

## عوامل موثر بر عملکرد منورهای توان بالا

### بر پایه منیزیم و نیترات سدیم

حمیدرضا قاینی<sup>۱\*</sup>، منوچهر فتح‌اللهی<sup>۲</sup>، سید محمد حسین رضوی<sup>۳</sup>

۱- استادیار ۲- مربی ۳- کارشناسی ارشد دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران

(تاریخ وصول: ۹۳/۰۶/۲۳، تاریخ پذیرش: ۹۳/۱۱/۱۶)

#### چکیده

در این مقاله، ابتدا تأثیر نوع بایندر در منورهای توان بالا بررسی شده و سپس اثر نسبت سوخت به اکسیدان بر میزان شدت و بازده روشنایی و دمای آغازش این نوع منورها مطالعه شده است. در انتها با استفاده از داده‌های تجزیه حرارتی (DSC و TG)، مدل واکنش تعیین شده و پارامترهای سینتیکی و ترمودینامیکی محاسبه گردیده است. از طرف دیگر، از طریق نتایج گرمای واکنش (حاصل از بمب کالری متری)، ارتباط ما بین کارایی و انرژی فعال سازی منورها تعیین شده است. نتایج نشان داد که، گرمای واکنش در ارتباط مستقیم با میزان روشنایی است و انرژی فعال سازی تناسبی با کارایی ندارد.

واژه‌های کلیدی: منورها، بایندر، انرژی فعال سازی، گرماسنجی پویشی دیفرانسیلی (DSC)، بازده نوری، دمای آغازش.

## Effective Factors on the Performance of High Intensity Illumination Flare Based on Magnesium and Sodium Nitrate

H. Ghayeni\*, M. Fathollahi, H. Razavi

Malek Ashtar University of Technology

(Received: 09/14/2014, Accepted: 02/12/2015)

#### Abstract

Herein, the effect of type of binder was investigated firstly and then, the effect of proportional amount of oxidant to fuel on the light intensity and illumination efficiency and ignition temperature were studied. Finally, using thermal analysis (DSC and TG), reaction model was determined and kinetic and thermodynamic parameters were calculated. In the other hand, via heat of reaction (obtained from calorimetric bomb), the relationship between the performance and activation energy was determined. The results have shown that the heat of reaction is directly related to the amount of light and the activation energy do not have any proportionality with the performance.

**Keywords:** Illumination Flare, Binder, Activation Energy, Differential Scanning Calorimetry (DSC), Illumination Efficiency, Ignition Temperature.

\* Corresponding Author E-mail: hamidghayeni@yahoo.com

"Journal of Energetic Materials" Volume 10, No.1, Serial No.25, Spring 2015

## ۱- مقدمه

یکی از مهم‌ترین کاربردهای مواد پیروتکنیکی در صنایع نظامی، تولید نور در ناحیه مرئی می‌باشد. این مواد باید میزان شدت روشنایی بالایی را در مدت زمان مورد نظر تولید کنند. مهم‌ترین عوامل تأثیرگذار در کارایی منورها عبارتند از: نوع سوخت، اکسیدان و بایندر.

در انتخاب نوع سوخت برای منورها، سوخت‌هایی که دارای توانایی واکنش سریع با اکسیدان می‌باشند و همچنین طی این واکنش بتوانند گرمای زیادی را آزاد کنند ترجیح داده می‌شوند. از بین عناصر فلزی عناصر منیزیم، آلومینیوم، تیتانیوم، زیرکونیوم و تنگستن دارای توانایی ایجاد نور سفید و همچنین حرارت بالا می‌باشند. در بین پنج عنصر گفته شده در بالا منیزیم در بین پنج عنصر گفته شده در بالا منیزیم به دلایل گرمای واکنش بالا، دمای جوش پایین، راحتی تهیه ترجیح داده می‌شود [۱].

از نظر الرن<sup>۱</sup> که شش ویژگی مناسب برای سوخت در ترکیبات درخشان بیان کرده است در بند ششم اشاره می‌کند که طول موج ایجاد شده از سوخت مورد نظر باید در طول موج مشخصی از طیف امواج که مربوط به نور سفید می‌باشد، قرار گیرد. او اشاره می‌کند که منیزیم بیشتر امواجی که در حین سوختن آزاد می‌کند در طول موج مورد نظر قرار می‌گیرند اما آلومینیوم گرما و طول موج آزاد شده از آن کمتر قابل استفاده است [۲].

اکسیدان منبع اصلی تأمین اکسیژن در واکنش ایجاد نور هستند. انتخاب نوع اکسیدان، به برخی از اکسیدهای فلزی و غیر فلزی و اکسید نمک‌ها، اکسید هالیدها محدود می‌شوند. اکسیدان‌ها شامل نیترات‌ها، کلرات‌ها، پرکلرات‌ها، پر اکسیدها و کرومات‌ها می‌باشند. اکسیدان‌ها که در ترکیبات پیروتکنیکی کاربرد زیادی دارند نیترات سدیم و همچنین نیترات پتاسیم می‌باشد. در مواقعی که به اکسیژن کافی نیاز نداریم از استرانسیوم پر اکسید و همچنین باریوم پر اکسید نیز استفاده می‌شود.

سدیم نیترات بیشترین کاربرد را در ترکیبات ایجاد کننده نور دارا می‌باشد. ترکیب سدیم نیترات به شدت به رطوبت واکنش نشان می‌دهد. بنابراین لزوم استفاده از بایندر در هنگام استفاده از آن مشخص می‌شود. دلیل پر کاربرد بودن سدیم نیترات در ترکیب با منیزیم به این دلیل است که در واکنش بین منیزیم و سدیم نیترات منیزیم اکسید (MgO) تشکیل می‌شود که این واکنش دارای گرمای واکنش حدود ۶ kcal/gr می‌باشد. از دیگر ویژگی‌های سدیم نیترات این است که نورهای ایجاد شده از آن در ناحیه مرئی ظاهر می‌شود.

طبق بررسی انجام شده در بسیاری از منابع سدیم نیترات اکسیدان مناسبی برای منیزیم است و کلرات‌ها اکسیدان‌های مناسبی برای ترکیبات حاوی آلومینیوم هستند [۱].

در ابتدای توسعه منورها معمولاً از بایندر استفاده نمی‌شد. ولی با گذشت زمان و همچنین ضرورت ساخت منورهای با توان بالا، ضرورت استفاده از بایندر نیز در منورها به وجود آمد. علت این امر این بود که سوخت‌های استفاده شده در منورهای توان بالا مانند منیزیم به شدت به رطوبت واکنش نشان می‌دهند و همچنین در اندازه ریز ذرات به سرعت با اکسیژن موجود در جو واکنش می‌دهند.

بایندر نوعی ترکیب با ساختار آلی می‌باشد که باعث چسبندگی بین سوخت و اکسیدان می‌شود و همچنین استحکام بین مولکول‌های سوخت و اکسیدان را افزایش می‌دهد. این موضوع سبب می‌شود که هم جلوی واکنش‌های ناخواسته گرفته شود و هم طول مدت انبارداری منورها افزایش یابد. بایندرها باعث افزایش خواص مکانیکی منورها نیز می‌شوند. این ترکیبات موجب کاهش حساسیت منور به اصطکاک و ضربه نیز می‌گردند. سرعت واکنش و همچنین شدت نور نیز متأثر از نوع بایندر است [۳-۶]. لزوماً نمی‌توان گفت که بایندر به طور قطع موجب کاهش یا افزایش سرعت واکنش می‌شود، با توجه به نوع سوخت و اکسیدان به کار رفته در ترکیب منور و همچنین ساختار بایندر به کار رفته، بایندرها اثرات متفاوتی را بر روی سرعت سوختن و شدت نور دارند.

در یک نگاه کلی، بایندرها را به دو دسته طبیعی و مرکب از مواد مصنوعی یا رزین‌ها طبقه بندی می‌کنند. بایندرهای طبیعی شامل واکس‌ها، موم‌ها، لاک‌ها، صمغ‌ها و برخی از روغن‌ها هستند. از جمله بایندرهای مصنوعی می‌توان به ویتون، اپوکسی رزین‌ها، تئوکل رزین‌ها، وینیل الکل استات رزین، وینیل کلراید و غیره اشاره کرد. موارد مهم در رابطه با بایندرها به شرح ذیل است [۷-۹]:

- بایندرهایی که محتوی اکسیژن زیاد می‌باشند ترجیح داده می‌شوند از این جمله می‌توان به پلی استرها و اپوکسی رزین‌ها اشاره کرد.
- اکثر کشورهای پیشرفته از جمله آمریکا از بایندر وینیل استات الکل رزین یا ترکیب اپوکسی رزین و پلی سولفید در ترکیبات منورها استفاده می‌کنند [۱۰].
- بایندرهای حاوی کربوکسیل به دلیل داشتن اکسیژن بالانس مناسب ترجیح داده می‌شوند [۱۰].

میزان شدت روشنایی ترکیبات منور توسط تونل فوتومتریک اندازه‌گیری می‌شود. این تونل شامل سه قسمت می‌باشد. در قسمت ابتدایی، نمونه در آن قرار می‌گیرد. در قسمت میانی تونل دستگاه اندازه‌گیری میزان شدت روشنایی قرار دارد و در قسمت پایانی کامپیوترها و زمان‌سنج برای اندازه‌گیری میزان سرعت سوزش و زمان عملکرد ترکیبات قرار گرفته‌اند. شکل (۱) شمای تونل فوتومتریک را نمایش داده است.

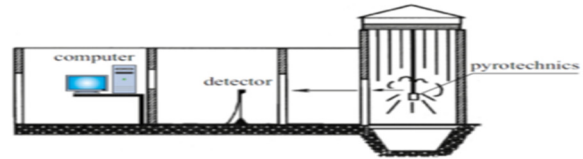
### ۳-۲- تعیین فرمولاسیون نمونه‌ها

به منظور محاسبه بهترین نوع بایندر نمونه‌های ۱ و ۲ و ۳ به ترتیب با بایندهای HTPB و رزین اپوکسی و نیتروسولوز ساخته شد. جهت مشاهده تأثیر بایندر بر عملکرد منورها نمونه ۴ بدون بایندر ساخته شد. نمونه ۵ جهت مشاهده تأثیر افزایش درصد وزنی بایندر بر عملکرد منور ساخته شد. این نمونه از نظر نوع بایندر و نسبت سوخت به اکسیدکننده، اندازه ذرات مانند نمونه ۱ بوده و تنها تفاوت آن درصد وزنی بایندر شرکت کننده در ترکیب است. نمونه‌های ۶ و ۷ جهت مشاهده تأثیر نسبت سوخت به اکسید کننده بر خواص منور ساخته شد و تنها تفاوت آن با نمونه ۱ در نسبت وزنی سوخت به اکسید کننده می‌باشد. نمونه ۸ با هدف مشاهده اثر کاهش اندازه ذره بر عملکرد منور ساخته شد و تنها تفاوت آن با نمونه ۱ کاهش اندازه ذرات سوخت فلزی به میزان ۴۰ میکرون در ترکیب می‌باشد. فرمولاسیون نمونه‌های تولیدی در این تحقیق در جدول (۱) گزارش شده است.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- تأثیر نوع بایندر بر کارایی منور

شدت نور نمونه‌های ۱، ۲، ۳ و ۴ در کانال تست مورد ارزیابی قرار گرفتند. در این نمونه‌ها، نسبت وزنی سوخت به اکسیدکننده، درصد وزنی بایندهای استفاده شده، اندازه ذرات سوخت و اکسیدکننده، ثابت در نظر گرفته شد و تنها تفاوت موجود در نمونه‌ها نوع بایندهای استفاده شده در ترکیب منور است. میزان شدت روشنایی و زمان سوزش و میزان سرعت سوزش نمونه‌های ۱، ۲، ۳ و ۴ اندازه‌گیری شده و نتایج آن در جدول (۲) نشان داده شده است. با توجه به جدول (۲) نمونه‌های شامل بایندر HTPB و اپوکسی خواص روشنایی مناسب‌تری نسبت به بایندر نیتروسولوز و حالت بدون بایندر از خود نشان داده‌اند. از مقایسه نمونه‌های ۱ و ۴ می‌توان نتیجه گرفت که حضور بایندر در ترکیب منور باعث کاهش میزان سرعت سوزش و افزایش میزان زمان عملکرد و افزایش عملکرد می‌شود. نمونه‌های شماره ۱ و ۲ میزان شدت روشنایی و سرعت سوزش مناسبی دارند. از مقایسه نتایج حاصل از نمونه ۳ با نمونه‌های ۱ و ۲ می‌توان دریافت که در نمونه حاوی بایندر نیتروسولوز سرعت سوزش بسیار بالا می‌باشد که ایده آل نیست. در نمونه ۴ به دلیل عدم حضور بایندر، سرعت سوزش زیاد، باعث انفجار شده است. با مقایسه میزان شدت روشنایی و بازده روشنایی منورهای پیروتکنیکی شامل بایندر HTPB با بایندر رزین اپوکسی می‌توان نتیجه گرفت نمونه حاوی بایندر HTPB بازده روشنایی بالاتری نسبت به منور حاوی رزین اپوکسی دارد.



شکل ۱- دستگاه اندازه‌گیری شدت روشنایی منورهای پیروتکنیکی [۱۰].

پس از محاسبه میزان شدت روشنایی بر حسب شمع و زمان عملکرد منور بر حسب ثانیه با محاسبه جرم نمونه می‌توان پارامتر بازده نوری را محاسبه نمود. بازده نوری مهم‌ترین پارامتر در تعیین عملکرد منور می‌باشد و بنا بر تعریف برابر با حاصل ضرب میزان شدت روشنایی بر حسب شمع در زمان عملکرد تقسیم بر جرم ماده منور است  $(cd \cdot sec/g)$  [۱۴-۱۱].

در این کار تحقیقاتی عوامل موثری همچون نوع بایندر و میزان آن، نسبت سوخت به اکسیدان، اندازه ذره منیزیم بر کارایی منورهای توان بالا (جرم ما بین ۱۲۰۰-۵۰۰ گرم، شدت نور ایجاد شده از ترکیب ایجاد کننده نور بالای  $cd$  ۸۰۰۰۰۰، زمان سوزش ترکیب مورد نظر باید ۶۰-۴۵ ثانیه باشند [۱۵]) و دمای آغازش مورد بررسی قرار گرفته است. با استفاده از داده‌های تجزیه حرارتی انرژی فعال سازی، دمای آغازش تعیین گردیدند. همچنین در انتها ارتباط مابین گرمای واکنش و شدت روشنایی مشخص شده است.

#### ۲- بخش تجربی

##### ۲-۱- دستگاه‌های مورد استفاده

در این فعالیت تحقیقاتی از دستگاه تجزیه حرارتی (DSC/TG)، دستگاه نورسنج مدل XTS-214 ساخت کشور هلند و دستگاه مخلوط کن سیاره‌ای، مخلوط‌کن مکانیکی و دستگاه پرس اتوماتیک استفاده شده است. اندازه گیری زمان سوزش بر حسب زمان شروع و پایان نور ایجاد شده توسط منور تعیین گردید. نمونه‌ها در بدنه مقوایی به قطر ۹۰ میلی متر درون قالب تحت فشار پرس ۸۰۰۰ پوند بر اینچ مربع پرس تهیه گردیدند. لازم به ذکر است که کلیه عملیات ساخت منور از طریق کنترل از راه دور انجام گرفته است.

##### ۲-۲- انتخاب نوع سوخت و اکسیدکننده و بایندر

فلز منیزیم مطابق با MIL-DTL-382 با دانه بندی ۱۲۰-۸۰ (متوسط اندازه ذره ۱۲۵ میکرومتر) و دانه بندی ۲۰۰ (متوسط اندازه ذره ۸۵ میکرومتر) استفاده شد. اکسید کننده مورد استفاده سدیم نیترات با متوسط اندازه ذره ۲۰ میکرومتر بود. نیترات سدیم قبل از استفاده به مدت ۱۸ ساعت در دمای ۶۰ درجه سلسیوس خشک گردید. بایندهای مورد استفاده شامل نیتروسولوز با درصد نیتروژن ۱۲/۲ و رزین اپوکسی با نام تجاری araldite LY 5052، عامل پخت رزین اپوکسی با نام تجاری araldite hy 5052 و HTPB با عاملیت ۲/۲ و عامل پخت HTPB تولوئن دی ایزوسیانات می‌باشند.

جدول ۱- درصد وزنی اجزا تشکیل دهنده نمونه‌ها.

| نمونه | Mg ( $\mu$ ) | NaNO <sub>3</sub> (۲۰ $\mu$ ) | Mg / NaNO <sub>3</sub> | HTPB | NC   | Epoxy Resin |
|-------|--------------|-------------------------------|------------------------|------|------|-------------|
| ۱     | ۶۰/۵۰ (۱۲۵)  | ۳۴/۴۰                         | ۱/۷۶                   | ۵/۱۰ | --   | --          |
| ۲     | ۶۰/۵۰ (۱۲۵)  | ۳۴/۴۰                         | ۱/۷۶                   | --   | --   | ۵/۱۰        |
| ۳     | ۶۰/۵۰ (۱۲۵)  | ۳۴/۴۰                         | ۱/۷۶                   | --   | ۵/۱۰ | --          |
| ۴     | ۶۳/۷۴ (۱۲۵)  | ۳۶/۲۶                         | ۱/۷۶                   | --   | --   | --          |
| ۵     | ۵۷/۴۲ (۱۲۵)  | ۳۲/۶۵                         | ۱/۷۶                   | ۹/۹۲ | --   | --          |
| ۶     | ۵۸/۴۰ (۱۲۵)  | ۳۶/۵۰                         | ۱/۶۰                   | ۵/۱۰ | --   | --          |
| ۷     | ۵۶/۹۴ (۱۲۵)  | ۳۷/۹۶                         | ۱/۵۰                   | ۵/۱۰ | --   | --          |
| ۸     | ۶۰/۵۰ (۸۵)   | ۳۴/۴۰                         | ۱/۷۶                   | ۵/۱۰ | --   | --          |

### ۳-۲- تأثیر میزان بایندر بر کارایی منور

به منظور محاسبه میزان بهینه درصد وزنی بایندر شرکت کننده در منور نمونه‌های ۱ و ۵ مقایسه شدند و نتایج در جدول (۳) گزارش داده شده است. این دو نمونه از نظر اندازه ذرات و نسبت وزنی سوخت به اکسیدکننده و نوع بایندر یکسان بوده و تنها تفاوت آن‌ها در درصد وزنی بایندر HTPB شرکت کننده در فرمولاسیون ترکیب می‌باشد.

با توجه به نتایج جدول (۳) می‌توان نتیجه گرفت که افزایش میزان درصد وزنی بایندر شرکت کننده در ترکیب باعث کاهش میزان شدت روشنایی و بازده روشنایی و افزایش زمان عملکرد منور می‌شود. اگر چه افزایش بایندر در نمونه ۵ زمان عملکرد نمونه را افزایش داده است، اما میزان شدت روشنایی به شدت کاهش داشته است، در نتیجه میزان عملکرد منور کاهش پیدا کرده است. همچنین می‌توان نتیجه گرفت که اگر چه حضور بایندر به اندازه کافی باعث بهبود خواص مکانیکی و افزایش زمان سوزش و کاهش سرعت سوزش می‌شود، اما حضور بیش از اندازه بایندر باعث کاهش بازده شدت روشنایی در ترکیبات پیروتکنیکی تولید کننده نور خواهد شد. به همین منظور جهت افزایش عملکرد منور و تولید منور با بهترین عملکرد، میزان بهینه بایندر نیز انتخاب گردید. در مورد بایندر HTPB می‌توان گفت که بهترین مقدار برای منورهای کالیبر کوچک در حدود ۶-۵٪ وزنی می‌باشد.

### ۳-۳- تأثیر اندازه ذرات سوخت بر کارایی منور

پس از بررسی اثر نوع بایندر و میزان درصد وزنی بایندر شرکت کننده در ترکیب به بررسی اثر اندازه ذرات سوخت بر خواص منور پرداخته شده است. به همین منظور نمونه ۸ که از نظر نسبت وزنی سوخت به اکسیدکننده کاملاً شبیه به نمونه ۱ می‌باشد با منیزیم با متوسط اندازه ذره ۸۵ میکرون ساخته شد. نتایج حاصل از میزان شدت روشنایی و بازده روشنایی این دو نمونه در جدول (۴) گزارش شده است. با توجه به نتایج جدول (۴) و مقایسه نمونه ۱ و ۸ می‌توان دریافت که

کاهش میزان اندازه ذره سوخت در حدود ۴۰ میکرون باعث افزایش کمی در شدت روشنایی منورها شده است.

### ۳-۴- تأثیر نسبت سوخت به اکسیدان بر کارایی منور

به منظور بررسی اثر تغییرات نسبت سوخت به اکسیدکننده بر عملکرد و خواص منور و محاسبه مناسب‌ترین نسبت سوخت به اکسیدکننده نمونه‌های ۶ و ۷ ساخته شد و با نمونه ۱ مقایسه شد و نتایج آن در جدول (۵) گزارش داده شده است. این نمونه‌ها از نظر اندازه ذره و نوع بایندر و درصد وزنی بایندر شرکت کننده در ترکیب مشابه نمونه ۱ هستند و تنها تفاوت آن‌ها نسبت وزنی سوخت به اکسیدکننده در ترکیب می‌باشد.

با استفاده از نتایج جدول (۵) می‌توان نتیجه گرفت که با کاهش نسبت وزنی سوخت به اکسیدکننده و حضور کمتر سوخت در ترکیب میزان شدت روشنایی در ابتدا کاهش و سپس افزایش یافته است، به همین منظور نسبت بهینه که بیشترین میزان عملکرد منور داشته باشد شناسایی شد. در نسبت سوخت به اکسیدکننده ۱/۵۰ (نمونه ۷) با وجود کاهش میزان سرعت سوزش نسبت به نمونه ۶، بیشترین میزان عملکرد و شدت روشنایی را از خود نشان داده است. با توجه به نتایج حاصل از میزان بازده روشنایی نمونه‌های تولید شده، نمونه‌های ۱، ۲، ۷ و ۸ بیشترین میزان بازده و عملکرد را از خود نشان داده و نمونه‌های مناسبی هستند در ترکیبات ایجادکننده نور با افزایش درصد فلز (منیزیم)، ابتدا شدت نور افزایش می‌یابد تا به یک درصد بهینه برسیم. درصد بهینه با توجه به فرمولاسیون و قطر نمونه برای فرمولاسیون‌های مختلف، متفاوت می‌باشد. تا درصد بهینه میزان شدت نور و در نتیجه بازده افزایش پیدا می‌کند. از درصد بهینه به بعد با توجه به ناتوانی اکسیدان در تأمین اکسیژن مورد نیاز، مقدار منیزیم باقی‌مانده در انتهای واکنش افزایش پیدا می‌کند و این موضوع باعث کاهش شدت نور ایجاد شده می‌شود.

جدول ۲- اثر نوع بایندر بر کارایی منورها در نسبت ثابت سوخت به اکسیدان (۱/۷۶).

| نمونه | نوع بایندر  | شدت روشنایی (Cd)   | زمان سوزش (Sec) | وزن نمونه (g) | بازده روشنایی (Cd.s/g) |
|-------|-------------|--|-----------------|---------------|------------------------|
| ۱     | HTPB        | ۶۹۹۴۳۵   | ۵۰              | ۵۱۴           | ۶۸۱۱۳                  |
| ۲     | رزین اپوکسی | ۱۲۰۰۰۰۰  | ۲۷              | ۴۹۰           | ۶۶۰۰۰                  |
| ۳     | NC          | --   | ۵               | ۵۲۰           | --                     |
| ۴     | بدون بایندر | در این حالت نمونه با سرعت بسیار بالا و زمان سوزش بسیار کم از بین رفت |                 |               |                        |

جدول ۳- تأثیر افزایش بایندر بر عملکرد منور در نسبت ثابت سوخت به اکسیدان (۱/۷۶).

| نمونه | درصد وزنی بایندر | زمان سوزش (Sec) | شدت روشنایی (Cd) | وزن نمونه (gr) | بازده روشنایی (Cd.s/g) |
|-------|------------------|-----------------|------------------|----------------|------------------------|
| ۱     | ۵/۱۰             | ۵۰              | ۶۹۹۴۳۵           | ۵۱۵            | ۶۸۱۱۳                  |
| ۵     | ۹/۹۲             | ۶۹              | ۱۷۱۹۰۰           | ۵۲۰            | ۲۲۸۰۹                  |

جدول ۴- تأثیر اندازه ذره بر عملکرد منور در نسبت ثابت سوخت به اکسیدان (۱/۷۶).

| نمونه | زمان سوزش (Sec) | شدت روشنایی (cd) | وزن نمونه (gr) | بازده روشنایی (cd.s/g) |
|-------|-----------------|------------------|----------------|------------------------|
| ۱     | ۵۰              | ۶۹۹۴۳۵           | ۵۱۵            | ۶۸۱۱۳                  |
| ۸     | ۴۹              | ۷۱۳۹۳۴           | ۵۲۱            | ۶۷۱۰۹                  |

جدول ۵- تأثیر نسبت وزنی سوخت به اکسیدان بر عملکرد منور.

| نمونه | نسبت وزنی سوخت به اکسیدکننده | سرعت سوزش (mm/s) | شدت روشنایی (Cd) | بازده روشنایی (cd.s/g) |
|-------|------------------------------|------------------|------------------|------------------------|
| ۱     | ۱/۷۶                         | ۲/۵۰             | ۶۹۹۴۳۵           | ۶۸۱۱۳                  |
| ۶     | ۱/۶۰                         | ۴/۰۰             | ۴۸۸۴۷۹           | ۲۹۷۸۶                  |
| ۷     | ۱/۵۰                         | ۲/۶۰             | ۸۶۳۴۴۰           | ۸۵۹۳۰                  |

همان طور که نتایج جدول (۶) نشان می‌دهد که ارتباطی مستقیمی مابین گرمای واکنش و شدت شمع وجود دارد. به عبارت دیگر می‌توان گفت که در ترکیبی که اجزاء تشکیل دهنده آن‌ها یکسان است، با افزایش آنتالپی واکنش، افزایش شدت روشنایی را خواهیم داشت.

### ۳-۶- تأثیر بایندر بر دمای آغازش منور

به منظور محاسبه پارامترهای سینتیکی و ترمودینامیکی تجزیه حرارتی (DSC/TG) با نرخ حرارت‌دهی ثابت  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  انتخاب گردید. برای جلوگیری از واکنش سوخت فلزی با اکسیژن هوا و تأثیر این واکنش بر عملکرد منور از اتمسفر نیتروژن با سرعت عبور  $50\text{ ml}/\text{min}$  استفاده شد. شکل (۲) نمودارهای تجزیه حرارتی نمونه‌های ۱، ۲، ۷ و ۸ را نشان می‌دهد. با استفاده از نتایج حاصل از آنالیز حرارتی نمونه‌ها نمودار کسر تبدیل واکنش  $\alpha$  بر حسب دما برای نمونه‌های ۱ و ۲ و ۷ ترسیم شده و با استفاده از روش کوتس-درفرن پارامترهای سینتیکی واکنش نمونه‌ها محاسبه شده است این روش یک روش غیر همدمای وابسته به مدل است که از معادله (۱) پیروی می‌کند.

### ۳-۵- تأثیر گرمای واکنش بر کارایی منور

مطابق با مطالعات انجام شده افزایش میزان گرمای واکنش الزاماً باعث افزایش سرعت سوزش خواهد شد [۱۴]. به منظور جلوگیری از تأثیر اکسیژن بر عملکرد منور در این دستگاه از اتمسفر آرگون با فشار ۳۰۰ بار استفاده شد. داده‌های حاصل از آن در جدول (۶) گزارش داده شده است.

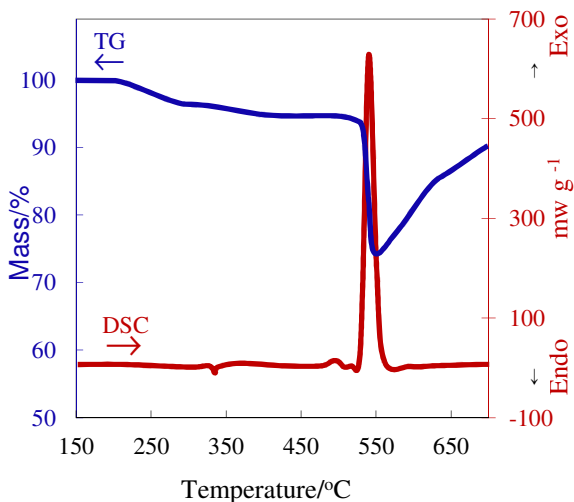
جدول ۶- گرمای واکنش نمونه‌های تولیدی.

| نمونه                  | ۱      | ۲       | ۷      | ۸      |
|------------------------|--------|---------|--------|--------|
| گرمای واکنش (j/g)      | ۶۴۶۴   | ۹۱۱۳    | ۷۴۳۹   | ۷۲۰۴   |
| شدت روشنایی (cd)       | ۶۹۹۴۳۵ | ۱۲۰۰۰۰۰ | ۸۶۳۴۴۰ | ۷۱۳۹۳۴ |
| بازده روشنایی (cd.s/g) | ۶۸۱۱۳  | ۶۶۰۰۰   | ۸۵۹۳۰  | ۶۷۱۰۹  |

می‌دهد. انرژی فعال‌سازی و تابع پیش‌نمایی نمونه‌ها پس از تعیین مناسب‌ترین مدل واکنش با استفاده از شیب و عرض از مبدأ نمودارهای رسم شده توسط روش کوتس-ردفرن محاسبه شده و در جدول (۷) گزارش شده است. با استفاده از پارامترهای سینتیکی می‌توان میزان پارامترهای ترمودینامیکی، مقادیر آنتالپی فعال‌سازی ( $\Delta H^\ddagger$ )، آنتروپی فعال‌سازی ( $\Delta S^\ddagger$ ) و انرژی آزاد فعال‌سازی ( $\Delta G^\ddagger$ ) را محاسبه نمود (جدول ۸).

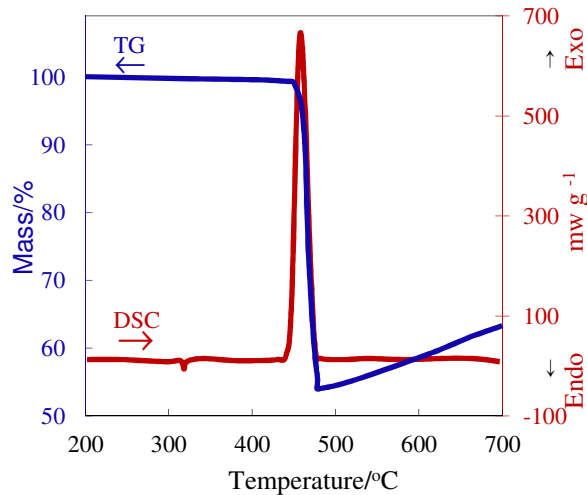
$$\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln \left( \frac{AR}{\beta E_a} \left( 1 - \left( \frac{2RT_{exp}}{E_a} \right) \right) \right) - \frac{E_a}{RT} \quad (1)$$

در این معادله  $T_{exp}$  دمای تجربی متوسط است. از رسم نمودار طرف چپ معادله (۱) بر حسب  $1/T$ ، انرژی فعال‌سازی و فاکتور فرکانس به ترتیب از شیب و عرض از مبدأ به دست می‌آیند. برای نمونه ۸ با توجه به ترموگرام نمی‌توان پارامترهای سینتیکی را استخراج نمود. شکل (۶) نمودار تغییرات  $\ln g(\alpha)/T^2$  بر حسب دما  $1/T$  مربوط به نمونه‌های ۱، ۲ و ۷ را در سرعت گرمادهی  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  نشان



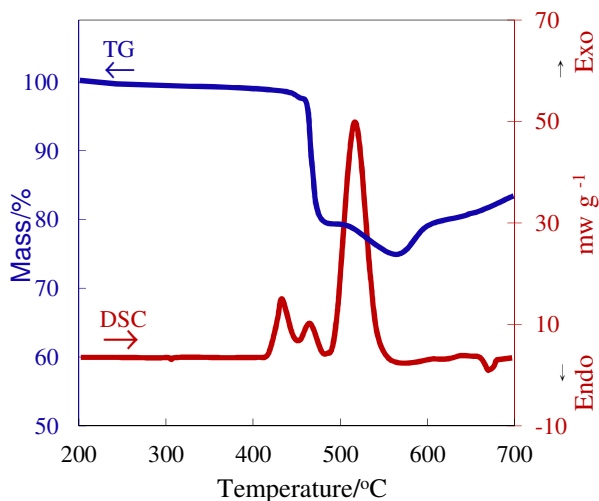
شکل ۳- تجزیه حرارتی (DSC/TG) نمونه ۲

(Mg 125  $\mu$ , NaNO<sub>3</sub> 20  $\mu$ , Epoxy- 60.5, 34.40, 5.10)



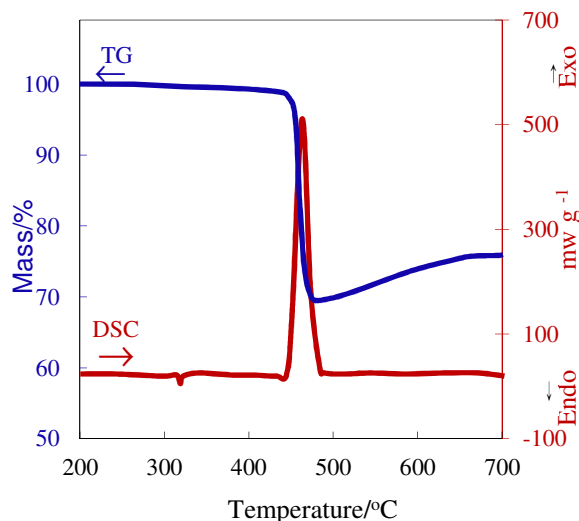
شکل ۲- تجزیه حرارتی (DSC/TG) نمونه ۱

(Mg 125  $\mu$ , NaNO<sub>3</sub> 20  $\mu$ , HTPB- 60.5, 34.40, 5.10)



شکل ۵- تجزیه حرارتی (DSC/TG) نمونه ۸

(Mg 85  $\mu$ , NaNO<sub>3</sub> 20  $\mu$ , HTPB- 60.5, 34.40, 5.10)

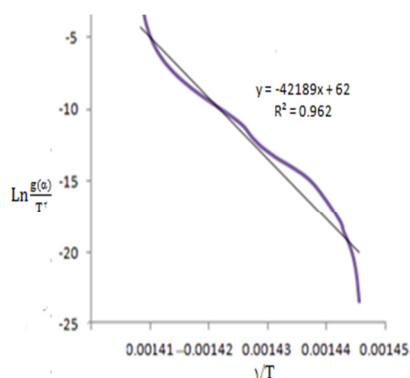


شکل ۴- تجزیه حرارتی (DSC/TG) نمونه ۷

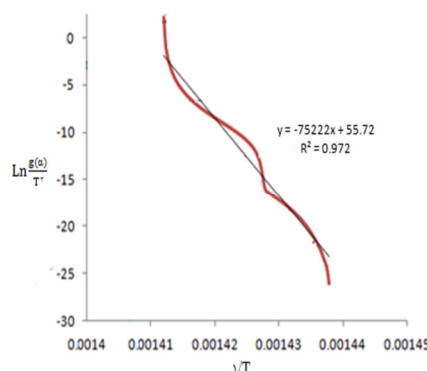
(Mg 125  $\mu$ , NaNO<sub>3</sub> 20  $\mu$ , HTPB- 56.94, 37.96, 5.10)

جدول ۷- پارامترهای سه گانه سینتیکی نمونه‌ها.

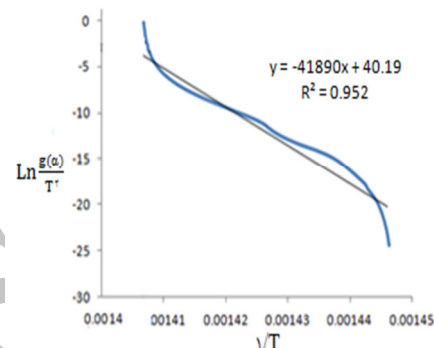
| مدل انتگرالی واکنش      | تابع پیش نمایی<br>(min <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> | انرژی فعال سازی<br>(kJ.mol <sup>-1</sup> ) | نمونه |
|-------------------------|--|----------------|--|-------|
| $(1 - \alpha)^{-1} - 1$ | $6/65 \times 10^{-22}$                 | ۰/۹۵۲          | ۲۰۴/۸                                      | ۱     |
| $(1 - \alpha)^{-1}$     | $۸/۲۶ \times 10^{-29}$                 | ۰/۹۷۲          | ۳۳۶/۵                                      | ۲     |
| $(1 - \alpha)^{-1} - 1$ | $۴/۷ \times 10^{-32}$                  | ۰/۹۶۲          | ۳۵۰/۷                                      | ۷     |



نمونه ۷



نمونه ۲



نمونه ۱

شکل ۶- نمودار  $\ln g(a)/T^2$  بر حسب  $1/T$  با مدل واکنش انتخاب شده با روش کوتس- ردفرن برای نمونه‌های ۱، ۲ و ۷.

هستند (۴۱۸ درجه سلسیوس). این دمای شروع به گرمازا بودن تجزیه حرارتی HTPB بر می‌گردد. HTPB در دمای ۴۱۸ درجه سلسیوس حرارت آزاد می‌کند که این انرژی، انرژی لازم را برای شروع واکنش در این دما را فراهم می‌کند [۱۶]. ولی در نمونه ۲، که از رزین اپوکسی استفاده کرده است، دمای شروع در حدود ۵۳۶ درجه سلسیوس است. کاهش وزنی در دمای ۳۵۰ درجه سلسیوس به گرماگیر بودن تجزیه حرارتی رزین اپوکسی بر می‌گردد [۱۷]. دمای شروع واکنش به تجزیه سدیم نیترات در این دما بر می‌گردد. مطابق با منابع موجود هنگامی که سدیم نیترات با منیزیم یک ترکیب کامپوزیت را تشکیل می‌دهد، دمای تجزیه آن به حدود ۵۴۰ درجه سلسیوس می‌رسد. اکسیژن آزاد شده با منیزیم وارد واکنش می‌شود و پیک گرمازا را شکل می‌دهد [۱۸].

جدول ۸- پارامترهای ترمودینامیکی فعال سازی نمونه‌های ۱ و ۲ و ۷.

| پارامتر  | نمونه ۱ | نمونه ۲ | نمونه ۷ |
|--|---------|---------|---------|
| آنتالپی فعال سازی ( $\Delta H^\ddagger$ )<br>(KJ.mol <sup>-1</sup> )                 | ۱۹۹/۰۴  | ۳۲۹/۷۷  | ۳۴۴/۹۰  |
| آنتروپی فعال سازی ( $\Delta S^\ddagger$ )<br>(J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ) | ۱۵۰/۹۰  | ۲۵۸/۴۰  | ۳۳۹/۴۶  |
| انرژی آزاد فعال سازی ( $\Delta G^\ddagger$ )<br>(KJ.mol <sup>-1</sup> )              | ۹۳/۷۱   | ۹۶/۵۹   | ۹۷/۶۱   |

نتایج حاصل از میزان سرعت سوزش و گرمای واکنش، حساسیت و شدت روشنایی و پارامترهای سینتیکی نمونه‌ها در جدول (۹) گزارش داده شده است. با توجه به نتایج حاصله از DSC/TG می‌توان گفت نمونه‌هایی که از رزین HTPB استفاده کردند (کد ۱ و ۷)، دارای دمای شروع واکنش پایینی

جدول ۹- معادلات نرخ سوزش و حساسیت و پارامترهای سینتیکی نمونه‌های تولیدی.

| نمونه | انرژی فعال سازی<br>(kJ.mol <sup>-1</sup> ) | حساسیت<br>به ضربه<br>(cm) | دمای شروع<br>واکنش<br>T <sub>c</sub> (°C) | گرمای<br>واکنش<br>(J/g) | زمان<br>عملکرد<br>(sec) | سرعت<br>سوزش<br>(mm/s) | آنتالپی<br>فعال سازی<br>(kJ.mol <sup>-1</sup> ) | آنتروپی<br>فعال سازی<br>(kJ.mol <sup>-1</sup> ) | شدت<br>روشنایی<br>(Cd) |
|-------|--|---------------------------|---|-------------------------|-------------------------|------------------------|---|---|------------------------|
| ۱     | ۲۰۴/۸                                      | ۸۰                        | ۴۱۸                                       | ۶۴۶۴                    | ۵۰                      | ۲/۵                    | ۱۹۹/۰۴  | ۹۳/۷۱   | ۶۹۹۴۳۵                 |
| ۲     | ۳۳۶/۵                                      | ۱۰۰                       | ۵۳۶                                       | ۹۱۱۳                    | ۲۷/۵                    | ۴/۰                    | ۳۲۹/۷۷  | ۹۶/۵۹   | ۱۲۰۰۰۰۰                |
| ۷     | ۳۵۰/۷                                      | ۷۰                        | ۴۱۸                                       | ۷۴۳۹                    | ۴۸                      | ۲/۶                    | ۳۴۴/۹۰  | ۹۷/۶۱   | ۸۶۳۳۴۰                 |

## ۴- نتیجه گیری

حضور بایندر در ترکیب باعث ایجاد خواص مکانیکی (انجام تست بالستیکی) و بهبود سرعت سوزش و بازده روشنایی می‌گردد. مقدار آن به شدت روشنایی و زمان عملکرد منور وابسته است. افزایش کم در اندازه ذرات سوخت تأثیر زیادی بر میزان سرعت سوزش و شدت روشنایی و حساسیت ترکیبات ندارد. تغییر نوع بایندر از رزین اپوکسی به HTPB باعث کاهش دمای آغازگری شده است و نوع آغازگر را راحت تر می‌توان انتخاب نمود. همچنین دمای آغازگری تأثیری بر شدت روشنایی ندارد (۴۱۸ درجه سلسیوس برای بایندر HTPB با شدت ۸۶۳۳۴۰ شمع و ۵۳۶ درجه سلسیوس برای بایندر اپوکسی با شدت ۱۲۰۰۰۰۰ شمع). استفاده از بایندر نیتروسولولز باعث افزایش سرعت سوزش و تبدیل سوزش به انفجار می‌شود، لذا این بایندر برای ترکیبات منور مناسب نمی‌باشد. کاهش میزان نسبت وزنی سوخت به اکسیدکننده باعث افزایش میزان شدت روشنایی و بازده روشنایی در ترکیب می‌شود. ارتباط مستقیمی ما بین انرژی فعال سازی و شدت روشنایی وجود ندارد. در نهایت می‌توان گفت که افزایش گرمای واکنش منجر به افزایش شدت شمع خواهد شد و با اندازه گیری تنها گرمای واکنش می‌توان در مورد افزایش یا کاهش شدت نور اظهار نظر نمود. اندازه گیری شدت روشنایی نیاز به ساخت نمونه های با مقیاس بالا و امکانات خاص دارد. با این روش می‌توان نمونه ای که از نظر گرمای واکنش بهترین است را مورد ارزیابی شدت روشنایی قرار داد.

## مراجع

- [5] Palaiah, R. S.; Joshi, P. H.; Deo, S. S.; Jawale, D. K.; Valiv, M. H.; Thakur, B. R.; Agrawal, J. P. "A Comparative Study of Illuminating Compositions Based on HTPB and BR-80 Binders"; In Pro. International Pyrotechnic Seminar 2002, pp 435-444.
- [6] Hogan, V. D.; Gordon, S. "Pre-ignition and Ignition Reactions of the Propagatively Reacting System Magnesium-Sodium Nitrate-Laminac"; Combust. Flame 2007, 151, 336-345.
- [7] Harihar, S.; Bhaskara Rao, R. "Effect of Particle Size on Combustion of Magnesium-Sodium Nitrate Propellants"; Combust. Sci. Technol. 1992, 81, 233-242.
- [8] Army Materiel Command. Engineering Design Handbook, Military Pyrotechnics Series, Part One, Theory and Application, AMCP No. 706-185, Army Materiel Command, Washington, D.C., April 1967.
- [9] Harihar, S.; Somayajulu, M. R.; Bhaskara, R. R. "A Study on Combustion Behavior of Magnesium-Sodium Nitrate Binary Mixtures"; Combust. flame 1989, 76, 57-63.
- [10] Agrawal, J. P. "High Energy Materials"; Wiley VCH, 2010, pp 333-370.
- [11] Cohen, H. N.; Kottler, G. F. "The Optimum Height of a Burning Flare"; Tech Report 2091, Picatinny Arsenal, Dover, N.J., Oct 1954.
- [12] Craven, T. D. "Operational Test and Evaluation of the LUU-2/B Airborne Flare"; TAC TR 69-55A, USAF Special Operations Force, TAC, USAF, Eglin AFB, FL., July 1970.
- [13] Davidson, C. I. "The Effects of Flare Tunnel Geometry and Reflectivity on Light Measurements"; Pyrotechnics Laboratory Information Report, Picatinny Arsenal, April 1970.
- [14] Miao, Y.; Liping, C.; Jinyang, Y.; Jinhua, P. "Thermo Analytical Investigation on Pyrotechnic Mixtures Containing Mg-Al Alloy Powder and Barium Nitrate"; Energ. Mater. 2012, 9, 217-221.
- [15] Feagans, J. W. "An Evaluation of Flame Intensity by Comparison of Flares"; RDTR No. 98-23. Naval Ammo Depot, Crane, Ind., May 1967.
- [16] Caro, A. "Hydroxy- Terminated Polyether Binder for Composite Rocket Propellants"; Ph.D Thesis, Cranfield University, 2006.
- [17] De Klerk, W. P. C.; Colpa, W.; Ekeren, P. J. "Aging Studies of Magnesium- Sodium Nitrate Pyrotechnic Compositions"; J. Therm. Anal. Cal. 2006, 85, 203-207.
- [18] Freeman, E. "The Kinetics of the Thermal Decomposition of Sodium Nitrate and Reaction between Sodium Nitrite and Oxygen"; J. Phys. Chem. 1956, 1487-1493.
- [1] Jackson, B.; Taylor, F. R.; Motto, R.; Kaye, S. M. "Substitution of Aluminum for Magnesium as Fuel in Flares"; Picatinny Arsenal, Technical report 4704, New Jersey January 1975.
- [2] Elleren, H. "Military and Civilian Pyrotechnics"; 3rd edition, Chemical Publishing Company, New York, 1968.
- [3] Douda, B. E. "25 Million Candle Power Cast Flare Diameter and Binder Study"; U.S. Naval Ammunition Depot Crane, Indiana 1968.
- [4] Palaiah, R.; Joshi, S. P. H.; Deo, S. S.; Jawale, D. K.; Valiv, M. H.; Somayajulu, M. R. "Luminous Efficient Compositions Based on Epoxy Resin"; Def. Sci. J. 2004, 56, 339-343.