مجله علمی- پژوهشی مواد پرانرژی
سال دهم، شماره ۳، شماره پیاپی ۲۷، پاییز ۹۴: ص ۴۷-۴۱

پیش‌بینی طول عمر شیمیایی یک نمونه پیشرانه بر اساس مدل‌های سینتیکی متفاوت

محمدرضا نایب حسینی *، محمد فردوسی، احد جهانیان، اصغر نجفی، ابوالفضل تقیان نسب
کارشناسان ارشد، سازمان صنایع دفاع
(تاریخ وصول:۹۴/۲/۲۹، تاریخ پذیرش:۹۴/۵/۱۸)

چکیده

پیشرانه‌ها در طول مدت انبارداری دست خوش تغییراتی شده و به تدریج تجزیه و تخریب می‌شوند. لذا هر پیشرانه‌ای دارای طول عمر مفیدی است که پس از سپری شدن آن، دیگر قابل استفاده نمی‌باشد. ردیابی کاهش میزان پایدار کننده موجود یکی از عناصر مهم در تعیین مدت زمان انبارداری ایمن پیشرانه‌ها می‌باشد. در این مقاله با انجام کهولت تسریع یافته بر روی یک نمونه پیشرانه دوپایه و سپس استخراج شیمیایی نمونه‌ها، ردیابی کاهش پایدارکننده انجام گردید. مدل‌های سینتیکی استفاده شده از نوع مرتبه صفر، مرتبه یک، مرتبه دو، روش پروتکل ناتو و روش برتوله می‌باشد. سپس پارامترهای سینتیکی واکنش کهولت و طول عمر انبارداری آن، با استفاده از چندین مدل و روش مختلف سینتیکی، بر مبنای کاهش ۵۰٪ از پایدارکننده تخمین زده می‌شود. در نهایت طول عمر پیش بینی شده برای مدل سینتیکی مرتبه صفر، مرتبه اول، مرتبه دوم، پروتکل ناتو و روش برتوله به ترتیب در حدود ۵۸، ۴۵، ۳۵، ۳۱ و ۱۴ سال تخمین زده شد.

واژه‌های کلیدی: سینتیک، پیشرانه، کهولت تسریع یافته، طول عمر.

Archive of SID

Prediction of Chemical Life Time for a Propellant by Differents Kinetic Models

M. R. Nayeb Hosseini*, M. Ferdowsi, A. Jahanian, A. Najafi, A. Taqian-Nasab
Defence Industries Organization
(Received:05/19/2015, Accepted:08/09/2015)

Abstract

Propellants are decomposed slowly during storage. So each propellant has useful life time,more than that time, propellant is not safe and cannot be used. Tracing of propellant stabilizer consumption is one of the important methods for determination of storage life time of a propellant. In this article, by acceleration of aging on a double-base propellant and then chemical extraction of stabilizer, propellant stabilizer consumption is determined using differents kinetic models (zero, first and second order, NATO method and Bertholet). Thus, storage life time of propellant for 50% consumption of stabilizer are estimated to be 58, 45, 35, 31 and 14 years following Zero order, First order, Second order ,NATO method and Bertholet method respectively.

Keywords: Kinetic, Propellant, Accelerated Aging, Life Time.

* Corresponding Author E-mail: Rezamohamad54@yahoo.com

www.SID.ir

۱- مقدمه

پیشرانه‌ها در طول مدت انبارداری دست خوش تغییراتی شده و به تدریج تجزیه و تخریب می‌شوند. لذا هر پیشرانه‌ای دارای طول عمر مفیدی است که پس از سپری شدن آن، دیگر قابل استفاده نمی باشد. هر چند تجزیه پیشرانه‌های تک پایه، دو پایه و سه پایه که جزء اصلی آن‌ها نیتروسلولز (NC) است، عموماً بسیار کند و تدریجی روی می‌دهد اما تعیین مدت زمانی که یک پیشرانه می‌تواند به صورت ایمن و بدون نگرانی از اشتعال خود بخودی نگهداری شود یکی از مسایل مهم انبارداری این مواد محسوب می‌شود. کهولت شیمیائی یک فرآیند برگشت ناپذیر است. در واقع اصلی‌ترین عامل کهولت در پیشرانه های بر پایه نیتروسلولز تجزیه استرنیترات است. تخریب گرمایی استرهای نیترات شامل شکستن پیوند $O\text{-}NO_2$ و تولید گاز NO_2 می‌باشد. اگر این اکسیدهای نیتروژن خارج نشوند به صورت اتوکاتالیستی سبب تسریع تخریب استرنیترات می‌شوند. در نتیجه ممکن است اشتعال خود به خودی و در نهایت انفجار رخ دهد. NC مانند دیگر نیترات‌های استر به علت انرژی پیوند ضعیف $CO\text{-}NO_2$ (۱۵۵-۱۶۳ kJ/mol) به تنش‌های حرارتی حساس است. پیوند $CO\text{-}NO_2$ در نیترات‌های استر به راحتی به وسیله حرارت حتی در دماهای ملایم ($<40^0C$) نیز می‌شکند. برای مقایسه، انرژی پیوند C-C در حدود ۳۴۴ kJ/mol و انرژی پیوند C-H در حدود ۴۱۴ kJ/mol است[۵-۱]. با افزایش دما سرعت خودکاتالیستی نیز افزایش می‌یابد. برای کاهش سرعت کهولت از موادی به نام پایدارکننده استفاده می‌شود. کهولت سبب تغییرات در خواص شیمیایی، مکانیکی و بالستیکی پیشرانه‌ها می‌شود. چنانچه گرمای حاصل از فرآیند کهولت و واکنش‌های خودکاتالیستی به بیرون پراکنده نشود و یا به نحوی مهار نشود سبب افزایش شدت واکنش کهولت و در نهایت باعث آتش‌سوزی یا انفجار گرمایی می‌شود که سبب خسارت‌های فراوان می‌گردد[۵].

ردیابی کاهش میزان پایدار کننده موجود در پیشرانه، یکی از روش‌های مهم در تعیین مدت زمان انبارداری ایمن پیشرانه ها می‌باشد[۷-۶]. برای تعیین مدت زمان طول عمر ایمن یک پیشرانه بر مبنای ردیابی کاهش پایدار کننده، باید از کهولت تسریع یافته[1] استفاده شود[۷-۶]. کهولت تسریع یافته شامل استفاده از دماهای بالاتر و زمان‌های کوتاه تر برای کهولت است. سپس برای هر نمونه میزان پایدارکننده باقی مانده تعیین می‌گردد. برای تعیین میزان پایدار کننده باقی مانده، روش‌های دستگاهی مختلفی به کار گرفته می‌شود. متداول‌ترین تکنیک تجزیه‌ای مورد استفاده کروماتوگرافی مایع با کارآیی بالا (HPLC)[2] است[۹-۸].

با اندازه‌گیری مقدار پایدارکننده و محصولات ناشی از تجزیه آن، و ردیابی کاهش میزان پایدارکننده در دماهای مختلف (که در نتیجه واکنش پایدارکننده با محصولات تجزیه اتفاق می‌افتد) می‌توان زمان عمر پیشرانه در دمای معمولی انبارداری را تخمین زد. بدین ترتیب که با قرار دادن مقادیر اندازه‌گیری شده، در مدل‌های سینتیکی، تغییرات غلظت پایدارکننده بر حسب زمان در دمای مشخص را ارزیابی نمود.

مدل‌های مختلف سینتیکی برای ارزیابی طول عمر بر مبنای کاهش پایدارکننده مورد استفاده قرار گرفته است. از مدل‌های رایج می‌توان به مدل‌های سینتیک مرتبه صفر، مرتبه اول، مرتبه دوم، مرتبه شناور با رگرسیون متوالی[3] یا همان مدل پروتکل ناتو (AOP-48, Ed. 2)[۱۰] و برتوله[4][۱۱] اشاره کرد. که این مدل‌ها در متن به تفضیل اشاره می‌گردد. برای ارزیابی و پیش‌بینی طول عمر، نمونه‌ها در سه دما و در هر دما برای چندین زمان کهولت تسریع یافته قرار می‌گیرد. سپس در هر زمان- دما نمونه‌ها تحت استخراج شیمیایی قرار می‌گیرد و مقدار پایدار کننده تعیین می‌شود.

مدل سینتیکی مرتبه صفر: در این مدل سرعت مصرف پایدار کننده وابسته به غلظت پایدار کننده نیست. معادله دیفرانسیلی این مدل در رابطه (۱) بیان شده است:

$$-\frac{dc}{dt}=k \qquad (۱)$$

پارامتر k ، ثابت سرعت می‌باشد. با انتگرال‌گیری از طرفین رابطه (۱)، غلظت پایدار کننده در زمان t (C_t) بر طبق رابطه (۲) زیر تعیین می‌گردد:

$$C_t = C_0 - kt \qquad (۲)$$

که C_0، میزان اولیه پایدارکننده است.

مدل سینتیکی مرتبه اول: در این مدل سرعت مصرف پایدار کننده وابستگی مرتبه اول به غلظت پایدار کننده دارد. معادله دیفرانسیلی این مدل در رابطه (۳) بیان شده است:

$$-\frac{dc}{dt}=kC \qquad (۳)$$

با انتگرال‌گیری از طرفین رابطه (۳)، غلظت پایدار کننده در زمان t (C_t) بر طبق رابطه (۴) تعیین می‌گردد:

$$LnC_t = LnC_0 - kt \qquad (۴)$$

مدل سینتیکی مرتبه دوم: در این مدل سرعت مصرف پایدار کننده وابستگی مرتبه دوم به غلظت پایدار کننده دارد. معادله دیفرانسیلی این مدل در رابطه (۵) بیان شده است:

$$-\frac{dc}{dt}=kC^2 \qquad (۵)$$

با انتگرال‌گیری از طرفین رابطه (۵)، غلظت پایدار کننده در زمان t (C_t) بر طبق رابطه (۶) تعیین می‌گردد:

$$\frac{1}{C_0}=\frac{1}{C_t}-kt \qquad (۶)$$

ثابت سرعت واکنش به صورت زیر بیان می‌شود:

$$k = A.\exp(\frac{-E}{RT}) \qquad (۷)$$

1- Accelerating Aging
2- High Performance Liquid Chromatography
3- Sequential Regression
4- Bertholet

Archive of SID

www.SID.ir

که در این رابطه E و A به ترتیب انرژی فعال‌سازی و فاکتور پیش-نمایی هستند. بر طبق رابطه (۷) با رسم منحنی lnk حاصل از هر دما، در برابر 1/T از شیب منحنی انرژی فعال‌سازی (E) و از عرض از مبدأ آن ln A حاصل می‌گردد.

مدل پروتکل ناتو(AOP-48, Ed. 2)[۱۱]: در این مدل مرتبه واکنش (n) فرض می‌گردد و سرعت واکنش در فرم دیفرانسیلی به صورت رابطه (۸) بیان می‌شود

$$-\frac{dc}{dt} = kC^n \qquad (۸)$$

با انتگرال‌گیری از رابطه (۸)، غلظت پایدارکننده به صورت رابطه (۸) بیان می‌شود:

$$C^{(1-n)} = C_0^{1-n} - (1-n)kt \qquad (۹)$$

که C و C_0 بدین صورت بیان می‌شود:

$$C = \frac{s}{s_0} \quad و \quad C_0 = \frac{S_0}{S_0} = 1 \qquad (۱۰)$$

که منظور از S_0 درصد اولیه پایدار کننده در پیشرانه فاقد کهولت و S درصد پایدار کننده در پیشرانه بعد از کهولت یافتن در دما-زمان مشخص است. با قرار دادن رابطه (۱۰) در رابطه (۹)، رابطه (۱۱) حاصل می‌گردد.

$$S = S_0[1-(1-n)kt]^{\frac{1}{1-n}} \qquad (۱۱)$$

با توجه به رابطه (۷) که برای بیان ثابت سرعت به‌کار می‌رود و وارد کردن آن در رابطه (۱۱)، رابطه (۱۲) حاصل می‌گردد.

$$S = S_0[1-(1-n)A.\exp(\frac{-E}{RT})t]^{\frac{1}{1-n}} \qquad (۱۲)$$

با استخراج t از رابطه (۱۲)، رابطه (۱۳) حاصل می‌گردد.

$$t = \frac{1}{A}.\exp(\frac{E}{RT})[\frac{1-(\frac{S}{S_0})^{1-n}}{1-n}] \qquad (۱۳)$$

در این رابطه منظور از A، فاکتور پیش نمایی، E انرژی فعالسازی (kJ/mol)، R ثابت جهانی گازها (J/mol.K)، T دما (K)، n مرتبه واکنش، S درصد پایدار کننده در پیشرانه بعد از کهولت یافتن در دما- زمان مشخص و S0 درصد پایدارکننده در پیشرانه فاقد کهولت است.

با استفاده از رابطه (۱۳)، رابطه (۱۴) حاصل می‌گردد:

$$\ln(t) = \ln(\frac{1}{A}) + \frac{E}{RT} + \ln(\frac{1-(\frac{S}{S_0})^{1-n}}{1-n}) \qquad (۱۴)$$

با استفاده از رابطه (۱۵)، رابطه (۱۴) ساده می‌شود.

$$y = a + bx + z \;،\; y = \ln t \;،\; x = \frac{1}{T} \qquad (۱۵)$$

$$z = \ln(\frac{1-(\frac{S}{S_0})^{1-n}}{1-n}) \;،\; a = \ln(\frac{1}{A}) \;،\; b = \frac{E}{R}$$

همچنین a و b نیز بدین صورت می‌باشد:

$$a = \frac{\sum y - b\sum x - \sum z}{N} \qquad (۱۶)$$

$$b = \frac{N(\sum xy - \sum xz) - \sum x(\sum y - \sum z)}{N\sum x^2 - (\sum x)^2} \qquad (۱۷)$$

انحراف استاندارد (SD) بر طبق رابطه شماره (۱۸) بیان می‌شود:

$$SD = 100 * \sqrt{\frac{\sum (a + bx + z - y)^2}{N-3}} \qquad (۱۸)$$

n در گستره ۰/۹۹۹۹۹- تا ۲/۰۰۰۰۱+ با گام‌های ۰/۰۰۱ انتخاب می‌گردد. و Z، a، b و SD محاسبه می‌گردد، در آن مقدار n که کمترین انحراف استاندارد وجود داشته باشد، به عنوان مرتبه بهینه برای واکنش انتخاب می‌گردد و پارامترهای سینتیکی انرژی فعال‌سازی (E) و فاکتور پیش‌نمایی (A) تعیین می‌گردد. همچنین زمان انبارداری (t) در دمای T تعیین می‌گردد.

مدل سینتیکی برتوله: در این روش مقدار میانگین افزایش سرعت واکنش به ازای افزایش ۱۰ درجه‌ای دما که ضریب دمایی (β) تعریف می‌گردد، تعیین می‌گردد، سپس با استفاده از رابطه (۱۹) طول عمر برای دمای دلخواه (T_1) تعیین می‌گردد. در این رابطه منظور از α_x زمان رسیدن واکنش بر حسب روز به حد مشخص شده است.

$$D_x = \frac{a_x[\beta^{\frac{T_2-T_1}{10}}]}{365} \qquad (۱۹)$$

در روش برتوله، معیاری از مرتبه واکنش (n) و پارامترهای سینتیکی A و E حاصل نمی‌گردد. همچنین این روش عدد کمتری را برای طول عمر پیش‌بینی می‌کند و این به دلیل الزامات ایمنی بیشتر است که در این روش به‌کار گرفته شده است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و دستگاه‌ها

مواد مورد استفاده از نوع آزمایشگاهی با خلوص بالای ۹۷٪ و حلال-های استفاده شده در کروماتوگرافی از نوع گرید HPLC بودند. دستگاه HPLC از نوع KNAUER بود و شرایط کاری آن در جدول (۱) نشان داده شده است.

۲-۱- روش کهولت تسریع یافته

یک نمونه پیشرانه دوپایه با فرمولاسیون مطابق با جدول (۲) که دارای پایدار کننده آکاردیت II است، در یک برنامه دمایی- زمانی مطابق جدول (۳) تحت کهولت تسریع یافته قرار گرفت.

جدول ۱- شرایط کاری دستگاه HPLC.

ستون جداسازی	Waters Symmetry C18, 5 µm, 250 x 4.2 mm	
دتکتور	با طول موج UV، ۲۲۰nm	
فاز متحرک	استونیتریل	٪۳۰/۵
	آب	٪۵۶/۵
	متانول	٪۸
	تترا هیدرا فوران	٪۵
دبی حجمی	۱/۰ cm^3/min	

Archive of SID

www.SID.ir

جدول۲- ترکیب شیمیایی پیشرانه دوپایه مورد بررسی.

نام اجزاء	٪ وزنی
نیترو سلولز (NC) (۱۲/۶٪ نیتروژن)	۵۳/۵
نیتروگلیسیرین (NG)	۳۵/۵
تری استین (TA)	۳/۲
دی نیترو تولوئن (DNT)	۴/۶
استئارات سرب (PbSta)	۱/۲
آکاردیت II (AKA II)	۲

جدول ۳- برنامه دمایی- زمانی کهولت تسریع یافته.

دما (^{0}C)	زمان (روز)
۸۵	۱
۸۵	۳
۸۵	۵
۸۵	۷
۷۵	۵
۷۵	۹
۷۵	۱۵
۷۵	۲۴
۶۵	۱۰
۶۵	۲۴
۶۵	۴۵
۶۵	۷۵

برای استخراج نمونه‌ها، اعم از کهولت یافته و تازه بر طبق روش پروتکل ناتو بدین صورت عمل گردید که[۱۱]، ابتدا نمونه برای مدت ۴ ساعت دریک بالن ۵۰۰ میلی لیتری، با ۲۵۰ میلی‌لیتر استونیتریل هم خورد، سپس حدود ۵۰ میلی‌لیتر از محلول آبی کلسیم کلرید (۲٪) به آن اضافه گردید تا نیتروسلولز پیشرانه رسوب دهد. سپس محلول با استونیتریل به حجم رسانده شد. بعد از گذشت دو ساعت از محلول شفاف بالایی مقداری برداشته شد و تحت سانتریفیوژ با دور ۳۰۰۰ برای مدت ۵ دقیقه قرار گرفت. سپس مقداری از محلول سانتریفیوژ شده برداشته و توسط HPLC آنالیز شد و غلظت پایدارکننده تعیین گردید.

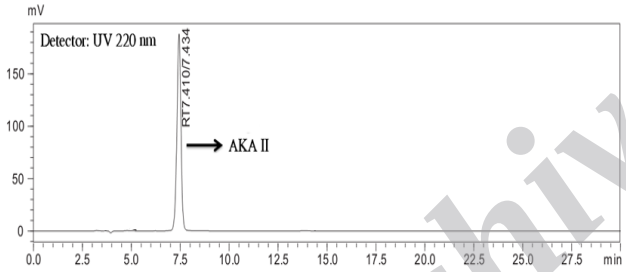
۳- نتایج و بحث

در جدول (۴) درصد پایدارکننده اندازه‌گیری شده در پیشرانه‌های تحت کهولت تسریع یافته نشان داده شده است. با توجه به اینکه در فرمولاسیون مقدار پایدارکننده آکاردیت در حدود ۲٪ استفاده شد، اما در هنگام استخراج نمونه تازه تولید و بدون کهولت، میزان اندازه-گیری شده برای مقدار اولیه پایدارکننده در حدود ۱/۹۸٪ تعیین شد.

جدول ۴- درصد پایدارکننده اندازه‌گیری شده در پیشرانه های تحت کهولت تسریع یافته.

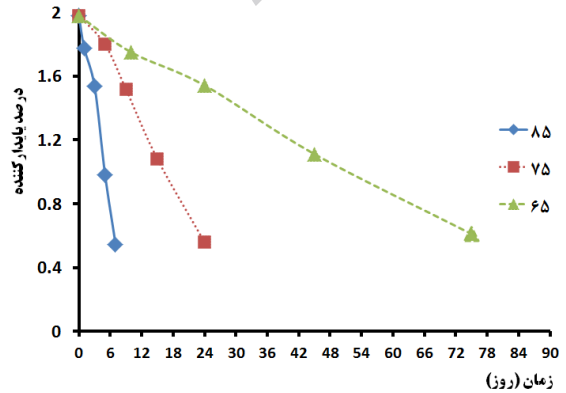
دما (^{0}C)	زمان (روز)	٪ پایدارکننده
نمونه تازه تولید		۱/۹۸۰
۸۵	۱	۱/۷۷۸
۸۵	۳	۱/۵۳۵
۸۵	۵	۰/۹۸۲
۸۵	۷	۰/۵۴۶
۷۵	۵	۱/۷۹۸
۷۵	۹	۱/۵۱۸
۷۵	۱۵	۱/۰۸۰
۷۵	۲۴	۰/۵۵۹
۶۵	۱۰	۱/۷۵۰
۶۵	۲۴	۱/۵۴۳
۶۵	۴۵	۱/۱۱۱
۶۵	۷۵	۰/۶۱۰

در شکل (۱) نمونه‌ای از یک کروماتوگرام HPLC محلول استاندارد ۵۰ ppm محلول آکاردیت II نشان داده شده است. پیک ماده خروجی در زمان بازداری بین ۷ تا ۸ دقیقه مربوط به پایدارکننده آکاردیت II است.



شکل ۱- نمونه‌ای از یک کروماتوگرام HPLC محلول استاندارد ۵۰ ppm محلول آکاردیت II.

در شکل (۲) نمودار میزان کاهش پایدارکننده برای نمونه پیشرانه تحت کهولت در دماهای ۶۵^{0}C، ۷۵^{0}C و ۸۵^{0}C، نشان داده شده است.



شکل۲- نمودار میزان کاهش پایدارکننده با زمان برای نمونه پیشرانه تحت کهولت در دماهای ۶۰^{0}C، ۷۰^{0}C و ۸۰^{0}C.

Archive of SID

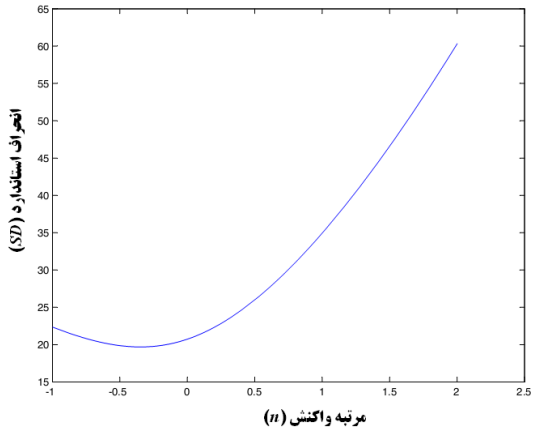
www.SID.ir

۳-۱- نتایج محاسبات با روش پروتکل ناتو

در آنالیز رگرسیون‌های متوالی، برای پیدا کردن مرتبه بهینه واکنش که همراه با کمترین مقدار انحراف استاندارد می‌باشد، نیاز به انجام ۳۰۰۱ محاسبه می‌باشد. کلیه مراحل انجام محاسبات در نرم‌افزار [۱۶MATLAB] کدنویسی گردید. در این نرم افزار با وارد کردن تمامی داده‌های دمایی- زمانی و مقدار پایدار کننده موجود در آن دما-زمان، کلیه محاسبات انجام می‌گردد و میزان مرتبه بهینه واکنش مشخص می‌گردد، سپس در این مقدار از مرتبه بهینه واکنش پارامترهای سینتیکی A و E، طول عمر شیمیایی بر مبنای کاهش ۵۰٪ از پایدار کننده در دمای 25^0C به همراه انحراف استاندارد مربوطه مشخص می‌گردد. در شکل (۳)، نمودار انحراف استاندارد در برابر مرتبه واکنش برای روش پروتکل ناتو نشان داده شده است.

همان طور که از شکل (۳) مشاهده می‌گردد، کمترین مقدار انحراف استاندارد در n= -۰/۳۵ می‌باشد. لذا مقدار فوق به عنوان مرتبه بهینه واکنش در نظر گرفته می‌شود. میزان انحراف استاندارد متناظر با مرتبه بهینه واکنش در حدود ۱۹/۷٪ می‌باشد.

در جدول (۵) نتایج محاسبات سینتیکی برای چندین n مختلف نشان داده شده است. منظور از T_{10} دمایی است که می‌توان پیشرانه را برای مدت ۱۰ سال در آن دما انبارداری کرد تا میزان پایدارکننده به نصف برسد.



شکل ۳- نمودار انحراف استاندارد در برابر مرتبه واکنش برای روش پروتکل ناتو.

مدل سینتیکی پروتکل ناتو که بر مبنای رگرسیون‌های متوالی است ، همواره دارای دقت بالاتر است، به‌طوریکه مرتبه واکنش برای حالتی که دارای کمترین میزان انحراف استاندارد است انتخاب می‌گردد. با توجه به مرتبه بهینه واکنش n= -۰/۳۵، میزان انحراف استاندارد در حدود ۱۹/۶۹٪ و میزان طول عمر پیش‌بینی شده برای دمای 25^0C، در حدود ۳۱/۷ سال می‌باشد. همان طور که از جدول (۵) مشاهده می‌شود با افزایش دما از 25^0C به حدود 33^0C، طول عمر شیمیایی پیش‌بینی شده از حدود ۳۲ سال به ده سال می‌رسد.

جدول ۵- نتایج محاسبات سینتیکی برای چندین n مختلف.

n	انحراف استاندارد (SD)	A (s^{-1})	E (kJ/mol)	$t_{1/2}$ در $25\ ^0C$(سال)	T_{10} (^0C)
-۱/۰۰	۲۲/۳	$۲/۱۰\times۱۰^{+۱۰}$	۱۱۲/۵	۲۹/۶	۳۲/۳
-۰/۷۰	۲۰/۶	$۲/۳۹\times۱۰^{+۱۰}$	۱۱۲/۷	۳۰/۵	۳۲/۵
-۰/۵۵	۲۰/۰	$۲/۵۷\times۱۰^{+۱۰}$	۱۱۲/۸	۳۱/۰	۳۲/۶
-۰/۳۵	۱۹/۶۹۲	$۲/۸۴\times۱۰^{+۱۰}$	۱۱۳/۰	۳۱/۷	۳۲/۷
-۰/۲۰	۱۹/۸۷۷	$۳/۰۷\times۱۰^{+۱۰}$	۱۱۳/۱	۳۲/۳	۳۲/۹
۰/۰۵	۲۱/۰۷۳	$۳/۵۳\times۱۰^{+۱۰}$	۱۱۳/۳	۳۳/۳	۳۳/۱
۰/۸۵	۳۱/۹۶۰	$۵/۹۷\times۱۰^{+۱۰}$	۱۱۴/۳	۳۷/۱	۳۳/۷
۱/۳۰	۴۱/۶۷۶	$۸/۴۹\times۱۰^{+۱۰}$	۱۱۴/۹	۳۹/۷	۳۴/۱۱
۱/۸۰	۵۴/۶۲۰	$۱/۳۱\times۱۰^{+۱۱}$	۱۱۵/۷	۴۳/۱	۳۴/۶
۲/۰۰	۶۰/۳۳۶	$۱/۵۸\times۱۰^{+۱۱}$	۱۱۶/۱	۴۴/۵	۳۴/۸

۳-۲- نتایج محاسبات بر اساس روش برتوله

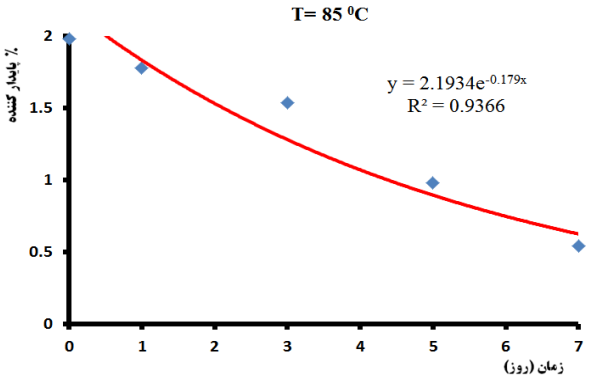
در شکل‌های (۴) تا (۶) نمودارهای کاهش پایدار کننده را به ترتیب در دماهای (^0C) ۸۵ ^0C، ۷۵ ^0C و ۶۵ ^0C که به وسیله یک تابع نمایی منطبق[1] شده است، نشان داده می‌شود.

در جدول (۶) زمان به نیمه رسیدن مقدار پایدار کننده ($t_{1/2}$) و ضریب دمایی (β) با توجه به معادله خط منطبق شده در هر دما نشان داده شده است.

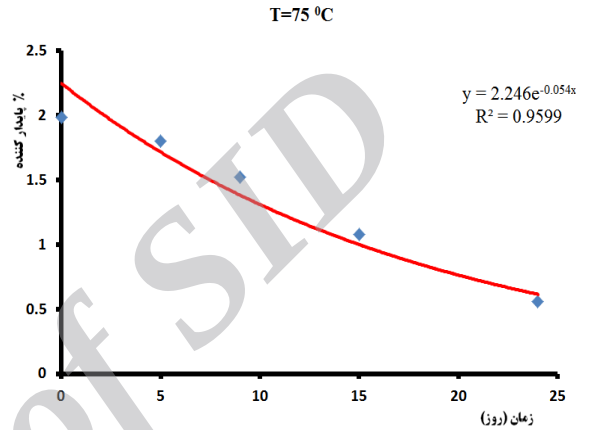
1- Fitting

Archive of SID

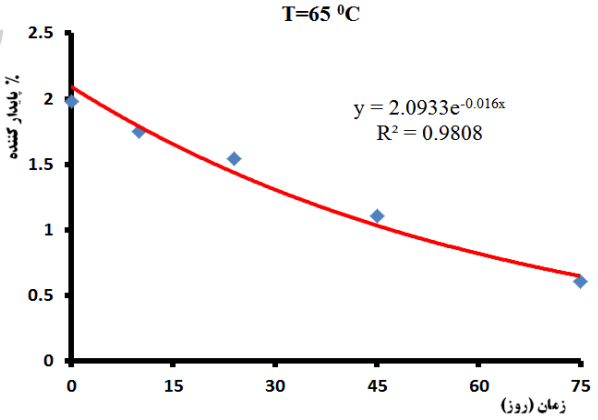
www.SID.ir



شکل ۴- نمودارهای کاهش پایدار کننده در دمای ۸۵ °C.



شکل ۵- نمودارهای کاهش پایدار کننده در دمای ۷۵ °C.



شکل ۶- نمودارهای کاهش پایدار کننده در دمای ۶۵ °C.

جدول۶-زمان به نیمه رسیدن مقدار پایدار کننده ($t_{1/2}$).

دما (°C)	زمان (روز)	β
۸۵	۴/۴۴	۳/۴۲
۷۵	۱۵/۱۷	۳/۰۹
۶۵	۴۶/۸	

همان طور که از جدول (۶) مشاهده می‌شود پارامتر ضریب دمایی (β) برای افزایش ده درجه‌ای دما از ۷۵ °C تا ۸۵ °C برابر با ۳/۴۲ و برای افزایش ده درجه‌ای دما از ۶۵ °C تا ۷۵ °C برابر با ۳/۰۹ است که درجدول (۶) نشان داده شده است. و مقدار پارامتر ضریب دمایی (β) میانگین برابر با ۳/۲۵ است. برای دمای ۲۵ °C، میزان طول عمر با استفاده از رابطه (۱۹)، بدین‌صورت محاسبه می‌گردد:

$$D_x = \frac{46.8[3.25^{\frac{65-25}{10}}]}{365}$$

که مقدار آن برابر با ۱۴/۴۰ سال است. در جدول (۷) نتایج محاسبات پارامترهای سینتیکی (A وEg) و طول عمر پیش‌بینی شده برای مدل‌های مختلف سینتیکی نشان داده است.

جدول ۷- نتایج محاسبات پارامترهای سینتیکی (A و E) و طول عمر پیش‌بینی شده برای مدل‌های مختلف سینتیکی.

مدل سینتیکی	مرتبه واکنش (n)	E (kJ/mol)	A (s^{-1})	$t_{1/2}$ (سال)
مرتبه صفر	۰	۱۲۴/۷۴	۳/۸۷ ×۱۰$^{+۱۲}$	۵۸/۰۴
مرتبه اول	۱	۱۲۵/۴۵	۴/۶۴ ×۱۰$^{+۱۲}$	۴۵/۱۱
مرتبه دوم	۲	۱۲۷/۴۵	۸/۹۷ ×۱۰$^{+۱۲}$	۳۵/۱۳
پروتکل ناتو	-۰/۳۴۷۹۹	۱۱۳/۰۵	۲/۸۷ ×۱۰$^{+۱۰}$	۳۱/۷۴
برتوله	-	-	-	۱۴/۴۰

همان طور که از جدول (۷) مشاهده می‌گردد، طول عمر پیش‌بینی شده با روش برتوله برای دمای ۲۵ °C، در حدود ۱۴/۴ سال می‌باشد و دارای مقدار کمتری نسبت به مدل‌های دیگر سینتیکی می باشد. علت این اتفاق الزامات ایمنی سخت‌گیرانه بیشتر است. میزان طول عمر پیش‌بینی شده در دمای ۲۵ °C برای مدل‌های سینتیکی مرتبه صفر، مرتبه یک و مرتبه دوم به ترتیب برابر با ۵۸/۰۴، ۴۵/۱۱ و ۳۵/۱۳ سال است.

۴- نتیجه‌گیری

یکی از روش‌های بررسی پدیده کهولت و تخمین طول عمر در مواد پرانرژی، کهولت تسریع یافته می‌باشد. با استفاده از کهولت تسریع یافته بر روی یک نمونه پیشرانه دوپایه روند کاهش پایدارکننده ردیابی شد. در نهایت با استفاده از مدل‌های مختلف سینتیکی میزان طول عمر تعیین گردید. برای مدل سینتیکی پروتکل ناتو که بر مبنای رگرسیون های متوالی است، مرتبه بهینه واکنش n =-۰/۳۴۷۹۹ است و میزان طول عمر پیش‌بینی شده در این مرتبه واکنش برای دمای ۲۵°C، در حدود ۳۱/۷ سال می‌باشد. طول عمر پیش‌بینی شده با روش برتوله برای دمای ۲۵°C، در حدود ۱۴/۴۰ سال می‌باشد و دارای مقدار کمتری نسبت به مدل های دیگر سینتیکی می‌باشد. میزان طول عمر پیش‌بینی شده در دمای ۲۵°C برای مدل‌های سینتیکی مرتبه صفر، مرتبه یک و مرتبه دوم به ترتیب برابر با ۵۸/۰۴، ۴۵/۱۱ و ۳۵/۱۳ سال است.

Archive of SID

www.SID.ir

مراجع

[1] Wilker, S.; Petrzilek, J.; Skladal, J.; Pantel, G.; Stottmerster, L. "Stability Analysis of Double Base Propellants Containing New Stabilizers Part III"; International. Annual. Confference ICT 2002, 109-118.

[۲] شکری، سلمان، صحافیان، علی "مروری بر پایدار کننده‌های شیمیایی و روش‌های ارزیابی عمر پیشرانه‌های جامد دوپایه" ;پنجمین همایش سراسری مواد منفجره پیشرانه پیروتکنیک، پژوهشکده علوم و فناوری شیمیایی، بهمن ۱۳۸۶.

[3] Vogelsanger, B. "Chemical Stability, Compatibility and Shelf life of Explosives"; Chimia 2004, 58, 401-410.

[4] Suceka, M. "Thermal Decomposition of Nitrocellulose"; International Annual Conference ICT 2002, 215-2230.

[5] Lussier, L. S.; Gagnon, H. "Development of Modern Methods for Determination of Stabilizers in Propellants"; Ministry of National Defence, DREV R-9511, 1996, 22, 105-113.

[6] Bohn, M. A.; Volk, F. "Ageing Behavior of Propellants Investigated by Heat Generation, Stabilizer Consumption, and Molar mass Degradation"; Propell., Explos., Pyrotech. 1992, 17, 171-178.

[7] Bohn, M. A. "Kinetic Modelling of the Concentrations of the Stabilizer DPA and Some of its Consecutive Products as Function of Time and Temperature"; J. Therm. Anal. Calorim. 2001, 65, 103-120.

[8] Chovancova, M. "Life Time Prediction of Propellants According to NATO Standards"; Military Technical and Testing Institute Zahorie, Slovak Republic 2006, 23, 52-58.

[9] Bohn, M. A. "NC-Based Energetic Materials-Stability, Decomposition, and Ageing"; International. Annual. Confference ICT 2007, 30-39

[10] AOP-48, Ed. 2, "Nitrocellulose Based Propellants – Stability Test Procedures and Requirements Using Stabilizer Depletion"; NATOAC/326 SG 1, CNG Draft 12, 2006.

[11] Volk, F.; Bohn, M. A.; Wunsch, G. "Determination of Chemical and Mechanical Properties of Double Base Propellants During Aging"; Propell., Explos., Pyrotech. 1987, 12, 81-87.

Archive of SID

www.SID.ir