

# مطالعه عوامل مؤثر بر آهنگ سوزش پیشرانه جامد مرکب پلی‌بوتادی‌ان خاتمه‌یافته با هیدروکسی / آلومینیم / آمونیم پرکلرات (AP/AI/HTPB)

سیدرضا تقوی<sup>۱</sup>، محمدعلی دهنوی<sup>۲\*</sup>، فرشاد بهمنی<sup>۳</sup>

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

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

۳- کارشناسی ارشد شیمی پیشرانه جامد، دانشگاه جامع امام حسین (ع)

تاریخ دریافت: ۹۶/۰۷/۱۸ تاریخ پذیرش: ۹۷/۰۵/۲۷

پیام‌نگار: mdehnavi@ihu.ac.ir

## چکیده

خواص عملکردی پیشرانه مانند آهنگ سوزش و ضربه ویژه، بر موفقیت بالستیکی موتورهای راکت پیشرانه جامد تأثیر زیادی دارد. بین خواص عملکردی با فرایند احتراق پیشرانه رابطه مستقیم برقرار است. عوامل مؤثر بر فرایند احتراق و آهنگ سوزش، شامل پارامترهای وابسته به فرمول‌بندی (ماهیت شیمیایی، مقدار، اندازه و توزیع ذرات مواد اولیه و دیگر پارامترها) و عوامل بیرونی (تأثیر امواج صوتی، شرایط اختلاط، ریخته‌گری و دیگر عوامل بیرونی) است. در این مقاله تأثیر اجزای مختلف فرمول‌بندی پیشرانه جامد مرکب بر پایه پلی‌بوتادی‌ان خاتمه‌یافته با هیدروکسی / آلومینیم / آمونیم پرکلرات (AP/AI/HTPB) مانند اکسیدکننده، سوخت فلزی، سیستم بایندر و مواد افزودنی بر فرایند احتراق در مقیاس میکروسکوپی پرداخته شد. عوامل تأثیرگذار بر آهنگ سوزش و سازوکار اثرگذاری آنها تحلیل شده است. بررسی‌ها نشان داد که ارتفاع شعله پیش‌اختلاط، شعله نفوذی، غلظت اجزاء در ناحیه نفوذی و مقدار شار گرمایی مهم‌ترین عوامل تأثیرگذار بر احتراق پیشرانه‌های جامدند.

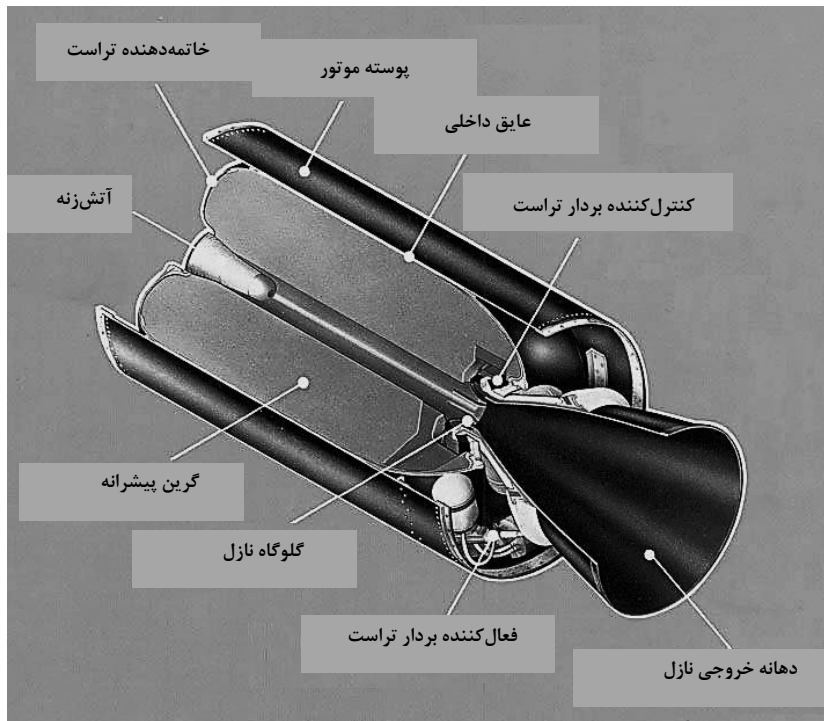
کلیدواژه‌ها: پیشرانه جامد مرکب، احتراق، آهنگ سوزش، پودر آلومینیم، آمونیم پرکلرات و HTPB.

## ۱. مقدمه

پیشرانه‌های جامد مرکب از سه جزء اصلی اکسیدکننده، سوخت فلزی و سیستم بایندر به همراه مواد افزودنی تشکیل شده‌اند [۱]. پیشرانه‌های جامد مرکب بر پایه AP/AI/HTPB از نظر کاربرد جزء گروه پیشرانه‌های جامد مرکب راکتی و از نظر

حالت فیزیکی و ماهیت جزء گروه پیشرانه‌های جامد مرکب ناهمگن طبقه‌بندی می‌شوند [۲]. از اوایل دهه ۱۹۷۰ میلادی، این دسته از پیشرانه‌ها در موتور راکت‌ها و موشک‌ها به کار گرفته شده‌اند و هنوز یکی از موفق‌ترین و پرکاربردترین پیشرانه‌ها در صنعت هوافضا محسوب می‌شوند [۳]. در شکل (۱) پیکربندی موتور موشک حاوی گرین پیشرانه جامد را مشاهده می‌کنید.

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



شکل ۱. پیکربندی موتور پیشرانه جامد مرکب [۴].

عامل کاهش آهنگ سوزش معرفی کردند. ژو و همکارانش [۸] تأثیر به‌کارگیری فلوراید آلی (OF) برای شکستن کلوخه‌های آلومینیم را بررسی کردند. گانناپراکاش و همکارانش [۹] توزیع مناسب ذرات آمونیم پرکلرات (AP) را برای برطرف کردن نواقص احتراق پیشرانه‌های حاوی نانو ذرات توصیه کردند. تأثیر بهبود دهنده‌های آهنگ سوزش بر فرایند احتراق پیشرانه از سایر محورهای مهم در ارتقای عملکرد پیشرانه است، در همین مورد، ژانگ و همکاران [۱۰] در بررسی سازوکار احتراق و رفتارهای حرارتی پیشرانه‌های حاوی نانو ذرات و میکرو ذرات بهبود دهنده آهنگ سوزش  $Fe_2O_3$ ، به مقایسه تأثیر اندازه ذرات آن پرداختند و بیان داشتند میکرو ذرات  $Fe_2O_3$  اثر کاهش دمای تجزیه و انرژی فعال‌سازی مطلوب‌تری نسبت به نانو ذرات آن بر پیشرانه دارند. اشیتها و راماکریشنا [۱۱] با مطالعه نقش  $Fe_2O_3$  و  $Cu_2Cr_2O_5$  بر احتراق پیشرانه جامد مرکب، نشان دادند که هر دو کاتالیزور آهنگ سوزش بر احتراق AP مؤثرند و  $Fe_2O_3$  کمی مؤثرتر است و آهنگ سوزش بالاتری ایجاد می‌کند. علاوه بر تأثیر اجزای پیشرانه بر سازوکار احتراق، عوامل بیرونی نظیر تأثیر امواج بر پایداری احتراق پیشرانه مطالعه کرده‌اند،

پیشرانه‌های جامد بر اساس خواص فیزیکی- مکانیکی، رئولوژی (روانه‌شناسی) و عملکردی ارزیابی می‌شوند. خواص عملکردی پیشرانه به فرایند احتراق پیشرانه وابسته‌اند، احتراق پیشرانه پدیده شیمی فیزیکی پیچیده با تغییر فاز از جامد به مایع و مایع به گاز همراه با واکنش‌های سریع گرم‌زاست [۵]. یکی از پارامترهای مهم در ارزیابی کمی عملکرد احتراق پیشرانه جامد مرکب آهنگ سوزش آن است. وابستگی عملکرد پیشرانه به پدیده احتراق از یک سو و پیچیدگی پارامترهای مؤثر بر احتراق پیشرانه از سوی دیگر، محققان را بر آن داشته که برای ارتقای عملکرد پیشرانه به درک کاملی از پدیده احتراق و عوامل مؤثر بر آهنگ سوزش پیشرانه اقدام کنند. به طور کلی، محققان عوامل مؤثر بر فرایند احتراق و آهنگ سوزش پیشرانه را ناشی از دو دسته عوامل وابسته به اجزای فرمول‌بندی مانند مقدار، اندازه، شکل و توزیع ذرات جامد، پدیده‌های فیزیکی چون کلوخه‌ای شدن<sup>۱</sup> ذرات، به‌کارگیری بهبوددهنده‌های آهنگ سوزش و ماهیت شیمیایی مواد اولیه و عوامل وابسته به شرایط عملیاتی حین تولید معرفی می‌کنند [۶]. در همین ارتباط، اخیراً جیرامن و بوپاتی [۷] افزایش اندازه کلوخه‌های آلومینیم را

1. Agglomerate

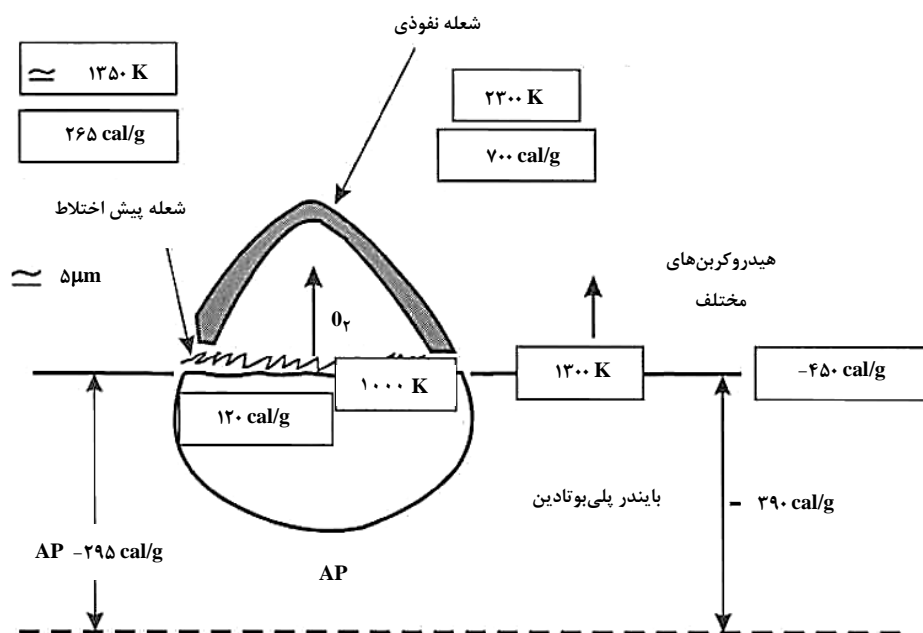
رخ می‌دهد و سرانجام طی فرایندی گرمازا تجزیه گرمایی نهایی (دما بالا) تجزیه می‌شود که واکنش‌های آن بر روی سطح AP صورت می‌پذیرد؛ این مرحله سهم بیشتری از تجزیه AP را به خود اختصاص می‌دهد. امر مسلم این است که سازوکار واکنش‌ها و محصولات آنها برای مراحل تجزیه دما بالا و دما پایین متفاوت است. در پیشرانه‌های جامد مرکب شعله پیش اختلاط نتیجه احتراق بر روی سطح ذرات AP در ضخامت ۵ میکرونی با دمای ۱۳۰۰ K و بالاتر است [۱۳]. در شکل (۲) مدل احتراق AP در بستر بایندر بی‌اثر نشان داده شده است.

ذرات آلومینیم به واسطه سیستم بایندر و ذرات AP احاطه شده‌اند، پس از اشتعال و احتراق اولیه سطح ذرات آلومینیم در معرض شعله پیش اختلاط دمای (۱۳۰۰ K) حاصل از تجزیه AP قرار می‌گیرند؛ ذرات آلومینیم موجود در سطح سوزش به دلیل حضور محیطی غنی از ترکیبات اکسیژن‌دار و وجود لایه آلومینیم اکسید دمای ذوب (۲۳۰۰ K) در فرمول بندی در اطراف ذرات آلومینیم تجزیه و تبخیر نمی‌شوند، از این رو به مرور در لایه مذاب بایندر فرو می‌روند و در زیر سطح سوزش تجمع می‌کنند، بین ذرات آلومینیم تجمع می‌یابند

زریگری و همکارانش [۱۲] پاسخ شعله پیشرانه جامد مرکب بر پایه AP/Al/HTPB را در برابر امواج صوتی بررسی و تأثیرپذیری فرایند احتراق پیشرانه در برابر امواج صوتی را تأیید کردند و توانایی این روش در تغییر مسیر موشک‌ها را پیشنهاد داده‌اند.

## ۲. فرایند احتراق

پس از اشتعال و با شروع احتراق پیشرانه جامد مرکب دو نوع شعله پیش اختلاط و شعله نفوذی تشکیل می‌شود؛ شعله پیش اختلاط به وسیله احتراق اجزای فرمول بندی که به صورت مخلوط همگن قبل از احتراق در کنار هم قرار گرفته‌اند، تشکیل می‌شود. دما و غلظت گازهای حاصل از احتراق به شکلی یکنواخت در ناحیه احتراق افزایش می‌یابند و پس از نفوذ واکنش می‌دهند و شعله نفوذی را به وجود می‌آورند [۳]. فرایند تجزیه ذرات AP پیچیده است اما به طور کلی با افزایش دما طی فرایندی گرماگیر بلورهای اولیه با ساختار راستگوشه به بلورهای مکعبی تبدیل می‌شود، سپس طی فرایندی گرمازا مقداری جزئی از AP در تجزیه گرمایی ابتدایی (دما پایین) تجزیه می‌شود که واکنش‌های آن در فاصله اندکی زیر سطح

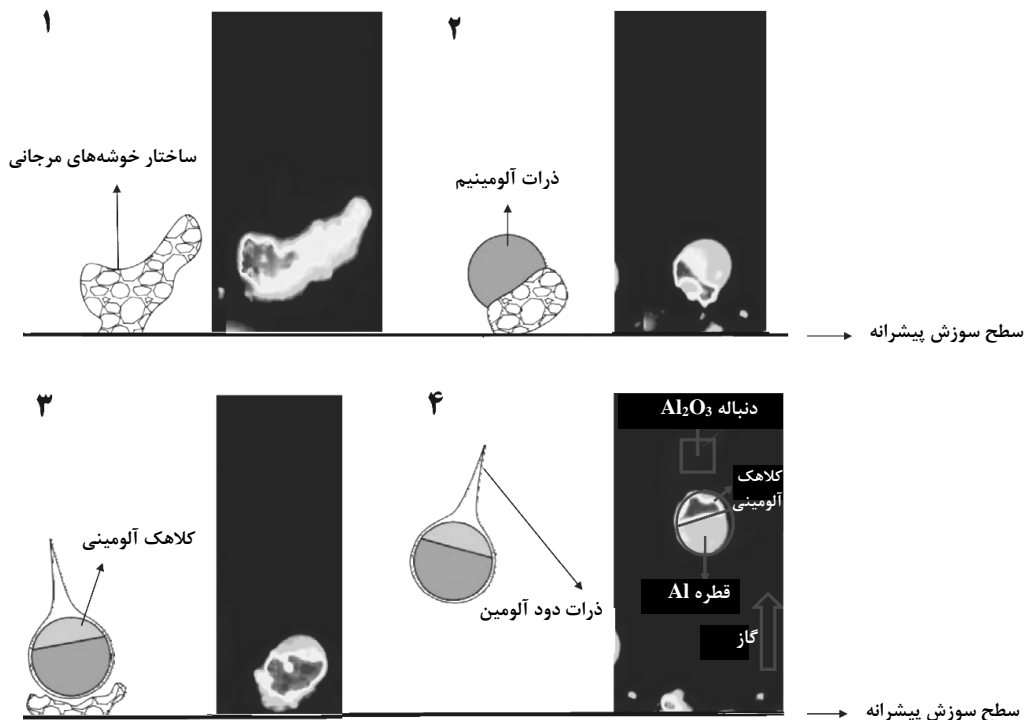


شکل ۲. مدل احتراق AP در بستر بایندر بی‌اثر [۱۳].

احتراق آلومینیم بر اساس نتایج پژوهش لی [۱۵] به تصویر کشیده شده است، همانطور که مشاهده می شود، عمده واکنش احتراق و تخییر آلومینیم اکسید خارج از سطح سوزش رخ می دهد. به علت اختلاف چگالی آلومین مذاب به صورت کلاهکی بر روی قطره آلومینیم مذاب قرار گرفته است.

اختلاف دما بین سطح سوزش و پیشرانه پایین دستی موجب تولید شار گرمایی از سطح به پیشرانه می شود. شار گرمایی مربوط به شعله نفوذی است [۱۳]. افزایش فشار، علاوه بر تأثیر مستقیم بر غلظت اجزاء و سنتیک واکنش های منطقه نفوذ، بر سازوکار نفوذ و ارتفاع شعله های پیش اختلاط و شعله نفوذی تأثیر می گذرد و موجب کاهش ارتفاع آنها می شود. در فشارهای بسیار بالا به تغییر رژیم جریان و آشفته شدن جریان و شعله نفوذی منجر می شود و بر جریان جرمی مستقیماً اثر می گذارد [۱۳]. بر اساس این فرایند، ارتفاع شعله پیش اختلاط و شعله نفوذی، غلظت اجزاء در ناحیه نفوذی و مقدار شار گرمایی مهم ترین عوامل تأثیرگذار بر احتراق پیشرانه های جامدند.

برهمکنش های کلوخه سازی<sup>۱</sup> (به هم چسبیدن ذرات به علت ذوب سطحی) اتفاق می افتد و به پیدایش خوشه های مرجانی شکل می انجامد؛ این فرایند تا زمانی که خوشه های آلومینیم از سطح احتراق بیرون بزنند ادامه می یابد. در مرحله بعد، خوشه های آلومینیم بیرون زده از سطح احتراق در ناحیه گرم تر با مقدار اکسیژن مناسب قرار می گیرند و سپس گرمایش تدریجی خوشه ها و ناحیه گرم تر موجب شکل گیری تک قطره های کروی شکل بر روی سطح سوزش می شود. شکستگی بر روی سطح لایه اکسید ذرات آلومینیم، شرایط تماس آلومینیم با اکسیدکننده را فراهم می آورد و موجب احتراق ذرات آلومینیم می شود. در این مرحله، کلاهک آلومینی بر روی قطره آلومینیم به وجود می آید که تمایل دارند به صورت لخته ای از هم جدا شوند. جریان جرمی گازهای حاصل از احتراق از یکسو، و کاهش چسبندگی بین ذرات از سوی دیگر، موجب پرتاب ذرات و یا توده های چند ذره ای به خارج از سطح احتراق می شود؛ ادامه واکنش ذرات آلومینیم در فاز گازی برای قطرات مذاب دارد [۱۵ و ۱۴]. فرایند احتراق پودر آلومینیم بر روی سطح پیشرانه را در شکل (۳) مشاهده می کنید. مراحل



شکل ۳. فرایند احتراق پودر آلومینیم بر روی سطح پیشرانه [۱۵].

### ۳. آهنگ سوزش

آهنگ سوزش خطی تابعی از فشار محفظه احتراق است و با رابطه نمایی موسوم به قانون ویله<sup>۱</sup> (معادله ۱) بیان می‌شود [۲].

$$r = ap_c^n \quad (1)$$

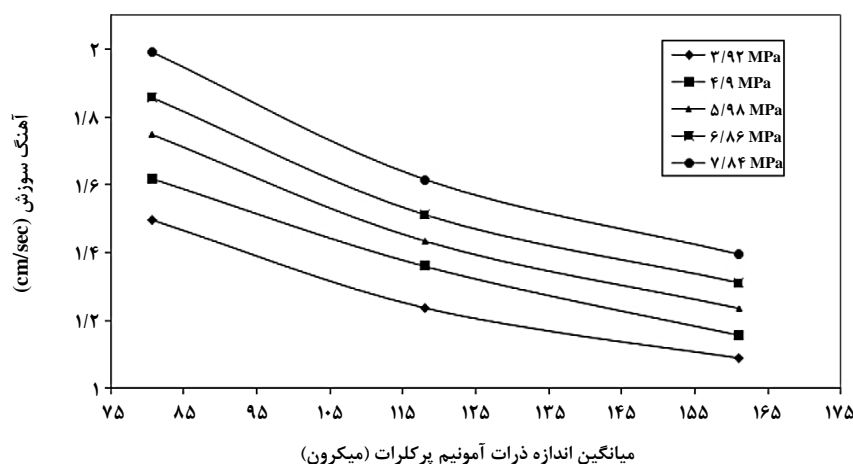
که  $r$  آهنگ سوزش،  $a$  ثابت آهنگ سوزش،  $P_c$  فشار محفظه احتراق و  $n$  نمای فشار است. نمای فشار ( $n$ ) از مهم‌ترین پارامترهای عملیاتی پیشرانه است؛ مقادیر کوچک آن تأثیر تغییرات فشار محفظه احتراق بر آهنگ سوزش را به حداقل می‌رساند و رسیدن به فشار تعادلی را شتاب می‌بخشد [۲]. در حالت کلی، آهنگ سوزش تابع فشار، دما و ارزش حرارتی پیشرانه است. با افزایش و کاهش فشار، دما و ارزش حرارتی، آهنگ سوزش، به ترتیب، افزایش و کاهش می‌یابد. آهنگ سوزش پیشرانه‌های جامد مرکب برابر با میانگین آهنگ سوزش همه اجزاء است [۱۲].

### ۴. تأثیر AP بر آهنگ سوزش پیشرانه جامد مرکب

آمونیم پرکلرات (AP) که ۷۰٪ جرمی پیشرانه جامد مرکب را به خود اختصاص می‌دهد، بر خواص عملکردی و مکانیکی پیشرانه جامد مرکب بسیار مؤثر است. طی نیم قرن اخیر، مطالعات بسیاری در این حوزه انجام شده است. احتراق و آهنگ سوزش پیشرانه‌های جامد مرکب بر پایه AP تا حدود زیادی به اندازه و توزیع، تخلخل و پیکربندی ذرات، کسر جرمی AP، فشار سیستم و نوع

اتصال‌دهنده‌ها بستگی دارد [۲۰۶]. با افزایش محتوای AP در فرمول بندی پیشرانه جامد آهنگ سوزش و دمای شعله آن افزایش می‌یابد [۱۶] و در حالت کلی با افزایش محتوای جامد آهنگ سوزش افزایش می‌یابد و تأثیرگذارترین عامل بر آهنگ سوزش پیشرانه جامد مرکب اندازه ذرات AP است [۱۷ و ۱۲].

ارتفاع شعله نفوذی به اندازه ذرات AP بستگی دارد. اندازه ذره کوچکتر، شعله نزدیک‌تر تولید می‌کند که موجب افزایش شار حرارتی به سطح می‌شود و آهنگ سوزش را بالا می‌برد. برای پیشرانه‌های حاوی ذرات AP ریز شعله نفوذی تحت تأثیر سنتیک واکنش است و به فشار بسیار حساس است، اما برای ذرات AP درشت تر شعله نفوذی تحت تأثیر فرایند نفوذ است و به فشار خیلی حساس نیست [۱۴]. برای پیشرانه‌های مرکب با محتوای جامد بالا، ریزتر شدن محتوای جامد موجب افزایش آهنگ سوزش می‌شود و این امر به دلیل سطحی بودن پدیده احتراق و افزایش سطح احتراق محتوای جامد با کاهش اندازه ذرات است [۱۸]. از سوی دیگر، کاهش اندازه ذرات AP موجب استحکام سطح سوزش و کاهش اندازه کلوخه‌های ذرات آلومینیمی می‌شود [۷]. بنابراین، با کاهش اندازه ذرات AP آهنگ سوزش افزایش می‌یابد و این در حالی است که اثر اندازه ذرات بر آهنگ سوزش با افزایش فشار تقلیل می‌یابد [۱۶]. در شکل (۴) تأثیر اندازه ذرات AP بر آهنگ سوزش برای فرمول بندی بر پایه HTPB/Al/AP با ترکیب درصد ۱۴/۱۸/۶۸ را مشاهده می‌کنید.

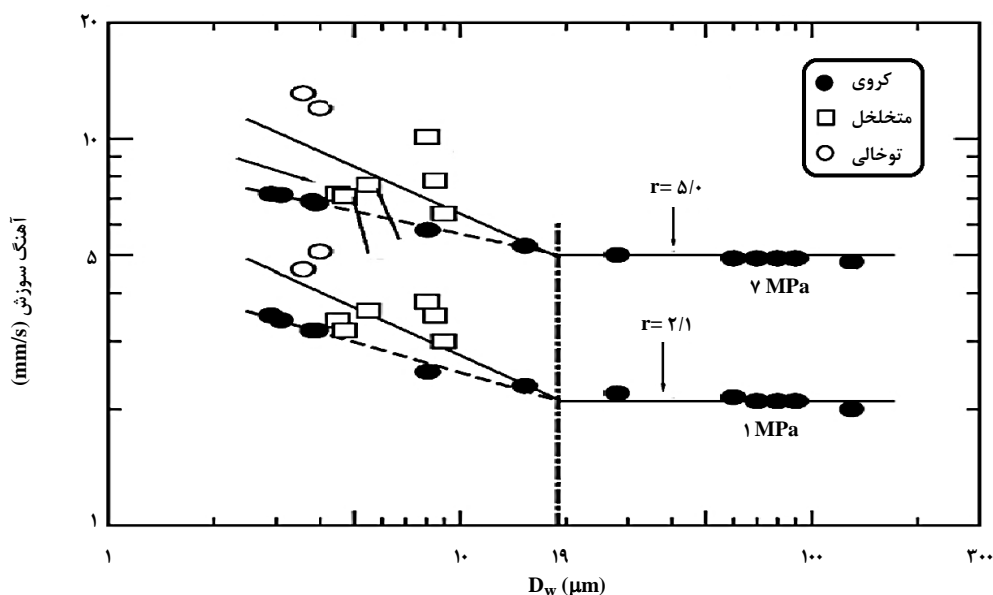


شکل ۴. تأثیر اندازه ذرات AP بر آهنگ سوزش برای فرمول بندی بر پایه HTPB/Al/AP با ترکیب درصد ۱۴/۱۸/۶۸ [۱۸].

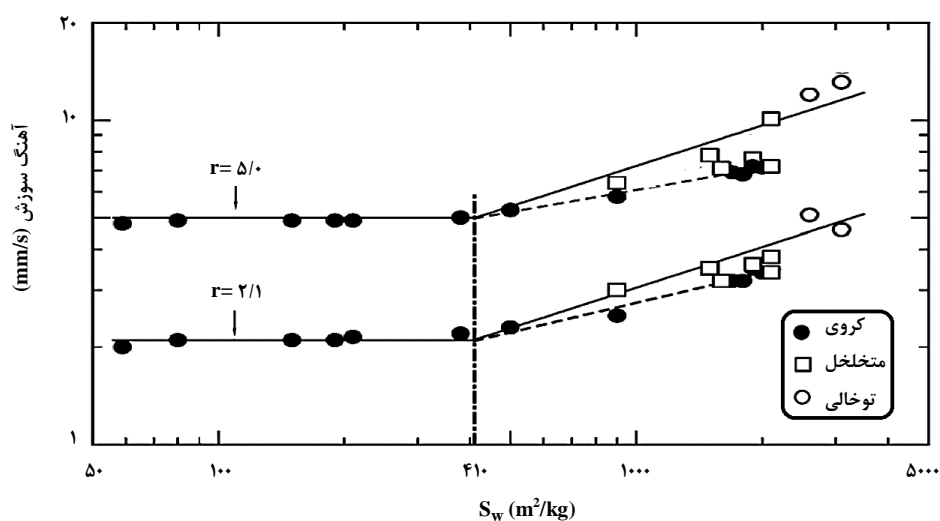
1. Vielle's Law

خالی موجود در ذرات متخلخل و توخالی AP توسط سیستم بایندر HTPB پر نمی‌شود و تولید ناخالصی‌های حبابی محبوس در پیشراشه می‌کند که تأثیر مثبتی بر ارتقای آهنگ سوزش دارند. این اثر موجب پیدایش دو رژیم متفاوت در آهنگ سوزش می‌شود. در شکل‌های (۵) و (۶)، به ترتیب، رابطه آهنگ سوزش با قطر میانگین وزنی و مساحت سطح ویژه نشان داده و مقادیر حدی برای ایجاد رژیم‌های دوگانه مشخص شده‌اند.

کوهگا [۱۹] با بررسی تأثیر شکل، سطح تماس و تخلخل ذرات AP بر مشخصات آهنگ سوزش پیشراشه جامد بر پایه AP/HTPB حاوی ۷۲٪ جرمی ذرات توخالی و متخلخل AP، تأثیر شکل، هندسه، پیکربندی و تخلخل ذرات را با دو پارامتر قطر میانگین وزنی ( $D_w$ )، مساحت سطح ویژه ( $S_w$ ) تعریف می‌کند و نتیجه می‌گیرد که آهنگ سوزش تابعی از قطر میانگین وزنی، مساحت سطح ویژه و فضای خالی ذرات AP است. کوهگا در تحلیل این رفتار می‌گوید که فضای



شکل ۵. رابطه آهنگ سوزش با قطر میانگین وزنی [۱۹].



شکل ۶. رابطه آهنگ سوزش با مساحت سطح ویژه [۱۹].

اندازه ذرات (افزایش سطح فعال ذرات) آهنگ سوزش افزایش یابد، در بخش قبل بیان شد که کوچک شدن ذرات AP تأثیر چشم‌گیری بر افزایش آهنگ سوزش دارد؛ با این حال ریزتر شدن ذرات آلومینیم در مقیاس میکرو بر آهنگ سوزش تأثیر چشمگیری ندارد [۱۸]. این اثر به دلیل احتراق آهسته ذرات آلومینیم نسبت به اجزای دیگر فرمول بندی است که انرژی را به دور از سطح سوزش پیشرانه آزاد می‌کند؛ اضافه کردن ذرات آلومینیم دمای شعله نهایی را افزایش می‌دهد اما بر احتراق سطح و آهنگ پس‌رفت بایندر تأثیری ندارد. دمای ذوب و تبخیر آلومینیم بیشتر از سایر اجزای پیشرانه جامد مرکب است؛ بنابراین فرایند احتراق ذرات آلومینیم نسبت به سایر اجزاء کندتر است و ذرات آلومینیم پس از جدا شدن از سطح پیشرانه در فاصله‌ای دورتر از سطح سوزش تجزیه می‌شوند. در شکل (۷) تأثیر چشم‌پوشیدنی اندازه ذرات Al در مقیاس میکرون بر آهنگ سوزش برای فرمول بندی بر پایه AP/Al/HTPB با ترکیب درصد ۱۴/۱۸/۶۸ را نشان می‌دهد.

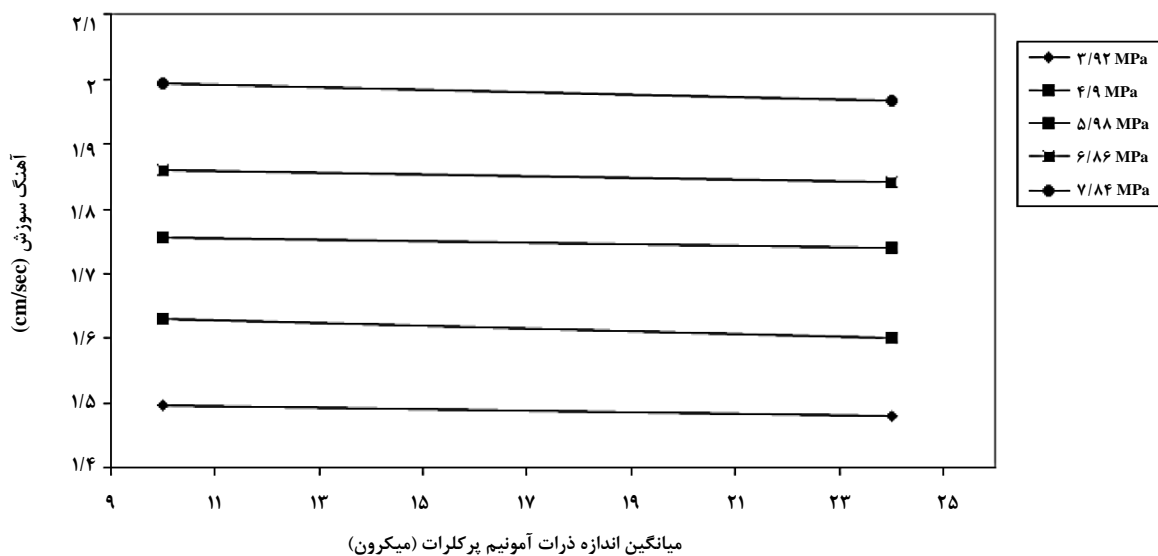
افزایش محتوای جامد موجب افزایش آهنگ سوزش می‌شود اما در محتوای بار جامد ثابت افزایش محتوای آلومینیم موجب کاهش آهنگ سوزش می‌شود که این اثر ناشی از کاهش محتوای AP است و نشان‌دهنده تأثیر چشمگیر AP بر آهنگ سوزش در مقابل پودر Al است [۲۲].

در سیستم‌های حاوی AP با دو اندازه ذره آهنگ سوزش تنها تابع قطر میانگین ذرات AP نیست، بلکه به فشار، محتوای AP درشت و توزیع نسبت AP ریز به درشت وابسته است [۲۰]. در توزیع نسبت‌های یکسان با ریزتر شدن ذرات AP نرخ سوزش پیشرانه افزایش می‌یابد و تأثیر نهایی فشار بر آهنگ سوزش برای پیشرانه با ذرات AP ریز بیش‌تر از پیشرانه با ذرات AP درشت‌ترند [۱۶].

### ۵. تأثیر Al بر آهنگ سوزش پیشرانه جامد مرکب

افزایش کردن پودرهای فلزی به دلیل گرمای بالای واکنش احتراق موجب افزایش انرژی حجمی، ضربه ویژه، دمای احتراق، ضربه ویژه حجمی، کاهش نمای فشار (n) و جلوگیری از ناپایداری احتراق می‌شود که از الزامات اولیه ماموریت‌های فضایی است. معمولاً برای برنامه‌های فضایی از فلزات کربیتن (Cr)، آهن (Fe)، زیرکونیم (Zr)، سدیم (Na)، منیزیم (Mg)، لیتیم (Li)، بور (B)، برلیوم (Be) و آلومینیم (Al) استفاده می‌شود. از بین آنها از Al، B، Mg و Zr به عنوان سوخت فلزی پیشرانه استفاده می‌شود [۲۱ و ۳]. در این بخش تأثیر پودر آلومینیم بر سازوکار احتراق و آهنگ سوزش با سه رویکرد محتوا، توزیع اندازه ذرات و به‌کارگیری پودرهای فعال بررسی می‌شود.

احتراق پدیده‌ای سطحی است، از این رو انتظار می‌رود که با کاهش



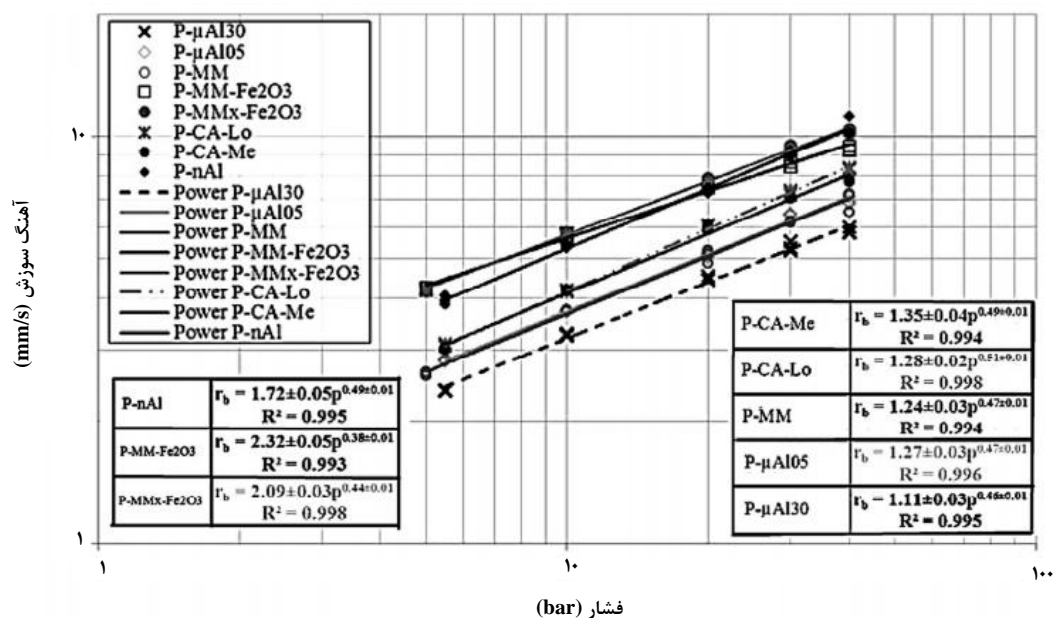
شکل ۷. تأثیر اندازه ذرات Al در مقیاس میکرونی بر آهنگ سوزش [۱۸].

داشتند که افزایش محتوای آلومینیم فعال موجب افزایش آهنگ سوزش می‌شود. پودر آلومینیم فعال مکانیکی مؤثرتر از پودر آلومینیم فعال شیمیایی است و در پیشراندهای حاوی پودر فعال شیمیایی آهنگ سوزش مستقل از محتوای آلومینیم آن است. تأثیر مثبت اضافه کردن  $Fe_2O_3$  به آلومینیم های فعال مکانیکی بر آهنگ سوزش مشاهده شد و مؤثرترین روش برای ارتقای آهنگ سوزش استفاده از نانو ذرات آلومینیم است [۲۹، ۳۰].

## ۶. تأثیر عامل پخت بر آهنگ سوزش پیشرانه جامد مرکب

سیستم بایندر در یک پیشرانه مرکب از سه جزء اصلی پیش‌بسیار، عامل پخت و نرم‌کننده تشکیل شده است [۲۱]. در حالت کلی، تأثیر سیستم بایندر بر احتراق پیشرانه جامد مرکب ناشی از تأثیرش بر گرمایش کلی پیشرانه، سرعت احتراق شبکه اورتان‌ها و خواص گرمافیزیکی لایه مذاب سطح احتراق پیشرانه است. در این بخش با دو رویکرد نوع عامل پخت (ساختار مولکولی دی‌ایزوسانات) و نسبت عامل پخت به پیش‌بسیار (NCO/OH) به تأثیر سیستم بایندر بر پدیده احتراق پیشرانه پرداخته شده است.

اضافه کردن نانو ذرات آلومینیم به فرمول بندی پیشرانه جامد مرکب موجب افزایش آهنگ سوزش، کوتاه تر شدن زمان تأخیر اشتعال، افزایش نور سطح سوزش در حین احتراق و زمان سوختن کلوخه های ذرات آلومینیم در پیشرانه می‌شود [۲۳ و ۲۴]. نانو ذرات آلومینیم سطح فعال بیشتری را نسبت به ذرات میکرونی آلومینیم برای واکنش با گازهای حاصل از تجزیه AP فراهم می‌کند. واکنش سوختن نانو ذرات آلومینیم نسبت به ذرات معمولی در ناحیه نزدیک سطح احتراق انجام می‌شود و فاصله احتراق کوتاه‌تر و شعله یکنواخت‌تری دارد، واکنش آن به صورت کامل انجام و موجب افزایش شار حرارتی برگشتی می‌شود و سرانجام منجر به افزایش آهنگ سوزش می‌شود [۲۴-۲۷]. در پیشراندهای حاوی توزیع اندازه ذرات میکرو و نانو پودر Al افزایش نسبت نانو ذرات Al به میکرو ذرات در ترکیب درصد ثابت Al موجب افزایش آهنگ سوزش می‌شود. و این افزایش با افزایش چگالی و انرژی آزاد شده همراه می‌شود [۲۸]. در همین راستا محققان تأثیر جابجایی پودر آلومینیم با پودر آلومینیم فعال را برای فرمول بندی پایه AP/فلز/HTPB با ۱۴/۱۸/۶۸ درصد وزنی با هم مقایسه کردند و نتایج بررسی آهنگ سوزش را مطابق شکل (۸) ارائه دادند و اظهار



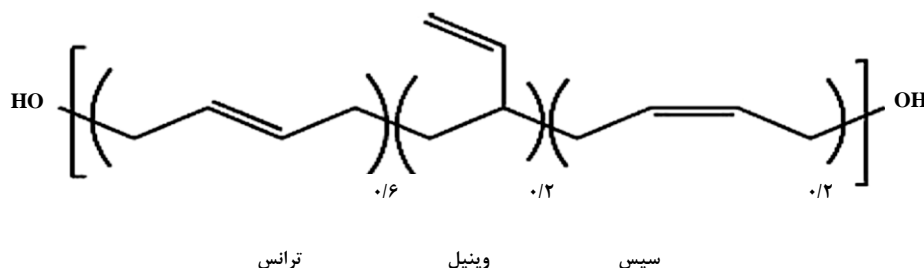
شکل ۸. مقایسه آهنگ سوزش برای پیشراندهای حاوی انواع پودر آلومینیم فعال شیمیایی (P-CA-ME و P-CA-Lo)، فعال مکانیکی (P-MM، P-MM-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و P-MMx-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)، ذرات نانو (P-nAl) و میکرونی (P-μAl<sub>05</sub> و P-μAl<sub>30</sub>) بر پایه فرمول بندی AP/فلز/HTPB با ۱۴/۱۸/۶۸ درصد وزنی [۳].



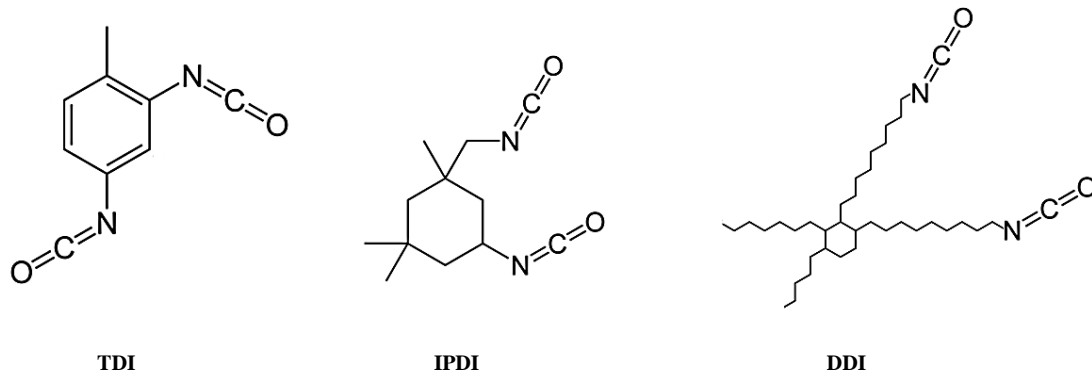
احتراق و آهنگ سوزش داشته باشد [۳۰]. سه عامل پخت DDI (دیمریل دی ایزوسیانات)، IPDI (ایزوفرن دی ایزوسیانات) و TDI (تولوئن دی ایزوسیانات) (شکل ۱۰) متداول ترین عوامل پخت در پیشرانه های جامد مرکب بر پایه AP/Al/HTPB اند. بررسی ساختار مولکولی عامل های پخت نشان می دهد که در بین دی ایزوسیانات های که به عنوان عامل پخت بایندر HTPB به کار گرفته می شوند، تنها عامل پخت DDI گروه R بسیار واکنش پذیر دارد. IPDI گروه R سیکلوالکیل اشباع شده و TDI گروه های آروماتیک دارند. گروه آروماتیک واکنش پذیرتر از گروه های سیکلوالکیل است اما نسبت به گروه های سیکلوهگزیل و واکنش پذیری کمتری دارند [۲]. آهنگ تجزیه سیکلوهگزیل و بخش های آلکیل به نحو چشم گیری بیش از گروه های سیکلوالکیل اشباع شده می باشد [۳۰]. بنابراین، برای پیشرانه های فرآوری شده با DDI پیش بینی رفتار احتراق استثنایی در مقایسه با پیشرانه های فرآوری شده با سایر عامل های پخت می شود.

بایندر ماتریس یا بستر چسب ماندی را فراهم می آورد که بار جامد (سخت فلزی و اکسیدکننده) روی آن قرار می گیرد [۲]. پیش بسپار بیشترین سهم را در محتوای سیستم بایندر به خود اختصاص می دهد، پیش بسپار خنثی پلی بوتادی آن خاتمه یافته با هیدروکسی (HTPB) با قابلیت بارگیری جامد ۹۱ درصد از پرکاربردترین و مهم ترین پیش بسپارها برای سیستم بایندر پیشرانه جامد مرکب است، ساختار مولکولی HTPB (شکل ۷) شامل حدود ۲۰٪ ساختار ۴،۱-سیس، ۶۰٪ ساختار ۴،۱-ترانس و ۲۰٪ ساختار ۲،۱-وینیل با گروه های هیدروکسیل عمدتاً اولیه از نوع آلکیل خاتمه یافته است [۲۹]. شکل ۹) ساختار مولکولی پیش بسپار HTPB را نمایش می دهد.

عامل پخت با پیش بسپار واکنش می دهد و شبکه پلی اورتان هایی را به وجود می آورد که محتوای جامد در این شبکه مستقر می شود. عامل پخت به نسبت سایر اجزاء در مقادیر کمتری به فرمول بندی پیشرانه جامد مرکب اضافه می شود، اما می تواند تأثیر چشمگیری بر



شکل ۹. ساختار شیمیایی پیش بسپار HTPB [۲۹].



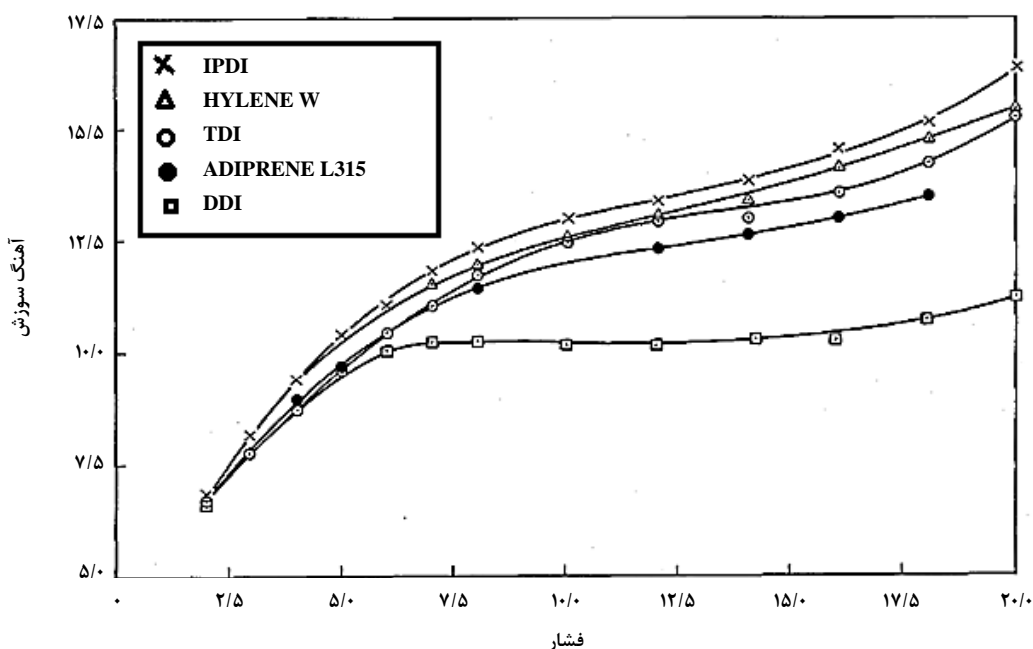
شکل ۱۰. ساختار مولکولی سه عامل پخت متداول DDI، IPDI و TDI [۳۰].

پیوندهای اورتان با IPDI در محدوده دمایی گسترده‌تری باشد، از این رو فرایند ذوب در فرایند احتراق آنها کمتر تعیین‌کننده است [۳۲-۳۳]. آهنگ سوزش و نمای فشار پیشراندهای حاوی DDI نسبت به پیشراندهای حاوی IPDI و TDI به میزان چشمگیری پایین‌تر است [۳۳]. در شکل (۱۱) تأثیر تغییر عامل پخت بر آهنگ سوزش را مشاهده کنید.

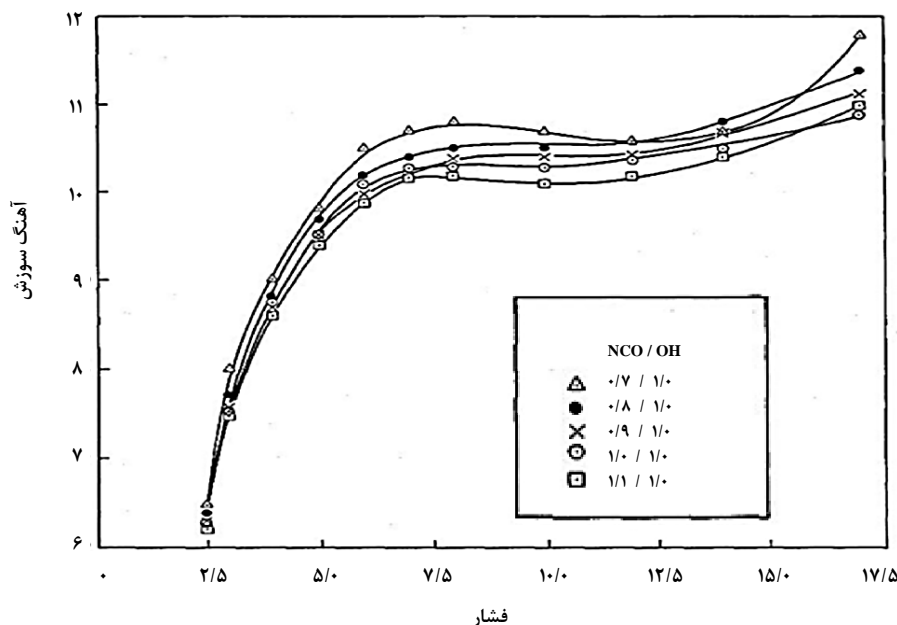
فونگ و همکاران با بررسی نقش نسبت NCO/OH بر آهنگ سوزش از ۰/۷ تا ۰/۱ دریافتند که در نسبت ۰/۷ بین فشارهای ۸ MPa تا ۱۲ MPa نمای فشار (n) منفی است (شکل (۱۲)).

آنان نتیجه گرفتند زمانی که احتراق کامل رخ می‌دهد، تغییرات در آهنگ سوزش ناشی از یک اثر فیزیکی وابسته به واکنش اتصال عرضی عامل پخت DDI است. با کاهش نسبت NCO/OH، درجه اتصال عرضی کم، سطح پخت پایین و گسست بسیاری تسهیل می‌شود؛ از این رو موجب تسریع در تجزیه بایندر خواهد شد (به خصوص در فشارهای پایین ۵ تا ۸ مگاپاسکال). اختلاف چشم‌گیر در توان‌های فشار ناشی از تغییرات جزئی در نسبت NCO/OH اثبات نقش بیشتر شبکه‌های پلی‌اورتانی در تعیین توان فشار آهنگ سوزش است [۳۰].

سوختن نامتقارن برای پیشراندهای دارای ساختار پلی‌اورتان ناشی از پیوندهای HTPB-DDI نسبت به HTPB-IPDI بسیار بیشتر است. سوختن نامتقارن از ویژگی‌های بایندر جریان مذاب است [۳۱]. کیم‌ام‌آیدی [۳۲] به بررسی سازوکار احتراق پیشراندهای جامد مرکب با آهنگ سوزش دارای دو رفتار سوزش مسطح پرداخت و بیان کرد که تأثیر عامل پخت بر این پدیده مهم است. و درعین حال توانایی ذوب شدن پیش‌سپار HTPB را می‌توان با انتخاب عامل‌های پخت ارتقاء داد. وی نتیجه گرفت سیستم بایندر HTPB-DDI بیشترین جریان مذاب را دارد و تحلیل کرد تفاوت اساسی در HTPB پخته شده با DDI نسبت به IPDI مرتبط با گسسته‌شدن پیوند پلی‌اورتان‌هاست. تجزیه بایندر پخت شده با IPDI شامل گسستگی تدریجی و مایع شدن است که با تبخیر دی‌ایزوسیانات نیز همراه است. گسسته شدن اورتان در بایندر پخت شده با DDI تا زمانی که به دمای بالاتری برسد به طور چشمگیری وابسته به تبخیر نیست. موقعیت‌های مختلف گروه‌های NCO در بایندر عامل پخت مهم است. پژوهشگران برای سازوکار احتراق DDI توضیح دادند که در DDI، گروه NCO به طور متقارن استقرار دارد، در حالی که در IPDI نامتقارن قرار گرفته‌اند. این امر ممکن است منجر به گسست



شکل ۱۱. تأثیر تغییر عامل پخت بر آهنگ سوزش [۳۰].



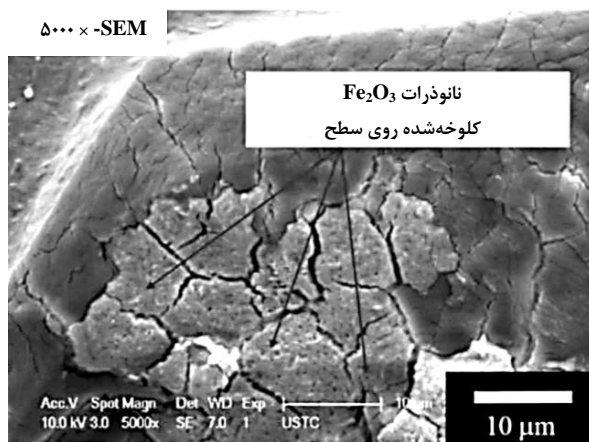
شکل ۱۲. نمودار آهنگ سوزش بر حسب فشار برای پیشرانه‌های حاوی عامل‌های پخت DDI [۳۰].

## ۷. تأثیر بهبوددهنده آهنگ سوزش بر آهنگ سوزش پیشرانه جامد مرکب

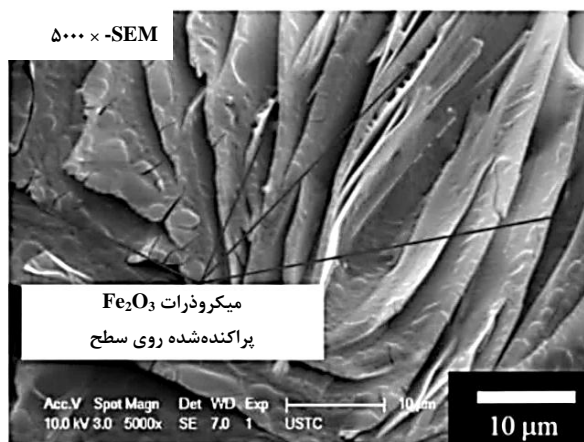
بهبوددهنده‌های به کار رفته در دو گروه تسریع‌کننده‌ها و تعدیل‌کننده‌های سرعت سوزش دسته‌بندی می‌شوند. تسریع‌کننده‌های آهنگ سوزش موادی‌اند که تجزیه اکسیدکننده را شتاب می‌بخشند و یا دمای تجزیه آن را کاهش می‌دهند. تعدیل‌کننده‌های سرعت سوزش معمولاً نمک‌های قلیایی یا مواد قلیایی خاکی‌اند که در مقادیر ۰.۱٪ تا ۲٪ به پیشرانه اضافه و باعث تعدیل سینتیک تجزیه اکسیدکننده می‌شوند [۲۶].

$\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$  و  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  از متداول‌ترین تسریع‌کننده‌های آهنگ سوزش (کاتالیزور آهنگ سوزش)‌اند. در پیشرانه‌های جامد مرکب بر پایه AP، کاتالیزور آهنگ سوزش طی فرایند احتراق بر روی سطح انباشته می‌شود و به واکنش‌های هم‌فاز گازی و هم‌فاز متراکم شتاب می‌بخشد، که به انتقال محدوده دمای تجزیه AP به دماهای پایین‌تر منجر می‌شود و افزایش انتقال حرارت سطح سوزش و افزایش سرعت تجزیه ذرات AP را به همراه دارد [۳۵ و ۳۴]. اینها هر دو بر احتراق AP مؤثرند و آهنگ سوزش بالاتری ایجاد می‌کند. اگرچه رفتار مشابهی دارند اما گرمیت مس جریان مذاب سطح احتراق را افزایش می‌دهد اما اکسید آهن تأثیر معکوس دارد و

آن را کاهش می‌دهد که این تفاوت در آهنگ سوزش و رسانندگی حرارتی بالاتر پیشرانه حاوی اکسید آهن مشهود است [۱۱]. از دیگر مزیت‌های  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  نسبت به  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$  افزایش سرعت واکنش‌های  $\text{HClO}_4$  در فاز گازی است [۳۳]. بهبوددهنده آهنگ سوزش  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  با کوچک‌تر شدن ذرات AP مؤثرتر می‌شود و تأثیر به کارگیری  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  بیشتر از تغییرات اندازه ذرات AP است [۳۶، ۳۵ و ۵]. میکرو ذرات  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  در مقایسه با نانو ذرات  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  اثر کاهش دمای تجزیه و انرژی فعال‌سازی مطلوب‌تری دارد. ساختار ورقه‌ای سطح احتراق پیشرانه‌های حاوی میکرو ذرات تماس بالاتر و تأثیر مثبتی بر عملکرد احتراقی دارد، اما در مقابل ساختار قالبی سطح احتراق نانو ذرات با سطح احتراق کمتر توزیع غیریکنواخت‌تری دارد، در عین حال آهنگ سوزش پیشرانه‌های حاوی میکرو ذرات و نانو ذرات تفاوت اندکی با هم داشتند. محققان نتیجه گرفتند که به کارگیری میکرو ذرات  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  تأثیر مطلوب‌تری بر خواص احتراقی پیشرانه دارد. پراکندگی ضعیف نانو ذرات و انباشتگی ذرات را به عنوان مشکلات عمده به کارگیری نانو ذرات معرفی کردند [۱۰]. در شکل (۱۳) نمای SEM سطح پیشرانه حاوی میکرو و نانو ذرات  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  را مشاهده می‌کنید.



(ب) نانو ذرات  $Fe_2O_3$



(الف) میکرو ذرات  $Fe_2O_3$

شکل ۱۳. نمای SEM سطح پیشرانه حاوی میکرو و نانو ذرات  $Fe_2O_3$  [۱۰].

کاتالیزورها بر سطح ذرات AP تأثیر می‌گذارند، از این رو سطح کلی ذرات کاتالیزور در غلظت ثابت عامل مهمی است. بهبوددهنده آهنگ سوزش  $Fe_2O_3$  با کوچکتر شدن ذرات AP مؤثرتر می‌شود و تأثیر به‌کارگیری  $Fe_2O_3$  بیشتر از تغییرات اندازه ذرات AP است.

### مراجع

- [1] DeLuca, L. T., "Highlights of solid rocket propulsion history", Springer, 1015-1032, (2017).
- [2] Agrawal, J. P., "High energy materials: propellants, explosives and pyrotechnics", John Wiley & Sons, (2010).
- [3] DeLuca, L. T., Maggi, F., Dossi, S., Fassina, M., Paravan, C., Sossi, A., "Prospects of aluminum modifications as energetic fuels in chemical rocket propulsion", Springer, 191-233, (2017).
- [4] Macdonald, M., Badescu, V., "The international handbook of space technology", Springer, (2014).
- [5] Kubota, N., "Propellants and Explosives: Thermochemistry and Combustion", Wiley-VCH, (2001).

[۶] یاری، س.، سلیمانی حمیدی‌نژاد، پ.، بلاغی اینالو، ا.، کلانتری سمگانی، آ.ا.، سیف، ف.، "ارزیابی اثر پارامترهای مختلف بر سرعت سوزش پیشرانه‌های جامد مرکب"، تحقیق و توسعه مواد پرنرژتی، (۱۳۹۲).

- [7] Jayaraman, K., Boopathy, G., "Aluminum Agglomerate Size Measurements in Composite Propellant Combustion", Springer, 437-445, (2017).

### ۸. نتیجه‌گیری کلی

در این مقاله با رویکرد تأثیر اجزای فرمول‌بندی پیشرانه جامد مرکب بر پایه AP/Al/HTPB به تحلیل میکروسکوپی پدیده احتراق پیشرانه جامد مرکب به منظور ارتقای عملکرد آن پرداخته شده است. عملکرد احتراق پیشرانه با بهره‌گیری از کمیت آهنگ سوزش بررسی شد. ارتفاع شعله پیش اختلاط و شعله نفوذی، غلظت اجزاء در ناحیه نفوذی و مقدار شار گرمایی مهم‌ترین عوامل تأثیرگذار بر احتراق پیشرانه‌های جامدند. تأثیرگذارترین عامل بر آهنگ سوزش شامل مشخصات ذرات AP از جمله اندازه، توزیع اندازه، تخلخل، پیکربندی و کسر جرمی ذرات AP است. ارتفاع شعله نفوذی به اندازه ذرات AP بستگی دارد. تأثیر ذرات Al در اندازه میکرو در مقایسه با تأثیر چشم‌گیر ذرات AP بر آهنگ سوزش چشم‌پوشیدنی است، اما در مقیاس نانو بسیار تأثیرگذار است و موجب افزایش آهنگ سوزش می‌شود. عامل پخت به نسبت سایر اجزاء در مقادیر کمتری در فرمول‌بندی پیشرانه جامد مرکب جای دارد اما تأثیر چشم‌گیری بر رفتار احتراقی پیشرانه دارد. نوع ساختار مولکولی دی‌ایزوسانات عامل پخت و نسبت NCO/OH سیستم بایندر بر پدیده احتراق تأثیرگذار است. افزودن بهبوددهنده‌های آهنگ سوزش به فرمول‌بندی پیشرانه جامد مرکب تأثیر ناچیزی بر خواص فیزیکی-مکانیکی و روانه‌شناسی پیشرانه دارند، از این رو می‌توان با به‌کارگیری آنها در عین حفظ سایر خواص، خواص عملکردی پیشرانه را ارتقاء بخشید.

- [8] Zhou, X., Zou, M., Huang, F., Yang, R., Guo, X., "Effect of Organic Fluoride on Combustion Agglomerates of Aluminized HTPB Solid Propellant", *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 42, 417-422, (2017).
- [9] Gnanaprakash, K., Chakravarthy, S. R., Sarathi, R., "Combustion mechanism of composite solid propellant sandwiches containing nano-aluminium", *Combustion and Flame*, 182, 64-75, (2017).
- [10] Zhang, D., Lu, S., Zhang, H., "Exploring Mechanisms of Particle Size Effects of Iron Oxide on Thermal Behaviors and Combustion Characteristics for 5AT/Sr (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Propellant", In 46th AIAA Thermophysics Conference, 4427, (2016).
- [11] Ishitha, K., Ramakrishna, P., "Studies on the role of iron oxide and copper chromite in solid propellant combustion", *Combustion and Flame*, 161, 2717-2728, (2014).
- [12] Rezaiguia, H., Liu, P., Yang, T., "Flame response of solid propellant AP/Al/HTPB to a longitudinal acoustic wave", *International Journal of Spray and Combustion Dynamics*, 9, 241-259, (2017).
- [13] Lengellé, G., Duterque, J., Trubert, J., "Combustion of solid propellants", Office National D'etudes Et De Recherches Aerospatiales Chatillon (France) Energetics Dept, (2002).
- [14] Davenas, A., "Solid rocket propulsion technology", *Newnes*, (2012).
- [15] Liu, Z., Li, S., Liu, M., Guan, D., Sui, X., Wang, N., "Experimental investigation of the combustion products in an aluminised solid propellant", *Acta Astronautica*, 133, 136-144, (2017).
- [16] Kubota, N., "Temperature Sensitivity of Solid Propellants and Affecting Factors: Experimental Results", *Progress in astronautics and aeronautics*, 143, (1992).
- [17] Jawalkar, S., Ramesh, K., Radhakrishnan, K., Bhattacharya, B., "Studies on the effect of plasticiser and addition of toluene diisocyanate at different temperatures in composite propellant formulations", *Journal of hazardous materials*, 164, 549-554, (2009).
- [18] Mehmood, Z., Khan, M. B., Abbas, T., Ahmad, N. M., "Influence of Solid Particle Size on Burning and Mechanical Properties of AP/Al/HTPB Composites", *Key Engineering Materials*, 510, 500-506, (2012).
- [19] Kohga, M., "Burning characteristics of AP/HTPB composite propellants prepared with fine porous or fine hollow ammonium perchlorate", *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 31, 50-55, (2006).
- [20] Kohga, M., Yoshida, S., "Burning rate characteristics of AP-based composite propellant using bimodal AP", In 42nd AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, 4924, (2006).
- [21] Aziz, A., Mamat, R., Ali, W., Khairuddin, W., Perang, M., Rozi, M., "Review on typical ingredients for ammonium perchlorate based solid propellant", In *Applied Mechanics and Materials*, 470-475, (2015).
- [22] Tuzun, F. N., "The Effect of Aluminum and Ammonium Perchlorate Content on Temperature Sensitivity, Mechanical Properties and Performance of HTPB Propellants", *Transactions of the Japan Society for Aeronautical and Space Sciences*, 50, 175-180, (2007).
- [۲۳] بلاغی اینالو، ا.، دهنوی، م.، بلاغی اینالو، ا.، سمنانی رهبر، م.، "مطالعه تأثیر نانوذرات آلومینیم بر عملکرد احتراقی پیشرانه‌های مرکب بر پایه آمونیم پرکلرات (AP)"، تحقیق و توسعه مواد پراورژی، (۱۳۹۱).
- [۲۴] زینالی هریس، س.، اخوت، ا.، بکتاش، م.، "بررسی تأثیر سوخت فلزی نانو آلومینیم بر عملکرد پیشرانه‌های موشکی"، مهندسی شیمی ایران، ۱۰، (۱۳۹۰).
- [25] Dokhan, A., Price, E., Seitzman, J., Sigman, R., "The ignition of ultra-fine aluminum in ammonium perchlorate solid propellant flames", In 39th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit, 4810, (2003).
- [26] Pivkina, A., Ulyanova, P., Frolov, Y., Zavyalov, S., Schoonman, J., "Nanomaterials for heterogeneous combustion", *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 29, 39-48, (2004).
- [27] DeLuca, L., Galfetti, L., Colombo, G., Maggi, F., Bandera, A., Babuk, V., Sinditskii, V., "Microstructure effects in aluminized solid rocket propellants", *Journal of propulsion and power*, 26, 724-732, (2010).
- [28] Olivani, A., Galfetti, L., Severini, F., Colombo, G., Cozzi, F., Lesma, F., Sgobba, M., "Aluminum particle size influence on ignition and combustion of AP/HTPB/Al solid rocket propellants", *Advances in Rocket Propellant Performance, Life and Disposal for Improved System Performance and Reduced Costs*, 31, 1-12, (2002).
- [29] Gopala Krishnan, P. S., Ayyaswamy, K., Nayak, S., "Hydroxy terminated polybutadiene: chemical modifications and applications", *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 50, 128-138, (2013).
- [30] Fong, C., Hamshere, B., Hooper, J., "The role of binders in plateau burning HTPB-AP composite propellants", (1985).
- [31] Chakravarthy, S., Price, E., Sigman, R., "Binder melt flow effects in the combustion of AP-HC composite solid propellants", In 31st Joint Propulsion Conference and Exhibit, 2710, (1995).
- [32] Ide, K. M., "Composite propellants with bi-plateau burning behaviour", *Defence Science and Technology Organisation Salisbury (Australia) Systems Sciences Lab*, (2002).
- [33] Vesna, R., Petric, M., "The effect of curing agents on solid composite rocket propellant characteristics", *Scientific-technical review*, 46-50, (2005).

- [34] Ma, Z., Li, F., Bai, H., "Effect of  $Fe_2O_3$  in  $Fe_2O_3/AP$  composite particles on thermal decomposition of AP and on burning rate of the composite propellant", *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 31, 447-451, (2006).
- [35] Fathi, N., Dehnavi, M. A., "Investigation of The Effect of Iron Oxide on The Burning Rate Temperature Sensitivity of Solid Composite Propellants", *Fuel and Combustion*, (2014).
- [36] Chu, H., "Studying on Burning Rate of Propellant under Diverse Parameters", In *Proceedings of the World Congress on Engineering and Computer Science*, (2012).