

پدیده کلوخه‌ای شدن نانوذرات آلومینیم در طی احتراق یک چندسازه زمینه‌سپاری

سید عباس وزیری^{۱*}، یاسین کیخا^۲

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

۲- پژوهشگر، دانشگاه جامع امام حسین(ع)

تاریخ دریافت: ۹۳/۰۲/۲۸ تاریخ پذیرش: ۹۳/۱۰/۱۴

پیام نگار: avaziri@ihu.ac.ir

چکیده

کاهش اندازه کلوخه‌های ذرات فلزی بر کیفیت احتراق موثر است. از آنجا که با کاهش اندازه ذرات، خواص ماده و رفتار توده آن‌ها تغییر می‌کند، پژوهش‌های بسیاری روی نانوذرات و کاربردهای آن در زمینه‌های مختلف، از جمله چندسازه‌های پراورژی، انجام شده‌اند. مطالعات نشان می‌دهند که سازوکارها کلوخه‌ای شدن به خواص اختصاصی ذرات اولیه بستگی ندارد و به دمای اشتعال ذرات فلزی نسبت به دمای تجزیه ماتریس بسیاری و سایر پرکننده‌ها وابسته است. بر این اساس، نانو ذرات فلزی بدلیل آفت دمای اشتعال آن‌ها نسبت به میکرو ذرات، بر کیفیت کلوخه‌ها، و به واسطه اندازه کوچکترشان، بر کمیت کلوخه‌ها اثر می‌گذارند. برای کنترل این پدیده باید در خلال فرایند، از روش‌های مناسب برای پراکنش نانو ذرات بهره گرفت و نیز با پوشش دادن ذرات از تشکیل کلوخه‌های بزرگ جلوگیری کرد.

کلیدواژه‌ها: کلوخه‌ای شدن، محصولات احتراقی، نانو ذرات آلومینیم، چندسازه‌ی بسیاری

۱- مقدمه

امروزه، کاربرد چندسازه‌های پراورژی، از کاربردهای تجاری تا صنایع نظامی، گسترده‌ش یافته و تحقیقات زیادی برای تولید محصولات ایمن، ارزان و با بازدهی بالا، در حال اجراست. در این میان، پیشرانده‌های جامد چندسازه‌ای^۱ به عنوان چندسازه‌های با زمینه^۲ بسیاری، به دلیل ساختار ساده و سهولت به‌کارگیری، بسیار مورد توجه‌اند. این پیشرانده‌ها معمولاً از یک ماتریس پلیمری

(چسب‌ملاط)، پودر جامد اکسایند، و پودر فلزی که نقش سوخت ثانوی را بازی می‌کند، تشکیل می‌شوند [۱]. چسب‌ملاط، بسیاری حاوی اکساینده‌هایی چون آمونیم پرکلرات (AP)، آمونیم نیترات (AN) و سیکلو تری متیلن تترا نیترا مین (HMX) است که این اکساینده‌ها مانند یک پرکننده^۳ برای این ماتریس عمل می‌کنند. از جمله، چسب‌ملاط‌های به‌کار گرفته شده می‌توان به پلی پروپیلن گلابیکول (PPG)، کربوکسی ترمینیتد پلی بوتادی ان (CTPB) و هیدروکسی ترمینیتد پلی بوتادی ان (HTPB) اشاره کرد که HTPB

* تهران، دانشگاه جامع امام حسین(ع)، مرکز تحقیقات موسم

1. Composite Solid Propellants
2. Matrix

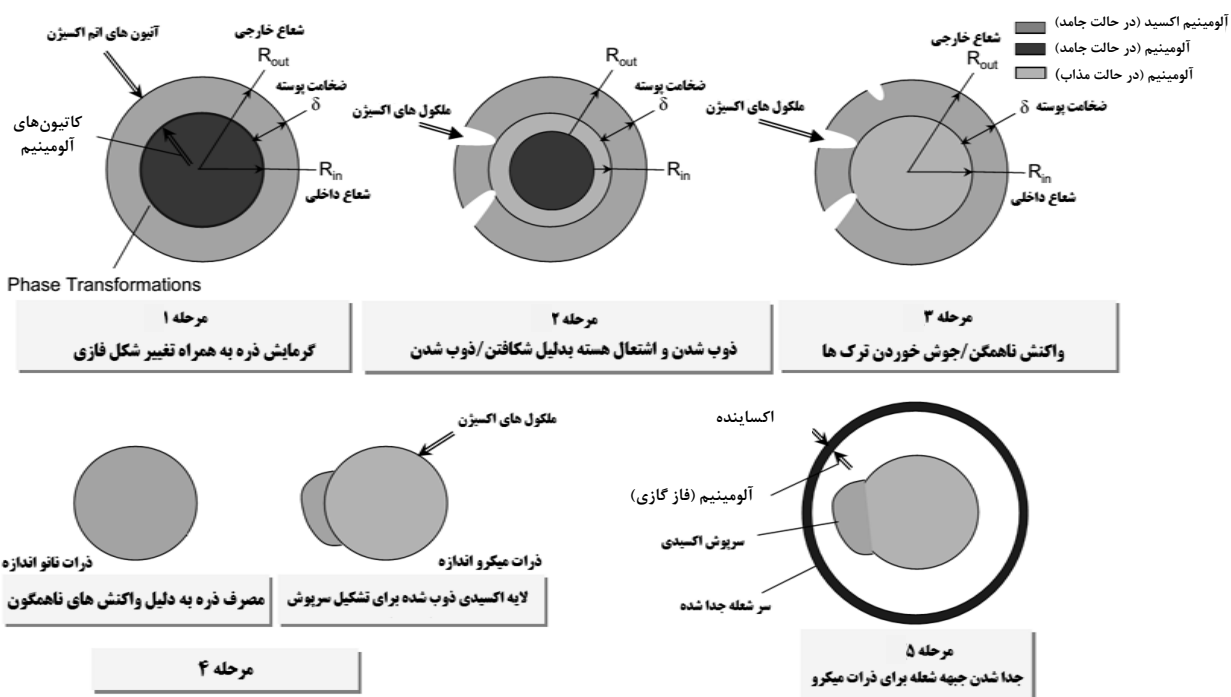
3. Filler

۲- احتراق نانو ذرات و میکرو ذرات فلزی

برای بررسی پدیده کلوخه‌ای شدن، ابتدا باید فرایند احتراق نانوذرات و میکروذرات فلزی مقایسه و بررسی شوند. در شکل (۱) فرایند احتراق کامل آلومینیم برای دو مقیاس میکرو و نانو، که می‌توان آن را به ۵ مرحله اصلی تقسیم کرد، نشان داده شده است. در مورد ذره آلومینیم، مراحل یادشده در زیر توسط یانگ^۳ و همکارانش مدل و معادلات انتقال جرم و انتقال گرمای آن ارائه شده است [۸]. مراحل اشتعال آلومینیم میکرو و نانو اندازه از این قرارند:

۱. گرم شدن ذره به همراه تغییر شکل فازی؛ ۲. ذوب شدن هسته و اشتعال آن به دلیل شکافتن/ذوب شدن لایه اکسیدی؛
۳. واکنش‌های ناهمگن یا جوش خوردن ترک‌ها؛ ۴. مصرف ذره به دلیل واکنش‌های ناهمگن برای ذرات نانواندازه، یا ذوب شدن لایه اکسیدی برای شکل گرفتن یک سرپوش اکسیدی برای ذرات میکرواندازه؛ و ۵. سرانجام ۵. جدا شدن جبهه شعله برای ذرات میکرو [۹، ۱۰].

بیشترین کاربرد را یافته است [۲]. فلزات مورد استفاده، به عنوان سوخت شامل آلومینیم، بور، منیزیم و تیتانیوم اند که آلومینیم (Al) بیشترین کاربرد را دارد [۳، ۴، ۵]. با حضور ذرات آلومینیم در خلال احتراق و الحاق آنها در سطح سوزش، رخ می‌دهد؛ پدیده‌ای که به کلوخه‌ای شدن گرم^۱ معروف است. این نام گذاری در برابر پدیده دیگری به نام چسبندگی سرد^۲ که پیش از به کارگیری نانو ذرات در فرمولبندی پیشرانه و در حین ساخت آن اتفاق می‌افتد، به کار رفته است [۶، ۷]. از آنجا که کلوخه‌ای شدن گرم بر کیفیت احتراق و مؤلفه‌های بالستیکی تأثیر نامطلوب می‌گذارد، شناخت سازوکار و تلاش برای کنترل این پدیده ضروری به نظر می‌رسد. انتظار می‌رود به‌واسطه خواص ویژه مواد در مقیاس نانو، مصرف سوخت‌های فلزی با ابعاد نانو به جای ذرات میکرومتری معمول، بتواند بر فرایند کلوخه‌ای شدن گرم در پیشرانه‌های جامد چندسازه‌ای موثر باشد. در این مقاله، به بررسی پدیده کلوخه‌ای شدن نانوذرات آلومینیم در طی احتراق چندسازه‌های زمینه بسپاری و چگونگی کنترل آن پرداخته شده است.



شکل ۱. مراحل کلی پیشنهادی برای اشتعال آلومینیم نانو و میکرو مقیاس [۹، ۱۰].

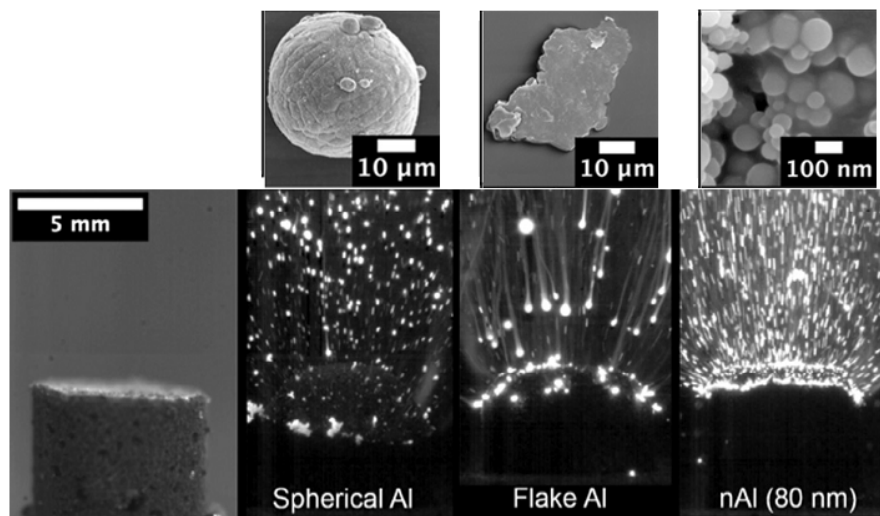
1. Hot Aggregation/Agglomeration
2. Cold Aggregation
3. Yang
4. Healing of Cracks

آن‌ها در مورد چندسازه‌ها مبتنی بر پایه HTPB و حاوی ذرات اکساینده AP و انواع ذرات فلزی آلومینیم، شکل (۲) را مشاهده کنید. همانطور که مشاهده می‌شود، در چندسازه حاوی ذرات آلومینیم کروی، مقادیر بسیار کمی آلومینیم در سطح دستخوش احتراق می‌شود و بیشتر احتراق آلومینیم بعد از جدا شدن از سطح و طی مسافت تقریباً ۲ mm از آن صورت می‌گیرد. برعکس، در چندسازه‌های حاوی ذرات آلومینیم پولکی، این ذرات در حین اشتعال در سطح سوزش اقامت طولانی‌تری دارند و زمینه انقباض بیشتر ذرات آلومینیم را فراهم می‌آورند. کلوخه‌های تشکیل شده سطح را ترک می‌کنند و با شعله روشنی می‌سوزند [۱۶]. در ترکیب حاوی ذرات نانو آلومینیم به دلیل اشتعال زودتر این ذرات نسبت به ذرات میکرو اندازه، احتراق در نزدیکی سطح سوزش رخ می‌دهد و بیشترین انرژی در سطح آزاد می‌شود. بنابراین، در مقایسه با چندسازه‌های حاوی میکرو آلومینیم، آهنگ سوزش افزایش می‌یابد. آهنگ سوزش سریع‌تر، زمان اقامت ذرات را در سطح کاهش می‌دهد و فرصت کمتری را برای تشکیل کلوخه‌ها ایجاد می‌کند. همچنین، اندازه کوچکتر ذرات اولیه موجود در کامپوزیت‌های حاوی نانو ذرات آلومینیم در مقایسه با ترکیبات قبلی (حاوی ذرات میکرو اندازه)، به طور طبیعی کلوخه‌های کوچکتری را به دست خواهد داد. سرانجام، نوع و شکل نهایی کلوخه‌ها نیز، به فرمولبندی چندسازه وابسته است [۷].

نانو ذرات آلومینیم به واسطه دمای ذوب پایین‌تر، پوسته اکسیدی نازکتر، و سهولت بیشتر شکافت پوسته، به سبب انحنای بیشتر سطح، زودتر از ذرات میکرو آلومینیم مشتعل می‌شوند. اشتعال زودتر ذرات نانو آلومینیم نسبت به ذرات میکرو آلومینیم موجب تکمیل سریع‌تر روند اکسایش و انجام مراحل شکل (۱) در دماهای پایین‌تر و در فواصل نزدیک تر به سطح می‌شود [۹]. بنابراین، در لایه سطحی پیشرانه، اغلب احتراق ذرات نانو آلومینیم به پایان می‌رسد، در حالی که ذرات میکرو آلومینیم تازه شروع به واکنش می‌کنند [۱۱]. این امر سبب می‌شود قسمت عمده احتراق آلومینیم میکرو اندازه در میدان جریان (دور از سطح سوزش) رخ دهد که این موضوع ممکن است به خارج شدن مقداری آلومینیم نسوخته از سیستم شود.

در حین احتراق چندسازه‌های پر انرژی حاوی ذرات فلزی، پدیده‌ای به نام کلوخه‌ای شدن نیز پیش می‌آید. پدیده کلوخه‌ای شدن، هم بر کیفیت احتراق و مقدار فلز نسوخته و هم بر اندازه ذرات حاضر در میدان جریان تأثیر می‌گذارد. این پدیده جدایی ناپذیر احتراق پیشرانه‌های جامد آلومینیم دار، به احتراق ناقص و تجمع سرباره در محفظه احتراق، فرسایش دهانه^۱، اتلاف جریان دوفازی^۲ در نازل فراصوتی و به‌طور کلی، اتلاف محسوس مؤلفه‌های بالستیکی منجر می‌شود [۱۵-۱۲].

برای مشاهده پدیده‌های احتراق و کلوخه‌ای شدن و مقایسه کیفی



شکل ۲. سطح سوزش پیشرانه‌های حاوی ذرات آلومینیم مختلف در فشار ۱ atm [۱۶].

1. Throat Erosion
2. 2P Flow Losses

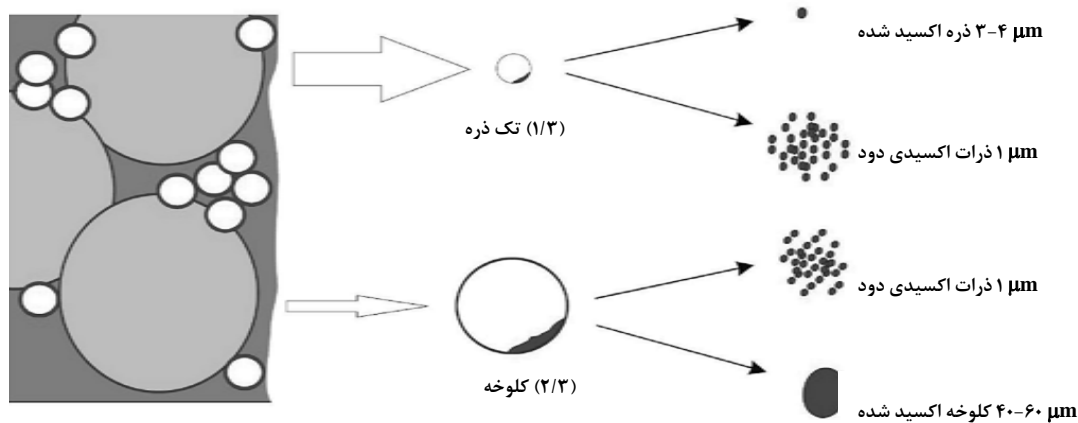
۳- پدیده کلوخه‌ای شدن

(MOPs) می‌نامند؛ و اگر کمتر از $1\ \mu\text{m}$ تا $2\ \mu\text{m}$ باشند، ذرات اکسیدی دود^۵ (SOP) گفته می‌شوند (شکل (۳)) [۱۱، ۱۲، ۲۳-۱۸].

۳-۱ سازوکارهای مختلف کلوخه‌ای شدن

برای تشریح پدیده کلوخه‌ای شدن و بررسی اثر آن بر کیفیت سیستم پیشراشه-موتور راکت، دانستن اندازه کلوخه‌ها (از $10\ \mu\text{m}$ تا $1000\ \mu\text{m}$)، مقدار کلوخه‌ها در محصولات احتراقی (از چند درصد تا ۸۰-۹۵ درصد از CCP)، ترکیب شیمیایی (محتوای اکسیدی از چند درصد تا ۸۵ درصد از جرم کلوخه‌ها) و ساختار کلوخه‌ها اهمیت دارد [۱۴]. نتایج بسیاری از تحقیقات تجربی اثبات کرده اند که برای یافتن موارد ذکر شده، بایستی خواص لایه اسکلتی^۶ (SL) تعیین شود [۱۴، ۱۱]. این لایه یک ساختار سه بعدی قابل نفوذ^۷ است که شامل فلز، اکسید کننده و عناصر کربن دار حاصل از تجزیه چسب‌ملاط بوده و در بالاترین بخش سطح سوزش پیشراشه (اسکلت کربنی) قرار دارد [۱۸]. تغییر در ترکیب پیشراشه (نوع، مقدار و اندازه اجزاء سازنده) منجر به تغییر در رفتار اجزاء سازنده لایه اسکلتی (اسکلت کربنی و ذرات فلزی) شده و بنابراین بر کلوخه‌ها و کیفیت CCP اثر می‌گذارد [۳].

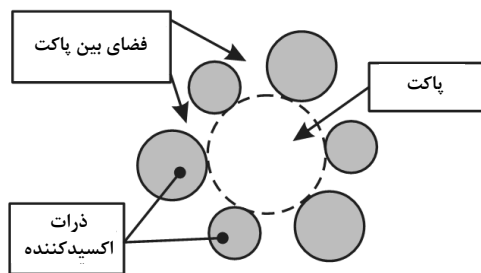
در خلال تجزیه اکساینده و چسب‌ملاط، ذرات فلز گرم می‌شوند. دمای سطح سوزش ($1100\text{--}900\ \text{k}$)، کمتر از نقطه ذوب آلومینیم اکسید ($2300\ \text{k}$) و در حدود دمای ذوب آلومینیم ($930\ \text{k}$) است. مطابق مراحل نشان داده شده در شکل (۱)، با رسیدن به نقطه ذوب AI، به دلیل انبساطی که در طی تغییر فاز رخ می‌دهد (تقریباً ۱۲٪)، پوسته اکسیدی اطراف AI شکاف برمی‌دارد. از محل این شکاف‌ها، AI مذاب نشت می‌کند و اکسایش سطحی انجام می‌گیرد. از سوی دیگر، چسب‌ملاط لایه مذاب نازکی بر سطح سوزش تشکیل می‌دهد که آلومینیم می‌تواند به آن بچسبد. هنگامی که سطح سوزش پیشراشه چندسازه‌ای پایین می‌آید، ذرات آلومینیم مشتعل نشده که در چسب‌ملاط باقی مانده‌اند، شروع به تغلیظ بر سطح می‌کنند. برای ذرات تغلیظ شده فرصتی برای کلوخه‌سازی^۱ در یکدیگر و ایجاد توده‌های انبوهه^۲ (۲ تا 10^6 ذره) مهیا می‌شود [۱۷]. این توده‌های انبوهه که محصولات احتراقی چگالیده (CCP)^۳ نامیده می‌شوند، سرانجام از سطح جدا می‌شوند و ذراتی با اندازه‌های مختلف را تشکیل می‌دهند. اگر قطر ذرات جدا شده از سطح بزرگتر از قطر ابتدایی ذرات فلز باشند ($D_p > 45\text{--}15\ \mu\text{m}$)، کلوخه نامیده می‌شود؛ اگر بین $1\ \mu\text{m}$ و $2\ \mu\text{m}$ و به اندازه کلوخه‌ها باشند (کلوخه^۴ $D_p < 2\ \mu\text{m}$)، ذرات اکسیدی را میکرواندازه^۴ میانی



شکل ۳. جدایش ذرات آلومینیم از سطح احتراق پیشراشه‌های جامد چندسازه‌ای [۲۳].

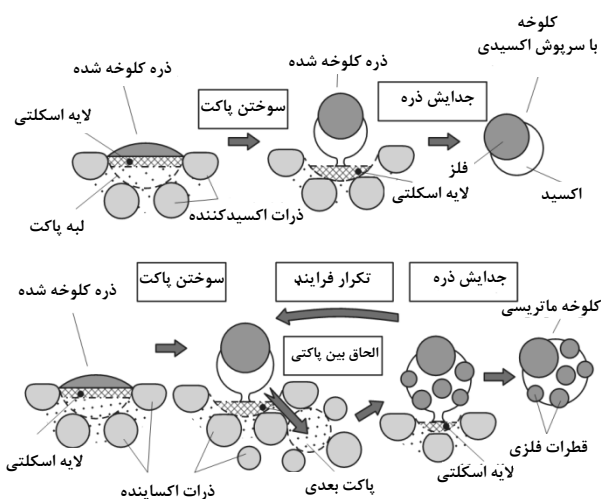
1. Sinter
2. Aggregates
3. Condensed Combustion Products
4. Intermediate Micrometric Oxide Particles
5. Smoke Oxide Particles
6. Skeleton Layer
7. Gas-Permeable

حدود ۴۰۰ تا ۵۰۰ میکرومتر و کلوخه‌های تشکیل شده در پیشرانه بر پایه AN و نانو آلومینیم توخالی استوارند [۲۴].



شکل ۴. نواحی موضعی از پیشرانه، حاوی نواحی پاکتی و بین پاکتی [۲۶، ۱۴].

شرایط برای پیشرانه‌های بر پایه AP/HMX فرق می‌کند. در این پیشرانه‌ها لایه اسکلتی برخلاف پیشرانه‌های استوار بر پایه AN، از پیوستگی کمتری برخوردارند و فقط در نواحی پاکت تشکیل می‌شود (تنها بخشی از سطح چسب‌ملاط - سوخت فلزی پوشانده می‌شود). از این رو، می‌توان از روی کسر وزنی پاکت‌ها در پیشرانه، میزان فلز شرکت‌کننده در فرایند کلوخه‌ای شدن را برآورد کرد. در شکل (۵) سازوکار پاکتی برای پیشرانه‌های مبتنی بر پایه AP/HMX مشاهده می‌شود. در این پیشرانه‌ها، کلوخه‌هایی با ساختار سرپوش اکسیدی، ماتریسی و توخالی مشاهده می‌شود که کلوخه‌های با سرپوش اکسیدی بیشترین سهم را به خود اختصاص داده اند [۲۵].



شکل ۵. طرح نموداری سازوکار کلوخه‌ای شدن پاکتی و بین پاکتی [۱۴].

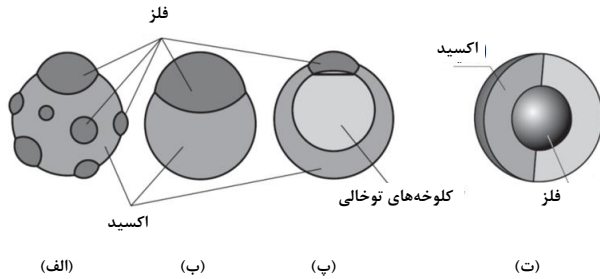
تفاوت شرایط اشتعال، عاملی است که تفاوت خواص SL را تعیین می‌کند. این تفاوت، اثرات چشمگیری بر فرایند احتراق و پدیده کلوخه‌ای شدن می‌گذارد. برای توصیف شرایط اشتعال، از مفهوم دمای اشتعال استفاده می‌شود. بر این اساس، پیشرانه‌ها به دو دسته A و B تقسیم می‌شوند که از دو سازوکار مختلف برای کلوخه‌ای شدن تشکیل می‌شود (برای پیشرانه‌های حاوی نانوذرات فلزی، این دسته بندی به صورت نانو A و نانو B است [۲۴، ۲۱]). سازوکار کلوخه‌ای شدن به مقدار دمای اشتعال سوخت فلزی (T_{ign}) نسبت به دمای تجزیه عناصر کربن دار (T_{dc}) بستگی دارد. در دسته A پیشرانه‌ها، T_{dc} از T_{ign} کمتر و در پیشرانه‌های دسته B، T_{dc} بالاتر از T_{dc} است [۲۵، ۲۴، ۲۱، ۱۴].

۳-۱-۱ پیشرانه‌های نانو A

در دسته A پیشرانه‌ها، T_{dc} از T_{ign} کمتر است؛ یعنی در سطح سوزش که عناصر کربن دار (چسب‌ملاط) احتراق یافته‌اند، لایه اکسیدی ذرات فلزی نیز شکسته می‌شود و هسته مذاب آلومینیم در معرض اتم‌های اکسیژن قرار گرفته اند. لایه اسکلتی در این دسته متشکل از اسکلت کربنی با حفره‌های پر شده از فلز مذاب و اکسید فلز است. بدیهی است که در این دسته از پیشرانه‌ها، ذرات اولیه فلز در طی کلوخه شدن، بخش‌ناپذیری^۱ خود را از دست می‌دهند و ماده اولیه^۲ برای تشکیل کلوخه‌ها، مذاب Al_2O_3-Al خواهد بود [۲۱، ۳]. پیشرانه متشکل از چسب‌ملاط غیر فعال / اکساینده‌ای AN و "AP/HMX" نانو آلومینیم در این دسته قرار می‌گیرند [۲۴، ۱۴].

برای پیش‌بینی سازوکار کلوخه‌ای شدن در پیشرانه‌های دسته A، مفاهیمی چون نواحی پاکتی^۳ و بین پاکتی^۴ که در شکل (۴) مشاهده می‌شود، به کار گرفته می‌شود [۲۶، ۲۵، ۲۰، ۱۴]. اگر پیشرانه بر پایه AN باشد، لایه اسکلتی پیوستگی بالایی داشته (کل سطح سوزش پیشرانه پوشانده شده)، و این لایه در کل ساختار پیشرانه اعم از نواحی پاکتی و نیز بین پاکتی تشکیل می‌شود. این امر موجب می‌شود همه سوخت فلزی (هم آن‌ها که در نواحی پاکتی بوده و هم آن‌ها که در قسمت‌های بین پاکتی حاضرند) در تشکیل لایه اسکلتی مشارکت کنند. ضخامت اسکلت کربنی در این حالت در

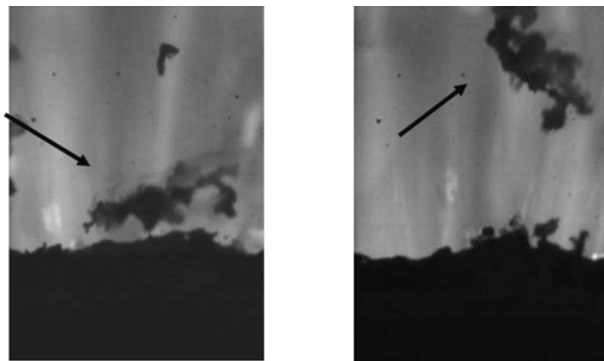
1. Individuality
2. Initial Material
3. Pocket Model
4. Interpocket Model



شکل ۷. (الف) کلوخه‌های ماتریسی؛ (ب) ذره فلز با سرپوش اکسیدی؛ (پ) کلوخه‌های توخالی؛ (ت) ذره فلزی با لایه اکسیدی [۲۴، ۲۱، ۱۴].

۲-۱-۲ پیش‌رانه‌های نانو B

در پیش‌رانه‌های دسته B، T_{ign} بالاتر از T_{dc} قرار می‌گیرد، یعنی در هنگام تجزیه عناصر کربن دار (چسب‌ملاط)، لایه اکسیدی اطراف ذرات فلزی ذوب نمی‌شود و این ذرات شکل اولیه خود را حفظ کرده‌اند. لایه اسکلتی این دسته از پیش‌رانه‌ها متشکل از ذرات فلزی‌اند که به یکدیگر متصل و انبوه شده‌اند. مطابق شکل (۶)، نانوذرات آلومینیم با حضور در لایه اسکلتی نیز، فردیت خود را حفظ می‌کنند و به‌صورت توده‌ای در سطح، مجتمع می‌شوند. بعد از اشتعال ذرات فلزی، این ذرات شروع به در هم رفتن می‌کنند^۱ و کلوخه تشکیل می‌دهند [۲۱]. پیش‌رانه‌های متشکل از چسب‌ملاط غیر فعال / اکساینده AP نانو آلومینیم یا میکرو آلومینیم در این دسته قرار می‌گیرند [۲۴]. اندازه کلوخه‌های تشکیل شده در پیش‌رانه‌های نانو B به زمان اقامت ذرات بر سطح لایه اسکلتی بستگی دارد، اما می‌توان گفت اندازه نهایی آن‌ها نسبت به کلوخه‌های حاصل از پیش‌رانه‌های نانو A، تا ۱۰ بار کوچکتر است [۲۴]. ساختار کلوخه‌های تشکیل شده در نانو B، به صورت ذرات فلزی پوشیده شده با لایه اکسیدی است [۲۴]. در شکل (۷)، کلوخه‌های تشکیل شده با ساختارهای مختلف را مشاهده می‌کنید.



شکل ۶. پیش‌رانه بر پایه AP حاوی نانو ذرات آلومینیم در فشار 10 bar [۲۷].

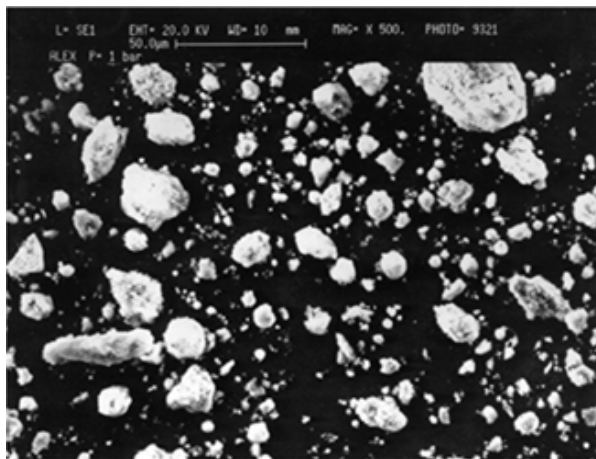
در واکنش‌های سریع، به دو گروه کلوخه‌ای شدن نرم^۵ و کلوخه‌ای شدن سخت^۶ نیز دسته‌بندی کرده‌اند [۶]. فرایندی را که در آن ذرات ذرات کلوخه شده با نیروهای فیزیکی ضعیف وندروالسی در کنار یکدیگر نگه داشته شده‌اند، کلوخه‌ای شدن نرم، و کلوخه‌هایی را که با پیوندهای کلوخه‌ای^۷ یا پیوندهای شیمیایی قوی تشکیل می‌شوند، می‌شوند، کلوخه‌ای شدن سخت می‌نامند [۶]. در جایی دیگر، به دو دسته کلوخه‌ای شدن قوی^۸ و کلوخه‌ای شدن ضعیف^۹ اشاره شده است (شکل (۸)) [۲۸، ۲۹]. در کلوخه‌ای شدن قوی، اشتعال و ذوب شدن ذرات فلزی بیشتر در سطح سوزش رخ داده و کلوخه‌های نسبتاً درشت کروی (با یک هاله^{۱۰} و یک دنباله دودی^{۱۱}) را تشکیل می‌دهند که در لایه سطحی پیش‌رانه شروع به سوختن می‌کنند. اما در کلوخه‌ای شدن ضعیف، هیچ مرز مشخصی بین ذرات ریز و درشت در توزیع کلی اندازه ذره وجود ندارد و کلوخه‌های کوچک تشکیل شده، سهم کمی در محصولات چگالیده احتراق خواهند داشت. در کلوخه‌ای شدن ضعیف، بسیاری از ذرات نسبتاً کوچک (گاه نسوخته) در بالای سطح سوزش به صورت ذرات انبوهه پدیدار می‌شوند [۲۸، ۲۹].

باید گفت که در گزارش‌های گوناگونی که تاکنون ارائه شده‌اند، برای بررسی پدیده کلوخه‌ای شدن، طبقه بندی‌های دیگری نیز بیان شده است که می‌توان آن‌ها را بر هر یک از دو دسته یادشده در بالا تطبیق داد. مثلاً، سازوکار کلوخه‌ای شدن را برای پودرهای فلزی

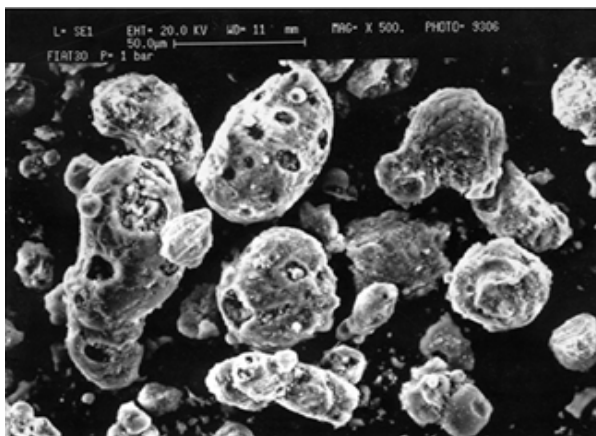
1. Merging

2. Matrix Agglomerates
3. Cap Oxide
4. Hollowagglomerates
5. Soft Agglomerates
6. Hard Agglomerates
7. Sintering Bonds
8. Strong Agglomerates
9. Weak Agglomerates
10. Halo
11. Smoke Tail

بستگی دارد. استفاده از نانو ذرات نیز به دلیل کاهش دمای اشتعال می‌تواند به تغییر سازوکار کلوخه‌ای شدن و تغییر ساختار کلوخه‌ها انجامد [۲۱].



(الف)

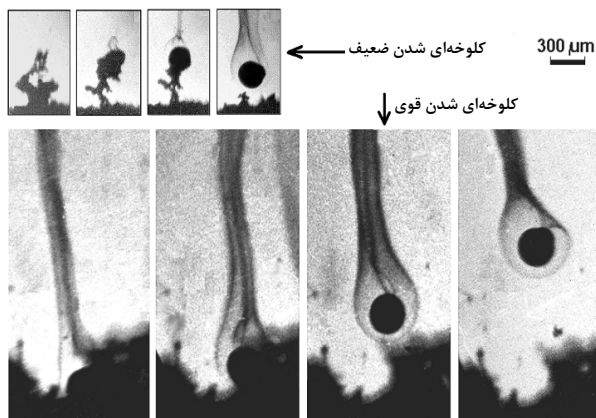


(ب)

شکل ۹. (الف) پیشرانه CCP/HTPB/nanoAl و (ب) AP/HTPB/micro Al در فشار 1 bar [۲۷].

۴- روش‌های کاهش کلوخه‌ای شدن نانو ذرات فلزی در خلال احتراق

در خلال ساخت پیشرانه، نیروی برهم کنش بین نانو ذرات به انبوهش ذرات در ماتریس بایندر منجر و پراکنش آن‌ها به دلیل گرانیوی بسیار بالای بایندر به سختی میسر می‌شود [۳۸]. کاهش مساحت سطح ناشی از چسبندگی سرد نانوذرات به شکل‌گیری ذرات میکرو اندازه می‌انجامد که این پدیده به معنی از دست رفتن خواص ذرات نانو و کاهش واکنش پذیری آن است [۳۹، ۱۱]. از سوی دیگر، چون اندازه نانو ذرات فلزی پیش از واکنش احتراق از طریق پدیده چسبندگی سرد کنترل می‌شود [۷]، اندازه ذرات



شکل ۸. عکس برداری؛ سرعت بالا از پدیده کلوخه‌ای شدن در پیشرانه‌های جامد چندسازه‌ای [۲۹، ۲۸].

۲-۳ بررسی خصوصیات محصولات احتراقی چگالیده

بررسی کمی احتراق، سازوکار کلوخه‌ای شدن، مقدار و ترکیبات حاضر در کلوخه‌ها برای چندسازه‌ای حاوی نانو ذرات، با بررسی محصولات احتراقی چگالیده امکان‌پذیر است. مطالعات بسیاری نشان داده‌اند که به‌واسطه خصوصیات سطحی نانوذرات آلومینیوم، اندازه محصولات احتراقی چگالیده نسبت به میکرو ذرات، کاهش یافته و عملکرد پیشرانه افزایش یافته است [۳۷-۲۱، ۳۰، ۱۹، ۱۸، ۱۲، ۱۱، ۷]. در شکل (۹) اثر اندازه ذرات Al بر CCP پیشرانه بر پایه AP را مشاهده می‌کنید. با مقایسه CCP در فرمولبندی پیشرانه‌های جامد بر پایه HTPB/AP حاوی نانوذرات آلومینیوم با زمانی که میکرو ذرات آلومینیوم به کار گرفته شده است، جرم فلز نسوخته در کلوخه‌ها کاهش (۱۹٪- در ۳۰ bar) و محتوای اکسید Al (۲۰٪+ در ۳۰ bar) افزایش یافته است. این امر حاکی از بازدهی بالاتر احتراق برای نانو ذرات است [۱۹، ۷]. با این حال، باید توجه داشت که بیان این که نانوالومینیوم عاملی برای حذف فرایند کلوخه‌ای شدن است، بیان نادرستی است. از این منظر لازم است به دو موضوع اشاره شود: اولاً به دلیل آن که اندازه اولیه ذرات نانوالومینیوم، ۱۰ تا ۱۰۰ نانومتر کوچکتر از اندازه ذرات پودرهای معمول است، اندازه کلوخه‌های تولید شده نسبتاً کوچکتر خواهند بود. ثانیاً، تحت شرایط معین، سازوکار کلوخه‌ای شدن به خواص هر یک از ذرات اولیه بستگی ندارد و به مقدار دمای T_{ign} (دمای اشتعال سوخت فلزی) نسبت به دمای T_{dc} (دمای تجزیه عناصر کربن دار)

1. Individual

بگیرد. ساختارهای تو خالی، ماتریسی و دارای سرپوش، از سازوکار پیشراندهای نوع A و ساختار با لایه اکسیدی از سازوکار پیشراندهای نوع B به دست می‌آید. امروزه برای بهسوزی و افزایش کارایی پیشراندهای جامد چندسازه‌ای از نانوذرات آلومینیم به جای میکروذرات استفاده می‌شود. ذرات نانو به دلیل خصوصیات سطحی خاص خود، به طور مستقیم (به دلیل احتراق مناسب‌تر) و نامستقیم (کاهش اندازه کلوخه‌ها در سطح سوزش) کیفیت احتراق را افزایش می‌دهند و اندازه کلوخه‌های کوچکتری را در مقایسه با میکرو ذرات فلزی پدید می‌آورند. با این حال، به دلیل سطح ویژه بالای نانو ذرات و گرایش آنها به چسبندگی سرد، قبل و در خلال فرایند، این ذرات، به ترتیب، به پوشش‌دهی مناسب و پراکنش بالا در ماتریس بسپاری نیاز دارند. برای بررسی کمی سازوکار و اندازه کلوخه‌ها نیز از محصولات چگالیده بازمانده از واکنش احتراق و تعیین کیفیت و کمیت عناصر موجود در آن استفاده می‌شود.

مراجع

- [1] Kuo, K. K., Acharya, R., "Applications of Turbulent and Multiphase Combustion", John Wiley & Sons, Inc., 448 Pages, (2012).
- [2] Agrawal, J. P., "High Energy Materials Propellants, Explosives and Pyrotechnics", © WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. (2010).
- [3] Yang, V., Brill, T. B., Ren, W. Z., "Solid Propellant Chemistry, Combustion, and Motor Interior Ballistics", Progress in Astronautics and Aeronautics, Volume 185, (2000).
- [4] Rai, A., "Characterization and Reactivity of Aluminum Nanoparticles", ISBN/ISSN 9780542890666, ProQuest, 173 pages, (2006).
- [5] Adiga, K. C., "Propellants and High Energy Materials Compositions Containing Nano-Scale Oxidizer and Other Components", Patent No.: US 2009/0044887 A1, (2009).
- [6] Yan, Z. X., Deng, J., Luo, Z. M., "A comparison study of the agglomeration mechanism of nano- and micrometer aluminum particles", Materials Characterization, (61)198–205, (2010).
- [7] Merotto, L., Galfetti, L., Colombo, G., DeLuca, L. T., "Characterization of nAl Powders for Rocket Propulsion", Progress in Propulsion Physics, (2)99-120, (2011).
- [8] Yang, H., Yoon, W., "Modeling of aluminum particle combustion with emphasis on the oxide effects and variable transport properties", Journal of Mechanical Science and Technology, (4) 909-921, (2010).
- [9] Jones, M., "Ignition and Combustion Characteristics of Nanoscale Metal and Metal Oxide Additives in Biofuel (Ethanol) and Hydrocarbons", Submitted as partial fulfillment of the requirements for the Master of Science Degree in Mechanical Engineering, The University of Toledo, (2011).

ناشی از کلوخه‌ای شدن گرم که از به هم پیوستن ذرات اولیه حاصل می‌شود، نیز از پدیده چسبندگی سرد و میزان کنترل آن و پراکنش مناسب تر نانوذرات متاثر است [۴۰]. پراکنش هر چه بهتر نانو ذرات با بهره‌گیری از روش‌های مؤثرتر پراکنده سازی در حین فرایند و تغییر ساختار از طریق پوشش‌دهی آن‌ها میسر می‌شود. برای تولید ساختار هسته- پوسته، ذرات کوچک آلومینیم را با فیلم‌های فلزی با دمای ذوب بالا، مانند نیکل، مس و آهن برای کاهش کلوخه‌ای شدن پوشش می‌دهند. نتایج، کاهش کلوخه‌ای شدن را نشان دادند که این موضوع می‌تواند در نتیجه واکنش فلز پوشش‌دهنده، با هسته Al در دماهای کمتر از دمای ذوب Al باشد. این میزان از کاهش برای ذرات آلومینیم با پوشش نیکلی تا ۵۰ درصد گزارش شده است [۴۲، ۴۱، ۱۹، ۱۶]. می‌توان از مواد آلی و بسپاری چون فلئورپلیمرها، اسید استئاریک و نیتروسولوز در پوشش‌دهی ذرات Al نیز بهره گرفت [۴۳-۴۱، ۲۸، ۱۹، ۱۶]. با بهره‌گیری پوشش‌های فلئورپلیمری (پلی تترا فلئور اتیلن و پلی متیل فلئور اکریلات یا کلروسینه کردن فلئور کربن) اندازه کلوخه‌های تولید شده کاهش می‌یابد [۴۱]. مطالعات دیگری نیز بر روی پوشش‌دهی نانو ذرات آلومینیم با لایه‌های کاربید آلومینیم انجام شده است که با این روش، مقدار فاز چگالیده شده نسبت به هنگامی که تنها خود نانو ذره آلومینیم (بدون پوشش) استفاده می‌شود، افزایش نشان می‌دهد [۳۴]. این موضوع حاکی از آن است که انتخاب نوع پوشش برای ایجاد یک ذره نانو ساختار از اهمیت برخوردار است و امکان دارد پوشش نامناسب به آفت عملکرد نیز منجر شود.

۵- نتیجه‌گیری کلی

بازدهی بالاتر سیستم‌های احتراقی، به احتراق کاملتر اجزای پر انرژی آن بستگی دارد. با توجه به آنکه در چندسازه‌های پر انرژی بر پایه بسپار (پیشراندهای جامد چندسازه‌ای)، پدیده کلوخه‌ای شدن به احتراق ناقص ذرات فلزی و آفت عملکرد بالستیکی منجر می‌شود، شناخت و کنترل این پدیده ضروری است. به منظور پیش‌بینی سازوکار کلوخه‌ای شدن و اندازه کلوخه‌ها، می‌توان اجزای چندسازه (AN یا AP) و اندازه ذرات فلزی (نانو اندازه و میکرو اندازه) را که به تعیین T_{ign} نسبت به T_{dc} منجر می‌شود؛ به گونه‌ای برگزید که چندسازه حاصل جزء یکی از دسته‌بندی‌های نوع A یا B قرار

- [10] Puri, P., "Multi Scale Modeling of Ignition and Combustion of Micro and Nano Aluminum Particles", A Dissertation in Mechanical Engineering, The Pennsylvania State University, (2008).
- [11] DeLuca, L. T., Galfetti, L., Colombo, G., Maggi, F., Bandera, A., "Microstructure Effects in Aluminized Solid Rocket Propellants", *Journal of Propulsion and Power*, (26),724-732, (2010).
- [12] De Luca, L. T., Galfetti, L., Maggi, F., Colombo, G., Bandera, A., Cerri, S., Donegà, P., "Burning of Metallized Composite Solid Rocket Propellants: Toward Nanometric Fuel Size", 2nd International Symposium on Propulsion for Space Transportation, Heraklion, Crete, Greece, 1-10, (2008).
- [13] Zarko, V. E., Glotov, O. G., Karasev, V. V., Beckstead, M. W., "The Effect of Solid Propellant Binder on the Formation and Evolution of Aluminum Combustion Products", Report Documentation, Institute of Chemical Kinetics and Combustion Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090, Russia, (1996).
- [14] Babuk, V. A., Dolotkazhin, I. N., Nizyaev, A. A., "Analysis and Synthesis of Solutions for the Agglomeration Process Modeling", *Progress in Propulsion Physics*, (4) 33-58, (2013).
- [15] De Luca, L. T., "Burning of Aluminized Solid Rocket Propellants: from Micrometric to Nanometric Fuel Size", SPLab, Politecnico di Milano, I-20156 Milan, Italy, (2007).
- [16] Sippel, T. R., Son, S. F., Groven, L. J., "Aluminum agglomeration reduction in a composite propellant using tailored Al/PTFE particles", *Combustion and Flame*,(161) 311-321, (2014).
- [17] Dokhan, A., Price, E. W., Seitzman, J. M., Sigman, R. K., "Combustion Mechanisms of Bimodal and Ultra-Fine Aluminum in Ammonium Perchlorate Solid Propellant", 38th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit,(2002).
- [18] De Luca, L. T., Galfetti, L., Maggi, F., Colombo, G., Bandera, A., Cerri, S., Merotto, L., Rossetini, L., Donegà, P., "Nano-ingredients for rocket propulsion: performance evaluation and diagnostics", *Applied Particle Technology Proceedings of an International Seminar*,(2008).
- [19] Galfetti, L., Severini, F., Deluca, T., Meda, L., "Nano Propellants for Space Propulsion", 4th Int. Spacecraft propulsion conference, Cagliari,Italy, (2004).
- [20] Maggi, F., Bandera, A., DeLuca, L. T., Thoorens, V., Trubert, J. F., Jackson, T. L., "Agglomeration in Solid Rocket Propellants: Novel Experimental and Modeling Methods", *Progress in Propulsion Physics*,(2) 81-98,(2011).
- [21] Babuk, V., Glebov, A., Dolotkazhin, I., Conti, A., Galfetti, L., DeLuca, L. T., Vorozhtsov, A., "Condensed Combustion Products from Burning of Nanoaluminum-Based Propellants: Properties and Formation Mechanism", *Progress in Propulsion Physics*,(1) 3-16, (2009).
- [22] Babuk, V. A., "Problems in studying formation of smoke oxide particles in combustion of aluminized solid propellants", *Combustion, Explosion, and Shock Waves*,, Volume 43, Issue, (1) 38-45,(2007).
- [23] Doisneau, F., "Eulerian modeling and simulation of polydisperse moderately dense coalescing spray flows with nanometric-to-inertial droplets: application to Solid Rocket Motors", Département d'Énergétique Fondamentale et Appliquée (DEFA) de l'ONERA Laboratoire d'Énergétique Moléculaire et Macroscopique, Combustion, (2013).
- [24] Babuk, V., Dolotkazhin, I., Gamsov, A., Glebov, A., "Nanoaluminum as a Solid Propellant Fuel", *Journal of Propulsion and Power*, (25)482-489,(2009).
- [25] Babuk, V. A., Dolotkazhin, I. N., Svirido, V. V., "Simulation of Agglomerate Dispersion in Combustion of Aluminized Solid Propellant", *Combustion, Explosion, and Shock Waves*,(39) 195-203,(2003).
- [26] Maggi, F., Dossi, S., DeLuca, L. T., "Agglomeration and pocket structures in composite solid rocket propellants", 4 TH European Conference for Aerospace Sciences, (2011).
- [27] DeLuca, L., Galfetti, L., "PRE- and Post-Burning Analysis of Nano-Aluminized Propellants: Comparison of Four Russian Nano-Al Powders", Final Report ARL-ERO v05b, (2004).
- [28] Glotov, O. G., Zarko, V. E., "Agglomeration in Combustion of Aluminized Solid Propellants with Varied Formulation", *Space Solid Propulsion*, Rome, 1-14,(2000).
- [29] Karasev, V. V., Onischuk, A. A., Glotov, O. G., Baklanov, A. M., Maryasov, A. G., Zarko, V. E., Panfilov, V. N., Levykin, A. I., Sabelfeld, K. K., "Formation of charged aggregates of Al₂O₃ nanoparticles by combustion of aluminum droplets in air", *Combustion and Flame*,(138) 40-54, (2004).
- [30] Gromov, A., Ilyin, A., "Characterization of Aluminum Powders: II. Aluminum Nanopowders Passivated by Non-Inert Coatings", *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*,(31) 401-406, (2006).
- [31] Gromov, A., Popenko, E. M., "Aluminum Nanoparticles Burning Still a Puzzle?", *Progress in Propulsion Physics*,(1) 17-30, (2009).
- [32] Schadow, K., "Energetics and Power Generation", In *Nanotechnology Aerospace Applications*, 81-84, (2006).
- [33] DeLuca, L. T., Galfetti, L., Severini, F., Meda, L., "Burning of Nano-aluminized composite rocket Propellants", *Combustion, Explosion and Shock Waves*, (41) 680-692,(2005).
- [34] Shalom, A., Aped, H., Kivity, M., Horowitz, D., "The Effect of Nanosized Aluminum on composite propellant properties", 41st AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, Arizona, (2005).
- [35] Glotov, O. G., Zarko, V. E., Beckstead, M. W., "Agglomerate and Oxide Particles Generated in Combustion of Al₂O₃ Containing Solid Propellants", 31th Int. Annual Conf. of ICT, Germany, Report,(130), 14 pages.,(2000).
- [36] Jayaraman, K., Chakravarthy, S. R., Sarathy, R., "Behaviour of Nano-Aluminum in Solid Propellant Combustion", 44st AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, Hartford, (2008).
- [37] Jayaraman, K., An, K. V., David S. Bhatt, Satyanarayanan R. Chakravarthy, R. Sarathy, "Production, Characterization, and Combustion of Nanoaluminum in Composite Solid Propellants", *Journal of Propulsion and Power*, (25) 471-481,(2009).
- [38] Reese, D. A., Son, S. F., "Improvements in Nanoparticle Dispersion Methods for Solid Propellants", 46th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint

- Propulsion Conference & Exhibit, Nashville, TN, (2010).
- [39] DeLuca, L. T., Galfetti, L., Maggi, F., Colombo, G., Merotto, L., Boiocchi, M., Paravan, C., Reina, A., Tadini, P., Fanton, L., "Characterization of HTPB-based solid fuel formulations: Performance, mechanical properties, and pollution", *Acta Astronautica*, (92), 150-162, (2013).
- [40] Rashkovsky, S. A., "Ultra-fine aluminum behavior in composite solid propellants combustion", *Proceedings of the European Combustion Meeting*, (2003).
- [41] Parra, E. A., Pister, K. J., Fernandez-Pello, C., "Solid-Propellant Micro-Thruster", *The Sixth International Workshop on Micro and Nanotechnology for Power Generation and Energy Conversion Applications*, Berkeley, U.S.A., (2006).
- [42] Jones, M., Li, C. H., Afjeh1, A., Peterson, G., "Experimental study of combustion characteristics of nanoscale metal and metal oxide additives in biofuel (ethanol)", *Nanoscale Research Letters*, 6:246, (2011).
- [43] Piercey, D. G., Klapötke, T. M., "Nanoscale Aluminum-Metal Oxide (Thermite) Reactions for Application in Energetic Materials", *Central European Journal of Energetic Materials*, (2) 115-129, (2010).