تغير الاستطالة النسبية للوقود الدافع (بولي يورثان) مع الزمن ودرجة الحرارة

د. محمد وائل الخالد

جامعة إدلب، كلية الهندسة الميكانيكية

الملخص:

يتناول هذا البحث دراسة الاستطالة النسبية للوقود الدافع الصلب المركب من بير كلورات الأمونيوم بوصفها مادة مؤكسدة وبولي يورثان بوصفها مادة رابطة بعدّها أحد البارمترات المهمة والأساسية لدراسة الخواص الميكانيكية للوقود الصلب ولاسيما من أجل دراسة التقادم المسرع لهذا النوع من الوقود.

المكونات التي تتعرض للتقادم في المحرك الصاروخي ذي الوقود الصلب هي الوقود الدافع، العازل، العازل الجانبي، نظام الإشعال وجوانات الإحكام. يمكن استبدال الجوانات والعوازل وأنظمة الإشعال ولكن استبدال الوقود مستحيل. لذلك من المهم جداً دراسة خواص الوقود من أجل تقدير العمر الافتراضي له ودراسة تغير الانفعال من إحدى البارمترات التي تؤثر بوضوح على العمر الافتراضي، تمت هذه الدراسة على وقود ذي تركيبة كيميائية معينة، حيث قِيسَ تغير الانفعال لهذا الوقود عند درجات حرارة مختلفة وخلال أزمنة مختلفة باستعمال جهاز شد وعدة أفران لكل درجة حرارة فرن وأقصى زمن وصلت إليه الدراسة حوالي 300 يوم، وقد اعتمد على نموذج أرينوس في الدراسة.

الكلمات المفتاحية: الاستطالة، أرينوس، التقادم المسرع، الوقود الصلب، بولي يورثان

Change In The Relative Elongation Of The Propellant (Polyurethane) With Time and Temperature

Dr: Muhammad wael alkhaled
Idlib University Faculty of Mechanic Engineering

Abstract:

This research deals with the study of the relative elongation of solid propellant composed of ammonium perchlorate as an oxidizing agent and polyurethane as a binder, as it is one of the important and basic parameters for studying the mechanical properties of solid propellants, especially for studying the accelerated aging of this type of propellant.

The components that are subject to aging in a solid propellant rocket engine are propellant, insulator, inhibitor, ignition system, and seals. seals, insulators, and ignition systems are replaceable, the motor would be recast when the deterioration in propellant and liner are beyond specified limits due to the ageing. Therefore, it is important to study the properties of the propellant in order to estimate its service life and study the strain change, one of the parameters that clearly affects its service life. This study was conducted on a propellant with a specific chemical formula, where the strain change of this propellant was measured at different temperatures and over different periods of time using a tensile device and several furnaces for each furnace temperature. The maximum time reached was approximately 300 days, The Arrhenius model was adopted in the study.

Keywords: Elongation, Arrhenius, Accelerated Aging, Solid propellant Polyurethane

1-مقدمة:

قبل سنة 1940م، كان البارود الأسود هو الوقود الصلب الوحيد الممكن استعماله كوقود صاروخي إلى أن تم اكتشف وقود صاروخي صلب مناسب إبان الحرب العالمية الثانية الذي يعتمد على النيتروسليلوز NC و النتروغليسرين NG ومنذ تلك الفترة وحتى هذه الأيام والوقود الصاروخي الصلب في تطور مستمر خاصة بعد تطور علم البوليميرات.

الوقود الصاروخي عبارة عن وقود نستعمله في نظام دفع الصواريخ الذي يعد المسؤول عن دفع الصاروخ وحمولته النافعة إلى الهدف المطلوب.

ينقسم الوقود الدافع إلى ثلاثة أقسام: الوقود السائل، الوقود الصلب والوقود الهجين (خليط بينهما كأن نستعمل المؤكسد سائلاً والوقود صلباً). مع أنه قد استعمل الوقود الصلب في الصواريخ الصغيرة والمتوسطة المدى بكثرة في المجال العسكري والمدني على السواء إلا أن أغلب الصواريخ الضخمة تستعمل الوقود السائل، يكمن السبب في ذلك في عوامل تاريخية راجعة إلى العشرينيات، حيث كان الوقود السائل هو الطاغي لأن الوقود الصلب والمعروف آنذاك وحتى قبل 1940 م كان لا يتعدى الدفع النوعي لديه 140ثانية مقارنة بـ 350ثانية للوقود السائل. هذا ما جعل ألمانيا تستعمل الوقود السائل في صاروخها العسكري الأول المشهور V2. بعد تطور علم البوليميرات واكتشاف روابط (*binders*) ساعد ذلك في اكتشاف وتشكيل وقود صلب بدفع نوعي عالٍ نوعاً ما 240-270ثانية ومنافس للوقود السائل الذي من أهم سلبياته تكلفة التخزين وعدم الجهوزية الفورية للإطلاق، ما فسح المجال لاستعمال الوقود الصلب على نطاق واسع في التطبيقات التكتيكية العسكرية والصواريخ متوسطة المدى التي تحتاج إلى جهوزية فورية للإطلاق.

إلى جانب أهمية الخواص الباليستية للوقود الصاروخي، ينبغي الانتباه إلى الأهمية القصوى لخواص الوقود الصاروخي الأخرى ومن أهمها الخواص الفيزيائية الجيدة التي ينبغي أن تكون في الوقود الصاروخي المختار، تتمثل في المقاومة الكبيرة للشد High (tensile strength)، استطالة كبيرة (High elongation)، تقلص قليل (بعد التصلب) (Low shrinkage)، معامل يونغ نوعا ما عالٍ (Modulus) وأخيراً القدرة العالية

للالتصاق ببطانة الغلاف. تعتبر هذه الخواص ضرورية لتجنب تشوه أو تفتت الوقود عند حصول ضغط الحجرة الاحتراقية الناتج عن الإشعال الابتدائي أو من احتراق الوقود نفسه في أثناء عمل المحرك ومن القوى الناتجة عن طيران الصاروخ أو الفتل، بالإضافة إلى ذلك يجب أن تكون هذه الخواص ثابتة نوعاً ما عند درجات حرارة مختلفة وأن يحافظ على هذه الخواص كلها مع مرور الزمن. عندها يصبح الوقود صاروخي نافعاً في التطبيقات العسكرية.

2- مبررات وأهداف البحث:

من المهم جداً بعد تصنيع أي منتج معرفة العمر الافتراضي له، من أجل معرفة فترة الاستخدام السليم للمنتج ولاسيما المنتجات البوليميرية التي تتميز بتغيير خواصها مع مرور الزمن، وتعد قياس الاستطالة للوقود إحدى البارامترات الأساسية للوصول للعمر الافتراضي.

3-طريقة البحث:

سيتم في هذه الدراسة اعتماد نموذج أرينيوس Arrhenius، تعطى سرعة التفاعل الكيميائي عامة بالعلاقة:

$$V = \frac{dc}{dt} = KC^n$$

حيث:

n: مرتبة التفاعل.

dc / dt تغير التركيز مع الزمن.

K: ثابت سرعة التفاعل ويحدد من علاقة أرينيوس بدلالة درجة الحرارة:

$$K = A.e^{-\frac{E}{RT}}$$

حيث:

E طاقة تنشيط التفاعل ويقدر بـ cal / mole أو J/mole .

R : ثابت الغازات العام ويساوي 1.987 cal/mole . ºK او 8.314 J/mole. ºK

A :عامل التواتر الذي يمكن عده ثابتاً (غير تابع لـ T) وله أبعاد K.

تحسبK عادة إذا كانت آلية التفاعل معروفة وبالتالي درجة التفاعل أيضاً.

في حال الوقود الدافع الصلب وبما أن آلية التفاعل معقدة ومن ثم درجة التفاعل مجهولة يمكن أن يحل الزمن t محلK في علاقة أرينيوس بحيث يكون t هو الزمن اللازم للحصول على تغير في المواصفة (مثلاً تغير 50% في الانفعال) للمنتج المدروس عند الدرجة T .

$$K = C/t$$

وعملياً نقيس تغير المواصفة مع الزمن وتستنتج قيمة K من ميل المنحني الناتج.

يمكن تحويل علاقة أرينيوس إلى علاقة خطية من الشكل:

$$logK = a - \frac{b}{T}$$

حيث:

$$a = logA \;\; ; \;\; b = E/2.203R$$

بالتعويض نجد:

$$logc/t = a - b/T$$

ومنها:

$$\frac{1}{T} = 1/b(logt) + 1/b(a - logc)$$

ومن ثم ندرس التحول:

$$logt = f(1/T)$$

يتلخص استثمار هذه الطريقة بما يلي:

1- رسم المنحنيات بين الخاصة المدروسة والزمن من أجل درجات حرارة مختلفة واستنتاج قيم K.

2- من تلك المنحنيات يُختار معيار ما لنهاية الحياة ونرسم العلاقة:

$$logt = f(1/T)$$

بحيث يمكن حساب طاقة التنشيط من ميل المستقيمات.

3- من أجل درجة حرارة تخزين ما (عادة $T= 25^{\circ}C$) يمكن تحديد مدة التخزين الطبيعية (t_{25}).

4-الدراسات المرجعية:

بدأ Layton دراسات تقادم الوقود الصلب المركب (CSP) ذي الأساس HTPB، وركز على حركية التفاعلات الكيميائية أثناء عمليات المعالجة والتقادم. دُرس التقادم للوقود لمدة 36 أسبوعًا عند درجات حرارة 23.9°C، و43.3°C، و57.2°C، و65.6 °C باستعمال وقود AP-HTPB بنسبة تحميل صلبة 88% [1].

قام (Christiansen et al) بتوسيع دراسة Layton لتشمل نطاق تحميل صلب أعلى يصل إلى 91%. كما تحققوا من بيانات التقادم المسرع حرارياً باستعمال بيانات مُقاسة للشيخوخة الحقيقية على مدى ست سنوات. وخلصوا إلى أن التفاعل الكيميائي بين AP وHTPB في أثناء الشيخوخة هو السبب وراء التغير في الخواص الميكانيكية، وأن معدل هذا التفاعل الكيميائي مُتحكم فيه من خلال عملية الانتشار. ولاحظوا أن معدل التدهور الناتج عن الشيخوخة يكون أبطأ في الوقود الدافع القائم على HTPB مقارنةً بأنظمة المواد الرابطة الأخرى[2] .

5-مواد البحث:

5-1وقود البولي يورثان PU:

تم استعمل وقود البولي يورثان في هذه الدراسة. يستعمل البولي يورثان (PU) على نطاق واسع في مجال المواد المركبة عالية الطاقة مثل الوقود الصلب المركب (CSPs) والمتفجرات عالية الطاقة المرتبطة بالبوليمير (PBXs) نظراً لخصائصها المميزة.

المواد الرابطة التقليدية PU هي مواد غير طاقية على الأغلب ومن ثم تقلل من الأداء الطاقي بشكل كبير [1].

يبين الجدول (1) تركيبة الوقود المستعمل في الدراسة واختيرت نسب المواد بناء على أبحاث سابقة.

الجدول (1): يبين تركيبة الوقود المستخدم

المادة	النسبة wt%
Ammonium Perochlorate (AP) NH_4ClO_4	70.41
Polypropylene glycol	14.39
Ferric Acetyl Acytonate	0.01
Ferric Oxide	0.1
Castor Oil (C.Oil)	2
Aluminuim Powder بودرة الالمنيوم	9
Toluene Di Isocyanate	1.89
Copper Oxide (*CuO*)	0.12
Copper Cromite (CC)	0.18
Stearic acid	0.2
Di Octyl Adypate)	1.2
Lecethine(Natural)	0.1
Three Ethanol Amine (TEA)	0.1
N.Phenyl β Naphtyl Amine	0.3

6- طرائق البحث:

6- 1تحضير عينات وقود دراسة التقادم:

• يُسكب عدد كبير من القوالب ثم تعالج، وتستمر عملية المعالجة في الدرجة 75 ºC حتى استقرار الخواص عند القيمة 2% ε_m =50, σ_m= 1 N/mm والتي تعتبر الخواص الصفرية.

• تقسم العينات إلى مجموعات عدة وتوضع في درجات حرارة مختلفة.

• تغطى العينات كلياً بورق من الألمنيوم لمنع تغير الخواص الميكانيكية على الطبقة السطحية.

• تعير الأفران بدقة على درجات الحرارة المطلوبة ثم توضع فيها العينات.

• تؤخذ ثلاث عينات من الوقود من كل فرن على نحو متقطع وتبرد وتقطع على نحو تكون قابلة للاختبار على جهاز اختبار الشد وفق نظام ASTM D882.

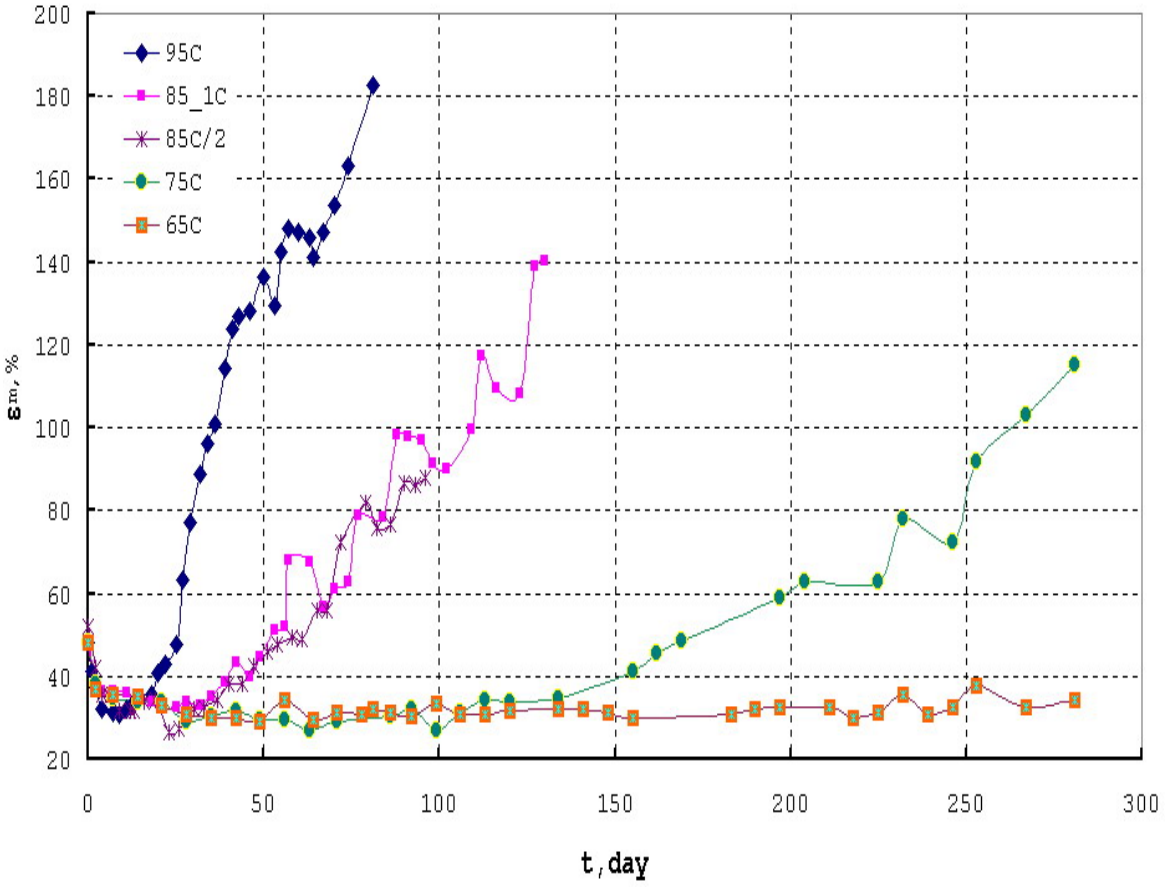
• تستمر الكشوفات واختبار العينات حتى يصل الانفعال عند الإجهاد الأعظمي مضروباً بعامل مقداره /2/ مقارنة مع الانفعال عند الإجهاد الأعظمي البدائي (الصفري).

7-نتائج دراسات التقادم:

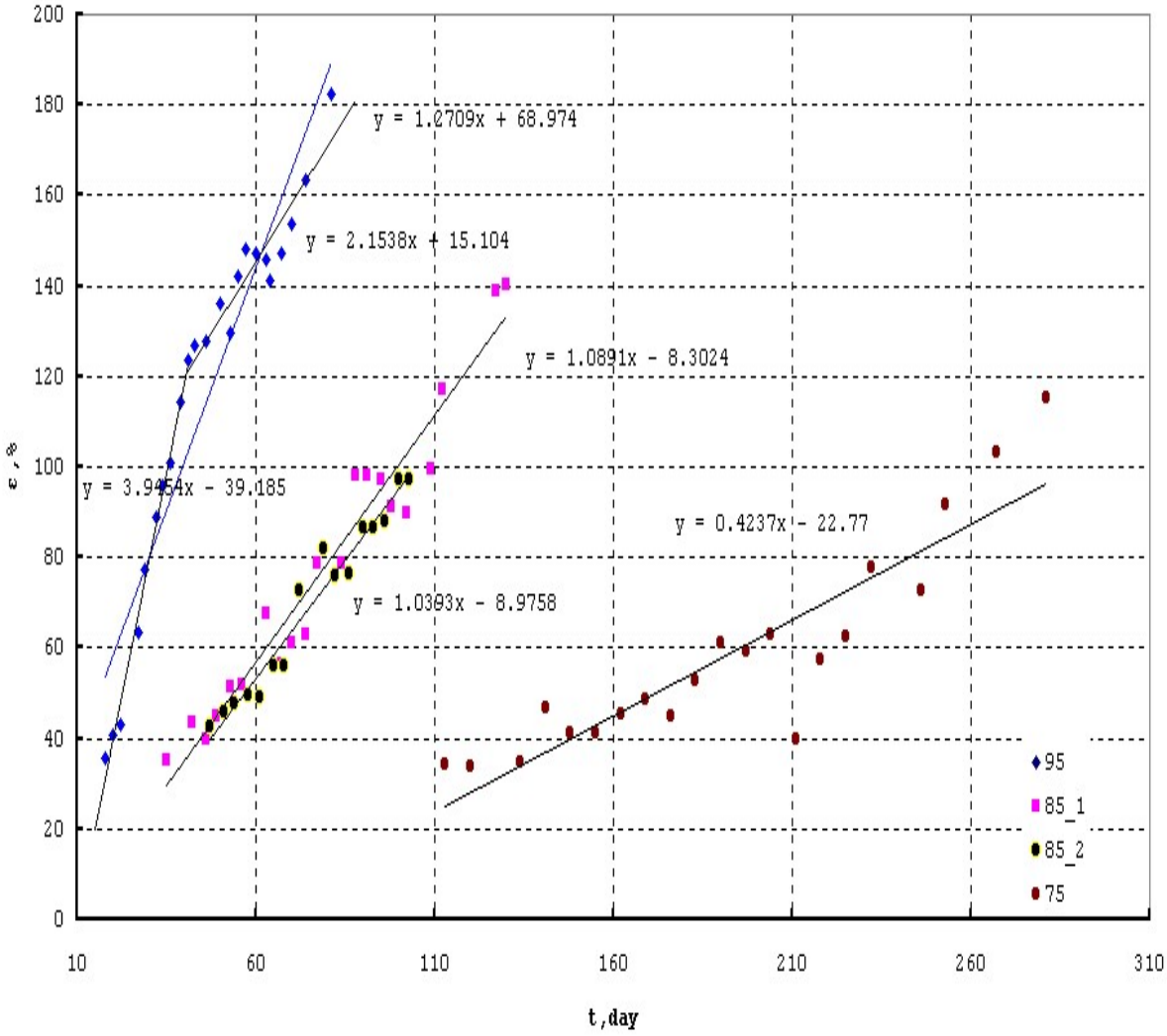
يبين الشكل (1) النتائج النهائية لسلوك الوقود ضمن المجال الحراري المدروس (95,85,75,65)°C. عولجت نتائج القياس بحسب نموذج أرينوس، حيث استثمر هذا النموذج في تقدير عمر وفق معايير مختلفة كما هو مبين في الجدول (2).

الجدول (2) :العمر الافتراضي للوقود

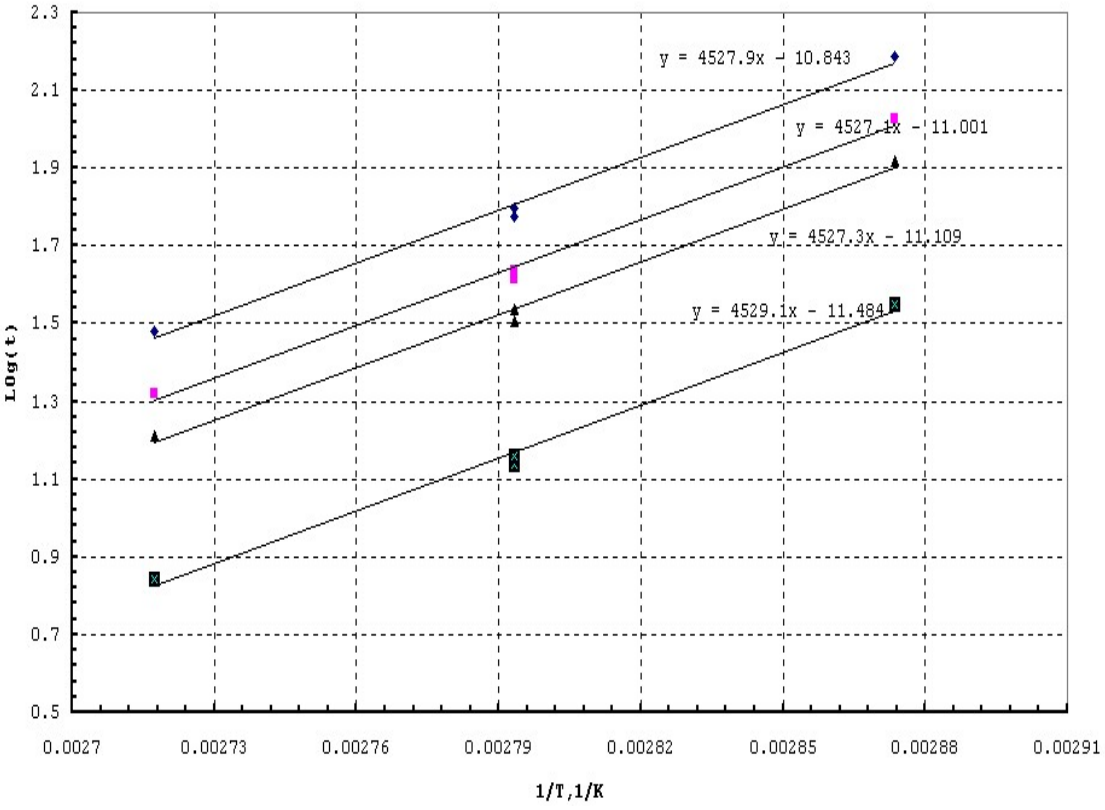
عمر الوقود(سنة) وفق أرينيوس	المعيار% ε
9	50
25	70
37	80
55	100



الشكل (1) تغير الاستطالة النسبية للوقود مع الزمن ودرجة الحرارة



الشكل (2) تغير الاستطالة النسبية للوقود مع الزمن ودرجة الحرارة



الشكل (3) تغير الزمن مع درجة الحرارة وفق أرينيوس

6-المناقشة والاقتراحات:

يلاحظ من الجدول (2) أن العمر قد ازداد بالمقارنة مع الدراسة الأولية إلى حدود الضعف ويعود ذلك إلى إدخال بقية درجات الحرارة في المعالجة خاصة المنخفضة منها والتي هي أقرب إلى التقادم الفيزيائي منها إلى التقادم الكيميائي، ومن هنا تظهر أهمية الدراسة بطيف عريض من درجات الحرارة.

دراسة تغيرات الانفعال غير كافية للوقود وإنما يجب لإكمال دراسة التقادم دراسة تغيرات معامل يونغ مع الزمن ودرجة الحرارة، كما يجب دراسة هذه البارامترات بالنسبة للعازل الجانبي والمحيطي للمحرك الصاروخي وذلك لوضع تصور كامل لتقادم المحرك على نحو

كامل. الاستطالة لها تباين قابل للقياس بمرور الوقت وتؤخذ على أنها أسرع معلمة مهينة لوقود الصواريخ الصلبة المركبة القائمة على أساس PU / AP / Al.

دراسة الاستطالة للمواد البوليميرية أثناء عملية التقادم المسرع غير كافية لتحديد عمر هذه المواد ولا بد من دراسة إجهاد الشد وعامل يونغ. وزيادة مجال الدراسة لتشمل درجات حرارة أكثر. وكذلك اعتماد نموذج آخر للدراسة مثل نموذج برتولو وأخذ الوسطي للنموذجين.

المراجع:

1. poluyurthane /Nitrocellulose blends as binder for composite solid propellants
2. Hamza Naseem , Jyothsna Yerra, H. Murthy, P.A. Ramakrishna " Department of Aerospace Engineering, Indian Institute of Technology Madras, Chennai, 600036, India
3. http://www. Crawford burner -Wikipedia.com
4. Sabri Touidjine ,Karim Moulai Boulkadid, Djalal Trache,Smir Belkhiri and Abderrahmane Mezrouuo
5. http://www. Richard Nakka's Experimental Rocketry Site.com
6. Hayyri Yaman,2013. "experimental investigation of the factors affecting the burning rate of solid propellants". published by Elsevier Ltd.
7. Garima GUPTA,et al.,2015 . "Various Methods for the Determination of the Burning Rates of Solid Propellants " .Central European Journal of Energetic Materials, 12(3), 593-620
8. Matthew T. Vernacchia, 2017." Development, Modeling and Testing of a Slow-Burning Solid Rocket Propulsion System"
9. W. Venner Saul (5439), Mark C. Grubelich (6916), Michael J. Hargather. "Rocket Engine Test System for Development of Novel Propulsion Technologies". New Mexico Institute of Mining and Technology.