



تهیه پیشرانه جامد مولد گاز بر پایه آمونیوم نیترات در فاز پایدار

ابوالقاسم زینلی^۱، مرتضی غفوری^۲، حسین مؤمنیان^۳

تهران - دانشگاه جامع امام حسین(ع)

(تاریخ وصول: ۹۱/۰۶/۱۴، تاریخ پذیرش: ۹۱/۰۹/۲۲)

چکیده

در این تحقیق یک پیشرانه جامد مولد گاز بر پایه اکسید کننده آمونیوم نیترات ساخته شده است. با توجه به نایایداری فازی آمونیوم نیترات معمولی ابتدا آمونیوم نیترات در آب حل شد و مجدداً به همراه نمک پتاسیم نیترات، بلورین، خشک و آسیاب گردید تا آمونیوم نیترات میکرونیزه پایدار بdest آید. سپس آمونیوم نیترات پایدار شده در فرمولا سیون یک پیشرانه جامد بکار گرفته شد و خواص مکانیکی و سوزشی آن ارزیابی گردید. برای نمونه های ساخته شده، مقادیر تنش حد اکثر برابر MPa ۰/۷۶-۰/۶۶ درصد کرنش ۲۷-۲۲ درصد و سرعت سوزش mm/s ۲-۱/۵ بدست آمد. همچنین دمای گازهای احتراق در محدوده K ۸۴۰-۹۰۰ محاسبه گردید. این نتایج نشان داد پیشرانه تولید شده، می تواند الزامات اولیه یک پیشرانه جامد مولد گاز را برآورده سازد.

واژه های کلیدی: مولد های گاز، اکسید کننده، آمونیوم نیترات، پتاسیم نیترات، آمونیوم نیترات فاز پایدار

۱- مقدمه

های مولد گاز مورد اساس تفاده هقرار گرفته بایه آزیدهای فلزات قلایی و قلایی خیاکی به خصوصی دیده اند [۴]. علی‌رغم مزایایی که کار گیری آزیدهای قلایی و قلایی خیاکی دارد تولید گاز غیر سمتی تروزنو ذرات باقی مانده ها مامد، به دلیل سمتی و خطرناک بودن آزیدهای قلایی و قلایی خیاکی از دلیل این مولد گاز غیر آزمدی صورت گرفت. با توجه به مضرات سمتی دیده اند، ادمول گاز مسخوت های مولد گاز در سال های ۱۹۶۱-۱۹۵۷ بر پایه سوت های دوپایه (بیتروسلولز) بنانه داشتند [۵] به دلیل قیمت پایین نیمانده متأسفانه بسیار بیاز خصوصیات نامطلوب آن دیده گرفته شد که از آن جمله همی توان به عدم پایداری حرارتیو شیمیایی در از مدت توکافی- (ماده های طور اتو کاتالیتیک یا جزئی شود) و تولید در صد بالای گازهای مضر (به خصوص CO) در فاز گازی اشاره کرد [۶] با توجه به معايیر بیان شده، افزایش تراصیر ایسamanه-

مولد گاز^۴ (گازنر اتور)، دستگاهی است که با تولید گازهای ناشی از احتراق احتراق یک سوت می تواند کاربردهای مختلفی داشته باشد [۱]. مولد های گازی که بر اساس فرمول اس اس فرمول اسیون مود شیمیایی پر انرژی طراحی شده اند، اغلب سیاست حریک دار احتراق سریع گردیده بودند انجاد انفجار، حجم زیاد یگاز تولید می کنند [۲]. مولد های گاز شیمیایی نسبت به سایر مولد های گاز (نوع مکانیکی مانند سامانه های هیدرولیک و کمپرسور های گازی)، دارای مزایایی مانند سبک تر و کوچک تر بودن، قابلیت عملکرد در زمان کوتاه تر و توانایی تولید گازهای گرم یا سرد بر حسب نوع کاربرد، می باشند [۳]. تاریخ چهی استفاده از مولد های گاز به سال ۱۹۴۴ میلادی در جریان جنگ جهانی دوم باز می گردد، که برای خستگی بار در ساختمان یک هوایی ایمانی جنگی آلمانی جهت پرتاب صندلی خلبان استفاده شدند. اولین نوع خنثی که برای سامانه-

* E-mail: dr.mghafoori@gmail.com

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد

۲- استادیار

۳- مری

^۴-Gas generator

با توان اندک محدود شده است [12] و به علت برخی از محدودیت‌ها، تا کنون از پتانسیل کامل این ماده در صنعت مواد منفجره بهره برداری نشده است. معایب عمده آمونیوم نیترات، نقطه ذوب پایین آن (0°C)، رطوبت پذیری بالا، بی‌شک بودن ذرات آن، افزایش سخت این ماده و از همه مهم تغییرات فازی آن می‌باشد. از طرف دیگر، سرعت سوزش پایین، دمای پایین گازهای احتراق آن و عدم خوردگی گازهای احتراق و ذرات جامد در محصولات احتراق، از امتیازات بسیار خوب این ماده به عنوان اکسیدکننده در فرمولاسیون پیشانه‌ها می‌باشد [13-17].

آمونیوم نیترات محتوای اکسیژن فعال اندکی دارد ولی گرمایی تجزیه آن بالا است (29/6 Kcal/mol) [29]. به هر حال تمامی محصولات احتراق این ماده گازی بوده که در مقایسه با سایر اکسیدکننده‌ها، کمترین وزن مولکولی را دارند. دمای شعله آن برابر 2150°C - 1730°C و سرعت سوزش آن پایین است (70kg/cm² در 0/1-0/3 cm/s). آمونیوم نیترات به راحتی در آمونیاک حل می‌شود. در انتقال با دمای 20°C (3/8gr/100ml)، و در متابول 20°C (17/1gr/100ml) حل می‌شود. انحلال پذیری آن در آب بر حسب 100ml/gr در دماهای صفر، 20 و 100 درجه سانتی‌گراد به ترتیب 118، 192 و 871 است [10].

نقاطه ذوب پایین معمولاً باعث می‌شود که پیشانه مشتعل شده در اثر جمع شدن مایعی که ناشی از اکسیدکننده مذاب است، خاموش شود که این موجب می‌گردد تا اجزای قابل احتراق در ناحیه واکنش خاموش شوند. برای جلوگیری از این حالت، موادی که گرانروی آمونیوم نیترات مذاب را افزایش می‌دهند، به آن اضافه می‌شود. این ماده به سختی دچار افزایش می‌شود لذا باید عوامل تسهیلکننده افزایش (ترکیبات محتوی کروم)، به فرمولاسیون آن اضافه شود [1]. بسیاری از اکسیدکننده‌ها متحمل تغییرات فازی می‌شوند، ولی دمای این تغییرات برای آمونیوم نیترات، دمای محیط است اما برای دیگر اکسیدکننده‌ها، در دماهایی بالاتر از دمای محیط است که روی کیفیت سوخت طی ذخیره‌سازی تأثیر نمی‌گذارد. به عبارت دیگر، در اثر این تغییرات فازی، ساختار کریستالی آمونیوم نیترات به شدت تغییر می‌کند که این تغییرات موجب افزایش حجم بلور جامد می‌گردد. مشخص است که تغییر حجم اکسیدکننده تأثیرات مخرب و خطرناکی بر خواص نهایی پیشانه جامد دارد. آمونیوم نیترات دارای چند تغییر فازی است که تابعی از دما هستند و یکی از این تغییرات در دمای محیط رخ می‌دهد (جدول 1) [10].

جدول 1- تغییرات فازی آمونیوم نیترات در دماهای مختلف [10].

گرمایانتقالفاز (Kcal/mol)	دما (درجه سانتی‌گراد)	ساختار کریستالی	تغییر فازی
0/13	-18	-	V-IV
0/4	32/2	رومبیک	IV-III
0/35	84/2	تتراگونال	III-II

هایمولد گاز، محقق ابهیه سوخت های جدید یانداختکه خصوصیاتی چون عدم می‌نمود اولیه، ایندیرس ساخته ای ایندیلید آن، قیمت پایین نمود اولیه و قابل استرسیه آن ها، امکان تولید در مقیاس بالا و پایداری حرارتی شیمیایی بالا را دارا باشند. از این رو پیشانه‌های جامد مورد توجه قرار گرفته و در طول زمان تکامل پیدا کردند. فرماتها و اکسلاطهای فازی در سال 1976 به عنوان جایگزین آزیدهای فلزی استفاده شدند. بعد از آنها در سال 1983 از سیانامید به عنوان سوخت در مولد گاز استفاده شد. در سال 1994 از آمیدها (آزو دی کربن آمید و هیدرازو دی کربن آمید) به عنوان سوخت مولد گاز استفاده شد. دی سیانامیدها، دسته دیگری از سوخت‌های مولد گاز بودند که در سال 1996 استفاده شدند. تری آزینها و آزویها نیز طی سال‌های 1997 و 1999 به عنوان سوخت در ترکیب پیشانه مولد گاز استفاده شدند. سوخت‌های آزیدی از دهه 1990 به تدریج کنار گذاشته شدند. امروزه عمدتاً از پیشانه‌های جامد مرکب در ساخت ترکیبات مولد گاز استفاده می‌شود.

سرعت سوزش و دمای احتراق نسبتاً پایین و حداقل بودن خوردگی و خاکستر محصولات احتراق، از مشخصه‌های مطلوب یک پیشانه جامد مولد گاز می‌باشند [8 و 7]. پیشانه‌های جامد مولد گاز، از چهار جزء اساسی سوخت (عامل اصلی تأمین کننده گاز)، اکسیدکننده (که علاوه بر اکسیدکننده نقش یکی از عوامل تولیدکننده گاز را ایفا می‌نماید)، بایندر (به منظور شکل پذیری و بالابردن کارایی سوخت) و مواد افزودنی (برای کنترل رفتارهای احتراقی و عملکردی) تشکیل شده است [9]. از آنجایی که اکسیدکننده بیشترین درصد وزنی را در فرمولاسیون یک پیشانه جامد داشته و بسیاری از خواص پیشانه از جمله سرعت سوزش و دمای گازهای احتراق نیز عمدتاً تحت تأثیر خواص ذاتی اکسیدکننده می‌باشد، انتخاب اکسیدکننده برای پیشانه مولد گاز از حساسیت ویژه‌ای برخوردار است. اکسیدکننده‌های یک‌هرگذر اغلب ترکیبات پیشانه استفاده‌همی شود عبارتند از تیترات‌ها، کرومات‌ها، دی‌کرومات‌ها، کلرات‌ها و پرکلرات‌ها. یک‌برای پیشانه اکسیدکننده‌ها، اکثر اکسیدکننده‌ها، اکسیدکننده باید ماده‌ای باشد که در طی تجزیه بتواند مقدار مشخصی اکسیژن فعال تولید کند که برای اکسیداسیون اجزای باقی‌مانده پیشانه لازم است [10].

نیترات‌ها، اکسیدکننده‌های ارزان قیمتی هستند. استفاده از NaNO_3 و KNO_3 به دلیل آزاد شدن ترکیبات K_2O (وزن مولکولی 94/19) و Na_2O (وزن مولکولی 61/99)، باعث افزایش ایمپالس ویژه و همچنین حذف بسیاری از دودهای حاصل از احتراق پیشانه می‌گردد [10]. آمونیوم نیترات در دمای اتفاق یک جامد کریستالی سفید است [11]. این ماده به عنوان اکسیدکننده در فرمولاسیون‌های پیشانه و مواد منفجره متعدد است. اگرچه به نظر می‌رسد که این ماده اکسیدکننده خوبی باشد، ولی استفاده عمدت از آن به کاربردهای

شده است [21].

جدول 2- ترکیب درصد اجزاء پیشرانه جامد مولد گاز بر پایه آمونیوم نیترات پایدار شده.

درصدوزنی [19]	درصدوزنی [16]	ترکیبات
17-19	22/85	HTPB
76-83	73/125	PSAN
-	1/875	Fe ₂ O ₃
-	1/9	عامل پلخت
-	0/25	آنتیاکسیدان
0-5	-	عامل خنک کننده
0-3	-	اصلاح کننده بالستیکی

جدول 3- فرمولاسیون پیشرانه مولد گاز بر اساس بایندر GAP [20].

درصدوزنی	ترکیبات
27/2	GAP
58	PSAN
3/9	(عامل اتصال عضوی عامل پلخت) ۱۰۰
8	(خنک کننده) AX
2	کاتالیست رسزوزش
0/9	افزودنی های دیگر

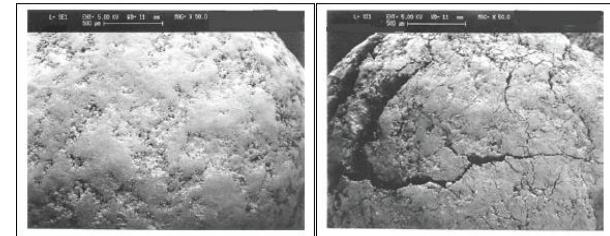
قابل ذکر است که فرمولاسیونهای دارای گلیسیدیل آزید پلیمر (GAP) و آمونیوم پرکلرات، دارای دمای گازهای حاصل از احتراق بالا و سرعت سوزش زیاد می‌باشند و همچنین ترکیبات دارای آمونیوم پرکلرات، به علت داشتن کلر، دارای گازهای خروجی سمی و خورنده می‌باشند.

جدول 4- فرمولاسیون‌های بر پایه گوانیدین نیترات و آمونیوم پرکلرات [21].

درصدوزنی ترکیبات در فرمولاسیون					ترکیبات
5	4	3	2	1	GN
58/5	47/4	60/6	56/7	30	AP
23/5	39/5	24/3	22/8	21/3	NaNO ₃
17/8	-	-	-	16/2	Li ₂ CO ₃
-	13/1	-	-	-	LiNO ₃
-	-	14/9	-	-	KNO ₃
-	-	-	20/5	-	HMX/RDX
0/2	-	0/2	-	0/2	سیلیکا

0/99	125/2	ایزو متريك
IV-I		

در انتقال فاز حالت‌های IV-V و III-IV، حجم آمونیوم نیترات به ترتیب حدود ۳٪ و ۵٪ افزایش می‌یابد. انتقال IV-III یک عیب بسیار مهم در حین نگهداری پیشرانه‌های باشد. اگر آمونیوم نیترات موجود در آن در محدوده دمایی ۳۲/۲°C (انتقال IV-III)، قرار داشته باشد، حجم آن و بالطبع حجم پیشرانه، افزایش می‌یابد و یا این تغییر در هنگام عملکرد موتور رخ می‌دهد. از این انتقال نمی‌توان جلوگیری کرد ولی با روش‌های مختلفی می‌توان آن را کم و تقریباً ناچیز نمود. فرایند تولید پیشرانه‌های عاری از این عیب می‌تواند در دمایی بالاتر از دمای این انتقال انجام شود که به موجب آن این انتقال بعد از سرد کردن با کاهش حجم رخ می‌دهد. روش دیگر بر اساس بالا بردن دمای تغییر فاز با استفاده از ترکیبات معینی است که پتانسیم نیترات در اینجا از اهمیت زیادی برخوردار است. علت افزودن پتانسیم نیترات اینست که خودش یک اکسیدکننده است و انتظار می‌رود که حداقل با نقش اصلی آمونیوم نیترات که اکسیدکنندگی است همراهی کند [10 و 14]. تغییرات حجمی ناشی از این تغییرات فازی در آمونیوم نیترات، باعث افزایش حجم و ترک خوردن آمونیوم نیترات یا پیشرانه تشکیل شده از آن می‌شود (شکل 1).



شکل 1- آمونیوم نیترات قبل و بعد از اعمال سیکل حرارتی [18].

در زمینه به کار گیری آمونیوم نیترات برای ساخت پیشرانه جامد مولد گاز، فعالیت‌های زیادی انجام شده است. کاروال هیرا و همکاران، تا میزان ۷۳٪ از نوع پایدار شده این اکسیدکننده را در فرمولاسیون پیشرانه جامد مرکب بر پایه بایندر پلی بوتادی ایان دارای گروههای انتهایی هیدروکسیل (HTPB)¹، وارد کرده‌اند [16] و افزایش مقدار اکسیدکننده جامد در پیشرانه تا ۸۳٪ نیز گزارش شده است [19] که به همراه عامل خنک کننده استفاده شده است (جدول 2). این اکسیدکننده در ساخت پیشرانه‌های جامد بر پایه بایندر HTPB به همراه گوانیدین نیترات² (GN) و یا با بایندر پلی پروپیلن گلیکول (PPG)³ و یا بایندر گلیسیدیل آزید پلیمر (GAP)⁴، نیز استفاده شده است (جدول 3) [20]. همچنین تهیه مولدهای گاز پپروتکنیکی بر پایه گوانیدین نیترات و آمونیوم پرکلرات و بدون استفاده از سیستم بایندر (جدول 4) نیز گزارش

¹-Hydroxy-Terminated Polybutadiene

²-Guanidine Nitrate

³-Poly Propylene Glycol

⁴-Glycidyl Azide Polymer

2- ساخت آمونیوم نیترات فاز پایدار (PSAN)

2-1- فرایند اتحالا لوکریستالیزاسیون مجدد

پس از توزین و آماده سازی مواد اولیه، در یک بشر 2 لیتری مقدار 200 گرم آب مقطر ریخته شده و روی هیتر قرار داده می شود. یک عدد مگنت به منظور اختلاط بهتر داخل بشر انداخته شده و هنگامی که دمای آب به 40°C رسید، مقدار 200 گرم پتاسیم نیترات به آن اضافه می شود، در دمای 50°C - 40 مشاهده می شود که پتاسیم نیترات به صورت کامل در آب حل می شوداما از آنجا که پتاسیم نیترات خالص نیست، ناخالصی هایی در محلول داخل بشر مشاهده می شود، محلول حاصل را در حالی که هنوز گرم است از کاغذ صافی عبور داده تا ناخالصی های آن گرفته شود. سپس اجازه داده تا دمای محلول به 80°C برسد (آمونیوم نیترات در این دما در آب حل می شود) و در این هنگام 2 kg پودر آمونیوم نیترات به محلول اضافه می شود. واکنش آمونیوم نیترات با محلول گرمگیر است برای همین در هنگام افزایش آمونیوم نیترات دما از 80°C به 60°C کاهش می باید، از اینرو دوباره اجازه داده می شود که بعد از انحلال کامل آمونیوم نیترات در مرحله صافکردن جدا می شود. عده ناخالصی های پتاسیم نیترات در مرحله صافکردن جدا می شود. سپس اجازه داده می شود که دما تا 120°C بالا رود تا انحلال کامل شود، پس از آن، محلول داغ را داخل یک سینی ساخته شده از جنس فویل آلومینیوم ریخته و اجازه داده می شود تا محلول در دمای محیط سرد شده و بلورهای PSAN تشکیل گردد.

2-2- خشک کردن توهیه آمونیوم نیترات فاز پایدار میکرونیزه

پس از خشک شدن کامل، بلورهای PSAN بدست آمده آسیاب شده (کوچکتر از 300 میکرون) و برای مراحل بعدی کار مورد استفاده قرار می گیرد. این بلورهای آسیاب شده دارای اندازه کمتر از 300 میکرون می باشد، به منظور رسیدن به دانه بندی مناسب تر و اطمینان از یکسان بودن اندازه تمامی دانه ها، ذرات آمونیوم نیترات فاز پایدار از مش شماره 80 عبور داده شده و به اندازه ای حدود 110 میکرون خواهد رسید. اگر این ذرات در دمای محیط باشند، به علت خصلت ذاتی آمونیوم نیترات، مقداری آب جذب می کنند، بنابراین برای استفاده از آن ها در تولید پیشانه های مولد گاز، این ذرات به مدت 48 ساعت در آونی با دمای 60°C قرار می گیرند. در شکل زیر مراحل ساخت آمونیوم نیترات فاز پایدار نشان داده شده است (شکل 2).

نیاز به ساخت مولدهای گازی با دمای گازهای حاصل از احتراق پایین، سرعت سوزش در محدوده 1-3 mm/s و تولید محصولات با خصوصیات غیر خورنده بودن و غیر سمی بودن، باعث شد تا از آمونیوم نیترات فاز پایدار شده به عنوان اکسید کننده در فرمولاسیون استفاده گردد. بنابراین در این تحقیق، ابتدا آمونیوم نیترات طی یک سری از فرایندهای شیمیایی به نوع پایدار آن تبدیل گردید (که در این حالت به آن آمونیوم نیترات فاز پایدار شده¹ (PSAN) گفته می شود)، سپس آمونیوم نیترات پایدار شده، در ساخت پیشانه جامد مولد گاز بکار گرفته شد و خواص مکانیکی و احتراقی آن بررسی گردید.

این فرمولاسیون (فرمولاسیون بر اساس آمونیوم نیترات فاز پایدار شده و بایندر HTPB)، برای نخستین بار در کشور انگام شده و مشخصاتی نظیر خواص مکانیکی مناسب، سرعت سوزش پایین، دمای گازهای احتراق پایین و عدم سمیت و خوردگی محصولات به دلیل نداشتن کلر را دارا می باشد.

2- بخش تجربی

2-1- مواد مصرفی و تجهیزات

آمونیوم نیترات صنعتی با $M_w=80/5 \text{ gr/mol}$ و چگالی $1/725 \text{ gr/cm}^3$ به عنوان اکسید کننده، پتاسیم نیترات صنعتی 96% با $M_w=101/1 \text{ gr/mol}$ و چگالی $2/109 \text{ gr/cm}^3$ به عنوان عامل پایدار کننده فاز، پلی بوتادی اندیاری گروههای انتهایی هیدروکسیل (HTPB) صنعتی با چگالی برابر با $0/91 \text{ gr/cm}^3$ و $M_w=3200 \text{ gr/mol}$ به عنوان بایندر، اکسید آهن (Fe₂O₃) با خلوص 96-97 درصد به عنوان کاتالیست سرعت سوزش، تولوئن دی ایزو سیانات² (TDI) به عنوان عامل پخت استفاده شد.

همچنین از ظرف اختلاط³ خورشیدی مجهز به پمپ خلاء و سیستم گردش آب برای تأمین دمای مورد نیاز جهت انجام فرایند اختلاط، لرزاننده⁴ (شیکر) برای خارج شدن حباب های احتمالی، هاون چینی⁵ برای پودر کردن دانه های درشت مواد اولیه، قالب به منظور ریخته گری⁶ نمونه پیشانه تولید شده، آون برای قرار دادن قالب سوخت در داخل آن به منظور کامل شدن فرایند پخت، بشر، گرم کن، دماستن، کاغذ صافی، اسپاتول، همزن و قیف شیشه ای استفاده گردید. خواص مکانیکی پیشانه های ساخته شده توسط دستگاه کشش سنج فاریس⁶ اندازه گیری می شود. همچنین سرعت سوزش این پیشانه ها، مطابق روش بمب کرافورد اندازه گیری می گردد.

¹-Phase stabilized ammonium nitrate

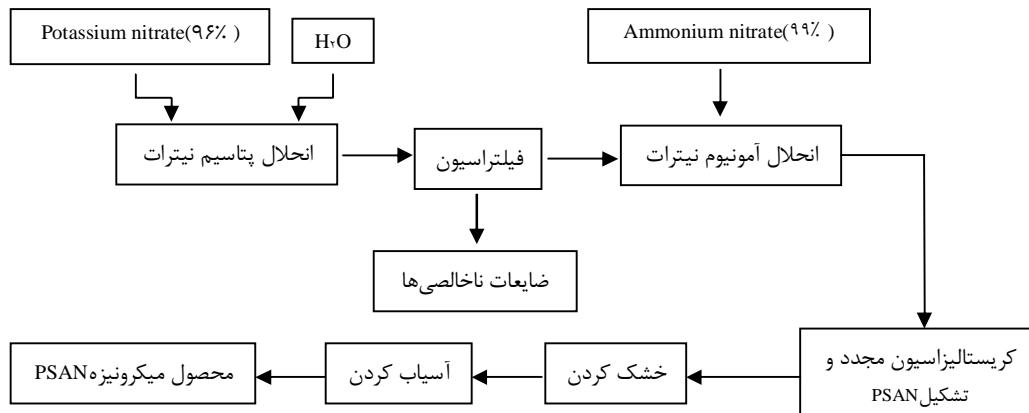
²-Toluylene diisocyanate

³-Mixer

⁴-Shaker

⁵-Casting

⁶-Farris



شکل 2- نمودار جعبه‌ای فرایند تولید آمونیوم نیترات فاز پایدار (PSAN).



شکل 3- تصویری از قالب ریخته گری سوخت.

3- ساخت پیشرانه

با توجه به مطالعات انجام شده و بر مبنای اهداف این تحقیق، فرمولاسیون بر پایه بایندر HTPB طراحی گردید. با توجه به سرعت سوزش بسیار کند آمونیوم نیترات، از کاتالیست سرعت سوزش Fe₂O₃ استفاده شد. همچنین به منظور تهیه نمونه‌هایی با سرعت سوزش و دمای گازهای احتراق متفاوت، بخشی از آمونیوم نیترات موجود در فرمولاسیون، با اکسید کننده‌های آمونیوم پرکلرات و گوانیدین نیترات، جایگزین گردید (جدول 5).

جدول 5- فرمولاسیون پیشرانه‌های تولید شده.

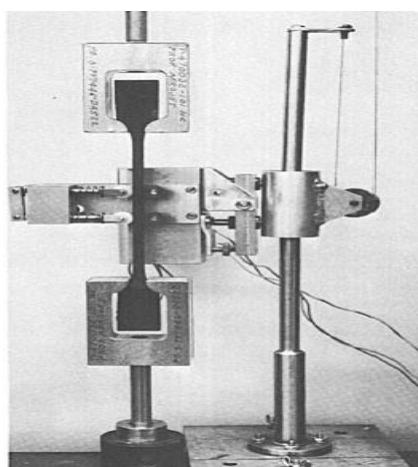
نوع افزودنی	عامل پلیمر	Fe ₂ O ₃	HTPB	درصدوزنی مواد مصرفی			وزن لایه پیشانه
				نیتروپرکلر	نیتروبیونیترات	نیتروبیونیزیرا	
2	1/25	0/75	22	-	-	74	101
2	1/25	0/75	22	2	5	67	102
2	1/25	0/75	22	2	10	62	103

نمونه‌های پیشرانه در ظرف اختلاط خورشیدی و در دمای 60°C مخلوط می‌شوند. فرایند اختلاط حدود 2 ساعت به طول انجامید. در حین فرایند اختلاط، میزان دور تیغه‌ها بر روی عدد 15rpm (دور در دقیقه) تنظیم شده و هر سه دقیقه یکبار جهت گردش تیغه‌ها عوض شد. در مراحل پایانی اختلاط، به منظور اطمینان از خروج گازها و تولید سوخت بدون حباب، بر روی نمونه خلاء (0/03MPa) اعمال گردید. پس از دو ساعت اختلاط، ریخته گری در شرایط اتاق و رطوبت کمتر از 20% در فشار اتمسفر انجام گردید. سپس ترکیب بدست آمده درون قالب ریخته شده (شکل 3) و جهت حصول اطمینان نهایی از نبود حباب، درون شیکر گذاشته شد. سپس به مدت چهار روز در یک آون با دمای 60 °C پخت گردید.

3- نتایج و بحث

در مرحله اول، لازم بود که آمونیوم نیترات فاز پایدار تهیه گردد. بدین منظور، مقادیر متفاوتی از نمک اصلاح‌کننده معدنی پتاسیم نیترات، در فرایند پایداری فازی آمونیوم نیترات استفاده گردید (جدول 6). نمونه‌های تولید شده با درصدهای 0/25% تا 10% پس از گذشت یک هفته در دمای محیط خشک شدند. با بررسی این نمونه‌ها مشخص شد که در برخی از آن‌ها افزایش حجمی وجود دارد که به صورت پف کردن روی سطح نمونه و حتی در برخی نمونه‌ها بر روی جداره‌های ظرف حاوی آن‌ها مشاهده گردید. از آنچه که تغییر فازی آمونیوم نیترات از حالت III-IV که در دمای محیط رخ می‌دهد، عامل این تغییر حجم است، و با توجه به اینکه وزن تمامی نمونه‌ها یکسان بوده (نمونه‌های 50 گرمی)، و از ابتدا مشخص است، با جدا کردن این قسمت‌های پف کرده و جوشاده از سطح و یا مقادیر چسبیده به جداره‌ها و کم کردن آن‌ها از مقدار اولیه (50 گرم)، درصد افزایش حجم بدست می‌آید. بنابراین هرچه درصد افزایش حجمی کمتر باشد، آمونیوم نیترات حاصل از نظر فازی پایدارتر است. در مرجع 18 عنوان شده است که با استفاده از 9% وزنی پتاسیم نیترات، تغییر حجمی حدود 0/02% است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش پتاسیم نیترات از 6-0/25 درصد در فرایند پایدارسازی،

شود. نمونه می‌تواند به روش هایبریش کاری حدیدهای، ریخته‌گری یا فرزکاری تهیه شود. نمونه‌ها مطابق با استاندارد ASTM D695 می‌شوند که استوانه‌ای و دارای 25/4 mm قطر و 12/7 mm طول می‌باشند. سپس از آن‌ها نمونه‌های دمبل مانند بربده می‌شود. تست کشش تک محوری با نرخ کرنش تقریباً ثابت در محدوده 0/0001 تا 0/01 هرتز و توسط ماشین تست کشش (INSTRON 5583) انجام می‌شود. نمونه‌ای از کشش سنج‌های دقيق ساخت شرکت فاریس در شکل (5) نشان داده شده است [22].



شکل 5- نمونه‌ایز کشش سنج فاریس [22].

آزمون‌های ارزیابی خواص مکانیکی بر روی تمامی این نمونه‌ها انجام شده و نتایج آن در جدول 7 آمده است. از هر نمونه دو قطعه یکسان برش داده و آزمایش شد. با گرفتن میانگین از هر دو نمونه مربوط به یک فرمولاسیون شکل‌های (9-6) بدست آمد. با توجه به داده‌های جدول مشخص شد که در فرمولاسیون 101 که تنها از اکسید کننده PSAN استفاده کرده است، مقدار تنش حداکثر بالاتری به دست آمد. همچنین این نمونه بالاترین مقدار کرنش را در نقطه شکست نشان داد که نشانگر بالا بودن استحکام این نمونه بود. از طرف دیگر با اضافه کردن آمونیوم پرکلرات به فرمولاسیون از مقدار تنش حداکثر کاسته شد و هرچه درصد آمونیوم پرکلرات بیشتر شد، این کاهش نیز بیشتر مشاهده گردید.

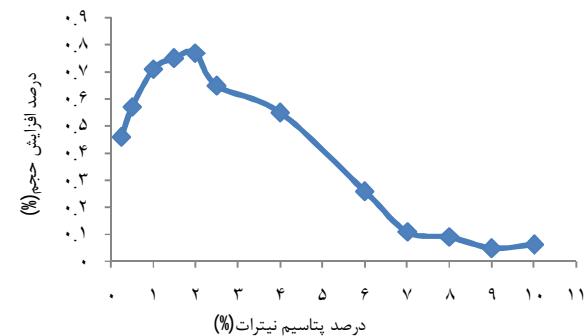
در شکل (6) مقدار تنش حداکثر^۳ برای سه پیشانه ساخته شده با مقادیر مختلف آمونیوم پرکلرات، نشان داده شده است. مشاهده می‌شود زمانیکه تنها از اکسید کننده آمونیوم نیترات استفاده می‌شود (عدم حضور آمونیوم پرکلرات)، بالاترین مقدار مقدار تنش حداکثر بدست می‌آید اما زمانیکه درصدی از آمونیوم نیترات با آمونیوم پرکلرات جایگزین می‌شود، مقدار تنش کاهش یافته و همچنین افزایش درصد آمونیوم پرکلرات نیز باعث کاهش بیشتر مقدار تنش می‌شود.

^۳-Maximum tensile stress

تغییر خاصی در کیفیت آمونیوم نیترات مشاهده نمی‌شود. اما با افزایش مقدار پتانسیم نیترات از 6%， به تدریج کیفیت آمونیوم نیترات پایدار حاصل بهتر گردید و میزان افزایش حجم ناشی از تغییر فاز در آن کاهش یافت. با استفاده از پتانسیم نیترات در محدوده 10-7 درصد، آمونیوم نیترات فاز پایداری (PSAN) با کیفیت مناسب تولید گردید که مقدار بهینه آن 9% از پتانسیم نیترات می‌باشد (شکل 4) که نزدیک‌ترین مقدار را به درصد بدست آمده از مرجع 18 دارد.

جدول 6- درصد افزایش تغییرات حجمی IV-III آمونیوم نیترات بر حسب درصد پتانسیم نیترات.

درصد پتانسیم نیترات (%)	وضعیت ظاهری	درصد افزایش حجمی (%) IV-III
0/25	نامطلوب	0/46
0/5	نامطلوب	0/57
1	نامطلوب	0/71
1/5	نامطلوب	0/75
2	نامطلوب	0/77
2/5	نامطلوب	0/65
4	نامطلوب	0/55
6	نامطلوب	0/26
7	مناسب	0/11
8	مناسب	0/09
9	بهینه	0/05
10	مناسب	0/062

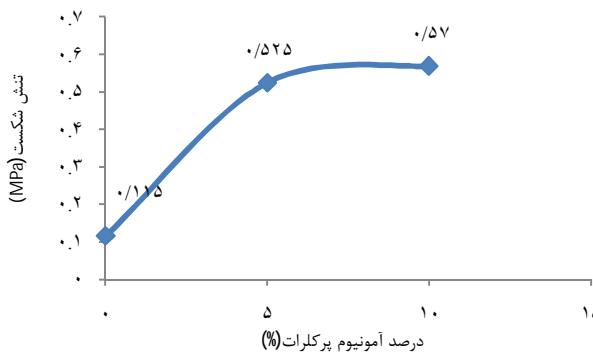


شکل 4- بهبود تغییرات حجمی آمونیوم نیترات پایدار شده با مقدار پتانسیم نیترات اضافه شده.

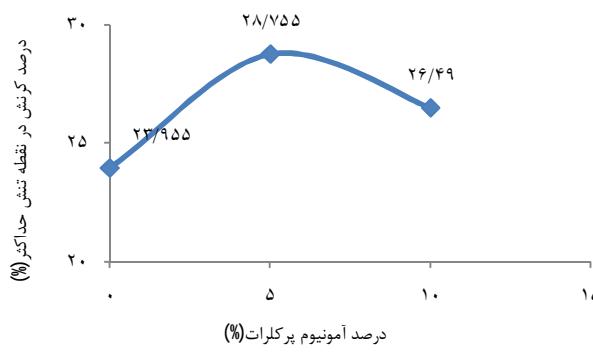
پس از تکمیل فرایند پخت، نمونه‌های تولید شده از قالب خارج شده و به منظور ارزیابی خواص مکانیکی، آزمون‌های تنش¹ و کرنش² بر روی آن‌ها انجام گرفت. متداول‌ترین تست برای خواص مکانیکی تست کشش تک محوری است که نمونه کششی جنف (JANNAF) نیز خوانده می‌شود.

¹-Stress

²-Strain

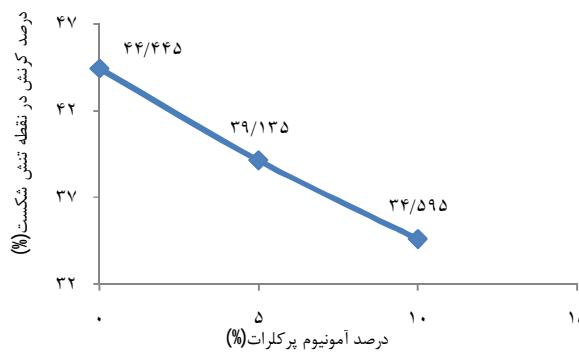


شکل 7- تغییرات تنش شکست پیشرانه جامد بر حسب درصد وزنی آمونیوم پرکلرات.



شکل 8- مقدار درصد کرنش در نقطه تنش حداکثر بر حسب درصد وزنی آمونیوم پرکلرات.

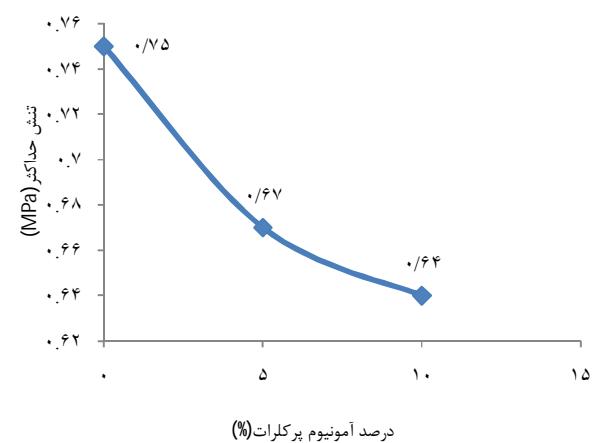
مقدار درصد کرنش در نقطه شکست پیشرانه‌های ساخته شده برای نمونه‌های حاوی مختلف آمونیوم نیترات در شکل 9، ارائه شده است. نمونه 101 نسبت به دو نمونه دیگر در نقطه شکست کرنش بیشتری را تحمل می‌کند. هرچه درصد آمونیوم پرکلرات موجود در نمونه بیشتر می‌شود، از درصد کرنش در نقطه شکست کاسته می‌شود یعنی نمونه زودتر می‌شکند که نشانگر ضعیف بودن خواص مکانیکی آن است.



شکل 9- مقدار درصد کرنش در نقطه تنش شکست بر حسب درصد وزنی آمونیوم پرکلرات.

جدول 7- خواص مکانیکی مربوط به فرمولاسیون پیشرانه‌های تولید شده.

نام نمونه	تنش شکست (MPa)	تنش حداکثر (MPa)	تنش شکست (N/mm)	تنش حداکثر (N/mm)	نام فرمولاسیون
51/56	22/53	0/10	0/76	1	101
37/33	25/38	0/13	0/74	2	
39/29	27/89	0/57	0/68	1	102
38/98	29/62	0/48	0/66	2	
34/42	27/11	0/56	0/66	1	
34/77	25/87	0/58	0/62	2	103



شکل 6- تغییرات تنش حداکثر پیشرانه جامد بر حسب درصد وزنی آمونیوم پرکلرات.

مقدار درصد کرنش نیز برای سه پیشرانه ساخته شده تعیین گردید(شکل 7). استفاده از درصدی آمونیوم پرکلرات به جای آمونیوم نیترات باعث افزایش میزان تنش شکست می‌شود. همچنین استفاده از درصدهای بالاتر آمونیوم پرکلرات در فرمولاسیون، باعث می‌شود که مقدار تنش شکست نسبت به زمانی که تنها از آمونیوم نیترات استفاده می‌شود، افزایش یابد. یعنی زمانی که از دو اکسید کننده استفاده می‌شود، برای شکست نمونه مقدار تنش بیشتری لازم است. این پدیده می‌تواند به این دلیل باشد که عامل پیوندی اتصال مناسب‌تری بین آمونیوم پرکلرات و بایندر به وجود آورده است.

تغییرات میزان کرنش در نقطه تنش حداکثر برای پیشرانه‌های مختلف ساخته شده، در شکل (8) آورده شده است. مشاهده می‌شود که با اضافه کردن 5 % آمونیوم پرکلرات به جای آمونیوم نیترات، کرنش در نقطه تنش حداکثر افزایش می‌یابد. افزودن مقدار بیشتری از آمونیوم پرکلرات به فرمولاسیون باعث کاهش کرنش می‌شود. فرمولاسیون 102، در نقطه تنش حداکثر، بیشترین مقدار کرنش را نشان می‌دهد.

جایگزینی آمونیوم پرکلرات به جای آمونیوم نیترات، باعث افزایش دمای گازهای حاصل از احتراق، ایمپالس ویژه و چگالی در پیشرانه‌ها می‌شود. آمونیوم پرکلرات به دلیل داشتن گرمای احتراق بالا، موجب افزایش دمای گازهای احتراق می‌شود بنابراین در موقع استفاده در مولدهای گازی که به دمای پایین نیاز دارند، معمولاً همراه با یک عامل خنک-کننده (در این مورد گوانیدین نیترات)، استفاده می‌شود. همچنین این ماده به علت داشتن کلر، محصولات سمی و خورنده تولید می‌کند. از آنجاکه تعیین دمای گازهای حاصل از احتراق پیشرانه و همچنین میزان ترکیبات حاوی کلر آزاد شده ناشی از سوختن پیشرانه جامد، به راحتی امکان‌پذیر نمی‌باشد، این کار به کمک یک نرمافزار شبیه‌سازی انجام گرفت. به کمک این نرم افزار تأثیر جایگزین نمودن آمونیوم نیترات با مقادیر مختلفی از آمونیوم پرکلرات بر دمای گازهای احتراق، بررسی گردید (جدول ۹).

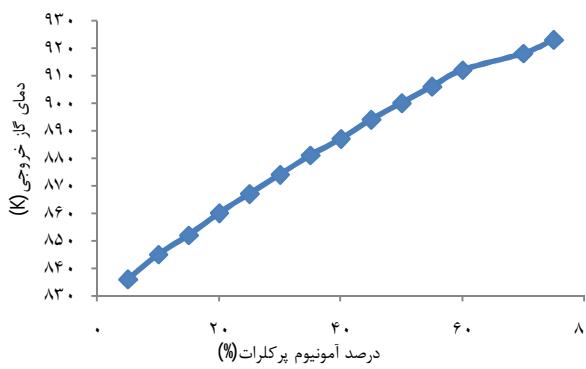
برای بررسی اثر آمونیوم پرکلرات بر روی سرعت سوزش پیشرانه مولد گاز، آزمون سرعت سوزش روی نمونه‌های 101 و 102 انجام شد که نتایج آن در جدول (8) آمده است. راجح‌ترین روش برای اندازه گیری سرعت سوزش، روش بمب کرافورد یا رشتہ سوزشی^۱ است. رشتہ‌های پیشرانه توسط تیغه فولادی تیز با سطح مقطع برابر $5 \times 5\text{ mm}$ بریده می‌شوند و بمب دستگاه را به فشار مورد نظر می‌رسانند. هر رشتہ پیشرانه با یک نوار الاستیک در تماس است. دستگاه با یک جفت لایه‌ی رزین اپوکسی به عنوان متوقف کننده احتراق احاطه می‌شود. در فواصل 50mm از رشتہ سوراخ زده می‌شود. سیم‌های سربی ذوب شده از این سوراخ‌ها عبور می‌کنند و سیم احتراق از جنس نیکروم است. فاصله طی شده بین سیم‌ها تقسیم بر زمان پیمودن این مسافت، سرعت سوزش را مشخص می‌کند. اثر جایگزینی ۵٪ آمونیوم پرکلرات به جای آمونیوم نیترات و تأثیری که بر سرعت سوزش می‌گذارد، به خوبی مشخص است.

جدول 8- نتایج آزمون سرعت سوزش پیشرانه‌های تولید شده.

نوع فروملاتیون	سرعت سوزش (mm/s)	فشار (bar)	دما (K)
101	1/524	70	298
102	2/045	70	298

جدول 9- دمای گازهای حاصل از احتراق پیشرانه جامد حاوی مقادیر مختلف آمونیوم پرکلرات.

دما گازهای خروجی (K)	درصد آمونیوم پرکلرات																
923	918	912	906	900	894	887	881	874	867	860	852	845	836				



شکل 10- افزایش دمای گازهای حاصل از احتراق با بالا رفتن میزان آمونیوم پرکلرات.

همان‌گونه که مشاهده می‌شود، هرچه درصد آمونیوم پرکلرات افزایش می‌یابد، دمای گازهای حاصل از احتراق نیز بیشتر می‌شود (شکل 10). همچنین افزایش درصد آمونیوم پرکلرات باعث افزایش تولید ترکیبات حاوی کلر می‌شود. هنگامی که درصد آمونیوم پرکلرات پایین است، تمامی کلر آزاد شده با پتانسیم ترکیب شده و به پتانسیم کلراید تبدیل می‌شود. ولی زمانیکه درصد آمونیوم پرکلرات بالاتر می‌رود، مقدار کمتری پتانسیم کلراید تولید می‌شود و بیشتر کلر آزاد شده به شکل گاز خورنده هیدرورژن کلراید درمی‌آید. همچنین میزان ترکیبات کلردار در گازهای خروجی بر مبنای نتایج نرم‌افزار شبیه‌سازی، برای این پیشرانه‌ها در جدول (10) آمده است.

¹- Strand burner

- [۵] Richards, R. J. "Solid Propellant Cool Gas Generating Systems"; Safe Engineering. August/September., Paper presented to ۷۷th Flight Safety, Survival and Personnel Equipment, ۱۹۷۰.
- [۶] Alkam, M. K.; Butler, P. B. "Thermal Simulation of a Pyrotechnic Solid-Propellant Gas Generator"; Jordan Journal of Mechanical and Industrial Engineering ۲۰۰۹, ۳, ۱۹۸-۲۰۵.
- [۷] Engelen, K.; Lefebvre, M. H. "Properties of Gas Generating Mixtures Related to Different Fuel and Oxidizer Compositions"; Propell., Explos., Pyrotechnic. ۲۰۰۳, ۲۸, ۲۰۱-۲۰۹.
- [۸] Engelen, K.; Lefebvre, M. H.; Hubin, A. "Properties of a Gas Generating Composition Related to Particle Size of the Oxidizers"; Propell., Explos., Pyrotechnic. ۲۰۰۲, ۲۷, ۲۹۰-۲۹۹.
- [۹] تیموری مفرد، رضا حسن زاده، پریسا؛ ابریشمی، فاطمه و نوروزی، مهدی "معرفی انواع اکسید کننده بایندروسو-ایرازوندی هادر فرمولاسیون مولد گاز، پنجمین همایش سراسری مواد منفجره، پیروتکنیک و پیشرانه، صفحه ۶۴۱-۶۵۵. ۱۳۸۶.
- [۱۰] Kowicki, K.; Syczewski, M. "Solid Rocket Propellants"; AD-۸۲۳۲۲۵۱۹۶۷.
- [۱۱] Simões, P. N.; Pedroso, L. M.; Portugala, A. A.; Compos, J. L. "Study of the Decomposition of Phase Stabilized Ammonium Nitrate (PSAN) by Simultaneous Thermal Analysis: Determination of Kinetic Parameters"; J. Termochim. Acta ۱۹۹۸, 319, ۵۵-۶۵.
- [۱۲] Sutton, G. P. "Rocket Propulsion Elements"; ۵th ed, New York, Wiley, ۱۹۸۴, ۲۹۶.
- [۱۳] Zaheer, U.; Malik, A. Q. "Thermal and Kinetic Studies of Ammonium Nitrate and the Effect of Addition of Potassium Nitrate Employing Simultaneous Thermal Analysis Technique"; School of Chemical and Materials Engineering, Pakistan, ۲۰۱۱, ۲۲۷-۲۳۳.
- [۱۴] Wei, Y.; Cal, B. "Study on Modified Ammonium Nitrate and Stability"; Youth Innovation Fund Projects of Explosives & Propellants, Grant No.HZY ۰۸۰۲۰۳۰۱-۵, ۲۰۱۱, ۳۴۰-۳۴۳.
- [۱۵] Carvalheira, P. "Calculation of the Equilibrium Thermodynamic Properties of the Isobaric Adiabatic Combustion Products of AN/HTPB-IPDI Propellants at ۷,۰ MPa"; ۲۶ th International Annual Conference of ICT, ۱۹۹۵, ۲۷(۱)-۲۷(۱۴).
- [۱۶] Carvalheira, P.; Campos, J.; Gadiot, G. M. H. J. L. "Burning Rate Modifiers for AN/HTPB-IPDI Composite Solid Propellants for Gas Generators"; ۲۶ th International Annual Conference of ICT, ۱۹۹۵, ۶۹(۱)-۶۹(۱۴).
- [۱۷] Oommen, C.; Jain, S. R. "Ammonium Nitrate: a Promising Rocket Propellant Oxidizer"; J. Hazard. Mat. ۱۹۹۹, A۶۷, ۲۵۳-۲۸۱.
- [۱۸] Kiiski, H. "Properties of Ammonium Nitrate Based Fertilisers"; Dissertation for the Degree of Doctor Philosophiae, University of Helsinki, for Public Criticism in the Auditorium D۱۰۱ of the Department of Physics (A. I. Virtasen aukio 1), on the ۲۸th October, ۲۰۰۹, ۲۷.
- [۱۹] Strecker, R. A. H.; Linde, D. "Gas Generator Propellants For Air-to-Air Missiles"; Gesellschaft Fuer Flugchemische Antriebe mbH, ۸۷۱ASCHAO, ۱۹۷۸, ۱۷(۱)-۱۷(۱۱).
- [۲۰] Yuping, C.; Zicheng, T.; Youxin, D.; Zhi, F. "Smokeless, Lower Flame Temperature Glycidyle Azide Polymers/Ammonium Nitrate Gas Generator Propellant"; Redstar Institute of Chemistry, Xiangfan ۴۴۱۰۰-۳, Hubei, China, ۱۹۸۶, ۲۳۵-۲۴۱.
- [۲۱] Knowlton, G. D.; Ludwig, C. P.; Haun, D. "Gas Generating Compositions"; US Patent ۵,۷۸۰,۷۶۸, ۱۹۹۸.
- [۲۲] Kelley, F. N. "Solid Propellant Mechanical Properties Testing, Failure Criteria, and Aging"; Air Force Rocket Propulsion Laboratory, Edwards, Calif., Advances in Chemistry; American Chemical Society: Washington, DC, ۱۹۶۹.

جدول ۱۰- مقدار ترکیبات حاوی کل آزاد شده ناشی از سوختن پیشرانه حاوی مقادیر مخلتف آمونیوم پرکرات.

آمونیوم پرکرات %	میزان گاز HCl (گرم)	میزان KCl (گرم)
0	0	0
5	0	3/16
10	1/039	4/21
15	2/75	3/87
20	4/45	3/54
25	6/15	3/21
30	7/87	2/88
35	9/53	2/55
40	11/12	2/22
45	12/84	1/88
50	14/47	1/55
55	16/06	1/22
60	17/63	0/89
65	19/22	0/55
70	20/94	0/22

۴- نتیجه‌گیری

برای پایدارسازی فازی آمونیوم نیترات می‌توان از پتابسیم نیترات با مقدار بهینه ۹% برای تولید PSAN استفاده کرد و برای بهبود خواص سوزشی پیشرانه‌های مبتنی بر آمونیوم نیترات، می‌توان از ترکیبات حاوی کروم استفاده نمود. فرمولاسیون‌های ساخته شده از آمونیوم نیترات فاز پایدار، خواص مکانیکی و سوزشی مناسبی نشان می‌دهند. نتایج حاصل از آزمون‌های خواص مکانیکی و سرعت سوزش نشان می‌دهند که فرمولاسیون با آمونیوم نیترات فاز پایدار خواص بهتری داشته و دمای گازهای حاصل از احتراق هم مطلوب می‌باشد. نمونه‌های دارای آمونیوم پرکرات علاوه بر داشتن دمای بالاتر، به علت آزاد شدن گاز هیدروژن کلراید سمی و خورنده هستند.

مراجع

- [۱] صیامی‌زاده، محمود‌رضاء، زنجیریان، ابراهیم و محمد‌زنانی، قدرت‌الله "طراحی فرمولاسیون سوخت جامد مرکب (composite)" برای یک سیستم گاز ژنراتور (gas generator)، سومین همایش سراسری مواد منفجره، پیروتکنیک و پیشرانه، صفحه ۱۳۸۳-۲۰۷-۲۰۱.
- [۲] تیموری مفرد، رضا حسن زاده، پریسا؛ ابریشمی، فاطمه و ذرعی، محمدعلی "مولدهای گاز و کاربردهای آن‌ها"، پنجمین همایش سراسری مواد منفجره، پیروتکنیک و پیشرانه، صفحه ۱۰۳۸-۱۰۳۸-۱۰۲۵.
- [۳] Corns, M.; Gordon, P. C.; Christiansson, T. "Method and Device for Inflating Inflatable Structures"; GB Patent ۲,۴۲۲,۰۲۲, ۲۰۰۰.
- [۴] Davenas, A. "Solid Rocket Propulsion Technology"; Technology and Research Director, SNPE: France, pp ۳۵۱-۳۵۴, ۲۰۰۰.

