

## بررسی کهلوت پیشران‌های جامد مرکب بر پایه HTPB

محسن زراعتکارمقدم<sup>۱</sup>، محمدعلی دهنوی<sup>۲\*</sup>، مصطفی نجفی<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه جامع امام حسین(ع)

۲- دانشیار مهندسی شیمی، دانشگاه جامع امام حسین(ع)

۳- دانشیار شیمی، دانشگاه جامع امام حسین(ع)

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۲/۰۷ تاریخ پذیرش: ۹۴/۰۶/۳۰

پیام‌نگار: Mdehnavi@ihu.ac.ir

### چکیده

کهلوت پیشران‌های جامد مرکب بر پایه HTPB بررسی می‌شود که یکی از پارامترهای اصلی در ارزیابی طول عمر پیشران‌های مورد استفاده در سامانه‌های راکتی و موشکی به‌شمار می‌آید. امروزه پیشران‌های جامد مرکب بر پایه HTPB کارآمدترین پیشران برای کاربرد در موتورهای پیشران جامد در سراسر جهان هستند. فرایندهای کهلوت پیشران‌های جامد مرکب می‌تواند پیامد فرایندهای شیمیایی، فیزیکی و مکانیکی باشد. در این مقاله، برخی از مهم‌ترین عوامل مؤثر بر کهلوت و روش‌های تعیین کهلوت بررسی شده است. رایج‌ترین روش ارزیابی کهلوت پیشران‌ها از طریق آزمون‌های کهلوت تسریع یافته است که برای به دست آوردن اطلاعات در مورد مشخصه‌های کهلوت در یک دوره نسبتاً کوتاه انجام می‌شود. از عمده روش‌های شیمیایی که امروزه برای تعیین حد کهلوت پیشران‌های جامد مرکب استفاده می‌شود، اندازه‌گیری جزء محلول ساختار چسب بسپاری پیشران است. همچنین، از مهم‌ترین آزمون‌های فیزیکی می‌توان به آزمون‌های تنش - کرنش، تنش - آسایش، تست خزش و آزمون دینامیکی - مکانیکی اشاره کرد.

کلیدواژه‌ها: کهلوت، پیشران‌های جامد مرکب، فرایندهای کهلوت، سازوکار کهلوت، HTPB

### ۱. مقدمه

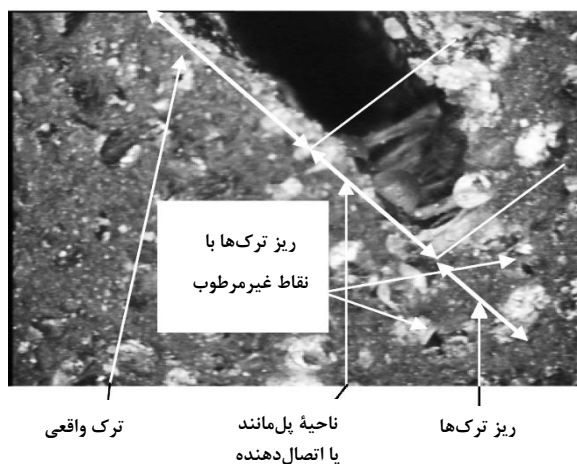
ذخیره‌سازی طولانی مدت باعث افت تدریجی خواص آنها می‌شود. این تغییرات نرم شدن، سخت شدن، بادکردگی، تغییر رنگ و خروج<sup>۳</sup> گاز از موتور را شامل می‌شود. اجزای تشکیل‌دهنده مختلف ممکن است با هم و یا با شرایط محیط برای ایجاد تغییرات برگشت‌ناپذیر برهم‌کنش داخلی برقرار کنند که به طور جدی می‌تواند هر دو خاصیت بالستیکی و مکانیکی را تحت تأثیر قرار دهد [۱].

پیشران‌های جامد مرکب<sup>۱</sup> بخش اصلی موتورهای پیشران جامد<sup>۲</sup> را تشکیل می‌دهند و از سه جزء اصلی سوخت، اکساینده و چسب‌وبست تشکیل می‌شوند. از آنجا که پیشران‌های جامد حاوی درصد بالایی از اجزای پرانرژی و فعال شیمیایی هستند،

\* تهران، دانشگاه جامع امام حسین(ع)، دانشکده و پژوهشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی (مرکز تحقیقات موسم)

1. Composite Solid Propellants
2. Motors Solid Propellant

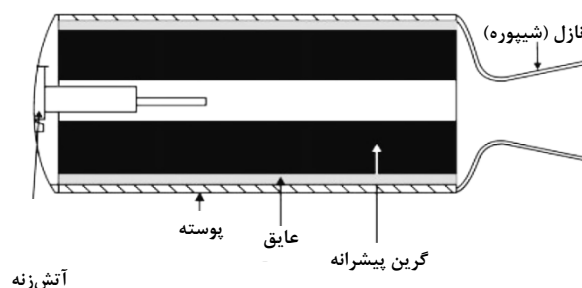
انباشتن پیشرانه در دماهای بالاتر<sup>۷</sup> است، به طوری که امکان پیش‌بینی در زمان‌های کوتاه‌تر وجود داشته باشد [۳]. کھولت، تغییر تدریجی<sup>۸</sup> خواص پیشرانه‌های جامد در طی ذخیره‌سازی آن و در نتیجه تغییر در عملکرد موتورهای راکتی جامد است. به طور کلی، کھولت به ایجاد تغییراتی در خواص بالستیکی (آهنگ سوختن، مقادیر گرماسنجی) و خواص مکانیکی (مدول، کشش‌نهایی و استحکام مقاومتی، ایجاد ترک و حفره (شکل ۲)) منجر می‌شود [۳].



شکل ۲. ترک و ریز ترک‌های ایجاد شده در یک نمونه پیشرانه جامد [۴].

به منظور شبیه‌سازی کھولت دراز مدت طی یک دوره‌ی زمانی مناسب، موتورها و یا نمونه‌های پیشرانه در دماهایی بالاتر از دمای محیط قرار می‌گیرند [۵]. تمامی موتورهای راکت حاوی پیشرانه جامد، دارای طول عمر انبارداری معینی‌اند که در پایان طول عمر انبارداری، عملکرد ایمن آن‌ها قابل تضمین نیست. در اغلب موارد، یکپارچگی ساختاری<sup>۹</sup> پیشرانه عامل تعیین‌کننده در طول عمر انبارداری موتور حاوی آن است. بنابراین، برای تعیین طول عمر موتور اطلاع از کھولت پیشرانه در طول زمان ضروری است. این موضوع شامل سازوکارهای کھولت و سرعت نسبی این سازوکارها در دماهای مختلف است [۶]. در حال حاضر، پیشرانه‌های جامد مرکب بر پایه پلی‌بوتادیان

موتور راکت پیشرانه‌های جامد، مطابق شکل (۱)، از پنج قسمت اصلی پوسته<sup>۱</sup>، گرین (دامنه) پیشرانه<sup>۲</sup>، عایق حرارتی<sup>۳</sup>، آتش‌زنه<sup>۴</sup> و نازل<sup>۵</sup> (شیپوره) تشکیل می‌شود. نقش پوسته، محافظت از پیشرانه و مقاومت در برابر فشار بالای ایجاد شده و نیز در حکم محفظه احتراق است. گرین پیشرانه که مهم‌ترین بخش موتور است، انرژی مورد نیاز برای پیشرانش را از طریق احتراق سوخت و اکساینده فراهم می‌آورد. گرین‌ها تعیین‌کننده آهنگ سوختن (احتراق) و مشخص‌کننده‌ی جریان جرمی و رانش اولیه نیز هستند. با توجه به دمای بالای احتراق در محفظه، سطح داخلی پوسته نیاز به محافظت دارد که از طریق عایق‌بندی انجام می‌شود. سامانه آتش‌زنه انرژی مورد نیاز برای اشتعال پیشرانه را فراهم می‌آورد و نازل محل عبور و هدایت جریان گازهای حاصل از احتراق پیشرانه، و در نتیجه ایجاد نیروی رانش برای حرکت موتور است [۲].



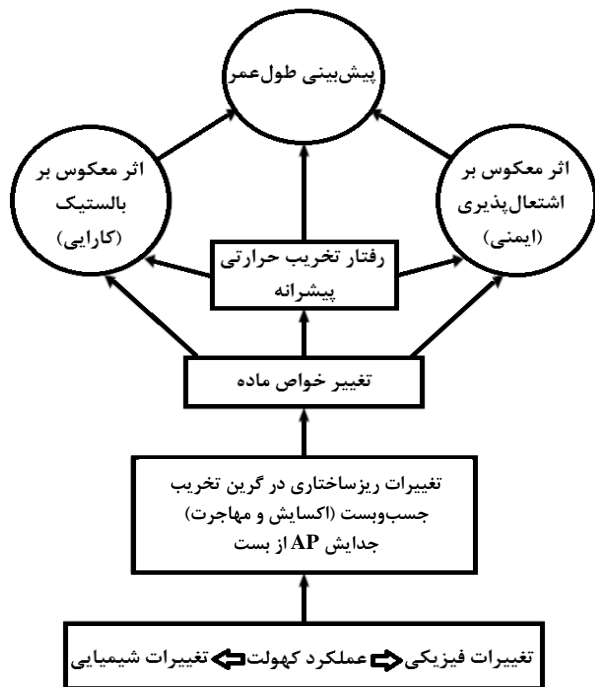
شکل ۱. نمودار یک موتور راکت جامد [۲].

از آنجا که گرین پیشرانه بخش اصلی موتور راکت را تشکیل می‌دهد و طول عمر هر موتور عمدتاً به طول عمر گرین پیشرانه بستگی دارد، تعیین طول عمر پیشرانه به کار رفته در موتور حائز اهمیت است. از روش‌های فیزیکی و شیمیایی زیادی برای مطالعه‌ی کھولت پیشرانه‌های جامد بهره گرفته شده است. کاربردی‌ترین روش، عبارت است از روشی که برخی از خواص برجسته مکانیکی مانند مدول یانگ و یا استحکام کششی را اندازه‌گیری کند. رایج‌ترین روش ارزیابی مشخصه کھولت پیشرانه‌ها، آزمون کھولت شتابدار<sup>۱</sup> است [۱]. کھولت شتابدار پیشرانه، تلاشی برای کاهش مقیاس زمانی با

7. Elevated  
8. Deterioration  
9. Structural Integrity

1. Case  
2. Propellant Grain  
3. Thermal Insulation  
4. Igniter  
5. Nozzle  
6. Accelerated-Aging

جنبه‌های ایمنی و سودآوری<sup>۲</sup> ضروری است [۱۲]. در شکل (۳) فرایندهای مختلفی که بر کهولت پیشرانه‌های جامد مؤثر هستند و در پیش‌بینی طول عمر این پیشرانه‌ها نقش دارند، مشاهده می‌شوند [۱۵].



شکل ۳. فرایندهای مختلف مؤثر بر کهولت پیشرانه‌های جامد مرکب [۱۵].

مقاومت پیشرانه‌های جامد در برابر بارهای تحمیل شده در موقع کاربرد و انبارداری کاهش می‌یابد. بنابراین، درک پدیده‌ی کهولت زمینه‌ساز پیش‌بینی دقیق طول عمر حقیقی است [۱۳]. در پیشرانه‌های جامد مرکب، اکسایش اتصالات عرضی بست بسپاری، مهاجرت<sup>۳</sup> مواد افزودنی و تبلور مجدد، از عوامل مؤثر بر کهولت به‌شمار می‌آیند [۱۴]. چگالی اتصالات عرضی بر کهولت پیشرانه تأثیر زیادی می‌گذارد. وقتی چگالی اتصالات عرضی به حد معینی می‌رسد، قادر به ایستادگی در مقابل تنش‌های حرارتی و مکانیکی نیست. بنابراین، وقوع هر کدام از این پدیده‌ها در موتورهای پیشرانه جامد، منجر به ایجاد ترک در پیشرانه می‌شود [۱۰].

خاتمه یافته با گروه هیدروکسیل<sup>۱</sup> (HTPB)، کارآمدترین پیشرانه برای کاربرد در سامانه‌های دفاعی و فضایی هستند. از جمله عوامل تأثیرگذار بر عمر سامانه‌های راکتی و موشکی، کیفیت پیشرانه‌ی مورد استفاده در آنهاست. از این رو، مطالعه و بررسی کهولت پیشرانه‌ی جامد مرکب از اهمیت بسزایی برخوردار است [۷، ۸]. معمولاً الاستومرهای استوار بر پایه‌ی HTPB به عنوان ماتریس چسب و بست بسپاری در پیشرانه‌های راکتی جامد به کار می‌روند که به خاطر ساختار بسپاری غیراشباع، به اکسایش بسیار حساس‌اند. اکسایش چسب و بست، به کاهش خواص مکانیکی می‌انجامد که می‌تواند بر عملکرد پیشرانه تأثیر منفی بگذارد [۹]. پیشرانه‌های جامد مرکب بر پایه HTPB، برای موتورهای راکتی جامد به پیشرانه‌های پر قدرت و پر کاربرد تبدیل شده‌اند. شبکه یورتان حاصل از پخت HTPB با یک دی‌ایزوسیانات مناسب، می‌تواند ماتریسی برای اکسیدکننده معدنی و سوخت فلزی را فراهم آورد که در گرین پیشرانه پراکنده شده‌اند [۱].

هدف این مقاله بررسی فرایندهای کهولت پیشرانه‌های جامد مرکب، عوامل مؤثر بر کهولت، آزمون‌های تعیین کهولت، شامل آزمون‌های فیزیکی و شیمیایی، کهولت شتابان به عنوان رایج‌ترین روش ارزیابی مشخصه‌های کهولت پیشرانه، و بیان چگونگی رسیدن به یک برآورد مناسب از کهولت پیشرانه‌های جامد مرکب است.

## ۲. فرایندهای کهولت پیشرانه‌های جامد مرکب

همانطور که قبلاً بیان شد، کهولت پیشرانه‌های جامد مرکب عمدتاً در اثر تغییر در خواص پیشرانه است که در نهایت به افت خواص گرین منجر می‌شود یا به عبارتی انبارداری طولانی مدت پیشرانه‌های جامد مرکب، باعث تجزیه و تغییر تدریجی آنها می‌شود که به آن کهولت می‌گویند. این واکنش خودبه‌خودی، باعث ایجاد گرمای زیاد می‌شود و ممکن است به احتراق خودبه‌خود پیشرانه در محفظه احتراق انجامد [۳، ۱۰]. تخریب پیشرانه جامد، یکی از مهم‌ترین عوامل محدودکننده طول عمر موتور راکتی جامد است [۱۱، ۱۲]. پایداری ساختاری پیشرانه‌های جامد مرکب تحت تأثیر عوامل گوناگونی مانند تغییر شکل کند و کهولت قرار می‌گیرد [۱۱]. بنابراین، پیش‌بینی دقیق رفتار کهولت پیشرانه از

2. Cost-Effective  
3. Migration

1. Hydroxyl Terminated Polybutadiene (HTPB)

عمدتاً تحت تأثیر ماتریس بسپاری‌اند و براساس درجه شبکه‌ای شدن، قابل شناسایی هستند. شاخص فرایند شبکه‌ای شدن چسب وبست بسپاری در فرمولبندی، نسبت NCO/OH است [۱۲].

### ۳. عوامل مؤثر بر کپولت پیشرانه‌های جامد مرکب

عوامل مختلفی بر کپولت پیشرانه‌های جامد مرکب مؤثرند که به دو گروه عمده داخلی و خارجی تقسیم می‌شوند. عوامل داخلی کپولت شامل برهم‌کنشهای اجزای داخلی پیشرانه است و از عوامل خارجی می‌توان به عوامل محیطی چون دما، رطوبت و مانند آنها اشاره کرد. شرایط خارجی انبارداری تنها سرعت کپولت را تحت تأثیر قرار می‌دهند، در حالی که تأثیرات متقابل بین اجزاء از عوامل اصلی کپولت به‌شمار می‌آید [۳، ۱۶]. عوامل مؤثر بر کپولت براساس ساختار پیشرانه متغیر است. برخی از این عوامل شامل چگالی اتصالات عرضی، تنش‌های مکانیکی، رطوبت و پدیده مهاجرت می‌شود.

#### ۱.۳ چگالی اتصالات عرضی

چگالی اتصالات عرضی در ماتریس چسب‌وبست، علاوه بر خواص مکانیکی به نحو چشمگیری بر خواص کپولت پیشرانه جامد مرکب هم مؤثر است. چگالی اتصال عرضی می‌تواند با مقادیر متفاوتی از اجزای اصلی سازنده‌ی ساختار شبکه‌ای مانند دی‌ال پیش‌بسپار (HTPB)، عامل پخت (ایزوفورن دی‌ایزوسیانات<sup>۱</sup>، IPDI) و تری‌ال‌ها (تری‌اتانول آمین<sup>۲</sup>، TEA) تنظیم شود. نسبت‌های یکسان از اجزای قابل واکنش، یعنی نسبت NCO/OH و نسبت تری‌ال/دی‌ال، ابزار مفیدی برای تنظیم چگالی اتصالات عرضی، به دست آوردن خواص مکانیکی و کپولت مطلوب به‌شمار می‌آیند [۱۴].

چگالی اتصالات عرضی از طریق روش‌های تجزیه و تحلیل مدول متراکم کلوفس<sup>۳</sup> (CMA) و تجزیه و تحلیل گرمای مکانیکی<sup>۴</sup> (TMA) به دست می‌آیند. در شکل (۴) منحنی نمایش تغییرات چگالی اتصالات عرضی برحسب مدت زمان انبارداری در روش‌های CMA و TMA را مشاهده می‌کنید [۱۷].

1. Isophorone Diisocyanate (IPDI)  
2. Triethanol Amine (TEA)  
3. Cluff's Compression Modules Analyzer (CMA)  
4. Thermomechanical Analyzer (TMA)

بررسی سازوکار کپولت پیشرانه‌های جامد مرکب به صورت تابعی از دما و زمان، حاکی از آن است که عامل اصلی تخریب در پیشرانه‌های جامد مرکب، همان پایه‌ی بسپاری آن است [۱۶]. موتورهای یا نمونه‌های پیشرانه غالباً در دماهای بالاتر از دمای محیط تخریب می‌شوند [۶]. کپولت پیشرانه‌های جامد مرکب ممکن است ناشی از هر یک از فرایندهای شیمیایی، فیزیکی و یا مکانیکی باشد که در ادامه به بررسی مختصر آنها می‌پردازیم:

#### ۱.۲ فرایندهای شیمیایی

فرایندهای شیمیایی شامل اکسایش اتصال عرضی، بریدگی زنجیره بسپار از طریق هیدرولیز و واکنش‌های زنجیره‌ای به دنبال حمله اکسایشی، کاهش ضد اکسند، اکسایش چسب‌وبست و ناسازگاری شیمیایی اند [۵، ۱۰]. مشکل اصلی برای برآورد سینتیک کپولت پیشرانه‌های راکتی بر پایه پلی‌یورتان، عدم اطلاع از جزئیات سازوکارهای شیمیایی درگیر است [۳]. کپولت شیمیایی مخصوصاً در انبارداری طولانی مدت در شرایط دمایی متفاوت، برای پیش بینی طول عمر موتورهای راکتی جامد مهم است [۱۱].

#### ۲.۲ فرایندهای فیزیکی

فرایندهای فیزیکی، شامل کاهش و مهاجرت نرم‌کننده، وجود رطوبت، حضور کاتالیزور سوختی مایع (کاهش غلظت آن از طریق فرایند نفوذ) و انتقال فاز می‌شوند. فرایندهای شیمیایی و فیزیکی به واکنش‌های مولکولی و پدیده‌های نفوذ وابسته‌اند که از طریق فرایندهای سینتیکی کنترل می‌شوند و با افزایش دما سرعت این فرایندها بیشتر می‌شود. پدیده اکسایش معمولاً در ضمن فرایند تولید در مرحله اختلاط و پخت فرمولبندی با حضور ضداکسندرها اتفاق می‌افتد. این نقصها با گذشت زمان موجب ایجاد ترک‌های ریز و درشت می‌شوند و پیامدهای آنها تغییراتی چشمگیر است [۵].

#### ۳.۲ فرایندهای مکانیکی

فرایندهای مکانیکی شامل ارتعاش، کاهش دما و تنش‌های گرمایی ناشی از تغییرات دمایی اند [۵]. این فرایندها توانایی پیشرانه برای مقاومت در برابر بار تحمیل شده در طی دوره مصرف و ذخیره‌سازی را کاهش می‌دهند [۱۳]. خواص مکانیکی پیشرانه‌های جامد مرکب

شیب (S) خط برای محاسبه غلظت مؤثر شبکه ( $V_e/V$ ) در رابطه (۱) به کار می‌رود:

$$V_e/V = h_0 s / 3A_0 RT \quad (1)$$

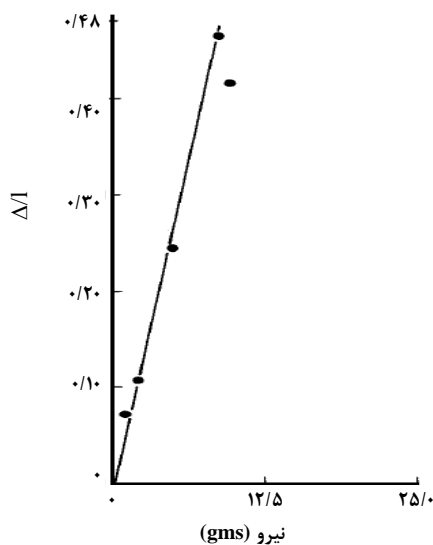
که در این رابطه  $A_0$  مساحت سطح مقطع<sup>۲</sup> صفحه پایین پیستون (نمونه، سطح پیستون را کاملاً پوشش می‌دهد) و  $h_0$  ضخامت نمونه متورم نشده است [۱۷].

### ۳.۱.۲ اندازه‌گیری با آنالیز گرمایکی (TMA)

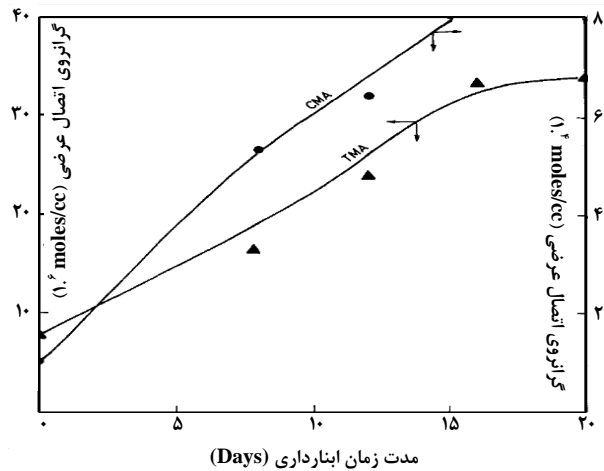
یک نمونه بست غیرمتورم با ضخامتی حدود ۰/۵mm روی نگه‌دارنده‌ی نمونه در زیر پیستون قرار گرفته و میزان نفوذ به دست آمده از طریق نیروی اعمال شده ثبت می‌شود. در شکل (۶)، منحنی  $\Delta l/l$  (I ضخامت اولیه و  $\Delta l$  میزان کاهش ضخامت نمونه می‌باشد) بر حسب نیرو (در گرم) است.  $V_e/V$  از معادله (۲) محاسبه می‌شود:

$$V_e/V = \frac{F/A}{RT [\alpha - (1/\alpha^2)]} \quad (2)$$

در این معادله، F نیرو (دین)، A سطح دوبنده ( $\text{cm}^2$ )، R ثابت گاز  $\epsilon = \Delta l/l$  و  $\alpha = 1 + \epsilon$  (نسبت نفوذ) است [۱۷].



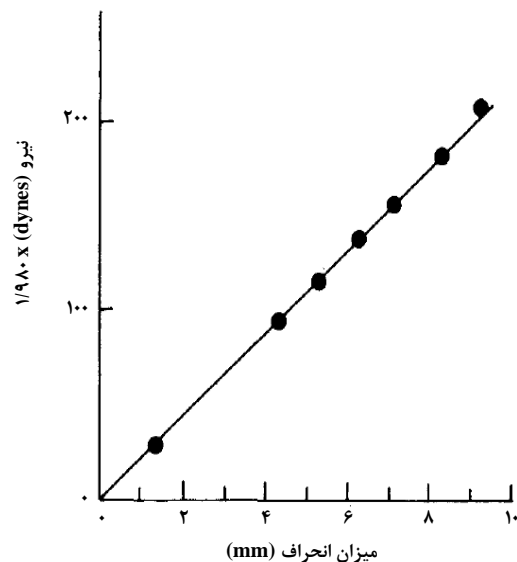
شکل ۶. منحنی تغییرات  $\Delta l/l$  با نیرو برای بست کهولت نیافته [۱۷].



شکل ۴. منحنی‌های چگالی اتصالات عرضی توسط روش‌های TMA و CMA بر حسب زمان ابتاداری [۱۷].

### ۳.۱.۱ روش تجزیه و تحلیل مدول متراکم کلوفس (CMA)

نمونه‌های چسب‌بست که در تولوئن متورم شده‌اند، به همراه حلال در زیر صفحه‌ی پایینی پیستون دستگاه قرار می‌گیرند. وزنه‌ها (۵۰ تا ۱۰۰۰ گرم) روی سینی بالایی قرار دارند و میزان انحراف<sup>۱</sup> از خواندن صفر برای وزنه‌های مختلف مشخص می‌شود. نیروی F مربوط به میزان انحراف h در شکل (۵) برای بست کهولت نیافته<sup>۲</sup> ترسیم می‌شود [۱۷].

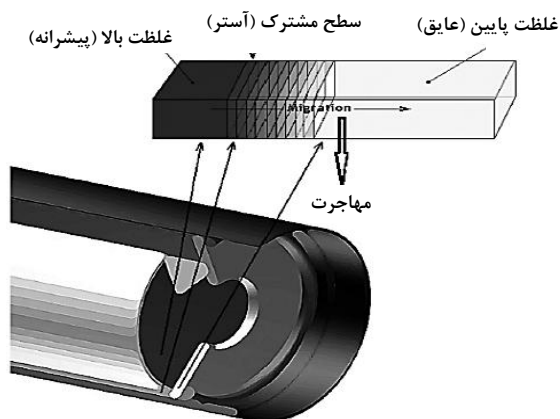


شکل ۵. منحنی نمایش تغییرات تنش- کرنش فشاری از بست پلی‌بوتادی‌ان خاتمه یافته با کربوکسی متورم با CMA [۱۷].

1. Deflection
2. Unaged binder

### ۳.۴ پدیده مهاجرت

پیشرانه‌های جامد مرکب شامل بایندر پلیمری (HTPB)، عامل پخت، نرم‌کننده، کاتالیست، آهنگ سوختن، و دیگر مواد افزودنی تشکیل شده است. با توجه به این‌که نرم‌کننده از طریق اتصال شیمیایی به سایر اجزای پیشرانه متصل نیست، با گذشت زمان و در اثر پدیده نفوذ مولکولی که ناشی از گرادیان غلظت آن در توده پیشرانه و سطح پیشرانه است، گرایش حرکت به سمت سطح دارد که همان مهاجرت است [۱۲]. زمانی که بسپارهای نرم‌شده در تماس با بسپارهای مادر<sup>۳</sup> قرار می‌گیرند، گرایش به مهاجرت به سوی بسپارهای مادر دارند که میزان مهاجرت آن‌ها به عواملی از جمله سامانهٔ بسپار-نرم‌کننده، قطبش بسپار، و نرم‌کننده، چگالی اتصال شبکه‌ای بسپار، وزن مولکولی نرم‌کننده، و مانند آنها بستگی دارد [۲۲، ۲۱]. در شکل (۷) نمایش نموداری پدیده مهاجرت را مشاهده می‌کنید [۱۲].



شکل ۷. نمایش نموداری پدیده مهاجرت در پیشرانه [۱۲].

مهاجرت مواد افزودنی با وزن مولکولی کم، مانند نرم‌کننده‌ها، از پیشرانه به عایق در طی فرایندهای پخت و کپولت، از اهمیت علمی و صنعتی چشمگیری برخوردار است. این ترکیبات از طریق پیشرانه پخت شده به آستر و بر سطح گرین پیشرانه مهاجرت می‌کنند. این امر می‌تواند منجر به افزایش آهنگ سوختن موضعی در موتور شود، که به نوسانات فشار می‌انجامد و ممکن است به تخریب موتور منجر شود. اهمیت فنی این اتفاق ناشی از این امر است که مهاجرت

بنابر نتایج آزمایش انجام شده توسط کی‌شور<sup>۱</sup> و همکارانش [۱۷] در طی کپولت، چگالی اتصال عرضی نمونه‌های بست به طور مداوم در حال افزایش است (جدول (۱)).

جدول ۱. چگالی اتصالات عرضی اندازه‌گیری شده با روش‌های TMA و CMA [۱۷].

مدت زمان انبارداری (بر حسب روز)	$V_e/V$ (بر حسب $\text{mole/cm}^3$ ) توسط TMA	$V_e/V$ (بر حسب $\text{mole/cm}^3$ ) توسط CMA
۰	$7/9 \times 10^{-6}$	$1/0 \times 10^{-4}$
۸	$15/3 \times 10^{-6}$	$5/4 \times 10^{-4}$
۱۲	$24/0 \times 10^{-6}$	$6/4 \times 10^{-4}$
۱۶	$33/5 \times 10^{-6}$	$8/6 \times 10^{-4}$
۲۰	$34/0 \times 10^{-6}$	$5/2 \times 10^{-4}$

### ۳.۲ تنش‌های مکانیکی

وقتی تنش‌های مکانیکی از حد آستانه فراتر روند، ممکن است به تخریب مواد (مثلاً جدا شدن بست-جامد) انجامد. انباشت این تخریب‌ها ممکن است به غیر قابل استفاده شدن پیشرانه منجر شود [۱۶، ۱۸].

### ۳.۳ رطوبت

از جمله پارامترهای مهم در تولید پیشرانه‌های جامد مرکب از این قرار است که مواد تشکیل‌دهنده پیشرانه بدون رطوبت باشند. وجود رطوبت در فرمولبندی، به ایجاد واکنش‌های جانبی همراه با آزاد شدن  $\text{CO}_2$  و تشکیل حباب می‌انجامد که خواص بالستیکی پیشرانه را به طور جدی تحت تأثیر قرار می‌دهد [۱۹]. اغلب ماتریس‌های بسپاری پیشرانه‌های جامد مرکب، رطوبت کمی جذب می‌کنند اما درجه تخریب آنها به پتانسیل جذب مقدار رطوبت محیط اطراف وابسته است. رطوبت جذب شده ممکن است به چند روش بر مواد بسپاری تأثیر گذارد که از آن جمله می‌توان تغییر ابعادی (تورم<sup>۲</sup>)، کاهش دمای انتقال شیشه‌ای ( $T_g$ ) رزین، و کاهش خواص مکانیکی-فیزیکی مانند سفتی، استحکام و سختی را برشمرد [۲۰].

1. Kishore  
2. Swelling

3. Mother Polymers

جزء محلول را به صورت نسبی، طبق معادله (۳) بیان کرد [۲۳]:

$$\alpha = \frac{C_0 - C}{C_0} \quad (3)$$

در رابطه (۳)،  $C_0$  جزء محلول بسیار شبکه‌ای اولیه (پیشرانده کپولت نیافته)،  $C$  جزء محلول بسیار شبکه‌ای پس از ایجاد تخریب در ساختار شیمیایی آن (پیشرانده در طی برنامه کپولت) و  $\alpha$  پارامتر تبدیل است که تعداد آن می‌تواند مقادیری بین صفر و ۱ باشد [۲۳]. کریستیانسن<sup>۱</sup> و همکارانش [۲۴] بین درصد ژل (قسمتی از بست که شبکه‌ای شده و در حلال حل نمی‌شود) و بیشینه تنش (به عنوان خاصیت مکانیکی مورد نظر) رابطه مستقیمی یافته‌اند که می‌توان مستقیماً از این پارامتر به عنوان منبای اندازه‌گیری خواص کپولت استفاده کرد.

براساس یک گزارش دیگر، رابطه‌ای بین جزء محلول و چگالی شبکه بست پیشرانده برقرار می‌شود که این ارتباط از طریق معادله‌ی اصلاح شده‌ی چارلزبی - پینر، معادله (۴)، انجام می‌شود [۱۹]:

$$\text{چگالی اتصال عرضی} = \frac{(1-S)[2-(S+\sqrt{S})]}{(S+\sqrt{S})} \quad (4)$$

در معادله (۴)،  $S$  کسر وزنی بست است که از طریق دی‌کلرومتان استخراج می‌شود. با ترسیم نمودار چگالی شبکه بر حسب زمان کپولت می‌توان سرعت شبکه‌ای شدن را در دماهای مختلف کپولت محاسبه کرد [۱۹].

#### ۲.۱.۴ آنالیز گرمایی

تخریب پیشرانده بر اثر تنش‌های گرمایی در مدت زمان انبارداری، باعث تولید محصولات فرعی می‌شود که با شناسایی و تعیین کمی آن‌ها و نیز رفتار گرمایی ماده بسپاری پیشرانده، می‌توان به میزان تخریب ایجاد شده در پیشرانده پی برد [۱۵]. سینتیک واکنش‌های گرمازا برای ارزیابی میزان پتانسیل مواد به منظور حمل و نقل، ایمنی و انبارداری مهم است. پارامترهای سینتیکی در بسیاری از موارد مخصوصاً در پیش بینی پایداری گرمایی، آهنگ تجزیه و طول عمر مواد، سامانه‌های تحت شرایط آزمایشگاهی و زیست محیطی مختلف را ارائه می‌دهند [۲۵].

اجزای فرارتر، ویژگی‌های عملکردی طراحی شده اصلی موتور راکت را به طور چشمگیری تغییر می‌دهند. انتظار می‌رود که مهاجرت بر مواردی مانند خواص مکانیکی پیشرانده و عایق، پیوند بین پیشرانده و عایق، و مشخصه‌های آهنگ سوختن تأثیر گذارد. بنابراین، تعیین، حذف، و یا مهار مهاجرت در چنین سامانه‌هایی از اهمیت برخوردار است [۱۲].

#### ۴. آزمون‌های تعیین کپولت پیشرانده‌های جامد مرکب

از آنجا که کپولت پیشرانده‌های جامد مرکب از اهمیت بسزایی برخوردار است، آزمون‌های مختلفی به منظور تعیین کپولت پیشرانده‌های جامد مرکب انجام می‌شوند که به طور کلی به دو دسته‌ی شیمیایی و مکانیکی تقسیم می‌شوند. در ادامه، روش‌هایی که بیشترین کاربرد را در بررسی کپولت پیشرانده‌های جامد مرکب دارند، به اختصار بیان می‌شوند.

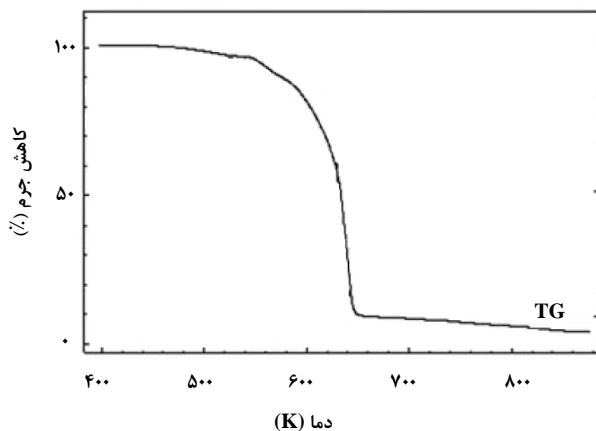
#### ۴.۱ آزمون‌های شیمیایی

قابلیت اطمینان کارکرد پیشرانده‌های جامد مرکب، اساساً به خواص مکانیکی بست پیشرانده بستگی دارد و خواص مکانیکی نیز رابطه‌ای مستقیم با خواص و ساختار شیمیایی شبکه بسپاری دارد. اندازه‌گیری جزء محلول و آزمون‌های آنالیز گرمایی از مهم‌ترین روش‌های شیمیایی به‌شمار می‌آیند اما از عمده روش‌های شیمیایی که امروزه برای تعیین حد کپولت پیشرانده به کار می‌روند، اندازه‌گیری جزء محلول ساختار بست پلیمری پیشرانده است [۲۳].

#### ۴.۱.۱ اندازه‌گیری جزء محلول

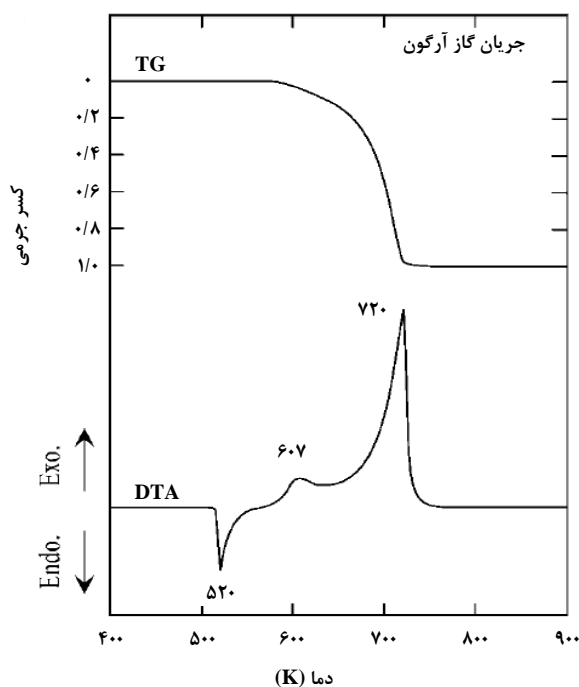
اگر افزایش شبکه‌بندی بست بسپاری مهم‌ترین عامل تخریب ساختار پیشرانده جامد مرکب باشد [۱۶]، این افزایش شبکه‌بندی به کاهش زنجیره‌های آزاد بسپاری، و در نتیجه کاهش اجزای محلول پیشرانده منجر خواهد شد. پس، با تعیین جزء محلول در ساختار پیشرانده می‌توان به میزان تخریب ساختار شیمیایی پی برد و با معلوم کردن حد کپولت، بر حسب جزء محلول، کپولت پیشرانده مطالعه و بررسی می‌شود. مثلاً، حدود ۵ گرم از نمونه به مدت تقریبی ۱۸ ساعت در دمای ۶۰°C و از طریق یک حلال آلی مانند دی‌کلرومتان استخراج و زنجیره‌های آزاد بسپاری به فاز آلی وارد می‌شوند. می‌توان تغییرات

1. Christiansen



شکل ۸. منحنی TG برای تخریب پیشرانه جامد مرکب (HTPB/AP) در آهنگ گرمایش  $15\text{K/min}$  [۳۰].

نمونه با تغییرات گرمایی بوجود آمده در نمونه، قابل تغییر است [۲۹]. در روش DTA اختلاف دمای بین یک ماده و یک ماده مرجع در حالی که هر دو تحت یک برنامه‌ی دمایی کنترل شده قرار دارند، به صورت تابعی از دما اندازه‌گیری می‌شود [۳۱]. در شکل (۹) تجزیه گرمایی آمونیم پرکلرات از طریق DTA و TG را مشاهده می‌کنید.



شکل ۹. فرایند تجزیه گرمایی آمونیم پرکلرات از طریق DTA و TG [۳۲].

تجزیه گرمایی پیشرانه‌های جامد راکتی و موشکی، فرایند پیچیده‌ای است که می‌تواند شامل مواد شیمیایی مختلف (واکنش‌های فاز گازی و جامد و نیز محصولات گازی با جامد) و پدیده‌های فیزیکی (انتقال فاز، انتشار، ربایش و رانش) شود. روش‌های آنالیز گرمایی، برای ارزیابی پارامترهای سنتیکی واکنش‌های مختلف روشهای مناسبی اند [۲۶]. روش‌های مختلفی برای تعیین رفتار گرمایی مواد بسیاری پیشرانه‌ها وجود دارد که از آن‌ها برای تعیین خواص ساختاری نیز استفاده می‌شود. از مهم‌ترین روش‌های آنالیز گرمایی می‌توان روش وزن‌سنجی گرمایی (TG)<sup>۱</sup>، آنالیز گرمایی تفاضلی (DTA)<sup>۲</sup> و گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC)<sup>۳</sup> را نام برد. البته، باید توجه داشت که این روش‌ها به تنهایی کاربرد ندارند و مجموعه‌ای از آن‌ها در کنار سایر روش‌ها، برای تفسیر کھولت به کار می‌روند [۲۷، ۲۸].

#### ۱.۲.۱.۴ وزن‌سنجی گرمایی (TG)

وزن‌سنجی حرارتی برای اندازه‌گیری جرم نمونه به‌عنوان تابعی از دما به کار می‌رود. با استفاده از این روش، میزان کاهش وزن بر اثر تجزیه یا از دست دادن آب و افزایش وزن ناشی از جذب یا اکسایش به طور مداوم اندازه‌گیری می‌شود. در منحنی‌های TG، تغییرات جرم بر حسب دما ترسیم می‌شوند [۲۹]. در شکل (۸)، منحنی TG ترسیم شده برای پیشرانه جامد مرکب بر پایه‌ی AP/HTPB مشاهده می‌کنید [۳۰]. با استفاده از منحنی شکل (۸)، عوامل سینتیکی مانند انرژی فعال‌سازی ( $E_a$ ) و ضریب پیش‌نمایی (A) تعیین می‌شوند. تعیین انرژی فعال‌سازی ( $E_a$ ) با روش فلین - وال - اوزاوا<sup>۴</sup> (FWO) امکان‌پذیر است که روشی کاملاً ساده است. یکی از مزایای آن روش از این قرار است که هرگونه تغییر در سازوکار، از طریق تغییر در شیب خطوط با درجه تبدیل متفاوت، آشکار می‌شود [۳۰].

#### ۱.۲.۱.۴ آنالیز گرمایی تفاضلی (DTA)

شناخته شده‌ترین روش تجزیه گرمایی، تجزیه گرمایی تفاضلی است. وقتی نمونه‌ای با سرعت ثابتی گرم می‌شود، سرعت افزایش دمای

1. Thermogravimetric (TG)
2. Differential Thermal Analysis (DTA)
3. Differential Scanning Calorimetry (DSC)
4. Flynn-Wall-Ozawa's Methods (FWO)

## ۴.۱.۲.۳ گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC)

در گرماسنجی روبشی تفاضلی خواص ترمودینامیکی را اندازه‌گیری می‌کنند و اطلاعاتی درباره‌ی ساختار و سازمان مولکول‌ها در نمونه را فراهم می‌آورند. مزیت عمده این روش از این قرار است که آزمون‌ها تخریبی نیستند و برنامه‌ی کهولت می‌تواند با بهره‌گیری از مقدار پیشرانه بسیار کمتری نسبت به آن چیزی اجرا شود که برای مطالعات کهولت در روش‌های سنتی مورد نیاز است [۷]. DSC یکی از روش‌های دقیق، سریع و راحت برای ارزیابی سینتیک واکنش‌های شیمیایی است [۲۵]. گونسالوز<sup>۱</sup> و همکارانش [۳۳] برای آنالیز نمونه‌های ترکیبی از روش DSC استفاده کردند. منحنی‌های DSC در آهنگهای گرمایشی متفاوت برای نمونه‌های کهولت‌نیافته و کهولت‌یافته را در شکل‌های (۱۰) مشاهده می‌کنید [۳۳].

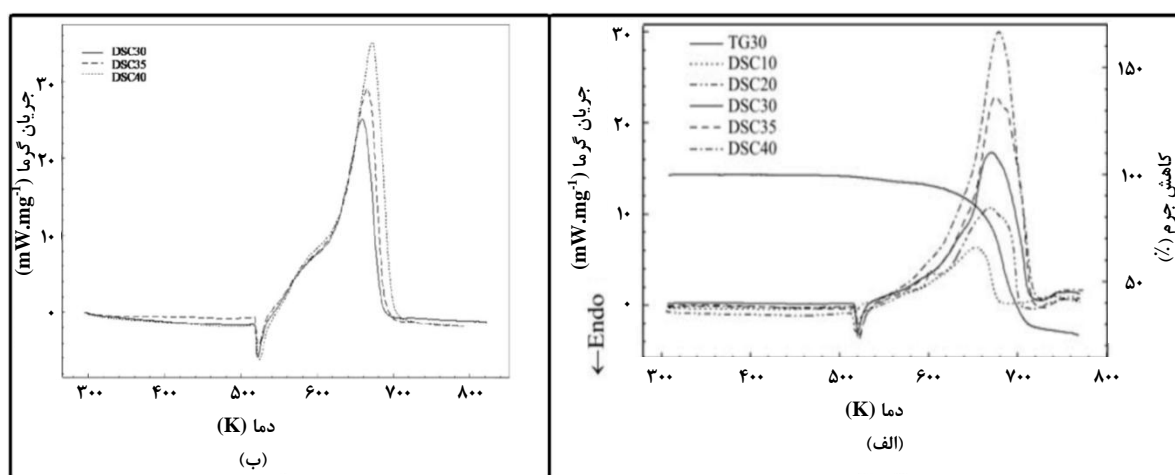
## ۴.۲.۴ آزمون‌های فیزیکی - مکانیکی

خواص فیزیکی پیشرانه‌های جامد مرکب به‌کار رفته در موتور موشک‌های جامد، به‌طور چشمگیری برحسب زمان تغییر می‌کند. برای پیش‌بینی میزان ایمنی و ارزیابی مجدد طول عمر<sup>۲</sup> باقی مانده، باید آنالیز یکپارچه<sup>۳</sup> ساختار گرین‌های پیشرانه جامد در موتورهای موشک کهولت‌یافته برای مراحل مختلف عمرشان انجام شود. برای این که این آنالیزها نتایج قابل اطمینانی به‌دست دهند، لازم است هنگام انجام آنالیزها از خصوصیات فیزیکی فعلی آنها استفاده شود.

تغییرات خواص فیزیکی پیشرانه‌های جامد مرکب در طی کهولت، در سطوح روباز و در معرض هوا بیشتر و مهم‌تر است [۱۰]. همچنین، خواص فیزیکی پیشرانه‌های جامد مرکب به‌طور چشمگیری با کهولت تغییر می‌کند [۱۱]. امروزه، تعداد بسیار زیادی از آزمون‌های فیزیکی - مکانیکی به منظور تعیین خواص ساختاری بسپارها و ترکیبها انجام می‌شوند. در این بخش به مهم‌ترین این آزمون‌ها اشاره می‌شود [۳۴].

## ۴.۲.۴.۱ آزمون‌های تنش - کرنش

آزمون تنش - کرنش متداول‌ترین آزمون در میان آزمون‌های مکانیکی است. نمونه‌های از این آزمون را در شکل (۱۱) مشاهده می‌کنید.  $\epsilon_h$  کرنشی است که نخستین شکست‌ها در آن آغاز می‌شود و اولین پیوندهای بین ذرات بلوری اکسایند و بست جدا و تخریب ماده آغاز می‌شود [۳۵]. از آنجا که موتورهای راکتی جامد از دمای پخت به دمای محیط سرد می‌شوند، تنش‌های شعاعی در سرتاسر طول عمر گرین باقی می‌ماند و موتورهای راکتی جامد می‌توانند نواقص مهمی پدید آمدند و ممکن است باعث شکست فاجعه آمیزی در اشتعال شود. سه سازوکار برای شکست اولیه وجود دارد که شامل کهولت پیشرانه، ایجاد ترک خوردگی و لایه‌لایه شدن<sup>۴</sup> در سطح مشترک بین پیشرانه، عایق و پوسته است [۳۶].



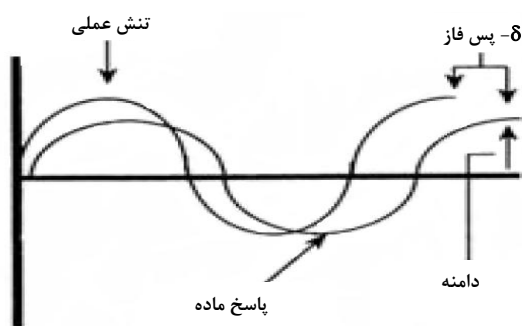
شکل ۱۰. منحنی‌های DSC برای پیشرانه جامد مرکب برپایه AP/HTPB در آهنگهای گرمایشی مختلف (الف) نمونه کهولت‌نیافته؛ (ب) نمونه کهولت‌یافته [۳۳].

#### ۳.۲.۴. آزمون خزش

کرنش تابع زمان، خزش نام دارد؛ به این معنی که با اعمال تنش بر نمونه و با گذشت زمان، کرنش تغییر می‌کند. از دیدگاه علمی، خواص خزش ماده، تعیین‌کننده تناسب آن برای کاربرد در دمای بالاست. آزمون خزش اطلاعات تجربی بسیار مفیدی درباره خواص مکانیکی به دست می‌دهد. آزمون خزش عموماً تغییر شکل در راستای طول را اندازه‌گیری می‌کند [۳۸].

#### ۴.۲.۴. آزمون دینامیکی-مکانیکی (DMA)

آزمون دینامیکی-مکانیکی<sup>۴</sup> (DMA) را می‌توان به صورت ساده از این قرار تعریف کرد: «وارد آوردن نیروی نوسانی به نمونه و تجزیه و تحلیل پاسخ ماده به این نیرو (شکل (۱۲))» [۳۹].

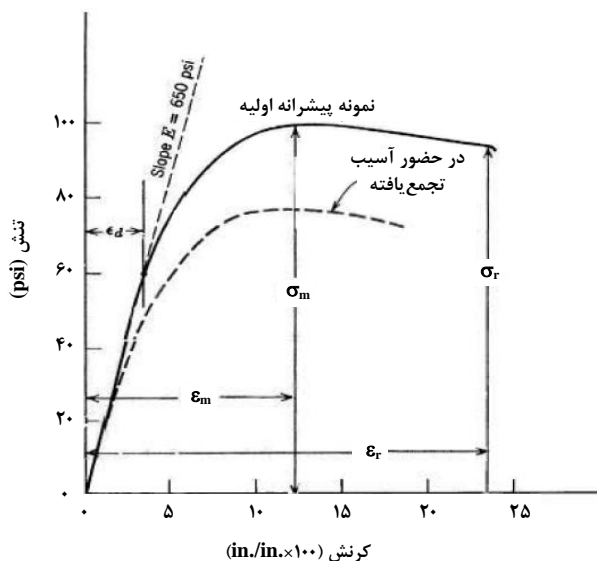


شکل ۱۲. تنش نوسانی و پاسخ این ماده به این تنش [۳۹].

نمونه پیشرانه در DMA در یک چارچوب مستحکم، تثبیت شده و یک تنش سینوسی متغیر بر آن وارد می‌آید [۳۹]. در شکل (۱۳) شکل نموداری از یک دستگاه DMA را مشاهده می‌کنید.



شکل ۱۳. نمایی از دستگاه DMA [۴۰].



شکل ۱۱. منحنی تنش-کرنش برای

گرانرو-کسشان پیشرانه [۳۵].

#### ۲.۲.۴. آزمون‌های تنش-آسایش

در آزمون‌های تنش-آسایش، نمونه‌ی مورد نظر به سرعت تا حد معینی تغییر شکل می‌دهد و تنش لازم برای حفظ این مقدار تغییر شکل برحسب زمان اندازه‌گیری می‌شود [۳۷]. برای مواد بسیاری به دلایل و اتابیدگی<sup>۱</sup> فیزیکی، اتصال عرضی ناقص و نقص شبکه اتصال عرضی، نظریه‌های آماری نمی‌توانند یک بیان کمی از سختی مواد را ارائه دهند. از نظر ساختار توپولوژیکی<sup>۲</sup> برای شبکه اتصال عرضی که مشابه تعداد زیادی فنر کوچک عمل می‌کند، تنش-آسایش<sup>۳</sup> به طور تقریبی از طریق معادله (۵) که یک رابطه خطی است، توصیف می‌شود:

$$E_{ijkl}(t, t') = E_{ijkl}^0(t) + \bar{v}(t') E_{ijkl}^1(t) \quad (5)$$

در این معادله،  $t'$  نشان دهنده زمان کپولت،  $E_{ijkl}^0(t)$  و  $\bar{v}(t') E_{ijkl}^1(t)$ ، به ترتیب، مدول آسایش اجزای کپولت‌نیافته و کپولت‌یافته و  $\bar{v}(t') = [v(t') - v_0] / v_0$  درجه اتصال عرضی است که بدون بعد است [۱۱].

1. Entwisting
2. Topological
3. Relaxation

4. Dynamic Mechanical Analysis (DMA)

## ۳.۴. کهولت شتابان

برای تخریب‌های گرمایی به کار می‌رود:

$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad (۶)$$

در این معادله،  $k$  سرعت واکنش تخریبی،  $E_a$  انرژی فعال‌سازی،  $R$  ثابت عمومی گاز، و  $A$  ضریب پیش‌نمایی است. به کارگیری رابطه آرنیوس با این فرض است که فرایندهای شیمیایی قرار گرفته در معرض کهولت شتابان با فرایندهای کهولت طبیعی یکسان‌اند. این فرض همیشه صادق نیست و ممکن است اطلاعات برون‌یابی شده با داده‌های به دست آمده از کهولت طبیعی مطابقت نداشته باشد [۴۲ و ۵۶].

## ۲.۵. مدل برتولت

یکی دیگر از روش‌های پیش‌بینی طول عمر پیش‌رانده‌های جامد، بهره‌گیری از مدل برتولت است. در این معادله، لگاریتم زمان بر مبنای ۱۰ به طور مستقیم با دما متناسب است. در این روش، فرض می‌شود که برای فاصله‌های دمایی یکسان، تغییرات سرعت واکنش مقدار ثابتی است. به طور کلی،  $10^\circ\text{C}$  به عنوان یک استاندارد در نظر گرفته می‌شود و برای هر  $10^\circ\text{C}$  افزایش یا کاهش دما، تغییرات خواص پیش‌رانده از طریق یک تابع یکسان ( $\gamma_{10}$ ) ارائه می‌شود. در معادله (۷) طول عمر بر مبنای مدل برتولت ارائه می‌شود [۴۲].

$$\frac{t_2}{t_1} = (\gamma_{10})^{\frac{T_2 - T_1}{10}} \quad (۷)$$

## ۳.۵. مدل لایتون

محققین مختلفی رفتار کهولت پیش‌رانده‌های جامد مرکب را تجزیه و تحلیل کرده‌اند. تغییرات برخی از خواص مکانیکی (مثلاً، استحکام کششی و کرنش در نقطه شکست) می‌تواند از طریق رابطه تجربی (۸)، به نام مدل لایتون، توصیف شود [۵]:

$$t_n(T_n) = t_0 \left( \frac{t_a(T_a)}{t_0} \right)^{\frac{S_p(T_n)}{S_p(T_a)}} \quad (۸)$$

رایج‌ترین روش ارزیابی مشخصه‌های کهولت پیش‌رانده‌ها از طریق آزمون‌های کهولت شتابان است [۷]. آزمون‌های کهولت شتابان برای به دست آوردن اطلاعات در مورد مشخصه‌های کهولت در یک دوره نسبتاً کوتاه انجام می‌شود. فرایندهای کهولت فیزیکی و شیمیایی می‌توانند با افزایش دمای ذخیره‌سازی پیش‌رانده شتاب یابند. با عملکرد آزمون‌های کهولت شتابان در چند دما، می‌توان رفتار بلند مدتی را تحت شرایط عملیاتی ظاهری<sup>۱</sup> پیش‌بینی کرد. معمولاً آزمون‌های کهولت شتابان در دماهای متوسط (تا حدود  $80^\circ\text{C}$  -  $70^\circ\text{C}$ ) انجام می‌شوند زیرا ممکن است دماهای بیش از حد بالا، سازوکارهایی را فعال کنند که در شرایط عملکرد عادی وجود ندارند [۱].

امروزه برنامه‌های کهولت سنتی از یک رشته عیب برخوردارند زیرا برای یک مشخصه کامل به مقدار زیادی از مواد نیاز است [۱]. به منظور بهره‌گیری از کهولت شتابان به منظور بررسی کهولت در پیش‌رانده‌ها از دو روش چند دمایی<sup>۲</sup> و تک دمایی استفاده می‌شود. اساس کار هر دو یکسان است و تنها در شرایط قرارگیری نمونه، با هم فرق می‌کنند [۴۱]. ارزیابی میزان کهولت پیش‌رانده با افزایش دما، سریع‌تر صورت می‌پذیرد چون این روابط برای سرعت بخشیدن به قراردادهای<sup>۳</sup> آزمون کهولت برای تعیین مدت زمان طول عمر موتور ضروری است [۵]. فرایندهای کهولت از طریق برخی مدل‌های ریاضی مانند آرنیوس، لایتون<sup>۴</sup>، برتولت<sup>۵</sup> و وان‌هوف<sup>۶</sup> بخوبی تجزیه و تحلیل می‌شوند. بنابراین، رفتار کهولت از طریق مدل‌ها در ترکیب با توصیف آرنیوس برای عامل شتابدار به خوبی قابل توصیف است [۱]. در ادامه، برخی مدل‌های ریاضی که بیشترین کاربرد را در برآورد طول عمر پیش‌رانده جامد مرکب دارند، تشریح می‌شوند.

## ۵. مدل‌های ریاضی به منظور برآورد طول عمر

## ۱.۵. مدل آرنیوس

یکی از روش‌های متداول برای پیش‌بینی طول عمر پیش‌رانده‌ها بهره‌گیری از رابطه آرنیوس (معادله (۶)) است. این نوع آزمون اغلب

1. Nominal
2. Multi Temperature
3. Protocols
4. Layton
5. Berthelot
6. Van't Hoff

## ۷. نتیجه‌گیری کلی

یکی از پارامترهای اصلی و مهم برای سنجش طول عمر سالمانه‌های راکتی و موشکی، تعیین کپولت پیشرانه‌های جامد مرکب به کار رفته در آنهاست. انتخاب یک روش مناسب برای تعیین کپولت پیشرانه‌ها، مستلزم شناخت اجزای تشکیل دهنده و نیز نحوه تعامل آنها با یکدیگر است. کپولت ناشی از فرایندهای مختلف شیمیایی (اکسایش اتصال عرضی، بریدگی زنجیره بسپار از طریق هیدرولیز، کاهش ضد اکساید، اکسایش بست و جز آنها)، فیزیکی (کاهش و مهاجرت نرم کننده، وجود رطوبت، انتقال فاز و جز آنها) و مکانیکی (ارتعاش، کاهش دما و تنش‌های گرمایی و مانند) است.

کپولت پیشرانه‌های جامد مرکب در موتور، نتیجه‌ی تغییر تدریجی خواص فیزیکی بر اثر گذشت زمان است که آسیب‌های وارد بر گرین پیشرانه در طول مدت انبارداری، حمل و نقل و حتی در زمان کاربرد پیشرانه منشأ آنها به‌شمار می‌آیند. عوامل مختلفی چون چگالی اتصالات عرضی، تنش‌های مکانیکی، رطوبت، مهاجرت و مانند آنها عامل چنین آسیب‌هایی‌اند. روش‌های فیزیکی و شیمیایی زیادی برای مطالعه‌ی کپولت پیشرانه‌های جامد مرکب به کار گرفته شده‌اند. از متداول‌ترین روش‌های فیزیکی، آزمون‌های اندازه‌گیری تغییرات خواص مکانیکی مانند مدول یانگ، استحکام کششی، درصد ازدیاد طول است و از عمده روش‌های شیمیایی که امروزه برای تعیین حد کپولت پیشرانه به کار می‌رود، اندازه‌گیری جزء محلول ساختار بست بسپاری پیشرانه است. بررسی کپولت در شرایط عادی امری بسیار وقت‌گیر و تقریباً ناممکن است، به همین دلیل از کپولت شتابان به منظور تعیین طول عمر استفاده می‌شود. کپولت شتابان به معنی بررسی نمونه‌ی پیشرانه در یک بازه‌ی دمایی و زمانی تنظیم شده است که در آن از کپولت دمایی شتابان و در نتیجه تنش‌های سنگین‌تر استفاده می‌شود و در نهایت با بهره‌گیری از معادلات ریاضی می‌توان به طول عمر مفید پیشرانه دست یافت.

در این رابطه،  $t_0$  زمان اولیه (مثلاً، زمان پس از پخت)،  $T_a$  و  $t_a$  دما و زمان کپولت شتابان،  $T_n$  و  $t_n$  دما و زمان کپولت طبیعی و  $S_p$  پارامتر سنجش است [۵].

## ۵. مدل وان هوف

برای تعیین برنامه کپولت می‌توان از رابطه‌ی تجربی وان هوف بهره گرفت که برپایه‌ی واکنش‌های شیمیایی استوار است (معادله (۹)):

$$t_E [Y] = t_T [d] \cdot F^{\frac{T_T - T_E}{\Delta T_F}} \cdot \frac{1}{365.25} \quad (9)$$

در معادله (۹)،  $t_E$  و  $T_E$  زمان و دمای کپولت طبیعی،  $t_T$  و  $T_T$  زمان و دمای کپولت شتابان، پارامتر  $F$  فاکتور تغییر آهنگ واکنش برای  $10^\circ\text{C}$  تغییر دما،  $\Delta T_F$  بازه‌ی دمایی برای مقدار واقعی  $F$  است. با توجه به بررسی مقالات مختلف در سال‌های ۲۰۰۹ و ۲۰۱۳، بهترین رابطه تجربی که برای پیشرانه‌های جامد مرکب برپایه HTPB ارائه شده، معادله وان هوف است [۵، ۱۸].

## ۶. روش برآورد طول عمر پیشرانه‌های جامد مرکب

برای رسیدن به یک تخمین مناسب از طول عمر پیشرانه‌های جامد مرکب، باید به سه کمیت دسترسی داشته باشیم:

۱- معادله سرعت فرایند کپولت

۲- شرایط دمایی محیط نگهداری پیشرانه

۳- پس از این که سرعت کپولت در شرایط محیطی به دست

آمد، لازم است مقدار تغییرات قابل تحمل تعیین شود.

به بیان دیگر، باید حد نهایی خواص مکانیکی برای کارکرد

مطمئن موتور مشخص و بررسی شود [۱۶، ۴۳].

دانستن معادله سرعت کپولت پیشرانه‌ی جامد مرکب برای برآورد طول عمر موتور کافی نیست. ایجاد تمایز بین خواص پیشرانه و خواص کل موتور موضوع مهمی است. سرعت اکسایش، نفوذ اکسیژن، مهاجرت نرم کننده، رطوبت و غیره از خواص پیشرانه‌اند، در حالی که کپولت، خصوصیت کل موتور به‌شمار می‌آید. موتورهای حاوی یک نوع پیشرانه جامد مرکب، طول عمرهایی کاملاً متفاوت دارند [۱۶، ۴۳].

- [1] De la Fuente, J. L., Rodri'guez, O., "Dynamic Mechanical Study on the Thermal Aging of a Hydroxyl-Terminated Polybutadiene-Based Energetic Composite", *J. Appl. Polym. Sci.*, 87, 2397-2405, (2003).
- [2] Davenas, A., "Solid Rocket Propulsion Technology", Polytechnique Technology and Research Director, SNPE, France, (1988).
- [3] Kishore, K., Prasad, G., "Survey of Solid-Propellant Aging Studies", *J. Spacecraft*, 15(5), 261-262, (1978).
- [4] Tussiwand, G. S., Saouma, V. E., Terzenbach, R., De Luca, L. T., "Fracture Mechanics of Composite Solid Rocket Propellant Grains: Material Testing", *J. Propul. Power*, 25(1), 60-73, (2009).
- [5] Cerri, S., Bohn, M. A., Menke, K., Galfetti, L., "Ageing Behavior of HTPB Based Rocket Propellant Formulations", *Central European Journal of Energetic Materials*, 6(2), 149-165, (2009).
- [6] Judge, M. D., "An Investigation of Composite Propellant Accelerated Ageing Mechanisms and Kinetics", *Propellant, Explos., Pyrotech.*, 28(3), 114-119, (2003).
- [7] De la Fuente, J. L., "An Analysis of the Thermal Aging Behavior in High-Performance Energetic Composites through the Glass Transition Temperature", *Polym. Degrad. Stab.*, 94, 664-669, (2009).
- [8] De la Fuente, J. L., Ferná'ndez-Garci'a, M., Cerrada, M. L., "Viscoelastic Behavior in a Hydroxyl-Terminated Polybutadiene Gum and Its Highly Filled Composites: Effect of the Type of Filler on the Relaxation Processes", *J. Appl. Polym. Sci.*, 88, 1705-1712, (2003).
- [9] Assink, R. A., Lang, D. P., Celina, M., "Condition Monitoring of a Thermally Aged Hydroxy Terminated Polybutadiene (HTPB) / Isophorone Diisocyanate (IPDI) Elastomer by Nuclear Magnetic Resonance Cross-Polarization Recovery Times", *J. Appl. Polym. Sci.*, 81, 453-459, (2001).
- [10] Majduddin, M., Guozhi, L., Keliang, R., "Technique to Assess Aging of Propellant Grain", *Chinese journal of aeronautics*, 19(1), 59-64, (2006).
- [11] Deng, B., Xie, Y., Tang, G. J., "Three-dimensional Structural Analysis Approach for Aging Composite Solid Propellant Grains", *Propellant, Explos., Pyrotech.*, 39, 117-124, (2014).
- [12] Dilsiz, N., Unver, A., "Characterization Studies on Aging Properties of Acetyl Ferrocene Containing HTPB-Based Elastomers", *J. Appl. Polym. Sci.*, 101, 2538-2545, (2006).
- [13] Brouwer, G. R., Weterings, F. P., Keizers, H., "Evaluation of Ageing in Composite Propellant Grains Part 2", 41st AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, Tucson, Arizona, (2005).
- [14] Hocaoglu, O., Ozbelge, T., Pekel, F., Ozkar, S., "Aging of HTPB/AP-Based Composite Solid Propellants, Depending on the NCO/OH and Triol/Diol Ratios", *J. Appl. Polym. Sci.*, 79, 959-964, (2001).
- [15] Celina, M., Minier, L., Assink, R., "Development and Application of Tools to Characterize the Oxidative Degradation of AP/HTPB/Al Propellants in a Propellant Reliability Study", *Thermochim. Acta*, 384, 343-349, (2002).
- [16] Kishore, K., Verneker, V. R. P., Prasad, G., "Mechanism of Ageing of Composite Solid Propellants", *Combust. Flame*, 36, 79-85, (1979).
- [17] Kishore, K., Verneker, V. R. P., Gayathri, V., Shubha, K. R., Sridharat, K., "Aging Studies on Carboxy Terminated Polybutadiene (CTPB) Binder and Propellant", *J. Spacecraft*, 20(4), 371-375, (1983).
- [18] Bohn, M. A., Cerri, S., "Ageing Behaviour of Composite Rocket Propellant Formulations Investigated by DMA, SGA and GPC", Presentation on the NDIA, (2010).
- [19] Bunyan, P., Cunliffe, A. V., Davist, A., Kirby, F. A., "The Degradation and Stabilisation of Solid Rocket Propellants", *Polym. Degrad. Stab.*, 40, 239-250, (1993).
- [20] Maxwell, A. S., Broughton, W. R., Dean, G., Sims, G. D., "Review of Accelerated Aging Methods and Lifetime Prediction Techniques for Polymeric Materials", NPL, (2005).
- [21] Agrawal, J. P., "High Energy Materials", WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., Kгаа, Weinheim, ISBN: 978-3-527-32610-5, (2010).
- [۲۲] آگراوال، جی پراکاش؛ ترجمه دهنوی، محمدعلی؛ مواد پراورژی (منفجره، پیشرانه، پیروتکنیک)، انتشارات دانشگاه جامع امام حسین (ع)، چاپ اول، (۱۳۹۳).
- [23] Dubois, C., Perreault, F., "Shelf Life Prediction of Propellants Using a Reaction Severity Index", *Propellant, Explos., Pyrotech.*, 27, 253-261, (2002).
- [24] Christiansen, A. G., Layton, L. H., Carpenter, R. L., "HTPB Propellant Aging", *J. Spacecraft*, 18(3), 211-215, (1981).
- [25] Krishnan, K., Viswanathan, G., Kurian, A. J., Ninan, K. N., "Kinetics of Decomposition of Nitramine Propellant by Differential Scanning Calorimetry", *Def. Sci. J.*, 42(3), 135-139, (1992).
- [26] Sell, T., Vyazovkin, S., Wight, C. A., "Thermal Decomposition Kinetics of PBAN-Binder and Composite Solid Rocket Propellants", *Combust. Flame*, 119, 174-181, (1999).
- [27] Shekhar, H., "Effect of Temperature on Mechanical Properties of Solid Rocket Propellants", *Def. Sci. J.*, 61(6), 529-533, 2011.
- [28] Natural Sciences Tripos Parts II & III.

- [29] Sućeska, M., Musanić, S. M., Houra, I. F., "Kinetics and Enthalpy of Nitroglycerin Evaporation from Double Base Propellants by Isothermal Thermogravimetry", *Thermochim. Acta*, 510, 9–16, (2010).
- [30] Rocco, J. A. F. F., Lima, J. E. S., Frutuoso, A. G., Iha, K., Ionashiro, M., Matos, J. R., Suárez-Iha, M. E. V., "TG Studies of a Composite Solid Rocket Propellant Based on HTPB-Binder", *J. Therm. Anal. Calorim.*, 77, 803-813, (2004).
- [31] Skoog, D. A., Holler, F. J., Crouch, S. R., "Principles of Instrumental Analysis", Sixth Edition, Printed in Canada, ISBN-13: 978-0-495-01201-6, (2006).
- [32] Kubota, N., "Propellants and Explosives", *Thermochemical Aspects of Combustion*, Japan, (2002).
- [33] Gonçalves, R. F. B., Rocco, J. A. F. F., Iha, K., "Thermal Decomposition Kinetics of Aged Solid Propellant Based on Ammonium Perchlorate – AP/HTPB Binder", 44th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, Hartford, (2008).
- [34] McEvily, A. J., Endo, M., "Prediction of the Influence of Flaws on the Fatigue Strength under Biaxial Loading", *Int. J. Fatigue*, 28, 504-507, (2006).
- [35] Sutton, G. P., Biblarz, O., "Rocket Propulsion Elements", Seventh Edition, (2001).
- [36] Le, A. Q., Sun, L. Z., "Detectability of Delamination in Solid Rocket Motors with Embedded Stress Sensors", *J. Propul. Power*, 29(2), 299-304, (2013).
- [37] ساوجی، محمد تقی، "مطالعه‌ی روش‌های مختلف اندازه‌گیری خواص کپولت پیشرانده جامد مرکب"، تحقیق و توسعه مواد پرانرژی، سال پنجم، شماره‌ی ۸، (۱۳۸۸).
- [38] آیزنشتاین، مالوین، ترجمه حائریان، علی، "خواص مکانیکی مواد"، انتشارات دانشگاهی، چاپ اول، (۱۳۶۵).
- [39] Menard, K. P., "Dynamic Mechanical Analysis", Printed in the United States of America, Printed on acid-free paper, ISBN: 0-8493-8688-8, (1999).
- [40] علی‌برزی، وحیدرضا، پوراعتدال، حمیدرضا، قربانی‌فراز، محمد، کشاورز، محمدحسین، "مزایا و معایب روش‌های تخمین طول عمر پیشرانده جامد مرکب"، هفتمین همایش سراسری مواد منفجره، پیروتکنیک و پیشرانده، دانشگاه صنعتی مالک‌اشتر، (اسفند ۱۳۹۳).
- [41] Cerri, S., Bohn, M. A., Menke, K., Galfetti, L., "Aging of HTPB/Al/AP Rocket Propellant Formulations Investigated by DMA Measurements", *Propellant, Explos., Pyrotech.*, 38, 190-198, (2013).
- [42] Shekhar, H., "Prediction and Comparison of Shelf Life of Solid Rocket Propellants Using Arrhenius and Berthelot Equations", *Propellant, Explos., Pyrotech.*, 36, 356-359, (2011).
- [43] Ljiljana, J., "Life-Time Prediction of Double-Base Propellants in Accordance with Serbian and NATO Standards", *J. Sci. Tech.*, 60(1), 12-18, (2010).