

## رفتار حرارتی میکرو و نانوذرات پرکلرات پتاسیم

علیرضا کمالی\*، سید محمد مهدی هادوی، حکمت رضوی زاده  
تهران- دانشگاه علم و صنعت ایران- دانشکده مهندسی مواد و متالورژی

### چکیده

پرکلرات پتاسیم ( $KClO_4$ ) از جمله مواد پرانرژی مهم به شمار می رود. در این تحقیق رفتار حرارتی این ماده با استفاده از روش آنالیز حرارتی DTA مورد بررسی قرار گرفت. مطابق با نتایج بدست آمده، این ماده در نرخ گرمایش  $5^\circ C/min$  در دمای  $305^\circ C$  دچار استحاله گشته، در دمای  $511^\circ C$  ذوب شده و در یک دمای بالاتر تجزیه می گردد. ملاحظه شد که با افزایش نرخ حرارت دهی، دماهای بحرانی افزایش می یابد. از طرف دیگر در نرخ گرمایش  $15^\circ C/min$  با کاهش اندازه ذرات از حدود  $300\mu m$ ، دماهای بحرانی کاهش یافته و در اندازه ذرات معادل  $50nm$  به حالت تعادلی نزدیک می گردد. همچنین انرژی فعال سازی تجزیه این ماده با استفاده از روش هم تبدیل نوع کسینجر تعیین شد. مقدار اندازه گیری شده معادل  $215 J/mol$ ، قابل مقایسه با مقدار تعیین شده بروشهای دیگر می باشد.

واژه های کلیدی: پرکلرات پتاسیم، آنالیز حرارتی، انرژی فعال سازی، نرخ گرمایش، اندازه ذره

### ۱. مقدمه

شیمیایی [۳] و یا افزایش دمای احتراق در این واکنشها استفاده می شود [۴]. از واکنش میان پرکلرات پتاسیم و یک ماده اکسید شونده قوی نظیر کلسیم به عنوان یک واکنش کمکی در تولید ترکیب بین فلزی آلومیناید تیتانیم گاما استفاده شده است [۵]. همچنین از مخلوطهای محترقه بخصوص ترکیب  $KClO_4$  و Al به عنوان پیشران در راکتها و موشکهای سوخت جامد استفاده می گردد [۶]. خاصیت اکسیدکنندگی پرکلرات پتاسیم بواسطه تجزیه حرارتی این ماده و تولید اکسیژن می باشد [۷].

با توجه به کاربردهای پرکلرات پتاسیم و حضور این ماده در واکنشهای شیمیایی بخصوص استفاده از آن در واکنشهای کمکی،

پرکلرات پتاسیم نمکی متشکل از گروه آنیونی  $ClO_4^-$  و کاتیونی  $K^+$  می باشد. این ماده یک اکسیدکننده قوی بوده و به عنوان یک ماده آغازگر و یا به عنوان جزیی از سوخت مورد استفاده قرار می گیرد [۱]. یک ماده آغازگر پیروتکنیک ابزاری است که جهت آغاز فرآیند احتراق در راکتھای سوخت جامد بکار می رود. از احتراق حاصله جهت جدایش برخی قطعات از سازه و در نهایت قراردھی محموله در مدار استفاده می شود [۲].

همچنین از این ماده به عنوان یک آغازگر جهت تأمین انرژی فعال سازی واکنشهای

پژوهش جهت بررسی اثر آسیاکاری گلوله ای از یک دستگاه آسیای پرانرژی مدل فریتش<sup>۱</sup> با گلوله و محفظه از جنس آگات و نسبت گلوله به پودر معادل ۱۰ به ۱ استفاده شد. همچنین جهت مطالعات میکروسکوپی از یک دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۲</sup> زیمنس و یک دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری<sup>۳</sup> مدل CEM 902A با قدرت ۱۰۰KV استفاده شد. بدین منظور ذرات پودر پیش از مطالعه، توسط دستگاه اولتراسونیک و در محلول استن بمدت زمان ۳۰ دقیقه پراکنده شدند.

جدول ۱- دانه بندی پودر پرکلرات پتاسیم مورد

استفاده

اندازه ذرات (مش)	درصد وزنی
کوچکتر از ۱۰۰	۵/۱
۱۰۰-۱۵۰	۷/۱
۱۵۰-۲۰۰	۲۹/۲
۲۰۰-۳۲۵	۵۴/۱
بزرگتر از ۳۲۵	۴/۵

در این مطالعه از روش هم تبدیل نوع کسینجر برای تعیین انرژی فعال سازی تجزیه پرکلرات پتاسیم استفاده شد. در این قسمت دلیل انتخاب روش مذکور به اختصار بیان می گردد. در حال حاضر دو دیدگاه برای ارزیابی های سینتیکی وجود دارد:

الف) دیدگاه متکی بر مدل<sup>۴</sup>

شناسایی رفتار حرارتی این ماده از اهمیت بسزایی برخوردار است. با این وجود تحقیقات کمی در این زمینه انجام شده است. معمولاً پارامترهایی از قبیل اندازه ذرات، خلوص و نرخ گرمایش بر رفتار حرارتی مواد مؤثرند. رفتار حرارتی  $KClO_4$  با اندازه ذرات متفاوت از متوسط  $150\mu m$  تا  $44\mu m$  با استفاده از آنالیز DSC و TG بررسی شده است [۷]. مطابق با این مطالعه ذرات با ابعاد کوچکتر در دماهای کمتری تجزیه می شوند.

با این وجود رفتار این ماده در اندازه ذرات بزرگتر و کوچکتر از محدوده فوق و بخصوص رفتار این ماده در حالات نانومتری پوشش داده نشده است. در این تحقیق، این خواص بکمک آزمایشهای غیرهم دمای DTA مورد بررسی قرار گرفته و انرژی فعال سازی تجزیه این ماده با استفاده از روش هم تبدیل نوع کسینجر محاسبه شده است [۸].

## ۲. مواد و روش تحقیق

در این تحقیق از پودر پرکلرات پتاسیم ساخت شرکت مرک با دانه بندی نشان داده شده در جدول ۱ استفاده شد.

آزمایشهای آنالیز حرارتی با استفاده از یک دستگاه DTA مدل ریگاکو ۸۲۱ تحت هوای استاتیک با نرخهای حرارتی ۵ و ۱۰ و  $15^\circ C/min$  انجام شد. ماده مرجع در این سیستم  $\alpha-Al_2O_3$  بشکل پودر بود. وزن نمونه مورد آزمایش تقریباً  $17mg$  انتخاب شد. جهت انجام آنالیز پراش اشعه ایکس از ماده حاصل از گرمایش پرکلرات پتاسیم، مواد حاصل از هشت بار گرمایش ماده در دستگاه DTA تحت آنالیز XRD قرار گرفت. در این

۱- Fritsch

۲- Scanning electron microscope

۳- Transition electron microscope

۴- Free Approach Model

اگر اندازه گیری های مختلف با استفاده از نرخهای حرارت دهی مختلف انجام گیرد، می توان از روشهای هم تبدیل<sup>۲</sup> بگونه ای موفقیت آمیز استفاده کرد [۹]. استفاده از روشهای هم تبدیل جهت مطالعه سینتیکی بدون مدل بطور وسیع مورد قبول قرار گرفته و بکار بسته شده است. می توان از روشهای هم تبدیل نوع کیسینجر برای تعیین انرژی فعال سازی متوسط ( $E_a$ ) استفاده کرد. بر اساس تحقیقات بعمل آمده، این روشها همگی منجر به معادله زیر خواهند شد [۱۰]:

(۲)

$$\ln\left(\frac{T_p^s}{\phi}\right) = A \frac{E_a}{RT_p} + \text{const} \tan t$$

در رابطه فوق،  $T_p$  دمای پیک در منحنی DSC و DTA و پارامتر  $\Phi$ ، نرخ حرارت دهی است.  $S$  یک مقدار عددی ثابت است.  $A$  نیز ثابتی است که بستگی به انتخاب  $S$  دارد. درخصوص مقادیر  $S$  و  $A$  تحقیقات زیادی انجام شده است. بر اساس تحقیقات استارینک (Starink)، با انتخاب پارامترهای  $A$  و  $S$  بصورت زیر، تقریب بسیار دقیقی از  $E_a$  بدست می آید [۱۱]:

(۳)

$$S=1.8 \quad \text{و} \quad A=1.0070-1.2 \times 10^{-5} E_a$$

انرژی فعال سازی ( $E_a$ ) را می توان از ترسیم منحنی  $\ln\left(\frac{T_p^{1.8}}{\phi}\right)$  بر حسب  $\frac{1}{T_p}$  محاسبه کرد. در تحقیق حاضر از روش مزبور برای محاسبه انرژی فعال سازی تجزیه پرکلرات پتاسیم استفاده شده است.

### ۳. نتایج و بحث

این دیدگاه متکی بر تطبیق اطلاعات آزمایشگاهی بر یک مدل می باشد. در مطالعات سینتیکی متکی برمدل، رابطه زیر بطور وسیع مورد استفاده قرار گرفته است [۸]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T)f(\alpha) = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)f(\alpha) \quad (۱)$$

در رابطه فوق  $\alpha$  میزان پیشرفت واکنش،  $t$  زمان،  $R$  ثابت گاز و  $T$  دماست.  $f(\alpha)$  تابع مدل سینتیکی می باشد.  $A$  و  $E_a$  نیز که پارامترهای آرنیوس می باشند به ترتیب یک عدد ثابت و انرژی فعال سازی هستند. با انتخاب شکل  $f(\alpha)$  و تطبیق اطلاعات آزمایشگاهی بر مدل فرضی، پارامترهای آرنیوس تعیین می گردند. روش متکی بر مدل برای آزمایشهای هم دما با موفقیت نسبی روبرو بوده است. ولی در آزمایشهای غیر هم دما،  $\alpha$  و  $T$  هر دو بصورت همزمان تغییر می کنند. در این موارد معمولاً تفکیک توابع دمایی  $k(T)$  و تابع مدل  $f(\alpha)$  با شکست مواجه بوده است. به بیان دیگر، به دلیل تغییرات شدید پارامترهای آرنیوس، هیچ مدل  $f(\alpha)$  نمی تواند بگونه ای رضایت بخش بر نتایج آزمایشگاهی منطبق باشد. بهمین دلیل روشهای متکی بر مدل، منجر به حصول مقادیر غیر معینی از پارامترهای آرنیوس می گردند [۸].

(ب) دیدگاه بدون مدل

روشهای بدون مدل، امکان ارزیابی پارامترهای آرنیوس را بدون انتخاب مدلی برای واکنش مهیا می کنند. مطابق با تحقیقات کسینجر و ازوا<sup>۱</sup>،

۱- Kissinger And Ozawa

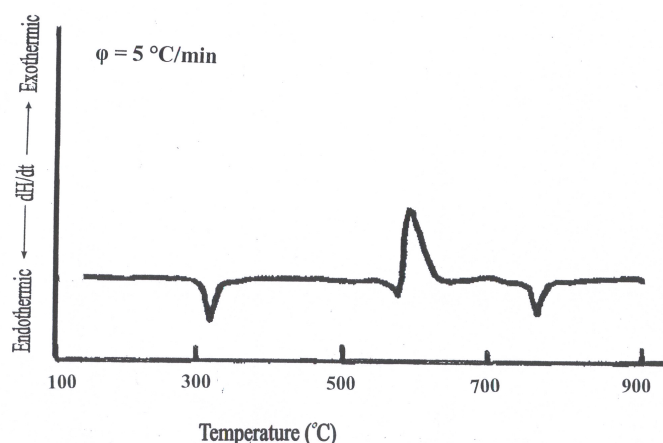
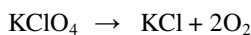
۲- Isoconversional Methods

### ۳-۱- بررسی اثر نرخ گرمایش بر دماهای بحرانی

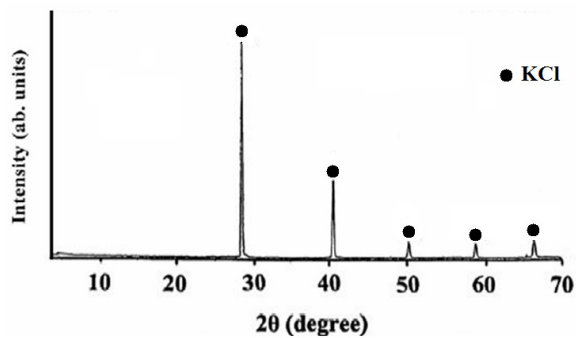
در شکل ۱ منحنی غیرهم دمای DTA پرکلرات پتاسیم در نرخ گرمایش  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  رسم شده است. همانطوریکه در شکل ۱ نشان داده شده، یک پیک گرماگیر در دمای  $305^{\circ}\text{C}$  وجود دارد. این پیک مربوط به استحالته فازی پرکلرات پتاسیم از ساختار رومبیک به ساختار مکعبی است.

در تحقیقات دیگری که توسط سایر محققین گزارش شده، این تغییر ساختار در دمای حدود  $300^{\circ}\text{C}$  می باشد [۷]. یک پیک گرماگیر نیز در دمای  $588^{\circ}\text{C}$  وجود دارد. پیک مزبور متعلق به ذوب پرکلرات پتاسیم می باشد. مطابق با تحقیقات سایر محققان [۷] پرکلرات پتاسیم در دمای حدود  $580^{\circ}\text{C}$  ذوب می گردد. بلافاصله پس از این پیک گرماگیر، یک پیک گرمازا با شدت بالا مشاهده می گردد. پیک مزبور مربوط به تجزیه پرکلرات پتاسیم می باشد. در نهایت در دمای  $758^{\circ}\text{C}$  یک پیک

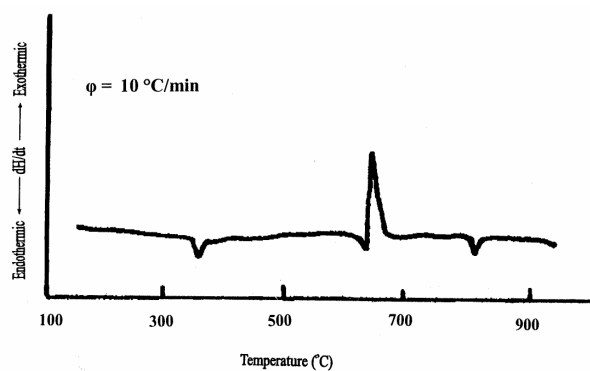
گرماگیر مشاهده می شود. الگوی XRD از پودر خارج شده از دستگاه DTA تا دمای  $800^{\circ}\text{C}$  در شکل ۲ مشاهده می گردد. مطابق با این شکل، محصول نهایی فرآیند گرمایش، پرکلرات پتاسیم (KCl) بوده و پیک گرماگیر موجود در دمای  $758^{\circ}\text{C}$  متعلق به ذوب این ماده است. دمای ذوب تعادلی کلرید پتاسیم،  $773^{\circ}\text{C}$  می باشد. کاهش دمای ذوب KCl در آزمایش DTA بدلیل گرمای آزاد شده در جریان تجزیه پرکلرات پتاسیم می باشد. در شکل های ۳ و ۴ و ۵ منحنی های غیرهم دمای DTA از پرکلرات پتاسیم در نرخ های گرمایش ۱۰ و ۱۵ و  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  رسم شده است. میزان اتلاف جرم پرکلرات پتاسیم در اثر گرمایش از دمای محیط تا دمای  $700^{\circ}\text{C}$  در نرخ گرمایش  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  معادل  $44/13$  درصد اندازه گیری شد (شکل ۶). این مقدار نزدیک به مقدار تئوری ( $46/18$  درصد) متناظر با واکنش زیر می باشد:



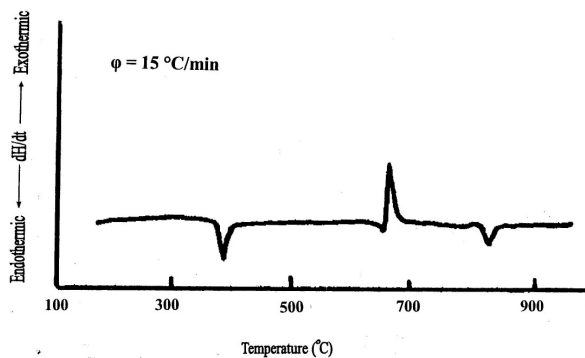
شکل ۱- منحنی DTA از پرکلرات پتاسیم با نرخ گرمایش  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$



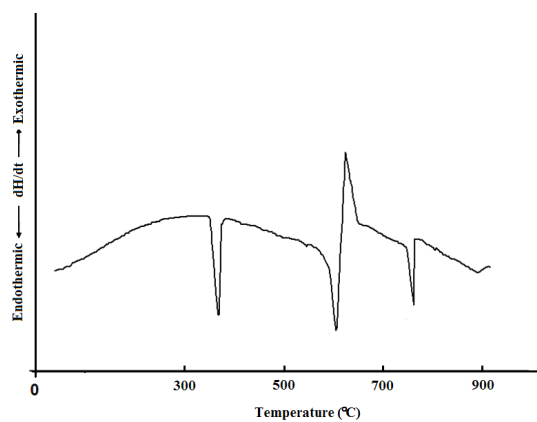
شکل ۲ - الگوی پراش اشعه ایکس از محصول فرآیند گرمایش KCl تا دمای ۸۰۰°C



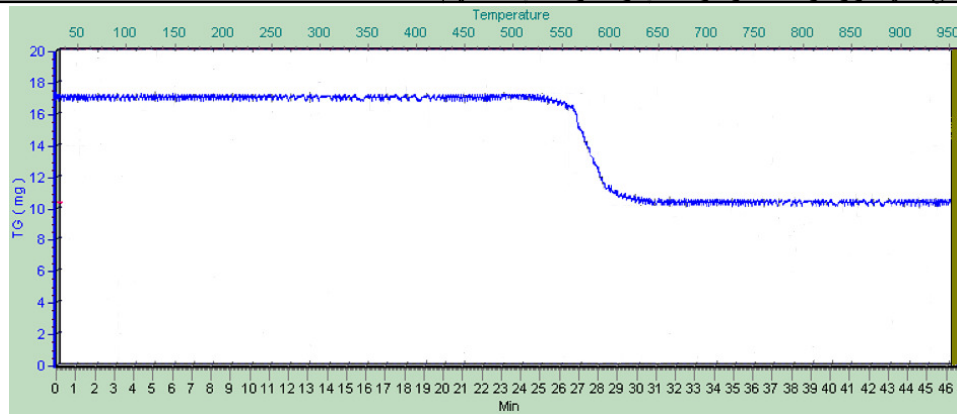
شکل ۳ - منحنی DTA از پرکلرات پتاسیم با نرخ گرمایش ۱۰ °C/min



شکل ۴ - منحنی DTA از پرکلرات پتاسیم با نرخ گرمایش ۱۵ °C/min



شکل ۵ - منحنی DTA از پرکلرات پتاسیم با نرخ گرمایش ۲۰ °C/min



شکل ۶- منحنی TG از پودر پرکلرات پتاسیم

جدول ۲ - دماهای بحرانی  $KClO_4$  در نرخهای حرارت دهی مختلف و همچنین حالت تعادلی

	نرخ حرارت دهی ( $^{\circ}C/min$ )				
	۲۰	۱۵	۱۰	۵	
دماهای بحرانی در حالت تعادلی ( $^{\circ}C$ )					
۳۰۰	۳۶۹	۳۹۱	۳۵۱	۳۰۵	دمای استحاله
۵۸۰	۶۲۳	۶۷۶	۶۳۹	۵۸۸	دمای تجزیه
۷۷۳	۷۶۳	۸۴۴	۸۱۰	۷۵۸	دمای ذوب کلرید پتاسیم

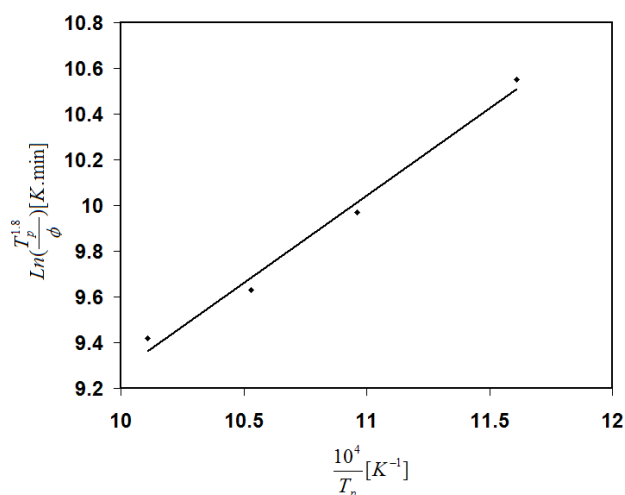
فیک<sup>۱</sup>، میزان نفوذ با زمان فراهم شده برای این پدیده در ارتباط است. همچنین مطابق با مشاهدات آرنیوس<sup>۲</sup>، عوامل موثر در سینتیک یک واکنش شیمیایی عبارت از فاکتور فرکانس، دما و انرژی فعال سازی می باشند. فاکتور فرکانس عبارت از احتمال برخورد موثر بین عوامل واکنش می باشد. بر اساس تئوری برخورد، سرعت واکنش بستگی به تعداد برخوردهای عوامل واکنش دارد. در جریان یک واکنش شیمیایی تعداد برخوردهای موثر وابسته به دما، سطح

با توجه به شکلهای ۱ و ۳ و ۴ و ۵، مقادیر دماهای بحرانی برحسب نرخ گرمایش در جدول ۲ نشان داده شده است. نتایج جدول ۲ نشانگر این امر است که با افزایش نرخ گرمایش، دمای استحاله، ذوب و تجزیه پرکلرات پتاسیم و همچنین دمای ذوب کلرید پتاسیم به سمت دماهای بیشتر منتقل شده است. این مشاهده با توجه به مبانی سینتیک تغییر حالت‌های فازی و واکنش‌های شیمیایی قابل توجیه است. نفوذ اتم‌ها کنترل کننده سینتیک یا سرعت تغییر حالت‌های فازی است [۱۲]. مطابق با قوانین

۱- Fick' laws  
۲- Arrhenius

میزان اتلاف جرم در منحنی TG در نظر گرفته می شود. انرژی فعال سازی بدست آمده برای تجزیه پرکلرات پتاسیم با این روش برای یک اندازه دانه خاص معادل  $230 \text{ kJ/mol}$  می باشد [۷].

همانگونه که ملاحظه می شود، توافق مناسبی بین انرژی فعال سازی محاسبه شده توسط دو روش وجود دارد. اختلاف موجود، بدلیل روشهای متفاوت بکارگرفته شده و نیز دانه بندی پودر پرکلرات پتاسیم مورد استفاده می باشد.



شکل ۷- منحنی  $\ln(T_p/\phi)$  در مقابل  $10^4/T_p$

### ۳-۳- بررسی اثر آسیاکاری گلوله ای بر دماهای بحرانی

جهت بررسی اثر اندازه و مورفولوژی ذرات بر دماهای بحرانی از آسیاکاری گلوله ای استفاده شد. بدین منظور نمونه  $\text{KClO}_4$  به مدت زمانهای ۴، ۶، ۸ و ۱۲ ساعت تحت آسیاکاری قرار گرفته و سپس تحت آنالیز DTA با نرخ گرمایش  $15^\circ\text{C/min}$  و مطالعات میکروسکوپی قرار گرفت. در شکل (۸) نتایج

واکنش و همچنین زمان می باشند [۱۳]. در آزمایشهای DTA مقدار نرخ گرمایش مبین زمان حضور ماده در دماهای مختلف می باشد. بنابراین انتظار می رود که با افزایش نرخ گرمایش و به عبارت دیگر کاهش زمان حضور ماده در دماهای مختلف، دمای وقوع تحولات افزایش یابد. این مسئله هم در خصوص تحولات نفوذی و هم در مورد واکنشهای شیمیایی صادق می باشد.

### ۲-۲- محاسبه انرژی فعال سازی تجزیه پرکلرات پتاسیم

جهت تعیین میزان انرژی فعال سازی واکنش تجزیه پرکلرات پتاسیم، از روش هم تبدیل نوع کسینجر با تقریب استارینک استفاده شد. بدین منظور مقادیر  $\frac{1}{T_p}$  در مقابل

$$\ln\left(\frac{T_p}{\phi}\right)^{1.8}$$

ترسیم شد (شکل ۶). رابطه زیر با

تقریب مناسبی بر منحنی نشان داده شده در شکل ۷ قابل تطبیق می باشد:

$$\ln\left(\frac{T_p}{\phi}\right)^{1.8} = \frac{9235}{T_p} - 2.886 \quad (4)$$

مطابق با رابطه (۲) شیب خط مزبور معادل مقدار  $A (E_a / R)$  می باشد. با جایگزینی رابطه متناظر با پارامتر  $A$  از رابطه (۲)، مقدار انرژی فعال سازی معادل  $215 \text{ kJ/mol}$  بدست می آید.

انرژی فعال سازی یک واکنش تجزیه حرارتی را می توان با استفاده از منحنی های TG در نرخهای حرارت دهی مختلف تعیین کرد [۷]. در این روش، میزان پیشرفت واکنش ( $\alpha$ ) معادل با

میکرون، دماهای بحرانی بیشترین کاهش را بسمت دماهای تعادلی می یابند و پس از آن از نرخ آن کاسته می شود. از سوی دیگر قابل ملاحظه است که با انجام ۱۲ ساعت آسیاکاری پرانرژی اندازه ذرات به میزان ۵۰ nm کاهش یافته است (شکل ۱۳). از شکل (۹) مشهود است که در حالت مزبور دماهای بحرانی  $KClO_4$  به دماهای بحرانی تعادلی بسیار نزدیک می گردد.

به عبارت دیگر با افزایش نرخ گرمایش از ۵ به  $5^\circ C/min$  ۱۵ دماهای بحرانی  $KClO_4$  شامل دمای استحاله، دمای ذوب و دمای تجزیه افزایش یافته و از دماهای تعادلی فاصله می گیرند. از سوی دیگر در نرخ گرمایش  $5^\circ C/min$  ۱۵ با کاهش اندازه ذرات، دماهای بحرانی کاهش یافته و در حالات نانومتری به حالات تعادلی نزدیک می گردد.

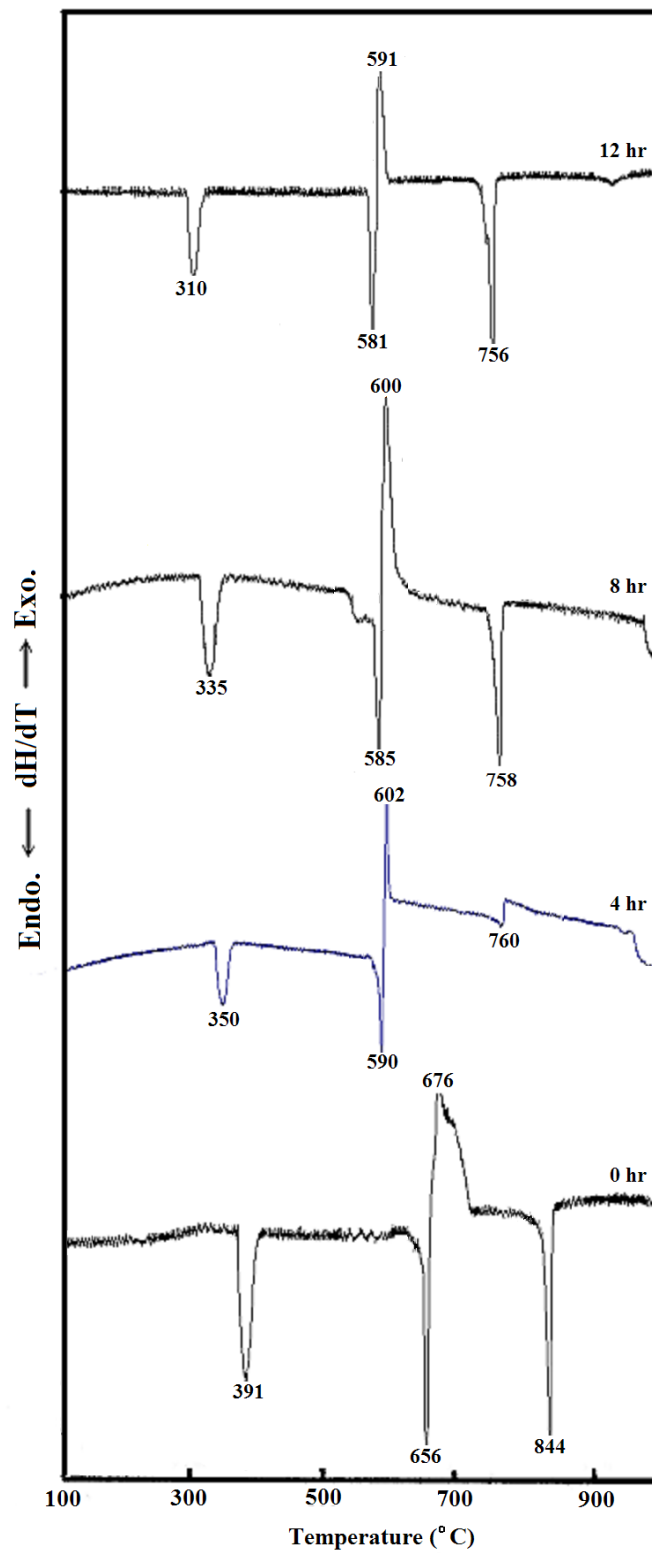
همانگونه که بیان شد، با افزایش نرخ گرمایش و به عبارت دیگر کاهش زمان حضور ماده در دماهای مختلف، دمای وقوع تحولات افزایش می یابد. می توان نتیجه گرفت که با کاهش اندازه ذرات، مسافتهای انتقال حرارت کاهش یافته و بنابراین سرعت هم دمایی ذرات در دماهای مختلف افزایش می یابد. بدیهی است که انتقال حرارت در ذرات ریزتر سریع بوده و موجب کاهش تأثیر نرخ گرمایش می گردد.

آنالیز DTA از نمونه های آسیاشده نشان داده شده است. مطابق با شکل مزبور با افزایش زمان آسیاکاری دماهای بحرانی بسمت دماهای کمتر منتقل شده است. در شکل (۹) دمای استحاله و تجزیه  $KClO_4$  بر حسب زمان آسیاکاری و همچنین دماهای بحرانی در حالت تعادل نشان داده شده است. همانگونه که از شکل (۹) ملاحظه می گردد.

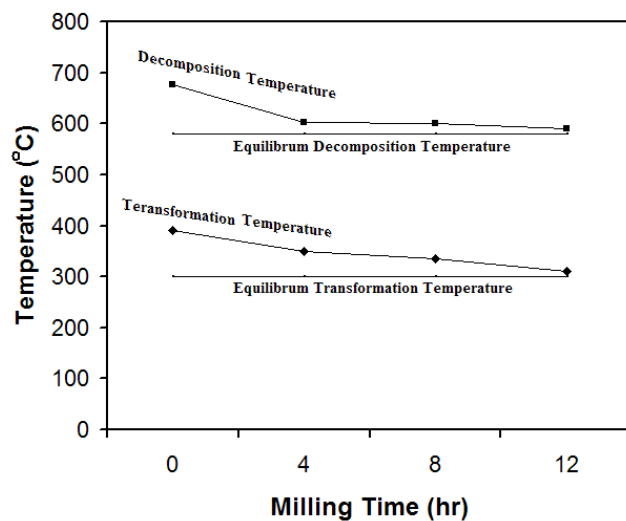
با افزایش زمان آسیاکاری، دماهای بحرانی  $KClO_4$  کاهش یافته و به دماهای تعادلی مربوطه نزدیک می گردد. جهت پی بردن به تأثیر آسیاکاری بر ذرات  $KClO_4$  از تصاویر میکروسکوپی استفاده شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی از پودر اولیه و پودرهای آسیا شده در شکلهای (۱۰) الی (۱۳) مشاهده می گردد. مطابق با شکلهای مزبور با افزایش زمان آسیاکاری ذرات به ابعاد کوچکتری رسیده اند. اندازه تقریبی ذرات بر حسب زمان آسیاکاری مطابق با تصاویر میکروسکوپی در شکل (۱۴) نشان داده شده است.

با مقایسه شکلهای (۹) و (۱۴) چنین استنباط می گردد که با انجام عملیات آسیاکاری ذرات ریز شده و بطور همزمان دماهای بحرانی  $KClO_4$  به دماهای بحرانی تعادلی نزدیک می گردد. این اثر پس از ۴ ساعت آسیاکاری دارای بیشترین تأثیر بوده و سپس از آهنگ آن کاسته می گردد. به این معنی که با کاهش ذرات از حدود ۳۰۰ به ۲۰

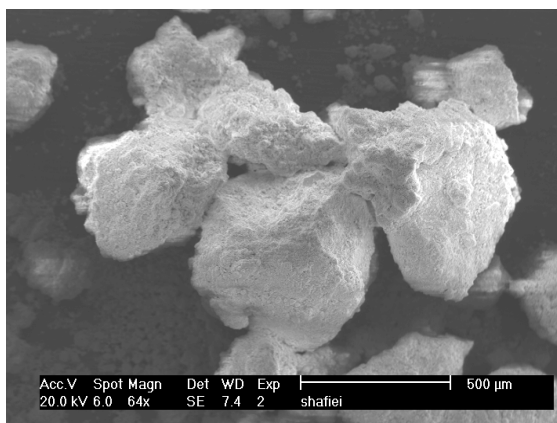




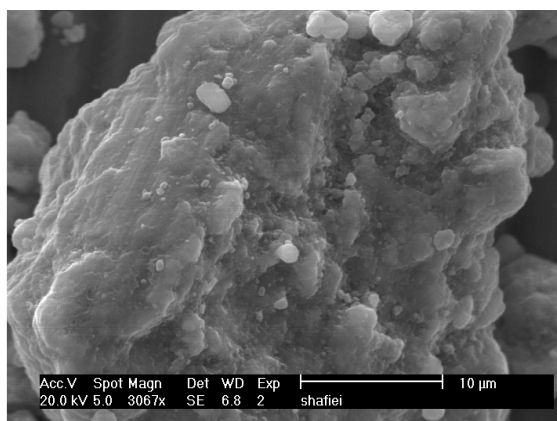
شکل ۸- آنالیز DTA از پودر  $\text{KClO}_4$  آسیاکاری شده ب مدت ۰، ۴، ۶، ۸ و ۱۲ ساعت با نرخ گرمایش  $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$



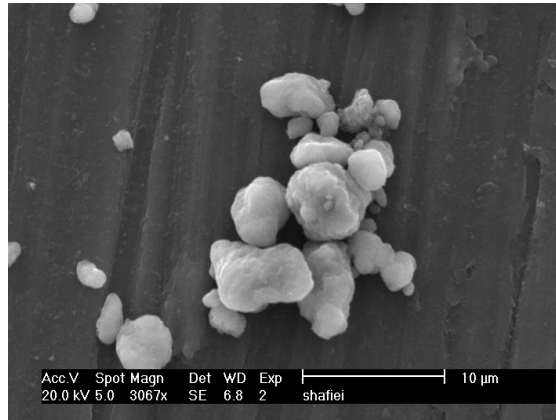
شکل ۹ - دمای استحاله و تجزیه  $KClO_4$  بر حسب زمان آسیاکاری و همچنین دماهای بحرانی در حالت تعادل



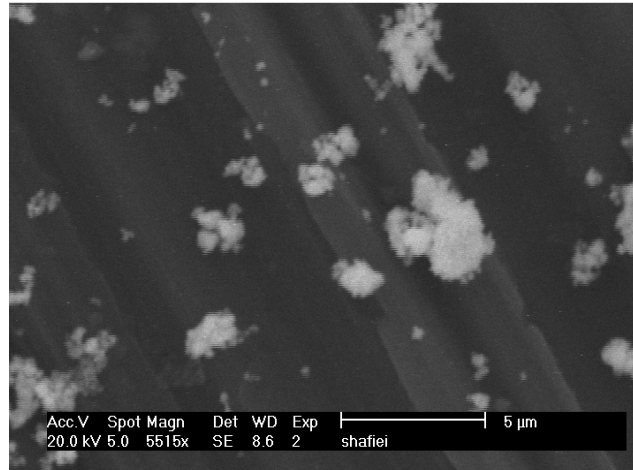
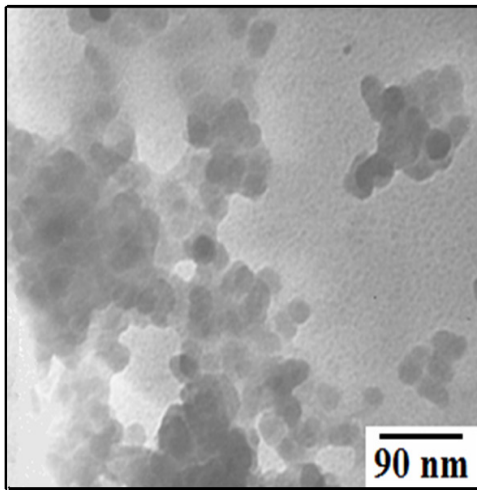
شکل ۱۰- تصویر SEM از پودر  $KClO_4$  آسیانشده



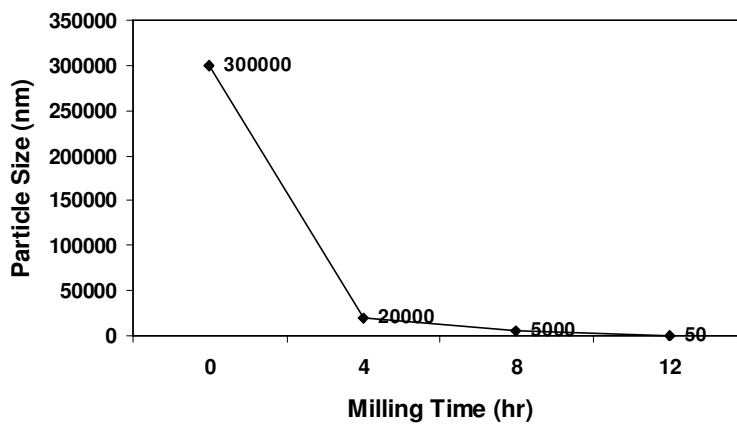
شکل ۱۱- تصاویر SEM از پودر  $KClO_4$  بعد از ۴ ساعت آسیاکاری



شکل ۱۲- تصاویر SEM از پودر  $KClO_4$  بعد از ۸ ساعت آسیاکاری



شکل ۱۳- تصویر SEM (سمت راست) و تصویر TEM (سمت چپ) از پودر  $KClO_4$  بعد از ۱۲ ساعت آسیاکاری



شکل ۱۴- اندازه تقریبی ذرات  $KClO_4$  بر حسب زمان آسیاکاری

#### ۴. نتیجه گیری

- [1]. Shimizu, T., "The Surface explosion of pyrotechnic mixture", 18<sup>th</sup> International Pyrotechnics Seminars, Breckenridge, USA, pp. 835-840 (1992).
- [2]. Kosanke, K. L., Kosanke, B. J., "Pyrotechnic ignition and propagation: a review", Journal of Pyrotechnics, No. 6, pp. 72-78 (1997).
- [3]. Biswas, A., Sharma, I.G., Kale, G.B., "Synthesis of Neodymium Aluminate by Aluminothermic Reduction of Neodymium Oxide", Metals & Materials Transaction B, vol. 29B, pp. 837-841 (1998).
- [4]. Ray, H.S., "Extraction of Nonferrous Metals", East-West Press, Delhi, pp. 330, (1996).
- [5]. Kamali, A., Razavizadeh, H., Hadavi, S.M.M., "Simultaneous production of gamma titanium aluminate and grossite", AU patent, No. 2005100278 A4, (2005).
- [6]. Hatanaka, S., Miyahara, A., "Combustion properties of Al/KClO<sub>3</sub>, Al/KClO<sub>4</sub> pyrotechnic compositions for fireworks", 20<sup>th</sup> International pyrotechnics Seminar, Colorado Springs, pp. 719-728, (1994).
- [7]. Lee, J.S., Hsu, C.K., Jaw, K.S., "The thermal properties of KClO<sub>4</sub> with different particle size", Thermochimica Acta 367-368, pp. 381-385 (2001).
- [8]. Sbirazzuoli, N., Vincent, L.V., Yuzovkin, S., "Comparison of several computational procedure for evaluating the kinetics of themally simulated condensed phase reactions", Chemom. Intell. Lab. 54, pp. 53-60 (2000).
- [9]. V. C. S. Reynoso, V. C. S., Yukimitu, K., Nagami, T., "Crystallization kinetics in phosphate sodium-based glass studied by DSC technique", J. Phys. Chem. Solids 64, pp. 27-30 (2003).
- [10]. Fan, R.H., Liu, B., J. de Zhang, J., Bi, J.O., Yin, Y.S., "Kinetic evaluation of combustion synthesis  $3\text{TiO}_2 + 7\text{Al} \rightarrow 3\text{TiAl} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$  using non-isothermal DSC method", Materials Chemistry and Physics, Vol. 91, pp. 140-145 (2005).
- [11]. Starink, M. J., "A new method for the derivation of activation energies from experiments performed at constant heating rate", Thermochim. Acta, Vol. 288, pp. 97-104 (1996).

[۱۲]. شومان، پائول، ترجمه ساعتچی، احمد، صراف ماموری، رسول، نفوذ در جامدات، انتشارات دانشگاه تربیت مدرس، ۱۳۷۵.

[۱۳]. صدرنژاد، خطیب الاسلام، فرآیندهای - سینتیکی در مهندسی مواد و متالورژی، موسسه انتشارات امیرکبیر- تهران، ۱۳۷۲.

در این تحقیق رفتار حرارتی پرکلرات پتاسیم به کمک آزمایشهای غیر هم دمای DTA در شرایط مختلف از نظر نرخ گرمایش و اندازه ذره مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می دهند که پرکلرات پتاسیم در نرخ گرمایش  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  در دمای  $305^\circ\text{C}$  دچار تغییر ساختار از ساختار رومبیک به مکعبی می گردد. این ماده در دمای  $580^\circ\text{C}$  ذوب شده و در یک دمای بالاتر تجزیه می گردد. محصول فرآیند تجزیه (KCl) در دمای  $758^\circ\text{C}$  ذوب می گردد. با افزایش نرخ گرمایش از  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  به  $15^\circ\text{C}/\text{min}$  دمای ذوب و دمای بحرانی  $\text{KClO}_4$  شامل دمای استحاله، دمای ذوب و دمای تجزیه افزایش می یابد. با انجام آسیاکاری گلوله ای، ابعاد ذرات کاهش می یابد. در نرخ گرمایش  $15^\circ\text{C}/\text{min}$  با کاهش اندازه ذرات از حدود  $300$  به  $20$  میکرون (۴ ساعت آسیاکاری)، دماهای بحرانی بیشترین کاهش را بسمت دماهای تعادلی یافته و سپس از نرخ آن کاسته می شود. با انجام  $12$  ساعت آسیاکاری، اندازه ذرات به میزان  $50 \text{ nm}$  کاهش می یابد. در حالت مزبور دماهای بحرانی  $\text{KClO}_4$  به دماهای بحرانی تعادلی بسیار نزدیک می گردد. عدم وابستگی خواص حرارتی  $\text{KClO}_4$  به نرخ گرمایش در اندازه ذرات نانومتری مبین ظهور یک فناوری توانمند ساز در حوزه مواد پرانرژی است. انرژی فعال سازی تجزیه پرکلرات پتاسیم بروش هم تبدیل نوع کسینجر معادل  $215 \text{ kJ/mol}$  محاسبه شد.

## ۵. مراجع

