha)R} - 1.0516 \frac{E_a}{RT} \quad (9)$$

- روش کسینجر

در روش کسینجر نیز منحنی $\log(\beta/T_m^2)$ برحسب $(1/T_m)$ رسم شده و E_a با استفاده از معادله (۱۰)، از شیب منحنی به دست می‌آید. با تحلیل نتایج جدول (۳)، مقدار انرژی فعال‌سازی به دست آمده ترکیب A_4 از روش کسینجر، $195/803$ کیلوژول بر مول تخمین زده شد.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{T}\right) - \frac{E_a}{RT_m} \quad (10)$$

جدول ۳- محاسبات تعیین انرژی فعال‌سازی از طریق روش کسینجر برای ماده منفجره A_4

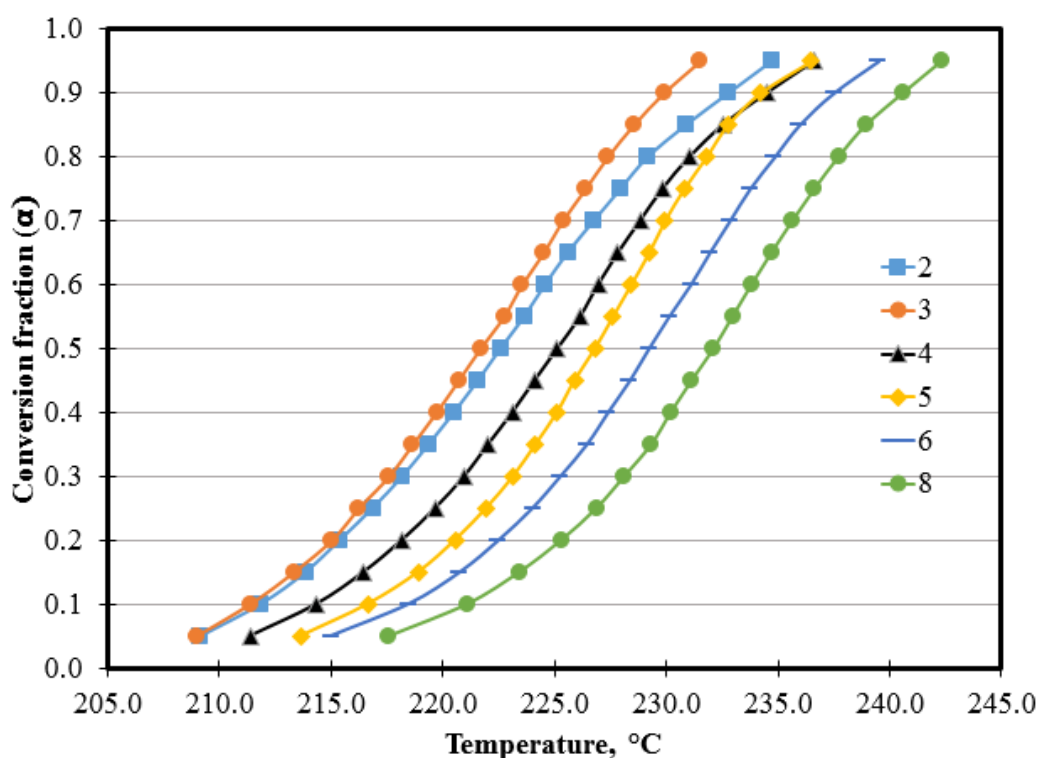
$\beta(^{\circ}C/min)$	$T_m(^{\circ}C)$	$T_m(K)$	$1000/T_m$	T_m^2	β/T_m^2	$\ln(\beta/T_m^2)$
۱,۸۹	۲۱۸,۷۸	۴۹۱,۹۳	۲,۰۳	۲۴۱۹۹۵,۱۲	$8,26463E-06$	-۱۱,۷۰
۲,۸۴	۲۲۳,۶۵	۴۹۶,۸	۲,۰۱	۲۴۶۸۱۰,۲۴	$1,21551E-05$	-۱۱,۳۲
۳,۸۰	۲۲۶,۷۳	۴۹۹,۸۸	۲,۰۰	۲۴۹۸۸۰,۰۱	$1,60077E-05$	-۱۱,۰۴
۴,۷۷	۲۲۸,۲۸	۵۰۱,۴۳	۱,۹۹	۲۵۱۴۳۲,۰۴	$1,98861E-05$	-۱۰,۸۳
۵,۷۶	۲۳۰,۴۳	۵۰۳,۵۸	۱,۹۹	۲۵۳۵۹۲,۸۲	$2,366E-05$	-۱۰,۶۵
۷,۶۱	۲۳۲,۸۶	۵۰۶,۰۱	۱,۹۸	۲۵۶۰۴۶,۱۲	$3,12444E-05$	-۱۰,۳۷

بنابراین مقدار انرژی فعال‌سازی به دست آمده به روش مستقل از مدل برای ترکیب A_4 در دمای پیک با روش ازوا $194/11$ کیلوژول، به روش ازوا- فلاین- وال $194/08$ کیلوژول بر مول، از روش کسینجر $195/80$ کیلوژول و به روش KAS $194/13$ کیلوژول بر مول تخمین زده شد که بسیار به هم نزدیک می‌باشند. مقدار انرژی فعال‌سازی برای A_4 کمتر از مقدار ذکر شده

ترکیب انفجاری رایج C₄، ۲۰۷/۱ کیلوژول بر مول، می‌باشد. C₄ ترکیبی از RDX، پلیمر و روغن‌های روان کننده است و افزایش انرژی فعال‌سازی سینتیک تخریب ماده را کندتر می‌کند [۵].

۳-۲-۳- تعیین سه‌گانه سینتیکی A₄ به روش وابسته به مدل

مقادیر α ، T و da/dT از مهم‌ترین واسطه‌های محاسبه انرژی فعال‌سازی و ضریب آرنیوس هستند. به صورت نوعی، در شکل (۶) مقادیر متنوع α در برابر T برای ترموگرام‌های DTA ترکیب A₄ ارائه شده است. مقادیر داده‌های مذکور از α برابر با ۰/۰۵ تا ۱ ارائه شده است. لازم به ذکر است که ضریب تبدیل نزدیک به صفر، از دمای شروع تفکیک ماده در نظر گرفته می‌شود.



شکل ۶- روند تغییرات α در برابر T برای ترموگرام‌های DTA ترکیب A₄ در شش سرعت حرارت دهی

برخلاف روش‌های مستقل از مدل، در روش‌های برازش، مدل‌های سینتیک حالت جامد مختلف، مطابق با جدول (۴)، با داده‌های تجربی برازش می‌شود و مدلی که بهترین برازش آماری را بدهد، به عنوان مدل واکنش برگزیده می‌شود. در واکنش‌های حالت جامد، یک مدل می‌تواند یک مکانیسم ویژه را توصیف کند و با استفاده از روابط ریاضی، یک معادله سرعت ارائه می‌نماید. بنابراین، از برازش داده‌های تجربی، $F(\alpha)$ یا $G(\alpha)$ تعیین می‌گردد. محاسبه پارامترهای سینتیکی از روش‌های وابسته به مدل با استفاده از معادلات (۱۱) و (۱۲) امکان‌پذیر است.

$$\ln \left[\frac{g(\alpha)}{T - T_{\infty}} \right] = - \frac{E_a}{RT} + \ln \left[\frac{A}{\beta} \right] \quad (11)$$

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (12)$$

در روابط مذکور E_a ، انرژی فعال‌سازی محاسبه‌شده از روش KAS و داده‌های $d\alpha/dT$ تغییرات کسر تبدیل با دماست که با نرم‌افزار اورجین محاسبه شده است. برای تخمین فاکتور پیش‌نمایی، از روش اثر جبرانی پیشنهادشده توسط کمیته ICTAK استفاده شد. در این روش با استفاده از معادله (۱۱) یا (۱۲)، مقادیر E_i و A_i مختلف توسط توابع تئوری متنوع ارائه‌شده در جدول (۴) تعیین می‌گردد. به عبارت دیگر، توابع مختلف $G(a)$ در رابطه (۱۲) برحسب معکوس دما رسم می‌شود و برای همه توابع یک مقدار $\ln A_i$ و E_i تخمین زده می‌شود. سپس با استفاده از رابطه (۱۳)، پارامترهای a و b محاسبه می‌شود.

$$\ln A_i = aE_i + b \quad (13)$$

با جایگزینی انرژی فعال‌سازی محاسبه شده به روش KAS (به‌عنوان E)، در معادله (۱۳)، مقدار فاکتور پیش‌نمایی (A) محاسبه می‌شود. مقدار A محاسبه شده برای ماده منفجره A^4 به روش DTA، $1/89E+22$ $1/\text{min}$ محاسبه شد. مطابق با جدول (۱) ملاحظه می‌گردد که مقدار E_a در هر α کمی متفاوت است. مقدار تغییر در $\ln A$ برای هر α را نیز می‌توان از رابطه (۱۳) محاسبه نمود.

با محاسبه مقادیر E_a و $\ln A$ در هر α ، مقدار $G(\alpha)$ یا $F(\alpha)$ تجربی، طبق روابط (۱۱) یا (۱۲) در ضریب تبدیل‌های مختلف قابل محاسبه است. مقادیر $G(\alpha)$ یا $F(\alpha)$ تئوری با قرار دادن مقادیر α در روابط جدول (۴) به دست آمد و با رسم $G(\alpha)$ تجربی برحسب $F(\alpha)$ تئوری، مدلی که بهتر برازش شده و بیشترین مقدار ضریب رگرسیون را داشته باشد انتخاب گردید. نتایج اقدامات مذکور برای انتخاب مدل واکنش مناسب در شش سرعت حرارت دهی به روش DTA و TG در جدول (۴) ارائه شده است. ملاحظه می‌گردد که مدل A^3 با تابع دیفرانسیلی $[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$ بیشترین مقدار ضریب رگرسیون را چند سرعت حرارت دهی مختلف دارد و به‌عنوان مدل مناسب‌تر انتخاب شد. این مدل جزء مدل‌های اتوکاتالیستی Avrami-Erofeev است [۶].

جدول ۴- مقدار ضریب رگرسیون به دست آمده از رسم $G(\alpha)$ تجربی بر حسب $F(\alpha)$ تئوری به روش DTA و TG در دو سرعت حرارت دهی $4^\circ\text{C}/\text{min}$

و ۸

نام مدل	مدل انتگرالی ($G(\alpha)$)	سرعت $4^\circ\text{C}/\text{min}$		سرعت $8^\circ\text{C}/\text{min}$	
		DTA	TG	DTA	TG
A۳	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	۰,۹۹۹۳	۰,۹۹۷۲	۰,۹۹۵۵	۰,۹۹۳۵
A۴	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$	۰,۹۹۵۲	۰,۹۹۹۰	۰,۹۹۹۲	۰,۹۸۴
A۲	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	۰,۹۹۶۴	۰,۹۸۳۷	۰,۹۷۸۲	۰,۹۹۰۳
A۳/۲	$[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$	۰,۹۸۱۷	۰,۹۶۰۰	۰,۹۵۰۹	۰,۹۸۶۷
p۴	$\alpha^{1/4}$	۰,۹۳۹۴	۰,۹۶۴۶	۰,۹۷۳۳	۰,۹۲۹
p۳	$\alpha^{1/3}$	۰,۹۵۲۵	۰,۹۷۳۲	۰,۹۸۱	۰,۹۴۱
p۲	$\alpha^{1/2}$	۰,۹۷۲۵	۰,۹۸۴۶	۰,۹۹۰۲	۰,۹۵۹۵
P۲/۳	$\alpha^{3/2}$	۰,۹۷۳۵	۰,۹۴۷۷	۰,۹۴	۰,۹۶۶۲
D۱	α^2	۰,۹۳۸۳	۰,۹۰۲۵	۰,۸۸۹۸	۰,۹۳۷۸
F۱	$-\ln(1-\alpha)$	۰,۹۲۹۲	۰,۸۹۴۵	۰,۸۷۹۵	۰,۹۵۲۲
D۳	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$	۰,۸۲۱۵	۰,۷۷۵۹	۰,۷۵۴۸	۰,۸۵۹۴
R۳	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	۰,۹۶۸۴	۰,۹۴۰۹	۰,۹۳۰۴	۰,۹۷۳۲
R۲	$1-(1-\alpha)^{1/2}$	۰,۹۸۰۷	۰,۹۵۷۳	۰,۹۴۹۱	۰,۹۷۸۹
D۲	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$	۰,۸۹۶۵	۰,۸۵۵۱	۰,۸۳۸۱	۰,۹۰۵۹

۳-۴- ارزیابی روند کاهش وزن ماده منفجره A۴ با زمان

آنالیزهای سینتیکی، توصیف کاملی از فرآیند کپولت را در قالب مدل واکنش و پارامترهای سینتیکی بیان می‌کنند. هر سه مؤلفه سه‌گانه سینتیکی (مدل واکنش، انرژی فعال‌سازی و فاکتور فرکانس) برای پیش‌بینی سرعت واکنش تحت شرایط دمایی مختلف به کار می‌روند که در حل مسائل مختلف از قبیل زمان عمر مفید و نیمه‌عمر، ارزش عملی بسیار بالایی دارد. مطابق با روش ارائه شده توسط ویازووکین، بدون نیاز به اطلاعات مدل واکنش و ضریب پیش‌نمایی آرنیوس، می‌توان با استفاده از روش مستقل از مدل طبق رابطه (۳) میزان تغییرات وزنی یا انرژی ماده تا کسر تبدیل و دمای مشخص را با خطای کمتری تخمین زد. تخمین روند کاهش وزن با زمان برای ترکیب A۴ در کسرهای تبدیل ۰/۱ (یا ۱۰٪ کاهش وزنی)، دماهای ۸۰-۱۵۰ °C و در سرعت‌های حرارت دهی ۲°C/min و ۴°C/min در جدول (۵) آمده است. مطابق با پیشنهاد کمیته ICTAK، میزان خطای روش‌های آنالیز حرارتی برای تخمین طول عمر مواد (مدت‌زمان کاهش وزن) در دماهای مختلف از رابطه (۱۴) تعیین می‌شود که در آن T دمای مورد مطالعه به کلوین و ΔE محدوده اطمینان انرژی فعال‌سازی به ژول می‌باشد.

$$\frac{\Delta t_{\alpha}}{t_{\alpha}} = \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\Delta E}{RT}\right) \quad (14)$$

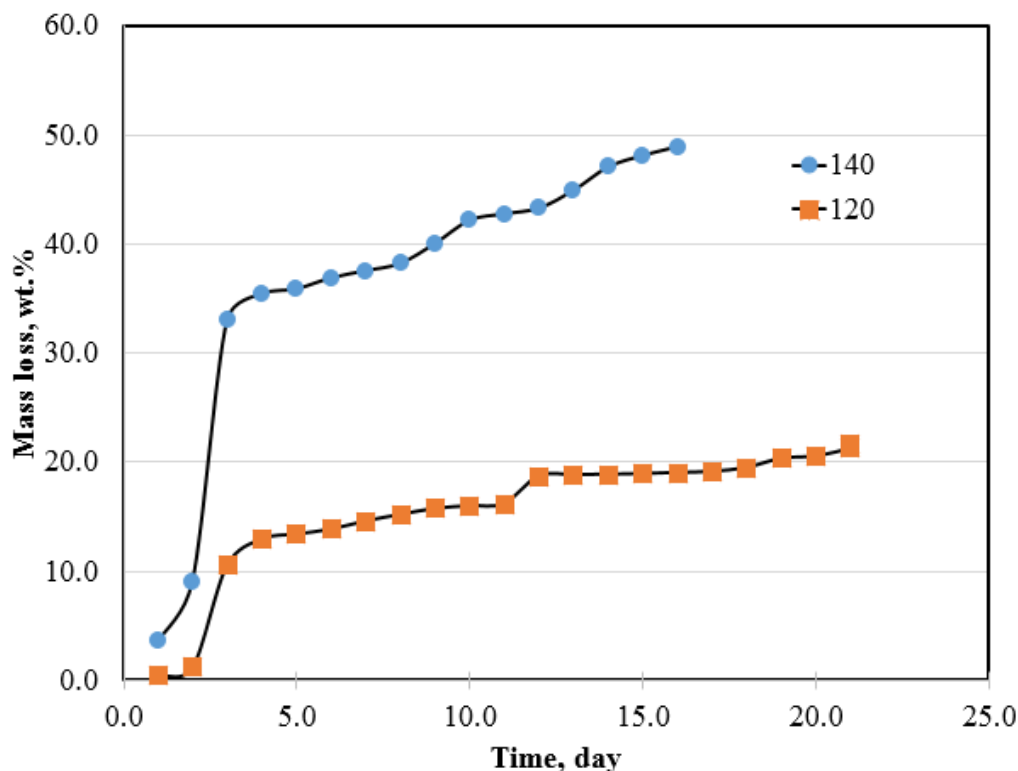
جدول ۵- تخمین میزان تغییرات وزن A۴ با زمان به روش مستقل از مدل ویازووکین به روش DTA و TG در کسر تبدیل ۰/۱ و دماهای مختلف

زمان کاهش وزن A۴ (روز)

T(°C)	۲°C/min		۴°C/min	
	DTA	TG	DTA	TG
۸۰	۳۰۰۶۶/۴۳±۱۱۰۹/۳	۶۴۷۲۱/۹۹±۲۳۸۸/۰۵	۲۱۰۶۷/۳۹±۷۷۷/۳۲	۵۰۲۰۰/۵۶±۱۵۹۶/۱۶
۹۰	۴۸۶۹/۰۷±۱۷۵/۷۵	۱۰۸۵۰/۲۶±۳۸۹/۴۸	۳۴۳۰/۶۵±۱۲۳/۱۴	۸۴۱۵/۸۳±۳۶۹/۱۳
۱۰۰	۸۷۸/۷۴±۳۰/۷۱	۲۰۰۱/۷±۶۹/۹۵	۶۱۵/۷۳±۲۱/۵۱	۱۵۵۲/۵۸±۷۲/۶۲
۱۱۰	۱۷۲/۵۱±۵/۸۷	۴۰۳/۳۴±۱۳/۷۳	۱۲۰/۸۷±۴/۱۱	۳۱۲/۸۴±۱۴/۸۱
۱۲۰	۳۶/۷۹±۱/۲۲	۸۸/۱۷±۲/۹۲	۲۵/۷۷±۰/۸۵	۶۸/۳۹±۳/۲۴
۱۳۰	۸/۴۷±۰/۲۷	۲۰/۷۸±۰/۶۷	۵/۹۳±۰/۱۹	۱۶/۱۲±۰/۷۶
۱۴۰	۲/۰۹±۰/۰۶	۲/۲۵±۰/۱۶	۱/۴۶±۰/۰۴	۴/۰۷±۰/۱۹
۱۵۰	۰/۵۵±۰/۰۱	۱/۴۱±۰/۰۴	۰/۳۸±۰/۰۱	۱/۰۹±۰/۰۵

همان‌طور که در جدول (۵) ملاحظه می‌شود در یک α ثابت، با افزایش دما، طول عمر ماده منفجره و A_4 کاهش یافته است. در دمای 120°C و 140°C به ترتیب $25/77-88/18$ و $4/07-1/46$ روز زمان جهت کاهش وزن ماده تا 10% برآورد می‌شود. از طرف دیگر مقایسه نتایج آزمون‌های عملی کهولت تسریع یافته در شکل (۷) نشان می‌دهد که جهت کاهش وزن 10% در دمای 120°C و 140°C به ترتیب نزدیک به ۲ و ۳ روز زمان لازم است. در شکل مذکور، سرعت تخریب ماده در ابتدا سریع و در کسر تبدیل‌های بالاتر کاهش می‌یابد. این رفتار مشابه با سیستم‌های تخریب اتوکاتالیزوری است [۶]. مقایسه نتایج محاسباتی با آزمون آماری t در سطح اطمینان 95% نشان می‌دهد که نتایج تخمین زده‌شده به روش آنالیز حرارتی در دمای 140°C با مقداری تجربی اختلافی ندارد (t تجربی $0/73$ و t بحرانی $2/35$). اما در مورد دمای 120°C اختلاف قابل‌ملاحظه‌ای بین نتایج تجربی و مقادیر محاسباتی وجود دارد (t تجربی $3/63$ و t بحرانی $2/35$). به‌طور کلی، چون محاسبات سینتیکی در محدوده دمایی تخریب A_4 که بیش از 200°C است صورت می‌گیرد، به نظر می‌رسد که برازش و تخمین روند کاهش وزن در دماهای پایین‌تر با خطای زیادی همراه باشد. زیرا ممکن است مکانیسم تخریب در دماهای معمولی و دماهای بالا متفاوت باشد. لازم به ذکر است که امروزه یک نرم‌افزار بین‌المللی با عنوان $AKTS^1$ جهت تخمین طول عمر مواد منفجره (مدت‌زمان کاهش وزن ماده تا یک درصد مشخص) با تحلیل ترموسینتیکی ترموگرام‌ها رایج شده است و استفاده از آن برای این منظور باید با دقت و شناخت کافی نسبت به محدودیت‌های مرتبط صورت گیرد. مطابق با استاندارد بین‌المللی $AOP-7$ لازم است که کهولت مواد منفجره در دماهای کمتر از 70°C انجام شود [۱۷]. اما زمان ارزیابی‌ها در این دماها بسیار طولانی است.

¹ Advance Kinetics and Technology Solutions



شکل ۷- روند تغییرات وزنی A۴ در آزمون‌های کهولت تسریع یافته در دماهای ۱۲۰ و ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد

۳-۵- محاسبه دمای بحرانی تفکیک A۴

با استفاده از روش ارائه شده در بخش (۲-۵)، دمای بحرانی (T_b) که در آن حرارت لازم برای اشتعال ناگهانی ماده منفجره فراهم می‌گردد را می‌توان به دست آورد. در اینجا با استفاده از نرم‌افزار اکسل و توسط روش مدل‌سازی رگرسیون خطی چندگانه (MLR)، مقدار T_{po} و ضرایب b، c و d به ترتیب نزدیک به $203/23$ °C و $10/97$ ، $1/60$ و $0/890$ تخمین زده شد. سپس در مقدار انرژی فعال‌سازی میانگین برابر با $194/11$ kJ/mol، مقدار دمای بحرانی تفکیک A۴، نزدیک به $214/88$ °C برآورد گردید. لازم به ذکر است که بررسی‌های تجربی نشان می‌دهد که دمای شروع تفکیک ماده مذکور در سرعت حرارت دهی $5/0$ °C/min نزدیک $216/5$ °C می‌باشد.

۴- نتیجه‌گیری

مقدار سه‌گانه سینتیکی انرژی فعال‌سازی، فاکتور پیش‌نمایی آرنیوس و مدل واکنش برای ماده منفجره A۴، به ترتیب kJ/mol $190/397$ ، فاکتور پیش‌نمایی $1/89E+22$ ۱/min و مدل واکنش تابع انتگرالی A۳ با رابطه $[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$ محاسبه شد. نتایج نشان داد که تغییرات انرژی فعال‌سازی در کسر تبدیل‌های مختلف تقریباً ثابت است و فرایند تخریب یک مرحله‌ای است. همچنین ارزیابی داده‌های تخمین روند کاهش وزن A۴ با زمان، با استفاده از تحلیل ترموسینتیکی ترموگرام‌های TG و DTA به روش مستقل از مدل و مقایسه آن با نتایج آزمون‌های کهولت تسریع یافته نشان می‌دهد که خطای محاسبات در دمای ۱۲۰ درجه

سانتی‌گراد تا حد قابل‌ملاحظه‌ای بالاست. به عبارت دیگر تخمین روند کاهش وزن یا طول عمر مواد منفجره در دمای محیط با استفاده از داده‌های ترموگرام‌های آنالیز حرارتی با خطای قابل‌توجهی همراه خواهد بود، زیرا مبنای تخمین طول عمر، ارزیابی سینتیک تخریب ماده در دماهای بالا و در محدوده تخریب حرارتی ماده است و برآورد محاسبات مذکور در دمای محیط خطای بالایی دارد.

۵- مراجع

- [۱] J.P. Agrawal, High energy materials: propellants, explosives and pyrotechnics, John Wiley & Sons, ۲۰۱۰.
- [۲] U. Army, Military Specification Wax, Desensitizing, MIL-W-۲۰۵۵۳D, ۱۹۷۶.
- [۳] U. Army, Military Specification,, RDX (Cyclotrimethylenetrinitramine (MIL-DTL-۳۹۸D, ۱۹۹۶.
- [۴] س. دمیری، مروری بر فرایندهای کهولت و روش‌های تخمین طول عمر مواد منفجره پلاستیکی، تحقیق و توسعه مواد پراورزی، سال نهم، شماره ۴، شماره پیاپی ۴ (۱۳۹۲) ۷۳-۸۹.
- [۵] H.R. Pouretedal, S. Damiri, E.F. Ghaemi, *Central European Journal of Energetic Materials*, ۱۱(۲۰۱۴) ۲۸۵.
- [۶] S. Vyazovkin, A.K. Burnham, J.M. Criado, L.A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, N. Sbirrazzuoli, *Thermochimica Acta*, ۵۲۰ (۲۰۱۱) ۱.
- [۷] V.P. Sinditskii, V.Y. Egorshv, *Central European Journal of Energetic Materials*, ۷ (۲۰۱۰) ۶۱.
- [۸] G. Singh, S.P. Felix, P. Soni, *Thermochimica acta*, ۴۲۶ (۲۰۰۵) ۱۳۱.
- [۹] Q.-L. Yan, S. Zeman, A. Elbeih, *Thermochimica Acta*, ۵۳۷ (۲۰۱۲) ۱.
- [۱۰] S. Maharrey, R. Behrens, *The Journal of Physical Chemistry A*, ۱۰۹ (۲۰۰۵) ۱۱۲۳۶.
- [۱۱] J.-S. Lee, C.-K. Hsu, C.-L. Chang, *Thermochimica Acta*, ۳۹۲ (۲۰۰۲) ۱۷۳.
- [۱۲] Z. Liu, C. Yin, Y. Liu, X. Fan, F. Zhao, *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, ۲۷ (۲۰۰۴) ۷۲.
- [۱۳] Z.-r. Liu ,Y. LIU, X.-p. FAN, F.-q. ZHAO, C.-m. YIN, *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, ۲۷ (۲۰۰۴) ۶۳.
- [۱۴] A.S. Tompa, R.F. Boswell, *Thermochimica acta*, ۳۵۷ (۲۰۰۰) ۱۶۹.

[۱۵] M. Fathollahi, B. Mohammadi, J. Mohammadi, *Fuel*, ۱۰۴ (۲۰۱۳) ۹۵.

[۱۶] م. فتح الهی، ح. به نژاد، مفهوم انرژی فعال سازی متغیر و ارتباط آن با دمای شروع واکنش در سینتیک واکنش های حالت جامد، مجله علمی-پژوهشی-شیمی کاربردی، سال دهم، شماره ۳۵ (۱۳۹۴) ۸۵-۱۰۰.

[۱۷] N.A.T. Organization, NATO Standard, AOP-۷, Manual of Data Requirements and Tests for the Qualifications of Explosive Materials for Military Use, ۲۰۰۳.