

جایگزینی بایندر پراثرژی ماده منفجره زیر آبی

PBXN-103 با پلی گلیسیدیل نیترات

احمد ملایی^{۱*}، علی محمدی^۲، یحیی ابراهیم آبادی^۳

۱- دکترا، ۲- کارشناس ارشد، ۳- دانشجوی دکتری دانشگاه جامع امام حسین (ع)

(تاریخ وصول: ۹۷/۱۱/۱۶، تاریخ پذیرش: ۹۸/۴/۱۶)

چکیده

ماده منفجره پلاستیکی PBXN-103 به عنوان یک خرج زیر آبی بر پایه سامانه بایندر پراثرژی است که در سرچنگی تعدادی از سلاح‌های دریایی مورد استفاده قرار گرفته است. در فرمولاسیون PBXN-103 از متریول تری نیترات (MTN)، تری اتیلن گلیکول دی نیترات (TEGDN) و نیتروسلولز به عنوان اجزای اصلی بایندر استفاده می‌شود. در این تحقیق اثرات به کارگیری بایندر در دسترس پلی گلیسیدیل نیترات (PGN) بر خواص فیزیکی، مکانیکی، حرارتی و حساسیتی PBXN-103 مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که با جایگزینی بایندر، خواص مکانیکی از جمله استحکام کششی و کرنش به طور قابل توجهی ارتقاء یافته و مقادیر آن به ترتیب تا ۸۵ psi و ۷۰٪ افزایش می‌یابد. بر اساس گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC)، پایداری حرارتی نیز در مقایسه با PBXN-103 به میزان ۲۰ °C افزایش یافته و به ۱۹۰ °C می‌رسد. دمای انتقال شیشه‌ای محصول و پایداری تحت خلاء آن به ترتیب ۵۴ °C- و ۴/۰۶ ml/g/48h است. حساسیت به ضربه ۷ N.m و مقدار حساسیت به اصطکاک فرمولاسیون ۷/۲ kg.F است. این فرمولاسیون با انفجار چاشنی الکتریکی تجاری نمره ۸ منفجر نشده و تنها دچار اشتعال می‌شود.

واژه‌های کلیدی: ماده منفجره زیر آبی، PBXN-103، سامانه بایندر پراثرژی، پلی (گلیسیدیل نیترات).

Replacement of Energetic Binder in Underwater Explosive PBXN-103 by Poly Glycidyl Nitrate

A. Mollaei*, A. Mohammadi, Y. Ebrahim Abadi

Imam Hossein Comprehensive University

(Received: 1/19/2019, Accepted: 7/7/2019)

Abstract

Plastic bonded explosive PBXN-103 as an underwater charge based on energetic binder system is used in warhead section of several navy weapons. Metriol trinitrate (MTN), triethylene glycol dinitrate (TEGDN) and pelletized nitrocellulose are basic ingredients of binder system in PBXN-103 formulation. In this research the effects of applying accessible Poly glycidyl nitrate (PGN) as binder, were investigated on physical, mechanical, thermal, and sensitivity properties of PBXN-103. Results remarkably indicated that the binder replacement enhanced the tensile strength and elongation to 85 psi and 70 % respectively. Based on differential scanning calorimetry (DSC), the thermal stability of formulation increased 20 °C in comparison with PBXN-103 and reached 190 °C. Glass transition temperature, vacuum thermal stability, impact sensitivity and friction sensitivity were -54 °C and 4.06 ml/g/48h, 7 N.m and 7.2 kg.F respectively. This new formulation was not fired by exploding No. 8 commercial electric detonator.

Keywords: Underwater Explosives, PBXN-103, Energetic Binder System, Poly (Glycidyl Nitrate).

* Corresponding Author E-mail: a.mollaei@merc.ac.ir

۱- مقدمه

مواد منفجره زیرآبی از طریق موج انفجار و همچنین تولید حباب گازی طی واکنش با آب، موجب آسیب اهداف می‌شوند. این مواد عمدتاً حاوی جزء منفجره به همراه پودر آلومینیم هستند [۱]. اثرات تخریبی انفجار زیر آب، با فرمولاسیون ماده منفجره و فاصله آن از مرکز انفجار مرتبط است. اثرات اولیه انفجار در اثر اعمال فشار ناشی از ایجاد موج شوک و اثرات ثانویه آن مربوط به تراست ناشی از انبساط حباب‌های گازی است [۲].

مواد منفجره زیر آبی را می‌توان به دو دسته اصلی پایه TNT و پایه پلیمر دسته‌بندی کرد. فرمولاسیون‌هایی چون H-6، HBX-3 و تورپکس در دسته اول قرار دارند و ترکیباتی چون PBXW-115، PBXN-103 و PBXN-105 از جمله مواد منفجره پلیمری^۱ (PBX) محسوب می‌شوند. کمیته تسلیحات نیروی دریایی آمریکا در اواخر سال ۱۹۵۷ برنامه‌ای برای مطالعه انفجارپذیری پیشرانه‌های جامد راکتی را شروع کرد. در این بررسی، زمانی که یک مدل پیشرانه نیتروزولی جهت تعیین حساسیت به موج شوک منفجر شد، موج انفجاری با سرعت پایین اما دامنه ایمپالس مثبت بالا ایجاد کرد. پیشرانه نیتروزولی حاوی نیتروسولوز قرصی، آمونیوم پرکلرات، آلومینیوم و برخی نرم کننده‌های استر نیترات است [۳].

دونا پرایس و همکارانش دریافتند که این پیشرانه‌ها می‌توانند به‌عنوان ماده منفجره زیر آبی بسیار قوی عمل کنند. در نتیجه مکس استوز وظیفه فرمول‌بندی تازه پیشرانه و بهینه‌سازی برای استفاده در سلاح‌های زیر آبی را بر عهده گرفت. نتایج کار او در نهایت به توسعه PBXN-103 به‌عنوان یک ماده منفجره زیر آبی بسیار قوی حاوی آمونیوم پرکلرات، نیتروسولوز، آلومینیوم و نرم کننده‌های متریول تری‌نیترات و تری‌اتیلن گلیکول دی‌نیترات و پایدار کننده‌ها منجر شد. چیزی که تصمیم نیروی دریایی را برای استفاده از PBXN-103 جدی‌تر کرد، کشف این واقعیت بود که ماده منفجره H-6 که پیش از این در سرچنگی اژدر MK-46 استفاده می‌شد، نمی‌توانست اهداف زیردریایی را به خوبی از بین ببرد. بنابراین PBXN-103 اولین ماده منفجره از نوع پیشرانه راکتی بود که در سرچنگی‌های زیرآبی استفاده شد [۳].

PBXN-103 نخستین بار به‌عنوان خرج زیرآبی در سرچنگی اژدر RAN MK46 شارژ شد. این خرج به‌طور وسیعی در انواع سرچنگی‌های زیر آبی دیگر در نیروی دریایی آمریکا نظیر MK-46 (نسخه قدیمی اژدر MK-48)، مین Captor و سرچنگی Sabre Mk-57 مورد استفاده قرار گرفت [۴].

فرمولاسیون این ماده منفجره زیرآبی در جدول (۱) ارائه شده است.

جدول ۱- ترکیب درصد اجزای فرمولاسیون PBXN-103 [۴ و ۵].

اجزاء	درصد وزنی
پودر آلومینیوم (Al)	۲۷
آمونیم پرکلرات (AP)	۴۰
تری‌متیلول‌تان تری‌نیترات (TMETN)	۲۳
تری‌اتیلن گلیکول دی‌نیترات (TEGDN)	۲/۵
نیتروسولوز (NC) قرصی شکل	۶
اتیل سنترالیست (EC)	۱/۳
رزورسینول	۰/۲

خرج PBXN-103 هر چند انرژی خروجی بالایی دارد، ولی مسائلی وجود دارد که نشان می‌دهد سرچنگی‌های حاوی PBXN-103، معیارهای مهمات غیر حساس^۲ (IM) را احراز نمی‌کنند. بنابراین در دهه ۹۰ برنامه‌های جدیدی برای انتخاب جایگزین مناسب این خرج جهت استفاده در سرچنگی‌های زیر آبی در نظر گرفته شد تا مطابق با الزامات IM بوده و به لحاظ قدرت انفجاری هم قوی‌تر یا حداقل معادل با PBXN-103 باشد [۴]. با توجه به این محدودیت، در این تحقیق سعی شد ضمن ثابت نگه داشتن مقدار اجزای جامد فرمولاسیون، تغییراتی در نوع و ترکیب درصد اجزای سامانه بایندر اعمال گردد تا بهبود خواص مکانیکی همراه با پایداری حرارتی و کاهش حساسیت فرمولاسیون حاصل شود. بر اساس استاندارد (OS) MIL-E-82756 [۵] خرج PBXN-103 می‌بایست دارای استحکام کششی حداقل ۶۰ psi، درصد ازدیاد طول بالاتر از ۹٪ و پایداری تحت خلأ ۱ ml/g/48h باشد. بنابراین فرمولاسیون پیشنهادی این تحقیق (PBXIR-103) در پارامترهای مختلف از جمله موارد ذکر شده مورد بررسی و مقایسه با خرج مبنا قرار گرفته است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و تجهیزات

خرج PBXN-103 با فرمولاسیون تغییر یافته تحت عنوان PBXIR-103 طراحی و تولید شده است. برای تهیه این خرج، پودر آلومینیم با خلوص بالاتر از ۹۸٪، شکل کروی و اندازه ذرات کوچک‌تر از ۵ میکرون مورد استفاده قرار گرفت. اکسید کننده آمونیوم پرکلرات مصرفی دارای گرید صنعتی و نوع C با خلوص حداقل ۹۹٪ و متوسط اندازه ذرات ۴۰۰ میکرون از صنعت تهیه شد. رزین پلی (گلیسیدیل نیترات) (PGN) صنعتی دارای متوسط عددی جرم مولکولی (\bar{M}_n) ۳۴۰۰ و دمای انتقال شیشه‌ای 35°C بوده است. نرم کننده پراثری تری‌اتیلن گلیکول دی‌نیترات (TEGDN) تولید صنعت با حداکثر رطوبت ۰/۲٪ در این تحقیق استفاده شد. سایر مواد اولیه از جمله عامل شبکه‌ای کننده تری‌متیلول پروپان (TMP)، عامل پخت

سپس محلول بایندر به ظرف همزن منتقل و به آن مقدار ۶/۱۶ گرم تری‌متیلول پروپان (TMP) اضافه شد. محتویات همزن به مدت ۱۰ دقیقه در فشار محیط و دمای °C ۴۵ با دور ۴۰ Hz و سپس ۵ دقیقه تحت خلأ ۰/۸ bar به هم زده شد. در ادامه دمای ظرف تا °C ۵۰ افزایش یافته و ۳۲۰ گرم اکسید کننده آمونیوم پرکلرات کلاس C (400 μm) طی دو مرحله مجزا (هر مرحله ۲۱۵ گرم با زمان اختلاط ۱۰ دقیقه) اضافه گردید. پس از آن ۲۱۶ گرم پودر آلومینیم کروی (5 μm) طی دو مرحله مجزا (هر مرحله ۱۰۸ گرم) به ظرف همزن منتقل شد. در هر مرحله پس از افزایش آلومینیم، محتویات همزن به مدت ۱۰ دقیقه در فشار محیط و دمای °C ۵۰ با دور ۴۰ Hz و سپس ۵ دقیقه تحت خلأ ۰/۸ bar مخلوط شد. ایزوفورون دی‌ایزوسیانات (IPDI) ترکیب بعدی بود که به ظرف همزن اضافه شد. این ترکیب به وزن ۴۸ گرم به طور دقیق توزین و به مخلوط اضافه شد. دی‌بوتیل‌تین‌دی‌لورات (DBTDL)، ترکیب نهایی است که به مخلوط اضافه شد. مقدار ۰/۲۴ گرم از این ترکیب به کمک سرنگ انسولین توزین و به ظرف همزن افزوده شد. در پایان خمیر PBX، تحت خلأ و درون قالب پیش گرم شده آلومینیمی با پوشش داخلی از جنس تفلون ریخته‌گری شد.

۳-۲- اندازه‌گیری چگالی PBX

اندازه‌گیری چگالی مطابق استاندارد ASTM D792-91 [۶] در دمای محیط و به روش ارشمیدوس انجام شد. در این روش، چگالی طبق رابطه (۱) محاسبه می‌شود:

$$D = \frac{W_a}{W_b - W_c} \times D_w \quad (1)$$

در این رابطه، D چگالی نمونه (برحسب g/cm^3)، D_w چگالی آب در دمای آزمون، W_a وزن نمونه در هوا یا وزن نمونه خشک، W_b وزن نمونه تر (اشباع) و W_c وزن نمونه درون آب (وزن غوطه‌وری) را نشان می‌دهد. اختلاف W_b و W_c حجم نمونه را نشان می‌دهد. نمونه‌های استفاده شده به صورت مکعبی شکل با وزنی در حدود ۱۰ گرم بودند. این آزمون ۳ بار برای فرمولاسیون تکرار و میانگین نتایج گزارش شد.

۴-۲- آزمون تنش - کرنش

بر اساس استاندارد نظامی (OS) MIL-E-82756 [۵]، آزمون استحکام کششی خرج PBXN-103 می‌بایست مطابق با دستورالعمل رفتار مکانیکی پیشران‌های جامد JANNAF^v اندازه‌گیری شود. ابعاد نمونه دمبلی مخصوص این آزمون در شکل (۱) نشان داده شد. برای تهیه نمونه‌های دمبلی‌شکل، نمونه PBXIR-103 پخت شده با استفاده از برشگر لیزری به شکل مستطیل‌هایی با ضخامت ۱۲/۵ mm بریده شد.

ایزوفورون دی‌ایزوسیانات و کاتالیست دی‌بوتیل‌تین‌دی‌لورات و تولید شرکت مرک^۱ آلمان هستند.

مواد اولیه با ترازوی دیجیتالی مدل GF-600 شرکت AND ژاپن با دقت ۰/۰۰۱ g و حداکثر کاربری ۶۱۰ g توزین شدند. از همزن دو پروانه‌ای با چرخش سیاره‌ای مدل DPM1PV ساخت شرکت راس^۲ آمریکا، دارای حجم ۱ لیتر با ظرفی دوجداره و با قابلیت ایجاد خلأ و گرمایش جهت اختلاط مواد اولیه استفاده شد. خمیر PBX در آون الکتریکی ساخت شرکت ممرت^۳ آلمان با دقت تنظیم دمایی °C ۰/۱ پخت شد. اندازه‌گیری چگالی به روش غوطه‌وری و با بهره‌گیری از ترازوی متلر تولدو^۴ سوئیس مدل AS220/C/2 ساخت شرکت رادواگ^۵ انجام شد. برای اندازه‌گیری سختی از سختی‌سنج مدل GTGSHB ساخت شرکت گوئک^۶ تایوان با قابلیت اندازه‌گیری در واحد Shore A و برای آزمون کشش از دستگاه TCS-2000 همین شرکت استفاده شد. گرماسنجی روبشی تفاضلی نمونه‌های PBX با دستگاه DSC1 و گرماوزن‌سنجی (TGA) با دستگاه TGA/SDTA851 ساخت شرکت متلر تولدو انجام شد.

۲-۲- معرفی فرمولاسیون و روش تهیه آن

ترکیب درصد وزنی اجزای PBXIR-103 در جدول (۲) ارائه شده است. مواد اولیه با تلورانس ۰/۲٪ توزین شدند و هر بیج تولیدی حاوی ۸۰۰ گرم محصول بوده است.

جدول ۲- ترکیب درصد اجزای فرمولاسیون PBXIR-103.

اجزاء	درصد وزنی
پودر آلومینیم (Al)	۲۷
آمونیم پرکلرات (AP)	۴۰
پلی (گلیسیدیل نیترات) (PGN)	۲۳
تری‌اتیلن گلیکول دی‌نیترات (TEGDN)	۳/۲
تری‌متیلول پروپان (TMP)	۰/۷۷
ایزوفورون دی‌ایزوسیانات (IPDI)	۶
دی‌بوتیل‌تین‌دی‌لورات (DBTDL)	۰/۰۳

پیش از شروع فرایند، پودر آمونیم پرکلرات، رزین PGN، نرم کننده TEGDN و پودر آلومینیم حداقل به مدت ۳ روز در آون ۶۰ درجه قرار گرفته و رطوبت احتمالی آن‌ها حذف شد. برای شروع کار، ابتدا دمای جداره ظرف همزن در دمای °C ۴۵ ثابت شد. سپس اجزای بایندر شامل ۱۸۴ گرم PGN و ۲۵/۶ گرم نرم کننده به یک بشر cm^3 ۲۵۰ اضافه و به مدت ۱۵ دقیقه با همزن مغناطیسی در دمای °C ۶۰ به هم زده شد.

7- Joint Army Navy Nasa Air Force

1- Merck
2- Ross
3- Memmert
4- Mettler Toledo
5- RADWAG
6- Gotech

۸-۲- گرماوزن سنجی

در این آزمون، مقدار ۲/۶ mg نمونه PBXIR-103 تحت اتمسفر ازت و با نرخ گرمایش $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ قرار گرفت. محدوده دمایی بررسی شده در این روش $25-500^{\circ}\text{C}$ بوده است.

۹-۲- پایداری حرارتی تحت خلأ

آزمون پایداری حرارتی تحت خلأ برای ارزیابی پیرشدگی مواد و همچنین سازگاری اجزای یک ترکیب چند جزئی انجام می‌شود. برای این منظور نمونه‌ای به وزن تقریبی ۴ گرم مطابق با استاندارد MIL-STD-1751A به مدت ۴۸ ساعت در دمای 100°C تحت خلأ قرار گرفت و میزان حجم گاز آزاد شده اندازه‌گیری شد.

۱۰-۲- حساسیت به ضربه

در این آزمون نمونه بین دو سطح فولادی مسطح و موازی در معرض ضربه یک وزنه سقوط کننده با وزن مشخص قرار می‌گیرد. ضربه حاصل از سقوط وزنه ممکن است منجر به آغازش یا عدم آغازش انفجار نمونه شود. مطابق رابطه (۲)، انرژی ضربه (E_I) تابعی از سنگینی وزنه (M_w) و ارتفاع سقوط (H) است. هر چه E_I آغازش یک ماده در آزمون حساسیت به ضربه بیشتر باشد، حساسیت آن ماده نسبت به ضربه کمتر است [۸]. حساسیت به ضربه نمونه PBXN-111 به روش BAM و با استفاده از وزنه ۱ کیلوگرمی انجام شد.

$$E_I = M_w * H \quad (2)$$

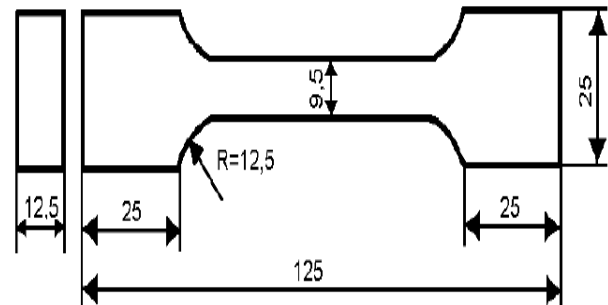
۱۱-۲- حساسیت به اصطکاک

مقدار اصطکاک که منجر به آغازش انفجار می‌شود، شاخصه‌ای مهم از حساسیت ماده منفجره است. برای اندازه‌گیری حساسیت به اصطکاک نمونه PBXIR-103 از دستگاه BAM استفاده شد. در این دستگاه، نمونه در حالی که بر روی یک مقرر فولادی لغزنده در راستای افقی حرکت می‌کند، تحت فشار عمودی یک چرخ ثابت فولادی نیز قرار می‌گیرد. نیروی فشارندگی با یک گیج اندازه‌گیری شده و مقرر نمونه به اندازه یک اینچ حرکت می‌کند. سرعت متوسط حرکت مقرر در حدود ۰/۹ m/s است.

۱۲-۲- حساسیت به چاشنی الکتریکی

شروع انفجار یک خرج با چاشنی در درجه اول به ماهیت ماده منفجره بستگی دارد. نتایج این آزمون را می‌توان برای دسته‌بندی مواد منفجره از نقطه‌نظر خطرات آن‌ها به کارگیری کرد. در این تحقیق برای بررسی حساسیت به چاشنی خرج PBXIR-103 از چاشنی الکتریکی آبی نمره ۸ استفاده شد. مطابق استاندارد نظامی IDS-068، این چاشنی مجموعه‌ای از یک بدنه فلزی حاوی ماده منفجره اولیه (نظیر آزید

طول و عرض این مستطیل‌ها می‌بایست به صورتی باشد که ابعاد دمبل به راحتی از آن قابل تهیه باشد. بعد از آن نمونه به کمک پانچ و دستگاه پرس به شکل مورد نظر درمی‌آید. آزمون استحکام کششی در دمای محیط و با سرعت کشش ۵ mm/min انجام شد.



شکل ۱- ابعاد نمونه آزمون تنش - کرنش مطابق استاندارد JANNAF

۵-۲- اندازه‌گیری سختی

اندازه‌گیری سختی طبق استاندارد [۷] DIN ۵۳۵۰۴ و با سختی‌سنج Shore A انجام شد. طبق این استاندارد، ضخامت نمونه می‌بایست حداقل ۶ mm باشد. نمونه‌های آزمایش شده در این طرح، به شکل مکعبی با ضخامت در حدود ۱۲ mm و دارای سطحی صاف و تخت بودند. این آزمون بر روی نقاطی از نمونه که عمدتاً در وسط قرار داشته و تحت تنش‌های مکانیکی نبوده انجام شد. بر روی هر نمونه، اندازه‌گیری حداقل در ۴ نقطه انجام گرفت. این نقاط همچنین در حدود ۴ mm از یکدیگر فاصله دارند. در پایان میانگینی از نتایج به‌عنوان سختی هر فرمولاسیون گزارش می‌شود.

۶-۲- گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) دما پایین

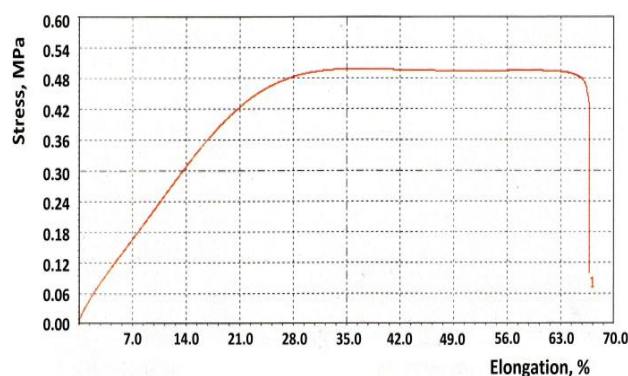
آنالیز DSC نمونه PBXIR-103 در دمای پایین با هدف تعیین دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) بوده و به همین خاطر مقدار ۸/۹۲ mg از نمونه تحت اتمسفر ازت با دبی ۲۰ ml/min، در محدوده دمایی 100°C تا 20°C با نرخ گرمایش $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ مورد آزمون قرار گرفت.

۷-۲- گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) دما بالا

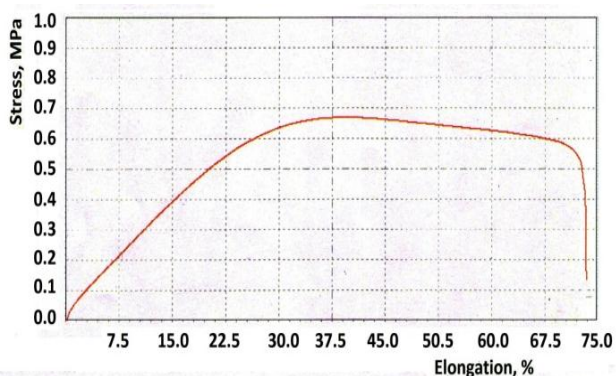
در اینجا، هدف بررسی پایداری حرارتی نمونه و تغییرات آن در اثر افزایش دما بوده است. نمونه با وزن کمتر از ۳ میلی‌گرم پس از قرار گرفتن در تشتک آلومینا و تحت اتمسفر ازت با دبی ۵۰ ml/min، از دمای محیط تا 500°C با نرخ گرمایش (B) 10°C درجه سلسیوس بر دقیقه آنالیز شد. این محدوده دمایی صرفاً برای بررسی تجزیه حرارتی PGN و AP بوده و تغییرات حرارتی دیگر اجزا نظیر ذوب آلومینیم در دماهای بالاتر به دلیل محدودیت دستگاه انجام نشد.

مواد منفجره پلاستیکی در معرض تنش‌ها و کرنش‌های مختلفی همچون انقباض در طی فرایند پخت، تفاوت ضریب انبساط حرارتی قالب و PBX، حمل‌ونقل، انبارداری و افروزش قرار دارند. بنابراین خواص مکانیکی این ترکیبات از اهمیت فراوانی برخوردار بوده و بررسی استحکام کششی و درصد کرنش (ازدیاد طول) در نقطه شکست از ملزومات انتخاب یک ماده منفجره مناسب است.

خواص مکانیکی فرمولاسیون‌های کامپوزیتی نظیر PBXها به عوامل متعددی همچون نوع و میزان بایندر وابسته است. خواص مکانیکی همچنین وابسته به میزان پرکننده، توزیع اندازه ذرات در بخش جامد و کیفیت اتصال فاز مشترک میان پرکننده و بایندر پلیمری است. در فرمولاسیون PBXIR-103، میزان و نوع بار جامد همانند PBXN-103 انتخاب شده است. مطابق استاندارد (OS) MIL-E-82756(5)، استحکام کششی فرمولاسیون PBXN-103 می‌بایست در دمای 25°C ، بیش از ۶۰ psi و درصد ازدیاد طول آن بالغ بر ۹ درصد باشد. با این وجود تغییر در خواص مکانیکی فرمولاسیون تهیه شده نسبت به PBXN-103 قابل پیش‌بینی بود. در این بررسی آزمون استحکام کششی نمونه PBXIR-103، ۲ بار تکرار شد. نمودارهای تنش - کرنش به دست آمده در شکل‌های (۳ و ۴) نشان داده شد.

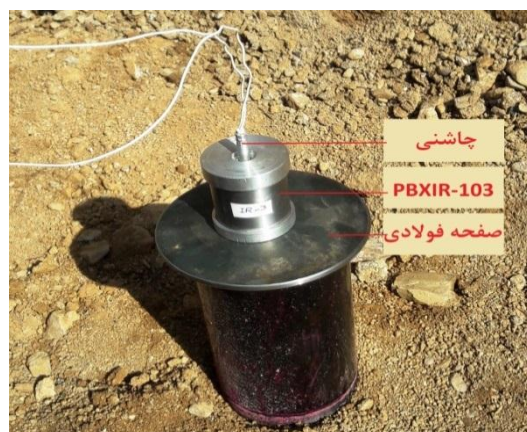


شکل ۳- نمودار تنش - کرنش نمونه اول PBXIR-103.



شکل ۴- نمودار تنش - کرنش نمونه دوم PBXIR-103.

سرب) و یک ماده منفجره ثانویه نظیر نیتروپنتا^۱ با وزن کمتر از ۲ گرم است که با اتصال جریان الکتریکی به پیل آغشته به آتشزن است و به‌طور آبی عمل می‌کند [۹]. خرج PBX درون یک قالب استوانه‌ای شکل فولادی شارژ شد. این قالب دارای طول ۵۰ mm، قطر داخلی ۴۰ mm و ضخامت ۳ mm بوده است. دو طرف قالب دارای درپوش فلزی است. یک قطعه پلی‌اتیلنی با اندازه‌ای معادل چاشنی الکتریکی، پیش از شارژ خرج از سمت یکی از درپوش‌ها درون قالب قرار می‌گیرد. بعد از پخت خرج و خروج این قطعه، فضای لازم برای جاگذاری چاشنی درون خرج ایجاد می‌شود. حجم مفید این قالب در حدود 61 cm^3 است. با توجه به چگالی PBXIR-103، نزدیک به ۱۰۶ گرم از این خرج در قالب جای می‌گیرد. برای انجام آزمون حساسیت به چاشنی، مطابق شکل (۲) قالب شارژ شده بر روی یک دیسک فلزی به ضخامت ۵ mm قرار گرفت تا در صورت انفجار نمونه، اثر آن قابل مشاهده باشد. پس از آن چاشنی درون خرج قرار گرفته و انفجار به‌صورت الکتریکی از فاصله ایمن آغاز شد. نتایج به کمک دو دوربین معمولی و سرعت بالا (۶۰۰ frame/s) فیلم‌برداری شد.



شکل ۲- چیدمان آزمون حساسیت به چاشنی الکتریکی.

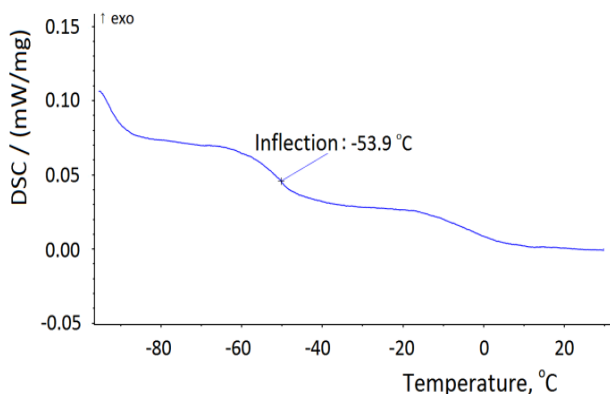
۳- نتایج و بحث

۳-۱- خواص فیزیکی و مکانیکی

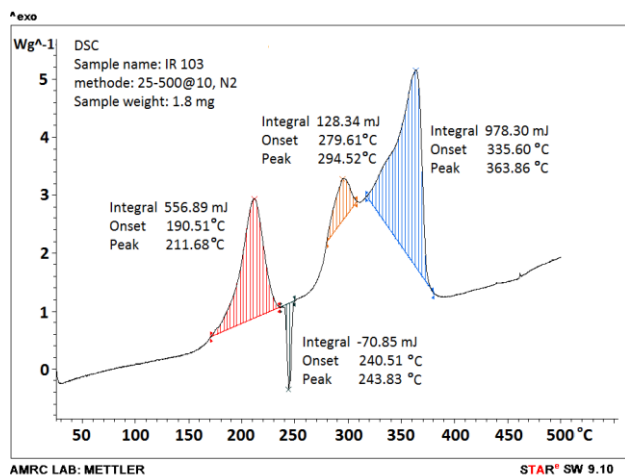
یکی از مهم‌ترین پارامترهای ارزیابی و کنترل کیفیت خرج‌های PBX، چگالی تجربی آن است. در سند استاندارد نظامی (OS) MIL-E-82756(5)، اشاره‌ای به محدوده مجاز چگالی تجربی PBXN-103 نشده است. با این حال چگالی تئوری برای دو فرمولاسیون PBXN-103 و PBXIR-103 با استفاده از کد CHEETAH محاسبه شد که به ترتیب $1/89\text{ g/cm}^3$ و $1/83\text{ g/cm}^3$ است. با توجه به چگالی اندازه‌گیری شده $1/74\text{ g/cm}^3$ برای خرج PBXIR-103، مقدار $\text{TMD}^2\%$ آن بالغ بر ۹۵٪ است که برای PBXهای قابل ریخته‌گری عدد قابل قبولی است.

1- Nitropenta
2- Theoretical Measured Density

طبق آنالیز DSC دما بالای نمونه PBXIR-103، حساس ترین جزء نسبت به دما بایندر PGN است. این بایندر در دمای پیک $211/68^{\circ}\text{C}$ تجزیه می‌شود. بر اساس مطالعات سین ماهاری و همکاران [۱۵]، 80% پلی‌گلیسیدیل نیترات در محدوده دمایی $195-215^{\circ}\text{C}$ تجزیه می‌شود. آن‌ها سازوکاری شامل شکست زنجیره پلیمری به ویژه در موقعیت عاملی $\text{CH}_2\text{-O-NO}_2$ و تشکیل CH_2O ، NO_2 و NO پیشنهاد دادند. از طرفی نرم کننده تری‌اتیلن گلیکول دی‌نیترات نیز در محدوده دمایی نزدیک به 215°C تجزیه می‌شود که این واکنش نیز گرمازا است [۱۶]. بنابراین اولین پیک گرمزای مشاهده شده طیف DSC نشان دهنده تجزیه حرارتی بایندر PGN و نرم کننده TEGDN است (شکل ۶). ادامه و در دماهای بالاتر، منحنی‌های تغییرات حرارتی آمونیوم پرکلرات قابل مشاهده است. پیک گرماگیر در دمای $243/83^{\circ}\text{C}$ مربوط به انتقال فاز سامانه کریستالی AP از حالت اورتوموبیک به مکعبی است. پس از آن به ترتیب در دماهای $294/52^{\circ}\text{C}$ و $363/86^{\circ}\text{C}$ دو پیک گرمازا ظاهر شده است. پیک گرمزای اول متعلق به تجزیه بخشی از AP است که طی آن محصولات حد واسط تشکیل می‌شوند [۱۷] و در ناحیه گرمزای دوم، تجزیه کامل حد واسطها به محصولات فرار اتفاق می‌افتد.



شکل ۵- طیف DSC دما پایین نمونه PBXIR-103.



شکل ۶- طیف DSC نمونه PBXIR-103 با نرخ گرمایش $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

با مقایسه دو فرمولاسیون ذکر شده (جدول‌های (۱) و (۲))، مشخص است که سامانه بایندر نمونه PBXIR-103 حاوی مقدار قابل توجه اجزایی با جرم مولکولی بالاتر بوده و امکان شبکه‌ای شدن رزین PGN به وسیله عامل پخت (IPDI) وجود دارد. بنابراین، بهبود خواص مکانیکی را می‌توان به پوشش‌دهی کامل‌تر ذرات جامد از طریق شبکه پلیمری PGN و پخت آن طی واکنش با IPDI نسبت داد. ضمن اینکه استفاده از تری‌متیلول پروپان (TMP) به عنوان افزاینده زنجیره در این فرمولاسیون، می‌تواند منجر به افزایش چگالی شبکه‌ای شدن و در نتیجه بهبود استحکام کششی و درصد ازدیاد طول شود.

مقدار سختی فرمولاسیون PBXIR-103 نیز با 15 ثانیه تأخیر فرورودگی سوزن و در دمای 25°C اندازه‌گیری شد که میانگین نتایج آن 54 Shore A بوده است. میانگین نتایج آزمون خواص مکانیکی فرمولاسیون‌های PBXIR-103 در جدول (۳) آمده و با خواص PBXN-103 مقایسه شده است. بر اساس این نتایج، نمونه PBXIR-103 الزامات استاندارد خرج $[\Delta]$ PBXN-103 را دارا است. با جایگزینی پلی (گلیسیدیل نیترات) به جای سامانه بایندر پراثرژی PBXN-103، خواص مکانیکی محصول ارتقاء یافته است. فرمولاسیون PBXIR-103 هم به لحاظ استحکام کششی و هم درصد ازدیاد طول نسبت به نمونه PBXN-103 برتری محسوس دارد.

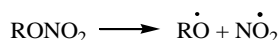
جدول ۳- میانگین نتایج آزمون استحکام کششی.

PBXIR-103	$[\Delta]$ PBXN-103	خرج
85 ± 10	$60 <$	استحکام کششی (psi)
70 ± 3	$9 <$	ازدیاد طول (%)
0.148 ± 0.016	--	مدول الاستیسیته (kgF/m^2)
53	--	سختی (Shore A)

۳-۲- خواص حرارتی

پارامترهای مختلفی از جمله نوع و مقدار بار جامد، نرم کننده و عامل پخت می‌توانند بر مقدار دمای انتقال شیشه‌ای تأثیرگذار باشند [۱۰]. در این بررسی، سامانه بایندر PBX تغییر یافته است. بر اساس مطالعات دکتر ابریشمی و همکاران [۱۱]، دمای انتقال شیشه‌ای شدن رزین PGN، 35°C است که در صورت بلاک شدن با پلیمرهای دیگر، مقدار T_g به سمت دماهای پایین‌تر کاهش می‌یابد [۱۲]. علاوه بر این اختلاط پلیمرها با نرم کننده منجر به کاهش T_g می‌شود [۱۱ و ۱۳]. بر اساس آنالیز T_g که طیف آن در شکل (۵) نشان داده شد، دمای انتقال شیشه‌ای شدن رزین PGN در فرمولاسیون PBXIR-103، $53/9^{\circ}\text{C}$ است که این مقدار در حدود 19 درجه سلسیوس کمتر از T_g رزین PGN خالص است. این کاهش را می‌توان به اختلاط با نرم کننده [۱۴] نسبت داد. اضافه شدن نرم کننده به پلیمر موجب کاهش نیروی چسبندگی بین زنجیره‌های پلیمری شده و نظیر یک حلال باعث افزایش تحرک پذیری و در نهایت کاهش دمای انتقال شیشه‌ای شدن می‌شود [۱۲].

در آزمون پایداری حرارتی تحت خلأ، حجم گاز آزاد شده از نمونه PBXIR-103 پس از نگهداری در دمای °C ۱۰۰ و به مدت ۴۸ ساعت، ۴/۰۶ mL/g بود که این مقدار فراتر از محدوده مجاز الزامات سند استاندارد PBXN-103 (100 °C, 40h) [5] است. این نتیجه نشان می‌دهد که با تغییر سامانه بایندر و استفاده از پلی‌گلیسیدیدیل‌نیترات (PGN) به جای نرم‌کننده پراثری تری‌متیلول‌اتان‌تری‌نیترات (TMETN)، پایداری حرارتی تحت خلأ فرمولاسیون کاهش می‌یابد. این دو ترکیب حاوی گروه‌های استر نیترات (ONO₂) هستند. استرهای نیترات غالباً از طریق تشکیل رادیکال‌های آزاد آلكوكسى و نیتروژن‌دی‌اکساید تجزیه می‌شوند. این واکنش معمولاً از طریق گرمایش اتفاق می‌افتد [۱۸]:



اما همان‌طور که پیش از این اشاره شد، تجزیه حرارتی PGN به‌طور عمده از طریق جدایش رادیکال $\text{CH}_2 - \text{O} - \text{NO}_2$ و به دنبال آن تشکیل فرمالدهید و NO₂ همراه است (شکل ۹) [۱۵].

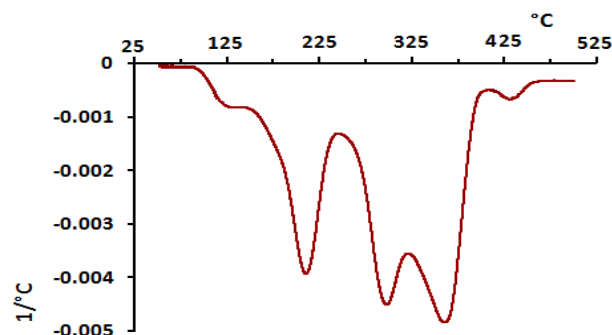
اتم الکترون‌دهنده اکسیژن در مجاورت رادیکال (A) می‌تواند از طریق رزونانس جفت الکترون خود موجب پایداری شود. حال آنکه مجاورت سه گروه الکترون‌کشنده نیترات در کنار رادیکال آلكوكسى حاصل از تجزیه TMETN باعث ناپایداری آن خواهد بود. ضمن اینکه رادیکال حاصل از تجزیه PGN از نوع دوم بوده و در مقایسه با رادیکال نوع اول آلكوكسى دارای پایداری ذاتی بالاتری است. بنابراین، طبیعی است که تجزیه حرارتی PGN در مقایسه با TMETN راحت‌تر صورت گیرد و گاز بیشتری در آزمون پایداری حرارتی تحت خلأ آزاد شود.

۳-۳- نتایج آزمون‌های حساسیت

در منابع موجود، اطلاعات بسیار کمی در خصوص پارامترهای حساسیتی PBXN-103 آمده است. استوز [۱۹] در تحقیق خود، خطرات و آسیب‌پذیری خرج‌های زیرآبی PBXN-103 و PBXN-105 را بررسی و ارتفاع آغازش ۵۰٪ برای خرج PBXN-103 طی برخورد وزنه ۲/۵ کیلوگرمی را بین ۱۰۰ تا ۲۰۰ میلی‌متر (انرژی وزنه سقوط کننده: N ۴/۹-۲/۴۵) گزارش کرد. نتایج آزمون‌های حساسیت به ضربه و اصطکاک خرج تهیه شده در این تحقیق (PBXIR-103) به ترتیب N.m ۷ و ۷ kg.F است. بنابراین حساسیت به ضربه فرمولاسیون با به‌کارگیری سامانه بایندر PGN-TEGDN کاهش پیدا کرده است.

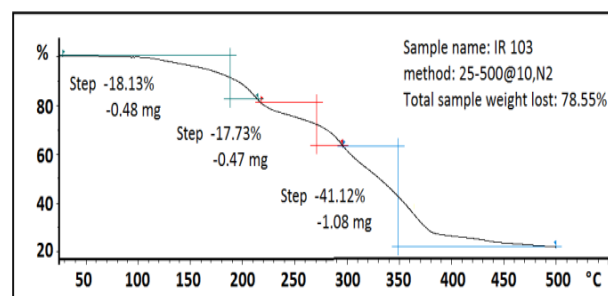
همچنین همان‌طور که در شکل (۱۰) نشان داده شد، PBXIR-103 به چاشنی الکتریکی تجاری نیز حساس نبوده و با عملکرد آن واکنش انفجاری نمی‌دهد. با انفجار چاشنی قرار گرفته در خرج، درپوش از قالب جدا شده و بدنه قالب به سمت بیرون خم شد. فرمولاسیون از پوسته خارج و دچار سوزش شد. عدم حضور مواد منفجره (نظیر RDX یا HMX) در فرمولاسیون می‌تواند دلیل اصلی حساسیت پایین خرج نسبت به چاشنی باشد. طبق نظر فوکویاما [۲۰]، اگر در این آزمون

نتایج گرمایزن‌سنجی روبشی (DTG) مطابقت خوبی با آنالیز DSC دارد. همان‌طور که در شکل (۷) مشخص است، تجزیه رزین PGN و نرم‌کننده TEGDN در محدوده دمایی °C ۲۰۸-۲۱۲ اتفاق افتاده می‌افتد. آمونیوم‌پرکلرات طی دو مرحله جداگانه و به ترتیب در دماهای حدود ۲۹۲ و ۳۶۵ درجه سلسیوس تجزیه شده است.



شکل ۷- طیف DTG نمونه PBXIR-103 با نرخ گرمایش ۱۰ °C/min.

بر اساس آنالیز TG (شکل ۸) با گرمایش نمونه تا دمای نزدیک به °C ۱۱۰، هیچ کاهش وزنی اتفاق نمی‌افتد و نشان می‌دهد واکنشی در فرمولاسیون رخ نمی‌دهد. پس از آن سه ناحیه کاهش وزن مشاهده می‌شود. بخش بایندر که در مجموع ۳۳ درصد وزنی فرمولاسیون PBXIR-103 را تشکیل می‌دهد طی دو مرحله و در محدوده دمایی ۱۲۰ تا ۲۶۰ درجه تخریب شده و در طیف TG، ۳۷ درصد کاهش وزن را به خود اختصاص می‌دهد. پس از آن و در دماهای بالاتر، کاهش وزن مربوط به تجزیه حرارتی آمونیوم‌پرکلرات اتفاق می‌افتد که همراه با ۴۱/۱۲ درصد کاهش وزن است. این مقدار با درصد وزنی AP در فرمولاسیون (۴۰ درصد) مطابقت دارد. مطابق طیف TG، در حدود ۲۲/۵ درصد از وزن نمونه در پایان آنالیز و در دمای °C ۵۰۰ باقی می‌ماند که مربوط به آلومینیم موجود در فرمولاسیون است. آلومینیم تا این دما هیچ واکنشی نظیر اکسیداسیون در حضور محصولات تجزیه AP نمی‌دهد و بنابراین تشکیل Al₂O₃ منتفی است. تحقیقات لی ژو و همکارانش [۱۷] بر روی تجزیه حرارتی آمونیوم‌پرکلرات در حضور ذرات آلومینیم تأیید کرد که تا دمای °C ۵۰۰، هیچ‌گونه واکنشی بین محصولات تجزیه AP با آلومینیم (حتی در ابعاد نانو) اتفاق نمی‌افتد.



شکل ۸- طیف TG نمونه PBXIR-103 با نرخ گرمایش ۱۰ °C/min.

- [2] Meyer, R.; Kohler, J.; Homburg, A. "Explosives"; 6th Ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.
- [3]
- [4] Military Specification: Explosive, Plastic-Bonded, Cast PBXN-103, MIL-E-82756 (OS), 1994.
- [5] ASTM D792-08 "Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement"; 2008.
- [6] DIN 53505 "Shore A and Shore D Hardness Testing of Rubber"; 2000.

[۷] "اکتوزن (HMX) - ویژگی‌ها و روش‌های آزمون"; ویرایش اول، استاندارد دفاعی ایران، پیش‌نویس ۱۹۵، ۱۳۸۶.

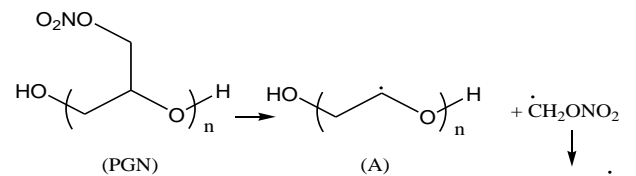
[۸] "چاشنی الکتریکی تجاری - آنی نمرة ۸ - ویژگی‌ها و روش‌های آزمون"; ویرایش اول، استاندارد دفاعی ایران، پیش‌نویس ۰۶۸، ۱۳۸۷.

[9] Bohn, M. A. "Modelling of Loss Factors of (HTPB) Elastomer Binders of High Explosive Charges and Composite Rocket Propellants Used to Follow Ageing"; NDIA - IM & EM Technology Symposium (IMEMTS), 18-21 May 2015, Rome, Italy.

[۱۰] ملایی، احمد؛ اشرفی، مهدی؛ محمدی، علی؛ موسوی ندوشن، سید امان ا... "پارامترهای تجزیه حرارتی ماده منفجره پلاستیکی PBXN-111"; مجله علمی - پژوهشی مواد پرنرزی، سال دوازدهم، شماره ۴، شماره پیاپی ۰۳۶، ۲۷۳-۲۶۵، زمستان ۱۳۹۶.

- [11] Shee, S. K.; Reddy, S. T.; Athar, J.; Sikder, A. K.; Talawar, M. B.; Banerjee, S.; Khan, A. S. "Probing the Compatibility of Energetic Binder Poly-Glycidyl Nitrate with Energetic Plasticizers: Thermal, Rheological and DFT Studies"; RSC Adv. 2015, 5, 101297-101308.
- [12] Yang, L. X.; Mei, L. Y.; Lan, Y. H.; Liao, L. Q.; Fu, Y. Z. "Molecular Dynamics Simulation on Compatibility and the Glass Transition Temperature of HTPB/Plasticizer Blends"; Adv. Mater. Res. 2013, 718, 136-140.
- [13] Lee, J. S.; Hsu, C. K. "Thermal Properties and Shelf Life of HMX-HTPB Based Plastic-Bonded Explosives"; Thermochim. Acta 2002, 392-393, 153-156.
- [14] Maharrey, S.; Highley, A.; Weise-Smith, D.; Behrens, R. "Thermal Decomposition Mechanisms in Poly-Glycidyl Nitrate (PGN) Prepolymer"; SAND2006-7332C, Sandia National Laboratories, Albuquerque, NM, 9 pp, 2006.
- [15] Pei, C.; Qi, Z. F.; Wen, L. S.; Mei, Y. C. "Thermal Decomposition Characteristics of Triethylene Glycol Dinitrate"; Initiators & Pyrotech. 1999, 03, 48-53.
- [16] Zhu, Y. L.; Huang, H.; Ren, H.; Jiao, Q. J. "Effects of Aluminum Nanoparticles on Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate"; J. Korean Chem. Soc. 2013, 57, 109-114.
- [17] Chin, A.; Ellison, D.; Poehlein, S. K.; Ahh, M. K. "Investigation of the Decomposition Mechanism and Thermal Stability of Nitrocellulose/Nitroglycerine Based Propellants by Electron Spin Resonance"; Propell., Explos., Pyrotech. 2007, 32, 117-126.
- [18] Stosz, M. J. "Advanced Development of Insensitive PBS's for less Vulnerable Munitions"; Naval Surface Weapons Center, White Oak, Silver Spring, Maryland 20910, AD P000477, 1982, 1165-1191.
- [19] Sućeska, M. "Test Methods for Explosives"; Springer - Verlag, New York, Inc. 1995.

انفجاری مشاهده نشود و بدنه فولادی نمونه نیز صدمه‌ای نبیند، حساسیت ماده منفجره نسبت به چاشنی از درجه ۵ خواهد بود.



شکل ۹- مرحله اول واکنش رادیکالی تجزیه PGN [۱۵].



شکل ۱۰- نمونه PBXIR-103 پس از انجام آزمون حساسیت به چاشنی.

۴- نتیجه‌گیری

نتایج تحقیق نشان داد که به کارگیری پلی‌گلیسیدیل‌نیترات به جای سامانه بایندر فرمولاسیون خرج زیر آبی PBXN-103، تغییرات مثبتی در بسیاری از پارامترهای این ماده منفجره ایجاد می‌کند. شاخص‌های خواص مکانیکی نظیر استحکام کششی، درصد ازدیاد طول و سختی به‌طور قابل توجهی بهبود یافته است. استفاده از پلی‌گلیسیدیل‌نیترات و پخت آن با ایزوفورون دی‌ایزوسیانات در کنار تری‌متیلول‌پروپان به‌عنوان افزاینده زنجیره در این فرمولاسیون، موجب افزایش چگالی شبکه‌ای شدن و درنهایت بهبود استحکام کششی و درصد ازدیاد طول شده است. بر اساس آنالیزهای حرارتی، فرمولاسیون تهیه شده تا دمای PC ۱۹۰ پایدار است. اگرچه پایداری حرارتی تحت خلأ در مقایسه با PBXN-103 به دلیل تجزیه حرارتی راحت‌تر PGN و تشکیل رادیکال آزاد پایدارتر، کاهش داشته است. در این فرمولاسیون، دمای انتقال شیشه‌ای شدن PGN به واسطه حضور نرم‌کننده TEGDN به سمت دمای پایین‌تر انتقال داشته است. همچنین ایمنی فرمولاسیون نسبت به محرک‌های خارجی نظیر ضربه، اصطکاک و موج انفجار چاشنی افزایش یافته است.

مراجع

- [1] Kumar, A. S.; Rao, V. B.; Sinha, R. K.; Rao, A. S. "Evaluation of Plastic Bonded Explosive (PBX) Formulations Based on RDX, Aluminum, and HTPB for Underwater Applications"; Propell., Explos., Pyrotech. 2010, 35, 359-364.