

بررسی کهنولت پیشرانه‌ی جامد مرکب بر پایه‌ی HTPB با استفاده از روش وان هوف

محمد رضا وجدی^۱، محمدعلی دهنوی^{۲*}

۱- کارشناسی ارشد، ۲- دانشیار، دانشگاه جامع امام حسین (ع)

(تاریخ وصول: ۹۶/۱۱/۱۹، تاریخ پذیرش: ۹۶/۹/۶)

چکیده

در این مقاله کهنولت پیشرانه‌ی جامد مرکب بر پایه‌ی HTPB با استفاده از روش وان هوف، مطالعه شده است. با توجه با اینکه پیشرانه‌های جامد مورد استفاده در موتور راکت با سرعت بیشتری نسبت به دیگر اجزای موتور دچار تخریب می‌شوند، لذا طول عمر موتور عمدتاً به وسیله‌ی عمر پیشرانه‌ها تعیین می‌شود. در طی زمان استفاده و ذخیره‌سازی موتور راکت، خواص مکانیکی پیشرانه به دلیل عوامل حرارتی، محیطی، شیمیایی، فیزیکی و درونی دچار تغییر شده که این عوامل در نهایت منجر به اثرات سوء و انفجار ناخواسته در موتور راکت می‌شود. در این تحقیق با انجام آزمون آنالیز مکانیکی دینامیکی بر روی فرمولاسیون منتخب از نمونه‌ی پیشرانه‌ی مرجع، فاکتور مهم این معادله یا F برابر ۲/۵ محاسبه گردید. سپس با استفاده از معادله‌ی وان هوف بدست آمده، شرایط برنامه‌ی کهنولت تسریع یافته تعیین شد. فرمولاسیون پیشرانه‌ی تهیه شده مطابق با برنامه‌ی کهنولت تسریع یافته در بازه‌ی دمایی بین 25°C تا 80°C با زمان تنظیم شده‌ی معادل با بار حرارتی ۲ سال در دمای 25°C قرار گرفت. تغییرات خواص مکانیکی دینامیکی شامل مدول ذخیره و فاکتور اتلاف یا دمپینگ با زمان و دما به منظور شناسایی رفتار کهنولت پیشرانه‌ی جامد مرکب اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد که مقادیر مدول ذخیره با افزایش زمان کهنولت، افزایش می‌یابد در حالی که مقادیر فاکتور اتلاف با گذشت زمان کاهش می‌یابد که دلیلی بر وقوع مکانیسم افزایش دانسیته‌ی اتصال عرضی در سیستم شبکه‌ای بایندر پلیمری می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: پیشرانه‌های جامد مرکب بر پایه‌ی HTPB، کهنولت، وان هوف، آنالیز مکانیکی دینامیکی.

Investigation of HTPB Based Composite Solid Propellant Aging by Van't Hoff Method

M. R. Vajdi¹, M. A. Dehnavi^{2*}

1,2- Imam Hossein University

(Received: 10/11/2017, Accepted: 11/27/2017)

Abstract

In this article HTPB based composite solid propellant aging have been studied by Van't Hoff method. Since composite solid propellants used in solid rocket motor is the fastest degrading component of the motor, shelf life of the motor is mainly governed by the propellants life. During handling and storage of rocket motor the mechanical properties of propellants are changing due to thermal, environmental, chemical, physical and internal changes. In this study the calculated F-factor was equal 2.5 by dynamic mechanical analysis on selected formulations of reference propellants sample. Then the accelerated aging program conditions have been determined. According to accelerated aging program the propellant samples subjected temperature range between 25°C and 80°C so that the aging time equal 2 years at 25°C . The evaluated of changes in the dynamic mechanical properties, including the storage modulus (E') and loss factor or damping efficiency ($\tan\delta$) to investigation of behaviour the composite solid propellant aging. The result showed that storage module increased with time whereas loss factor decreased. This phenomenon related to cross-linking density mechanism in polymeric binder system.

Keywords: HTPB Based Composite Solid Propellants, Aging, Van't Hoff, Dynamic Mechanical Analysis.

* Corresponding Author E-mail: mdehnavi@ihu.ac.ir

۱- مقدمه

کرد [۳]. یکی از روابط تجربی که بر پایه‌ی واکنش‌های شیمیایی استوار است، رابطه‌ی کلی وان هوف^۲ می‌باشد که توسط معادله‌ی (۱) نشان داده شده است. این معادله رفتار پیشرانه را در دماهای بالا و زمان‌های کوتاه نسبت به حالت مرجع (شرایط کهولت طبیعی) بررسی می‌نماید.

$$t_E(y) = t_T \cdot (d) \cdot F^{\frac{T_T - T_E}{\Delta T_F}} \cdot \frac{1}{365.25} \quad (1)$$

در معادله (۱)، پارامترهای (t_E, T_E) زمان و دمای کهولت طبیعی و پارامترهای (t_T, T_T) زمان و دمای کهولت تسریع یافته می‌باشند. فاکتور F تغییر سرعت واکنش برای هر ۱۰°C تغییر دما (ΔT_F) بوده که مقدار آن برای پیشرانه‌های جامد مرکب معمولاً بین ۲ تا ۵ متغیر می‌باشد. این پارامتر تابع انرژی فعال‌سازی فرآیند کهولت و بازه‌ی دمایی بین شرایط کهولت طبیعی و تسریع یافته می‌باشد [۵، ۶ و ۷].

به کمک معادله‌ی وان هوف می‌توان شرایط کهولت تسریع یافته را نسبت به شرایط کهولت طبیعی شبیه‌سازی کرد، به عبارتی دیگر با استفاده از این معادله می‌توان یک رابطه‌ی منطقی بین شرایط کهولت طبیعی و تسریع یافته ایجاد نمود که این روش به عنوان اصل بار معادل حرارتی^۳ (TEL) شناخته می‌شود [۵].

مهمترین پارامتر معادله‌ی وان هوف، فاکتور F بوده که برای هر فرمولاسیون از پیشرانه دارای مقداری مشخص است و به وسیله‌ی بازه‌ی دمایی (فاصله‌ی دمایی بین شرایط کهولت طبیعی و تسریع یافته) و مقادیر مجاز انرژی فعال‌سازی فرآیند کهولت، با استفاده از معادله‌ی (۲) بدست می‌آید [۷].

$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1} = F\right) = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad (2)$$

محققین همچنین این معادله را به عنوان سرعت واکنش نسبی^۴ (RRR) معرفی کرده‌اند. در رابطه‌ی (۲)، k₂ ثابت سرعت تخریب در دمای T₂، k₁ ثابت سرعت تخریب در دمای T₁، E_a انرژی فعال‌سازی فرآیند کهولت و R ثابت جهانی گازها می‌باشد [۷-۵]. به عنوان مثال همان طور که در نمودار شکل (۱) نشان داده شده، فاکتور F برای مقادیر انرژی فعال‌سازی بین ۸۰ kJ/mol تا ۱۲۰ kJ/mol و بازه‌ی دمایی بین ۲۰°C تا ۹۰°C تقریباً برابر ۳ می‌باشد [۶].

۴- آنالیز مکانیکی دینامیکی (DMA)

اولین قدم جهت بررسی کهولت، انتخاب یک پارامتر قابل اندازه‌گیری است که به طور محسوسی نسبت به زمان تغییر کند. با توجه به اینکه پیشرانه‌ی جامد مرکب بر پایه‌ی HTPB دارای خاصیت ویسکوالاستیکی می‌باشد لذا بهترین روش جهت ارزیابی خواص آن بررسی رفتار مکانیکی دینامیکی پیشرانه به کمک آزمون (DMA) می‌باشد [۸، ۶، ۵ و ۹].

از واژه‌ی کهولت زمانی استفاده می‌شود که خواص فیزیکی پیشرانه‌ی موجود در داخل موتور راکت یا موشک با گذشت زمان دچار افت شود. کهولت سبب کاهش توانایی تنش‌پذیری پیشرانه در طی ذخیره‌سازی و حمل و نقل می‌شود [۳-۱]. فرآیندهایی که سبب کهولت در پیشرانه‌های جامد مرکب می‌شوند شامل فرآیندهای شیمیایی (افزایش دانسیته‌ی اتصال عرضی، شکست زنجیر به وسیله‌ی هیدرولیز، واکنش‌های متوالی حمله‌ی اکسایشی، کاهش آنتی‌اکسیدان و اکسایش بایندر)، فرآیندهای فیزیکی (کاهش نرم‌کننده، رطوبت، درصد کاتالیست سوزش مایع و انتقال فاز) و فرآیندهای مکانیکی (ارتعاش، افت حرارت و گرمای ناشی از تنش‌های وارده در طول تغییرات دمایی) بوده که فرآیندهای فیزیکی و شیمیایی با واکنش‌های مولکولی و پدیده‌ی نفوذ سر و کار داشته و کنترل کننده‌ی سینتیکی پدیده‌ی کهولت می‌باشند به طوریکه با افزایش دما تسریع می‌یابند لذا می‌توان از آنها جهت بررسی کهولت استفاده کرد [۳ و ۴].

۲- کهولت تسریع یافته

ارزیابی کهولت تحت شرایط طبیعی کاری بسیار وقت‌گیر و عملاً غیرممکن است لذا از روش کهولت تسریع یافته^۱ استفاده می‌شود. هدف از روش کهولت تسریع یافته پیش‌بینی و ارزیابی کردن میزان تخریب پیشرانه‌ی است که تحت شرایط دمای بالا قرار گرفته است. به طور کلی می‌توان اهداف کهولت تسریع یافته را در چند بند تقسیم‌بندی کرد [۳ و ۵]:

- ۱- دستیابی به یک هم‌ارزی کهولت در کمترین زمان ممکن نسبت به یک دمای مشخص (مثلاً دمای ۲۵°C)
- ۲- کشف فرآیند کهولت (مکانیسم)
- ۳- تعیین انرژی فعال‌سازی فرآیند کهولت یا پارامترهایی که دمای کهولت بر روی آنها تاثیر گذار است
- ۴- استفاده از وابستگی دمایی برای توصیف پارامترهای پیش‌بینی کننده‌ی کهولت در هر دما-زمان
- ۵- استفاده از منحنی دما-زمان جهت شبیه‌سازی کهولت واقعی

۳- مدل وان هوف

اولین گام جهت بررسی کهولت در پیشرانه‌های جامد مرکب، تعیین دستورالعملی است که نمونه بر طبق آن تحت شرایط کهولت تسریع یافته قرار گیرد. به عبارتی دیگر بایستی مدل آزمایشگاهی را نسبت به شرایط طبیعی شبیه‌سازی کرد که نمونه مورد نظر تحت شرایط آزمایشگاهی نسبت به شرایط طبیعی دچار کهولت شود. لازمه‌ی این کار استفاده از یک رابطه‌ی ریاضی است که بتوان بر اساس آن کهولت را در دمای بالا و زمان کوتاه نسبت به دمای پایین و زمان بالا بررسی

2- Van't Hoff

3- Thermal Equivalent Load

4- Relative Reaction Rate

1- Accelerated Aging

تنها حرکات محلی را از خود نشان می‌دهند که نتیجه‌ی آن افزایش حداکثری مدول ذخیره (منطقه‌ی F) است، زیرا زمانیکه زنجیرها بی‌تحرکانه در اثر اعمال تنش، کمترین کرنش را از خود نشان داده (حداقل اتلاف انرژی) و به عبارتی پلیمر در این ناحیه سفت است. با افزایش تدریجی دما حرکات خمشی و کششی مربوط به عناصر زنجیره‌ی پلیمری ایجاد شده (منطقه‌ی E) که سبب بروز رفتار هوک^۳ در پلیمر می‌شود. در ادامه گروه‌های جانبی متصل به زنجیره‌ی اصلی شروع به حرکت کرده (منطقه‌ی D) و انتقال بتا را به وجود می‌آورند.

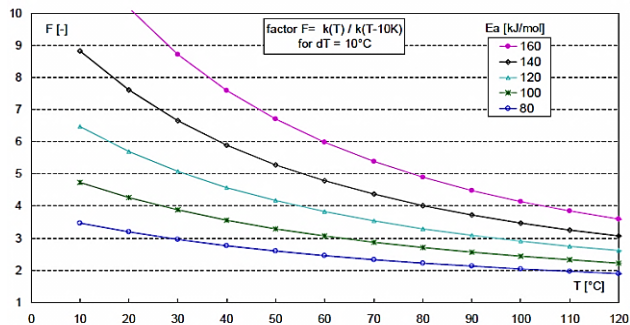
زمانیکه زنجیره‌ی اصلی پلیمر شروع به حرکت می‌کند در اثر وارد کردن تنش، کرنش زیادی از خود نشان داده (اتلاف انرژی زیاد) که نشان دهنده‌ی نرمی تدریجی آن می‌باشد. دمایی که در آن پلیمر از حالت سختی به نرمی انتقال می‌یابد را به عنوان دمای انتقال شیشه‌ای^۴ یا انتقال آلفا می‌شناسند (منطقه‌ی C) که برای پلیمرهای کریستالی این ناحیه مشاهده نمی‌شود. در این ناحیه تغییرات مدول ذخیره به صورت یک شیب نزولی تند مشاهده می‌شود. با افزایش دما حرکات زنجیره‌ی اصلی وسیع‌تر شده و برای مواد پلیمری با خاصیت ویسکوالاستیکی بالا (حدکتر اتلاف)، یک ناحیه‌ی خطی برای مدول ذخیره مشاهده می‌گردد (منطقه‌ی D) و در نهایت چنانچه افزایش دما سبب لغزش زنجیرها بر روی هم شود پدیده‌ی ذوب (منطقه‌ی A) و در غیر این صورت پدیده‌ی اتصال عرضی رخ داده است [۱۱ و ۱۲].

۵- بخش تجربی

این بخش شامل مواد اولیه، دستگاه‌ها و تجهیزات، روش تهیه‌ی نمونه و شرایط انجام آزمون DMA می‌باشد که در ادامه توضیح داده شده‌اند.

۵-۱- مواد اولیه

مواد اولیه‌ی فرمولاسیون پیشرانه‌ی جامد مرکب مورد استفاده در این تحقیق عبارت‌اند از: پلی بوتادی ان با گروه انتهایی هیدروکسیل (HTPB)، نرم‌کننده دی‌اکتیل آدیپات (DOA)، عامل پیوندی تری‌متیل‌آزیریدینیل فسفین‌اکسید (MAPO)، عامل پخت تولون‌دی‌ایزوسیانات (TDI)، پودر آلومینیوم به عنوان سوخت فلزی در مقیاس میکرو و اکسیدکننده آمونیوم پرکلرات در اندازه‌های ریز و درشت بود که علائم اختصاری آن‌ها در جدول (۱) نشان داده شده‌اند. آماده‌سازی مواد اولیه قبل از بکارگیری در فرمولاسیون به منظور حذف رطوبت انجام گرفت. به طوریکه مواد جاذب رطوبت مانند آمونیوم پرکلرات و پودر آلومینیوم، حداقل به مدت ۴۸ ساعت در داخل آن نگهداری شدند، همچنین مواد فرار و سمی (مانند TDI، MAPO و DOA) در ظرف‌های مخصوص (ظروف در بسته کدر که مانع رسیدن نور می‌شوند) نگهداری شده تا دچار افت خواص و تغییر حالت شیمیایی و فیزیکی نشوند.



شکل ۱- محاسبه‌ی فاکتور F برای بازه‌ی انرژی فعال‌سازی بین ۸۰ kJ/mol تا ۱۲۰ kJ/mol و بازه‌ی دمایی بین ۲۰ °C تا ۹۰ °C [۶].

مزایای این آزمون عبارت است از [۱۰]:

- ۱- یک آزمون غیرمخرب بوده و مقدار نمونه‌ی مورد استفاده در آن بسیار کمتر از آزمون‌های دیگر می‌باشد.
- ۲- این آزمون بر روی نمونه‌های با ابعاد منحصر به فرد قابل اجراست که در روش‌های دیگر چنین نیست.
- ۳- نمونه را می‌توان مستقیماً از موتور موشک استخراج و مورد ارزیابی قرار داد.
- ۴- مزیت کلیدی این آزمون، سرعت و حساسیت بالای آن نسبت به دیگر آزمون‌ها می‌باشد به طوریکه DMA نسبت به تغییراتی که در دمای انتقال شیشه‌ای رخ می‌دهد ۱۰ تا ۱۰۰ برابر حساس‌تر از تکنیک متداول گرماسنجی روبشی تفاضلی^۱ DSC است هم چنین دمای انتقال شیشه‌ای مواد پلیمری با درجه شبکه‌ای بالا^۲ را که توسط DSC نمی‌توان مشاهده کرد، به راحتی می‌تواند در DMA آشکارسازی کرد. به کمک آزمون DMA می‌توان پارامترهای E' و E'' را برای پیشرانه‌ی جامد مرکب مورد ارزیابی قرار داد. E' را مدول ذخیره یا حقیقی و E'' را مدول اتلاف یا موهومی می‌نامند. مدول ذخیره بیان‌کننده خاصیت الاستیک نمونه و مدول اتلاف بیان‌کننده میزان انرژی است که ماده در اثر اتلاف از دست می‌دهد. با استفاده از مقادیر مدول ذخیره و اتلاف، فاکتور اتلاف (Tanδ) را می‌توان مطابق معادله‌ی (۳) تعیین کرد که به صورت اتلاف انرژی در مواد تحت یک نیروی تناوبی تعریف شده و به صورت تانژانت زاویه‌ی اختلاف فاز گزارش می‌شود. این پارامتر با وضعیت مواد، دمای آن و فرکانس تغییر می‌کند [۹-۱۱].

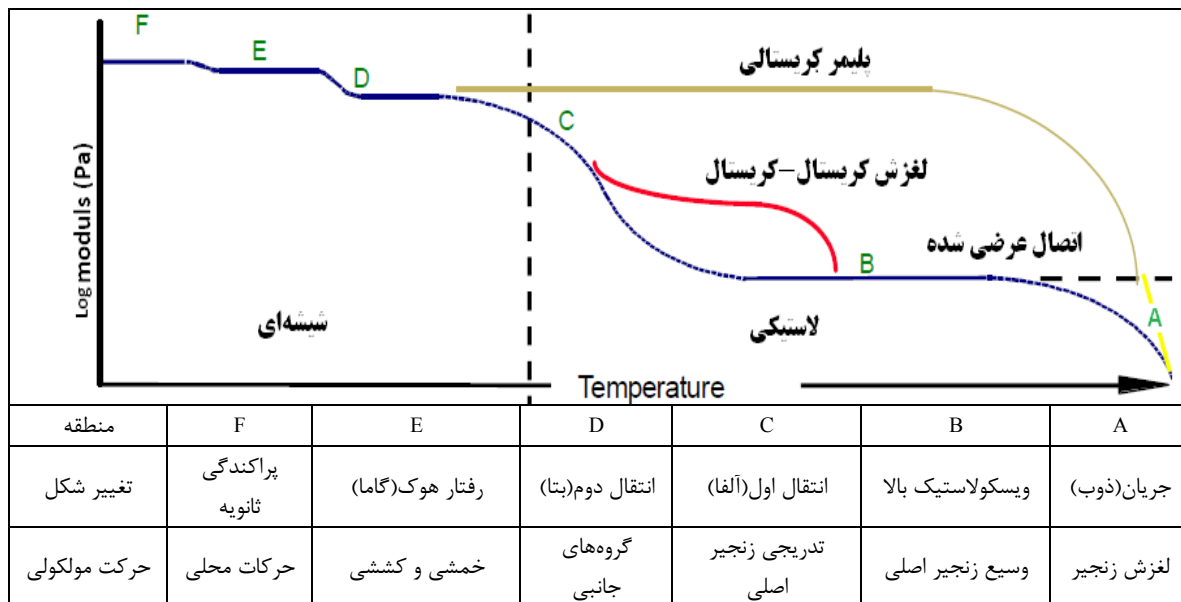
$$\text{Tan}\delta = E''/E' \quad (3)$$

به کمک نمودار مدول ذخیره نسبت به دما می‌توان رفتار مکانیکی سیستم بایندر پلیمری پیشرانه را مورد ارزیابی قرار داد. همان‌طور که در شکل (۲) نشان داده شده، به طور کلی دو ناحیه‌ی شیشه‌ای و الاستیکی برای نمودار مدول ذخیره نسبت به دما در پلیمرها مشاهده می‌شود که هر ناحیه خود شامل سه منطقه است.

در ناحیه شیشه‌ای به دلیل افت شدید دما (زیر صفر) حرکات زنجیره‌های پلیمری بسیار کم شده و در دماهای خیلی پایین عملاً بی‌تحرکانه و زنجیرها

3- Hook
4- Glass Transition Temperature

1- Differential Scanning Calorimetry
2- Highly Crosslinked



شکل ۲- نمودار مدول ذخیره برای پلیمرهای مختلف [۱۲].

منظور اجتناب از خوردگی با پرکلرات، از جنس فولاد زنگ‌نزن ساخته می‌شود. از سایر ویژگی‌های برجسته این میکسر می‌توان به قابلیت ایجاد خلاء در فرمولاسیون حین اختلاط، حمام آب گرم جهت کنترل دمای اختلاط و سیستم کنترل سرعت اختلاط اشاره کرد.

۵-۳- روش تهیه

فرآیند تهیه شامل آماده‌سازی، توزین، پیش اختلاط، اختلاط، ریخته‌گری و پخت می‌باشد. پیش اختلاط شامل اختلاط اجزای تشکیل دهنده سیستم بایندر در دمای ثابت و ایجاد یک سیستم بایندر همگن است. در مرحله اختلاط بار جامد شامل اکسیدکننده و سوخت فلزی به سیستم بایندر اضافه گردید. در ادامه با اضافه کردن عامل پخت، عمل اختلاط فرمولاسیون به مدت ۱۵ min تحت خلاء انجام گرفت. ریخته‌گری نمونه‌ی پیش‌ران به درون قالب، توسط دستگاه شارژ پخت تحت خلاء انجام شد و در نهایت نمونه در دمای ثابت ۶۰°C به مدت ۴۸ ساعت پخت گردید. پس از اتمام فرآیند پخت، نمونه‌ی پیش‌ران مطابق با استاندارد ASTM E1640 جهت انجام آزمون DMA برش داده شدند. سه قطعه از نمونه‌ها به منظور تکرارپذیری، در داخل ظروف شیشه‌ای قرار گرفته و هر شیشه بر طبق برنامه‌ی کهولت تسریع یافته در آن قرار داده شد. در شکل (۴) نمونه‌های پیش‌ران‌ی به همراه ظروف شیشه‌ای نمایش داده شده‌اند. در این تحقیق از یک نمونه پیش‌ران تا انتهای کار استفاده شد لذا خطای تولید نمونه برای انجام آزمون DMA وجود نخواهد داشت.

جدول ۱- مواد اولیه فرمولاسیون پیش‌ران مرکب بر پایه AP/HTPB.

ردیف	ماده شیمیایی	علامت اختصاری	توضیحات
سیستم بایندر			
۱	پلی‌بوتادین خاتمه یافته با گروه هیدروکسی	HTPB	R45M
۲	دی‌اکتیل آدیپات	DOA	----
۳	تولون‌دی‌ایزوسیانات	TDI	80/20
۵	تری‌فنیل‌آزیریدینیل فسفین‌اکسید	MAPO	----
سوخت فلزی			
۶	پودر آلومنیوم	Al	اندازه میکرو
اکسیدکننده			
۷	آمونیم پرکلرات با اندازه ذرات درشت	AP	Coarse
۸	آمونیم پرکلرات با اندازه ذرات ریز	AP	Fine

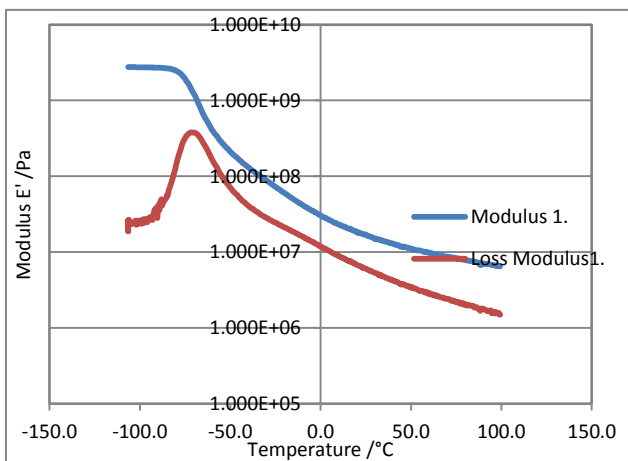
۵-۲- دستگاه‌ها و تجهیزات

در مرحله‌ی تولید و آماده‌سازی، عملیات‌های مختلفی صورت گرفته که هر مرحله مستلزم دستگاه‌ها و تجهیزات خاص خود می‌باشد که مهمترین آنها میکسر سیاره‌ای دوتایی^۱ (DPM) و سیستم شارژ پخت تحت خلاء می‌باشد (شکل ۳). این نوع میکسر در مقایسه با میکسرهای افقی دارای انعطاف‌پذیری و نرخ تولید بیشتری هستند و چون امکان جابجایی ظرف اختلاط وجود دارد، لذا زمان مورد نیاز جهت بارگیری و تخلیه میکسر به حداقل می‌رسد. همچنین در این نوع میکسرها مخزن استوانه‌ای به

1- Double Planetary Mixer

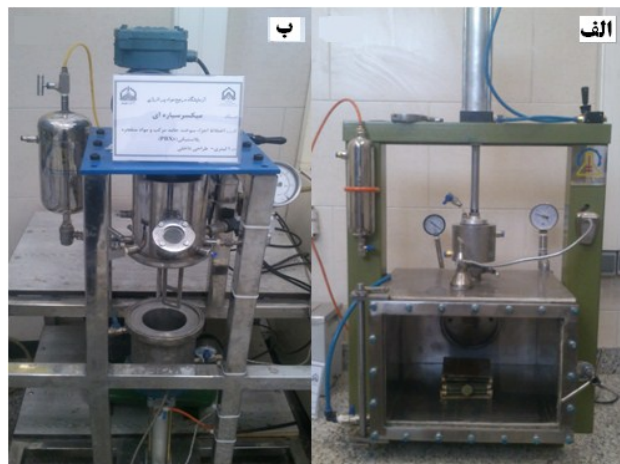
بیشینه است. زمانی چنین حالتی در نمودارها رخ می‌دهد که ماده از حالت نرمی به سفتی (دمای انتقال شیشه‌ای) یا بالعکس انتقال پیدا کند زیرا همان طور که قبلاً گفته شد افزایش دما، سبب افزایش حرکات مولکولی شده و چنانچه به زنجیره‌ی اصلی (HTPB) تنشی اعمال شود، این تنش توسط زنجیره‌ی گرفته (کاهش شدید مدول ذخیره) و به صورت کرنش (افزایش مدول اتلاف) نمایان می‌شود. بررسی دقیق‌تر رفتار پیش‌رانه مستلزم استفاده از نمودار فاکتور اتلاف (نمودار شکل (۶)) است. این نمودار با بررسی نسبت مدول اتلاف به ذخیره، کوچکترین تغییرات رخ داده در سیستم بایندر پیش‌رانه را مورد ارزیابی قرار می‌دهد.

در نمودار شکل (۶) در بازه‌ی دمایی 80°C تا 60°C یک پیک بیشینه مشاهده می‌شود. این پیک مربوط به تحرک زنجیره‌ی اصلی (HTPB) است زیرا در اثر حرکت زنجیر اصلی، مقداری از تنش وارده صرف انتقالات درونی شده و اتلاف می‌گردد. به عبارتی دیگر نمودار فاکتور اتلاف بر حسب دما میزان اتلاف انرژی درونی یا دمپینگ نمونه‌ی پیش‌رانه را در فرکانس ثابت ارئه می‌دهد. اما نکته قابل توجه در این نمودار مشاهده‌ی یک پیک دیگر اما با ارتفاع کمتر و پهن‌تر نسبت به پیک اول می‌باشد. چنین تغییری در بازه‌ی دمایی 40°C تا 50°C رخ داده است. اهمیت این پیک زمانی مشخص می‌شود که تغییری در این بازه دمایی برای نمودارهای مدول ذخیره و اتلاف مشاهده نمی‌شود. این پیک با توجه به گزارشات منابع علمی مربوط به فعل و انفعالات رخ داده در سیستم بایندر پلیمری می‌باشد. به دمایی که پیک اول و دوم در آن مشاهده گردید به ترتیب دمای انتقال شیشه‌ای غیر محصور یا $Tg^{\text{unrestricted}}$ و دمای انتقال شیشه‌ای محصور $Tg^{\text{restricted}}$ گفته می‌شود [۲].

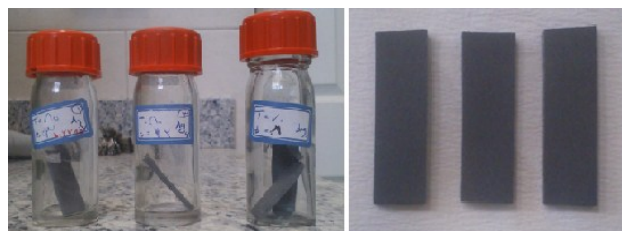


شکل ۵- نمودارهای مدول ذخیره و اتلاف برای نمونه‌ی مرجع.

با توجه به اطلاعات پایه‌ی بدست آمده از نمونه‌ی مرجع می‌توان شرایط کِهولت طبیعی (دمای 25°C به مدت ۲ سال) را با استفاده از معادله‌ی وان هوف شبیه سازی کرد. برای استفاده از این معادله، ابتدا بایستی فاکتور F را بدست آورد که نسبت به بازه‌ی دمایی و مقادیر انرژی



شکل ۳- الف- سیستم شارژ پخت تحت خلأ ب- میکسر سیاره‌ای دوتایی.



شکل ۴- نمونه‌های پیش‌رانه.

۴-۵- روش آزمون

کلیه‌ی نمونه‌ها به وسیله‌ی آزمون DMA تحت فرکانس ۱ Hz با سرعت حرارت دهی $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ در بازه‌ی دمایی بین 100°C تا $10^{\circ}\text{C}+$ مورد ارزیابی قرار گرفتند. دستگاه آنالیز مکانیکی دینامیکی (DMA) مورد استفاده در این مقاله از نوع تریتون^۱ (مدل Tritec2000) بوده و ساخت کشور انگلیس می‌باشد.

۶- نتایج و بحث

برای تعیین شرایط کِهولت تسریع یافته به کمک معادله‌ی وان هوف بایستی شرایط مینا را مشخص کرد. منظور از شرایط مینا همان شرایطی است که نمونه‌ی پیش‌رانه تحت آن به طور طبیعی دچار کِهولت می‌گردد. لذا از دمای 25°C در محیطی با رطوبت کمتر از ۱۰ درصد به عنوان شرایط مینا استفاده شد. در ابتدا به منظور دریافت اطلاعات پایه، از نمونه‌ی پیش‌رانه پس از پخت (نمونه‌ی مرجع $t=0$)، آزمون DMA گرفته شد. نتایج بدست آمده به صورت مقادیر مدول ذخیره، مدول اتلاف و فاکتور اتلاف به صورت تابعی از دما در شکل‌های (۵ و ۶) نشان داده شده است.

همان طور که در شکل (۵) نشان داده شده، در دمای $63/2^{\circ}\text{C}$ ، نمودار مدول ذخیره دارای یک شیب تند و نمودار مدول اتلاف دارای یک پیک

1- DMA-Triton

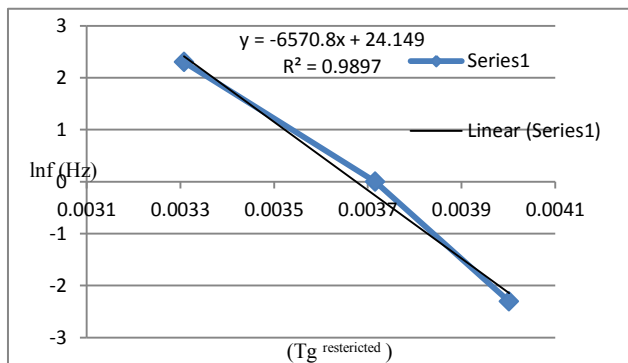
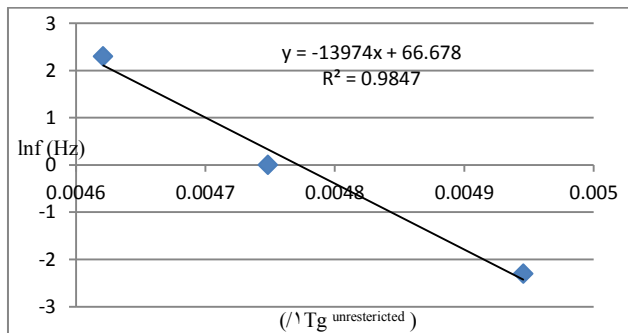
$$\ln f = \ln f_0 - E_a / RT \quad (۴)$$

جدول ۲- مقادیر دمای انتقال شیشه‌ای برای فرکانس‌های مختلف.

۱۰ Hz	۱ Hz	۰/۱ Hz	
-۵۶/۶	-۶۲/۴	-۷۰/۸	Tg ^{unrestricted}
۲۹/۳	-۳/۹	-۲۳/۱	Tg ^{restricted}

انرژی فعال‌سازی با رسم نمودار $\ln f$ نسبت به $1/T$ و تعیین شیب نمودار بدست می‌آید. نمودارهای شکل (۸) مقدار انرژی فعال‌سازی را برای پیک اول ($Tg^{\text{unrestricted}}$) و دوم ($Tg^{\text{restricted}}$) شکل ۷ را نشان می‌دهند.

مقادیر E_a برای فاکتور اتلاف در دمای $Tg^{\text{unrestricted}}$ برابر با $116,2 \text{ kJ/mol}$ و در دمای $Tg^{\text{restricted}}$ معادل $54,6 \text{ kJ/mol}$ بدست آمد. با مشخص شدن این دو انرژی فعال‌سازی برای نمونه‌ی مرجع، مشخص گردید که بازه‌ی انرژی فعال‌سازی تقریباً در محدوده‌ی 60 kJ/mol الی 120 kJ/mol می‌باشد. نمودار شکل (۹) مقادیر فاکتور F را در محدوده انرژی فعال‌سازی و ناحیه‌ی دمای تعیین شده نشان می‌دهد.

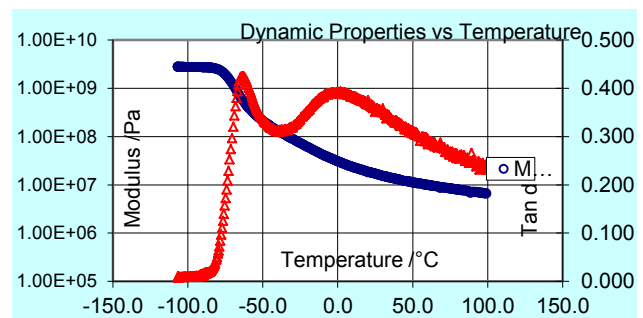


شکل ۸- نمودارهای آرنیوس جهت تعیین انرژی فعال‌سازی.

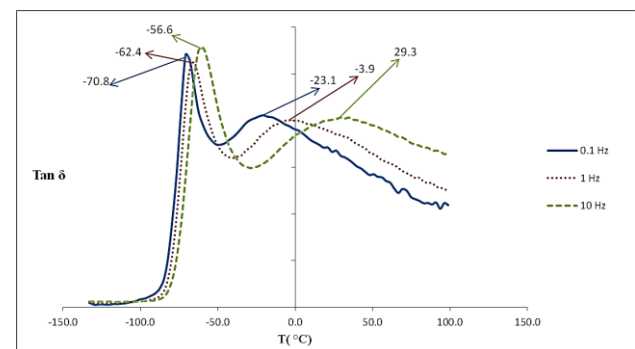
با توجه به نمودار شکل (۹) مقدار F در محدوده دمای 25°C تا 80°C و بازه‌ی انرژی فعال‌سازی 60 kJ/mol الی 120 kJ/mol ، به کمک نرم‌افزار اکسل در حدود $2/5$ محاسبه شد. با تعیین فاکتور F و مشخص کردن شرایط مبنا (بررسی کهولت طبیعی تحت دمای 25°C به مدت ۲ سال)، شرایط کهولت تسریع یافته به کمک معادله‌ی وان‌هوف (۱) محاسبه شد. نتایج حاصل در جدول (۳) نشان داده شده است.

فعال‌سازی مجاز تعیین می‌شود. از حداکثر دمای 80°C جهت بررسی کهولت استفاده شد، زیرا بر اساس گزارشات علمی، دماهای بالاتر از 80°C مکانیسم‌هایی را برای تخریب فعال می‌کند که این مکانیسم‌ها عملاً در شرایط طبیعی وجود ندارند [۱۳]. از اینرو ناحیه‌ی دمایی 25°C تا 80°C به عنوان بازه‌ی تعیین F انتخاب شد. با توجه به اینکه خواص مکانیکی یک پلیمر متأثر از حرکت زنجیره‌های آن است لذا از حداقل انرژی لازم برای حرکت زنجیره‌ی پلیمر به عنوان انرژی فعال‌سازی فرآیند کهولت استفاده می‌شود اما به دلیل وجود دو دمای انتقال شیشه‌ای برای پیش‌رانه‌ی مورد نظر، F در بازه‌ی بین این دو انرژی فعال‌سازی مشخص می‌گردد.

از وابستگی دمای انتقال شیشه‌ای به فرکانس تنش اعمالی می‌توان انرژی فعال‌سازی آغاز حرکت زنجیره‌ی پلیمری اصلی را به کمک معادله‌ی آرنیوس تعیین کرد. لذا از نمونه‌ی مرجع (لحظه‌ی پس از پخت) آزمون DMA در فرکانس‌های $0,1 \text{ Hz}$ ، 1 Hz و 10 Hz با سرعت حرارت دهی $3^\circ\text{C}/\text{min}$ در بازه‌ی دمایی بین 100°C تا 100°C گرفته شد (نمودار شکل (۷)).



شکل ۶- نمودار تاثیر فرکانس تنش اعمالی بر دمای انتقال شیشه‌ای



شکل ۷- نمودار فاکتور اتلاف برای نمونه‌ی مرجع.

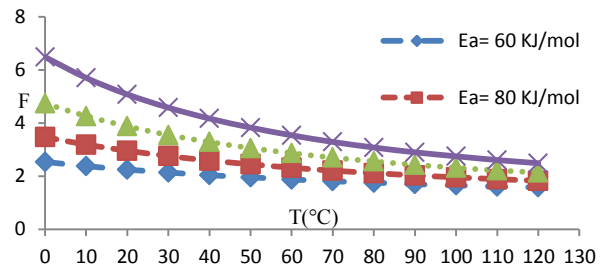
همان‌طور که شکل (۷) نشان می‌دهد با افزایش فرکانس تنش اعمالی، دمای انتقال شیشه‌ای افزایش می‌یابد یعنی فرکانس تنش اعمالی با دمای انتقال شیشه‌ای رابطه‌ی مستقیم دارد. با استفاده از معادله‌ی آرنیوس (۴) و اطلاعات جدول (۲) می‌توان مقادیر انرژی فعال‌سازی را محاسبه کرد [۹،۲]. در این رابطه R ثابت جهانی گازها و برابر J/Kmol $8,314$ می‌باشد.

می‌شود. با توجه به آنچه که در بخش مقدمه گفته شد، زمانی مدول ذخیره افزایش می‌یابد که تحرک زنجیره‌های پلیمری محدود شود، این حالت زمانی رخ می‌دهد که یکسری فعالیت‌های شیمیایی که منجر به محدودیت تحرک می‌شوند در شبکه‌ی سیستم پلیمری ایجاد شوند. سیستم بایندر، حاصل واکنش پیش پلیمر HTPB و عامل پخت TDI بوده که عامل پخت با برقراری اتصالات عرضی ما بین زنجیره‌های HTPB سبب افزایش نظم در بین زنجیره‌ها شده (برقراری واکنش شیمیایی بین گروه‌های OH و NCO) و آن‌ها را از حالت درهم تنیدگی^۱ خارج می‌کند. حالت درهم تنیدگی به زنجیره‌های HTPB اجازه‌ی تحرک بالایی داده که نتیجه‌ی آن کاهش مدول ذخیره است. شکل (۱۲) نتایج حاصل از فاکتور اتلاف نسبت به دما را برای زمان‌های مختلف نشان می‌دهد که دلیلی بر تأیید افزایش دانسیته‌ی اتصالات عرضی در سیستم بایندر است. زیرا با افزایش زمان کپولت، کاهش فاکتور اتلاف در ناحیه‌ی پیک مربوط به $Tg^{unrestricted}$ بسیار جزئی می‌باشد به طوریکه نمودارها تقریباً بر روی یکدیگر قرار می‌گیرند و با توجه به اینکه این ناحیه مربوط به تحرک زنجیره‌ی اصلی HTPB می‌باشد، زمانی تغییرات شدید در فاکتور اتلاف آن مشاهده می‌شود که زنجیر اصلی دچار تخریب شده باشد (فرآیند شکست زنجیر)، لذا می‌توان نتیجه گرفت که مکانیسم شکست زنجیر عامل تعیین کننده‌ی کپولت نمونه‌ی پیشرانه نمی‌باشد این در حالی است که با افزایش زمان کپولت، مساحت سطح زیر پیک فاکتور اتلاف نسبت به دما در ناحیه‌ی پیک مربوط به $Tg^{restricted}$ کاهش قابل توجهی را از خود نشان می‌دهد. سفتی و نرمی نمونه‌ی پیشرانه در این ناحیه محدود به فعل و انفعالات رخ داده در شبکه‌ی بایندر پلیمری است، لذا افزایش دانسیته‌ی اتصالات عرضی در این ناحیه سبب کاهش تحرک و در نتیجه کاهش اتلاف انرژی شده (گرنش کمتر) که نتیجه‌ی آن سفت شدن نمونه‌ی پیشرانه است، از طرفی دیگر سرعت افزایش دانسیته‌ی اتصالات عرضی ثابت نبوده و با افزایش زمان به دلیل کاهش قسمت‌های مستعد برقراری پیوند(اشباع شدن) کاهش می‌یابد که این مهم به وضوح در شکل (۱۲) نمایان است، زیرا با افزایش زمان کپولت سرعت تغییرات مساحت سطح زیر پیک فاکتور اتلاف، روند کاهشی را از خود نشان می‌دهد.

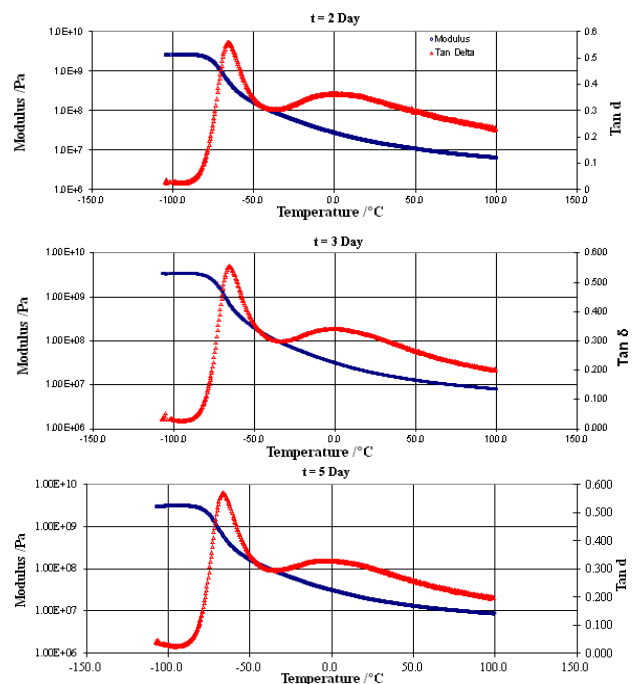
جدول ۳- شبیه‌سازی شرایط کپولت تسریع یافته نسبت به شرایط مرجع.

شرایط کپولت طبیعی (مبنا)			
دما (°C)	زمان بر حسب سال		
۲۵	۰/۶۶	۱/۳۳	۲
شرایط کپولت تسریع یافته			
دما (°C)	زمان بر حسب روز		
۸۰	۲	۳	۵
۷۰	۴	۸	۱۲
۶۰	۱۰	۲۰	۳۰

مطابق جدول (۳) مدت زمان قرار گیری نمونه تحت دمای ۲۵°C به مدت دو سال معادل است با قرارگیری نمونه در دمای ۸۰°C به مدت ۵ روز. از آنجایی که برای رسم یک نمودار حداقل به سه نقطه نیاز است، لذا مدت زمان ۲ سال به سه بازه‌ی زمانی شکسته و معادل آن بر طبق معادله‌ی وان هوف در دماهای مختلف تعیین شد. بررسی کپولت نمونه‌ی پیشرانه تحت شرایط کپولت تسریع یافته در دمای ۸۰°C با استفاده از آزمون DMA انجام گرفت. نتایج حاصل از نمودارهای فاکتور اتلاف و مدول ذخیره نسبت به دما در زمان‌های مختلف، در شکل (۱۰) نشان داده شده است.



شکل ۹- نمودار فاکتور اتلاف برای نمونه‌ی مرجع.



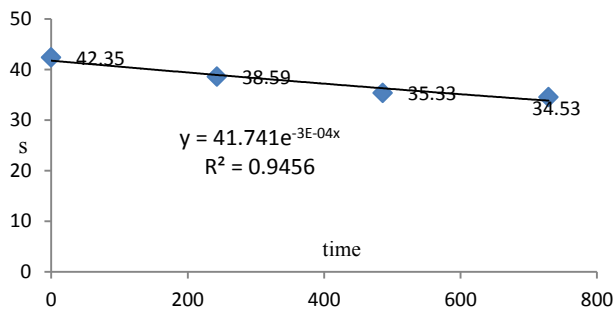
شکل ۱۰- نمودارهای فاکتور اتلاف و مدول ذخیره در دمای ۸۰°C (معادل دمای ۲۵°C به مدت دو سال).

نمودارهای شکل (۱۰) نشان می‌دهند، با افزایش زمان کپولت مدول ذخیره افزایش و فاکتور اتلاف کاهش می‌یابد. برای بررسی بهتر، نمودارهای لگاریتمی مدول ذخیره نسبت به دما در زمان‌های مختلف در شکل (۱۱) نشان داده شده‌اند.

نمودارهای مدول ذخیره نسبت به دما در شکل (۱۱) نشان می‌دهند که با افزایش زمان کپولت، مدول ذخیره در ناحیه‌ی مسطح لاستیکی افزایش می‌یابد که نتیجه‌ی آن سفت شدن پیشرانه و نوعی افت خواص محسوب

1- Entanglement

بدست آمد. طول عمر بر اساس ۵۰ درصد افت خواص اولیه برابر ۶/۲ سال برای دمای ۲۵°C تخمین زده شد.



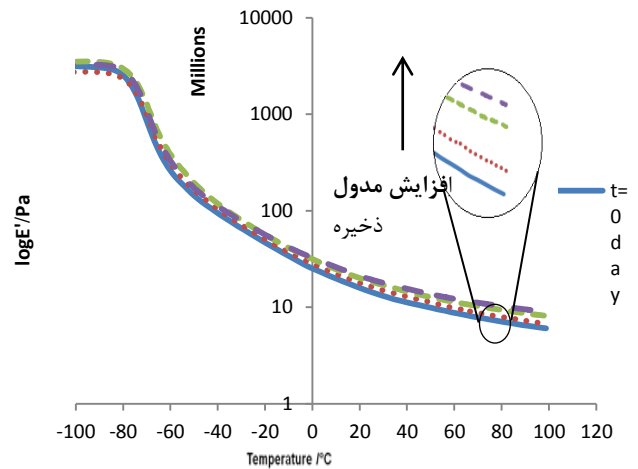
شکل ۱۳- نمودار مساحت سطح زیر پیک فاکتور اتلاف، شبیه‌سازی شده برای دمای ۲۵°C.

۷- نتیجه‌گیری

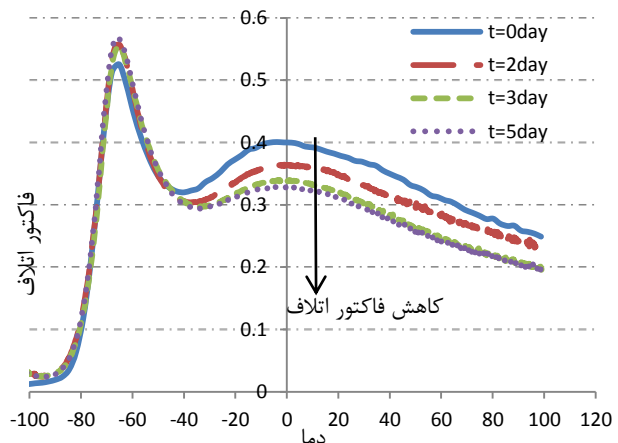
جهت بررسی کهولت از شرایط کهولت تسریع یافته به روش وان هوف استفاده و فاکتور F برای این معادله در حدود ۲/۵ محاسبه گردید. از حداکثر دمای تسریع یافته ۸۰°C به مدت پنج روز (دماهای بالاتر مکانیسم‌های تخریبی را ایجاد می‌کردند که عملاً تحت شرایط طبیعی وجود نداشتند) استفاده شد که بر طبق محاسبات معادل مدت زمان دو سال در دمای ۲۵°C می‌باشد. نتایج حاصل از آزمون مکانیکی دینامیکی برای نمونه‌ی پیش‌رانه نشان داد که با افزایش زمان کهولت، مدول ذخیره در ناحیه‌ی مسطح لاستیکی افزایش می‌یابد که دلیلی بر وقوع مکانیسم افزایش دانسیته‌ی اتصالات عرضی بوده و سبب سفت شدن پیش‌رانه می‌شود. بررسی نمودار فاکتور اتلاف در همین بازه‌ی زمانی نشان داد که با افزایش زمان، به طور کلی دمپینگ (اتلافات انرژی درونی) نمونه پیش‌رانه کاهش یافته که تأییدی بر مکانیسم افزایش دانسیته‌ی اتصال عرضی در سیستم باینر می‌باشد. طول عمر بر اساس ۵۰ درصد افت خواص اولیه برابر ۶/۲ سال برای دمای ۲۵°C تخمین زده شد.

مراجع

- [1] Shekhar, H. "Studies on Stress-Strain Curves of Aged Composite Solid Rocket Propellants"; Def. Sci. J. 2012, 62, 90-94.
- [2] Cerri, S.; A. Bohn, M.; Menke, K.; Galfetti, L. "Ageing Behaviour of HTPB Based Rocket Propellant Formulations"; Cent. Eur. J. Energ. Mater. 2009, 6, 149-165.
- [3] Kenneth, K.; Kuo, R. A. "Applications of Turbulent and Multiphase Combustion"; New Jersey. 2012.
- [4] Mahanta, A.K.; Dharmasakti, Ila.; Pattnayak P.K.; "Rheological Behaviour of HTPB-based Composite Propellant: Effect of Temperature and Pot Life on Casting Rate"; Def. Sci. J. 2007, 57, 435-442.
- [5] A.Bohn, M.; Cerri, S. "Ageing Behaviour of Composite Rocket Propellant Formulations Investigated by DMA, SGA and GPC", Insensitive Munitions & Energetic Materials Technology Symposium, 2010.
- [6] A.Bohn, M. "Nc-Based Energeticmaterials-Stability,Decomposition and Aging"; AWE, Aldermaston, England. 2007.



شکل ۱۱- نمودارهای مدول ذخیره ۸۰°C.



شکل ۱۲- نمودار فاکتور اتلاف برای نمونه‌ی مرجع.

به طور کلی با افزایش زمان کهولت، مساحت سطح زیر نمودار فاکتور اتلاف در محدوده‌ی دمایی ۸۰°C- تا ۸۰°C+ کاهش می‌یابد که بیانگر کاهش اتلاف انرژی یا دمپینگ است. کاهش دمپینگ به معنای سفت شدن تدریجی نمونه‌ی پیش‌رانه بوده و سبب افت خواص مکانیکی آن می‌شود. جهت تخمین عمر نمونه‌ی پیش‌رانه ابتدا بایستی نمودار خاصیت مورد نظر نسبت به زمان رسم شود، سپس از روی نمودار رسم شده معادله‌ای را بدست آورد که با استفاده از آن بتوان خاصیت مورد نظر را در زمان‌های طولانی مورد ارزیابی قرار داد. خاصیتی که برای تخمین طول عمر در این مقاله استفاده گردید، مساحت سطح زیر پیک دوم ($T_g^{restricted}$) بین نقاط عطف نمودار (بازه‌ی بین ۴۰°C- تا ۸۰°C) به عنوان معیاری از نرمی پیش‌رانه می‌باشد که نسبت به زمان ارزیابی می‌گردد. نمودار شکل (۱۳) مساحت سطح زیر پیک دوم را نسبت به زمان نشان می‌دهد. در این نمودار مساحت سطح زیر پیک فاکتور اتلاف با S نمایش داده شده و تحت شرایط کهولت تسریع یافته برای دمای ۲۵°C شبیه‌سازی شده است. بالاترین درجه‌ی همگرایی (۰,۹۴۵۶) برای داده‌ها نمودار توسط معادله‌ی نمایشی $y = 41.741e^{-3E-04X}$

- [۱۰] ساوجی، محمد تقی "بررسی کِهولت پیشرانه جامد مرکب بر پایه HTPB با روش آنالیز خواص مکانیکی دینامیکی"، مجله علمی-پژوهشی مواد پُر انرژی، سال چهارم، شماره ۱، ۳۹-۵۲، ۱۳۸۸.
- [11] Kevin, P. M. "Dynamic Mechanical Analysis"; United States, 2008.
- [12] Lin, L. "Dynamic Mechanical Analysis (DMA) Basics and Beyond"; PerkinElmer, 2000.
- [13] Kadiresh, P.N.; Sridhar B.T.N. "Mechanical and Ballistic Property Variations of a Solid Propellant During Accelerated Ageing", Journal on Design and Manufacturing Technologies. 2007, 1(1), 71-73.
- [7] Shekhar, H. "Prediction and Comparison of Shelf Life of Solid Rocket Propellants Using Arrhenius and Berthelot Equations"; Propellants, Explos. Pyrotech, 2011, 36, 356 – 359.
- [8] José, L. D. L. F.; Olga, R. G. "Dynamic Mechanical Study on the Thermal Aging of a Hydroxyl-Terminated Polybutadiene-Based Energetic Composite"; J. appl. polym. sci. 2003, 87, 2397-2405.
- [9] Cerri, S.; A.Bohn, M.; Menke, K.; Galfetti, L. "Aging of HTPB/Al/AP Rocket Propellant Formulations Investigated by DMA Measurements"; Propellants, Explos. Pyrotech.. 2013, 38, 190 – 198.