

بررسی تأثیر اکسید آهن بر حساسیت دمایی سرعت سوزش پیشرانههای جامد مرکب

نواب فتحی و محمدعلی دهنوی ً

۱- کارشناس ارشد پیشرانه، دانشگاه جامع امام حسین (ع)، دانشکده و پژوهشکده فنی و مهندسی، مرکز تحقیقات موسم، navvab_fathi@yahoo.com ۲- استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه جامع امام حسین (ع)، دانشکده و پژوهشکده فنی و مهندسی، مرکز تحقیقات موسم (نویسنده مخاطب)، mdehnavi@iust.ac.ir

(دریافت: ۱۳۹۱/۸/۱، دریافت آخرین اصلاحات: ۹۲/۲/۲۱، پذیرش: ۹۲/۲/۲۴)

حساسیت دمایی سرعت سوزش پیشرانههای جامد مستقیماً بر دقت و عملکرد موتور راکت تأثیرگذار است. در این تحقیق، تأثیر مواد افزودنی از قبیل اکسید آهن (IO) بر حساسیت دمایی سرعت سوزش پیشرانههای جامد مرکب بر پایه HTPB با انجام آزمونهای سرعت سوزش، آنالیز حرارتی دیفرانسیلی (DTA)، دانسیته (براساس استاندارد نظامی) و دمای خوداشتعالی بررسی شده است. همچنین، تأثیر نسبتهای متفاوت درشت به ریز ذرات اکسیدکننده آمونیوم پرکلرات (AP) بر حساسیت دمایی مطالعه شده است. نتایج بهدست آمده از آزمایشها نشان داد که با افزودن اکسید آهن و همچنین کاهش نسبت درشت به ریز ذرات AP سرعت سوزش افزایش می ابد. تحلیل حرارتی دیفرانسیلی (DTA) نشان داد که دمای تجزیه AP با افزودن اکسید آهن کاهش می یابد. همچنین، با توجه به نتایج آزمون دمای خوداشتعالی، مشخص شد که دمای خوداشتعالی با افزودن اکسید آهن کاهش می یابد. علاوه بر این، نتایج بهدست آمده نشان داد حساسیت دمایی با افزودن اکسید آهن کاهش می یابد. همچنین، با توجه به نتایج آزمون دمای خوداشتعالی، مشخص شد مه دمای خوداشتعالی با افزودن اکسید آهن کاهش می یابد. علاوه بر این، نتایج بهدست آمده نشان داد حساسیت دمایی با افزودن اکسید آهن کاهش می یابد. همچنین، با توجه به نتایج آزمون دمای خوداشتعالی، مشخص شد مای با افزودن اکسید آهن کاهش می یابد. همچنین، ما توجه به نتایج آمده نشان داد حساسیت دمایی مای افزودن اکسید آهن و همچنین با کاهش نسبت درشت به ریز ذرات AP کاهش می یابد. در پیشرانههای AP/HTPB/IO می شود. کمترین مقدار برای حساسیت دمایی زمانی مشاهده می شود که ذرات ریز AP و OI با هم مخلوط شوند.

كليدواژگان: پيشرانههاى مركب، سرعت سوزش، حساسيت دمايى، دماى خوداشتعالى، DTA

مقدمه

حساسیت دمایی سرعت سوزش به دمای اولیه پیشرانه به صورت درصد تغییر سرعت سوزش بهازای یک درجه تغییر دمای پیشرانه در یک محدوده دمایی در فشار ثابت محفظه احتراق تعریف می شود و با علامت σ_p نمایش داده می شود. حساسیت دمایی سرعت سوزش به دمای اولیه پیشرانه (σ_p) اثرات فرمولاسیون پیشرانه به وابستگی دمایی سرعت سوزش را اندازه می گیرد که مستقل از طراحی موتور است[1–۴]. ضریب حساسیت دمایی سرعت سوزش در فشار ثابت محفظه احتراق با می گیرد که مستقل از طراحی موتور است (σ_p) اثرات فرمولاسیون پیشرانه به وابستگی دمایی سرعت سوزش را اندازه می گیرد که مستقل از طراحی موتور است[1–۴]. ضریب حساسیت دمایی سرعت سوزش در فشار ثابت محفظه احتراق با

$$\sigma_{P} = \frac{1}{r} \left[\frac{\partial r}{\partial T_{0}} \right]_{P} = \left[\frac{\partial \ln r}{\partial T_{0}} \right]_{P} \tag{1}$$

که در اینجا (m/s) سرعت سوزش پیشرانه جامد، (K) T₀ (K) دمای اولیه پیشرانه و (MPa) فشار تعادلی محفظه احتراق است. در این معادله، σ_P دارای واحد ۱/K است. حساسیت دمایی سرعت سوزش یک متغیر مهم برای تولیدکنندگان پیشرانه و طراحان موشک است، چرا که بهطور مستقیم بر دقت و عملکرد و هزینه سیستم پیشرانش تاثیر میگذارد.

مشخص شده است که مقادیر پایین حساسیت دمایی علاوه بر اینکه باعث عملکرد مطلوب موشکها و راکتها در محدوده وسیعی از دماها میشود، در کاهش هزینه سیستمهای تسلیحاتی و موشکی بسیار مؤثر است. نتایج مطالعات انجامشده نشان میدهد که حساسیت دمایی سرعت سوزش در مکانیزم احتراق و نیز متناسب کردن ویژگیهای بالستیکی پیشرانه نقش کلیدی ایفاء می کند، چرا که کاهش حساسیت دمایی سرعت سوزش، پایداری احتراق در موتورهای راکت را افزایش میدهد که نتیجه آن بهبود خواص بالستیکی است[۸۰۵٬۳–۸].

کوبوتا و اُکوهارا در سال ۱۹۸۶ حساسیت دمایی پیشرانههای دوپایه مرکب اصلاحشده حاوی سیکلوتترامتیلنتترانیترآمین (CMDB-HMX) را مورد مطالعه قرار دادند. نتایج آزمایشهای آنها نشان داد هنگامی که کسر جرمی HMX در فشار ثابت افزایش یابد، حساسیت دمایی سرعت سوزش کاهش مییابد[۹]. همچنین کوبوتا و میازاکی در سال ۱۹۸۷ اثر اندازه ذرات آمونیوم پرکلرات (AP) و کاتالیست بر حساسیت دمایی سرعت سوزش پیشرانههای مرکب AP/HTPB را مطالعه کردند. آنها نتیجه گرفتند که حساسیت دمایی با ریزترشدن اندازه ذرات AP کاهش می یابد. در ضمن حساسیت دمایی سرعت سوزش با افزودن ۲،۲- بیس (اتیل فروسنیل) پروپان (BEFP) در AP کاهش مییابد. شواهد حاکی از آن است که حساسیت دمایی با افزودن BEFP، در مقایسه با افزودن ذرات ریز AP، به طور مؤثرتری کاهش می یابد [۱۰]. کوبوتا و میاتا در سال ۱۹۹۰ اثر افزودن استرانسیم کربنات بر حساسیت دمایی سرعت سوزش پیشرانههای AP/HTPB را مطالعه کردند و مشاهده کردند که با افزودن ۲ درصد استرانسیم کربنات در فشار MPa ۱ دمای سطح سوزش افزایش یافته و مقدار $\sigma_{_P}$ کاهش مییابد[۱۱]. در سال ۱۹۹۱، نِگوین تأثیر متغیرهای فرمولاسیون پیشرانه از قبیل دما و فشار، درصد و توزیع اندازه ذرات AP، اندازه و درصد سوخت فلزی، بایندر و افزودنیها بر حساسیت دمایی سرعت سوزش را در پیشرانههای آلومنیومدار و بدون آلومنیوم و همچنین در پیشرانههای گلیسیدیل آزید پلیمر (GAP) مطالعه کرد. نتایج تحقیقات وی نشان داد که در پیشرانههای بر پایه AP با بایندر بیاثر و فاقد آلومنیوم، با پهنشدن توزیع اندازه ذرات AP، مقادیر σ_P افزایش مییابد، ولی هنگامی که گستره توزیع اندازه ذرات AP باریک باشد، با افزایش اندازه ذرات ریز یا کاهش اندازه ذرات درشت، مقدار σ_P کاهش می یابد. افزودنی ها، به ویژه σ_P تعدیل کننده های سرعت سوزش، حساسیت σ_P به توزیع اندازه ذرات AP را کاهش میدهند و همزمان سبب کاهش خود σ_P نيز مىشوند. تعديل كنندههاى سرعت سوزش محتوى أهن مانند اكسيدهاى أهن، فروسنها و BEFP در كاهش مقادير مؤثرند. در پیشرانههای AP با بایندر بیاثر و دارای آلومنیوم، ارتباط میان آلومنیوم و اندازه و درصد AP پیچیده است. افزودن آلومنيوم وابستگی σ_p به توزيع اندازه ذرات AP را كاهش میدهد. بور و افزودنیهای حاوی بور بهطور ویژهای مقادیر σ_p را کاهش میدهند که در برخی موارد حتی به صفر میرسد. نوع بایندر اثر قابل توجهی بر σ_p داشته، بهطوری که با تغییر نوع σ_P بایندر، σ_P با ضریب ۵ تغییر می کند. بهطور کلی σ_P با افزایش دما یا با افزایش فشار کاهش می یابد. همچنین σ_P پیشرانههای GAP در مقایسه با پیشرانههای AP با بایندر بیاثر یا پیشرانههای دوپایه به طور مشخصی بالاتر است[۳]. نِگوین همچنین در سال ۱۹۹۶ تأثیر افزودن ترکیبات فروسنی (کاتوسن و بوتاسن) بر حساسیت دمایی سرعت سوزش پیشرانههای AP/HTPB را مطالعه کرد و نتیجه گرفت که افزودن ترکیبات فروسنی منجر به کاهش حساسیت دمایی می شود[۱۲]. در سال ۱۹۹۹، أتوود و همكارانش اثر فشار بر حساسيت دمايي سرعت سوزش HMX ،AP، أمونيوم دي نيترأميد (ADN)، سيكلو تري متيلن ترى نيتراًمين (RDX)، هگزا نيترو هگزا اُزاتترا سيكلو دودكان (CL-20) و هيدرازينيوم نيتروفرمات (HNF) را مطالعه کردند. نتایج آزمایشهای آنها نشان داد هنگامی که فشار افزایش یابد حساسیت دمایی سرعت سوزش کاهش مییابد و این مورد اغلب برای 20-CL مشاهده می شود و AP تنها استثناء برای این مشاهدات است. نتایج مطالعات نشان داد که RDX در فشارهای زیر MPa ۴، کمترین مقدار حساسیت دمایی را داراست[۱۳]. در سال ۲۰۰۱، کولکارنی و همکارانش تأثیر برخی افزودنیهای فلزی از قبیل لیتیم فلوراید، استرانسیم کربنات، کرومیت مس و اکسید آهن و همچنین تأثیر درصد این افزودنیها بر حساسیت دمایی را مطالعه کردند. این محققان نتیجه گرفتند که افزودن اکسید آهن میتواند بهطور همزمان موجب افزایش

^{1.} Binder

سرعت سوزش و کاهش حساسیت دمایی شود[۶]. در سال ۲۰۰۶، لی و همکارانش تأثیر افزودن آمونیوم اگزالات و مخلوط آمونیوم اگزالات/ استرانسیم کربنات بر حساسیت دمایی سرعت سوزش پیشرانههای مرکب برپایه AP/HTPB را مطالعه کردند. نتایج آزمایشها آنها نشان داد که در حضور آمونیوم اگزالات یا مخلوط آمونیوم اگزالات/ استرانسیم کربنات، حساسیت دمایی سرعت سوزش به میزان قابل توجهی کاهش مییابد. شواهد حاکی از آن است که حساسیت دمایی با افزودن مخلوط آمونیوم اگزالات/ استرانسیم کربنات، در مقایسه با آمونیوم اگزالات، به میزان بیشتری کاهش مییابد[۷].

عوامل مؤثر بر حساسیت دمایی

بهطور معمول در رابطه با عوامل مؤثر بر حساسیت دمایی توافق عمومی وجود ندارد، اما نتایج تجربی بهدست آمده نشان میدهد که حساسیت دمایی با دمای اولیه تغییر میکند. حساسیت دمایی سرعت سوزش بهوسیله برخی عوامل نظیر دمای اولیه پیشرانه، فشار، درصد و اندازه ذرات اکسیدکننده، درصد و اندازه ذرات سوخت فلزی، نوع بایندر و افزودنیها تحت تأثیر قرار میگیرد. سرعت سوزش پیشرانههای جامد به دمای اولیه پیشرانه بستگی دارد. از آنجا که سرعت سوزش از طریق میزان حرارت منتقل شده از فاز گازی به سطح سوزش و حرارت تولیدشده در سطح سوزش تعیین میشود، در نتیجه اثرات تغییرات دمای اولیه پیشرانه بر سطح سوزش به تعادل حرارتی در سطح سوزش تعیین میشود، در نتیجه اثرات تغییرات شیمیایی با افزایش دما افزایش مییابد و نشاندهنده این است که سرعت واکنش موج احتراق پیشرانه جامد با افزایش دمای اولیه پیشرانه افزایش مییابد و نشاندهنده این است که سرعت واکنش موج احتراق پیشرانه جامد با افزایش دمای اولیه پیشرانه افزایش مییابد و نشاندهنده این است که سرعت واکنش موج احتراق پیشرانه جامد با افزایش دمای اولیه پیشرانه افزایش مییابد و نشاندهنده این است که سرعت واکنش موج احتراق پیشرانه جامد با افزایش دمای

تأثیر دمای اولیه بر سرعت سوزش به صورتهای زیر تحلیل میشود[۷]:

- ۱- هنگامی که دمای اولیه تغییر میکند، میزان حرارت جذبشده توسط پیشرانه نیز تغییر کرده که این امر به علت تغییر در حرارت خالص آزادشده از فاز متراکم و تغییر سرعت سوزش است.
- ۲- هنگامی که دمای اولیه کاهش می یابد، دمای شعله نهایی و همچنین شار حرارتی از فاز گازی به سطح سوزش نیز کاهش یافته و در نتیجه سرعت سوزش کاهش می یابد.
- ۳- هنگامی که دمای اولیه پیشرانه کاهش مییابد، درصد تجزیه AP از طریق واکنش گرماگیر افزایش یافته و در نتیجــه سرعت سوزش کاهش مییابد.
- ۴- هنگامی که دمای اولیه پیشرانه کاهش مییابد، ذرات اکسیدکننده حرارت داده شده، در مدت زمان کوتاه به سختی ذوب می شوند. این کاهش در کسر AP تجزیه شده در لایه زیر سطحی و همچنین کسر AP واکنش دهنده با بایندر باعث می شود حرارت آزاد شده از واکنش فاز متراکم کاهش یابد که نتیجه آن کاهش سرعت سوزش است.

به طور کلی سرعت سوزش مواد پرانرژی r با مشخص بودن دو پارامتر تعیین می شود. یکی پارامتر فاز گازی ϕ است که با خواص فیزیکی و شیمیایی در فاز گازی تعیین شده و دیگری پارامتر فاز متراکم ψ است که با خواص فیزیکی و شیمیایی در فاز متراکم تعیین می شود[۱۵،۱۰،۷].

 $r = \alpha_s \varphi / \psi$

که مقادیر α_{s} ، ϕ و ψ با روابط زیر محاسبه می شوند:

$$\alpha_s = \lambda_s / \rho_P C_P, \qquad \varphi = (dT / dx)_{s,g}, \qquad \psi = T_s - T_0 - Q_s / C_P$$

که در اینجا (α_s (m²/s) نفوذپذیری حرارتی در سطح سوزش، (K/m) φ گرادیان دمایی در منطقه گازی در سطح سوزش، α_s (m²/s) که در اینجا (T_s (K) دما در سطح سوزش، ($p_p(kJ/kg K)$ طرفیت T_s (K) دما در سطح سوزش، (χ (K) و χ (K) مای واکنش در سطح سوزش، (χ (K) کا طرفیت T_s (K) ما در فاز متراکم، (ψ (K) (μ_g) دانسیته فاز متراکم و (λ_g (kJ/ms K) هدایت حرارتی در فاز گازی است.وقتی از شکل

لگاریتمی معادله سرعت سوزش نسبت به دمای اولیه در فشار ثابت مشتق گیری شود، معادله حساسیت دمایی مطابق با معادله (۳) تا (۵) بهدست میآید.

 $\sigma_P = (\partial \ln \varphi / \partial T_0)_P - (\partial \ln \psi / \partial T_0)_P = \Phi + \Psi$

که در اینجا

(٣)

(۴)

 $\Phi = (\partial \ln \varphi / \partial T_0)_P$

$$\Psi = -(\partial \ln \psi / \partial T_0)_P = \frac{1 - (\partial T_s / \partial T_0)_P}{T_s - T_0 - Q_s / C_P}$$
(Δ)

از معادله (۳) مشخص می شود که حساسیت دمایی شامل دو پارامتر $\Phi \in \Psi$ است. در اینجا Φ حساسیت دمایی فاز گازی نامیده شده که با پارامترهای فاز متراکم شده که با پارامترهای فاز متراکم تعدین می شود و Ψ حساسیت دمایی فاز متراکم نامیده شده که با پارامترهای فاز متراکم تعیین می شود و در مقایسه با حساسیت دمایی فاز گازی نقش برجسته تری را در σ_p ایفا می کند. هر دو این پارامترها دارای واحد (۱/۲) هستند (۱/۲).

تحقیقات انجامشده نشان میدهد که با افزایش درصد AP، کاهش اندازه ذرات AP و کاهش فشار میتوان حساسیت دمایی را کاهش داد. این موضوع به ساختار شعله نفوذی ایجادشده در سطح سوزش نسبت داده میشود. از آنجا که شعله نفوذی اولیه برپایه برهم کنش میان گازهای حاصل از تجزیه اکسیدکننده و سوخت تشکیل میشود، اندازه ذره اکسیدکننده مستقیماً بر میزان حرارت برگشتی و همچنین سرعت سوزش تأثیرگذار است. در صورتی که درصد AP در فرمولاسیون پیشرانه ثابت بماند، سرعت سوزش با کاهش اندازه ذرات AP افزایش مییابد، هرچند که اثر اندازه ذرات در فشارهای بالاتر کاهش مییابد. افزایش در درصد AP و کاهش اندازه ذرات AP، علاوه بر افزایش سرعت سوزش، سبب افزایش دمای سطح و دمای شعله نیز میشود[۱۰،۳۰۲–۱۹].

جایگزینی AP با آلومینیوم سبب افزایش σ_p میشود، چرا که دمای شعله نفوذی، سرعت سوزش و دمای سطح همگی کاهش می ابند که نتیجه کلی آنها افزایش حساسیت دمایی است. با وجود این تأثیر درصد آلومینیوم بهشدت به توزیع اندازه ذرات AP بستگی دارد[۱۶،۱۵،۳]. حساسیت دمایی سرعت سوزش پیشرانههای AP/HTPB با افزودن اکسید آهن کاهش می یابد. با توجه به مطالعات گسترده، مشخص شده است که تعدیل کنندههای بالستیکی عمدتاً در فاز متراکم فعالیت می کنند. می یابد. با توجه به مطالعات گسترده، مشخص شده است که تعدیل کنندههای بالستیکی عمدتاً در فاز متراکم فعالیت می کنند. می بابراین، حساسیت دمایی واکنش فاز متراکم نقش برجسته تری را در σ_p ، نسبت به واکنشهای فاز گازی، ایفا می کند. می بنابراین، حساسیت دمایی واکنش فاز متراکم نقش برجسته تری را در σ_p ، نسبت به واکنشهای فاز گازی، ایفا می کند. حساسیت دمایی واکنش فاز متراکم نقش از خواص فیزیکی و شیمیایی اجزای ترکیبی پیشرانه است و در نتیجه اثر کمتری بر σ_p دارد[۱۰،۲۰

هدف از این تحقیق بررسی تأثیر اکسید آهن و نسبت درشت به ریز ذرات آمونیوم پرکلرات بر حساسـیت دمـایی سـرعت سوزش پیشرانههای جامد مرکب بر پایه AP/HTPB است.

جزئیات آزمایشهای انجامشده

در این تحقیق، برای تولید فرمولاسیونهای پیشرانه از آمونیوم پرکلرات بهعنوان اکسیدکننده، HTPB بهعنوان بایندر و از پودر آلومینیوم با اندازه ذرات ۱۴µm بهعنوان سوخت فلزی استفاده شد. ذرات آمونیوم پرکلرات استفاده شده در این تحقیق در دو اندازه ذره mm ۴۰۰ و ۸۰µ بود. اکسید آهن با بخشی از آمونیوم پرکلرات جایگزین شد. نسبتهای درشت به ریز ذرات AP مورد مطالعه در این تحقیق «۸۰ به ۲۰» و «۵۰ به ۵۰» بود. در فرمولاسیونهای I-B و E-B نسبت درشت به ریز ذرات آمونیوم پرکلرات ۵۰ به ۵۰ است. فرمولاسیونهای 2-F و FB حاوی ۱/۳۶ درصد اکسید آهناند. فرمولاسیون پیشرانههای تهیهشده و نحوه جایگزینی در جدول ۱ آمده است.

درصد جرمی	اجزا	نام فرمولاسيون پيشرانه	
۶۸	آمونيوم پركلرات	پايە	
۱۵	بايندر		
١٧	آلومنيوم		
88/8¥	آمونيوم پركلرات		
۱۵	بايندر	E O	
۱۷	آلومنيوم	Γ-2	
۱/۳۶	اکسید آهن		
٣۴	آمونيوم پركلرات درشت		
٣۴	آمونيوم پركلرات ريز	R 1	
۱۵	بايندر	D-1	
۱۷	آلومنيوم		
۶۸	آمونيوم پركلرات		
۱۵	بايندر		
١٧	آلومنيوم	гВ-2	
۱/۳۶	اکسید آهن		

جدول۱- اجزا و ترکیب درصد فرمولاسیون پیشرانههای تهیهشده در این تحقیق

فرمولاسیونهای پیشرانه تولیدشده مطابق با ترکیب درصد جدول ۱ در معرض آزمونهای سرعت سوزش، دانسیته، دمای خوداشتعالی و آنالیز حرارتی دیفرانسیلی (DTA) قرار گرفتند. آزمون سرعت سوزش با دستگاه بمب کرافورد براساس استاندارد MIL-STD-286C در فشار ثابت ۷۰ bar و در سه دمای ۲۵- ، ۲۵+ و °C+ انجام شد. بدین منظور ابتدا چهار نمونه از هر فرمولاسیون تهیه شده و سرعت سوزش آنها در سه دمای ذکرشده در بالا اندازهگیری شد. میانگین نتایج حاصل از چهار نمونه بیانگر سرعت سوزش فرمولاسیون مورد نظر در دمای مذکور است. حداکثر میزان خطای اندازه گیری برابر با مقدار میانگین ضرب در ۰/۰۲۸ mm/sec است و نتایج با سطح اطمینان ۹۵ درصد محاسبه شدهاند. برای انجام آزمون خوداشتعالی از فرمولاسیونهای نیم گرمی استفاده شد و نرخ حرارتدهی C/min° ۱۰ بود. بدین منظور ابتدا سه نمونه نیم گرمی از هر فرمولاسیون تهیه شده و دمای خوداشتعالی آنها اندازه گیری شد. میانگین نتایج حاصل از سه نمونه بیانگر دمای خوداشتعالی فرمولاسیون مورد نظر است. میزان خطای اندازه گیری حداکثر C° ۲/۲± است و نتایج با سطح اطمینان ۹۵ درصد محاسبه شدهاند. آزمایشهای آنالیز حرارتی دیفرانسیلی (DTA) با دستگاه آنالیزکننده TG/6300DTA، ساخت شرکت ژاپنی SII نانوتکنولوژی انجام شدند. وزن فرمولاسیون مورد استفاده در این دستگاه حداکثر ۲۰۰ mg بوده و محدوده دمای عملکردی دستگاه از دمای اتاق تا C°۱۳۰۰ است. آنالیز حرارتی دیفرانسیلی (DTA) به منظور تعیین نقش کاتالیست (اکسید آهن) بر فرایند تجزیه AP و همچنین بررسی اثر اکسید آهن بر سرعت سوزش پیشرانههای مرکب AP/HTPB بهکار میرود. در این تحقیق، رفتار تجزیه حرارتی فرمولاسیونهای پیشرانه تهیهشده با استفاده از آزمایش DTA، در محدوده دمایی ۳۰ تا °۶۰۰ د تحت اتمسفر نیتروژن (۲۰ ml/min) و با نرخ حرارت ۵٬۳/۱۳ بررسی شدند. محدوده اندازه گیری دستگاه DTA مورد استفاده است. ۱۰۰۰ $\mu V (\pm \cdot / \cdot 9 \mu V)$

^{1.} Differential Thermal Analysis

نتايج و بحث

دانسيته

نتایج اندازه گیری دانسیته برای فرمولاسیونهای پیشرانه تولیدشده مطابق با ترکیب درصد اجزای دادهشده در جدول ۱ در جدول ۲ آمده است. عدم قطعیت مبسوط اندازه گیری حداکثر (gr/cm³) ۰۰۰۲± است و براساس عدم قطعیت استاندارد ضرب در ضریب پوشش K=T با سطح اطمینان ۹۵ درصد محاسبه شده است.

دانسیته نهایی (gr/cm ³)	نام فرمولاسيون پيشرانه
1/414	پايە
١/٧٢٨	F-2
١/٧٢ •	B-1
1/426	FB-2

جدول۲- دانسیته فرمولاسیونهای پیشرانه تولیدشده

همانطور که در جدول ۲ مشاهده میشود، دانسیته فرمولاسیون «F-2»، "I/VTA gr/cm است که از دانسیته فرمولاسیون پایه (۱/۹۱۰ gr/cm) بنتر است. این افزایش دانسیته ناشی از جایگزینی بخشی از ذرات آمونیوم پرکلرات با دانسیته کم (۱/۹۵۰ gr/cm) با ذرات اکسید آهن با دانسیته بالا (۵/۲۴۲ gr/cm) است که در نهایت سبب افزایش دانسیته نهایی میشود. دانسیته فرمولاسیون «I-B»، "I/V1۰ gr/cm است که از دانسیته فرمولاسیون پایه (۱/۷۱۲ gr/cm) بیشتر است. چون ذرات ریز آمونیوم پرکلرات فضاهای خالی بین ذرات درشت آمونیوم کلرات را پر کرده و سبب افزایش فشردگی و تراکم نمونه میشوند که نتیجه کلی آن افزایش دانسیته نهایی فرمولاسیون «I-B» در مقایسه با فرمولاسیون پایه است. دانسیته میشوند که نتیجه کلی آن افزایش دانسیته نهایی فرمولاسیون «I-B» در مقایسه با فرمولاسیون پایه است. دانسیته مومولاسیون «S-B-P»، "I/۷۲۴ gr/cm است که از دانسیته فرمولاسیون پایه (۱/۷۱۲ gr/cm) بیشتر است. این رفتار ناشی از اثر همزمان کاتالیست اکسید آهن و اثر اندازه ذره است. به دو دلیل این افزایش در دانسیته نهایی مشاه میشود؛ دلیل اول ناشی (تا جایگزینی بخشی از ذرات آمونیوم پرکلرات با دانسیته کم (۱/۹۵۰ gr/cm) بیشتر است. این رفتار را شی از اثر هرمولاسیون (۲۰۲۵ میشود که نیز و اثر اندازه ذره است. به دو دلیل این افزایش در دانسیته نهایی مشاهده میشود؛ دلیل اول ناشی هرموان کاتالیست اکسید آهن و اثر اندازه ذره است. به دو دلیل این افزایش در دانسیته نهایی مشاهده میشود؛ دلیل اول ناشی در جایگزینی بخشی از ذرات آمونیوم پرکلرات با دانسیته کم (۱/۹۵۰ gr/cm) با ذرات اکسید آهن با دانسیته بالا در «SB-30 این و در نتیجه سبب افزایش فشردگی و تراکم نمونه میشوند و تلفیق این دو اثر سبب افزایش دانسیته نهایی فرمولاسیون کرده و در نتیجه سبب افزایش فشردگی و تراکم نمونه میشوند و تلفیق این دو اثر سبب افزایش دانسیته نهایی فرمولاسیون «SB-30 ای میش دانسیته نه میشوند و تلفیق این دو اثر سبب افزایش دانسیته نهایی فرمولاسیون

دمای خوداشتعالی

از این آزمون جهت اندازه گیری دمای آتش گیری خودبه خود پیشرانه استفاده می شود و به دو طریق صورت می پذیرد. ۱- از طریق حرارت دادن منظم

۲- از طریق حرارتدادن ناگهانی

این آزمونها حداکثر دمایی را که پیشرانه حین تولید یا مصرف میتواند در معرض آن قرار گیرد مشخص میکند. نتایج دمای خوداشتعالی فرمولاسیونهای پیشرانه تولیدشده در جدول ۳ آمده است.

بهطور کلی حضور تسریع کنندههای سرعت سوزش در فرمولاسیون پیشرانه سبب کاهش دمای خوداشتعالی پیشرانه میشود. همانطور که در جدول ۳ مشاهده میشود، دمای خود اشتعالی فرمولاسیون «F-2» (۲۸۲/۹°C) پایینتر از دمای خوداشتعالی فرمولاسیون پایه (۲۰۲/۱°C) است. این کاهش نشان میدهد که افزودن اکسید آهن به فرمولاسیون پیشرانه،

دمای خوداشتعالی (C°)	نام فرمولاسيون پيشرانه
۳۰۲/۱	پايە
۲۸۲/۹	F-2
۲۹۷/۰	B-1
TYY/Y	FB-2

جدول۳- دمای خوداشتعالی فرمولاسیونهای پیشرانه تولیدشده

آنالیز حرارتی دیفرانسیلی (DTA)

شکل ۱ منحنی DTA برای تجزیه فرمولاسیون پایه را نشان میدهد. آنالیز حرارتی دیفرانسیلی به منظور مطالعه اثر افزودن اکسید آهن بر دمای تجزیه آمونیوم پرکلرات و همچنین برای بررسی تأثیر افزودنی مذکور بر سرعت سوزش پیشرانههای مرکب بر پایه AP/HTPB به کار میرود.



شکل ۱- منحنی DTA برای فرمولاسیون پایه با نرخ حرارتدهی C/mir ۵ تحت اتمسفر نیتروژنی با نرخ جریان ۲۰ml/mir

با توجه به شکل ۱، در محدوده دمایی ۲۰۰ تا C°۲۵۰ بیشینه گرماگیری مشاهده می شود که مربوط به تغییر شکل فازی از ساختمان کریستالی اُرتورومبیک به مکعبی است. در محدوده دمایی ۲۵۰ تا C°۳۵۰ بیشینه گرمازایی مشاهده شده متناظر با تجزیه جزئی AP و تشکیل حدواسط MH₃:HCIO است. در واکنش (۶) مکانیزم انتقال پروتون تجزیه مرحله اول آمونیوم پرکلرات نشان داده شده است[۲۱،۲۰].

بیشینه گرمازای مشاهدهشده در دماهای بالای C°۳۵۰ مربوط به تجزیه کامل ترکیبات حدواسط به محصولات فرّاری از قبیل CO ، N2 و CO است که در واکنش (۷) نشان داده شده است که در اینجا C_mH_n پلیمر هیدروکربنی (HTPB) است[۱۵].

 $NH_{3}/HClO_{4}+C_{m}H_{m} \rightarrow CO+CO_{2}+N_{2}+HCl+H_{2}O$

شکل۲ منحنی DTA برای تجزیه فرمولاسیون پیشرانه «F-2» را نشان میدهد.

(Y)

بهطور کلی محدوده دمای تجزیه حرارتی پیشرانه با افزودن اکسید آهن به دماهای پایین ر جابهجا میشود و نشاندهنده آن است که اکسید آهن سبب پیشرفت واکنش شیمیایی در فازهای متراکم یا گازی پیشرانه میشود. از آنجا که فرایند تجزیه حرارتی مرحله اول AP فرایند انتقال پروتون است، لذا اثر کاتالیستی اکسید آهن به طور عمده در دماهای تجزیه بالا مشاهده میشود و بر مرحله اول تأثیرگذار نیست. بایستی توجه داشت که با افزودن اکسید آهن و همچنین با کاهش نرخ انتقال حرارت، دمای پیک تجزیه و دمای نهایی پیک تجزیه گرمازا کاهش مییابد. همچنین، افزودن اکسید آهن سبب افزایش شدت پیک گرمازا و کاهش شدت پیک گرماگیر DTA بهویژه در نرخهای حرارت پایین میشود.



شکل۲ – منحنی DTA برای فرمولاسیون پیشرانه «F-2» با نرخ حرارتدهی ۵٬۲/min تحت اتمسفر نیتروژنی با نرخ جریان ۲۰ml/min

حساسیت دمایی

در جدول ۴ نتایج سرعتهای سوزش و حساسیت دمایی (σ_p) برای فرمولاسیون «FB-2» و همچنین مقایسه با فرمولاسیونهای «F-2» و «B-1» آمده است. یک نمونه از محاسبات ضریب حساسیت دمایی و درصد کاهش آن برای فرمولاسیون «FB-2» در ادامه آمده است:

 $\sigma_{P} = \left[\frac{\partial \ln r}{\partial T_{0}}\right]_{P} = \frac{\ln r_{2} - \ln r_{1}}{T_{2} - T_{1}} = \frac{\ln(5.929) - \ln(4.960)}{60 - (-25)} = 0.0021$ $= \frac{0.0021 - 0.0015}{0.0021} \times 100 = 28.57\%$

ی «F-2» و «B-1»	فرمولاسيونها	همچنین مقایسه با	بولاسيون «FB-2» و) برای فرم	$[\sigma_{_{\mathrm{p}}})$ ىيت دمايى (ی سوزش و حسام	<i>د</i> دول ۴- سرعتها
-----------------	--------------	------------------	-------------------	------------	--	---------------	------------------------

FB-2	B-1	FB-2	F-2	FB-2	پايە	نام فرمولاسيون تهيهشده
۱/۳۶	•	۱/۳۶	۱/۳۶	۱/۳۶	•	درصد اکسید آهن
۵۰ به ۵۰	۵۰ به ۵۰	۵۰ به ۵۰	۸۰ به ۲۰	۵۰ به ۵۰	۸۰ به ۲۰	نسبت درشت به ریز
نتایج سرعت سوزش (mm/sec)، در فشار ۷۰bar						
٩/۶۴٣	٨/١٨٩	٩/۶۴٣	۸/۵۳۶	٩/۶۴٣	۵/۹۲۹	+ % •°C
٩/•٧۵	٧/٣۶٢	٩/٠٧۵	٧/۶٩۵	٩/•٧۵	۵/۴۹۶	+۲۵°C
٨/۴٩١	٧/•٢٠	٨/۴٩١	٧/٣۶۶	٨/۴٩١	4/98.	-۲Δ°C
•/••١۵	•/••١٨	•/••1۵	•/•• ١٧	۰/۰۰۱۵	•/••۲١	σ_{p} (\/°C)
7.11	۲۸/	<u>٪</u> ۹	/۵۲	7.77	V/0Y	درصد کاهش حساسیت دمایی

همان طور که در جدول ۴ مشاهده می شود، افزودن ۱/۳۶ درصد اکسید آهن و کاهش نسبت درشت به ریز ذرات AP از «۸۰ به ۲۰» به «۵۰ به ۵۰»، در فرمولاسیون «FB-2»، سبب کاهش حساسیت دمایی سرعت سوزش (σ_p) به میزان ۲۸/۵۷ درصد در مقایسه با فرمولاسیون «F-2» حساسیت دمایی درصد در مقایسه با فرمولاسیون پایه می شود. همچنین، فرمولاسیون «FB-2» نسبت به فرمولاسیون «F-2» حساسیت دمایی سرعت سوزش (σ_p) را به میزان ۹/۵۲ درصد بیشتر در مقایسه با فرمولاسیون پایه کاهش می دهد که این میزان کاهش درصد در واقع بیانگر تغییرات نسبت درشت به ریز ذرات AP از «۸۰ به ۲۰» به «۵۰ به ۵۰» است (اثر اندازه ذره). از طرف دیگر، با توجه به نتایج دو ستون سمت چپ جدول ۴، مشخص می شود که فرمولاسیون «FB-2» نسبت به فرمولاسیون «I-8» حساسیت دمایی سرعت سوزش (σ_p) را به میزان ۲۵/۱ میزان درصد کاهش، تأثیر کاتالیست اکسید آهن در فرمولاسیون «FB-2» را نشان میدهد. با توجه به توضیحات بالا، میتوان این گونه نتیجه گیری کرد که اولاً حساسیت دمایی سرعت سوزش (σ_p) با افزودن کاتالیست اکسید آهن نسبت به افزایش درصد ذرات ریز AP به طور مؤثرتری کاهش مییابد؛ ثانیاً فرمولاسیون «FB-2»، در مقایسه با فرمولاسیونهای «F-2» و «F-1»، درصد ذرات ریز AP به طور مؤثرتری کاهش مییابد؛ ثانیاً فرمولاسیون «FB-2»، در مقایسه با فرمولاسیون های «F-2» و «F-3» و «F-3» این گونه نتیجه گیری می در مقایسه با فرمولاسیونهای «F-3» و «F-3» و «F-3»، در مقایسه با فرمولاسیون های «FB-2» و «F-3» و «F-3» و «F-3» و «F-3»، در مقایسه با فرمولاسیون «FB-2» و «F-3» و «F-3»، در مقایسه با فرمولاسیون های «F-3» و «F-3» و

تحليل حساسيت دمايي

بهطور کلی اساس مکانیزمهای پیشنهادشده برای عمل اکسید آهن در پیشرانههای جامد این است که اکسید آهن طی فرایند. احتراق در سطح سوزش انباشته شده و از این رو بر واکنشهای سطح فاز متراکم تأثیر می گذارد که نتیجه آن انتقال حرارت بیشتر به سطح سوزش و افزایش دمای سطح سوزش (T_{i}) است. با توجه به معادله (۵)، مشاهده می شود که مقدار Ψ با افزایش دمای سطح سوزش کاهش یافته و در نهایت (مطابق معادله (۳)) منجر به کاهش حساسیت دمایی پیشرانههای AP/HTPB می شود. در مورد اثر اندازه ذره می توان گفت که حساسیت دمایی پیشرانه های AP/HTPB به فرایند واکنش در فاز متراکم بستگی دارد. با کاهش اندازه ذرات AP، (σ_p)، به علت کاهش Ψ ، (معادلات (۳) و (۵)) کاهش می یابد که دلیل آن افزایش سطح مقطع سوزش و در نتيجه افزايش T است. اين موضوع به ساختار شعله نفوذي ايجادشده در سطح سوزش نسبت داده می شود. از آنجا که شعله نفوذی اولیه بر پایه برهم کنش میان گازهای حاصل از تجزیه اکسیدکننده و سوخت تشکیل می شود، اندازه ذره اکسیدکننده مستقیماً بر میزان حرارت برگشتی و همچنین سرعت سوزش تأثیرگذار است. بنابراین، اثر همزمان کاتالیست اکسید آهن و افزایش درصد ذرات ریز AP سبب کاهش بیشتر حساسیت دمایی سرعت سوزش $(\sigma_{_P})$ در نمونه «FB-2» می شود [۲۴،۱۰،۶]. در جدول ۵، نتایج تحقیقات انجامشده توسط سایر محققان آورده شده است. آمونیوم اگزالات، استرانسیم کربنات و مخلوط آمونیوم اگزالات/استرانسیم کربنات کاهندههای سرعت سوزش بوده، در حالی که اکسید آهن افزاینده سرعت سوزش است. با توجه به جدول ۵، مشاهده می شود که کار مشابه در راستای تحقیق حاضر توسط کولکارنی و همكارانش انجام شده است. فرمولاسيون پختشده (توسط آنها مشابه فرمولاسيون «FB-3» اين تحقيق است. با مقايسه نتايج مشاهده می شود که درصد کاهش حساسیت دمایی توسط محققان مذکور ۲۵ درصد بوده، در حالی که میزان کاهش حساسیت دمایی در تحقیق حاضر ۲۸/۵۷ درصد است که این اختلاف به شرایط آمادهسازی مواد اولیه، شرایط اختلاط و همچنین ریختهگری و پخت نمونه برمیگردد. علاوه بر این، در تحقیق حاضر، فرمولاسیونهای «F-2» و «B-I» نیز بررسی شدهاند تا اثر تغییر در نسبت درشت به ریز ذرات AP («۸۰ به ۲۰» در «F-2» و «۵۰ به ۵۰» در «B-1») بر حساسیت دمایی را نشان دهند.

جدول ۵– نتایج تحقیقات انجامشده توسط سایر محققان

تحقيقات قبلى				
افزودن ۲ درصد استرانسیم کربنات در پیشرانههای AP/HTPB فاقد آلومینیوم سبب کاهش حساسیت				
دمایی به میزان ۴۹ درصد شده است.	۱) نوبوه (۱۰۱۰) (۱۱۱			
افزودن ۲ درصد اکسید آهن در پیشرانههای AP/HTPB دارای آلومینیوم سبب کاهش حساسیت				
دمایی به میزان ۲۵ درصد شده است.	۱) تولکارنی و همکارانش (۲۰۰۱)[۲]			
افزودن أمونیوم اگزالات و مخلوط أمونیوم اگزالات/استرانسیم کربنات در پیشرانههای AP/HTPB/AI				
بهترتیب سبب کاهش حساسیت دمایی به میزان ۲۳/۸ درصد و ۴۷/۶ درصد شده است.	۱) کی و همکارانس (۲۰۰۷)[۱]			

^{1.} Cured

نتيجهگيرى

مراجع

- 1. P. Thakre and V. Yang, "Solid Propellants," Encyclopedia of Aerospace Engineering, 1, 2010, pp. 1-10.
- 2. M. T. Gaunce and J. R. Osborn, "Temperature Sensitivity Coefficients of Solid Propellant Burning Rate," Acta Astronautica, 13, 1986, pp. 127-130.
- 3. T. T. Nguyen, "Burn Rate Temperature Sensitivity of Solid Rocket Propellants: an Overview of Current Status of Experimental Results," 22nd Int. Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 1991, pp. 41/1-18.
- 4. K. Kishore and K. Sridhara, "Effect of Temperature on the Burning Rate of Solid Propellants: A Review," J. *Propulsion*, 2, 1986, pp. 193-194.
- 5. J. P. Agrawal, *High Energy Materials Propellants, Explosives and Pyrotechnics*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2010.
- V. V. Kulkarni, A. R. Kulkarni, P. A. Phawade and J. P. Agrawal, "A Study on the Effect of Additives on Temperature Sensitivity in Composite Propellants," *Propellants Explos. Pyrotech.*, 26, 2001, pp. 125-129.
- Y. L. Sun, S. F. Li and D. H. Ding, "Effect of Ammonium Oxalate/Strontium Carbonate on the Burning Rate Characteristics of Composite Propellants," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 86, 2006, pp. 497-503.
- 8. R. E. Hamke, M. T. Gaunce and J. R. Osborn, "The Effect of Pressure Exponent on Temperature Sensitivity," *Acta Astronautica*, 15, 1987, pp. 377-382.
- 9. N. Kubota and H. Okuhara, "Burning Rate Temperature Sensitivity of HMX Propellants," *J. Propulsion*, 5, 1986, pp. 406-410.
- 10. N. Kubota and S. Miyazaki, "Temperature Sensitivity of Burning Rate of Ammonium Perchlorate Propellants," *Propellants Explo. Pyrotech.*, 12, 1987, pp. 183-187.
- 11. N. Kubota and K. Miyata, "Inhibition Reaction of SrCO₃ on the Burning Rate of Ammonium Perchlorate Propellants," *Propellants Explos. Pyrotech.*, 15, 1990, pp. 127-131.
- T. T. Nguyen, "New Insights into the Combustion of AP/HTPB Rocket Propellants: The Catalyst Active Sites and a Combustion Flame Model for the Ferrocene-Catalysed Combustion," *Defense Science & Technology Organization* (DSTO), 1996, pp. 679-692.
- A. I. Atwood, T. L. Boggs, P. O. Curran, T. P. Parr, D. M. Hanson-Parr, C. F. Price and J. Wiknich, "Burning Rate of Solid Propellant Ingredients, part 2: Determination of Burning Rate Temperature Sensitivity," *Journal of Propulsion and Power*, 15, 1999, pp. 748-752.
- 14. N. Kubota, K. Uchiyama and N. Hirata, "Combustion Wave Structure of Ammonium Perchlorate Composite Propellants," J. Propulsion, 2, 1986, pp. 296-300

- 15. N. Kubota, *Propellants and Explosives: Thermochemical Aspects of Combustion*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim, 2002.
- 16. E. Cohen-Nir, "Temperature Sensitivity of the Burning Rate of Composite Solid Propellants," *Combustion Science and Technology*, 9, 1974, pp. 183-194.
- 17. N. S. Cohen and D. A. Flanigan, "Mechanisms and Models of Solid-Propellant Burn Rate Temperature Sensitivity: A Review," *AIAA Journal*, 23, 1985, pp. 1538-1547.
- 18. V. Yang, T. B. Brill and W. Z. Ren, *Solid Propellant Chemistry, Combustion, and Motor Interior Ballistics*, American Institute of Aeronautics, Reston, Virginia, 2000.
- 19. T. D. Manship, "High Burn Rate Solid Composite Propellants," Master of Science Thesis, Department of Aeronautics and Astronautics, Purdue University, West Lafayette, Indiana, 2010.
- 20. K. K. Kuo and M. Summerfield, "Fundamentals of Solid Propellant Combustion," American Institute of Aeronautics and Astronautics, New York, 1984, pp. 100-120.
- 21. K. Kishore and M. R. Sunitha, "Effect of Transition Metal Oxides on Decomposition and Deflagration of Composite Solid Propellant Systems: A Survey," *AIAA Journal*, 17, 1979, pp. 1118-1125.
- 22. S. S. Joshi, P. R. Patil and V. N. Krishnamurthy, "Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate in the Presence of Nanosized Ferric Oxide," *Defense Science Journal*, 58, 2008, pp. 721-727.
- 23. S. R. Chacravarthy, E. W. Price and R. K. Sigman, "Mechanism of Burning Rate Enhancement of Composite Solid propellants by Ferric Oxide," *Journal of Propulsion and Power*, 13, 4, 1997, pp. 471-480.
- 24. K. K. Kuo and M. Summerfield, "Fundamentals of Solid Propellant Combustion," American Institute of Aeronautics and Astronautics, New York, 1984, pp. 53-106.

English Abstract

Investigation of the Effect of Iron Oxide on the Burning Rate Temperature Sensitivity of Solid Composite Propellants

Navab Fathi¹ and Mohammad Ali Dehnavi²

1- Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Imam Hossein University, Iran (Correspondent author)
2- Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Imam Hossein University, Iran (Received: 2012.10.23, Received in revised form: 2013.5.11, Accepted: 2013.5.14)

The temperature sensitivity of solid propellant burning rate directly affects the accuracy and performance of the rocket motor. In this study, the effect of additives such as iron oxide (IO) on burning rate temperature sensitivity of solid composite propellants based on HTPB was investigated by burning rate, DTA, density and auto ignition temperature experiments. Also the effect of various coarse to fine ratios of oxidizer ammonium per chlorate on temperature sensitivity was studied. The experimental results showed that the burning rates of these propellants were increased by addition of iron oxide or decreasing coarse to fine ratios of ammonium per chlorate particles. DTA results indicated that decomposition temperatures of AP were decreased by addition of iron oxide. Also the auto ignition temperatures of AP with iron oxide were decreased according to the results of auto ignition temperature test. The results also showed that the burning rate temperature sensitivity of AP/HTPB based propellants was reduced by addition of IO or decreasing coarse to fine ratios of ammonium per chlorate particles. The enhancement of burning surface temperature of AP/HTPB/IO and AP/HTPB with low coarse to fine ratios is responsible for the reduced temperature sensitivity. Very small values of the temperature sensitivity are seen when fine AP particles and IO are mixed together.

Keywords: Composite propellants, Burning rate, Temperature sensitivity, Auto ignition temperature, DTA