

مطالعه‌ی روشهای مختلف اندازه‌گیری خواص کهولت سوخت جامد مرکب

محمدتقی ساوجی^{۱*}، ابراهیم زنجیریان^۲

تهران - کیلومتر ۱۶ جاده قدیم کرج - خیابان آکام فلز - پژوهشکده مهندسی جهاد کشاورزی

*E-mail: mtsavoji@eri.ac.ir

(تاریخ وصول: ۸۷/۱۱/۲۷، تاریخ پذیرش: ۸۸/۲/۸)

چکیده

انبارداری طولانی مدت سوخته‌های جامد مرکب، باعث تجزیه و تخریب تدریجی آنها طی فرایندی گرمازا می‌شود که به آن کهولت گفته می‌شود. این واکنش خود به خودی، باعث ایجاد گرمای زیاد می‌شود و در نهایت می‌تواند باعث احتراق خود به خود سوخت در محفظه‌ی احتراق گردد. بنابراین دسترسی به روشی مناسب برای تعیین خواص سوخت بر اثر گذر زمان و تخمین طول عمر این مواد شیمیایی حساس، نیازی ضروری برای استفاده‌ی مطمئن از محصولات قدیمی است. در نتیجه هدف ما معرفی روشهایی است که میزان تغییرات و تخریب‌ها در خلال زمان نگهداری سوخت در انبار را اندازه‌گیری می‌کنند و در نهایت، یافتن راهی برای تخمین زمانی که سوخت غیر قابل استفاده می‌شود. علیرغم اهمیت خاص موضوع، تاکنون گزارش جامعی در مورد روشهای اندازه‌گیری کهولت سوخت جامد موشک در گذر زمان ارائه نشده بود و جای چنین مطالعه‌ی در صنایع نظامی خالی می‌نمود.

واژه‌های کلیدی: سوخت جامد، کهولت، زمان انبارداری، روش‌های تعیین طول عمر

۱- مقدمه

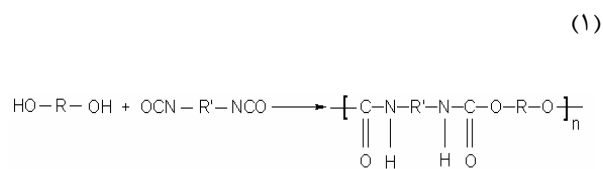
نوبتی در ۲۵ سال گذشته برای استفاده در انواع موشکها معرفی نشده و تنها به بهینه‌سازی سوخته‌های موجود اکتفا شده است. تعداد کشورهایی که در سال ۱۹۴۵ تولید کننده‌ی سیستمهای موشکی

علوم مواد منفجره در دو دهه‌ی اخیر به بلوغ خود رسیده است و ایده‌های نو به‌کندی وارد این زمینه از علم می‌گردند به طوری که سوخت

۱- کارشناس ارشد شیمی آلی

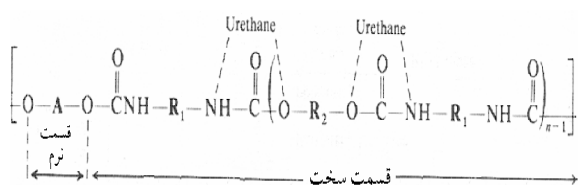
۲- کارشناس ارشد شیمی آلی

واکنش (۱)، از واکنش مولکولهای حاوی بیش از یک گروه ایزوسیانات (معمولاً دی‌ایزوسیانات) و مولکولهای دارای بیش از یک گروه هیدروکسیل (معمولاً دی‌ال) به‌دست می‌آیند:



سوخت جامد پلی‌یورتانی، از نوع الاستومر پلی‌یورتان است. از دیدگاه مولکولی، الاستومرها متشکل از قسمتهای سخت و نرم می‌باشند (شکل ۱). قسمتهای سخت، گروههای یورتانی را در بر می‌گیرند و قسمتهای نرم از زنجیرهای طویل هیدروکربنی پلی‌ال تشکیل می‌شود که دمای انتقال شیشه‌ای بسیار پایین‌تری نسبت به قسمتهای سخت دارند.

در دمای محیط، قسمتهای سخت که دمای ذوب بالا دارند با قسمتهای نرم، سازگاری ندارند و در مجموعه‌های کریستالی در اطراف یکدیگر تجمع می‌کنند؛ به این صورت که پیوند هیدروژنی بین گروه NH- و گروه کربونیل زنجیر مجاور به وجود می‌آید. جدایی میکروفازی این دو جزء ناهمگون موجب تمرکز نواحی سخت شده که به‌عنوان نقاط شبکه‌ای برای قسمتهای نرم عمل می‌کنند و بدین ترتیب منشأ رفتار کشسان این نوع پلیمرها می‌گردند (شکل ۲). این نوع جدایی فاز و پیوندهای هیدروژنی ایجاد شده در قسمتهای سخت، به‌عنوان پایه و اساس کنترل خواص این نوع الاستومرها محسوب می‌شود [۳].



شکل ۱- ساختار مولکولی در یک زنجیر پلیمری منفرد الاستومر پلی‌یورتان.

بوده‌اند، از ۳ کشور، امروزه به ۳۵ کشور رسیده است [۱]. از طرفی کاهش سرعت توسعه سیستمهای موتورهای موشکهای نظامی باعث افزایش تقاضا برای بهبود طول عمر سیستمهای قدیمی گشته است [۲]. بنابر این و با توجه به این حقیقت که زمان جنگها قابل پیش بینی نیست و نیز به‌منظور کاهش بودجه‌های دفاعی، افزایش زمان انبارداری مواد منفجره برای بسیاری از کشورها بسیار با اهمیت است. به طور سنتی، اصطلاح "موتور" برای موشکهای سوخت جامد به‌کار می‌رود و به توده‌ی شکل داده شده‌ی سوخت جامد، "گرین" گفته می‌شود که در حدود ۸۰ تا ۹۴٪ از جرم موتور را تشکیل می‌دهد. مواد تشکیل دهنده و شکل گرین، خصوصیات کاربردی موتور را تعیین می‌کند. تقریباً همه‌ی موتورهای سوخت جامد، یکبار مصرف هستند و قابل بازیافت نمی‌باشند. این بدان معناست که در پایان مأموریت نازل و بدنه و سایر قطعات سوخته‌اند. بنابراین باید بر اساس تعیین کیفیت کلی محصولات نسبت به کارکرد مطمئن موتور منفرد قضاوت کرد. یکی از مهمترین مصادیق کیفیت مناسب موتور، طول عمر آن و میزان کپولت آن در گذر زمان است. سوختهای جامد به انواع یک‌پایه، دوپایه و مرکب تقسیم‌بندی می‌شوند. در این مقاله، بررسی بر روی سوخت جامد مرکب انجام شده است. اجزای اصلی گرین ناهمگن این نوع سوخت جامد از یک بایندر پلیمری سنتزی لاستیکی (یا پلاستیکی) مانند HTPB، اکسیدکننده کریستالی (غالباً AP) و سوخت فلزی پر انرژی مثل پودر آلومینیم تشکیل می‌شود. سوخت مرکب، محصول قالبگیری مخلوط جامد (AP کریستالی و پودر AI) و مایع (HTPB یا PPG) است. این مخلوط در آون توسط عامل شبکه‌ساز، شبکه‌بندی (پخت) می‌شود و شکل جامد به خود گرفته، سخت می‌گردد.

به‌منظور ورود به بحث کپولت و بررسی تغییرات خواص سوخت جامد مرکب در طول زمان کپولت، آشنایی با جوانب شیمیایی قسمت اصلی این ماده مرکب یعنی بایندر پلی‌یورتانی موجود در آن ضروری می‌نماید. گروه یورتان که کربامات هم نامیده می‌شود، به‌وفور در زنجیر پلی‌یورتان حضور دارد و محصول واکنش شیمیایی یک گروه ایزوسیانات و یک گروه هیدروکسیل است. پلی‌یورتانها مطابق

۱- Poly (propylene glycol)

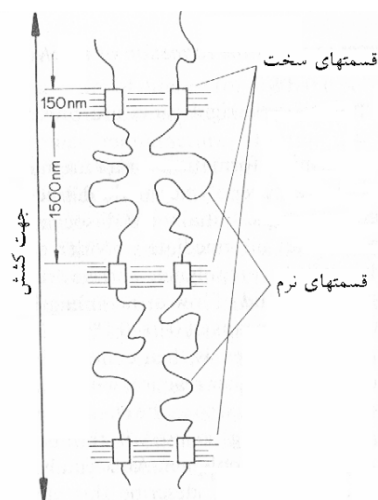
هدف ما دستیابی به روشی برای به دست آوردن میزان این تغییرات و تخریبها در خلال زمان نگهداری سوخت در انبار است و در نهایت یافتن روشی برای تخمین زمانی که سوخت غیر قابل استفاده می شود. تغییرات خواص سوخت در دمای محیط بسیار به کندی صورت می گیرد و با توجه به اینکه دما مهمترین عامل ایجاد این تغییر و تخریب است، بالا بردن دما، سرعت ایجاد تغییرات را افزایش می دهد. بدین معنی که اگر فرض شود که مکانیسم کهولت در دمای محیط (دمای واقعی نگهداری سوخت) و دماهای بالاتر یکسان باشد، افزایش دما باعث تسریع در فرایند کهولت خواهد شد. بنا براین، کهولت سوخت مورد نظرتسریع می شود (که روشی برای اندازه گیری طول عمر سوخت در آزمایشگاه می باشد). پس کهولت تسریع یافته یعنی "نگهداری سوخت در دمای بالا و ایجاد تغییرات زیاد در مدت زمانی کوتاه و در نهایت اندازه گیری خواص کاربردی سوخت پس از اعمال تغییرات".

مکانیسم شیمیایی کهولت در مورد انواع سوختهای جامد، متفاوت است و به ساختار شیمیایی سوخت بستگی دارد. مثلاً عامل اصلی کهولت در سوختهای دوپایه، آزاد شدن گاز NO_2 بر اثر شکسته شدن پیوند ضعیف $RO-NO_2$ در خلال زمان انبارداری است. در حالیکه در مورد سوخت جامد مرکب، بسته به نوع بایندر و پرکننده نیز مکانیسم کهولت تغییر می کند. با توجه به مزایایی که از افزایش طول عمر سوختهای جامد به دست می آید، راههای مختلفی برای دستیابی به این هدف پیشنهاد شده اند که می توان به صورت زیر از آنها نام برد:

- بهبود آنتی اکسیدان: به کار بردن یک آنتی اکسیدان مؤثرتر می تواند راهبرد بسیار مفید باشد، ولی در حال حاضر عملکرد آنتی اکسیدانها به طور کامل مشخص نشده و تحقیقات در این زمینه همچنان ادامه دارد.

- کاهش دمای نگهداری سوخت: ثابت شده است که به ازای ۱۰ درجه کاهش در دمای نگهداری سوخت، سرعت اکسیداسیون بیش از سه برابر کاهش می یابد.

- کاهش میزان شبکه بندی اولیه سوخت: اگر دانسیته شبکه های سوخت را در حین تولید آن کاهش دهیم، در طول مدت زمان انبارداری ظرفیت بیشتری برای اکسیداسیون و شبکه های شدن خواهد داشت.



شکل ۲- برهمکنش قسمتهای سخت و نرم زنجیرهای پلیمری الاستومر پلی یورتان [۱۲].

بر اساس آنچه تاکنون گفته شد، سوخت جامد مرکب، یک ماده ی ویسکوالاستیک است و رفتار غیرخطی ویسکوالاستیک از خود نشان می دهد. بدین معنی که با وارد کردن تناوبی یک نیروی ثابت و سپس برداشتن آن نیرو، بیشینه ی تنش و ازدیاد طول در هر چرخه کاهش می یابد و بدین ترتیب سوخت در هر چرخه دمایی (که با چرخه اعمال تنش متناظر است) متحمل مقداری آسیب شده، ضعیف تر می شود. بر همین اساس سوخت دارای خواص مکانیکی ویژه ای است که در سایر مواد یافت نمی شود و در سراسر دنیا نیز مطالعات کمی بر روی آن صورت گرفته است. طبیعت ویسکوالاستیک سوخت جامد، خواص آنرا به دما و گذر زمان وابسته می کند و باعث می شود که بر اثر لرزشهای احتمالی به راحتی انرژی را جذب و ذخیره کند و در طول زمان انبارداری بر اثر تجزیه ی شیمیایی یا تغییرات کریستالی، در نهایت متحمل شکست شود. این شکست به دو صورت خود را نشان می دهد:

(۱) ترکهای سطحی که بر اثر تنش های وارد بر سطح ایجاد و با افزایش سرعت اعمال تنش، شاخه های تر و عمیق تر می شوند.

(۲) جدا شدن اتصالات گرین از قطعات دیگر (روکش^۱، عایق و بدنه).

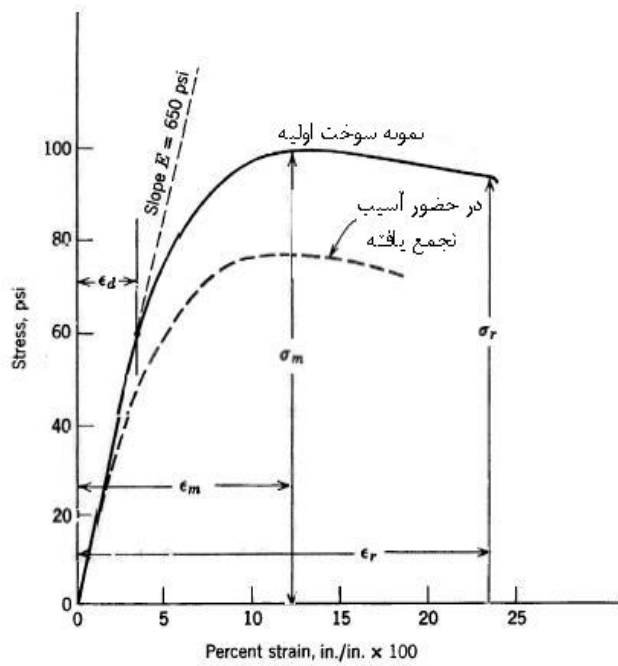
سایر تغییرات فیزیکی نیز که در سوخت ظاهر می شود و باعث کاهش کیفیت خواص می گردد، در نهایت منجر به ایجاد ترک و یا جدایی اتصالات می شود.

۱- liner

تعداد محدودی از آنها توسط ASTM مستند شده‌اند. معمول‌ترین این آزمایش‌ها، علاوه بر آزمون خاصیت فیزیکی دانسیته، آزمون‌های مکانیکی تک جهتی ساده کششی^۲ در سرعت ثابت کرنش هستند که در این بخش به مهمترین این آزمون‌ها اشاره می‌شود. (آزمون‌های استحکام دوبعدی مانند خمش و پیچش [۶] نیز به ندرت در آزمایشگاه انجام می‌شوند ولی انجام آزمون‌های تنش سه‌بعدی مشکل است و معمولاً در آزمایشگاه انجام نمی‌شوند.)

۲-۱-۱-۱-۱-۱-۱-۲ آزمون‌های تنش-کرنش

آزمون تنش-کرنش متداول‌ترین آزمون درمیان آزمون‌های مکانیکی است و توسط ASTM در شماره‌های D638، D882 و D412 تشریح شده است. نمونه‌ای از این آزمون در شکل ۳ نشان داده شده است. این آزمون غالباً به منظور کنترل کیفیت یا تعیین حد نهایی کاربرد سوخت استفاده می‌شود. چنانچه در شکل ۳ نیز مشخص است، زمانی که سوخت چندین بار تحت بار و تنش قرار گیرد، آسیب تجمع یافته در آن باعث می‌شود که پاسخ نمونه به تنش تغییر کند و در موقعیت خط‌چین قرار گیرد.



شکل ۳- منحنی تنش بر حسب کرنش برای ماده‌ی ویسکو الاستیک سوخت [۱].

۲- Tensile test

- کاهش دسترسی به اکسیژن: قطع منابع اکسیژن و به عبارت دیگر آب‌بندی موتور، راه مطمئنی برای افزایش طول عمر سوخت است.

۲- روش‌های اندازه‌گیری خواص سوخت طی زمان کهرولت

حد کهرولت^۱، زمان تخمینی است که موتور پس از آن زمان دیگر قادر به کارکرد مطمئن و ایمن نخواهد بود. به عنوان مثال برای سوخت جامد مرکب حاوی HMX این حد معمولاً با زمان لازم برای تخریب ۵٪ از ساختار شیمیایی [۴] و در مورد سوخت جامد مرکب بر پایه HTPB/AP با از بین رفتن ۵۰٪ از خواص مکانیکی [۵] منطبق است و با توجه به نوع سوخت و طراحی گرین، این حد برای سوخته‌های معمولی بین ۸ تا ۲۵ سال متغیر است. موتور باید پیش از فرا رسیدن این زمان، غیرفعال گردد و سوخت آن خارج شده و توسط سوخت جدید، جایگزین گردد. البته این عمل نوسازی سوخت، در مورد موتورهای بزرگ و گران قیمت انجام می‌شود. آزمون‌های آزمایشگاهی، آنالیز ساختاری و مدل‌های ریاضی، روش‌هایی هستند که به منظور استخراج خواص کهرولت، کاربردی شده‌اند که در این بخش به آنها پرداخته می‌شود.

۲-۱-۲ آزمون‌های آزمایشگاهی

انواع مختلفی از آزمون‌های آزمایشگاهی بر روی قطعات سوخت انجام شده است تا خواص مختلف این مواد به دست آیند. با اینکه توافق جامعی در مورد نحوه‌ی تعیین خواص این مواد صورت نگرفته است، آزمون‌های آزمایشگاهی، اطلاعات مفیدی در اختیار قرار می‌دهند که به سه گروه آزمون‌های فیزیکی- مکانیکی، آزمون‌های شیمیایی و آنالیز حرارتی تقسیم می‌شوند و در زیر به روش‌های مختلف آنها اشاره می‌گردد:

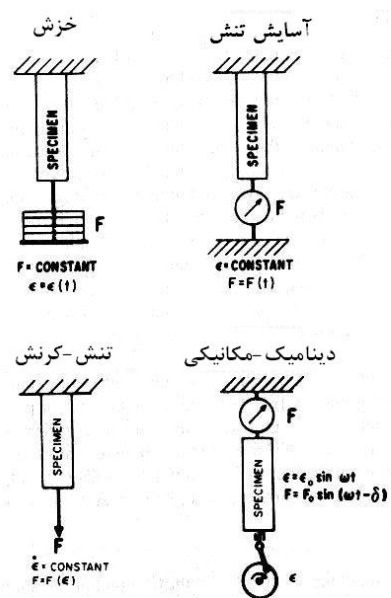
۲-۱-۱-۲-۱-۱-۲ آزمون‌های فیزیکی- مکانیکی

امروزه تعداد بسیار زیادی از آزمون‌های فیزیکی- مکانیکی به منظور تعیین خواص ساختاری پلیمرها و کامپوزیتها انجام می‌شوند ولی تنها

۱- aging limit

۲-۱-۱-۳-آزمون‌های تنش-آسایش

در آزمون‌های تنش-آسایش، نمونه‌ی مورد نظر سریعاً تا حد معینی تغییر شکل داده می‌شود و تنش لازم برای حفظ این مقدار تغییر شکل بر حسب زمان اندازه‌گیری می‌شود. شمای کلی چنین تستی در شکل ۴ نشان داده شده است. با تقسیم تنش بر کرنش، ثابت مدول به دست می‌آید که بر اثر گذر زمان کاهش می‌یابد. این آزمون به منظور فهم طبیعت ویسکوالاستیک مواد بسیار مناسب است، ولی به اندازه‌ی تست خزش، معمول نیست و انجام آن مشکل‌تر از تست خزش است [۸]. این آزمون توسط کریستیانسن و همکارانش برای تعیین طول عمر سوخت پایه HTPB به کار رفته است [۹].



شکل ۴- انواع آزمون‌های مکانیکی (F: نیرو؛ ε: کرنش یا ازدیاد طول) [۷].

۲-۱-۱-۴-آزمون‌های دینامیک-مکانیکی

آزمون دینامیک-مکانیکی (DMA) را می‌توان به صورت ساده اینگونه تعریف کرد: "اعمال نیروی نوسانی به نمونه و تجزیه و تحلیل پاسخ ماده به این نیرو (شکل ۵)".

ϵ_t کرنش (و تنش متناظر با آن) است که نخستین شکست‌ها شروع می‌شود و اولین پیوندها بین ذرات کریستالی اکسیدان و بایندر جدا می‌شوند که با نقطه‌ی تسلیم در مواد الاستیک، متناظر است، زیرا نقطه‌ای است که در آن، تخریب ماده آغاز می‌شود [۱]. شیب نمودار، همان مدول در کرنش کم است (E) و معمولاً به‌عنوان پارامتری در طراحی مطرح نمی‌شود و تنها در مسایل کنترل کیفیت کاربرد دارد و معیاری است از مقاومت نمونه در برابر تغییر شکل بر اثر نیروی خارجی [۷]. داده‌های این آزمون‌های تک محوری در دماهای مختلف، مورد عملیات قرار می‌گیرند تا حداکثر تنش و کرنشی که ماده‌ی سوخت می‌تواند تحمل کند به دست آید (بخش ۲-۱-۲-۳). باید توجه شود که نمونه‌های بریده شده از مناطق مختلف سوخت، منحنی‌های تنش-کرنش متفاوتی از خود نشان می‌دهند و به همین دلیل تفسیر نتایج حاصل از این آزمون مشکل‌تر از سایر آزمونهاست [۱ و ۸].

۲-۱-۱-۲-تست خزش^۱

در بسیاری از موارد کاربردی مواد پلیمری، مسئله این است که: "یک ماده پلیمری تا چه مدت می‌تواند در شرایط تنش و دمای مشخص به عملکرد خود ادامه دهد و گسیخته نشود؟" پاسخ این پرسش را با انجام تست خزش می‌توان یافت. کرنش تابع زمان، خزش نام دارد به این معنی که با اعمال تنش بر نمونه و گذشت زمان، کرنش تغییر می‌کند. از نقطه نظر عملی، خواص خزش ماده، تعیین کننده‌ی تناسب آن برای کاربرد در دمای بالاست [۷] و تست خزش، اطلاعات تجربی بسیار مفیدی درباره‌ی خواص مکانیکی به دست می‌دهد. همانطور که در شکل ۴ نیز مشخص است، تست خزش عبارت است از: "اندازه‌گیری تغییر شکل حاصل از نیروی ثابت در بازه‌ی زمانی مشخص". تست خزش عموماً تغییر شکل در راستای طولی را اندازه می‌گیرد ولی تستهای برشی، خمشی و تراکمی نیز طراحی شده‌اند. اگر بار از روی نمونه‌ی تحت خزش برداشته شود، نمونه تمایل به بازگشت به حالت اولیه پیدا می‌کند و اگر منحنی تغییر شکل بر حسب تابعی از زمان رسم شود، پس از برداشتن بار، منحنی باز یافت^۲ به دست می‌آید.

۱- Creep test

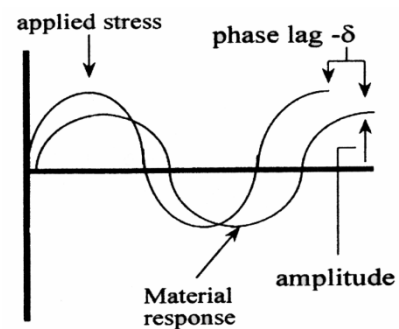
۲- Recovery curve

۲-۱-۱-۵- آزمون استحکام ضربه‌ای

تعداد زیادی از آزمون‌های مکانیکی دیگر نیز مورد استفاده قرار می‌گیرند. یکی از مهم‌ترین آنها آزمون استحکام ضربه‌ای مواد است. این آزمون، انرژی لازم جهت شکستن ماده را اندازه‌گیری می‌کند. این آزمون از نظر عملی اهمیت زیادی دارد ولی تحلیل نتایج آن به زبان علمی و استفاده از آنها در طراحی قطعات، مشکل است. امروزه این آزمون به سه روش با دستگاه‌های تجاری انجام می‌شود: آزمایشگر پرتاب گلوله، آزمایشگر ایزود^۱ و آزمایشگر چارپی^۲.

در آزمایشگر پرتاب گلوله، انرژی لازم جهت شکستن نمونه از روی ارتفاع و وزن گلوله پرتابی تعیین می‌شود. در آزمایشگر ایزود و آزمایشگر چارپی، پاندول چکش مانند به نمونه ضربه وارد می‌کند و انرژی شکسته شدن نمونه از اتلاف انرژی سینتیکی وزنه محاسبه می‌شود [۸]. نمونه‌ای از آزمون ضربه استفاده شده در مورد سوخت جامد در شکل ۶ نشان داده شده است [۱۳].

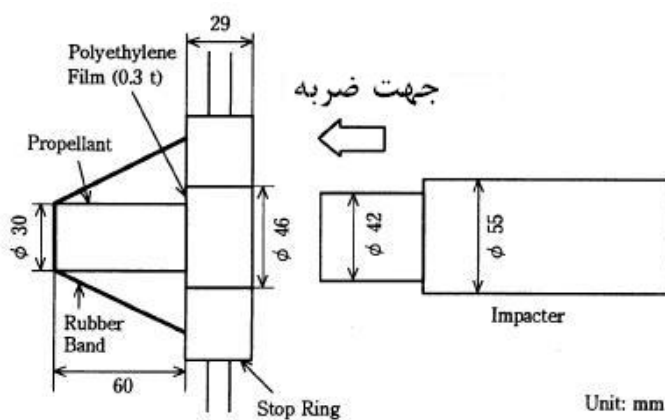
حساسیت ضربه‌ای در مورد مواد پر انرژی مانند سوخت جامد موشک به‌طریق دیگری نیز معرفی شده است و آن هم بر مبنای انفجار ۵۰٪ از مقدار مشخصی از پودر کاملاً ریز شده‌ی سوخت می‌باشد که توسط خراشیدن با کاغذ سمباده به‌دست می‌آید [۱۴].



شکل ۵- تنش نوسانی و پاسخ ماده به این تنش [۱۰].

نمونه در DMA در یک چارچوب مستحکم، تثبیت شده و یک تنش سینوسی متغیر با فرکانس ω به آن اعمال می‌شود. $\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t)$ که در آن σ_0 بیشینه‌ی تنش می‌باشد و این تنش ایجاد کرنشی با زاویه فاز δ می‌کند به صورت $\epsilon = \epsilon_0 \sin(\omega t - \delta)$. در این معادله، ϵ_0 بیشینه‌ی کرنش می‌باشد. منشاء ایجاد این اختلاف فاز، ماهیت ویسکوالاستیک ماده‌ی پلیمری است. اگر پلیمر فقط خاصیت الاستیک می‌داشت، در این صورت:

$\epsilon = \epsilon_0 \sin(\omega t)$ می‌شد ولی در حالت ویسکوالاستیک مقداری از انرژی جسم به صورت حرارت پراکنده می‌شود و به دلیل همین پراکندگی، بیشینه‌ی انرژی تنش و کرنش در یک لحظه اتفاق نمی‌افتد. یعنی تنش و کرنش با یکدیگر هم‌فاز نیستند [۱۰]. این آزمون در دسته آزمون‌های آنالیز حرارتی نیز تقسیم‌بندی می‌شود [۱۰-۱۲].



شکل ۶- شمایی از ابزار آزمون استحکام ضربه‌ای [۱۳].

۱- Izod tester
۲- Charpy tester

۲-۱-۱-۶- دانسیته

شده را می‌توان از طریق رسم منحنی استاندارد برای شدت پیکهای طیف IR مربوط به غلظت‌های مشخص از محلول‌های استاندارد پلیمری سوخت تعیین کرد. می‌توان تغییرات جزء محلول را به صورت نسبی طبق معادله ۲ بیان کرد:

$$\alpha = \frac{C_0 - C}{C_0} \quad (2)$$

که در رابطه فوق، C_0 جزء محلول پلیمر شبکه‌ای اولیه (سوخت کههولت نیافته) و C جزء محلول پلیمر شبکه‌ای پس از ایجاد تخریب در ساختار شیمیایی آن (سوخت مرکب در خلال برنامه کههولت) است α را پارامتر تبدیل در نظر می‌گیریم که می‌تواند مقادیر بین ۰ و ۱ را داشته باشد [۷]. با توجه به اینکه کریستیانسن و همکارانش بین درصد ژل و بیشینه تنش (به‌عنوان خاصیت مکانیکی مورد نظر) رابطه مستقیمی یافته‌اند [۹]، می‌توان مستقیماً از این پارامتر به‌عنوان مبنای اندازه‌گیری خواص کههولت استفاده نمود.

روش گزارش شده‌ی دیگر، در مقالات منتشر شده، ایجاد ارتباط بین جزء محلول و دانسیته‌ی شبکه‌ی بایندر سوخت است [۱۹]. این ارتباط از طریق معادله‌ی اصلاح شده‌ی چارلزبی-پینر^۱ (معادله ۳) انجام شده است:

$$\text{دانسیته‌ی شبکه} = \frac{(1-S)[2-(S+\sqrt{S})]}{(S+\sqrt{S})} \quad (3)$$

که در رابطه‌ی فوق، S کسر وزنی بایندر است که توسط دی‌کلرومتان استخراج شده است.

با رسم نمودار دانسیته‌ی شبکه بر حسب زمان کههولت می‌توان سرعت شبکه‌ای شدن سوخت را در دماهای مختلف کههولت محاسبه نمود.

۲-۱-۳- آنالیز حرارتی

تخریب سوخت بر اثر تنش‌های حرارتی در مدت زمان انبارداری، باعث تولید محصولات فرعی فراری می‌گردد که با شناسایی و تعیین کمی آنها و همچنین رفتار حرارتی ماده‌ی پلیمری سوخت، می‌توان به میزان تخریب ایجاد شده در سوخت پی برد. شکل ۷ شمای کلی این فرایند را نشان می‌دهد.

۱- Charlesby-Pinner

دانسیته نیز یکی از خواص فیزیکی است که به منظور تعیین خواص سوخت متداول است. با شبکه‌ای شدن سوخت در طول مدت انبارداری، کاهش دانسیته‌ی سوخت، پدیده‌ای قابل انتظار است. این کاهش برای بایندر HTPB در طول مدت عمر آن، معمولاً در حدود ۲٪ می‌باشد [۱۵] و اگر بتوان تغییرات دانسیته را به‌طور دقیق اندازه‌گیری نمود، می‌توان از آن به‌عنوان معیاری از میزان تخریب سوخت استفاده کرد.

۲-۱-۲- آزمون‌های شیمیایی

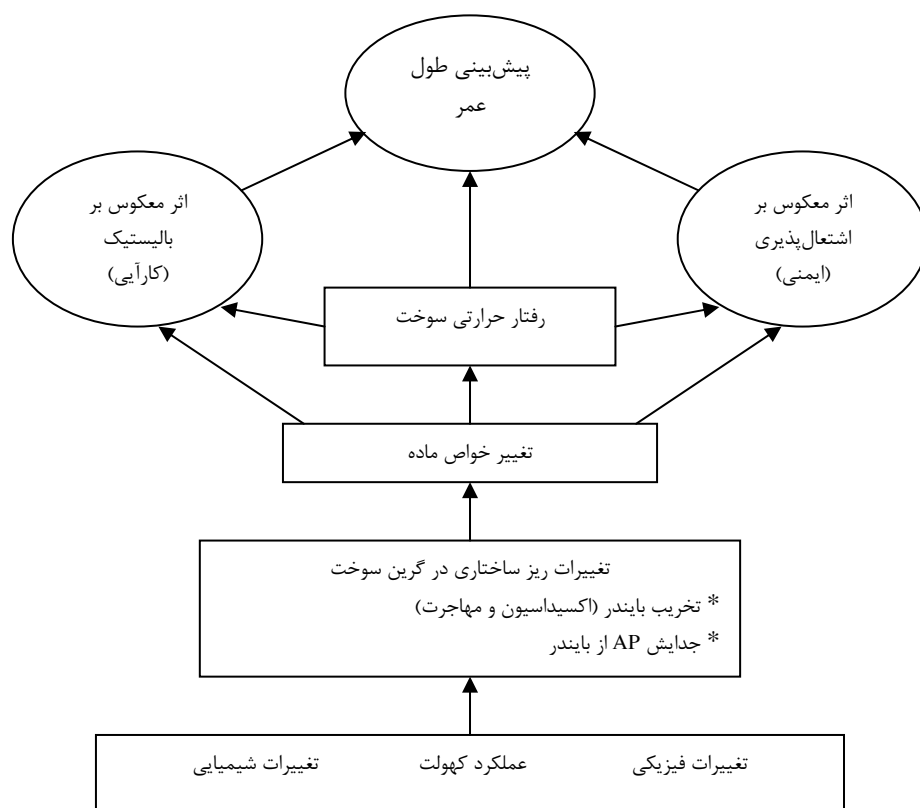
قابلیت اطمینان کارکرد سوخت کامپوزیت، اساساً به خواص مکانیکی بایندر سوخت بستگی دارد و خواص مکانیکی نیز رابطه‌ی مستقیم با خواص و ساختار شیمیایی شبکه پلیمری دارد [۱۶]. عمده‌ترین روش شیمیایی که امروزه به‌منظور دستیابی به حد کههولت سوخت و محاسبه خواص کههولت استفاده می‌شود، اندازه‌گیری جزء محلول ساختار بایندر پلیمری سوخت است.

۲-۱-۲-۱- اندازه‌گیری جزء محلول

اگر افزایش شبکه‌بندی بایندر پلیمری را مهم‌ترین عامل تخریب ساختار سوخت جامد مرکب بدانیم [۱۷-۱۸]، شاهد شیمیایی این پدیده، کاهش زنجیره‌های آزاد پلیمری و در نتیجه کاهش اجزاء محلول سوخت خواهد بود. پس با تعیین جزء محلول در ساختار سوخت می‌توان به میزان تخریب ساختار شیمیایی پی برد و با معلوم کردن حد کههولت برحسب جزء محلول به طول عمر مفید سوخت دست یافت.

اندازه‌گیری جزء محلول از طریق استخراج سوکسله امکانپذیر است [۱۹]. به‌عنوان مثال نوعی، ۵ گرم از پودر نمونه به مدت تقریبی ۱۸ ساعت در دمای 60°C و به‌وسیله‌ی یک حلال آلی مانند دی‌کلرومتان تحت استخراج قرار می‌گیرد و زنجیره‌های آزاد پلیمری وارد فاز آلی می‌شوند. استفاده از میزان جزء محلول در تخمین میزان تخریب سوخت در خلال برنامه کههولت، توسط روش‌های مختلفی امکانپذیر است.

یکی از این روش‌ها، استفاده از تغییر شدت طیف عبوری مادون قرمز (IR) نمونه استخراج شده است. غلظت پلیمر آزاد در محلول استخراج



شکل ۷- شمای کلی روند نتیجه‌گیری از آزمون‌های حرارتی [۱۵].

قبیل دمای شیشه‌ای (T_g)، نقطه ذوب، درجه بلورینگی، گرمای تصعید و بلوری شدن، دمای تجزیه‌ی پلیمر و پارامترهای دیگری که مورد نیاز مصرف‌کنندگان هستند [۱۲].

۲-۱-۴- منحنی‌های جامع

رسم منحنی جامع^۱، یکی از روش‌هایی است که برای تفسیر خواص و رفتار غیرخطی مواد ویسکوالاستیک استفاده می‌شود. یک منحنی جامع، اطلاعات تنش- کرنش وابسته به زمان ماده-ی ویسکوالاستیک را فراهم می‌کند تا بتوان رفتار سوخت را برای استفاده در یک آنالیز ساختاری (بخش ۲-۲) محاسبه نمود [۲۴-۲۲]. اساس منحنی جامع بر مبنای اصل تطابق زمان-دما قرار دارد. به این معنی که آزمایش مورد نظر در دماهای مختلف اندازه‌گیری می‌شود و در هر دما، یک بخش از منحنی ویسکوالاستیک مشاهده می‌گردد (شکل ۸).

تکنیک‌های متفاوتی برای تعیین رفتار حرارتی مواد پلیمری وجود دارد که از آنها برای تعیین خواص ساختاری سوخت نیز استفاده شده است. تکنیک‌هایی مانند DSC، DTA، DMA و TG.

بیشترین کاربرد ترموگراویمتری (TG) در دهه‌های گذشته در تعیین خواص پلیمرها داشته است. کاربردهایی از قبیل مقایسه پایداری حرارتی نسبی، اثر افزودنی‌ها بر روی پایداری حرارتی، میزان حضور افزودنی‌ها و رطوبت در ساختار پلیمر، مطالعات سینتیکی تخریب، آنالیز کمی کوپلیمرهای متفاوت، پایداری اکسیداسیونی و بسیاری جنبه‌های دیگر [۱۲]. گوپتا و همکارانش [۲۰] با استفاده از این تکنیک، همچنین توانسته‌اند میزان شبکه‌ای شدن بایندر شبکه‌ای HTPB را به دست آورند.

تینگفا و همکارانش [۲۱] با استفاده از کروماتوگرافی کویل شده با انواع تکنیک‌های تجزیه حرارتی (TG، DTG، DTA)، قادر به شناسایی محصولات گازی حاصل از ترمولیز سوخت گشته است. با استفاده از DSC و DTA می‌توان خواص فیزیکی پلیمرها را به دست آورد؛ از

۲- Master curve

$$\log a_T = -\frac{C_1(T - T_g)}{C_2 + T - T_g} \quad (4)$$

که در این معادله C_1 و C_2 ثوابت جهانی بوده و بدون بعد هستند و به آرامی از پلیمری به پلیمر دیگر تغییر می‌کنند. این ثوابت در کتابهای راهنمای پلیمرها یافت می‌شوند. نمودارهای مختلف، به اندازه‌ی نسبت $\log \frac{1}{a_T}$ به منحنی مرجع جابه‌جا می‌شوند.

۲-۲- آنالیز ساختاری

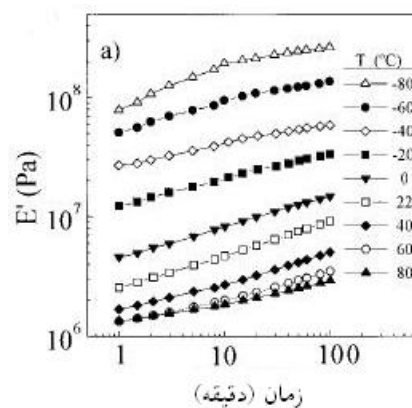
با اینکه امروزه آزمونهای آزمایشگاهی، بسیار متداول هستند، ولی این آزمونهای ساده نمی‌توانند رفتار پیچیده‌ی ویسکوالاستیک ماده‌ی مرکب سوخت جامد را توصیف کنند. چرا که این آزمونها تحت شرایط ایده‌آل انجام می‌شوند بدین صورت که:

(۱) از تنشهای تک جهتی استفاده می‌کنند، در حالی که تنشهای وارد بر سوخت سه‌بعدی هستند.

(۲) از دمای ثابت برای انجام آزمون استفاده می‌شود، در حالی که سوخت در دمای متغیر نگهداری می‌شود.

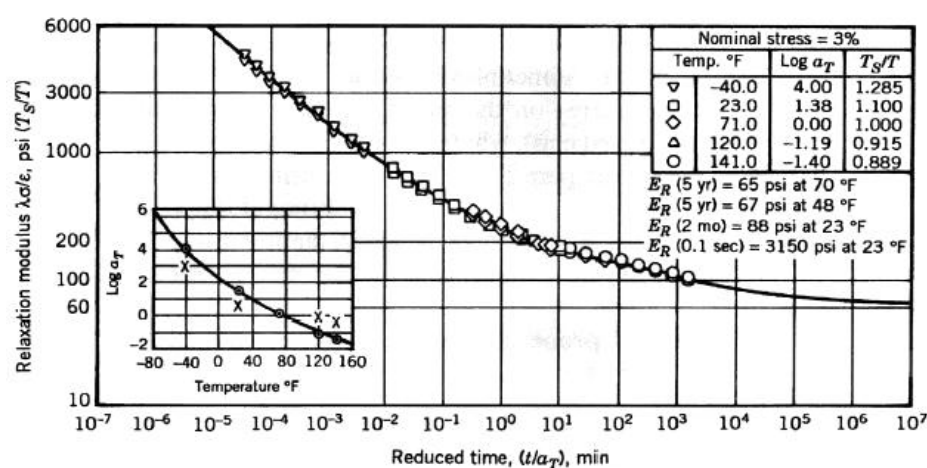
(۳) نمونه‌های سوخت پیش از آزمون تحت تخریب و آسیب قرار نمی‌گیرند، در حالیکه سوخت واقعی پیش از انبارداری، تنشهای دیگری متحمل می‌شود.

بنابر محدودیت‌های فوق، به‌منظور استفاده از داده‌های آزمونهای آزمایشگاهی، باید نتایج به‌دست آمده را توسط ضریبی تصحیح نمود. آنگاه در محاسبات مربوط به تخمین طول عمر سوخت استفاده کرد.



شکل ۸- آزمون اندازه‌گیری مدول در دماهای مختلف و زمان‌های یکسان [۲۵].

حال اگر منحنی‌های آزمایشگاهی به‌دست آمده را به‌صورت مناسبی انتقال دهیم، شکل اصلی منحنی مدول- زمان برای زمان‌هایی که در آزمایشگاه دست‌یافتنی نیستند به‌دست می‌آید. شکل ۹ یک منحنی جامع نوعی را برای مدول آسایش-تنش نشان می‌دهد. این منحنی با انجام عملیات ریاضی بر روی داده‌های به‌دست آمده از آزمونهای کشش تک محوری در سرعت کرنش ثابت در دماهای مختلف به‌دست آمده است. برای انتقال منحنی‌های آزمایشگاهی بر روی منحنی جامع، نیاز به یک دمای مرجع و یک ضریب انتقال وجود دارد. دمای مرجع به نوع پلیمر مورد استفاده بستگی دارد و معمولاً بین $T_g + 100$ و T_g انتخاب می‌شود [۲۶]. موقعیت منحنی مربوط به این دما ثابت می‌ماند و منحنی‌های سایر دماها نسبت به منحنی دمای مرجع منتقل می‌شوند. میزان این انتقال با استفاده از رابطه‌ی WLF^1 (معادله ۴) به‌دست می‌آید.



شکل ۹- منحنی جامع مدول آسایش-تنش برای نوعی سوخت مرکب خاص [۱].

۱- Williams-Landel-Ferry

۳- تعیین طول عمر سوخت

اصولاً سوخت‌های جامد دویپایه را نمی‌توان با اطمینان کافی انبارداری کرد. هرچند سوخت‌های جامد مرکب چنین مشکلی را نشان نمی‌دهند ولی با توجه به اینکه کارآیی آنها در خلال انبارداری تحت تأثیر کپولت قرار می‌گیرد، تعیین طول عمر آنها بسیار با اهمیت است. معیار تعیین زمان نهایی کارکرد سوخت بدون ایجاد خطرات ناگهانی در مورد انواع سوخت‌ها، متفاوت است. به‌عنوان مثال در مورد سوخت دویپایه، ظهور قطرات مایع و تولید بخار قهوه‌ای رنگ، مبنای اتمام عمر سوخت است. در حالی که طول عمر سوخت جامد مرکب غالباً توسط تغییرات در خواص مکانیکی تعیین می‌شود و در موارد خاص مانند موشک‌های بالستیک، تخمین طول عمر ایمن با توجه به خواص بالستیک لازم، انجام می‌شود [۲۸].

برای رسیدن به یک تخمین مناسب از طول عمر سوخت باید به سه مورد زیر دسترسی وجود داشته باشد:

(۱) معادله سرعت فرایند کپولت؛

(۲) شرایط دمایی محیط نگهداری سوخت؛

(۳) پس از اینکه سرعت کپولت در شرایط محیطی به‌دست آمد، لازم است بدانیم که سوخت تا چه مقدار از تغییرات را می‌تواند تحمل کند و به عبارت دیگر حد نهایی خواص مکانیکی برای کارکرد مطمئن موتور کجاست.

دانستن سرعت کپولت سوخت جامد برای تخمین طول عمر موتور سوخت جامد، کافی نیست. این موضوع مهم است که میان خواص سوخت و خواص کل موتور تمایز قایل شویم. سرعت اکسیداسیون، نفوذ اکسیژن، مهاجرت روان‌ساز، نفوذ رطوبت و غیره از خواص سوخت هستند در حالی که طول عمر، خصوصیت کل موتور است. موتورهای حاوی یک نوع سوخت جامد مرکب، طول عمرهای کاملاً متفاوت دارند.

همانطور که قبلاً گفته شد، عامل اصلی از کار افتادگی موتور، توسعه ترک‌های موجود در ماده‌ی جامد سوخت است که این ترک‌ها نیز زمانی ایجاد می‌شوند که سوخت بر اثر اکسیداسیون به سختی نهایی خود نزدیک شود و دانسیته شبکه‌ای شدن بایندر پلیمری سوخت به حد بحرانی خود برسد. چنین سوختی دیگر قادر به تحمل تنش‌های حرارتی و مکانیکی نخواهد بود. حد نهایی شبکه‌ای شدن سوخت به

در یک آنالیز ساختاری، نه تنها گرین بلکه سایر اجزا مانند عایق‌ها و بدنه‌ی موشک نیز که به‌صورت ساختاری با ماده‌ی سوخت برهمکنش دارند، در نظر گرفته می‌شوند. آنالیز ساختاری، زمانی انجام می‌شود که همه‌ی تنش‌های وارد بر موتور موشک تعیین و اندازه‌گیری شوند. اتصال دهنده‌ها معمولاً انعطاف‌پذیرند و می‌توانند کرنش زیادی را بدون شکست، تحمل کنند؛ بنابراین تنش‌های بدنه (به‌عنوان جزئی از ساختار موتور) به سوخت وارد می‌شود. این تنش‌ها انواع زیادی دارند که از تغییرات حرارتی حین تولید سوخت تا تنش‌های مکانیکی در حین پرواز موشک را در بر می‌گیرند. البته برخی از این تنش‌ها در کاربردهای خاصی وجود دارند و در آنالیز ساختاری انواع سوخت‌های جامد باید نوع تنش و مدت زمان اعمال آن به موتور، در نظر گرفته شود. همچنین انجام آنالیز ساختاری، به دانستن خصوصیات سوخت و معیار شکست^۱ نیز نیاز دارد. معیار شکست، بیشینه‌ی تنش و کرنشی است که سوخت می‌تواند در شرایط معین تحمل کند. آنالیز ساختاری به صورت ایده‌آل باید برپایه‌ی نظریه‌ی تنش‌های ویسکوالاستیک غیر خطی انجام شود، ولی چنین آنالیزی هنوز کامل نشده و در مراحل تکاملی خود به سر می‌برد. این آنالیز، نسبتاً پیچیده بوده به داده‌هایی از خواص ماده نیاز دارد که به‌دست آوردن آنها مشکل است و قابل اعتماد نیست.

البته در سال‌های اخیر، با استفاده از بسته‌های نرم‌افزاری تجاری اجزاء محدود^۲ مطالعات ارزشمندی در زمینه‌ی پیش‌بینی رفتار تنش-کرنش ماده ویسکوالاستیک سوخت انجام شده است [۲۲ و ۲۳ و ۲۷]. ولی با این حال اکثر آنالیزهای ساختاری امروزی برپایه‌ی مدل مواد الاستیک انجام می‌شود که نسبتاً ساده است و برنامه‌های کامپیوتری آنالیز اجزاء محدود دویعدی و سه‌بعدی نیز در رابطه با آنالیز ساختاری سوخت جامد موجود است. البته این نظریه به طور کامل، حقیقت خواص سوخت را روشن نمی‌کند ولی با اعمال ضرایب تصحیح تجربی می‌توان جواب‌هایی تقریبی برای بسیاری از مسایل طراحی ساختار گرین به‌دست آورد.

۱- Failure criteria

۲- Finite element

طراحی موتور بستگی دارد و در طراحی‌های جدید نیز بهبود کارایی سوخت مورد توجه است. به این ترتیب، بهترین راه برای تخمین طول عمر سوخت را می‌توان بررسی مهم‌ترین عامل تخریب یعنی شبکه‌ای شدن در نظر گرفت که میزان کمی آن با روش جزء محلول قابل محاسبه است (بخش ۲-۱-۲). به‌منظور تخمین طول عمر موتور از روی داده‌های کپولت باید حد نهایی قابل قبول برای دانسیته شبکه‌ای شدن را داشته باشیم و خواص نهایی که منجر به شکست سوخت می‌شود را بدانیم. به‌دست آوردن چنین اطلاعاتی، اغلب مشکل است و می‌تواند باعث خطای زیادی در تخمین طول عمر شود. امروزه مناسب‌ترین راه به‌دست آوردن خواص مکانیکی بحرانی، روش اجزاء محدود است.

۴- نتیجه گیری

کپولت سوخت جامد مرکب در موتور، نتیجه‌ی تخریب و فساد در خواص فیزیکی بر اثر گذر زمان است که منشأ آن آسیب‌های وارد بر گرین سوخت در طول مدت انبارداری، حمل و نقل یا حتی در زمان کاربرد سوخت است که عوامل مختلفی از قبیل چرخه‌های دمایی یا تنش‌های حرارتی باعث چنین آسیب‌هایی هستند. سوخت جامد مرکب،

ماده‌ای شبه الاستیک است که در پاسخ به تنش‌های بدنه تحت تأثیر قرار می‌گیرد. شکست‌های حاصل از این تنش‌ها به‌صورت ترک در سطح یا گسیختگی‌های محلی ظاهر می‌شوند. به‌منظور کاهش زمان آزمایش و کوتاه نمودن بازه‌های زمانی، از کپولت تسریع یافته استفاده می‌شود که در آن، از کپولت دمایی تسریع یافته (چرخه‌های دمایی شدیدتر) و در نتیجه تنش‌های سنگین‌تر استفاده می‌شود و در نهایت با استفاده از معادلات ریاضی می‌توان به طول عمر مفید سوخت دست یافت. با استفاده از روش اجزاء محدود، رابطه‌ی تنش- کرنش و حد نهایی (بحرانی) خواص مکانیکی (مثلاً درصد ازدیاد طول) به‌دست می‌آید و توسط منحنی خواص مکانیکی برحسب دانسیته، دانسیته‌ی شبکه‌ای بحرانی به‌عنوان عامل اصلی کپولت و تخریب تعیین می‌شود و با استفاده از رابطه‌ی سرعت شبکه‌ای شدن، طول عمر موتور به‌دست می‌آید.

تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله‌ی حاضر، از آقای مهندس حسن ابراهیمی به خاطر ارایه‌ی پیشنهادهای مفید در طول انجام این کار تحقیقاتی تشکر می‌نمایند.

۵- مراجع

- [1]. George P. Sutton, Oscar Biblarz, Rocket Propulsion Elements, 7th Edition, Wiley-Interscience publication, New York, 2000.
- [2]. Chemical Abstracts 2003, vol. 139, no.182431.
- [3]. Buist, J.M. Developments in polyurethane, Elsevier Applied Science, 1978.
- [4]. Lee, J. S. Thermochimica Acta 2002, 392; 153-156.
- [5]. Hocaoglu, O. et al., J. Appl. Polym. Sci. 2001, 79; 959-964.
- [6]. McEvily, A.J. Endo, M. "Prediction of the influence of flaws on the fatigue strength under biaxial loading", International Journal of Fatigue 2005, article in press.
- [7]. مالوین آیزنشتاین، خواص مکانیکی مواد، ترجمه علی حائریان، مرکز نشر دانشگاهی، چاپ اول ۱۳۶۵.
- [8]. Thrasher, D. I. et al., J. Spacecraft 1982, 19(6); 564-570.
- [9]. Christiansen, A.G. et al., J. Spacecraft 1981, 18(3); 211-215.
- [10]. Kevin P. Menard, Dynamic Mechanical Analysis, CRC Press, Florida, 1999.
- [11]. Osiroff, R. et al., Damage detection in composite materials, ASTM STP 1128, Philadelphia 1992; 101-120.
- [12]. Wesley Wm. Wendlandt, Thermal Analysis, 3rd Ed., John Wiley, 1985; 678-694.

- [13]. Yoshio Oyumi, Eishu Kimura, and Kiyokazu Nagayama, Propellants, Explosives, Pyrotechnics 1998, 23; 123-127.
- [14]. Singh, G. et al., Combustion and Flame 2003, 132; 422-432.
- [15]. Celina, M. Thermochemica Acta 2002, 384; 343-349.
- [16]. Dobois, Ch. et al., Propellants Explosives Pyrotechnics 2002, 27; 253-261.
- [17]. Assink, R. A. et al., J. Appl. Polym. Sci. 2001, 81; 453-459.
- [18]. Bunyan, P. et al., Polymer Degradation and Stability 1993, 40; 239-250.
- [19]. Judge, M. D. Propellants Explosives Pyrotechnics 2003, 28(3); 114-119.
- [20]. Gupta, T. et al., Thermochemica Acta 2003, 402; 169-181.
- [21]. Du Tingfa et al., Thermochemica Acta 1991, 184; 81-90.
- [22]. Shiang-Woei Chyuan, Computers and Structures 2000, 77; 735-745.
- [23]. Shiang-Woei Chyuan, Finite Elements in Analysis and Design 2002, 38; 613-630.
- [24]. Chyuan, S.-W. Journal of Sound and Vibration 2003, 268; 465-483.
- [25]. Fuente, J. L. Olga Rodriguez, J. Appl. Poly. Sci. 2003, 87; 2397-2405.
- [26]. Nielsen, L. E. Mechanical properties of polymers and composites, 2nd Ed. Marcel Denker Inc., New York, 1994.
- [27]. Gyoo-Dong Jung, Sung-Kie Younb, Bong-Kyu Kim, International Journal of Solids and Structures 2000, 37; 4715-4732.
- [28]. Kishore, K. et al., J. Spacecraft 1978, 15(5); 261-262.