نشریه علمی پژوهش در ایمنی سلامت و محیط زیست

سال اول، شماره ٤، زمستان ١٤٠٢: (پیاپی ٤) ٢٣-٣٢

علمی

پیش‌بینی طول عمر ایمن یک پیشرانه جامد مرکب به روش وانت‌هوف

حمید پارسا[1]، مهدی اشرفی[2*]

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۱۱/۰۲

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۱۱/۲۳

چکیده

در این مقاله مطالعه تغییرات حساسیت به ضربه و اصطکاک برای پیشرانه جامد مرکب بر پایه رزین HTPB حاوی اکسیدکننده آمونیوم پرکلرات و سوخت فلزی آلومینیوم در شرایط کهولت تسریع یافته در دمای ۶۰°C به مدت ۶ ماه مورد بررسی و آنالیز قرار گرفت. حساسیت به ضربه و اصطکاک در طول ۶ ماه کهولت تسریع یافته دچار افزایش گردید اما در منطقه حساس باقی ماند. مقدار انرژی فعال‌سازی به کمک انجام آنالیزهای DMTA در پنج فرکانس مختلف به دست آمد. مقدار فاکتور سنجش(F) از انرژی فعالسازی به دست آمده در دمای ۶۰°C محاسبه گردید. با جای‌گذاری مقدار F به دست آمده در رابطه وانتهوف، مدت‌زمان ۶ ماه در دمای ۶۰°C معادل حداقل ۱۲ سال طول عمر ایمن در دمای ۲۵°C ارزیابی شد.

کلیدواژه‌ها: پیش‌بینی طول عمر، رابطه وانتهوف، حساسیت به ضربه، حساسیت به اصطکاک

۱ دکتری شیمی آلی، دانشگاه جامع امام حسین (ع)، تهران، ایران

۲ دکتری شیمی آلی دانشگاه جامع امام حسین (ع)، تهران، ایران ایمیل: (mhdashrafi@yahoo.com)- نویسنده مسئول

۱- مقدمه

به‌طورکلی کهولت عبارت است از تغییر در خواص شیمیایی و فیزیکی هر ماده‌ای باگذشت زمان که این امر با افزایش دما با سرعت بیشتری اتفاق می‌افتد. این پدیده در پیشرانه‌ها که حاوی ترکیبات مختلف و عموماً حساس هستند بسیار پیچیده است. پیشرانه‌های جامد مرکب در طول مدت‌زمان انبارداری و یا حمل‌ونقل در معرض شرایط مختلف از قبیل؛ رطوبت، دما، ارتعاش و شوک قرار می‌گیرند و متحمل تخریب‌های فیزیکی و شیمیایی می‌شوند که نهایتاً منجر به تغییر در مشخصه‌های ایمنی، مکانیکی، بالستیکی و سبب کاهش توانایی تنش‌پذیری پیشرانه در طی ذخیره‌سازی و حمل‌ونقل می‌شود[۱] . این تغییرات شامل نرم‌شدن[۱]، سخت‌شدن[۲]، تورم[۳]، تغییر رنگ[۴] و خروج گاز[۵] از پیشرانه است. طول عمر موتورهای راکتی و موشکی تابع یک‌سری فرایندهای تخریبی برگشت‌ناپذیر بوده که میزان این فرایندهای تخریبی به‌وسیله عوامل مؤثر بر کهولت قابل‌شناسایی است. عوامل مؤثر بر کهولت بر اساس ساختار پیشرانه متغیر است. از این عوامل می‌توان به اکسیژن، رطوبت، دما، مهاجرت نرم‌کننده، نحوه اتصال گرین به بدنه، ایجاد حباب در پیشرانه، دانسیته اتصالات عرضی، نوع آنتی‌اکسیدانت، اندازه ذرات سوخت فلزی آلومینیوم، نفوذ گازها، تنش‌های مکانیکی و...اشاره کرد [۲].

آزمون‌های بررسی کهولت را می‌توان در ۴ بخش دسته‌بندی کرد[۳]:

۱- آزمون‌های فیزیکی - مکانیکی (مانند آزمون تنش - کرنش، تست خزش، دانسیته، سختی و...)

۲- آزمون‌های شیمیایی (روش سل - ژل)

۳- آزمون‌های حرارتی (مانند TGA، DSC، DMTA)

۴- روش‌های طیف‌سنجی (FT-IR, ^{13}CNMR, ^{1}HNMR)

با توجه به اینکه پیشرانه‌های جامد مرکب بر پایه HTPB دارای خاصیت ویسکوالاستیک هستند، بهترین روش جهت ارزیابی خواص مکانیکی استفاده از آزمون دینامیکی - مکانیکی DMA یا DMTA است. غیرمخرب بودن، مقدار کم نمونه، سرعت و حساسیت بالای این آزمون از جمله برتری‌های آن نسبت به سایر آزمون‌های ارزیابی کهولت پیشرانه جامد مرکب می‌باشد.

رایج‌ترین روش ارزیابی مشخصه‌های کهولت پیشرانه‌ها از طریق آزمون‌های کهولت تسریع یافته است. کهولت تسریع یافته پیشرانه، تلاشی برای کاهش مقیاس زمانی با انبارکردن پیشرانه در دماهای بالا است به‌طوری‌که امکان پیش‌بینی در زمان‌های کوتاه‌تر وجود داشته باشد[۴]؛ بنابراین آزمون‌های کهولت تسریع یافته برای به‌دست‌آوردن اطلاعاتی در مورد مشخصه‌های کهولت در یک دوره نسبتاً کوتاه انجام می‌شود. فرایندهای کهولت فیزیکی و شیمیایی می‌توانند با افزایش درجه حرارت ذخیره‌سازی پیشرانه تسریع یابند. با عملکرد آزمون‌های کهولت تسریع یافته در تعدادی از دماها، می‌توان رفتار بلند مدتی را تحت شرایط عملیاتی ظاهری پیش‌بینی کرد. معمولاً آزمون‌های کهولت تسریع یافته در دماهای متوسط (تا حدود C➡۷۰-۵۰) انجام می‌شوند. ممکن است دماهای بیش از حد بالا، مکانیسم‌هایی که در شرایط عملکرد عادی وجود ندارند را فعال کند. ارزیابی میزان تخریب پیشرانه با افزایش درجه حرارت، سریع‌تر صورت می‌پذیرد؛ چون این روابط برای سرعت‌بخشیدن به پروتکل‌های آزمون کهولت جهت تخمین مدت‌زمان طول عمر پیشرانه ضروری است. فرایندهای کهولت به‌خوبی توسط برخی از مدل‌های ریاضی مانند؛ آرنیوس، لایتون، برتولت و وان‌هوف تجزیه‌وتحلیل شده و طول عمر از طریق این معادلات تخمین زده می‌شود[۳]؛ بنابراین رفتار کهولت توسط این مدل‌ها در ترکیب با رابطه آرنیوس به‌خوبی توصیف می‌شود. هازبند[۶][۵]، لافونته[۷] [۶و۷]، بوهن[۸][۸و۴]، ساوجی[۹] [۹] و دهنوی[۱۰] [۱۰] و کشاورز [۱۱] کهولت تسریع یافته پیشرانه جامد مرکب بر پایه HTPB را توسط آنالیز مکانیکی - دینامیکی (DMTA) مورد ارزیابی قرار دادند.

همان‌طور که اشاره شد علاوه بر خواص مکانیکی، خواص ایمنی پیشرانه نیز در طول زمان دستخوش تغییر شده و ممکن است یک پیشرانه طی کهولت تسریع یافته از کلاس حساس به منطقه بسیار حساس جابه‌جا شود. بدین منظور لازم و ضروری است که خواصی از جمله حساسیت به ضربه و اصطکاک در طی کهولت پیشرانه مورد ارزیابی قرار گیرد تا طول عمر ایمن پیشرانه به دست آید.

توماس کلاپوتکه[۱۱] در کتاب شیمی مواد پرانرژی با اشاره به اهمیت فهم دقیق حساسیت مواد پرانرژی، مفاهیم مهمی که

---

۱ Softening
۲ Hardening
۳ Swelling
۴ Discoloration
۵ Gas evolution
۶ Husdand
۷ La funte
۸ Bohn
۹ Savoji
۱۰ Dehnavi
۱۱ Klapotke

می‌بایست در خصوص ایمنی پیشرانه تعیین شود را در چهار دسته حساسیت به ضربه، حساسیت به اصطکاک، حساسیت به تخلیه الکتریسیته ساکن (ESD) و حساسیت به گرما دسته‌بندی کرده است [۱۲] در حالی که جی پراکاش آگراوال[۱] در کتاب مواد پرانرژی (منفجره، پیشرانه، پیروتکنیک) علاوه بر چهار دسته مذکور، حساسیت به موج شوک یا حساسیت گپ را نیز به این دسته بندی اضافه کرده است[۱۳] . آلاین داوناس[۲] نیز در کتاب فناوری پیشران راکت جامد، ایمنی پیشرانه را در پنج بخش دسته بندی کرده اما به جای حساسیت به شوک از عنوان حساسیت به مرمی و ترکش استفاده کرده است [۱۴].

حساسیت به ضربه با میزان حداکثر فشاری که ماده منفجره یا پیشرانه می‌تواند تحت تاثیر آن قرار بگیرد تعریف می شود و با تعیین حداکثر فاصله‌ای که وزنه استانداردی با وزن مشخص بر روی نمونه ماده منفجره یا پیشرانه جهت انجام آغازش رها می شود مشخص می‌گردد[۱۵]. استانداردها و روش‌های مختلفی جهت اندازه‌گیری میزان حساسیت به ضربه مواد پرانرژی وجود دارد. از استانداردهایی مانند STANAG ۴۴۸۹ ، MIL-STD-۱۷۵۱، GJB-۷۷۲ A-۱۹۹۷ (استاندارد نظامی چین) و از روش های مختلفی جهت اندازه‌گیری میزان حساسیت مواد پرانرژی به ضربه استفاده می‌شود.

انواع روش‌های اندازه‌گیری حساسیت به ضربه (بر اساس سقوط وزنه)

برای تعیین حساسیت به ضربه، چندین نوع دستگاه طراحی و ساخته شده است که همگی آنها با عنوان Fall hammer شناخته شده و استفاده می‌شوند که عبارتند از[۱۶] :

۱- کمیته دستگاه حساسیت به ضربه مواد منفجره ایالات متحده آمریکا[۳]
۲- کمیته دستگاه حساسیت به ضربه معادن ایالات متحده آمریکا[۴]
۳- دستگاه حساسیت به ضربه Picatinny [۵]
۴- موسسه فدرال آلمان برای دستگاه تست مواد[۶]
۵- ماشین حساسیت به ضربه Rotter [۷]

تمامی این دستگاه‌ها با قاعده مشابهی کار می‌کنند. در تمام این دستگاه‌ها نمونه ماده پرانرژی مورد آزمون، در معرض وزنه رها شده قرار می‌گیرد. پارامتری که می بایست تعیین شود، وزن وزنه رها شده بر روی نمونه و ارتفاع رهاشدن وزنه می‌باشد . تفاوت اصلی بین دستگاه‌ها به طراحی و به روشی که در آن نمونه در معرض ضربه وزنه رها شده قرار می‌گیرد بستگی دارد. به عنوان مثال در دستگاه BoE ۱۰mg نمونه در ظرف نمونه موسوم به فنجان قرار داده می‌شود ولی در روش BoM نمونه در بین دو سطح فولادی قرار داده می‌شود و در دستگاه PA نمونه در بین ظرفی به شکل قلاویز، قرار می‌گیرد. به نظر می‌رسد نتایج دستگاه BAM بسیار منطقی‌تر و تکرار پذیرتر باشد که در ادامه به بررسی آن پرداخته می‌شود [۱۲, ۱۶].

- آزمون تعیین حساسیت به ضربه بر اساس سقوط چکش به روش BAM

نمونه مابین دو سطح از جنس فولاد سخت، موازی و صاف گذاشته می‌شود که در معرض ضربه رها شده قرار می‌گیرد. بسته به ویژگی-های ماده پرانرژی مورد آزمون، وزن وزنه رها شده و ارتفاع رها شدن وزنه، آغازش نمونه ممکن است اتفاق بیفتد. ارتفاعی که در آن آغازش نمونه ماده پرانرژی مورد آزمون اتفاق می‌افتد، اندازه حساسیت به ضربه آن می‌باشد [۱۶].

- حساسیت به اصطکاک

حساسیت به اصطکاک با میزان حداکثر اصطکاکی که ماده منفجره یا پیشرانه می‌تواند تحت تاثیر آن قرار بگیرد شرح داده می‌شود و با تعیین میزان حداکثر وزنه‌ای که بر روی نمونه ماده منجره یا پیشرانه خراشیده می‌شود (و سبب آغازش، انفجار یا جدا شدن یا ترک خوردن نمونه می‌شود) مشخص می‌گردد. از استانداردهایی مانند STANAG ۴۴۸۷، MIL-STD-۱۷۵۱ و GJB-۷۷۲ A-۱۹۹۷ (استاندارد نظامی چین) جهت تعیین میزان حساسیت به اصطکاک ماده پرانرژی استفاده می‌شود. همچنین به منظور رعایت موارد ایمنی، اتحادیه اروپا طبقه بندی حمل‌ونقل مواد پرانرژی برمبنای میزان حساسیت به ضربه و اصطکاک را به صورت جدول (۱) ارائه داده‌است.

---

[۱] Agrawal
[۲] Davenas
[۳] US Bureau of Explosive impact Apparate (BoE)
[۴] US Bureau of Mines impact Apparate(BoM)
[۵] Picatinny impact Apparate(PA)
[۶] German Bundesanstalt fur materialprufung Apparatus(BAM)
[۷] Rotter-type impact machine

جدول(۱): طبقه بندی اتحادیه اروپا برای حمل‌ونقل مواد پرانرژی [۱۴]

نوع ماده	میزان حساسیت به ضربه/ J	میزان حساسیت به اصطکاک/ N
غیرحساس	>۴۰	>۳۶۰
کم حساس	۳۵-۴۰	حدود ۳۶۰
حساس	۴-۳۵	۸۰-۳۶۰
بسیار حساس	<۴	۱۰-۸۰
فوق العاده حساس	-	<۱۰

در سال ۱۴۰۱ ملائی و همکارانش طول عمر ایمن یک ماده منفجره پلیمری به روش وانتهوف را مورد بررسی قرار دادند [۱۷].

با توجه به مطالعات انجام شده در منابع علمی، تاکنون پژوهشی در مورد پیش‌بینی طول عمر پیشرانه جامد مرکب بر مبنای ایمنی صورت نگرفته است. در پژوهش حاضر به صورت نوآورانه پیش‌بینی طول عمر ایمن پیشرانه بر پایه رزین HTPB با تمرکز بر دو آنالیز حساسیت به ضربه و اصطکاک انجام گردید.

۲- روش تحقیق

در این بخش به بررسی مواد اولیه، فرمولاسیون پیشرانه، تجهیزات و دستگاه‌های مورد نیاز پرداخته می‌شود.

۲-۱- مواد اولیه و تجهیزات

مواد اولیه فرمولاسیون پیشرانه جامد مرکب مورد استفاده در این تحقیق عبارتند از : پلی بوتادی ان خاتمه یافته با گروه‌های انتهایی هیدروکسیل(HTPB)، نرم کننده دی اکتیل سباسات(DOS)، عامل پیوندی تری متیل آزیریدین فسفین اکسید(MAPO)، عامل پخت تولوئن دی ایزو سیانات(TDI)، پودر آلومینیوم به عنوان سوخت فلزی در مقیاس میکرو و اکسیدکننده آمونیوم پرکلرات (AP)در اندازه‌های ریز و درشت بود.

آماده سازی مواد اولیه قبل از بکارگیری در فرمولاسیون به منظور حذف رطوبت انجام گرفت. (آلومینیوم و آمونیوم پرکلرات به مدت ۷۲ ساعت در داخل آون با دمای $50^{\circ}C$ نگهداری شدند).

میکسر مورد استفاده باید از نوع سیاره‌ای(Plantry) باشد.

۲-۲- تهیه پیشرانه

برای تهیه پیشرانه، در ابتدا فاز بایندر(HTPB,MAPO,DOS,T۳۱۳,AO.۲۲۴۶) به مدت ۱۵ min و با دور ۲۰rpm در دمای $25\ ^{\circ}C$ اختلاط پیدا کردند. در ادامه در دمای $25\ ^{\circ}C$ آلومینیوم به همراه کلسیم کربنات و کاتالیست نرخ سوزش (Fe_2O_3) به فاز بایندر اضافه و به مدت ۲۵ min با دور ۲۰ rpm اختلاط ادامه پیدا کرد. در ادامه آمونیوم پرکلرات ریز(APf=۲۰μm) پس از توزین دقیق به محتویات داخل میکسر اضافه می‌شود. بخش بعدی اختلاط، افزودن ۵۰ ٪ آمونیوم پرکلرات درشت (APc) به مخلوط است. در ادامه ۵۰٪ باقیمانده آمونیوم پرکلرات درشت(APc) به محتویات میکسر اضافه می‌شود. در انتها عامل پخت (TDI) به میکسر اضافه شده و به مدت۱۵min با دور rpm ۱۵ اختلاط پیدا می‌کند. پس از اتمام شارژ مواد، اختلاط دوغاب پیشرانه در دمای $50^{\circ}C$ و تحت خلا شروع شده و به مدت۲۰min ادامه دارد. پس از اتمام اختلاط پیشرانه جامد مرکب در نسبت (NCO/OH= ۰/۸۵) نمونه‌های پیشرانه جامد مرکب تهیه شده در یک قالب به ابعاد ۷*۱۰*۱۵ سانتی‌متر ریخته‌گری و به مدت ۷ روز در دمای $50^{\circ}C$ پخت شد.

۲-۳-شرایط کهولت تسریع یافته

طبق STANAG ۴۵۸۱ پس از پخت کامل پیشرانه (دمای $50^{\circ}C$ به مدت ۷ روز)، قالب‌های پیشرانه در دمای $60^{\circ}C$ به مدت ۶ ماه تحت کهولت تسریع یافته قرار گرفتند. از نمونه‌های تولیدی هر ماه آنالیز حساسیت به ضربه و اصطکاک گرفته شد.

۲-۴-آنالیز نمونه ها

۲-۴-۱- شرایط آزمون حساسیت به ضربه

اندازه‌گیری حساسیت به ضربه به روش BAM و طبق استاندارد NATO STANAG ۴۴۸۹ انجام شد [۱۸]. در این آزمون از وزنه‌های ۱ و ۵ کیلوگرمی استفاده شد. نمونه در ابعاد ۳*۴*۴ میلی‌متر برش داده و وزنه ۵ کیلوگرمی روی نمونه برش داده شده رها می‌شود. هر یک از نشانه‌های دود، انفجار، جرقه، صدا می‌تواند نشانه آغازش نمونه در برابر وزنه رها شده باشد. ارتفاعی که نصف وزنه‌های رها شده سبب آغازش شوند، h_{50} نامیده می‌شود. طبق رابطه (۱)، نیروی مورد نیاز جهت آغازش نمونه بر حسب ژول به دست می آید.

$$E=M.g.h_{50}. \quad \text{رابطه (۱)}$$

در این رابطه E بر حسب ژول مقدار انرژی مورد نیاز جهت آغازش نمونه است. M وزنه مورد استفاده در تست بر حسب کیلوگرم،g شتاب گرانش و h_{50} ارتفاعی که نیمی از وزنه‌های رها شده، سبب آغازش نمونه شوند.

۲-۴-۲- شرایط آزمون حساسیت به اصطکاک

حساسیت به اصطکاک مطابق استاندارد NATO STANAG ۴۴۸۷ انجام شد. در این روش حداکثر نیروی قابل اعمال بر نمونه kg.F ۳۶ است[۱۹].

نمونه پیشرانه به صورت استوانه‌ای با قطر ۵ میلی‌متر و ضخامت ۱ میلی‌متر برش داده می‌شود. نمونه بر روی صفحه سرامیکی زبر قرار داده می‌شود. حرکت صفحه سرامیکی بر روی نمونه با استفاده از موتور الکتریکی اتفاق می‌افتد. طول حرکت ۱۰ متر روبه جلو و ۱۰ متر روبه عقب است. آغازش می‌تواند با ایجاد صدا(صدای انفجار و شکستگی)، ظاهر شدن دود یا با بوییدن محصولات حاصل از تجزیه مشخص گردد.

۲-۴-۳- شرایط آزمون دینامیکی مکانیکی

از دستگاه DMTA ساخت شرکت نِچ (Netzsch) آلمان برای بررسی خواص ویسکوالاستیک پیشرانه و به دست آوردن منحنی مدول الاستیک بر حسب دما و ضریب اتلاف بر حسب دما استفاده شد. نمونه پیشرانه مطابق با استاندارد ASTM ۴۵۴۰ جهت انجام آزمون DMTA در ابعاد ۱۰*۱۰*۵۰ میلی‌متر برش داده و در فرکانس‌های ۰/۱، ۰/۵، ۱، ۵ و۱۰ هرتز با سرعت حرارت‌دهی°C/min۱ در بازه دمایی بین°C۱۲۰- تا °C۱۰۰+ مورد ارزیابی قرار گرفت. این آزمون در دانشگاه تربیت مدرس تهران انجام شد.

۳. نتایج و بحث

در این بخش به بررسی نتایج حاصل از آنالیز دینامیکی مکانیکی، آزمون حساسیت به ضربه، آزمون حساسیت به اصطکاک و همچنین به مطالعه و تحقیق در خصوص طول عمر ایمن پیشرانه پرداخته می‌شود.

۳-۱- نتایج آنالیزهای ایمنی پیشرانه

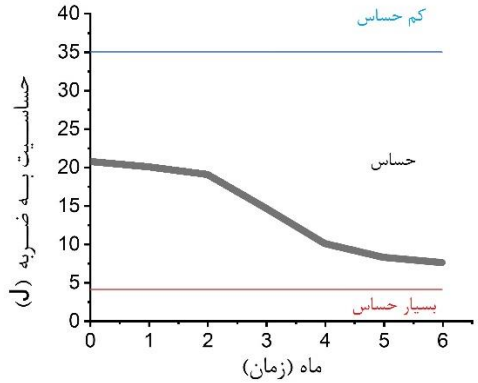
در این بخش به نتایج آنالیزهای حساسیت به ضربه، حساسیت به اصطکاک و آنالیز مکانیکی دینامیکی پرداخته می‌شود.

۳-۱-۱- حساسیت به ضربه

اندازه‌گیری حساسیت به ضربه به روش BAM و طبق استاندارد NATO STANAG ۴۴۸۹ انجام شد. در این آزمون از وزنه‌های ۱ و ۵ کیلوگرمی استفاده شد و نتایج آن در شکل (۳) و جدول (۲) آورده شده است.

جدول(۲): مقادیر حساسیت به ضربه پیشرانه طی کهولت تسریع یافته

ردیف	زمان(ماه)	حساسیت به ضربه (J)
۱	۰	۲۰/۷
۲	۱	۲۰
۳	۲	۱۹
۴	۳	۱۴/۶
۵	۴	۱۰
۶	۵	۸/۲
۷	۶	۷/۵



شکل(۳): نمودار حساسیت به ضربه بر حسب دما

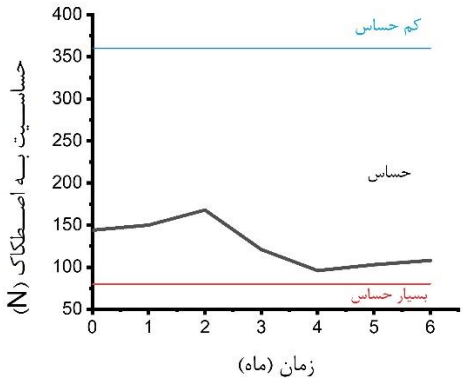
مطابق با نتایج به دست آمده، باگذشت زمان کهولت، حساسیت به ضربه پیشرانه کاهش یافته است. طبق داده‌های جدول (۱) به عبارتی حساسیت به ضربه پیشرانه از منطقه حساس به منطقه بسیار حساس نزدیک شده‌است.

نتایج به دست آمده را می‌توان بدین صورت تفسیر کرد که باگذشت زمان و کهولت پیشرانه دانسیته اتصالات عرضی زیاد می‌شود. بنابراین پیشرانه سخت‌تر شده و خاصیت ارتجاعی خود را به مرور زمان از دست می‌دهد[۲۰]. به عبارتی پتانسیل ذخیره نیرو و برگرداندن آن(damping) کمتر می‌شود و نیروی اعمالی باعث ایجاد تنش‌های برشی در گرمتر شدن نمونه می‌شود و لذا در تست حساسیت به ضربه در طی کهولت نمونه قدرت دمپینگ نمونه کاهش یافته و به نیروی اعمالی حساستر می‌شود.

۳-۱-۲- حساسیت به اصطکاک

حساسیت به اصطکاک مطابق استاندارد NATO STANAG ۴۴۸۷ انجام شد. در این روش بیشترین نیروی قابل اعمال بر نمونهN ۳۶۰ است. نتایج این آنالیز در شکل (۴) و جدول (۳)

آورده شده‌است.



شکل (۴): نمودار حساسیت به اصطکاک پیشرانه طی کهولت

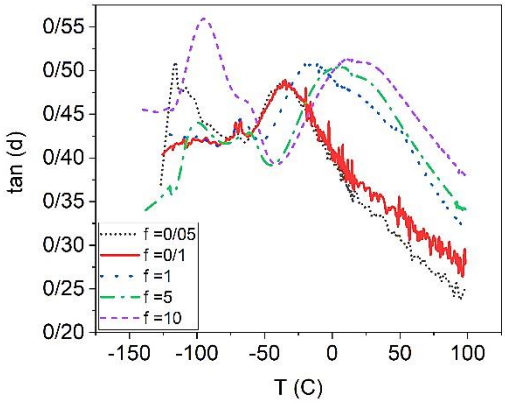
جدول(۳): مقادیر حساسیت به اصطکاک پیشرانه طی کهولت تسریع یافته

ردیف	زمان(ماه)	حساسیت به اصطکاک (N)
۱	۰	۱۴۴
۲	۱	۱۵۰
۳	۲	۱۶۸
۴	۳	۱۲۱
۵	۴	۹۶
۶	۵	۱۰۳
۷	۶	۱۰۸

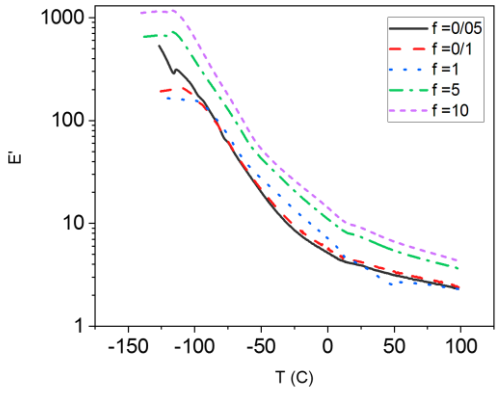
مطابق با نتایج به دست آمده، حساسیت به اصطکاک پیشرانه از منطقه حساس به منطقه بسیار حساس نزدیک شده‌است. تحلیل ارائه شده در مورد حساسیت به ضربه، در مورد حساسیت به اصطکاک نیز صدق می‌کند.

۳-۲- محاسبه انرژی فعال‌سازی کهولت پیشرانه

به منظور محاسبه انرژی فعال‌سازی از آنالیز دینامیکی مکانیکی(DMA) در فرکانس‌های ۰/۱، ۰/۵، ۱، ۵ و ۱۰ هرتز استفاده شد. در شکل (۵) منحنی فاکتور اتلاف(tan d) بر حسب دما در فرکانس‌های مذکور آورده شده‌است.



شکل (۵): منحنی tan d بر حسب دما در ۵ فرکانس مختلف



شکل (۶): نمودار E' بر حسب دما در ۵ فرکانس مختلف

مطابق با منحنی tan d بر حسب دما سه قله و نیز طبق منحنی E' برحسب دما نیز سه تغییر شیب مشاهده می‌شود که به کمک رابطه(۲) می‌توان انرژی فعال‌سازی را از آن‌ها به دست آورد.

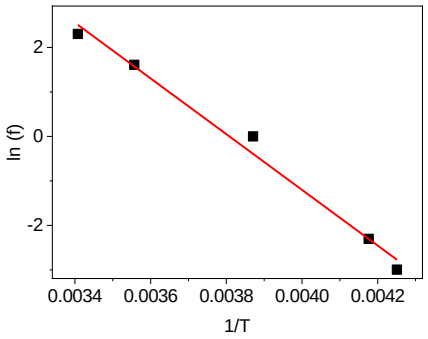
$$\ln f = \ln f_0 - Ea/R\,(1/T) \qquad \text{رابطه (۲)}$$

پیک دوم- T^r_g :

T^r_g در واقع مربوط به قله بزرگ مشاهده شده در سمت راست منحنی tan d بر حسب دما می‌باشد.

جدول(۴): دمای انتقال شیشه‌ای پیک دوم در فرکانس‌های مختلف

فرکانس (**Hz**)	۰/۰۵	۰/۱	۱	۵	۱۰
(T^r_g) (°C)	-۳۷/۷	-۳۳/۹	-۱۴/۶	۷/۸	۲۰/۱



شکل (۷): نمودار ln(f) بر حسب ۱/T (بررسی پیک دوم)

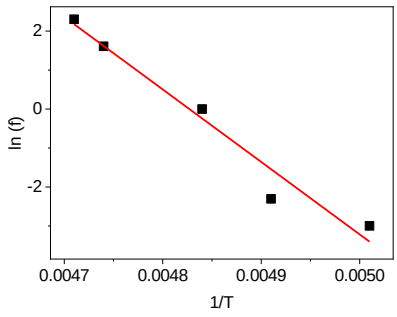
انرژی فعال‌سازی به دست آمده : Ea = ۵۲ kJ/mol

پیک اول - Tg :

فرکانس (**Hz**)	۰/۰۵	۰/۱	۱	۵	۱۰
Tg (°C)	-۷۰/۲	-۶۹/۳	-۶۶/۳	-۶۵/۶	-۶۰/۹

Tg در واقع مربوط به قله کوچک و یا شانه مشاهده شده در میانه منحنی tan d بر حسب دما می‌باشد.

جدول۵- دمای انتقال شیشه‌ای پیک اول در فرکانس‌های مختلف



شکل ۸- نمودار ln(f) بر حسب۱/T(بررسی دمای انتقال شیشه‌ای)

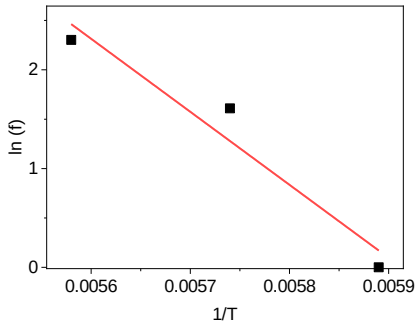
انرژی فعال‌سازی به دست آمده : Ea=۱۵۰kJ/mol

پیک اول -T_β:

T_β مربوط به قله مشاهده شده در سمت چپ منحنی tan d برحسب دما می‌باشد.

جدول(۶): دمای انتقال بتا در فرکانس‌های مختلف

فرکانس (**Hz**)	۱	۵	۱۰
(T_β) (°C)	-۱۰۳/۵	-۹۸/۸	-۹۳/۸



شکل (۹): نمودار ln(f) بر حسب۱/T(بررسی دمای انتقال بتا)

انرژی فعال‌سازی به دست آمده : Ea=۶۱ kJ/mol

۳-۳- تخمین طول عمر پیشرانه بر اساس نتایج ایمنی

با توجه به انرژی فعالسازی‌های به دست آمده، میانگین انرژی فعالسازی۸۷ kJ/mol می‌باشد. همچنین مقادیر گزارش شده در مقالات واسناد برای انرژی فعال‌سازی پیشرانه‌های کامپوزیتی بر پایه HTPB/AP حدود ۸۰ kJ/mol می‌باشد و نیز با در نظرگرفتن اینکه این مقدار در نیمه پایینی بازه‌ی فوق است و به عبارتی از ضریب اطمینان کافی برخوردار است، بنابراین مقدار انرژی فعال-سازی همان ۸۰ kJ/mol در نظر گرفته می‌شود. فاکتور سنجش (F) به انرژی فعال‌سازی و بازه‌ی دمایی وابسته است که پس از مشخص شدن این مقادیر، می‌توان آن را تعیین کرد. با استفاده از رابطه (۳) می‌توان F را تعیین کرد.

$$ln\left(\frac{k_2}{k_1}=F\right)=-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right) \qquad \text{رابطه (۳)}$$

فاکتور سنجش(F) در این رابطه همان نسبت ثوابت سرعت واکنش به ازای هر ۱۰°C تغییر دما می‌باشد. برای تعیین فاکتور سنجش نیاز به تعیین انرژی فعال سازی (E_a) می‌با شد . بنابراین مقدار فاکتور سنجش (F) طبق رابطه (۳) محاسبه شده و در رابطه وانت هوف(رابطه ۵) قرار می‌گیرد تا ارتباط بین زمان‌ها در دماهای مختلف به دست آید.

$$F=\exp(10E_a/RT(T-10)) \qquad \text{رابطه (۴)}$$

در رابطه (۲) E_a انرژی فعالسازی، R ثابت جهانی گازها و T دمای کهولت تسریع یافته می‌باشد.

$$t_E[y] = t_T[d].F^{\frac{T_T-T_E}{\Delta T_F}.\frac{1}{36650}}$$ رابطه (۵)

در رابطه (۵)، tEزمان کهولت طبیعی برحسب سال، TE دمای کهولت طبیعی برحسب درجه سلسیوس، tT زمان کهولت تسریع یافته برحسب روز، TTدمای کهولت تسریع یافته برحسب درجه سلسیوس، پارامتر F فاکتور سنجش یا فاکتور تغییر نرخ واکنش برای $C10^\circ$ تغییر دما (معمولاً بین ۲ و ۵ می‌باشد) و ΔTF بازه دمایی برای مقدار واقعی F است. مقدار فاکتور سنجش (F) تابعی از انرژی فعال‌سازی (Ea) فرآیند کهولت است. با توجه معادله (۴) و با در نظر گرفتن kJ/mol۸۰ Ea= در دمای $C\ ۶۰^\circ$، مقدار فاکتور F برابر با ۲/۵ به دست می‌آید.

جدول(۷): معادل‌سازی دمای $۶۰^\circ C$ در کهولت تسریع یافته با دمای $۲۵^\circ C$ در شرایط محیط

دما($^\circ C$)	دما(**K**)	رابطه	مثال
۶۰	۳۳۳/۱۵	**t(سال) =t (روز)×۰/۰۶۸**	۱۵روز در($^\circ C$) ۶۰≅ ۱سال در($^\circ C$) ۲۵

با توجه به آنالیزهای حساسیت ضربه و اصطکاک، پیشرانه آنالیز شده در دمای$^\circ C$ ۶۰ در مدت ۶ ماه از منطقه حساس خارج نشده‌است. بنابراین مطابق با جدول(۷) می‌توان گفت طول عمر این پیشرانه در دمای$^\circ C$ ۶۰ حداقل ۶ ماه می‌باشد که طبق رابطه وانتهوف (رابطه ۳) می‌توان این زمان را به طول عمر آن در دمای$^\circ C$ ۲۵ تبدیل کرد. طبق آنالیزهای حساسیت به ضربه و حساسیت به اصطکاک و همچنین جدول (۷) این پیشرانه در دمای$^\circ C$ ۲۵ حداقل ۱۲سال طول عمر ایمن دارد.

۴- نتیجه گیری

در این مقاله طول عمر ایمن یک پیشرانه بر پایه رزین HTPB و اکسیدکننده آمونیوم پرکلرات و سوخت فلزی آلومینیوم مورد ارزیابی قرار گرفته‌است. بدین منظور نمونه پیشرانه جهت کهولت تسریع یافته در دمای$^\circ C$۶۰ قرار گرفت. داده‌های این تحقیق نشان داد که باگذشت ۶ ماه در دمای$^\circ C$ ۶۰ ، حساسیت به ضربه و اصطکاک دچار افت شده و به عبارتی نمونه نسبت به ضربه و نسبت به اصطکاک حساس‌تر می‌شود. با توجه به دسته‌بندی مواد از نظر حساسیت در کتاب کلاپوتکه، پیشرانه مورد بررسی طی ۶ ماه کهولت تسریع یافته، در منطقه حساس باقی ماند و وارد منطقه بسیار حساس نشد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که از منظر ایمنی، این پیشرانه دارای حداقل طول عمری معادل این ۶ ماه در دمای$^\circ C$ ۶۰ دارد. با توجه به نتایج آنالیز DMTA و رابطه وانتهوف این ۶ ماه معادل ۱۲ سال در دمای$^\circ C$ ۲۵ می‌باشد. نهایتاً طول عمر ایمن این پیشرانه در دمای $^\circ C$ ۲۵ حداقل ۱۲ سال تخمین زده شد.

۵- مراجع

[۱] H.Shekhar , “Studies on Stress-Strain Curves of Aged Composite Solid Rocket Propellants”; Def. Sci. J, vol. ٦٢, pp.٩٠-٩٤, ٢٠١٢.

[۲] وجدی محمدرضا، دهنوی محمدعلی، " بررسی پارامترهای مؤثر بر کهولت پیشرانه جامد مرکب بر پایه HTPB" ، مجله علمی ترویجی مواد پرانرژی، سال دهم، شماره ۳، صفحه ۴۱، سال ۱۳۹۳.

[۳] عبدل‌زاده مهدی، غفوری مرتضی، " روش‌های جدید در ارزیابی و پیش‌بینی کهولت پیشرانه‌های جامد مرکب" ، مجله تحقیق و توسعه مواد پرانرژی، سال سیزدهم، شماره ۱ صفحه ۲۹، سال ۱۳۹۶.

[۴] A.Bohn M., Cerri S., “Ageing Behaviour of Composite Rocket Propellant Formulations Investigated by DMA, SGA and GPC”, Presentation on the NDIA, ٢٠١٠.

[۵] D. Husband, “Use of Dynamic Mechanical Measurements to Determine the Aging Behavior of Solid Propellant”, Propellants Explos. Pyrotech, vol. ١٧, pp.١٩٦-٢٠١, ١٩٩٢.

[۶] J.L. de la Fuente, “An Analysis of the Thermal Aging Behaviour in High Performance Energetic Composites through the Glass Transition Temperature”, Polymer Degradation and Stability, vol. ٩٤, pp.٦٦٤– ٦٦٩, ٢٠٠٩.

[۷] J.L. de la Fuente., Olga Rodrı´guez, “Dynamic Mechanical Study on the Thermal Aging of a Hydroxyl-Terminated Polybutadiene-Based Energetic Composite”, Journal of Applied Polymer Science, vol.٨٧, pp. ٢٣٩٧– ٢٤٠٥, ٢٠٠٣.

[۸] S.Cerri, M.A.bohn, K.Menke, L.Galfetti, “Aging of HTPB/Al/AP Rocket Propellant Formulations Investigated by DMA Measurements”, Propellants Explos. Pyrotech. Vol.٣٨, pp.١٩٠ – ١٩٨, ٢٠١٣.

[۹] ساوجی محمد تقی، صالحی حامد، زنجیریان ابراهیم، " بررسی کهولت سوخت جامد مرکب بر پایه HTPB با روش آنالیز خواص مکانیکی دینامیکی" ،مجله علمی پژوهشی مواد پرانرژی ، سال چهارم، شماره ، صفحه۷، سال ۱۳۸۸.

[۱۰] وجدی محمدرضـــا، دهنوی محمدعلی، " بررســـی کهولت پیشـــرانه جامد مرکب بر پایه HTPB با اســـتفاده از روش وانتهوف"، مجله علمی پژوهشـــی مواد پرانرژی، ســـال سیزدهم شماره۱، صفحه ۶۳، سال ۱۳۹۷.

[۱۱] M.H.Keshavarz, S.H.Hosseini, M.karimi, “Assesment of the Shelf Life of Composite Solid Propellant in Air and Nitrogen Atmospheres Through Thermal Aging”, Central European Journal of Energetic Materials, vol.۱۸, pp.۲۵-٤٥,۲۰۲۱.

[۱۲] T.M.Klapötke, "Chemistry of High-Energy Materials", de Gruyter, ۲۰۱۹.

[۱۳] J.P.Agrawal, "High Energy Materials: Propellants, Explosives and Pyrotechnic ", John Wiley & Sons, ۲۰۱۰.

[۱۴] A.Davenas, "Solid Rocket Propulsion Technology”, Newnes, ۲۰۱۲.

[۱۵] NATO, "STANAG ٤٤٩٠," ed: NATO Standardization Agency Brussels, Belgium, ۲۰۰۱.

[۱۶] M. Suceska, “Test methods for Explosives”, Springer Science & Business Media, ۲۰۱۲.

[۱۷] ملائی احمد، مشـــمول نعمت، فرجزاده مهدی،"مطالعه طول عمر ایمن یک ماده منفجره پلیمری به روش وانت‌هوف"، مجله علمی پژوهش در ایمنی ســـلامت و محیط زیســـت، سال اول، شماره ۱، سال ۱۴۰۱.

[۱۸] NATO STANAG ٤٤٨٩, "Explosives, Impact Sensitivity Test(s)", ۲۰۰۲.

[۱۹] NATO STANAG ٤٤٨٧, "Friction Sensitivity Tests for the Qualification of Explosives for Military Use", ۱۹۹۹.

[۲۰] Elsaka, E.; Elbasuney, Sh.; Elbeih, A.; Mostafa, H. E.; Awad, M. E. “Oxidative Degradation of Stabilized Polybutadiene Binder”; IOP Conf, Materials Science and Engineering, ۲۰۲۰.

Prediction of solid rocket propellant Safe Lifetime of by Vant-Hoff Method

Hamid parsa[۱] , Mahdi Ashrafi[۲*]

۱,۲- Imam Hossein Comprehensive University, Email address: mhdashrafi@yahoo.com

Abstract

In this study changes of impact and friction sensitivity of HTPB-based propellant containing AP/Al as oxidizer/fuel were investigated under accelerated aging condition at ۶۰□C in ۶ month. Impact and friction sensitivity during this ۶ month accelerated aging increased but stay in sensitive region. Activation energy measured by results of DMTA analysis in ۵ different frequencies. F-factor calculated from activation energy in ۶۰□C by using of F-factor in Vant-Hoff equation, ۶ month in ۶۰□C is equivalent to ۱۲ years in ۲۵□C. Therefore the studied propellant has at least ۱۲ years safe service life in ۲۵□C.

Keywords: Service life prediction, Vant-Hoff relation, impact sensitivity, friction sensitivity.