

مروری بر روش‌های تعیین عمر در استانداردسازی مواد منفجره‌ی نانوسایز

وحید شعبانی*

علی ملکی**

چکیده:

تاریخ دریافت: ۹۵/۰۸/۲۴
تاریخ پذیرش: ۹۵/۱۰/۰۵

در حال حاضر استفاده از مواد پرانرژی نانوسایز و کامپوزیت‌های حاوی آن‌ها در سرچنگی‌های پیشرفته، پیش‌رانه‌های برد بلند و ... نتایج قابل توجهی داشته و موجب گردیده تا تولید مواد پرانرژی نانوسایز با توزیع اندازه ذرات باریک به یکی از محورهای اصلی تحقیقات و توسعه در صنایع نظامی کشورهای پیشرفته تبدیل شود. از طرف دیگر، مواد منفجره در طول مدت انبارداری دستخوش تغییرات شده و به تدریج تجزیه و تخریب می‌شوند، از این‌رو، هر ماده‌ی منفجره، دارای طول عمر مفیدی است. هرچند تخریب مواد منفجره عموماً بسیار کند و تدریجی روی می‌دهد اما تعیین مدت زمانی که یک ماده‌ی منفجره بتواند به‌صورت ایمن و بدون نگرانی نگهداری و به‌کارگیری شود، یکی از مسائل مهم در چرخه‌ی عمر این مواد محسوب می‌شود. از این‌رو، با شناخت مکانیسم‌های معمول در کهنوت و تخریب مواد منفجره‌ی نانوسایز و بهره‌گیری از روش‌های استاندارد جهت تخمین طول عمر شیمیایی (انبارداری ایمن) و خدمات‌دهی آن‌ها موجب خواهد شد تا انبارش و کاربری این دسته از مواد پرانرژی به‌درستی مدیریت گردد. این مطالعه رهنمودی برای انتخاب روش مناسب تخمین طول عمر مواد منفجره، از جمله روش‌های تخمین طول عمر بر مبنای افت وزن توسط تکنیک‌های آنالیز حرارتی گرماسنجی پیمایش دیفرانسیلی (DSC)، وزن سنجی (TG) و ... است تا براساس آن، امکان صحت‌گذاری عمر مواد منفجره نانوسایز در مرحله‌ی طراحی، حین تولید و نگهداری آن در چرخه‌ی عمر محصول فراهم گردد. بررسی‌های انجام‌شده نشان می‌دهد، بعد از اجرای آزمون‌های کهنوت، برای تأیید طول عمر مواد منفجره برای مدت کمینه ۱۰ سال، لازم است عدم تغییر در معیار پذیرش ویژگی‌های حساسیت به ضربه، دما، الکتروسیته‌ی ساکن در شرایط نگهداری؛ کاهش وزن کمتر از سه درصد وزنی؛ تغییر کمتر از ۲۰ درصد در خواص مکانیکی؛ سازگاری (پایداری) و برخی مشخصات مورد توافق تولیدکنندگان و مشتریان، بررسی و تصدیق گردد.

واژگان کلیدی:

مواد منفجره‌ی نانوسایز، کهنوت، عمر ایمن نگهداری، عمر عملکردی، عمر خدمات‌دهی.

۱ مقدمه

واکنش شیمیایی مقادیر زیادی انرژی آزاد می‌شود که معمولاً با خروج گازهای داغ همراه است. حرارت آزادشده در طی واکنش (گرمای واکنش) برابر اختلاف میان حرارت مورد نیاز برای شکستن مولکول‌های ماده‌ی منفجره به عناصر آن و حرارت آزادشده از ترکیب مجدد این عناصر برای تشکیل CO_2 ، H_2O ، N_2 و غیره می‌باشد [۱].

محققینی که در زمینه‌ی مواد پرانرژی فعالیت دارند همواره در تلاشند تا به موادی با عملکرد بالاتر و حساسیت کمتر به ضربه و اصطکاک دست یابند. یکی از روش‌های کاهش حساسیت مواد منفجره، ریز کردن

مواد پرانرژی، ترکیبات شیمیایی یا مخلوط‌هایی از ترکیبات شیمیایی هستند که براساس کاربرد، به سه دسته‌ی پیش‌رانه‌ها، پیروتکنیک‌ها و مواد منفجره تقسیم می‌شوند. با فعال کردن مناسب مواد منفجره و پیش‌رانه‌ها، حجم زیادی گاز داغ در مدت زمانی کوتاه ایجاد می‌شود. اکثر موادی که در گروه مواد منفجره قرار می‌گیرند معمولاً حاوی اکسیژن، نیتروژن و عناصر قابل اکسیدشدن (سوخت‌ها) از قبیل کربن و هیدروژن هستند. اکسیژن معمولاً به نیتروژن متصل است، مانند گروه‌های NO ، NO_2 و NO_3 . با وقوع یک

* نویسنده مسئول - کارشناسی ارشد علوم و فناوری نانو- نانو شیمی
** دکتری شیمی آلی، دانشیار دانشگاه علم و صنعت

آن‌هاست. با ریز کردن مواد منفجره سطح تماس آن‌ها تغییر کرده و رفتارشان عوض می‌شود. در مواد توده‌ای، تنها درصد کمی از اتم‌ها در سطح و یا نزدیکی سطح وجود دارند. در مواد نانو، اندازه‌ی کوچک باعث حضور بیش از نیمی از ذرات در نزدیکی سطوح تماس شده و خصوصیات سطح مثل: سطوح انرژی، ساختار الکترونی و واکنش‌پذیری برای حالت‌های ذکرشده متفاوت است و از این‌رو خصوصیات متفاوتی در مواد ایجاد خواهد شد [۲].

مواد منفجره در مقیاس نانو به دلیل نقص بلور کمتر معمولاً دارای حساسیت کمتر و ایمنی بیشتری بوده و به‌واسطه‌ی آزادسازی انرژی بیشتر، عملکرد محصولات نظامی را ارتقا می‌دهند. براساس نوع و خصوصیات فیزیکی و ویژگی‌های مواد منفجره، روش‌های مختلفی جهت ریز کردن و تنظیم دانه‌بندی ذرات مواد منفجره وجود دارد که از آن جمله می‌توان به روش‌های مکانیکی و تبلور، تکنیک‌های تهیه‌ی پودرهای نانوسایز مواد منفجره با استفاده از فرایندهای انبساط سریع محلول سیال فوق بحرانی^۱، سیال فوق بحرانی به‌عنوان ضدحلال پراکنده‌کننده^۲، سیستم ضدحلال گازی^۳، روش سُل - ژل و سایر روش‌های بهینه در تهیه‌ی ذرات بسیارریز مواد پرانرژی از جمله امواج ماورای صوت، خردکن جت، تبخیر با لیزر، پلاسمای امواج رادیویی، تجزیه‌ی حرارتی و ... اشاره نمود [۲].

کلیه‌ی مواد منفجره‌ی نانوسایز در طول دوره‌ی نگهداری آن‌ها، در اثر تأثیر عوامل محیطی مختلف و برهمکنش بین اجزای فرمولاسیون‌ها دچار فرایندهای متنوع کهولت یا پیرشدگی می‌شوند. این فرایندها نه تنها موجب اُفت خواص عملکردی آن‌ها می‌گردند، بلکه می‌توانند سبب بروز انفجارهای خودبه‌خودی نیز بشوند. از همین‌رو داشتن اطلاعات دقیق درباره‌ی خصوصیت و ماهیت فرایندهای شیمیایی و فیزیکی که بر روی فرمولاسیون‌های مختلف در حین کهولت رخ می‌دهد از اهمیت فوق‌العاده‌ای برخوردار است. عوامل مختلفی چون دما، رطوبت، مهاجرت اجزا، ارتعاشات و تنش‌های مکانیکی، ناسازگاری بین اجزا، میکروارگانیسم‌ها و موارد متنوع دیگر می‌توانند سبب

به‌وجود آمدن تغییرات در خواص مواد منفجره‌ی نانوسایز یا به‌اصطلاح کهولت آن‌ها شود. بیشتر مواد منفجره تحت واکنش‌های تجزیه‌ای شیمیایی آهسته در دمای اتاق قرار می‌گیرند و سرعت این واکنش‌ها در دماهای بالاتر بیشتر می‌شود. این فرایند شامل مکانیسم‌های تجزیه‌ی شیمیایی متفاوتی، مانند زوال تک مولکولی با تشکیل رادیکال‌های آزاد و واکنش‌های رادیکالی پی‌درپی، اکسیداسیون و فرایندهای هیدرولیز می‌باشند. بیشتر فرایندهای مذکور خود تسریع‌کننده هستند و باعث تغییر در پایداری و در نتیجه، تغییر ایمنی و ویژگی‌های عملکردی مواد منفجره در مدت زمان نگهداری از آنها می‌گردند. از طرف دیگر چون واکنش‌های تجزیه‌ای شدیداً گرمازا هستند ممکن است که سرعت آزادسازی گرما بیشتر از سرعت انتقال گرما به محیط اطراف باشد که این مسئله، منجر به افزایش دما و خود آغازش (انفجار گرمایی) می‌گردد. به‌طور کلی تغییرات روی داده در مواد منفجره‌ی ترکیبی (از جمله PBX، A4، A3 و ...) در اثر کهولت و متناسب با شرایط محیطی مرتبط، بسیار پیچیده بوده و بر روی خواص فیزیکی، شیمیایی، انفجاری، ایمنی و مکانیکی آن‌ها تأثیر خواهد گذاشت [۳].

بیشتر مواد منفجره‌ی نانوسایز قادر هستند چندین سال بعد از تولید قابلیت استفاده داشته باشند. معمولاً زمان نگهداری ایده‌ال، حدود ۴۰ سال تحت شرایط مختلف است. با توجه به اینکه نمی‌توان چنین زمانی را منتظر ماند تا ملاحظه نمود که آیا مواد، قابلیت استفاده دارند یا خیر، باید از روش‌های کهولت تسریع‌یافته (مصنوعی) در دماهای بالاتر استفاده نمود. با توجه به مدت زمان تغییر خواص فیزیکی، شیمیایی، ایمنی، مکانیکی و عملکردی مواد منفجره تا یک حد مشخص، می‌توان طول عمرهای متفاوتی را تعریف نمود.

مطالعات طول عمر و کهولت تسریع‌یافته روی مواد منفجره‌ی جدید (یا متداول)، باید بعد از تأیید مشخصات فیزیکی، شیمیایی، ایمنی و عملکردی آن‌ها انجام شود. از همین‌رو، بایستی قبل از انجام آزمون‌های عمر، اقدام به اخذ تأییدیه‌ی کیفی منفجره‌های جدید

1. Rapid Expansion of Supercritical Solution (RESS)
2. Solution Enhanced Dispersion by Supercritical Fluids (SEDS)
3. Gas Anti-solvent System (GAS)

نمود. اما لازم است که همزمان با این کار، تأثیر فرایندهای کهولت روی کیفیت مواد ارزیابی شود و از عدم بروز مشکلات ناخواسته اطمینان حاصل گردد. با توجه به تنوع شرایط اقلیمی در کشور، کاربردهای متفاوت و متنوع بعضی از مواد منفجره‌ی نانوسایز، تأثیر عوامل مهمی مانند تغییرات دمایی، رطوبت، نور، تشعشعات الکترومغناطیس، شوک‌های مکانیکی ناشی از حمل‌ونقل، سازگاری مواد منفجره و اثر موارد متنوع دیگر بر تسریع فرایند کهولت مواد منفجره، چرخه‌ی طول عمر مواد منفجره را در دو مرحله‌ی قبل و بعد از کاربری کاملاً متفاوت است.

روش‌های ارائه شده در این مطالعه، در یک برآورد سریع اولیه، پایداری مواد منفجره را با استفاده از آزمون‌های پایداری/سازگاری ارزیابی کرده و کیفیت اُفت وزن یا کاهش انرژی مواد منفجره در طی سالیان متوالی را با استفاده از روش‌های آنالیز حرارتی گرماسنجی پیمایش دیفرانسیلی (DSC) یا وزن‌سنجی حرارتی (TG)، تخمین می‌زند؛ سپس با معرفی آزمون‌های کهولت تسریع‌یافته و نتایج حاصل از آن‌ها، ضمن ارزیابی تأثیر شرایط محیطی تأثیرگذار (دما و رطوبت) بر ویژگی‌های تعیین‌کننده‌ی شیمیایی، ایمنی و عملکردی مواد منفجره، راهکار مناسب را برای تخمین طول عمر ایمن نگهداری (عمر ایمن یا عمر شیمیایی) و عمر عملکردی مواد منفجره، قبل از کاربری، ارائه می‌نماید. در ارزیابی خواص اصلی مواد منفجره مختلف کهولت‌یافته، از استاندارد مختص به آن‌ها استفاده می‌شود. از طرف دیگر، انتخاب شرایط محیطی خاص و محدوده‌ی قابل قبول برای تأیید کارایی و عملکرد مواد منفجره، با توجه به کاربرد و نیاز مشتریان قابل تغییر است [۴].

۲ آزمون‌های تخمین طول عمر مواد منفجره‌ی نانوسایز

۱-۲ کلیات

آزمون‌های صحه‌گذاری برای یک «ماده‌ی منفجره‌ی جدید» به‌منظور صحه‌گذاری عملکرد مطلوب و ایمن بودن کاربری آن در طول عمر خدمات‌دهی

استفاده می‌شوند. به‌عبارت دیگر این آزمون‌ها جزو آزمون‌های کنترل کیفی متداول نبوده و نیازی به انجام آن‌ها برای بیج‌ها یا لوه‌های تولیدی محصول نیست، بلکه تنها یک‌بار جهت صحه‌گذاری عملکرد یک ماده‌ی منفجره برای کاربرد خاص و در شرایط محیطی خاص، انجام می‌شوند. از جمله آزمون‌های صحه‌گذاری، آزمون‌های تعیین طول عمر ایمن (شیمیایی) و آزمون‌های عمر عملکردی هستند که لازم است در مورد یک ماده‌ی منفجره‌ی جدید صورت پذیرد [۵ تا ۷].

تخمین طول عمر مواد منفجره طبق روندنمای نمایش‌داده شده در شکل (۱) صورت می‌پذیرد. اطمینان از ایمنی مواد منفجره‌ی مورد مطالعه در مدت زمان نگهداری در آن‌ها (در فرایند کهولت تسریع‌یافته) می‌تواند با انجام یک برآورد اولیه از پایداری نسبی آن‌ها توسط انجام آزمون‌های پایداری/سازگاری روی مواد انجام پذیرد. همچنین پیشنهاد می‌گردد که در ابتدا، با استفاده از آزمون‌های نسبتاً سریع آنالیز حرارتی و با در نظر گرفتن مدل‌های سینتیکی مناسب برای استخراج روند کاهش وزن یا انرژی مواد منفجره در زمان‌ها و دماهای مختلف، مدت زمان «طول عمر شیمیایی» آن‌ها تخمین‌زده شود [۶ و ۷].

خواص تعیین‌کننده‌ی مواد منفجره جهت تخمین طول عمر ایمن نگهداری در جدول (۱) فهرست‌شده است. همانطور که ملاحظه می‌شود، ترکیبات نیتروآرئوماتیک، نیتروآلیفاتیک و نیتروآمین آلیفاتیک‌ها دارای پایداری شیمیایی بسیار خوب و آزید آلیفاتیک‌ها و استرنیترات‌های آلیفاتیک دارای پایداری شیمیایی کم‌تری نسبت به آن‌ها هستند [۶ و ۷].

در آزمون‌های ارزیابی کهولت مواد منفجره، ردیابی ویژگی‌ها تا مدت کمینه هشت ماه یا زمان انحراف مقدار ویژگی‌ها از محدوده‌ی معیار پذیرش ادامه می‌یابد. از مجموعه‌ی ویژگی‌های ماده‌ی منفجره، کمیت‌هایی مورد بررسی قرار می‌گیرند که سرعت تغییرات بیشتری دارند و می‌توانند به‌عنوان عوامل محدودکننده‌ی طول عمر در نظر گرفته شوند. کلیه‌ی ویژگی‌های تعیین‌کننده‌ی مواد منفجره‌ی مورد

مطالعه، بایستی براساس «آزمون‌های کنترل کیفی» این مواد در نظر گرفته شود. برخی از مشخصات اصلی مواد منفجره که در ارزیابی طول عمر ایمن نگهداری (شیمیایی) و عملکردی، تعیین کننده هستند، به ترتیب در جدول‌های (۲) و (۳) ارائه شده است. البته با توجه به کاربرد و شرایط محیطی ماده‌ی مورد استفاده ممکن است که آزمون‌های دیگری نیز اضافه یا تعداد آن‌ها کمتر شود. شایان ذکر است، در صورتی که مواد منفجره الزامات بیان شده برای آزمون پایداری/سازگاری را برآورده نکنند، جهت استفاده در مهمات رد می‌شوند؛ از همین رو، انجام بقیه‌ی آزمون‌ها وابسته به برآورده شدن این آزمون‌هاست [۶ و ۷].

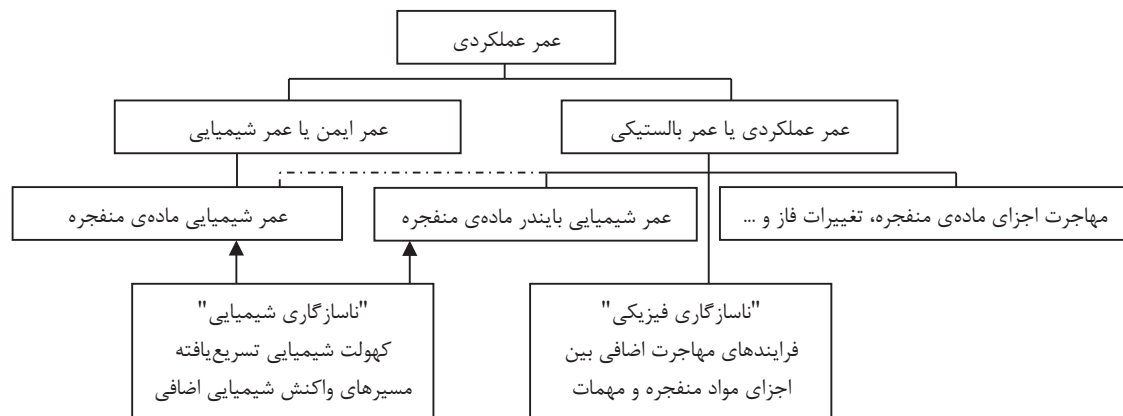
محدوده‌ی پذیرش ویژگی‌های مورد مطالعه، به جز مواد اشاره شده در زیر، مطابق با الزامات قید شده در استانداردها یا توافق بین تولیدکنندگان و مصرف‌کنندگان مواد منفجره صورت می‌گیرد [۶ تا ۸]:

الف) عدم تغییر در معیار پذیرش ویژگی‌های حساسیت به ضربه، دما، الکتریسیته‌ی ساکن، دمای شروع تفکیک با آنالیز حرارتی

ب) میزان تغییرات در ویژگی‌های مکانیکی کمتر از ۲۰ درصد

پ) میزان کاهش وزن کمتر از سه درصد وزنی

ت) برآورده‌سازی دانسیته‌ی شارژ



شکل ۱: تخمین طول عمر مواد منفجره‌ی نانوسایز

جدول ۱: خواص تعیین کننده‌ی مواد منفجره جهت تخمین طول عمر ایمن نگهداری

کلاس ماده	ماده‌ی منفجره	گروه عاملی	پیوند	انرژی فعال‌سازی (کیلوژول بر مول)	پایداری شیمیایی
ترکیبات نیتروآرمتیک	TNT, پیکریک اسید, HNS, TATB	AR-NO ₂	C-NO ₂	۱۹۰ تا ۲۹۰	بسیار خوب
ترکیبات نیتروآلیفاتیک	نیترومتان	R-NO ₂	C-NO ₂	۲۳۰ تا ۲۶۰	بسیار خوب
نیترامین آلیفاتیک‌ها	HMX, RDX, نیتروگوانیدین, اتیلن‌دی‌نیترامین	RR'C-N-NO ₂	N-NO ₂	۱۷۰ تا ۲۰۰	بسیار خوب
آزید آلیفاتیک‌ها	اتیل‌آزید, اتیلن‌گلیکول-بیس (اسیدواستات) A17, پلیمر گلیسیدیل‌آزید GAP	RR'C-N-N ₃	N-N ₃	۱۶۵ تا ۱۷۰	نسبتاً خوب
استرینرات‌های آلیفاتیک	PETN, NG, NC	R-O-NO ₂	O-NO ₂	۱۵۵ تا ۱۹۰	بین ضعیف (NC), و خوب (PETN) (NG)

جدول ۲: خواص تعیین‌کننده‌ی مواد منفجره جهت تخمین طول عمر ایمن نگهداری

شرایط برآورده‌سازی	روش آزمون	ویژگی
اجباری	NATO STANAG 4147	پایداری یا سازگاری در خلأ، میلی‌لیتر به ازای پنج گرم نمونه
	NATO STANAG 4489	حساسیت به ضربه
	NATO STANAG 4487	حساسیت به اصطکاک
	NATO STANAG 4491	کمینه حساسیت به دما، درجه‌ی سلسیوس
	NATO STANAG 4490	حساسیت به تخلیه‌ی الکتریسته ساکن، میلی‌ژول
	AMCP 706-177	درصد وزنی ماده‌ی منفجره
	NATO AOP-7	درصد بایندر و نرم‌کننده
	NATO AOP-7	دانشیه‌ی شبکه‌ای شدن بایندر در مواد پخت‌شده یا ریخته‌گری‌شده
اختیاری	NATO AOP-7	قطر بحرانی، میلی‌متر
	NATO AOP-7	نقطه ذوب، درجه‌ی سلسیوس
	NATO AOP-7	تخمین مدت زمان کاهش سه درصد وزن یا انرژی به روش آنالیز حرارتی DSC یا TG، سال
	NATO AOP-7	مقدار پایدارکننده یا آنتی‌اکسیدان، درصد
	NATO AOP-7	نشست اجزا
	NATO AOP-7	شکل و رنگ مواد

جدول ۳: خواص تعیین‌کننده‌ی مواد منفجره جهت تخمین طول عمر عملکردی

شرایط برآورده‌سازی	روش آزمون	ویژگی
اجباری	Test Methods for Explosives	قدرت انفجار (ترازول)، سانتی‌متر مکعب
	Test Methods for Explosives, NATO AOP-7	سرعت انفجار، متر بر ثانیه
	NATO AOP-7	دانشیه‌ی شارژ، گرم بر سانتی‌متر مکعب
اختیاری	NATO STANAG 4506	آزمون سختی (Shore A)
	NATO AOP-7	افزایش حجم مواد ریخته‌گری‌شده یا پرس‌شده
	NATO STANAG 4506	آزمون کشش تک محوری مدول یانگ (E_p)، کیلوپاسکال تنش در بیشینه نیرو (σ_{max})، کیلوپاسکال



۲-۲ آزمون‌های ارزیابی عمر شیمیایی مواد منفجره ۲-۲-۱ آزمون پایداری در خلأ (سازگاری)

در این روش، ترکیبی از ماده‌ی منفجره و نمونه‌ی در تماس، با هم در یک دما و در مدت زمانی که به‌طور منطقی هم‌ارز با شرایط انبارداری و مدت نگهداری است، قرار می‌گیرند. یکی از آزمون‌هایی که شرایط مناسبی را برای تعیین سازگاری فراهم می‌کند، آزمون پایداری در خلأ است. اکثر آزمون‌های این روش در

دمای ۱۰۰ درجه‌ی سلسیوس و به‌مدت ۴۰ ساعت انجام می‌شود. دماهای بالاتر از ۱۰۰ درجه‌ی سلسیوس نامناسب هستند زیرا شرایط به‌شدت غیرواقعی را ایجاد می‌کنند. از همین‌رو دماهای پایین‌تر، مناسب و شرایط واقعی است؛ در این صورت مدت زمان آزمون باید بیشتر در نظر گرفته شود. برای آزمون‌هایی که در دمای کمتر از ۱۰۰ درجه‌ی سلسیوس انجام شوند، کمینه زمان آزمون طبق جدول (۴) در نظر گرفته

می‌شود [۹ تا ۱۳].

در آزمون‌های سازگاری، مقدار مواد منفجره با مواد در تماس، تأثیر مستقیم روی شدت واکنش دارد. معمولاً دو جزء به نسبت یک به یک با یکدیگر مخلوط شده و مواد با روش مناسب ریز و خرد می‌شوند. همچنین، تأثیر رطوبت بر واکنش‌های ناسازگاری مهم است. در برنامه‌ریزی آزمایش بایستی توجه شود که اگر وجود رطوبت در طول آزمایش ضروری است، باید شرایط کنترلی لازم در هنگام آزمون تعریف شود [۹ تا ۱۳].

جدول ۴: شرایط اجرای آزمون‌های پایداری برای مواد منفجره‌ی نانسایز در دماهای کمتر از ۱۰۰ درجه‌ی سلسیوس

مدت زمان	دمای آزمایش، درجه‌ی سلسیوس
چهار روز	۹۰
دو هفته	۸۰
چهار هفته	۷۰
۱۰ هفته	۶۰
دو هفته	۷۰
چهار هفته	۶۰

در آزمون سازگاری، حجم گاز آزاد شده هنگامی که مخلوطی از ماده‌ی منفجره‌ی نانسایز و مواد مورد آزمون با نسبت‌های مساوی، در دمای ثابت ۱۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۴۰ ساعت در شرایط خلأ گرم شوند، با حجم گاز آزاد شده از ماده‌ی منفجره و ماده‌ی مورد آزمون، هنگامی که به صورت جداگانه تحت همان شرایط قرار می‌گیرند، مقایسه می‌شود. سازگاری براساس افزایش حجم گاز آزاد شده در اثر تماس بین دو جزء مخلوط، مشخص می‌شود. دستورالعمل آزمایش پایداری در خلأ برای مواد منفجره در استاندارد MIL-STD-650 (Method 503.1) توصیف شده است. دستگاه مورد استفاده در این آزمایش، بلوک حرارتی یا حمام است که قابلیت نگهداری دمای همه‌ی قسمت‌های نمونه را در لوله‌ی حرارتی داشته باشد. به منظور آماده‌سازی ماده‌ی منفجره‌ی نانسایز، برای انجام آزمون و حذف مقادیر بیش از اندازه‌ی آب، آن را به مدت ۲۴ ساعت در دمای معمولی روی سیلیکاژل خشک می‌کنند. سپس ۲/۵ گرم از مواد منفجره‌ی نانسایز با ۲/۵ گرم از مواد در تماس، مخلوط شده و مخلوط حاصل به لوله‌ی

حرارتی منتقل می‌شود. پس از آماده‌سازی دستگاه، سیستم تا رسیدن به فشار بیشینه پنج میلی‌متر جیوه خلأ می‌گردد. فشار دستگاه را ثبت و به بلوک یا حمام حرارتی منتقل می‌شود. دمای آزمون را روی ۱۰۰ درجه‌ی سلسیوس تنظیم نمایید. فشار بارومتریک و دمای محیط را در هنگام قرائت فشار اولیه دستگاه، ثبت کنید. بعد از ۴۰ ساعت، دستگاه را از بلوک یا حمام حرارتی، خارج و اجازه دهید تا در دمای اتاق سرد شود و فشار گاز در دستگاه، فشار بارومتریک و دمای محیط را ثبت نمایید. حجم‌های گاز را در شرایط متعارفی محاسبه کنید. حجم گاز تولید شده در آزمون سازگاری (A)، حجم گاز تولید شده از ماده‌ی منفجره و مواد آزمون به تنهایی (B و C) در نظر بگیرید. حجم گاز (V) تولید شده را به عنوان نتیجه‌ی واکنش بین اجزای مخلوط آزمون از رابطه‌ی $V=A-(B+V)$ بدست آورید. حجم گاز آزاد شده در شرایط متعارفی نباید بیشتر از پنج سانتیمتر مکعب باشد؛ پارامترهای رابطه‌ی فوق به صورت زیر تعریف می‌شوند:

A = حجم گاز آزاد شده از ۲/۵ گرم ماده‌ی منفجره با مخلوط ۲/۵ گرم ماده‌ی مورد آزمون هنگامی که به مدت ۴۰ ساعت تحت شرایط آزمون قرار گیرد.
B = حجم گاز آزاد شده از ۵/۲ ماده‌ی منفجره هنگامی که به مدت ۴۰ ساعت تحت شرایط آزمون قرار گیرد.
C = حجم گاز آزاد شده از ۵/۲ ماده‌ی مورد آزمایش هنگامی که به مدت ۴۰ ساعت تحت شرایط آزمون قرار گیرد [۱۰ تا ۱۳].

۲-۲-۲ تخمین مدت زمان کاهش وزن یا انرژی به روش آنالیز حرارتی یا DSC یا TG

روش این آزمون‌ها با استفاده از دستگاه‌های آنالیز حرارتی و مطابق با استانداردهای ASTM E698، ASTM E 1877، ASTM E 1641 و یا NATO STANG ۴۵۱۵ صورت می‌پذیرد. البته تفسیر اطلاعات برای تعیین مدت زمان لازم بر مبنای کاهش وزن سه درصد از ماده در شرایط نگهداری معمولی صورت می‌گیرد. برای تحلیل سینتیکی ترموگرام‌های آنالیز حرارتی می‌توان از نرم‌افزار AKTS^۴ بهره‌گیری نمود. روش‌های متداول برای بررسی سینتیک واکنش‌ها

4. Advanced Thermal Analysis Software (AKTS)

(پیشرفت واکنش براساس دما و زمان) بر پایه‌ی معادله‌ی معروف آرنیوس و معادلات اصلاح‌شده‌ی آن استوار است. واکنش‌های درگیر مواد منفجره بسیار پیچیده‌اند و قادر به تحلیل آن‌ها توسط پارامترهای معادله‌ی آرنیوس نیستند؛ چون این واکنش‌ها اغلب درگیر چندین فرایند با مکانیسم‌ها و انرژی‌های فعال‌سازی متفاوت هستند [۹ و ۱۰].

کار با نرم‌افزار AKTS، با اندازه‌گیری و تعیین سری پارامترهای سینتیکی برای مواد یا ترکیبات مورد آزمایش آغاز می‌گردد. این پارامترها برای پیش‌بینی پیشرفت واکنش، تحت شرایط دمایی موردنظر به کار می‌روند. از روی رفتار حرارتی ماده در شرایط عادی و دماهای پائین، پیش‌بینی نحوه و میزان پیشرفت واکنش و رفتار حرارتی آن در دماهای پائین بسیار سخت و زمان‌گیر است. با استفاده از نرم‌افزار AKTS، سرعت و پیشرفت واکنش برای چندین پروفایل دمایی قابل پیش‌بینی است که شامل هم‌دما (ایزوترمال)، غیر هم‌دما (غیرایزوترمال)، پروفایل دمایی پله‌ای، تغییرات دمایی دوره‌ای، جهش دمایی و یا شوک دمایی و پروفایل دمایی اتمسفرهای واقعی با بیش از ۷۰۰۰ نقطه‌ی آب‌وهوایی هستند. در این بخش لازم است با توجه به نمودارهای آنالیز حرارتی DTA، DSC و TG در مدهای تغییرات دمایی مختلف، طول عمر تخمینی با استفاده از نرم‌افزار AKTS، تعیین و گزارش گردد [۹].

۲-۲-۲-۱ آماده‌سازی نمونه‌ها

لازم است کلیه‌ی ذرات نمونه‌ها دارای شکل و اندازه‌ی یکنواختی باشند. نمونه‌ی مورد آزمایش باید نماینده‌ی مناسبی از کل مواد مورد مطالعه باشد و باید به‌گونه‌ای آماده‌سازی شوند که ارتباط مناسبی بین ظرف و نمونه برقرار شود. اندازه‌ی نمونه بایستی کوچک درنظر گرفته شود تا تغییرات دمایی در میان نمونه کمینه مقدار گردد. به‌طور کلی، وزن نمونه بایستی ۵/۰ تا ۲۰/۰ میلی‌گرم باشد. ظرف نمونه نباید با مواد مورد آزمایش یا گازهای حاصل از تفکیک آن‌ها دارای واکنش باشد. به‌طور معمول از یک ظرف خالی یا پر شده با مواد بی‌اثر استفاده می‌شود. در مواردی که نمونه‌های مورد آزمایش دارای گازهای فرّار زیادی در

محدوده‌ی دمایی مورد مطالعه باشند، برای جلوگیری از اتلاف مواد واکنش نداده لازم است از سل‌های بسته یا تحت فشار استفاده شود [۱۱ تا ۱۳].

۲-۲-۲-۲ روش گرماسنجی پیمایش دیفرانسیلی (DSC)

۵/۰ تا ۲۰/۰ میلی‌گرم از ماده‌ی منفجره که نماینده‌ی مناسبی از کل نمونه باشد را وزن نمایید. نمونه‌ی موردنظر در یک ظرف مناسب ریخته‌شده و به درون دستگاه DSC منتقل می‌شود. دمای نمونه به‌صورت خطی افزایش داده می‌شود و هرگونه پیک واکنش‌های گرمازا ثبت می‌گردد. مراحل اشاره‌شده برای چندین سرعت گرمادهی، در محدوده‌ی $K \min^{-1}$ ۱۰/۰-۱/۰ تکرار می‌شود. تحلیل سینتیکی مناسب با استفاده از مدل‌های منتخب ارائه‌شده در این بخش بر روی ترموگرام‌ها انجام می‌شود و پارامترهای سینتیکی/ ترمودینامیکی لازم استخراج می‌گردد. برای تأیید صحت روش، یک نمونه در دما و مدت زمان معین کهولت‌یافته و میزان تغییرات وزن/انرژی (سطح زیر پیک DSC) ایجادشده با مقدار محاسبه‌شده مقایسه می‌گردد [۱۱ تا ۱۳].

۲-۲-۲-۲ تجهیزات

برای انجام آزمایش از دستگاه DSC مجهز به موارد زیر استفاده می‌شود [۱۱ تا ۱۳]:

الف) کوره با قابلیت کنترل دمایی مناسب

ب) سنسور دمایی

پ) سنسور دیفرانسیلی با توانایی تشخیص جریان حرارتی بین نمونه و مرجع

ت) گاز حامل بی‌اثر (هلیوم، آرگون و نیتروژن) با دبی پنج تا ۲۰ میلی‌لیتر بر دقیقه

ث) کنترل‌کننده‌ی دما

ج) وسایل ثبت‌کننده‌ی داده‌های خروجی

سایر تجهیزات مورد نیاز شامل موارد زیر است:

الف) ظرف نمونه (خنثی و بدون برهمکنش با مواد نمونه و مرجع)

ب) ترازو (با کمینه ظرفیت ۱۰۰/۰ میلی‌گرم)

پ) تجهیزات کمکی لازم برای کنترل دمایی کوره

۲-۲-۲-۲ احتیاطات ایمنی

استفاده از این روش برای مواد منفجره با خطرات ناشناخته، نیاز به دقت بیشتر در آماده‌سازی نمونه و انجام آزمایشات دارد. در کاهش اندازه‌ی ذرات مواد منفجره و پرخطر برای انجام آزمون، اپراتور دستگاه باید موارد ایمنی را رعایت نماید. در صورتی که گازهای خروجی از تفکیک نمونه در دستگاه، برای اشخاص یا دستگاه مضر باشد، استفاده از یک سیستم خارج‌کننده برای برطرف کردن آن‌ها لازم است [۱۰ و ۱۲].

۲-۲-۲-۲ روش انجام آزمون

آنالیز حرارتی با DSC روی یک نمونه‌ی اولیه به وزن ۰/۱۰ میلی‌گرم یا کمتر انجام می‌شود. مواد نمونه و مرجع در کوره‌ی دستگاه قرار داده می‌شود. برنامه‌ریزی دمایی در محدوده‌ی سرعت 1 K min^{-1} از ۱۰-۱۰۰ از دمایی آغازین با کمینه 50 K کمتر از اولین پیک گرمای نمونه انجام می‌گیرد. سیگنال جریان حرارتی دیفرانسیلی به‌عنوان تابعی از دما ثبت می‌گردد. فرایند حرارت دادن تا آشکارسازی بیشینه پیک مناسب ادامه داده می‌شود. آزمایشات مذکور برای چند سرعت گرمادهی در محدوده‌ی سرعت $1-10 \text{ k min}^{-1}$ تکرار می‌گردد [۱۱ تا ۱۳].

۲-۲-۲-۲ روش وزن‌سنجی حرارتی (TG)

۲-۲-۲-۲ تجهیزات

الف) دستگاه وزن‌سنجی حرارتی تجزیه‌ای (TGA) که مجهز به موارد زیر است [۱۱ تا ۱۳]:

- یک ترازوی حرارتی (مجهز به کوره با قابلیت کنترل دمایی مناسب روی نمونه و مرجع)؛ سنسور دمایی؛ ترازوی الکتریکی؛ وسایلی برای نگهداری نمونه و ظرف) - کنترل‌کننده‌ی دما (با توانایی کنترل دما در محدوده‌ی سرعت $1.0-10.0 \text{ k min}^{-1}$)

- وسایل ثبت‌کننده‌ی مناسب

- ظرف نمونه

ب) ترازو (با کمینه ظرفیت ۰/۱۰۰ میلی‌گرم)

پ) تجهیزات کمکی لازم برای کنترل دمایی کوره

ت) گاز حامل بی‌اثر (هلیوم، آرگون و نیتروژن) با دبی پنج تا ۲۰ میلی‌لیتر بر دقیقه

۲-۲-۲-۲ احتیاطات ایمنی

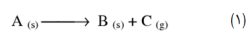
استفاده از این روش برای مواد منفجره با خطرات ناشناخته، نیاز به دقت بیشتر در آماده‌سازی نمونه و انجام آزمایشات دارد. در کاهش اندازه‌ی ذرات مواد منفجره و پرخطر برای انجام آزمون، اپراتور دستگاه باید موارد ایمنی را رعایت نماید. در صورتی که گازهای خروجی از تفکیک نمونه در دستگاه، برای اشخاص یا دستگاه مضر باشد، استفاده از یک سیستم خارج‌کننده برای برطرف کردن آن‌ها لازم است [۱۲].

۲-۲-۲-۲ روش انجام آزمون

ترازوی دستگاه بایستی کالیبره باشد. سنسور دمایی را با فاصله‌ی دو میلی‌متر در بیرون از نگهدارنده‌ی نمونه قرار دهید. باید دقت شود که نگهدارنده‌ی نمونه به هیچ طریقی با سنسور اتصال پیدا نکند و بعد از کالیبراسیون دما، جابه‌جا نگردد. دبی ثابتی از گاز بی‌اثر به مقدار پنج تا ۲۰ میلی‌لیتر بر دقیقه در کل زمان آزمایش بر روی اتمسفر نمونه به‌کار ببرید. دمای کوره را مطابق استاندارد ASTM/Practice E-1582، در شرایط سرعت گرمادهی، گاز مورد استفاده و ظرف نمونه مشابه با آزمایش، کالیبره نمایید. کالیبراسیون دما قبل از هر تغییر در سرعت گرمادهی و در همان سرعت مورد مطالعه انجام می‌شود. حدود سه میلی‌گرم از نمونه را در ظرف کاملاً تمیز قرار دهید و تغییرات وزنی را با دما، تا آشکارسازی بیشینه پیک مناسب، ثبت نمایید. برنامه‌ریزی دمایی در محدوده‌ی سرعت $1-10 \text{ k min}^{-1}$ از دمایی آغازین با کمینه 50 K کمتر از اولین پیک گرمای نمونه انجام می‌گیرد. آزمایشات مذکور برای چند سرعت گرمادهی در محدوده $1-10 \text{ k min}^{-1}$ تکرار می‌گردد [۱۱ تا ۱۴].

۲-۲-۲-۲ محاسبات

یکی از بهترین، علمی‌ترین و دقیق‌ترین روش‌های تخمین زمان عمر مواد منفجره، روش مبتنی بر تحلیل سینتیکی واکنش‌های حالت جامد است. اساس و مبانی تئوری و علمی واکنش‌های فوق‌گند حالت جامد در روابط (۲) و (۳) نشان داده‌شده است [۴]:



$$\text{Rate} = \frac{d[A]}{dt} = -k[A] \longrightarrow \frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (2)$$

$$-\ln \frac{[A]}{[A_0]} = kt \longrightarrow g(\alpha) = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) t \quad (3)$$

که در آن‌ها α کسر تبدیل، $f(\alpha)$ مدل سینتیکی واکنش در شکل دیفرانسیلی و $g(\alpha)$ مدل سینتیکی واکنش در شکل انتگرالی، A فاکتور فرکانس، E انرژی فعال‌سازی، T دما، t زمان و R ثابت جهانی گازهاست. معادلات (۲) و (۳) تحت‌عنوان قانون سرعت همدمما در دو شکل دیفرانسیلی و انتگرالی معروف هستند و اساس روش‌های تحلیل سینتیکی واکنش‌های حالت جامد و استخراج زمان عمر برحسب کسر تبدیل یا درصد شکست محسوب می‌شوند؛ در اینجا تمام تلاش‌ها برای حل این معادلات با استفاده از داده‌های آزمایشگاهی و استفاده از روش‌های ریاضی و محاسباتی و داشتن جوابی برای $(d\alpha/dt)$ است؛ برای این منظور اولین گام، رصد کردن خاصیتی از ترکیب مورد مطالعه است که نسبت به زمان دچار تغییر گردد. α می‌تواند هر خاصیت قابل اندازه‌گیری باشد شامل خواص شیمیایی، فیزیکی و مکانیکی یا عملکردی [۴].

اگر یک نمونه مشمول کاهش وزن باشد، سینتیک معمولاً به‌وسیله‌ی وزن‌سنجی حرارتی^۵ مطالعه و بررسی می‌شود. اما تعدادی از واکنش‌های پیرشدگی متحمل کاهش وزن نیستند از طرف دیگر یک اصل اساسی شیمی فیزیکی وجود دارد که هر فرایند شیمیایی یا فیزیکی (از جمله پدیده‌ی پیرشدگی) همراه با تغییرات انرژی است؛ بنابراین رصد کردن دقیق گرما (تولیدشده یا مصرف‌شده)، خاصیت قابل اندازه‌گیری مطمئنی برای این هدف است؛ برای این منظور استفاده از روش‌های گرماسنجی دینامیکی مانند گرماسنجی دیفرانسیلی روبشی (DSC)^۶ و آنالیزهای حرارتی دیفرانسیلی (DTA)^۷ بسیار مناسب است. داده‌های جریان گرمایی یا کاهش وزن، به یک شکل نرمال‌شده تبدیل می‌شوند که کسر تبدیل (α) نام دارد. گستره‌ی کسر تبدیل از صفر تا یک بوده و میزانی از پیشرفت واکنش به‌عنوان تابعی از زمان یا دما است. برای تحلیل‌های وزن‌سنجی حرارتی

(ترمو گراوی متری) هم‌دمما، گرماسنجی دیفرانسیلی پیمایشی یا آنالیزهای حرارتی دیفرانسیلی کسر تبدیل در هر زمان از معادلات (۴) و (۵) محاسبه می‌گردد [۴]:

$$\alpha = \frac{m_i - m_T}{m_i - m_f} \quad (4) \quad \alpha = \frac{\int_{T_i}^T (\text{Heat flow}) dT}{\int_{T_i}^T (\text{Heat flow}) dT} \quad (5)$$

که در آن‌ها، m_i جرم اولیه، m_f جرم باقیمانده، m_T جرم نمونه در دمای T_i ، T_f دمای شروع پیک و T_i دمای انتهایی آن است. برای داشتن جواب $(d\alpha/dt)$ و حل معادلات (۲) و (۳)، نیاز است که پارامترهای سینتیکی حالت جامد شامل: انرژی فعال‌سازی، فاکتور فرکانس و تابع مدل سینتیکی تعیین گردند به این سه پارامتر، تحت‌عنوان سه‌گانه‌ی سینتیکی^۸ اطلاق می‌شود؛ برای تعیین سه‌گانه‌ی سینتیکی ابتدا نیاز به داده‌های آزمایشگاهی و دستگاهی تغییرات خاصیتی قابل اندازه‌گیری از ترکیب نسبت به زمان است؛ این داده‌ها می‌تواند در دو روش اساسی همدمما و غیرهمدمما استخراج گردند. سپس این داده‌ها از طریق روش‌های ریاضی و آماری در دو دسته‌ی کلی روش وابسته به مدل^۹ (روش برازش یا جفت‌کردن مدل) و روش مستقل از مدل^{۱۰} تحلیل می‌شوند. در روش وابسته به مدل ابتدا از برازش (فیتینگ)، داده‌های تجربی $f(\alpha)$ تعیین می‌گردد؛ سپس با داشتن $f(\alpha)$ انرژی فعال‌سازی و فاکتور فرکانس به‌صورت مقادیر منحصربه‌فرد محاسبه می‌گردند. بنابراین هرگونه مشکل در برازش مدل و عدم برازش کامل آن داده‌های انرژی فعال‌سازی و فاکتور فرکانس با نقص رو به رو خواهند شد؛ همچنین این روش در حالت غیرهمدمما که روش کم هزینه‌تر و کم زمان‌بری است نتایج خوبی نمی‌دهد. در روش مستقل از مدل که براساس روش هم‌تبدیل^{۱۱} استوار است، در هر دو روش تجربی هم‌دمما^{۱۲} و غیرهمدمما^{۱۳} به‌کار می‌رود و این امکان را فراهم می‌کند که وابستگی انرژی فعال‌سازی بر روی کسر تبدیل (α) را بتوان تعیین کرد. این به‌نوبه‌ی خود اجازه می‌دهد که سرعت واکنش قابل قبولی بدست آید. از طرف دیگر این روش با این مشکل روبروست که نمی‌تواند مدل سینتیکی واکنش را پیش‌بینی و ارائه کند. در شکل (۲) شمای کاملی از

5. Thermogravimetry Analysis (TGA)
6. Differential Scanning Calorimetry (DSC)
7. Differential Thermal Analyses (DTA)
8. Kinetic Triplet

9. Model fitting
10. Model free
11. Isoconventional
12. Isothermal
13. Non-Isothermal

کلیه‌ی روش‌های تجربی و محاسباتی موجود در تحلیل سینتیکی ارائه شده است.

با توجه به مطالب گفته شده هر دو روش دارای مزایا و معایبی هستند. در این مطالعه، روشی مبتنی بر تلفیق هر دو روش مستقل از مدل و وابسته به مدل (ضمن داشتن مزایای هر دو روش و برطرف کردن معایب آن‌ها)، پیشنهاد و با استفاده از این روش تلفیقی برای تعیین هر چه دقیق‌تر پارامترهای سه‌گانه‌ی سینتیکی و سپس ارزیابی و استخراج کسر عمر ترکیب انفجاری پرداخته خواهد شد. در روش ارائه شده ابتدا سه‌گانه‌ی سینتیکی از روش وابسته به مدل کوست - ردفرن به صورت مقادیر مطلق و تک مقدار استخراج می‌گردد؛ سپس از روش مستقل از مدل اوزاوا، فلین و وال (OFW)^{۱۴} انرژی فعالسازی و فاکتور فرکانس به صورت تابعی از کسر تبدیل و دما محاسبه می‌گردد. در مراحل ارزیابی زمان عمر، داده‌های انرژی فعالسازی و فاکتور فرکانس در سیر صعودی کسر تبدیل و دما از روش مستقل از مدل جای‌گذاری گردیده و مدل سینتیکی پیرشدگی از روش وابسته به مدل انتخاب گردیده است [۴].

۲-۲-۲-۱ محاسبات توسط تحلیل سینتیکی وابسته به مدل و مستقل از مدل

۲-۲-۲-۱-۱ روش کوست-ردفرن

همان‌گونه که گفته شد ابتدا با استفاده از روش وابسته به مدل، روش کوست-ردفرن انرژی فعالسازی محاسبه می‌شود. روش کوست-ردفرن معمول‌ترین روش وابسته به مدل در بررسی سینتیک واکنش‌های حالت جامد به صورت غیرهمدماست [۴]:
در روش آزمایش غیرهمدمای:

$$\beta > 0 \rightarrow T = T_0 + \beta t \rightarrow \frac{dT}{dt} = \beta \quad (۶)$$

با جاگذاری معادله‌ی (۶) در معادله‌ی (۲) و بازنویسی آن:

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_0^T e^{-\frac{E_a}{RT}} dT \quad (۷)$$

معادله‌ی (۷) تحت‌عنوان معادله‌ی انتگرال دما معروف است. برای تبدیل این معادله به یک شکل عمومی‌تر، متغیر انتگرال‌گیری می‌تواند بدین صورت تعریف

شود: $x = E_a/RT$ ؛ بنابراین، انتگرال دمایی بدین صورت نوشته می‌شود:

$$g(\alpha) = \frac{AE_a}{\beta R} \int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x^2} dx \quad (۸)$$

اگر $p(x) = \int_0^\infty \frac{e^{-x}}{x^2} dx$ باشد، معادله (۸) به صورت زیر بازنویسی می‌شود:

$$g(\alpha) = \frac{AE_a}{\beta R} p(x) \quad (۹)$$

برای حل انتگرال دمایی از تقریب دوپل^{۱۵} و تخمین $p(x)$ بسط سری اسچلومیلچ^{۱۶} استفاده شده است:

$$\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln \left(\frac{AR}{\beta E_a} \left[1 - \left(\frac{2RT_{exp}}{E_a} \right) \right] \right) - \frac{E_a}{RT} \quad (۱۰)$$

در معادله‌ی (۱۰)، T_{exp} میانگین دمای تجربی است.

معادله‌ی (۱۰) با بهره‌گیری از روش تکرار و حداقل مربعات حل می‌شود؛ در این روش با دادن مقادیر اختیاری به انرژی فعالسازی، طرف راست معادله بدست می‌آید. این مقدار زمانی که برحسب معکوس دمای مطلق رسم گردد با محاسبه‌ی شیب و عرض از مبدأ خط، مقدار جدیدی برای انرژی فعالسازی حاصل می‌شود که این مقدار اصلاح شده مقدار جدیدی برای تکرار بعدی است؛ بنابراین پس از تکرار پی در پی، مقادیر انرژی فعالسازی و فاکتور فرکانس با برآزش (فیتینگ) بهترین مدل برای تابع $g(\alpha)$ بدست می‌آید [۴].

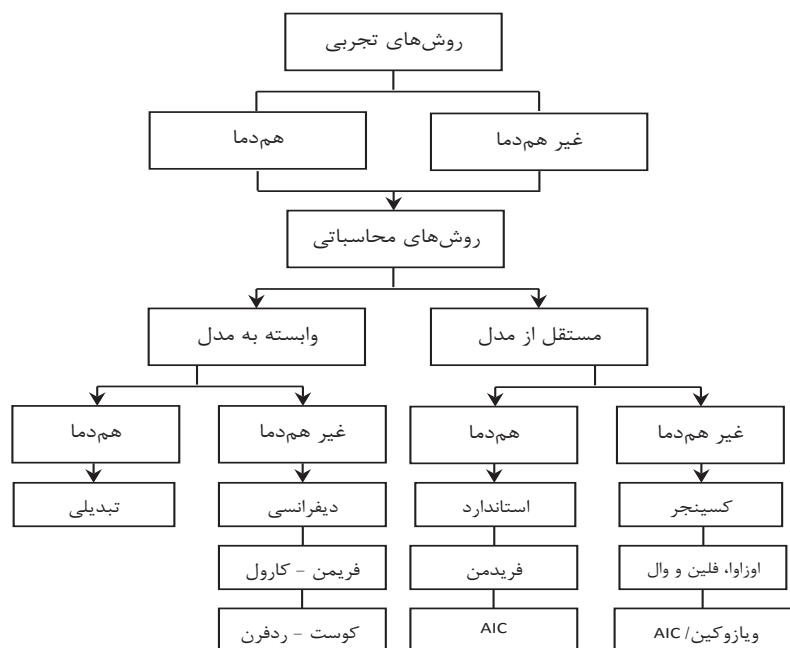
برای این کار با استفاده از روش برآزش (فیتینگ) با استفاده از داده‌های خروجی از دستگاه DSC به صورت برنامه‌ی اکسل و محاسبه‌ی α_i مطابق معادله‌ی (۵) و تعیین مقادیر $(dH/dt)_i$ و $(d\alpha/dt)_i$ و در ادامه داده‌های مربوط به انرژی فعالسازی و فاکتور فرکانس و با استنباطی مبنی بر داشتن ضریب رگرسیون خطی (r) نزدیک‌تر به یک، محتمل‌ترین مدل سینتیکی از میان توابع مربوط به مدل‌های سینتیکی شناخته شده واکنش‌های حالت جامد انتخاب می‌شود. خروجی روش طبق جدول (۵) که متوسط پارامترهای سینتیکی برآزش شده برای مُد گرمادهی غیرهمدمای (با استفاده از روش کوست - ردفرن) است، براساس مدل واکنش، انرژی فعالسازی و فاکتور فرکانس متناسب با آن داده

14. Ozawa, Flynn & Wall
15. Doyle
16. Schlomilch



می‌شود؛ مدلی که ضریب رگرسیون نزدیک‌تر به یک بدهد به‌عنوان مدل واکنش انتخاب می‌شود. به‌منظور تعیین عمر مواد منفجره لازم است با انجام محاسبات سینتیکی، تغییرات α نسبت به t در دمای انبارداری، استخراج و سپس زمان لازم برای رسیدن α به مقدار حد مجاز به‌عنوان طول عمر گزارش شود. حد مجاز α می‌تواند از طریق تجربی و داشتن اطلاعات

کهولت طبیعی محصولات سال‌های گذشته تخمین‌زده شود. برای حل معادلات سینتیکی روش‌های مختلفی وجود دارد. به‌طور کلی روش‌های محاسباتی به دو گروه مستقل از مدل (بدون مدل)^{۱۷} و برازش مدل^{۱۸} تقسیم می‌شوند. شکل (۲) انواع روش‌های تجربی و محاسباتی متداول را نشان می‌دهد [۴].



شکل ۲: روش‌های تجربی و محاسباتی موجود در تحلیل سینتیکی حالت جامد

جدول ۵: تعدادی از مدل‌های مهم سینتیکی واکنش‌های حالت جامد در دو شکل دیفرانسیلی و انتگرالی

مدل واکنش	فرم انتگرالی $g(\alpha) = kt$	فرم دیفرانسیلی $f(\alpha) = (1/k)(d\alpha/dt)$
P2	$\alpha^{1/2}$	$2\alpha^{1/2}$
P3	$\alpha^{1/3}$	$3\alpha^{2/3}$
P4	$\alpha^{1/4}$	$4\alpha^{3/4}$
A2	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
A3	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$
A4	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$
B1	$-\ln(\alpha/(1-\alpha)) + c^*$	$\alpha(1-\alpha)$
R2	$1 - (1-\alpha)^{1/2}$	$2(1-\alpha)^{1/2}$
R3	$1 - (1-\alpha)^{1/3}$	$3(1-\alpha)^{2/3}$
D1	α^2	$1/2\alpha$
D2	$[(1-\alpha)\ln(1-\alpha)] + \alpha$	$[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$
D3	$[1 - (1-\alpha)^{1/3}]^2$	$[3(1-\alpha)^{2/3} / [2(1 - (1-\alpha)^{-1/3})]]$
D4	$1 - (2\alpha/3) - (1-\alpha)^{2/3}$	$3 / \{2[(1-\alpha)^{-1/3} - 1]\}$
F0	α	1
F1	$-\ln(1-\alpha)$	$1-\alpha$
F2	$(1-\alpha)^{-1} - 1$	$(1-\alpha)^2$
F3	$0.5[(1-\alpha)^{-2} - 1]$	$(1-\alpha)^3$

17. Model Free
18. Modeling-Fitting

۲-۲-۲-۴-۱-۲ روش اوزاوا، فلین و وال

همانگونه که قبلاً اشاره شد برای روش اوزاوا، فلین و وال (OFW) یکی از بهترین روش‌های محاسباتی مستقل از مدل برای داده‌های غیر هم‌دماست که به روش OFW معروف است. در این روش با گرفتن لگاریتم طبیعی از قانون سرعت غیرهم‌دما (معادله ۹)، معادله‌ی زیر را بدست می‌دهد [۴]:

$$\log g(\alpha) = \log \frac{AE_a}{BR} + \log p(x) \quad (11)$$

جایگزین کردن تقریب دوپل ($\log p(x) \approx -2.315 - 0.4567x$) در معادله‌ی (۱۱) و جایگزین کردن E_a/RT برای x و بازنویسی معادله داریم:

$$\log \beta = \log \frac{A_a E_{aa}}{g(\alpha)R} - 2.315 - 0.457 \frac{E_{aa}}{RT_a} \quad (12)$$

با استفاده معادله‌ی (۱۲) یک نمودار $\ln \beta$ برحسب $T/1$ به‌ازای هر E_a ، α ، برای همان α و $\ln A$ وابسته به α بدون در نظر گرفتن مدل واکنش بدست می‌دهد. انتخاب نوع و روش انجام محاسبات سینتیکی بستگی به نمونه‌ی مورد مطالعه، ترموگرام‌های حاصل و میزان دقت مورد نظر داشته و روش مناسب باید توسط آزمون‌گر انتخاب شود [۴].

۲-۲-۲-۵ تعیین طول عمر شیمیایی به روش آنالیز حرارتی

آنالیزهای سینتیکی، توصیف کاملی از فرایند تخریب فوق‌کند و پیرشدگی را در قالب مدل واکنش و پارامترهای سینتیکی بیان می‌کند. هر سه مؤلفه‌ی سه‌گانه‌ی سینتیکی (مدل واکنش، انرژی فعال‌سازی و فاکتور فرکانس) برای پیش‌بینی سرعت واکنش تحت شرایط دمایی مختلف به کار می‌روند. این پیش‌بینی‌ها در حل مسائل مختلف از قبیل زمان عمر و نیمه‌عمر ارزش عملی بسیار با ارزشی پیدا می‌کنند. در روش وابسته به مدل، این ارزیابی‌ها به‌وسیله‌ی بازنویسی معادله‌ی (۳) بدست می‌آیند:

$$t = \frac{g(\alpha)}{A \exp(-E/RT)} \quad (13)$$

از این‌رو، با تعیین پارامترهای سینتیکی از طریق معادله‌ی (۲)، عبارات $k(T)$ و $f(\alpha)$ مشخص می‌شوند. درحالی‌که مسئله‌ی کاربرد روش‌های مستقل از مدل برای پیش‌بینی‌های سینتیکی بدون میانگین‌گیری از E_a و یا حتی بدون ارزیابی مدل واکنش و فاکتور پیش‌نمایی می‌تواند برطرف شود. با این فرض، سه‌گانه‌های سینتیکی جزئی، تحت شرایط دمایی مختلف یکسان خواهند بود. از این‌رو برای دستیابی به زمان به‌ازای هر α خواهیم داشت:

$$t_a = \frac{\int_0^{\alpha} \exp(-E_a/RT) dT}{\beta \exp(-E_a/RT_0)} \quad (14)$$

معادله فوق برای پیش‌بینی رفتار واکنشی ترکیب به صورت تابعی از زمان و دما و انرژی فعال‌سازی که خود تابعی از پیشرفت واکنش (α) است، به کار گرفته شده است.

برای استخراج زمان عمر به‌صورت تابعی از کسر تبدیل و دما، معادله‌ی فوق به‌صورت ریاضی و محاسباتی حل می‌شود. استخراج داده‌های زمان عمر با تابعیت دمایی، براساس اقلیم‌های آب‌وهوایی کشور (شامل اقلیم سرد، اقلیم گرم و اقلیم معتدل) صورت می‌پذیرد. هر سه اقلیم، اُفت و خیز دمایی شبانه‌روزی تقریباً یکسانی و در حدود ۱۰ تا ۱۵ درجه‌ی سلسیوس دارند ولی افت و خیز نسبی دمای سالیانه برای اقلیم سرد از ۵- تا ۳۰+ درجه‌ی سلسیوس، برای اقلیم گرم از ۱۵+ تا ۴۵+ درجه‌ی سلسیوس و اقلیم معتدل هم از ۱۸+ تا ۲۵+ درجه‌ی سلسیوس است. درنهایت زمان عمر ترکیب به‌صورت تابعی از کسر تبدیل یا درصد شکست (α) برای سه اقلیم آب‌وهوایی استخراج می‌گردد.

۲-۲-۲-۶ گزارش طول عمر شیمیایی با استفاده از آزمون‌های آنالیز حرارتی

گزارش نهایی آنالیز حرارتی و تخمین طول عمر مواد منفجره بایستی شامل موارد زیر باشد [۹ و ۱۵]:

- نام ماده‌ی منفجره، ترکیب فرمولاسیون و وزن نمونه
- مشخصات دستگاه و ظرف نمونه
- نوع تکنیک آنالیز حرارتی
- مشخصات گازی اثر اعمالی به اتمسفر نمونه
- محدوده‌ی دمایی و سرعت گرمادهی

- تاریخ انجام آزمایش

- طول عمر تخمینی برای چند حد تفکیک مختلف (یک درصد، سه درصد و پنج درصد) در دماهای صفر تا ۵۰ درجه‌ی سلسیوس و تغییرات دمایی سالیانه برای منطقه‌ی آب‌وهوایی موردنظر

۲-۲-۳ ارزیابی نتایج آزمون‌های پایداری در خلأ و آنالیز حرارتی

در صورتی‌که آزمون سازگاری و پایداری در خلأ برآورده شوند، می‌توان اقدامات لازم برای اجرای ایمن آزمون‌های فرایند کهولت تسریع‌یافته روی مواد منفجره‌ی نانوسایز مورد مطالعه را انجام داد. طول عمر شیمیایی تخمینی با روش آنالیز حرارتی DSC یا TG و تحلیل‌های سینتیکی صورت گرفته با استفاده از نرم‌افزارهای مرتبط، بر مبنای کاهش وزن/انرژی سه درصد (یا مقدار توافقی دیگر) در دماهای صفر تا ۵۰ درجه‌ی سلسیوس و تغییرات دمایی سالیانه برای منطقه‌ی آب‌وهوایی مورد نظر با هم مقایسه و گزارش می‌گردند. در صورتی‌که افت وزن/انرژی مواد، سریع باشد لازم است که آزمون‌های دوره‌ای در طی فرایندهای کهولت در محدوده‌ی زمانی کمتری صورت گیرد. همچنین نتایج این آزمون، برای تأیید نتایج آزمون کلاسیک کاهش وزن (با کهولت تسریع‌یافته) در دماهای بالا مفید است. با توجه به این‌که نمونه‌های

واقعی در دمای ثابت نگهداری نمی‌شوند، بهتر است که سه اقلیم آب‌وهوایی گرم، سرد و معتدل با توجه به داده‌های روزانه و سالیانه هواشناسی استخراج می‌شود و کاهش وزن یا انرژی نسبت به زمان را مطابق با آن محاسبه و گزارش گردد [۹].

۳ شرایط محیطی منتخب برای اجرای فرایند کهولت تسریع یافته

در ارزیابی فرایندهای کهولت تسریع‌یافته روی انواع مواد منفجره، بیشترین تأثیر بر افت خواص مواد منفجره را دو عامل تغییرات دمایی و رطوبت در نظر گرفته می‌شود که جزئیات این شرایط در جدول (۶) ارائه شده است. برای نگهداری مواد منفجره در دماهای بالا لازم است که دمای شروع تفکیک ماده‌ی منفجره کمینه ۵۰ درجه‌ی سلسیوس بیشتر از دمای نگهداری مواد در نظر گرفته شوند و آزمون‌های پایداری/سازگاری تأیید شده باشد. در صورتی‌که فرمولاسیون‌های انفجاری دارای اجزای اصلی یا افزودنی‌های حساس به رطوبت باشند (مانند استرهای نیترات و نیتروسولولز)، لازم است که تأثیر رطوبت نسبی محیط (RH)، در مقدار پیشنهادی ۳۰ درصد نیز ارزیابی شده و با حالت اولیه مقایسه گردد [۵].

جدول ۶: شرایط محیطی جهت ارزیابی فرایندهای کهولت و افت خواص مواد منفجره

شرایط محیطی (دما و رطوبت)					مواد منفجره
۶۰ درجه‌ی سلسیوس. رطوبت نسبی ۳۰ درصد	۵۰ درجه‌ی سلسیوس. رطوبت نسبی ۳۰ درصد	۷۰ درجه‌ی سلسیوس	۶۰ درجه‌ی سلسیوس	۵۰ درجه‌ی سلسیوس	
اختیاری	اختیاری	اجباری	اجباری	اختیاری	مواد منفجره نیترامینی، نیترودار و فرمولاسیون‌های حاوی اجزای مقاوم در برابر رطوبت
اجباری	اجباری	اختیاری	اجباری	اجباری	مواد منفجره حاوی اجزای حساس به رطوبت مانند استرهای نیترات/نیتروسولولز/نمک‌ها و نرم‌کننده یا پیوند دهنده‌های پراثری

۴ ارزیابی ویژگی‌های مواد منفجره در شرایط کهولت تسریع یافته

برای بهبود خواص فیزیکی، شیمیایی، ایمنی و کارایی مواد منفجره‌ی نانوسایز، این مواد بیشتر به صورت مخلوط با انواع غیر حساس کننده‌ها و بهبوددهنده‌ها به کار می‌روند. بنابراین ممکن است با گذشت زمان نگهداری و اعمال فرایندهای مختلف کهولت، واکنش‌های ناسازگاری بین اجزای مختلف ترکیبات انفجاری ایجاد شود و منجر به افت ویژگی‌های مکانیکی و عملکردی مورد انتظار آن‌ها شده یا بر روی پایداری و طول عمر آن‌ها تأثیر بگذارد. فرایندهای اصلی کهولت در این مواد منفجره به دو نوع کهولت شیمیایی و کهولت فیزیکی تقسیم‌بندی شود [۹]:

الف) کهولت شیمیایی: این فرایندها برگشت‌ناپذیرند و با شکسته شدن پیوند در یک مولکول آغاز می‌گردند. به‌طور کلی از نظر تئوری مولکول‌های حاوی پیوندهایی با انرژی بیشتر از ۱۷۰ کیلوژول بر مول در غیاب یک واکنشگر شیمیایی، برای هزاران سال در دمای معمولی پایدار هستند. درحالی‌که برای مقادیر کمتر از ۱۶۰ کیلوژول بر مول، پایداری شیمیایی محدود است. مواد پرانرژی معمولی از گروه‌های ترکیبات نیتروآروماتیک و نیتروآلیفاتیک، نیترامین‌های نوع دوم و آزیدهای آلی، پایداری بالایی دارند اما استرهای نیترات آلیفاتیک (همچون نیتروسلولز و PETN) از پایداری شیمیایی پایینی برخوردارند. زیرا انرژی پیوند $O-NO_2$ نزدیک به ۱۵۵ کیلوژول بر مول است که به‌طور خودبه‌خودی دچار تفکیک شده و ایجاد رادیکال‌های آزاد NO_2 می‌نماید. با توجه به اثر کاتالیستی این رادیکال‌ها بر تخریب مواد پرانرژی، لازم است که با استفاده از پایدارکننده‌ها آن‌ها را به دام انداخته و از اثرات منفی آن‌ها جلوگیری نمود. کهولت‌های شیمیایی که همراه با تغییر وزن و تغییرات مورفولوژی هستند، علاوه بر ناپایداری ترکیب، می‌توانند منجر به کاهش حساسیت به آغازگرهای مختلف، مانند دما، ضربه و اصطکاک شوند و شاخص کمی آزمون‌های مذکور از محدوده‌ی قابل قبول خارج گردند.

ب) کهولت فیزیکی: کهولت ناشی از انتقال جرم اجزاء

(خروج نرم‌کننده، نفوذ حلال، رطوبت و ...) و کهولت‌های بدون انتقال جرم (مانند ترک‌خوردگی، تغییر شکل و گسستگی) که فرایندهای برگشت‌ناپذیری هستند، به‌عنوان کهولت فیزیکی و مکانیکی در ترکیبات انفجاری محسوب می‌شوند. البته در بعضی موارد، کهولت‌های شیمیایی، منجر به کهولت‌های فیزیکی نیز می‌شوند؛ به‌عنوان مثال در اثر تخریب پلیمر در مواد منفجره‌ی پلاستیکی (PBX)، استحکام مکانیکی آن‌ها کاهش یافته و موجب شکسته‌شدن و ترک در آن‌ها می‌گردد.

روش‌های کنترل کیفی که جهت شناسایی رفتار کهولت مواد منفجره‌ی خالص و ترکیبی نسبت به شرایط محیطی مختلف (دما و رطوبت) و تخمین طول عمر مواد، امکان ردیابی تغییر در خواص کلیدی (از جمله: ویژگی‌های شیمیایی، ایمنی، مکانیکی و عملکردی) را ارائه می‌دهند، شامل موارد زیر هستند [۹، ۱۶ و ۱۷]:

۱) روش‌های آزمون پایداری و سازگاری؛ که یک برآورد سریع اولیه را از طول عمر مواد نسبت به محرک‌های حرارتی ارائه می‌دهد و لازم است که مقدار گاز آزاد شده از ماده‌ی منفجره‌ی مورد مطالعه باید در محدوده‌ی مورد پذیرش استاندارد مربوط باشد.

۲) تکنیک‌های آنالیز حرارتی؛ که با استفاده از آن می‌توان میزان کاهش وزن یا انرژی ناشی از تخریب ماده در زمان‌های مختلف را به‌طور سریع تخمین زد. به‌کارگیری این روش، محدوده‌ی زمانی مفید را در دماهای مختلف برای اجرای آزمون‌های کهولت تسریع‌یافته ارائه می‌دهد.

۳) آزمون‌های حساسیت به ضربه، اصطکاک، دما و موارد دیگر؛ که با استفاده از آن می‌توان میزان تغییر پارامترهای ایمنی مواد را با اعمال فرایندهای کهولت بررسی نمود.

۴) اندازه‌گیری خواص مکانیکی مانند کشش تک‌محوری، سختی و موارد دیگر جهت ترکیبات انفجاری ریخته‌گری یا پرس‌شده؛ که با استفاده از آن‌ها می‌توان افت کیفیت ایجادشده در میزان استحکام مکانیکی نمونه‌های کهولت‌یافته را در مقایسه با حالت اولیه کنترل نمود.

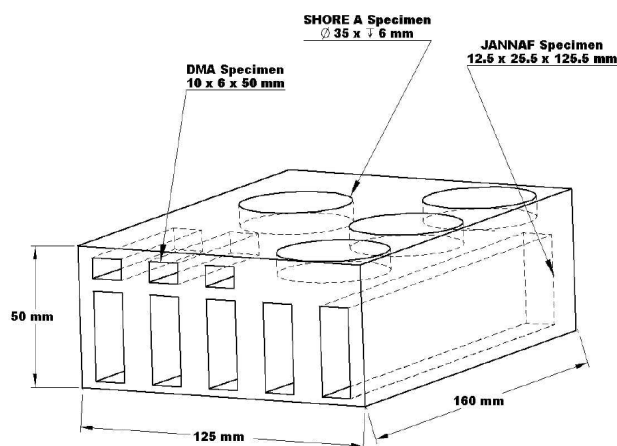
(۵) ردیابی خواص فیزیکی، شیمیایی، ایمنی و عملکردی مواد منفجره در شرایط مختلف فرایند کهولت تسریع‌یافته، امکان تخمین مدت زمان اُفت در خواص موردنظر تا حد مورد پذیرش را فراهم می‌آورد. در اینجا می‌توان مدت زمان زوال ویژگی‌های مختلف ماده‌ی مورد بررسی را نسبت به یک ماده‌ی مرجع شناسایی و اندازه‌گیری نمود.

۱-۴ تجهیزات

- (۱) دو آون ضد انفجار و ضدالکتریسیته‌ی ساکن جهت نگهداری مواد، بیشینه دمای در دسترس ۱۰۰ درجه‌ی سلسیوس و دارای حجم مناسب
- (۲) دو آون ضدانفجار با قابلیت کنترل رطوبت نسبی در محدوده‌ی ۲۰ تا ۱۰۰ درصد برای فرمولاسیون حاوی اجزای حساس به رطوبت با بیشینه دمای در دسترس ۱۰۰ درجه‌ی سلسیوس و دارای حجم مناسب
- (۳) مکان ایمن برای استقرار آون‌ها و اجرای آزمون‌ها
- (۴) ترازوی دیجیتالی
- (۵) جعبه متناسب با حجم نمونه‌های مورد آزمایش، به‌طوری‌که مواد به‌طور مناسب در آن قرار گیرند. برای مواد منفجره‌ی نیترامینی می‌توان از ورقه‌های آلومینیومی یا صفحات خنثی (مانند لوازم شیشه‌ای) استفاده نمود. برای فرمولاسیون‌های حاوی تری نیتروتولون، استرهای نیترات و بایندهای پرانرژی پیشنهاد می‌گردد که از ظروف شیشه‌ای آزمایشگاهی استفاده گردد [۹].

۲-۴ آماده‌سازی نمونه‌ها برای انجام آزمون کهولت تسریع یافته

مقدار ۱۰۰ گرم یا بیشتر از مواد مورد مطالعه به‌صورت بسته و با سطح تماس محیطی یکسان نسبت به یکدیگر در یک ظرف مکعبی یا استوانه‌ای از ورقه‌های خنثی آلومینیومی یا ظروف شیشه‌ای قرار می‌گیرند و در شرایط ذکرشده در جدول (۶) به‌مدت کمینه هشت ماه، نگهداری و خواص موردنظر آن‌ها ارزیابی می‌گردد. در ارزیابی‌هایی که تأثیر رطوبت نیز بررسی می‌گردد، ظرف مواد باز بوده و با سطح مقطع ۵۰ تا ۲۰۰ سانتی‌متر مربع در معرض هوا، رطوبت و دما قرار می‌گیرند. آزمون‌های مکانیکی روی بلوک مواد منفجره‌ی پرس‌شده یا ریخته‌گری‌شده قابل اجراست. نمونه‌ای از بلوک پرس‌شده، همراه با اندازه نمونه‌های لازم برای ارزیابی خواص مکانیکی مختلف در شکل (۳) ارائه‌شده است. بلوک اصلی جهت نگهداری در شرایط مصنوعی، در مقایسه با ابعاد شکل مذکور باید کمینه ۴۰ میلی‌متر از هر طرف بزرگتر باشد، زیرا جهت انجام آنالیز خواص مکانیکی، باید از هر طرف تقریباً ۲۰ میلی‌متر جدا گردد. دانسیته‌ی این نمونه‌ها نزدیک به دانسیته‌ی خرج‌های شارژشده در مهمات مربوطه است. بهتر است که وزن نمونه‌های پرس‌نشده کمینه دو کیلوگرم باشد. فرایند کهولت مواد مورد مطالعه به‌صورت پوشیده در یک فویل آلومینیومی (یا جنس بی‌اثر و مقاوم دیگر) و در دمای ۶۰ یا ۷۰ درجه‌ی سلسیوس انجام شده و به‌مدت کمینه هشت ماه نگهداری و خواص موردنظر آن‌ها ارزیابی می‌گردد. نمونه‌ی ارائه‌شده برای آنالیز، باید با شکل هندسی و ابعاد نشان داده شده در شکل (۴) مطابقت کند [۱۵].



شکل ۳: یک نمونه از بلوک مواد منفجره‌ی ریخته‌گری‌شده یا پرس‌شده برای ارزیابی خواص مکانیکی

نمونه‌های آزمون باید به‌دقت روی سطوح صاف برای جلوگیری از کج‌شدگی و خسارت فشرده شوند. زمان نگهداری مواد منفجره در شرایط اتمسفری باید کمینه میزان مربوطه باشد. همچنین بهتر است که تهیه‌ی نمونه در محیط کنترل‌شده (از نظر رطوبت و تهویه) صورت گیرد و از آلودگی رطوبت محافظت شوند. کمینه ۳۰ نمونه از ماده‌ی منفجره مورد مطالعه جهت ارزیابی کِهولت در هر آن با دمای کنترل‌شده، کدگذاری می‌شوند. بایستی نمونه‌ها شرایط محیطی نسبتاً یکسانی داشته باشند. سپس در بازه‌های زمانی مشخص (۱۵ تا ۳۰ روز)، ویژگی‌های مشخص‌شده در جدول‌های (۲) و (۳) روی نمونه‌های پیرشده، طبق روش‌های استاندارد، تا زمان انحراف از مقدار قابل پذیرش انجام می‌شود. بهتر است که در هر فاصله‌ی زمانی، مقدار کمی ویژگی‌ها برای سه نمونه‌ی مجزا، به‌طور دقیق تعیین و میانگین آن‌ها ثبت شود. فرض می‌شود که در دماهای بالا (مانند ۶۰ یا ۷۰ درجه‌ی سلسیوس) مکانیزم فرایندهای پیرشدگی در ترکیب انفجاری تفاوت قابل ملاحظه‌ای نسبت به شرایط معمولی ندارد. سیم اتصال زمین به آن‌های نگهداری مواد منفجره، برای جلوگیری از انباشت الکتریسیته‌ی ساکن ضروری است [۳ و ۱۵].

۳-۴ تحلیل نتایج و تخمین طول عمر ایمن نگهداری (شیمیایی) و عملکردی مواد منفجره

طول عمر ایمن نگهداری (شیمیایی) و عملکردی، کمینه زمان لازم برای برآورده‌سازی ویژگی‌های ایمنی و شیمیایی یا عملکردی در شرایط معمولی است که با اندازه‌گیری خواص مذکور در آزمون‌های کِهولت تسریع‌یافته، مطابق با نیازمندی‌های ارائه‌شده در جدول‌های (۲) و (۳) و شرایط محیطی مشخص‌شده در جدول (۶) تخمین‌زده می‌شوند. ممکن است که در آزمون‌های مذکور یک یا چند ویژگی تعیین‌کننده باشد و مقدار گزینه‌های دیگر تغییرات قابل ملاحظه‌ای در مدت زمان کِهولت تسریع‌یافته نداشته باشند. در اینجا، عمر دوام هر ویژگی در دماهای بالا (مدت زمان لازم تا رسیدن به حد قابل پذیرش) اندازه‌گیری می‌شود، سپس طول عمر با توجه به

رابطه‌ی وانت‌هوف (معادله‌ی (۱۵) در دماهای معمولی تخمین‌زده می‌شود [۱۷ تا ۲۰].

$$\frac{t_2}{t_1} = \gamma \frac{T_1 - T_2}{\Delta T} \quad (15)$$

که: $\Delta T = T_2 - T_1$ و $T_2 > T_1$:

T_1 : دمای کِهولت تسریع‌یافته شماره‌ی ۱ برحسب درجه‌ی سلسیوس

t_1 : مدت زمان لازم برای انحراف هرکدام از ویژگی‌های تعیین‌شده در جدول‌های (۲) و (۳) در دمای T_1 ، واحد: سال، ماه یا روز

T_2 : دمای کِهولت تسریع‌یافته‌ی شماره‌ی ۲ برحسب درجه‌ی سلسیوس

t_2 : مدت زمان لازم برای انحراف هرکدام از ویژگی‌های اشاره‌شده در جدول‌های (۲) و (۳) در دمای T_2 ، واحد: سال، ماه یا روز

γ : ضریب کِهولت (بدون واحد)

آزمون‌های کِهولت روی مواد منفجره‌ی مورد مطالعه معمولاً در دو دمای ۶۰ و ۷۰ درجه‌ی سلسیوس یا ۵۰ و ۶۰ درجه‌ی سلسیوس انجام می‌گردد و مقدار ضریب کِهولت (۷) از معادله‌ی (۱۵) و نتایج آزمون‌های کِهولت تسریع‌یافته قابل محاسبه است. بنابراین برای تخمین طول عمر، مطابق با رابطه‌ی وانت‌هوف، بایستی اقدامات زیر صورت پذیرد:

الف) محاسبه مقدار ضریب کِهولت (۷): با توجه به معادله‌ی وانت‌هوف و مطابق با مدت زمان انحراف ویژگی‌های مورد بررسی از حد مورد پذیرش در دماهای تسریع‌یافته‌ی T_1 و T_2 ، مقدار این ضریب تخمین‌زده می‌شود. لازم به ذکر است که بیشینه مقدار قابل قبول برای γ ، عدد سه است و اگر عدد محاسبه‌شده بیشتر از آن باشد، باید مقدار ضریب کِهولت، سه در نظر گرفته شود.

ب) تخمین مدت زمان (t_2) انحراف ویژگی‌های اصلی از مقدار قابل قبول در دمای محیط (۲۵ درجه‌ی سلسیوس): با در نظر گرفتن ضریب کِهولت محاسبه‌شده در معادله‌ی (۱) و مقدار T_2 و t_2 (مدت زمان اُفت ویژگی در دمای T_2) یا T_1 و t_1 (مدت زمان اُفت ویژگی در دمای T_1) می‌توان زمان لازم برای انحراف

هر ویژگی در دمای ۲۵ درجه‌ی سلسیوس (طول عمر هر ویژگی در دمای محیط) یا دماهای دیگر را محاسبه نمود.

پ) تخمین طول عمر ایمن نگهداری و عملکردی: با توجه به طول عمر دوام ویژگی‌های شیمیایی و ایمنی ارائه‌شده در جدول (۲) یا موارد منتخب دیگر، طول عمر شیمیایی یا انبارداری ایمن قابل تخمین است. همچنین طول عمر عملکردی با در نظر گرفتن زمان دوام ویژگی‌های مکانیکی و عملکردی ارائه‌شده در جدول (۳) یا موارد تعیین‌کننده‌ی دیگر محاسبه می‌گردد. با توجه به احتمال تفاوت عمر دوام ویژگی‌های مختلف، روش محتاطانه برای انتخاب طول عمر شیمیایی و عملکردی، انتخاب کمترین طول عمر یا عمر ویژگی‌های تعیین‌کننده است.

۴-۴ گزارش نهایی

گزارش نهایی بایستی شامل موارد زیر باشد [۹]:

- نام ماده‌ی منفجره
- ترکیب درصد فرمولاسیون
- کاربرد ماده‌ی منفجره
- عنوان ویژگی‌های تعیین‌کننده جهت تخمین طول عمر
- شرایط محیطی منتخب در کهولت تسریع‌یافته
- داده‌های حاصل از بررسی‌های کهولت تسریع‌یافته برای کلیه‌ی ویژگی‌ها
- نتایج حاصل از آنالیز حرارتی و تحلیل سینتیکی ترموگرام‌های آنالیز حرارتی
- مقدار نسبی طول عمر شیمیایی استخراج‌شده از آزمون‌های آنالیز حرارتی در منطقه‌های آب‌وهوایی موردنظر
- طول عمر شیمیایی یا عمر ایمن نگهداری استخراج‌شده از آزمون‌های کهولت تسریع‌یافته
- طول عمر عملکردی

۴-۵ بازرسی‌های دوره‌ای

به‌دلایل زیر ممکن است روند کهولت در مواد منفجره‌ی نگهداری‌شده نسبت به آنچه طبق روش‌های شرح‌داده شده در این مطالعه پیش‌بینی می‌شود، انحرافات ملاحظه گردد [۷]:

الف) امکان نگهداری مواد در شرایط دمای ثابت (۲۵ درجه‌ی سلسیوس) میسر نبوده و در عمل، ماده‌ی منفجره، دماهای بالاتر و پایین‌تری را تجربه خواهد کرد.

ب) عوامل مختلفی چون رطوبت، نور، فشار، ارتعاشات مکانیکی و میکرو اورگانیزم‌ها می‌توانند سبب تغییر سرعت کهولت مواد شوند.

پ) در مطالعه‌ی روند کهولت از افزایش دما برای تسریع کهولت استفاده می‌شود. فرض بر این است که با افزایش دما فرایندهایی کهولت طبیعی تسریع می‌شوند. اما هیچ اطمینانی وجود ندارد که با افزایش دما کهولت دقیقاً با همان مکانیسمی پیشرفت کند که در کهولت طبیعی روی می‌دهد.

ت) برخلاف آنچه در محاسبات فرض شده است، انرژی فعال‌سازی در سینتیک حالت جامد وابسته به میزان پیشرفت واکنش است. همچنین انرژی فعال‌سازی در دمای ۲۵ درجه‌ی سلسیوس متفاوت از مقدار آن در دماهای کهولت تسریع‌یافته است.

بنابراین، به‌دلایل اشاره‌شده لازم است کیفیت مواد منفجره‌ی ذخیره‌شده، به‌طور دوره‌ای کنترل شود. برای این منظور ابتدا بایستی حدفاصل ایمن^{۱۹} برای انجام آزمون‌های دوره‌ای مشخص شود. حدفاصل ایمن با تقسیم طول عمر تخمینی (عمر ایمن یا عملکردی هر کدام پایین‌تر است) بر عدد سه بدست می‌آید. قابل ذکر است، عدد حاصله در صورت اشراری بودن به عدد صحیح کوچک‌تر گرد می‌شود. فلوجارت اجرای آزمون‌های دوره‌ای در شکل (۵) نشان داده‌شده است. آزمون‌های دوره‌ای، تا گذشت ۵۰ درصد از عمر تخمینی در فواصل زمانی حدفاصل ایمن انجام می‌گردد. پس از آن، تا سپری شدن ۹۰ درصد عمر تخمینی، بایستی آزمون‌های دوره‌ای در فواصل زمانی نصف حدفاصل ایمن انجام شوند. آزمون‌های دوره‌ای را هر ساله و در صورت ضرورت هر شش ماه یکبار انجام می‌شوند. در انتخاب زمان انجام آزمون‌های دوره‌ای از میان معیار ۵۰ درصد عمر سپری‌شده و معیار حدفاصل ایمن است. اما در انتخاب زمان انجام آزمون‌های دوره‌ای از میان معیار ۹۰ درصد عمر سپری‌شده و معیار

حداصل ایمن، تقدم با معيار درصد عمر سپري شده است. به عنوان مثال اگر طول عمر تخمينی ۱۸ سال باشد، حداصل ایمن شش سال است. آزمون‌های دوره‌ای بایستی در سال‌های شش و ۱۲ انجام شوند؛ از آنجایی که ۵۰ درصد ۱۸ سال، نه سال است، به نظر می‌رسد آزمون‌ها باید در سال نهم انجام شوند، اما عدد ۱۲ ملاک بوده (تقدم حداصل دوره‌ی ۵۰ درصد عمر تخمينی) و پس از ۱۲ سال دوره‌های انجام آزمون سه ساله می‌شود. طبق نصف معيار حداصل ایمن، دوره‌ی بعدی ۱۵ و ۱۸ سال می‌شود؛ از طرفی ۹۰ درصد عمر تخمينی ۲/۱۶ (به ۱۶ گرد می‌شود) است، پس دوره‌ی بعدی سال ۱۶ خواهد بود (تقدم با درصد عمر سپري شده). به این ترتیب برای مثال یادشده، آزمون دوره‌ای در سال‌های شش، ۱۲، ۱۵، ۱۶، ۱۷ و ۱۸ انجام می‌شوند [۷].

۷ بحث و نتیجه‌گیری

صحة‌گذاری عملکرد مناسب و ایمن بودن کاربری مواد منفجره‌ی نانوساز در طول عمر خدمات‌دهی با استفاده از روش‌های فیزیکی و شیمیایی و سایر روش‌های کنترل کیفی، از جمله روش‌های ارزیابی حساسیت به ضربه، دما، الکتریسیته‌ی ساکن و سازگاری تعیین می‌شود. در ارزیابی کپولت مواد منفجره، ردیابی ویژگی‌ها ممکن است تا هشت ماه یا زمان انحراف از معيار پذیرش ویژگی‌های حساسیت به ضربه، دما، الکتریسیته‌ی ساکن، دمای شروع تفکیک، دانسیته‌ی شارژ، ویژگی‌های مکانیکی با تغییر کمتر از ۲۰ درصد، کاهش وزن کمتر از سه درصد وزنی، به عنوان مبنای تخمین عمر این مواد ادامه یابد. از روش‌های ارزیابی عمر شیمیایی مواد منفجره، آزمون پایداری در خلأ و سازگاری هستند که یک برآورد سریع اولیه از طول عمر مواد را نسبت به محرک‌های حرارتی ارائه کرده و لازم است مقدار گاز آزادشده از ماده‌ی منفجره، در محدوده‌ی پذیرش آن‌ها قرار داشته باشد. علمی‌ترین و دقیق‌ترین روش‌های تخمین زمان عمر مواد منفجره، روش مبتنی بر تحلیل سینتیکی واکنش‌های حالت جامد است. اگر یک نمونه مشمول کاهش وزن باشد،

توسط تکنیک‌های آنالیز حرارتی TG و DTA، میزان کاهش وزن یا انرژی ناشی از تخریب ماده در زمان‌های مختلف تعیین و با در نظر گرفتن مدل‌های سینتیکی مناسب، عمر شیمیایی آن تخمین زده می‌شود. در این روش، دمای نمونه به صورت خطی افزایش یافته و پیک واکنش‌های گرمازا ثبت می‌شود. برای تخمین مدت زمان کاهش وزن یا انرژی، اطلاعات را بر مبنای کاهش وزن سه درصد ماده‌ی منفجره تفسیر می‌کنند. برای تحلیل سینتیکی ترموگرام‌های آنالیز حرارتی می‌توان از نرم‌افزار AKTS بهره‌گیری نمود که با تعیین پارامترهای سینتیکی مواد مورد آزمایش شروع می‌شود. این پارامترها پیشرفت واکنش را تحت شرایط دمایی، پیش‌بینی و براساس نمودارهای آنالیز حرارتی DTA، DSC و TG در مدهای تغییرات دمایی مختلف، طول عمر تخمین زده می‌شود.

۸ مراجع و منابع

- [1] J. Akhavan, "The Chemistry of Explosives", The Royal Society of Chemistry, 1998.
- [۲] ی. بیات، ح. دهقانی، ن. ذکری، ف. ابریشمی، مواد منفجره‌ی نانوساز- روش‌های تهیه و بررسی خواص، انتشارات دانشگاه صنعتی مالک اشتر، ۱۳۸۵.
- [3] TM 9-1300-214, "Military Explosives", Department of The Army Technical Manual, 1984.
- [4] Ammar Khawam, Douglas R. Flanagan, "Basics and Applications of Solid-State Kinetics: A Pharmaceutical Perspective", Journal of Pharmaceutical Sciences, Vol. 95, no. 3, March 2006.
- [5] Propellant Management Guide, U.S. Army Defense Ammunition Center, Logistics Review and Technical Assistance Office, Savanna, Illinois 61074-9639, 1998.
- [6] NATO AOP-7: 2004; Manual of Data Requirements and Tests for the Qualification of Explosive Materials for Military use.
- [7] NATO STANAG 4170, Principles and Methodology for the Qualification of Explosive Materials for Military use, 1985.
- [8] K.S. Jaw and J.S. Lee, Thermal Behaviors of PETN Base Polymer Bonded Explosives, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 93 (2008) 3, 953-957.
- [9] Beat Vogelsanger, "Chemical Stability, Compatibility and Shelf Life of Explosives", Chimia 58 (2004)

401.408, Schweizerische Chemische Gesellschaft, ISSN 0009.4293, CHIMIA 2004, 58, No. 6., Nitrochemie Wimmis Ag, Ch-3752 Wimmis, Switzerland.

[10] Qi-Long Yana, B, Svatopluk Zemana, P.E. Sánchez Jiménez, Feng-Qi Zhaoc, L.A. Pérez-Maquedab, Jiří Málek, “The Effect of Polymer Matrices on the Thermal Hazard Properties of RDX-Based PBXs by using Model-Free and Combined Kinetic Analysis”, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 271, Pages 185–195, 30 April 2014.

[11] NATO STANAG 4147: 1992; Chemical Compatibility of Ammunition Components with Explosives and Propellants (non Nuclear Applications).

[12] MIL-STD-650, Explosive: Sampling, Inspection and Testing, 1987.

[13] NATO STANAG 456, Explosives, Thermal Characterization by Differential Thermal Analysis, Differential Scanning Calorimetry and Thermogravimetric Analysis, 2002.

[14] Ahmed Elbeih, Mohamed Abd-Elghanya, Tamer Elshenawy, Application of Vacuum Stability Test to Determine Thermal Decomposition Kinetics of Nitramines Bonded by Polyurethane Matrix, *Acta Astronautica*, 21 December 2016, In Press, Accepted Manuscript-Note to users.

[15] Bertrand Roduit, Marco Hartmann, Patrick Folly, Alexandre Sarbach, Richard Baltensperger, *Thermochimica Acta*, “Prediction of Thermal Stability of Materials by Modified Kinetic and Model Selection Approaches based on Limited Amount of Experimental Points”, Volume 579, Pages 31-39, 10 March 2014.

[16] NATO STANAG 4556: 1999; Explosives: Vacuum Stability Test.

[17] Qi-Long Yana, Svatopluk Zemana, Ahmed Elbeih, *Thermochimica Acta*, “Recent Advances in Thermal Analysis and Stability Evaluation of Insensitive Plastic Bonded Explosives (PBXs)”, Volume 537, Pages 1-12, 10 June 2012.

[18] NATO STANAG 4581: 2006; Explosives, Assessment of Ageing Characteristics of Composite Propellants Containing an Inert Binder.

[19] Himanshu Shekhar, “Prediction and Comparison of Shelf Life of Solid Rocket Propellants using Arrhenius and Berthelot Equations”, *Propellants Explos. Pyrotech.* 2011, 36, 356-359.

[20] Yu-Hua Ge, Jing-Yi Kanga, Jun-Hong Zhou, Liang-Wei Shib, “Theoretical investigation on Thermal Aging Mechanism and the Aging Effect on Mechanical Properties of HTPB-IPDI Polyurethane”,

Computational Materials Science, Volume 115, Pages 92-98, 1 April 2016.

