



بیست و یکمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران
و هفتمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
۲۳ تا ۲۵ دی ماه ۱۳۹۳، دانشگاه شهید بهشتی



شناسایی عناصر و تعیین اثر کهولت بر روی یک نمونه پیشرا نه جامد مرکب با استفاده از بیناب‌نمایی فروشکست القایی لیزری

امیرحسین فرهادیان^{۱*}، مسعود کاوش تهرانی^۱، محمدحسین کشاورز^۲، سید محمدرضا دربارانی^۱، مهران کریمی^۲، امیرحسین رضایی^۲

^۱ پژوهشکده علوم و فناوری اپتیک و لیزر دانشگاه صنعتی مالک اشتر، شاهین‌شهر

^۲ دانشکده شیمی کاربردی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، شاهین‌شهر

چکیده - در این تحقیق شناسایی عناصر موجود در ساختار یک نمونه پیشرا نه جامد مرکب و بررسی اثر کهولت بر روی آن به وسیله بیناب‌نمایی فروشکست القایی لیزری انجام شد. حضور تمامی عناصر تشکیل دهنده اجزاء مختلف پیشرا نه جامد مرکب از طریق شناسایی قله‌های بینابی تایید شد. قله‌های بینابی مربوط به پیوند مولکولی CN نیز در طیف‌های ثبت شده مشاهده شدند. همچنین با مقایسه بیناب‌های ثبت شده روی نمونه‌های کهولت یافته مشخص شد که با افزایش کهولت ناشی از افزایش زمان و دما، شدت قله‌های بینابی مربوط به پیوند CN کاهش می‌یابد.

کلید واژه - بیناب‌نمایی فروشکست القایی لیزری، پیشرا نه جامد مرکب، کهولت

Elements identification and aging effect determination of solid composite propellant by Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)

A. H. FARhadian^۱, M. Kavosh Tehrani^۱, M. H. Keshavarz^۲, S. M. Darbani^۱, M. Karimi^۲, A. H. Rezayi^۲

^۱ Optics & Laser Science & Technology Research Center, Malek-ashtar University of Technology, Shahin shahr

^۲ Department of Applied Chemistry, Malek-ashtar University of Technology, Shahin shahr

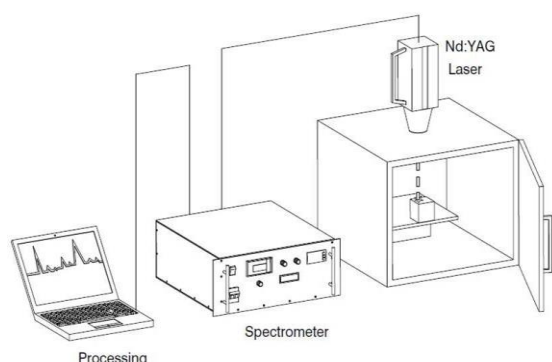
Abstract- In this work, elements identification in the structure of a typical solid composite propellant and aging effect determination was performed by laser induced breakdown spectroscopy. The presence of all elements of propellant was confirmed by line spectrum identification. Spectrum peaks of CN bounds were observed too. Also, by spectrum recorded comparison on the samples it was found that with aging increasing due to time and temperature increasing, the spectrum peak intensity of CN is decreased.

Keywords: Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Solid composite propellant, Aging

۱- مقدمه

۲- مواد و روش

از سیستم LIBSCAN ۱۰۰ ساخت شرکت Applied Photonic برای انجام آزمایش استفاده شد. بخش‌های اصلی این سیستم شامل یک لیزر Nd:YAG کلیدزنی Q شده با طول موج ۱۰۶۴ نانومتر و پهنای پالس 7 ± 2 نانوثانیه، واحد بیناب‌نگار و آشکارساز با قدرت تفکیک پذیری 0.04 نانومتر در محدوده طول موجی ۱۸۲-۱۰۵۷ نانومتر و یک اتاقک نمونه شامل نگهدارنده با قابلیت جابه‌جایی در سه بعد می‌باشد. شکل (۱) طرحواره‌ای از سیستم را نشان می‌دهد.



شکل (۱): طرحواره‌ای از چیدمان LIBS

یک نمونه پیش‌رانه جامد مرکب بدون مشخص بودن اجزاء و ترکیب درصد آنها، به عنوان نمونه مورد آزمایش، در نظر گرفته شد. دو نمونه از پیش‌رانه فوق به مدت ۲ و ۴ ماه در آزمایشگاه در آون مخصوص در دماهای ۵۰، ۶۰ و ۷۰ درجه سلسیوس قرار داده شد. برای کاهش اثر عوامل محیطی و همچنین خطاهای اندازه‌گیری ناشی از ناهمگنی احتمالی در سطح، بیناب‌گیری روی نمونه‌ها به تعداد ۱۰ بار برای هر نمونه تکرار و از میانگین داده‌ها برای تحلیل و آنالیز نتایج استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آنالیز عنصری و مولکولی بیناب

شکل (۲) بیناب LIBS مربوط به پیش‌رانه جامد مرکب را نشان می‌دهد. با توجه به اصول LIBS هر یک از قله‌های مشاهده شده مربوط به یک گذار اتمی یا یونی خاص می‌باشد که از طریق داده‌های موجود قابل شناسایی اند.

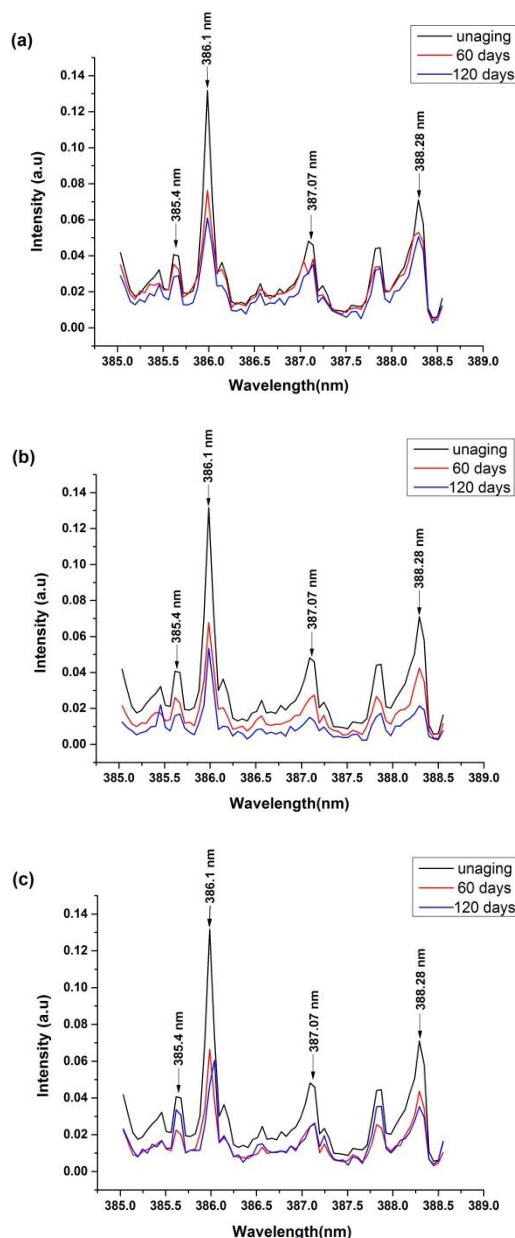
پیش‌رانه‌ها دسته‌ای از مواد شیمیایی هستند که پس از تحریک، احتراقی سریع بدون ایجاد انفجار در آنها رخ داده و باعث تولید حجم زیادی از گازهای داغ می‌شوند. از گازهای تولیدی در فرآیندهای مختلفی نظیر پرتاب گلوله، موشک و یا انجام کار مکانیکی استفاده می‌شود. در حالت کلی پیش‌رانه‌ها به سه حالت جامد، مایع و هیبرید تولید می‌شوند. پیش‌رانه‌های جامد به دلیل کاربری فراوان، امروزه بسیار مورد توجه می‌باشند [۱،۲]. شناسایی دقیق ساختار شیمیایی پیش‌رانه‌ها در بهبود عملکرد آنها بسیار تأثیرگذار است. همچنین دستیابی به روش‌های غیرمخرب و آبی آنالیز و تحلیل نتایج در طی مراحل ساخت، بویژه در فرآیندهای شیمیایی بسیار حائز اهمیت می‌باشد.

با گذشت زمان ساختار شیمیایی و فیزیکی مواد تحت تأثیر دما و سایر شرایط محیطی تغییر کرده که این باعث تغییر در ویژگی‌ها و خواص آنها می‌شود. از این پدیده به عنوان کهولت یاد می‌شود که یکی از چالش‌های موجود در نگهداری ترکیبات شیمیایی به ویژه پیش‌رانه‌ها می‌باشد. اهمیت این موضوع باعث گردیده که تحقیقات در این زمینه در سال‌های اخیر گسترش چشمگیری داشته باشد [۳]. برای مطالعه تأثیر این تغییرات در پیش‌رانه‌ها از کهولت تسریع یافته استفاده می‌شود. کهولت تسریع یافته تلاشی است برای کاهش مقیاس زمان که با نگهداری پیش‌رانه در دماهای بالاتر و شرایط محیطی ویژه انجام می‌گیرد، بطوریکه بتوان رفتار و عملکرد پیش‌رانه را در زمان کوتاه‌تری بررسی نمود [۴،۵].

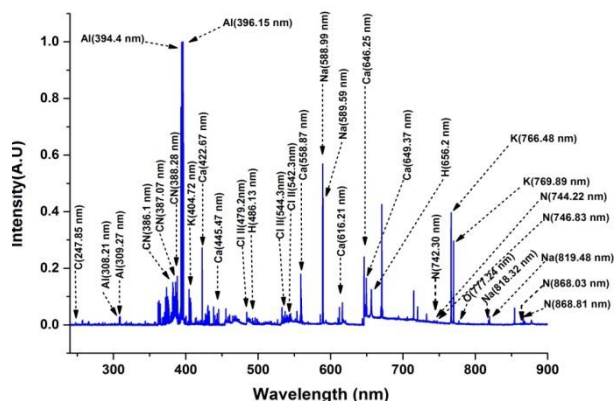
بیناب‌نمایی فروشکست القایی لیزری (LIBS) با توجه به دارا بودن ویژگی‌های عملیاتی منحصر به فرد نظیر سرعت، توانایی آنالیز چندعنصری، عدم نیاز به آماده سازی نمونه، غیرمخرب بودن و دقت بالا قابلیت زیادی در تحلیل‌های کیفی و کمی مواد از خود نشان داده است [۶]. در این تحقیق از این تکنیک به عنوان روشی نوین برای نخستین بار در شناسایی عناصر و همچنین بررسی اثر کهولت در یک نمونه پیش‌رانه جامد مرکب استفاده شد.

۲-۳- تاثیر کهولت بر بیناب LIBS پیشراانه

طیف‌های ثبت شده روی نمونه‌های کهولت یافته نشان داد که در شرایط یکسان آزمایشگاهی، شدت قله‌های طیفی تغییر می‌کند. برای بررسی دقیق این موضوع قله‌های طیفی مربوط به پیوند مولکولی CN در نمونه‌های مختلف مقایسه شدند. شکل (۳) بیناب مربوط به قله‌های تابشی پیوند CN در زمان و دماهای مختلف نشان می‌دهد.



شکل (۳): تغییرات شدت قله‌های بینابی ناشی از کهولت
a: ۵۰، b: ۶۰ و c: ۷۰ درجه سانتی گراد



شکل (۲): بیناب LIBS پیشراانه جامد مرکب

در حالت کلی پیشراانه جامد مرکب از سه جزء اصلی بایندر، اکسید کننده و سوخت فلزی تشکیل شده است. مطابق با تحقیقات صورت گرفته همانطور که در شکل مشاهده می‌شود حضور عناصر چهارگانه کربن، نیتروژن، هیدروژن و اکسیژن نشان دهنده ساختار پلیمری موجود در پیشراانه است که به عنوان بایندر استفاده می‌شود. در حالت کلی بایندر از یک پیش پلیمر مایع تشکیل شده و توانایی آن را دارد که با یک سیستم پیوند دهنده عرضی واکنش شیمیایی داده و یک ساختار پایدار ایجاد نماید. علاوه بر آن قله‌های طیفی مربوط به یون‌های کلر حضور ماده اکسید کننده آمونیوم پرکلرات (AP) در نمونه تایید می‌کند. اکسید کننده اکسیژن مورد نیاز برای انجام واکنش را فراهم می‌کند. همچنین را نیز به دلیل وجود شدت بالا برای قله‌های مربوط به عنصر آلومینیوم نشان داد که فلز استفاده شده به عنوان سوخت عنصر آلومینیوم است. حضور عناصر کلسیم، پتاسیم و سدیم به عنوان ناخالصی‌های موجود در این پیشراانه‌ها نیز توجیه پذیر می‌باشد.

علاوه بر این حضور قله تابشی مربوط به پیوند CN ناشی از واکنش‌های باز ترکیبی نیز کاملاً مشهود بود. حضور تابش مولکولی CN ناشی از باز ترکیب کربن موجود در پلاسما با نیتروژن هوا مطابق با یکی از واکنش‌های زیر می‌باشد [۷،۸]

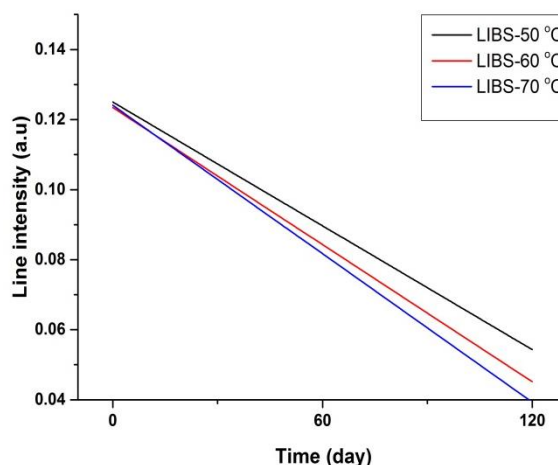


CN با افزایش کھولت ناشی از افزایش دما و زمان کاهش می‌یابد که این پدیده ناشی از شبکه‌ای شدن ساختار پلیمری بایندر و در نتیجه سفت شدن پیشران می‌باشد.

مراجع

- [۱] Cook, M. A. *The Science of High Explosive*, Reinhold Company: New York, ۱۹۵۸.
- [۲] Ugural, A. C.; Fenster, K. S. *Advanced Strength Applied Elasticity*, Elsevier Science Publishing Company Inc, ۱۹۸۷.
- [۳] Sutton, G. P.; and Oscar, B, *Rocket propulsion elements*, John Wiley & Sons, ۲۰۱۰.
- [۴] Karimi, M. "Aging Study PBXW-۱۰۸ with Thermal Analysis (DSC)."; M.Sc. Thesis, MUT University, Shahinshahr, ۲۰۱۲.
- [۵] Kelen, T. "Polymer Degradation."; Reinhold Company: New York, ۱۹۸۳.
- [۶] Rusak DA, Castle BC, Smith BW, Winefordner JD. Fundamentals and applications of laser induced breakdown spectroscopy, *Crit Rev Anal Chem.* (۱۹۹۷); ۲۷:۲۵۷-۹۰.
- [۷] ۳۵. Dong M, Lu J, Yao S, Zhong Z. *Experimental study on the characteristics of molecular emission spectroscopy for the analysis of solid materials containing C and N. Optics express.* (۲۰۱۱); ۱۹, ۱۸: ۱۷۰۲۱-۹.
- [۸] ۳۶. Babushok VI, DeLucia JFC, Dagdigian PJ, Gottfried JL, Munson CA, Nusca MJ et al. *Kinetic modeling study of the laser-induced plasma plume of cyclotrimethylenetrinitramine (RDX). Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy.* (۲۰۰۷); ۶۲(۱۲): ۱۳۲۱-۸.
- [۹] Rocco JAFF, Lima JES, Frutuoso AG, Iha K, Ionashiro M, Matos JR et al. *Thermal degradation of a composite solid propellant examined by DSC. Journal of thermal analysis and calorimetry.* (۲۰۰۴); ۷۵(۲): ۵۵۱-۷.
- [۱۰] Stanković M, Kapor V, Petrović S. *The thermal decomposition of triple-base propellants. Journal of thermal analysis and calorimetry.* (۱۹۹۹); ۵۶(۳): ۱۳۸۳-۸.

همانطور که در شکل مشاهده می‌شود با افزایش زمان در تمامی دماها، شدت قله‌ها کاهش می‌یابد. از طرفی مطابق با واکنش‌های یاد شده، شدت تابش مولکول CN تنها با کاهش بازترکیب کمتر خواهد شد. با توجه به اینکه شرایط آزمایش به ویژه نیتروژن موجود در هوا در دفعات مختلف یکسان بوده است لذا این کاهش بازترکیب را می‌توان به کاهش اتم یا مولکول‌های آزاد شده از پلاسما نسبت داد. مطابق با تحقیقات انجام شده و مشاهدات عینی از نمونه‌های کھولت یافته، با افزایش کھولت ساختار شیمیایی پلیمر پیشران تغییر کرده و پیشران از لحاظ مکانیکی سفت‌تر می‌شود لذا این موضوع سبب می‌شود که تشکیل پلاسما و در نتیجه شدت تابش‌ها تغییر یابد [۹، ۱۰]. شکل (۴) این روند تغییرات ناشی از زمان و دما را به خوبی نشان می‌دهد.



شکل (۴): تحول زمانی و دمایی شدت نمونه‌ها ($\lambda=386,1 \text{ nm}$)

همانگونه که در شکل (۴) مشاهده می‌شود با افزایش دما و زمان، شدت کاهش یافته که این تاییدی بر ایجاد روند کھولتی مد نظر می‌باشد.

۴- نتیجه‌گیری

از تکنیک LIBS به منظور مطالعه ساختار اتمی و شناسایی اجزاء یک نمونه پیشران جامد مرکب استفاده شد. علاوه بر شناسایی تمامی عناصر مربوط به اجزای سازنده نمونه، قله‌های طیفی مربوط به پیوندهای بازترکیبی CN نیز مشاهده شد. اثر کھولت روی بیناب LIBS از طریق انجام آزمایش روی نمونه‌های کھولت یافته انجام شد. مطابق با نتایج، شدت قله‌های مربوط به