

## ارتباط فرمولاسیون و رفتار آسودگی در پیشرانه‌های دوپایه و دوپایه بهبودیافته: بررسی رفتار دینامیکی - مکانیکی

حسین مهدوی<sup>۱</sup>، علی اکبر طرلانی<sup>۲</sup>، مهدی گل ریز<sup>۳\*</sup>

۱- دانشجوی دکتری، ۲- دانشیار پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۳- استادیار پژوهشگاه سامانه‌های حمل و نقل فضایی، پژوهشگاه فضایی ایران  
(تاریخ وصول: ۹۷/۱۰/۲۳، تاریخ پذیرش: ۹۸/۵/۱۸)

### چکیده

در این کار ارتباط تغییر فرمولاسیون، در اثر تغییر اجزای تشکیل دهنده پیشرانه‌های دوپایه و دوپایه بهبود یافته، بر رفتار آسودگی آن‌ها به کمک مطالعه رفتار دینامیکی - مکانیکی مورد بررسی قرار گرفت. آزمون *DMTA* به منظور بررسی رفتار دینامیکی - مکانیکی و تعیین نوع آسودگی‌های مختلف و دمای انتقالات سه گانه در فرمولاسیون‌های پیشرانه‌های دو پایه و دوپایه بهبود یافته (*CMDB*) استفاده شد. نتایج نشان داد که در پیشرانه‌های دو پایه و دو پایه بهبود یافته دماهای آسودگی  $T_{\alpha}$  و  $T_{\beta}$  دیده می‌شود، ولی دمای آسودگی  $T_{\gamma}$  دیده نمی‌شود. با افزایش ترکیب درصد مواد پرازشی نیتروآمین (RDX) در پیشرانه دو پایه بهبود یافته، دماهای آسودگی به سمت مقادیر بالاتر انتقال می‌یابند. با کاهش درصد نیترو گلیسرین نیز، رفتاری مشابه مشاهده می‌گردد. نتایج نشان داد نمونه‌های حاوی RDX از مدول فشاری بیشتری برخوردار بوده و ازدیاد طول تا نقطه شکست در آن‌ها با افزایش مقادیر RDX کاهش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی: پیشرانه دوپایه بهبود یافته، آنالیز دینامیک - مکانیکی، رفتار آسودگی، مدول فشاری.

## Correlation between Formulation and Relaxation Behavior in Double-Base and Modified Double-Base Propellants: Study of Dynamic-Mechanical Behavior

H. Mahdavi, A. A. Tarlani, M. Golriz\*

Space Transportation Research Institute, Iranian Space Research Center Tehran  
(Received: 1/6/2019, Accepted: 8/9/2019)

### Abstract

In the present work, the influence of formulation changes obtained by different compositions of double-base and modified double-base propellants, on the relaxation behavior was investigated using the dynamic-mechanical analysis techniques. In order to identify the dynamic-mechanical behavior and characterize the type of different relaxations and triple transition temperatures in double-base and composite modified double base (*CMDB*) propellants at the present work, *DMTA* test was used. According to the results, in spite of relaxation temperatures  $T_{\alpha}$  and  $T_{\beta}$  for the *CMDB* propellants, the other relaxation temperature  $T_{\gamma}$  was not detected. By addition of energetics nitramines (RDX) to the modified double-base propellant, relaxation temperatures were increased. Decrease in values of nitroglycerine, also has the same effect on relaxation temperatures. The results were shown that for the samples containing RDX, the compression modulus was increased and for a more RDX content propellant sample, elongation at break was decreased.

**Keywords:** Modified Double-Base Propellant, Dynamic-Mechanical Analysis, Relaxation, Compressive Modulus.

## ۱- مقدمه

پیشران‌های جامد یکی از اجزای اصلی راکت‌ها هستند. مقاومت پیشران‌ها در برابر تنش‌های اعمالی چه در حین نگهداری و چه در موقع عملکرد یکی از کلیدی‌ترین پارامترهای طراحی است. باید خاطر نشان کرد که خواص مکانیکی پیشران‌ها تحت تأثیر زمان و محیطی است که راکت در معرض آن قرار می‌گیرند. بسیاری از موشک‌ها باید توانایی تحمل محدوده‌های دمایی پیش‌بینی شده و طیف وسیعی از فرکانس‌های نوسان و شتاب را داشته باشند، و همچنین باید بتوانند خواص خود را برای چندین سال حفظ کنند [۱]. آزمون‌های گوناگونی برای بررسی خواص فیزیکی و مکانیکی پیشران‌های جامد استفاده می‌شود. پارامترهایی همچون ماهیت آزمون، روش آزمون و شرایط محیطی به کاربرد نتایج وابسته است. قسمت اعظم آزمون‌ها به کنترل کیفی پیشران‌ها تولید شده و تعیین تفاوت‌های بین هر مرحله پیشران‌ها تولید شده و ناخالصی‌های موجود در فرمولاسیون اختصاص دارد [۲]. تاریخچه آزمون کشش نشان می‌دهد دستگاه‌های آزمون کشش Instron به‌عنوان یک تجهیز جهانی در بیشتر آزمایشگاه‌ها با ایجاد سرعت آزمون از ۰/۰۲ تا ۲۰ اینچ بر دقیقه در محدوده وسیعی از دما ۹۰- تا ۳۰۰°F به‌کار گرفته شدند [۳]. محدودیت سرعت دستگاه Instron در مقایسه با سرعت چاشنی شدن مواد ۱۰۰ تا ۵۰۰ in/in-sec منجر به ساخت دستگاه‌های با سرعت بالا شد، که تحت نظارت JANAF<sup>۱</sup> اولین مدل آن در پایگاه آزمون امریکایی ناوال اردنانس<sup>۲</sup> ساخته شد [۴]. دشواری ساخت این دستگاه‌ها یک رقابت میان شرکت‌های سازنده ایجاد کرد که در نهایت شرکت آلگانشی<sup>۳</sup> یک مدل تجاری ساخت [۵]. با پیشرفت علم و تکنولوژی دستگاه‌ها، روش‌های مناسب‌تری برای بررسی ساختار و خواص فیزیکی مکانیکی مواد به دنیا معرفی شدند.

یکی از این روش‌ها که خواص مواد را مورد مطالعه قرار می‌دهد بررسی رفتار دینامیک مکانیکی است. امروزه آزمون DMA<sup>۴</sup> به‌عنوان تکنیکی بسیار مرسوم نه تنها در کارهای تحقیقاتی بلکه در آزمون‌های آزمایشگاهی نیز مرسوم است. یکی از مشخصات این آزمون عدم احتیاج به آماده‌سازی نمونه‌ها طبق شکل یا ابعاد پیچیده می‌باشد. همچنین این آزمون می‌تواند مهم‌ترین پارامترهای ساختاری پلیمرها را با دقت خوبی مشخص نماید. این آزمون اطلاعاتی در مورد مهم‌ترین انتقالات پلیمرها مانند انتقالات ثانویه و نوع سوم که با روش‌های دیگر قابل بیان نیستند ارائه می‌دهد. این آزمون با نام‌های دیگری مانند DMTA، آنالیز مکانیکی - حرارتی یا رئولوژی دینامیک نیز خوانده می‌شود، که هر کدام از گروه‌های مهندسين، شیمی‌دان‌ها و متخصصین فیزیک پلیمرها از آن استفاده می‌کنند. پیشران‌های دوپایه مخلوطی از مواد پرنرژي شامل

نیترو سلولز، نیترو گلیسیرین و مواد افزودنی با ترکیب درصد معین هستند. پیشران‌های دوپایه بهبود یافته با اضافه شدن ترکیبات نیتروآمینی مانند RDX و HMX به فرمولاسیون پیشران‌های دوپایه تهیه می‌شوند. اضافه شدن نیتروآمین‌ها به ترکیبات پیشران‌ها دوپایه به منظور بهبود خواص بالستیکی پیشران‌ها و افزایش سرعت یا برد محصول نهایی است [۶]. اضافه شدن این ترکیبات به پیشران‌ها دوپایه خواص مکانیکی پیشران‌ها نهایی و فرایندپذیری پیشران‌ها را دستخوش تغییر می‌نمایند. به منظور بررسی تغییرات حاصل از افزودن شدن ترکیبات نیتروآمینی بر خواص مکانیکی و فرایندپذیری پیشران‌ها دوپایه بهبود یافته، و همچنین پیش‌بینی پدیده‌های ترمومکانیکال در فرایند تولید پیشران‌ها می‌توان از آزمایش‌های تعیین ساختار به روش آنالیز دینامیکی مکانیکی بهره برد. طی آزمایش‌های DMTA آسودگی‌های آلفا ( $\alpha$ )، بتا ( $\beta$ ) و گاما ( $\gamma$ ) با تغییرات دما در فرکانس مشخص، مورد ارزیابی قرار گرفته و ارتباط دماهای آسودگی با ساختار پیشران‌ها تعیین می‌شود. تغییرات رفتار آسودگی پیشران‌های دوپایه در اثر تغییر در فرمولاسیون به کمک آزمون دینامیک مکانیکی به خوبی قابل ارزیابی بوده و می‌توان تغییرات این رفتار در اثر تغییرات کوچک در فرمولاسیون پیشران‌ها دوپایه و دوپایه اصلاح شده را ردیابی کرد. وارن و همکاران [۷]، رفتار ترمو-مکانیکال پیشران‌ها دوپایه شامل درصد‌های مختلف از نیتروگلیسیرین (NG) را مورد مطالعه قرار داده‌اند. نتایج نشان داد، سه ناحیه انتقال در طیف DMTA پیشران‌ها دوپایه مشاهده می‌شود که شامل انتقال  $\gamma$  در دمای  $80^\circ\text{C}$  -، انتقال  $\beta$  در دمای بین  $10^\circ\text{C}$  - تا  $60^\circ\text{C}$  - و انتقال  $\alpha$  در دمای حدود  $50^\circ\text{C}$  است. انتقال  $\gamma$  مربوط به حرکت گروه‌های جانبی در مولکول‌های نیتروسلولز است. انتقال  $\beta$  مربوط به تحرک گروه‌های جانبی مولکول‌های نیتروگلیسیرین است. پیک انتقال  $\alpha$  نشانگر اتلاف مکانیکی و تغییر در مدول است. در واقع پیک انتقال  $\alpha$  مانند Tg در پلیمرها است و در آن ناحیه حرکت زنجیرها آسان‌تر اتفاق می‌افتد. همچنین مشاهده شد که پیشران‌های دوپایه رفتار آسودگی شبیه دیگر سامانه‌های سلولزی نرم شده با نرم کننده از خود نشان می‌دهند. مطالعات انجام شده بر روی سلولز [۸]، سلولز استات (CA) [۹]، سلولز استات پروپینوات (CPA) [۱۰]، سلولز استات بوتیرات [۱۱] و دیگر ترکیب‌ها رفتار مشابهی نشان می‌دهند. در مورد پیشران‌های حاوی ترکیبات پرنرژي تأثیر افزایش درصد ترکیبات نیتروآمینی مانند RDX و HMX به فرمولاسیون پیشران‌های دوپایه بسیار مهم است. وانگ و همکاران [۱۲]، تغییرات ناشی از افزایش درصد RDX را در پیشران‌های دوپایه بهبود یافته مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها به کمک مطالعات DMTA دریافتند فرایند غلتک‌رانی بالاتر از دمای انتقال شیشه‌ای خمیر پیشران‌ها منجر به بروز پدیده‌های الاستیک

1- Joint Army, Navy, Air Force

2- U.S Naval Ordnance

3- Allegany Instruments Company

4- Dynamic Mechanical Analysis

است. روش ارزیابی نیتروگلیسیرین نیز بر اساس استاندارد کارخانه‌ای شرکت Olin است. دی نیترو تولوئن مورد استفاده تهیه شده در صنایع شیمیایی پارچین با خلوص بالای ۹۹ درصد است.

**جدول ۱- مشخصات نیتروسولوز مورد استفاده در تهیه نمونه‌های پیشرانه.**

خواص	مقدار	واحد	محدوده
میزان نیتروژن	۱۲/۹۵	درصد وزنی	±۰/۰۲
گرانروی (۲۵°C)	۱۶۲	نسبی	۱۵۰-۱۹۰
نرمی	۹۲	میکرون	۹۰-۱۱۰

**جدول ۲- مشخصات نیتروگلیسیرین استفاده شده در نمونه‌های پیشرانه.**

خواص	مقدار	واحد	محدوده
خلوص	۹۹	درصد وزنی	±۰/۰۲
پایداری به روش آبل	۳۰	نسبی	حداقل ۲۰

## ۲-۲- روش تهیه نمونه‌ها

آمیزه‌های خمیر پیشرانه با استفاده از یک دستگاه مخلوط کن با همزن‌های Z شکل تهیه شدند. طراحی نمونه‌ها با آزمایش تاگوچی برای سه متغیر مستقل، در سه سطح (طبق جدول (۳)) انجام شد. در طراحی این نمونه‌ها متغیرهای مستقل در نظر گرفته شده شامل نسبت نیتروسولوز به نیتروگلیسیرین (NC/NG)، نسبت نیتروسولوز به دی نیتروتولوئن (NC/DNT) و درصد ماده پرانرژی RDX بوده است. جهت تهیه نمونه‌ها ابتدا یک خمیر پایه شامل ۸۵ درصد نیترو گلیسیرین و ۱۵ درصد نیتروسولوز تهیه شد. سپس با اضافه کردن سایر اجزاء به ترکیب خمیر پایه، نمونه‌های ۱ تا ۹ مطابق جدول (۳) تهیه شدند. نمونه‌ها سپس با استفاده از یک نورد به ورقه تبدیل شدند. نمونه‌های ورقه‌ای پس از برش با ابعاد مناسب آزمون، در آزمون‌های DMTA مورد استفاده قرار گرفتند. همچنین ورقه‌های پیشرانه در یک دستگاه پرس با فشار ۸۰ بار به استوانه‌هایی با قطر ۶ میلی‌متر جهت استفاده در آزمون‌های فشاری تبدیل شدند.

## ۲-۳- بررسی‌های دینامیک - مکانیکی

برای مطالعه رفتار دینامیکی - مکانیکی نمونه‌ها، از دستگاه DMA ساخت شرکت Metler کشور سوئیس استفاده شد. آزمایش دینامیکی - مکانیکی در حالت خمشی در آزمایشگاه پژوهشکده صنایع شیمیایی صورت گرفت و به کمک این آزمایش خواص ویسکو - الاستیک (مدول الاستیک ذخیره، مدول الاستیک اتلافی و نسبت میرایش) محاسبه شد. در این آزمایش از نمونه‌های جامد مستطیلی شکل با ابعاد ۳ mm × ۱۰ mm × ۴۰ استفاده شد. نمونه‌ها از دمای ۱۰۰- تا ۷۰°C با سرعت ۵°C/min در فرکانس ۱ Hz حرارت داده شدند و خواص ویسکوالاتیک آن‌ها بر حسب دما ثبت شد.

و بالا رفتن فشار در فاصله دو غلتک می‌شود. بنابراین باقی ماندن در ناحیه ویسکوز که از بررسی‌های دینامیک مکانیکی قابل استخراج است از نکات مهم فرایندی محسوب می‌شود. در این کار پژوهشی آن‌ها دمایی که پیک آسودگی آلفا در آن تکمیل می‌شود را به‌عنوان دمای بهینه برای فرایند غلتکرانی معرفی کرده‌اند. در کار دیگری، به اثرات افزودن نمک‌های مختلف مس، روی مشخصه‌های بالیستیکی و مکانیکی پیشرانه‌های موشکی دوپایه پرداخته شده است [۱۳]. پیشرانه‌های دوپایه موشک با ترکیب درصدهای گوناگونی از استئارات سرب و انواع نمک‌های مس تهیه، و در مقایسه با یک پیشرانه تجاری بررسی شدند. برای هر نمونه دمای اشتعال و گرمای احتراق به طریق آزمایشگاهی تعیین شدند. همچنین از یک دستگاه آزمون چند منظوره مکانیکی بهره بردند تا بیشینه تنش و بیشینه کرنش فرمولاسیون‌های پیشرانه را به‌دست آورند. نتایج نشان داد که افزودن همه این بهبود دهنده‌های سرعت سوزش، سبب ارتقای خواص مکانیکی پیشرانه شد. یانگ و همکاران به بررسی اثر نرخ کرنش روی تنش تسلیم فشاری پیشرانه‌های CMDDB پرداختند [۱۴].

در این کار پژوهشی به کمک طراحی آزمایش و نمونه‌سازی مناسب محدوده وسیعی از فرمولاسیون‌ها مورد بررسی قرار گرفتند. با طراحی آزمایش و تعیین سطوح تغییرات مناسب انتظار می‌رود محدوده‌های تغییرات در خواص اتلاف و آسودگی متناظر با ترکیب درصد اجزای پیشرانه تعیین شود. در این کار پژوهشی برای اولین بار از این روش و تعیین میزان تغییرات در دمایی که آسودگی آلفا رخ می‌دهد می‌توان دمای مناسب جهت فرایند غلتک رانی و روزن رانی را تعیین نمود. این داده‌ها به‌عنوان مهم‌ترین داده‌های فرایندی در تنظیم شرایط عملیاتی دستگاه‌های والز و شکل‌دهی خمیر پیشرانه به‌کار می‌روند. همچنین برهم‌کنش اجزاء و تغییرات خواص دمپینگ با تغییرات در فرمولاسیون مواد تشکیل دهنده مورد بررسی قرار می‌گیرد و فرمولاسیون‌های آزمایشگاهی از نظر میزان اتلاف در ناحیه نرم شدگی که معیاری از فرایندپذیری هستند مقایسه می‌شوند.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد

در این تحقیق پیشرانه دوپایه و دوپایه بهبود یافته از اختلاط سه ماده اصلی پرانرژی نیتروسولوز، نیتروگلیسیرین و (RDX) و برخی افزودنی‌های دیگر نظیر نرم کننده دی نیترو تولوئن (DNT) تولید شده در صنایع شیمیایی ساصد تهیه شد. نیتروسولوز مورد استفاده از نوع پنبه باروتی (CP2) با درصد نیتروژن ۱۲/۵ درصد بوده است. نیتروگلیسیرین مصرفی نیز دارای خلوص بالاتر از ۹۹/۵ درصد بوده است. برخی از مشخصات و خواص ترکیبات مورد استفاده در جدول‌های (۱ و ۲) آمده است. آزمون نرمی و قلیاییت طبق استاندارد نظامی ایران به شماره IDS 283 در دمای محیط (۲۱°C) انجام شده

## ۴-۲- بررسی‌های رفتار فشاری

مدت ۲۴ ساعت در دمای  $21^{\circ}\text{C}$  قرار داده شد. نمونه‌ها بین دو صفحه دستگاه قرار داده شده و فک فوقانی حرکت داشته و به سمت پایین اعمال فشار بر روی نمونه را انجام می‌دهد. سرعت پایین آمدن فک مقدار  $5\text{ mm/min}$  تنظیم شده و پس از تثبیت دما، آزمایش شروع می‌شود. داده‌های به‌دست آمده از آزمون فشاری شامل نیروی اعمال شده  $F$  بر حسب جابه‌جایی و همچنین میزان مدول فشاری در ناحیه الاستیک هستند. این نتایج به همراه داده‌های حاصل از آزمون DMTA در جدول (۳) آورده شده است.

رفتار تراکم پذیری تا شکست نمونه‌ها در مقابل نیروی فشاری وارده بر آن‌ها با دستگاه Instron در مد فشاری اندازه‌گیری و مورد بررسی قرار گرفت. این نوع از اندازه‌گیری می‌تواند معیار خوبی از رفتار رئولوژیکی نمونه‌ها در دماهای فرایند شکل‌دهی نیز ارائه دهد. برای انجام آزمون از دستگاه کشش در مد فشاری ساخت شرکت هیوا کشور ایران استفاده شد. از میله‌های اکستروژن شده در دستگاه پرس نمونه‌هایی به شکل استوانه کوچک با قطر  $6\text{ mm}$  و ارتفاع  $16\text{ mm}$  تهیه گردید. قبل از اندازه‌گیری خواص فشاری نمونه‌ها در این تحقیق، کلیه نمونه‌ها به

جدول ۳- طراحی آزمایش و فرمولاسیون پیش‌رانده‌های دوپایه و دوپایه بهبود یافته تولیدی.

CMDB9	CMDB8	CMDB7	CMDB6	CMDB5	CMDB4	CMDB3	CMDB2	CMDB1	
۵۵/۰۷	۶۲/۱۸	۴۴/۳۴	۵۸/۴۲	۴۱	۴۹	۴۰/۳۴	۴۷/۴۲	۵۴/۲۸	نیتروسولوز
۴/۹	۷/۹	۶/۳	۵/۲	۵/۲	۶/۹	۳/۶	۶	۷/۸	دی نیترو تولوئن
۱۳	۰	۲۷	۰	۲۷	۱۳	۲۷	۱۳	۰	RDX
۳	۳	۳	۳	۳	۳	۳	۳	۳	سنترالیت II
۱	۱	۱	۱	۱	۱	۰/۹	۱	۱	وازلین
۲۳/۰۴	۲۵/۹۳	۱۸/۳۶	۳۳/۳۸	۲۲/۸	۲۷/۱	۲۵/۱۶	۲۹/۵۸	۳۳/۹۲	نیتروگلیسرین
۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	کل
۲/۴	۲/۴	۲/۴	۱/۸	۱/۸	۱/۸	۱/۶	۱/۶	۱/۶	(NC/NG)
۱۱/۲	۷/۹	۷	۱۱/۲	۷/۹	۷	۱۱/۲	۷/۹	۷	(NC/DNT)
۴/۶۶	۳/۲۹	۲/۹۲	۶/۲۲	۴/۳۹	۳/۹	۷	۴/۹۴	۴/۳۸	(NG/DNT)
۲۷/۹۴	۳۳/۸۳	۲۴/۶۶	۳۴/۵۸	۲۸	۳۴	۲۸/۷۶	۳۵/۵۸	۴۱/۷۲	(NG+DNT)

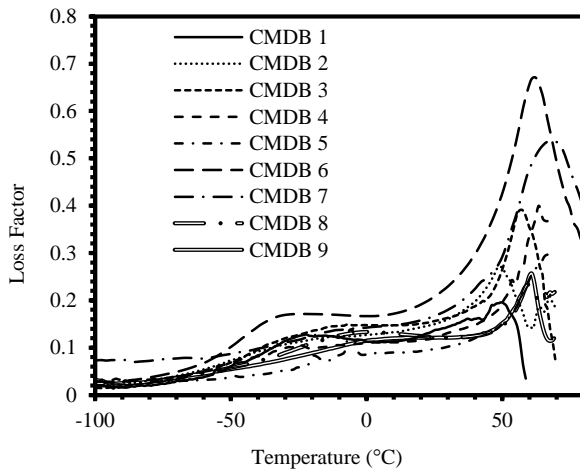
## ۳- نتایج و بحث

پیک‌ها نشانگر تغییر در رفتار اتلاف است که خود حاصل تقسیم مدول اتلافی به مدول جذبی است. شکل‌های (۲ و ۳) به ترتیب منحنی‌های مدول جذبی بر حسب دما برای نمونه‌های پیش‌رانده دوپایه و دوپایه بهبود یافته و منحنی‌های مدول اتلافی بر حسب دما برای نمونه‌های پیش‌رانده دوپایه و دوپایه بهبود یافته در فرکانس ۱ هر تیز را نشان می‌دهند. بررسی نمودارهای مربوط به مدول‌های اتلافی، جذبی و  $\tan\delta$  نشان می‌دهد که در کلیه موارد دماهای آسودگی  $\alpha$  و  $\beta$  برای هر ۹ نمونه به صورت واضح دیده می‌شود. دماهای آسودگی  $\beta$  در محدوده دمایی  $30^{\circ}\text{C}$  تا  $1^{\circ}\text{C}$  است. آسودگی  $\alpha$  نیز در محدوده دمایی  $49^{\circ}\text{C}$  تا  $70^{\circ}\text{C}$  رخ داده است. چون در هر ۹ نمونه درصد نیتروگلیسرین بالاتر از ۲۰ درصد است بنابراین آسودگی گاما دیده نشده و فقط آسودگی  $\alpha$  و  $\beta$  مشاهده می‌شود این یافته در توافق با نتایج کارهای تحقیقاتی انجام شده توسط بکر و همکاران است [۱۵].

با توجه به وابستگی شدید دمای آسودگی  $\alpha$  به درصد نیتروگلیسرین، همان‌طور که ارزیابی نمودارها نشان می‌دهد با افزایش میزان نیترو-گلیسرین دماهای انتقال به مقادیر کمتر تغییر یافته است. همان‌گونه که در شکل (۱) مشاهده می‌شود دو پیک آسودگی  $T_{\alpha}$  در دمای بالای صفر و

نتایج حاصل از آزمون‌های DMTA و آزمون فشاری برای نمونه‌های مورد آزمون به‌طور خلاصه و انتخابی در جدول (۴) آورده شده است. پارامترهای دماهای آسودگی و فاکتور اتلاف همچنین مدول‌های اتلافی و جذبی از جمله داده‌های مورد ارزیابی از آزمون DMTA هستند. نتایج آزمون فشاری نیز شامل استحکام، ازدیاد طول و مدول فشاری به‌عنوان داده‌های قابل مقایسه آورده شده است. شکل‌های (۱-۳) نمودارهای فاکتور اتلاف، مدول جذبی و مدول اتلافی را نشان می‌دهند. در واقع اطلاعات مربوط به دماهای آسودگی و فاکتور اتلاف همچنین مدول‌های اتلافی و جذبی در جدول (۴) از این نتایج استخراج شده است. در ادامه به کمک داده‌های استخراج شده تحلیل تاگوجی برای بررسی تأثیر عوامل، وزن هر یک و برهم‌کنش آن‌ها آورده شده است. شکل (۱) تغییرات فاکتور اتلاف بر حسب دما برای نمونه‌های پیش‌رانده دوپایه و دوپایه بهبود یافته در فرکانس ۱ هر تیز را نشان می‌دهد. میزان حساسیت آزمون DMTA در تفکیک رفتار ویسکوالاستیک نمونه‌ها به حدی است که تغییرات کم در فرمولاسیون را نیز به خوبی متمایز می‌کند. تغییرات در محل پیک‌های منحنی‌ها و همچنین سطح زیر

حاوی NC/DNT بیشتر در مقایسه با نمونه‌های دیگر از سطح بالاتری برخوردار است. در واقع میزان شیشه‌ای شدن و افزایش مدول در ناحیه شیشه‌ای در نمونه‌های با درصد (NC/DNT) بالا به میزان بیشتری اتفاق می‌افتد. نتایج نشان داد نمونه شماره ۶ بیشترین مقدار اتلاف در دمای زیر صفر را نشان می‌دهد. هرچه مقدار سطح زیر منحنی اتلاف در دماهای زیر صفر بیشتر باشد مقاومت پیشرانه به ضربه بالاتر است [۱۵].



شکل ۱- منحنی‌های فاکتور اتلاف بر حسب دما برای نمونه‌های پیشرانه دوپایه و دوپایه بهبود یافته در فرکانس ۱ هرتز.

$T_g$  در دمای زیر صفر برای همه نمونه‌ها دیده می‌شود؛ و همچنین آسودگی سوم یعنی  $T_3$  دیده نمی‌شود، که بدان معنی است که میزان نیتروگلیسیترین به کار رفته در فرمولاسیون‌ها برای از بین بردن آسودگی و رهايش از تنش گروه‌های آویزان کافی بوده است. شدت پیک‌ها و جابه‌جایی آن‌ها حاکی از وجود تغییرات ترمومکانیکی در نمونه‌های مختلف در نتیجه تغییر در ترکیب درصد آن‌ها است [۱۶ و ۱۷].

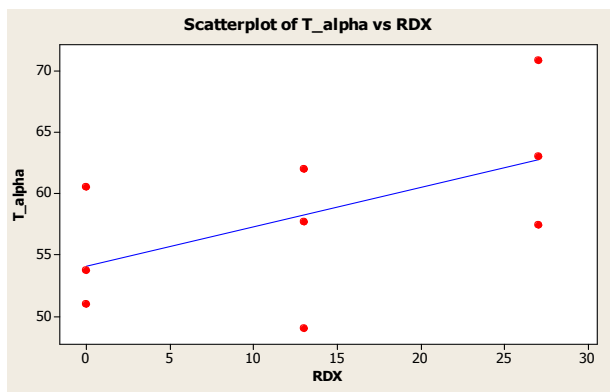
در این میان دو نمونه CMDB5 و CMDB6 به ترتیب حد پایین و بالای نتایج را به خود اختصاص داده‌اند. این پدیده می‌تواند به دلیل حدود بالا و پایین NC به کار رفته در فرمولاسیون آن‌ها باشد. با توجه به این که در تهیه نمونه‌ها از نسبت (NC/NG) و (NC/DNT) به‌عنوان پارامترهای متغیر استفاده شده است، نمی‌توان تک تک پارامترها را به‌طور جداگانه بررسی کرد، ولی این رفتار نشان می‌دهد با اینکه ترکیب درصد اجزاء در یک محدوده باریک تغییر کرده است، ولی تغییرات زیادی در رفتار دینامیک - مکانیکی پیشرانه نهایی دیده می‌شود [۱۲]. این رفتار می‌تواند بر روی جریان بای و شکل‌دهی گرین پیشرانه نیز تأثیرگذار باشد. در این مورد نتایج کارهای قبلی نشان داده است، از طریق محل پیک آسودگی آلفا می‌توان شرایط بهینه برای فرایندپذیری را حدس زد [۱۷-۱۵].

با بررسی نتایج و مقایسه نسبت NC/DNT در دو نمونه با درصد مشابه نیترو گلیسیترین نیز می‌توان دریافت که شیشه‌ای شدن در نمونه‌های

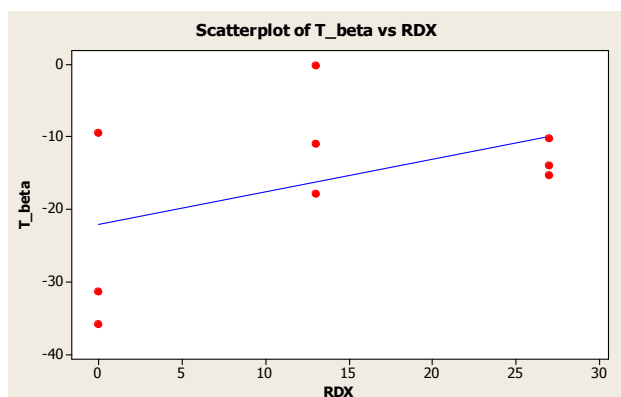
جدول ۴- نتایج حاصل از آزمون‌های DMTA و آزمون فشاری برای فرمولاسیون پیشرانه‌های دوپایه و دوپایه بهبود یافته مورد آزمون.

پارامتر	CMDB1	CMDB2	CMDB3	CMDB4	CMDB5	CMDB6	CMDB7	CMDB8	CMDB9
$T_g$ (°C)	۵۱	۴۹	۵۷/۴۴	۶۲	۶۳	۶۰/۵۲	۷۰/۸۴	۵۳/۶۸	۵۷/۶۸
$T_3$ (°C)	-۳۱/۳۶	-۱۷/۹۱	-۱۵/۳	-۱۱	-۱۴	-۳۵/۸۵	-۱۰/۲۱	-۹/۵	-۰/۲۵
فاکتور اتلاف (Tan $\delta$ )	۰/۱۹۶	۰/۲۷۱	۰/۳۹۱	۰/۳۹۹	۰/۳۰۲	۰/۶۷۰	۰/۵۳۶	۰/۲۳۳	۰/۲۵۷
مدول جذبی ( $E''$ ) در دمای ۲۵ °C (مگاپاسکال)	۳۸/۹۷	۹۹/۸۹	۷۰/۹۷	۱۹۳	۵۹	۱۰۲/۳۸	۱۵۰/۲۲	۱۰۰	۱۵۷/۹۳
مدول اتلافی ( $E''$ ) در دمای ۲۵ °C (مگاپاسکال)	۵/۷۶	۱۵/۲۹	۱۲/۱۱	۲۳/۷۰	۵/۷۸	۲۲/۳۳	۲۴/۵۳	۱۲/۱۱	۱۹/۱۶
مدول جذبی ( $E'$ ) در دمای ۵۵ °C (MPa)	۹/۵۸	۴/۷۹	۷/۹۳	۶۶/۶۰	۲۱/۷۳	۷/۳۴	۳۴/۴۱	۱۶/۵۷	۶۷/۵۵
مدول اتلافی ( $E''$ ) در دمای ۵۵ °C (مگاپاسکال)	۱/۴۷	۰/۸۹	۳/۲۹	۱۷/۶۲	۴/۵۷	۴/۴۶	۱۲/۱۳	۳/۵۵	۱۵/۲۴
استحکام فشاری ۲۵ °C (مگاپاسکال)	۱۶/۶۴	۱۷/۲۴	۱۴/۲۳	۱۹/۶۷	۱۸/۹۳	۱۵/۵۶	۲۱/۳۷	۱۲/۲۲	۲۵/۵۸
ازدیاد طول در نقطه شکست % ۲۵ °C	۲۹/۸۶	۱۵/۵۸	۱۸/۱۳	۲۲/۲	۱۹/۰۴	۲۶/۴۷	۱۶/۸	۱۰/۵	۲۰/۷
مدول فشاری در دمای ۲۵ °C (مگاپاسکال)	۱۸۷/۴۷	۳۰۲	۵۴۹/۷	۳۳۶/۵۶	۲۳۵/۰۶	۲۱۸/۱۴	۲۳۸/۹۳	۲۸۷/۴۱	۴۴۰/۵۳

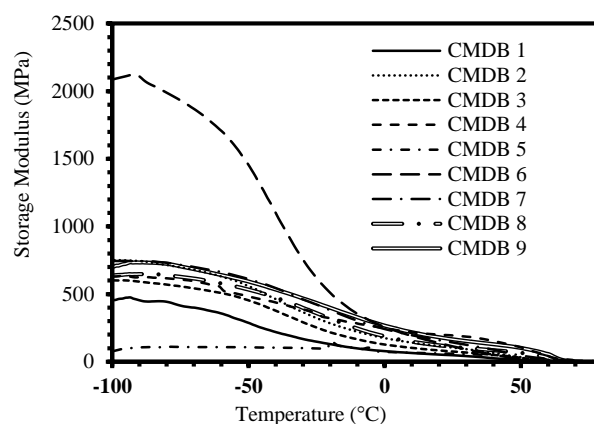
است ولی به طور کلی نمودارهای به دست آمده از بررسی عوامل اصلی در تحلیل تاگوچی نشان می‌دهد که با افزایش نسبت نیتروسولولز به نیتروگلیسیرین نیز دماهای آسودگی به طور کلی افزایش نشان می‌دهد. شکل (۴) با استفاده از تحلیل نرم افزار Minitab و مدل سازی تاگوچی نشان دهنده افزایش دمای انتقال  $T_{\alpha}$  با افزایش در مقدار درصد وزنی RDX است. همچنین با افزایش میزان RDX آسودگی  $\beta$  به سمت دماهای بالاتر انتقال یافته است. روند این نوع تغییرات در شکل (۵) آورده شده است. تغییرات در  $\tan \delta$  تقریباً با شیب بسیار کمی با افزایش RDX افزایش می‌یابد. این تغییرات در شکل (۶) نشان داده شده است. این نتایج در توافق با کار پژوهشی انجام شده توسط وارن و همکاران است، آن‌ها دریافتند دمای آسودگی  $\alpha$  ( $T_{\alpha}$ ) به شدت وابسته به درصد NG است. اما مقدار  $\tan \delta$  در  $T_{\alpha}$  از مقدار NG تأثیر نمی‌پذیرد. بر خلاف  $T_{\alpha}$ ، در  $\beta$ ،  $\tan \delta$  متأثر از مقدار NG است. همچنین نتایج نمونه‌ها نشان داد  $T_{\beta}$  از میزان ژلاتینه شدن تأثیر نمی‌پذیرد. اما  $T_{\alpha}$  به اندازه ۲۰ درجه از مقدار ضعیف‌ترین حالت ژلاتینه شدن تا بهترین حالت ژلاتینه شدن افزایش دارد.  $T_{\alpha}$  بسیار متأثر از مقدار فابریل‌ها در ترکیب پیش‌رانه است که هر چه این مقدار بیشتر باشد نمونه ژلاتینه شده ضعیف‌تری است و  $T_{\alpha}$  بالاتری دارد [۷].



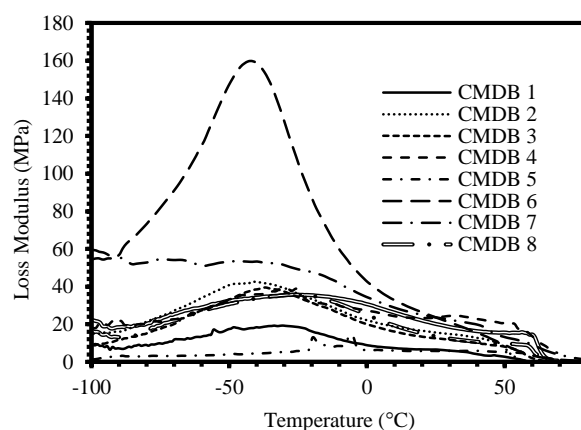
شکل ۴- تغییرات  $T_{\alpha}$  بر حسب درصد RDX برای نمونه‌های پیش‌رانه دوپایه و دوپایه بهبود یافته.



شکل ۵- تغییرات  $T_{\beta}$  بر حسب درصد RDX برای نمونه‌های پیش‌رانه دوپایه و دوپایه بهبود یافته.



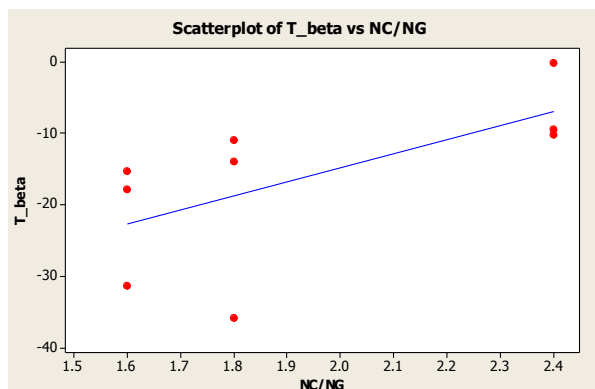
شکل ۲- منحنی‌های مدول جذبی بر حسب دما برای نمونه‌های پیش‌رانه دوپایه و دوپایه بهبود یافته در فرکانس ۱ هرتز.



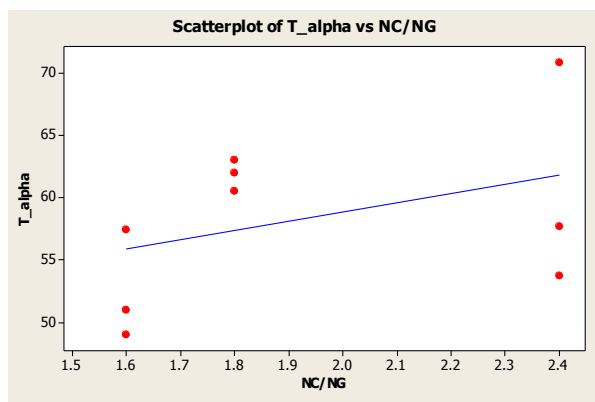
شکل ۳- منحنی‌های مدول اتلافی بر حسب دما برای نمونه‌های پیش‌رانه دوپایه و دوپایه بهبود یافته در فرکانس ۱ هرتز.

با توجه به نتایج جدول‌های (۳) و (۴) با مقایسه مقادیر NC/DNT می‌توان دریافت که افزایش نسبت NC/DNT منجر به بالا رفتن مدول در ناحیه شیشه‌ای و همچنین مقادیر فاکتور اتلاف در کل محدوده دمایی می‌شود. منحنی‌های مربوط به تغییرات مدول جذبی نسبت به دمای زیر صفر وضوح بیشتری دارد و این حاکی از تغییر رفتار شیشه‌ای با تغییر ترکیب درصد است. با عبور از ناحیه نرم شدگی نمونه‌ها از رفتار تقریباً مشابهی پیروی می‌کنند. این نتایج نشان می‌دهند که پدیده نرم شدگی بسیار وابسته به درصد DNT و NG در سامانه است. با مقایسه میزان نسبت NG/DNT و مجموع نرم کننده در هر دو فرمولاسیون که در جدول (۳) ذکر شده است نیز همان نتایج قبلی تکرار می‌شود. در واقع مقدار NC و DNT در حضور یا عدم حضور RDX تأثیرگذارترین پارامترها بر خواص نمونه هستند. بررسی اثرات اصلی مربوطه در تحلیل تاگوچی برای سه پارامتر اصلی نشان می‌دهد که با افزایش نسبت نیتروسولولز به نیتروگلیسیرین و درصد ماده جامد RDX دمای آسودگی  $\alpha$  پیش‌رانه افزایش می‌یابد. ولی تغییر این پارامتر برای عامل نیتروسولولز به DNT نقطه کمینه داشته و می‌تواند مربوط به اثرات تداخلی با دو پارامتر اصلی دیگر باشد. بررسی نمودارهای مربوط به تداخل اثرات متغیرها پیچیده

میزان NG از ۳۵ به ۶۰ درصد این دما حدود ۲۰ درجه سلسیوس کاهش نشان می‌دهد [۷].

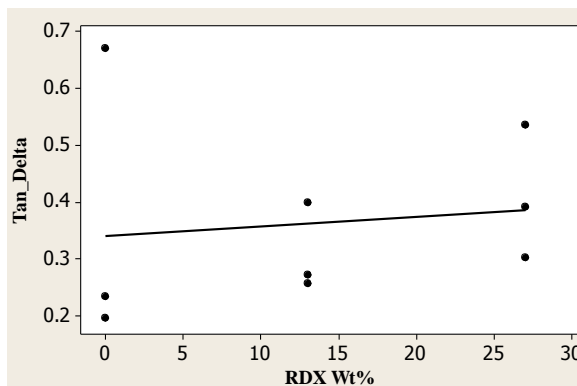


شکل ۸- تغییرات  $T_\beta$  بر حسب نسبت NC/NG برای نمونه‌های پیش‌رانه دوپایه و دوپایه بهبود یافته.



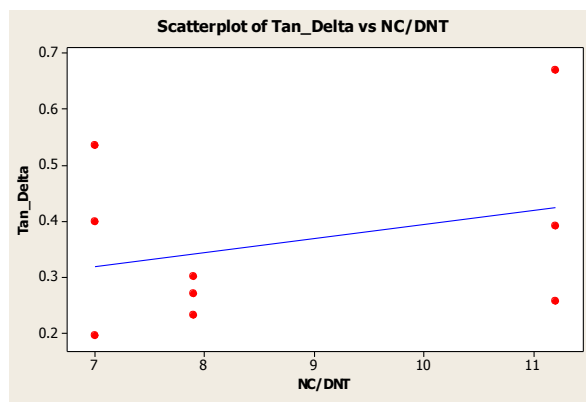
شکل ۹- تغییرات  $T_\alpha$  بر حسب نسبت NC/NG برای نمونه‌های پیش‌رانه دوپایه و دوپایه بهبود یافته.

در این پژوهش با افزایش نسبت NC/NG که در واقع معادل با کاهش NG است مقادیر دمای انتقال آلفا و بتا تغییرات محسوسی دارند. برای مثال با افزایش این مقدار از ۱/۶ به ۲/۴ دمای انتقال بتا حدود ۱۵ درجه سلسیوس و دمای انتقال آلفا حدود ۱۰ درجه افزایش نشان می‌دهد که در توافق با نتایج وارن و همکاران است. در ادامه تحلیل‌های دو بعدی به منظور بررسی بهتر و ایجاد شرایط انتخاب فرمولاسیون و ترکیب درصد مواد ارائه شده است. برای مثال در حالتی که مدول یا ازدیاد طول در نقطه شکست و همچنین میزان درصد RDX از الزامات طراحی باشند می‌توان از چنین کانتورهایی برای تعیین محدوده اجزاء و فرمولاسیون کمک گرفت. شکل (۱۰) نمودار کانتور مدول فشاری بر حسب درصد RDX و نسبت NC/NG برای نمونه‌های پیش‌رانه دوپایه و دوپایه بهبود یافته را نشان می‌دهد. در حالتی که مدول فشاری در مباحث مکانیک شکست در اثر ضربه شروع احتراق مورد توجه قرار بگیرد از این چنین نمودارهایی در تعیین شرایط بهینه کمک گرفته می‌شود. شکل (۱۱) وابستگی ازدیاد طول در نقطه شکست در آزمون



شکل ۶- تغییرات  $\tan\delta$  بر حسب درصد RDX برای نمونه‌های پیش‌رانه دوپایه و دوپایه بهبود یافته.

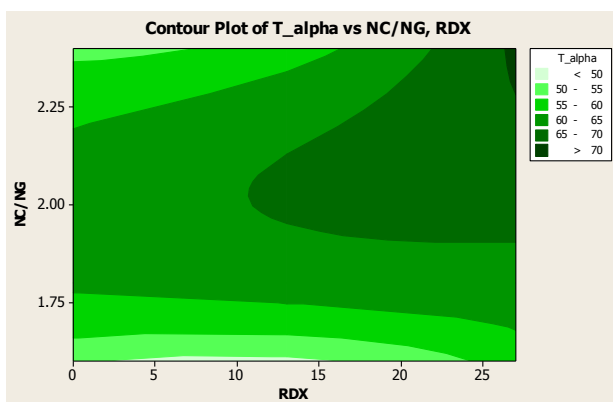
با افزایش مقدار نسبت (NC/DNT) فاکتور اتلاف افزایش می‌یابد. شکل (۷) تغییرات فاکتور اتلاف بر حسب نسبت NC/DNT برای نمونه‌های پیش‌رانه دوپایه و دوپایه بهبود یافته را نشان می‌دهد. فاکتور اتلاف تغییرات افزایشی با کاهش میزان DNT نشان می‌دهد. این رفتار در توافق با نتایج کارهای پژوهشی بکر و همکاران است. آن‌ها دریافتند میزان حلال و نرم کننده بر روی شدت پدیده‌های الاستیک بسیار مؤثر است. در واقع با افزایش حلال و نرم کننده و تغییر فاز از حالت الاستیک به پلاستیک پدیده‌های الاستیک نظیر تورم دای و اعوجاج سطوح اکستروژن کاهش می‌یابد. این تغییرات بسیار وابسته به نوع سلولز به کار رفته در تولید ترکیبات اولیه پیش‌رانه است [۱۵].



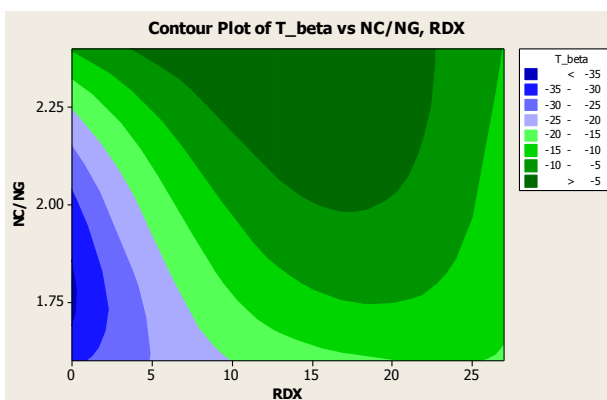
شکل ۷- تغییرات  $\tan\delta$  بر حسب نسبت NC/DNT برای نمونه‌های پیش‌رانه دوپایه و دوپایه بهبود یافته.

کاهش میزان DNT تأثیر فاحشی بر مقادیر  $T_\alpha$  و  $T_\beta$  نداشته است. همین مقایسه در شکل‌های (۸ و ۹) در خصوص روند تغییرات در اثر افزایش نسبت به NC/NG بسیار واضح‌تر است. در واقع تأثیر NG بر روند نرم شدن بسیار بیشتر از DNT است. در کار پژوهشی که توسط وارن و همکاران انجام شد نیز پس از ساخت سه نوع خمیر پیش‌رانه با درصد‌های مختلف از NG نتایج نشان داد افزایش میزان نرم کننده انرژی‌زا (NG) بر روی کاهش انتقال آلفا بسیار مؤثر است و با افزایش

درجه سلسیوس باشد. شکل (۱۳) تغییرات دمای انتقال بتا در فضای دو بعدی تغییرات نسبت NC/NG و RDX را نشان می‌دهد. این نمودار نشان می‌دهد با افزایش میزان RDX آسودگی زیر صفر به سمت دماهای بالاتر میل می‌کند که نشانگر ترد شدن نمونه‌ها و کاهش مقاومت به ضربه در این نوع از پیشرانها است [۱۲].



شکل ۱۲- نمودار کانتور  $T_\alpha$  بر حسب درصد RDX و نسبت NC/NG برای نمونه‌های پیشرانه دوپایه و دوپایه بهبود یافته.

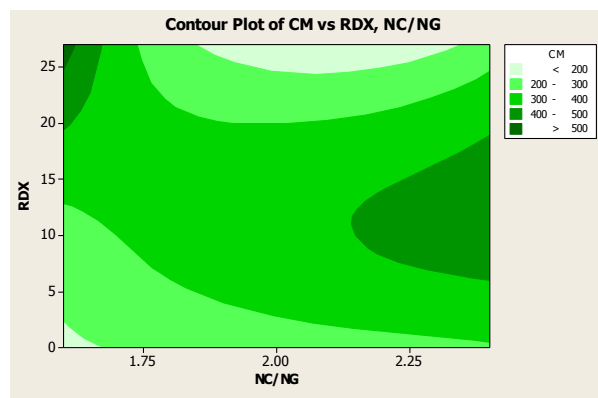


شکل ۱۳- نمودار کانتور  $T_\beta$  بر حسب درصد RDX و نسبت NC/NG برای نمونه‌های پیشرانه دوپایه و دوپایه بهبود یافته.

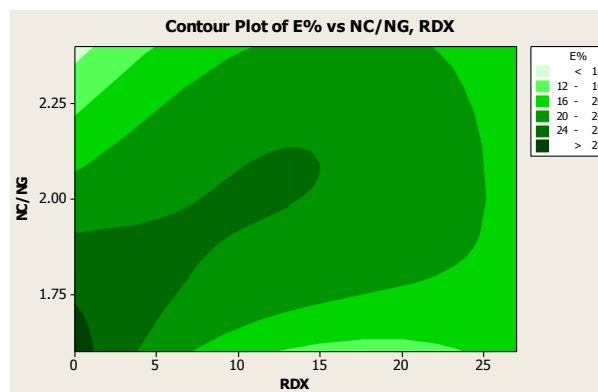
#### ۴- نتیجه‌گیری

بررسی نمودارهای مربوط به مدول‌های اتلافی، جذبی و  $\tan \delta$  نشان می‌دهد که در کلیه موارد دماهای آسودگی  $\alpha$  و  $\beta$  برای هر ۹ نمونه به صورت واضح دیده می‌شود. دماهای آسودگی  $\beta$  در محدوده دمایی ۳۰- تا ۱- است. آسودگی  $\alpha$  نیز در محدوده دمایی ۴۹ تا ۷۰ درجه سلسیوس رخ داده است. چون در هر ۹ نمونه درصد نیتروگلیسرین بالاتر از ۲۰ درصد است؛ بنابراین آسودگی گاما دیده نشده و فقط آسودگی‌های  $\alpha$  و  $\beta$  مشاهده می‌شود. با استفاده از تحلیل نرم‌افزار Minitab و مدل‌سازی تاگوچی نتایج نشان دهنده افزایش دمای انتقال  $T_\alpha$  با افزایش در مقدار درصد وزنی RDX است. همچنین با افزایش میزان RDX آسودگی  $\beta$  به سمت دماهای بالاتر انتقال یافته است. با توجه به اینکه دمای شکل‌دهی و فرایند رابطه‌ای با دمای انتقال در

فشاری را با دو پارامتر طراحی یعنی درصد وزنی RDX و نسبت NC/NG نشان می‌دهد. در واقع اگر E% پارامتر طراحی و محدوده مجاز عملکرد داشته باشد، می‌توان محدوده مناسب انتخاب RDX و NC/NG را با توجه به آن تعیین کرد.



شکل ۱۰- نمودار کانتور مدول فشاری بر حسب درصد RDX و نسبت NC/NG برای نمونه‌های پیشرانه دوپایه و دوپایه بهبود یافته.



شکل ۱۱- نمودار کانتور ازدیاد طول فشاری تا شکست بر حسب درصد RDX و نسبت NC/NG برای نمونه‌های پیشرانه دوپایه و دوپایه بهبود یافته.

با توجه به اینکه دمای شکل‌دهی و فرایند رابطه‌ای با دمای انتقال در دمای بالای صفر دارد، هر چه  $T_\alpha$  بالاتر باشد دمای فرایند شدن نیز بالاتر انتخاب می‌شود. از این رو می‌توان مقادیر  $T_\alpha$  را به‌عنوان حداقل دمای فرایند در نظر گرفت. با این رویکرد شکل (۱۲) می‌تواند به‌عنوان الگوی انتخاب درصد مواد با توجه به دمای فرایند مناسب استفاده شود. نمونه CMDB2 کمترین دمای فرایندپذیری و CMDB7 بیشترین دمای فرایندپذیری را نشان دادند. این نتایج در توافق با کار پژوهشی وانگ و همکاران است آن‌ها با تغییر در میزان RDX و اندازه‌گیری دمای انتقال آلفا نواحی مناسب برای فرایند غلتک رانی و روزن رانی را پیشنهاد دادند. در کار پژوهشی حاضر با توجه به گستره وسیع طراحی آزمایش محدوده دمای انتقال آلفا و بتا برای طیف وسیعی از فرمولاسیون‌ها مشخص شده است. برای مثال برای تنظیم دمای دستگاه غلتک در فرایند آماده‌سازی خمیر پیشرانه حداقل دمای آن می‌تواند برای نمونه‌های CMDB2 و CMDB7 به ترتیب ۴۹ و ۷۱



- [8] Bradley, S. A.; Carr, S. H. "Mechanical Loss Processes in Polysaccharides"; *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 1976, 14, 111-124.
- [9] Russell, J.; Van Kerpel, R. G. "Transitions in Plasticized and Unplasticized Cellulose Acetates"; *J. Polym. Sci.* 1957, 25, 77-96.
- [10] Seymour, R. W.; Weinhold, S.; Haynes, S. K. "Mechanical and Dielectric Relaxation in Cellulose Esters"; *J. Macromol. Sci., Part B: Phys.* 1979, 16, 337-353.
- [11] Seymour, R. W.; Minter, J. R. "Analysis of Plasticizer Activity in Cellulose Esters"; *Polym. Eng. Sci.* 1980, 20, 1188-1191.
- [12] Wang, J. N.; Shang, F.; Zheng, W.; Song, X. D.; Zhang, C. "Study on Calendaring Temperature of Screw Extrusion CMDB Propellant by Dynamic Mechanical Analysis"; *Chinese J. Explos. Propell.* 2015, 38, 87-90.
- [13] Nour, A. G.; Elbeih, A.; Helal, F. "The Effect of Different Copper Salts on the Mechanical and Ballistic Characteristics of Double Base Rocket Propellants"; *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 2016, 13, 469-482.
- [14] Yang, L.; Wang, N.; Xie, K.; Sui, X.; Li, S. "Influence of Strain Rate on the Compressive Yield Stress of CMDB Propellant at Low, Intermediate and High Strain Rates"; *Polym. Test.* 2016, 51, 49-57.
- [15] Baker, F. S.; Healey, M. J.; Privett G. "The Rheological Properties of Plasticized Nitrocellulose as a Function of Nitrocellulose Precursor"; *Propellants, Explos., Pyrotech.* 1988, 13, 99-102.
- [16] Carter, R. E.; Warren, R. C. "Extrusion Stresses, Die Swell, and Viscous Heating Effects in Double-Base Propellants"; *J. Rheol.* 1987, 31, 151-173.
- [17] Eley, D. D.; Pepper, D. C. "The Visco-Elastic Behaviour of Cordite"; *Trans. Faraday Soc.* 1947, 43, 559-591.

دمای بالای صفر دارد، هر چه  $T_{\alpha}$  بالاتر باشد دمای فرایند شدن نیز بالاتر انتخاب می‌شود. از این رو می‌توان مقادیر  $T_{\alpha}$  را به‌عنوان حداقل دمای فرایند در نظر گرفت. نمونه CMDB2 کمترین دمای فرایندپذیری و CMDB7 بیشترین دمای فرایندپذیری را نشان دادند. بنابراین برای تنظیم دمای دستگاه غلتک در فرایند آماده‌سازی خمیر پیش‌رانه حداقل دمای آن می‌تواند برای نمونه‌های CMDB2 و CMDB7 به ترتیب ۴۹ و ۷۱ درجه سلسیوس باشد.

## مراجع

- [1] Kelley, F. N. "Solid Propellant Mechanical Properties Testing Failure Criteria and Aging"; *Adv. Chem. Ser.* 1969, 88, 188-243.
- [2] Smith, T. "Solid Propellants: Elastomeric-Binder and Mechanical-Property Requirements for Solid Propellants"; *Ind. Eng. Chem.* 1960, 52, 776-780.
- [3] Brettschneider, H. D. "High Speed Testing of Composite Solid Rocket Fuels"; *High Speed Test*, 1960, 1, 41.
- [4] Rao, N. P.; Solanke, C.; Bihari, B. K.; Singh, P. P.; Bhattacharya, B. "Evaluation of Mechanical Properties of Solid Propellants in Rocket Motors by Indentation Technique"; *Propellants, Explos., Pyrotech.* 2016 41, 281-285.
- [5] Herder, G.; Weterings, F.; De Klerk, W. P. C. J. "Mechanical Analysis on Rocket Propellants"; *J. Therm. Anal. Calorim.* 2003, 72, 921-929.
- [6] Venugopalan, S. "Demystifying Explosives: Concepts in High Energy Materials"; Elsevier, 2015.
- [7] Townend, D. J.; Warren, R. C. "Relaxations in Double Base Propellants"; *Polymer* 1985, 26, 79-83.