

بررسی اثر عامل‌های تبلور سرمایشی بر ریخت‌شناسی بلورهای آمونیوم پرکلرات با روش طراحی آزمایش تاگوچی

سید قربان حسینی*⁺، ابوالفضل کاشی، اسماعیل بندرافشان

مجتمع دانشگاهی شیمی و مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، صندوق پستی ۳۴۵۴-۱۶۷۶۵ تهران، ایران

چکیده: در این پژوهش، اثر عامل‌هایی همچون نرخ سرمایش، نسبت دانه‌ریزی، الگوی دمایی سرمایش و شدت اختلاط بر ریخت‌شناسی بلورهای آمونیوم پرکلرات به دست آمده از تبلور سرمایشی بررسی شده است. محلول آمونیوم پرکلرات با حل کردن آمونیوم پرکلرات صنعتی در آب مقطر تهیه شد و تبلور دوباره در مخزن تبلور همزن‌داری به حجم ۱٫۳ لیتر صورت پذیرفت. تحلیل اثر عامل‌های اختلاط و بهینه‌سازی آن‌ها برای رسیدن به گوی‌سانی بیش‌تر با استفاده از روش طراحی آزمایش تاگوچی صورت گرفت. بلورهای به دست آمده با روش‌های مشخصه‌یابی پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شدند و از تصویرهای میکروسکوپی به دست آمده برای تحلیل ریخت‌شناسی بلورها استفاده شد. نتیجه‌های به دست آمده نشان می‌دهد که نرخ سرمایش تأثیری ۴۸ درصدی بر گوی‌سانی بلورها دارد و با تنظیم بهینه عامل‌های انتخاب‌شده می‌توان گوی‌سانی را به میزان ۹٫۴ درصد و پراکنندگی آن را به میزان ۷۹ درصد بهبود بخشید. بلورینگی بلورهای به دست آمده نیز نسبت به نمونه اولیه به صورت چشمگیری افزایش پیدا کرد.

واژه‌های کلیدی: تبلور سرمایشی؛ آمونیوم پرکلرات؛ ریخت‌شناسی؛ روش تاگوچی؛ میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM).

KEYWORDS: Cooling crystallization; Ammonium perchlorate; Morphology; Taguchi's method; Scanning Electron mMicroscopy (SEM).

مقدمه

نگهدارنده (۱۰ تا ۱۵ درصد) و ترکیب‌های آلومینیومی یا دیگر فلزها (۱۵ تا ۲۰ درصد) هستند. ویژگی‌های رئولوژی و ویسکوالاستیک پیشران‌های جامد به صورت محسوسی از ماهیت، شکل و اندازه اجزای جامد و همچنین نگهدارنده مورد استفاده تأثیر می‌پذیرند. برای نمونه، حساسیت دمایی و نرخ سوزش پیشران‌های مرکب به شکل و اندازه ذره‌های آمونیوم پرکلرات وابسته است [۳]. طبیعت معمول بلورهای آمونیوم پرکلرات به صورت دندانه‌ای است

آمونیوم پرکلرات (AP)^(۱) با فرمول NH_4ClO_4 پودر جامد سفیدرنگی است که به‌عنوان اکسنده در بسیاری از پیشران‌های جامد به کار می‌رود. این ماده پس از سوختن هیچ پسماند جامدی از خود به‌جا نمی‌گذارد و از آنجا که میزان اکسیژن زیاد و پایداری گرمایی مناسبی دارد به صورت گسترده در پیشران‌های جامد کامپوزیتی به کار گرفته می‌شود [۱، ۲]. پیشران‌های جامد به طور معمول به صورت ترکیبی از آمونیوم پرکلرات (۶۰ تا ۸۰ درصد)،

*عهدہ دار مکاتبات

+E-mail: hoseinitol@yahoo.com

(۱) Ammonium perchlorate

همچنین کاهش سرعت سرمایش موجب افزایش گوی‌سانی بلورها می‌شود.

از آنجا که حضور مواد فعال سطحی در محلول سبب کاهش تنش سطحی می‌شود، افزودن مواد فعال سطحی باعث کاهش انرژی آزاد گیبس شده و چنین کاهش منجر به کاهش زمان لازم برای تشکیل بلورها پس از رسیدن به شرایط فرایند می‌شود. بنابراین افزودن مواد فعال سطحی با افزایش سرعت تشکیل بلورها سبب بروز بلورهایی با ماهیت متخلخل که ناشی از رشد سریع بلور است می‌شود. البته کاهش تنش سطحی باعث کاهش چگالی بلور نیز می‌شود و این کاهش به صورت آشکار شدن حفره‌ها یا افزایش میزان رطوبت میان‌بار ایجاد می‌شود [۹]. البته در این پژوهش تنها الگوی سرمایش و دور همزن را بدون طراحی آزمایش مطالعه و بهترین شرایط را انتخاب کرده و اثر چند نوع ماده فعال سطحی را در آن شرایط مورد بررسی قرار داده‌اند و تلاشی در بهینه‌سازی گوی‌سانی بلورها صورت نگرفته است و اثر عامل‌های گوناگون بر متغیرهای ریخت‌شناسی بلورها گزارش نشده است. در حالی که در پژوهش پیش‌رو، افزون بر بررسی سامان‌مند چند عامل، به گزارش اثر این عامل‌ها و همچنین بهینه‌سازی آن‌ها برای بیشینه کردن گوی‌سانی پرداخته شده است و افزون بر توصیف کیفی ریخت بلورها، مقادیر کمی نیز به تفصیل بیان شده‌اند.

از میان عامل‌های گوناگونی که بر تبلور تأثیرگذار هستند، چهار عامل نرخ سرمایش، نسبت دانه‌ریزی، الگوی سرمایش و شدت اختلاط انتخاب شدند تا با به‌کارگیری روش طراحی آزمایش تاگوچی، با کمترین تعداد آزمایش‌ها، اثر هر یک از این عامل‌ها بر ریخت‌شناسی بلورهای به دست آمده بررسی شود. نرخ سرمایش تأثیر به‌سزایی بر اندازه بلورها دارد و دانه‌ریزی می‌تواند در کنترل هسته‌زایی نقش مؤثری داشته باشد [۱۷-۱۴]. الگوی سرمایش نیز به حذف هسته‌ها و ناهمواری‌های سطح بلور کمک خواهد کرد و نرخ اختلاط مناسب رشد متناسب بلورها را در پی خواهد داشت [۲۰-۱۸، ۹].

بدین ترتیب با در نظر گرفتن سه سطح برای هر یک از این عامل‌ها و استفاده از روش تاگوچی، تعداد ۸۱ آزمایش مورد نیاز به ۹ آزمایش کاهش پیدا می‌کند و بلورهای به‌دست‌آمده با پراش پرتو ایکس (XRD) و تصویربرداری میکروسکوپی روبشی (SEM) مشخصه‌یابی می‌شوند. از نتیجه‌های پراش اشعه ایکس برای اطمینان از تشکیل بلورهای آمونیوم پرکلرات و جهت‌گیری و

که موجب می‌شود بلورهای این ماده گرانشی زیادی داشته باشد. این ویژگی باعث دشواری اختلاط این ماده در پیش‌رانه شده و نمی‌توان درصد وزنی جامد را در سوخت‌ها به بیش از ۷۳/۵ درصد رساند. بلورهای سوزنی و ورقه‌ای نیز مشکل‌های فرایندی بیش‌تری ایجاد می‌کنند چراکه این بلورها گرانشی بیش‌تری نسبت به بلورهای مکعبی دارند [۴]. بنابراین تولید بلورهای ضخیم‌تر نسبت به بلورهای ورقه‌ای دلخواه‌تر خواهد بود. همچنین بلورهایی که شکل هندسی نامنظمی دارند در اثر جابه‌جایی و انباشش دچار شکستگی شده و توزیع اندازه بلورها را دستخوش تغییر می‌کنند. چنین بلورهایی در فرایند تولید خمیر پیش‌رانه نیز خرد شده و وجود ذره‌های ریز آمونیوم پرکلرات گرانشی را افزایش می‌دهند [۵، ۶].

از طرف دیگر بلورهای کروی در برابر سایش و جابه‌جایی مقاومت بیش‌تری از خود نشان می‌دهند و به سادگی خرد نمی‌شوند [۷]. همچنین استفاده از بلورهای کروی، سبب افزایش درصد ماده جامد در سوخت می‌شود و این بلورها پایین‌ترین گرانشی را نسبت به سایر شکل‌های هندسی از خود نشان می‌دهند. بدین ترتیب مطلوب‌ترین ریخت برای بلورهای آمونیوم پرکلرات، ریخت کروی باشد.

تبلور با ایجاد محلولی فوق‌اشباع ایجاد می‌شود و از آنجا که آمونیوم پرکلرات حلالیت زیادی در آب دارد (۳۹۰/۵ گرم در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب °C ۶۰ [۸]) و میزان حلالیت آن به‌شدت به دما بستگی دارد، ساده‌ترین راه برای تبلور دوباره آن تبلور سرمایشی از محلول آبی آن است. هسته‌زایی و رشد بلور مرحله‌های بعدی تبلور هستند که از عامل‌های بسیاری تأثیر می‌پذیرند. ماهیت پیچیده تبلور موجب به کار بردن رویکردها و معادله‌های تجربی توسط پژوهشگران برای مطالعه تبلور شده است [۱۳-۹].

متأسفانه مطالعه‌های چندانی در مورد تأثیر شرایط تبلور بر ویژگی‌های ریخت‌شناسی آمونیوم پرکلرات صورت نگرفته است و بیش‌تر پژوهشگران به بررسی اثر ناخالصی‌ها بر هندسه بلور و مقاومت مکانیکی آن پرداخته‌اند یا سعی در تولید بلورهایی با اندازه‌های نانومتری داشته‌اند [۶، ۳ و ۲]. در تنها پژوهشی که تأثیر شرایط تبلور را مورد مطالعه قرار داده است، پژوهشگران تمرکز خود را بر بررسی اثر نرخ اختلاط و الگوی سرمایش بر توزیع اندازه بلورها، ریخت‌شناسی و رطوبت نمونه‌ها معطوف کرده‌اند [۹]. آن‌ها با بررسی تصویرهای میکروسکوپی نمونه‌های به دست آمده دیدند که طبیعت کروی بلورها با افزایش شدت اختلاط افزایش می‌یابد.

تغییرهای دما را تعیین می‌کند. برای نمونه، الگوی سرمایش ۱۰+۲- حاکی از افت خطی ۱۰ درجه‌ای دمایی و سپس افزایش ۲ درجه‌ای دمایی محلول است. چنین تغییرهایی باعث حذف هسته‌های اولیه و ثانویه ناخواسته به وجود آمده در محلول خواهند شد. دانه‌ها بلورهای غربال‌شده آمونیوم پرکلرات با قطر متوسط ۱۰۰ میکرون بودند. اگر اندازه متوسط ۴۰۰ میکرون را برای بلورهای به دست آمده از این آزمایش‌ها در نظر بگیریم، در نسبت دانه‌ریزی ۱، همین تعداد دانه و در نسبت دانه‌ریزی ۲، دو برابر این مقدار دانه به محلول افزوده می‌شود. شدت اختلاط به صورت مستقیم توسط دور همزن مشخص می‌شود. سه سطح ۳۰۰، ۵۰۰ و ۷۰۰ دور در دقیقه برای شدت اختلاط انتخاب شدند.

آنالیز XRD با استفاده از دستگاه فیلیپس مدل TM 1800 و زاویه اسکن ۵ تا ۷۰ درجه با طول گام ۰/۰۲ درجه و طول موج ۱/۵۴۲ آنگستروم انجام شد و تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی VEGA3 TESCAN تصویری با بزرگنمایی ۵۰ تا ۳۰۰۰ برابر از نمونه‌ها تهیه شد. با بررسی این تصویرها می‌توان به اندازه، گوی‌سانی، کیفیت، نواقص سطحی بلورها و وجود توده‌های بلوری پی برد.

نتیجه‌ها و بحث

تصویرهای میکروسکوپی بلورهای صنعتی و بلورهای به دست آمده از آزمایش تاگوچی در شکل ۱ و شکل ۲ نمایش داده شده‌اند. بلورهای صنعتی از نظر گوی‌سانی نسبت به بیش‌تر نمونه‌های به دست آمده از آزمایش‌های روش تاگوچی وضعیت مناسب‌تری دارند. البته ترک‌ها و شکافتگی‌های متعددی در سطح بلورهای نمونه صنعتی به چشم می‌خورد. در میان نمونه‌های به دست آمده از آزمایش، نمونه‌های ۷، ۴ و ۸ بهترین وضعیت را از نظر هندسه کروی و یکپارچگی و یکنواخت بودن اندازه ذره‌ها دارد. البته برای تحلیل دقیق‌تر نیاز به تخمین مقادیر کمی متغیرهای مربوط به ریخت‌شناسی داریم که تخمین این مقادیرها به کمک نرم‌افزار تحلیل ذره‌ها (ImageJ) و با استفاده از تصویرهای میکروسکوپی با بزرگ‌نمایی کم‌تر صورت گرفت.

اندازه متوسط بلورها، نسبت ابعادی و گوی‌سانی بلورها در جدول ۳ نمایش داده شده‌اند. انحراف معیار نیز برای هر کدام از این متغیرها محاسبه شده است تا درک عمیق‌تری از پراکندگی آن‌ها به دست آید.

درجه بلورینگی آن‌ها استفاده می‌شود و تصویرهای میکروسکوپی نیز برای تخمین ویژگی‌های ریخت‌شناسی همچون اندازه متوسط ذره‌ها، گوی‌سانی و نسبت ابعادی به کار گرفته می‌شوند.

بخش تجربی

برای تهیه محلول آبی اشباع از آمونیوم پرکلرات صنعتی و آب مقطر استفاده شد و تبلور مجدد بلورها در مخزن تبلور همزن‌داری که مجهز به ژاکت حرارتی بود صورت پذیرفت. بدین منظور ۱/۳ لیتر محلول اشباع آمونیوم پرکلرات در دمای ۶۰°C تهیه شد و در مخزن تبلور ریخته شد. سپس الگوی سرمایش به کمک حمام آبی که وظیفه کنترل دمای مخزن را داشت به محلول اعمال شد. برای اطمینان از تشکیل نشدن بلورهای ناخواسته پیش از آغاز آزمایش، دمای مخزن و محلول در آغاز آزمایش تا ۶۵°C افزایش یافت. در برخی از آزمایش‌ها که نیاز به افزودن دانه بود، دمای محلول به کمک دماسنج رصد می‌شد تا دانه‌ریزی در دمای ۶۰°C و با آغاز هسته‌زایی محلول صورت پذیرد. در پایان آزمایش، بلورهای تولیدشده از دریچه تعبیه‌شده در پایین مخزن استحصال و به کمک غربالی ۲۵ میکرومتری از محلول جدا شدند. این بلورها سپس به مدت ۲۴ ساعت در آونی با دمای ۸۰°C قرار گرفتند تا از کمیته شدن رطوبت موجود در آن‌ها اطمینان یافت.

برای بررسی مؤثر و هم‌زمان چندین عامل، از روش تاگوچی در طراحی آزمایش استفاده شد. روش تاگوچی با طراحی آماری آزمایش‌ها این توانایی را دارد که عامل‌های طراحی بسیاری را به صورت هم‌زمان مورد مطالعه قرار دهد. این روش راهکاری سامان‌مند و ساده را برای بهینه‌سازی در اختیار قرار می‌دهد و باعث کاهش چشم‌گیر تعداد آزمایش‌ها می‌شود. این روش می‌تواند سهم هر عامل و چگونگی تأثیر آن بر عامل‌های مورد بررسی را تخمین بزند. البته چنین ساده‌سازی شدیدی باعث بروز خطا در بعضی سامانه‌های پیچیده خواهد شد [۲۰-۱۸].

از میان عامل‌های بسیاری که تبلور و بلورهای به دست آمده از آن را تحت تأثیر قرار می‌دهند، چهار عامل اصلی شامل نرخ سرمایش، الگوی سرمایش، نسبت دانه‌ریزی و شدت اختلاط انتخاب شدند و به روش تاگوچی مورد بررسی قرار گرفتند. این متغیرها و سطح‌های آن‌ها در جدول ۱ و شرایط هر آزمایش در جدول ۲ نشان داده شده‌اند. نرخ سرمایش کنترل‌کننده سرعت افت دمایی محلول است و الگوی سرمایش خطی یا دندان‌های بودن

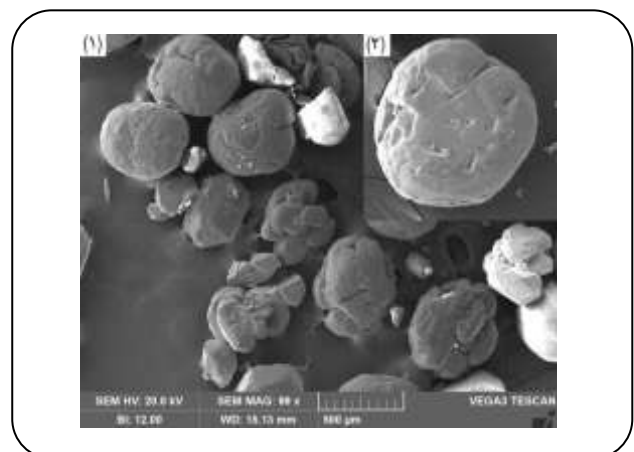
جدول ۱- متغیرهای در نظر گرفته شده و مقادیرهای آن‌ها.

متغیرها	نرخ اختلاط (rpm)	الگوی سرمایش (°C)	نسبت دانه‌ریزی (-)	نرخ سرمایش (°C/min)
سطح ۱	۳۰۰	-۱۰+۰	۰	۰/۱۲۵
سطح ۲	۵۰۰	-۱۰+۲	۱	۰/۰۸۳
سطح ۳	۷۰۰	-۱۰+۴	۲	۰/۰۶۲۵

جدول ۲- طراحی آزمایش تاگوجی.

شماره آزمایش	نرخ اختلاط (rpm)	الگوی سرمایش (°C)	نسبت دانه‌ریزی (-)	نرخ سرمایش
				(°C/min)
۱	۳۰۰	-۱۰+۰	۰	۰/۱۲۵
۲	۵۰۰	-۱۰+۲	۱	۰/۱۲۵
۳	۷۰۰	-۱۰+۴	۲	۰/۱۲۵
۴	۷۰۰	-۱۰+۲	۰	۰/۰۸۳
۵	۳۰۰	-۱۰+۴	۱	۰/۰۸۳
۶	۵۰۰	-۱۰+۰	۲	۰/۰۸۳
۷	۵۰۰	-۱۰+۴	۰	۰/۰۶۲۵
۸	۷۰۰	-۱۰+۰	۱	۰/۰۶۲۵
۹	۳۰۰	-۱۰+۲	۲	۰/۰۶۲۵

وضعیت بسیار مناسبی دارد. البته درشت‌ترین بلورها نیز متعلق به نمونه ۷ هستند. با تطبیق این مقادیر با شرایط هر آزمایش، می‌توان تأثیر محسوس نرخ سرمایش و نسبت دانه‌ریزی را در تعیین اندازه متوسط بلورها دید. برای رسیدن به درک عمیق‌تری از تأثیر هر یک از این عامل‌های چهارگانه، سهم این عامل‌ها بر اندازه متوسط بلورها، نسبت ابعادی و گوی‌سانی آن‌ها در شکل ۳ به نمایش درآمده است. همان‌گونه که انتظار می‌رفت، اندازه متوسط بیش‌ترین تأثیر را از نسبت دانه‌ریزی و نرخ سرمایش پذیرفته است. نسبت ابعادی نیز با تأثیرپذیری از نرخ سرمایش و الگوی آن نشان می‌دهد هندسه نهایی بلورها به شدت تحت تأثیر چگونگی سرمایش محلول است و تغییر در الگو و نرخ سرمایش سبب تضعیف رشد بلور در بعضی جهتها و تشدید آن در برخی جهتها دیگر و تغییر نسبت ابعادی می‌شود. گوی‌سانی نیز بیش از همه توسط نرخ سرمایش دستخوش تغییر شده است. نرخ اختلاط تأثیر چندانی بر نسبت ابعادی و اندازه متوسط نداشته و سهم آن در تعیین گوی‌سانی نیز حدود ۱۰ درصد بوده است.

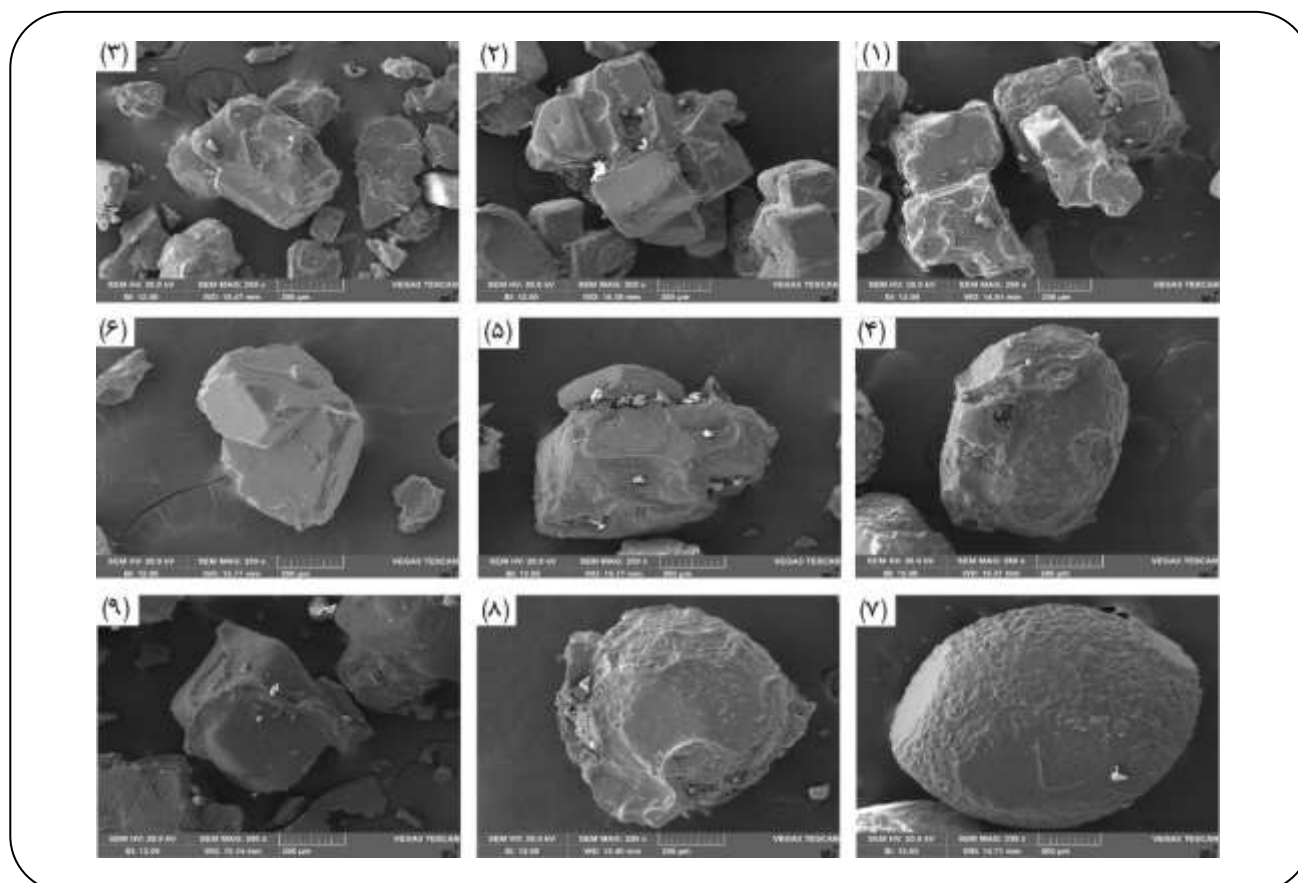


شکل ۱- تصویرهای میکروسکوپی بلورهای آمونیوم پرکلرات صنعتی. (۱) بزرگنمایی ۹۹ برابر، (۲) بزرگنمایی ۲۰۰ برابر.

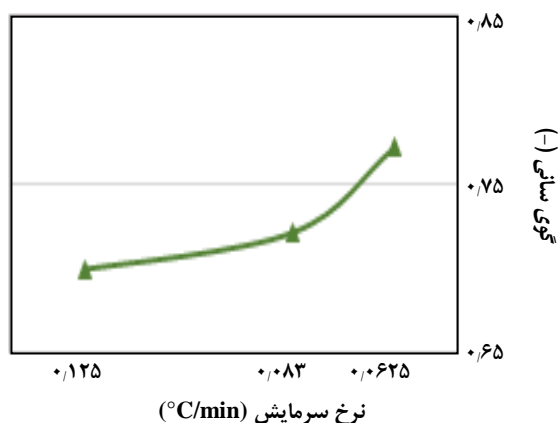
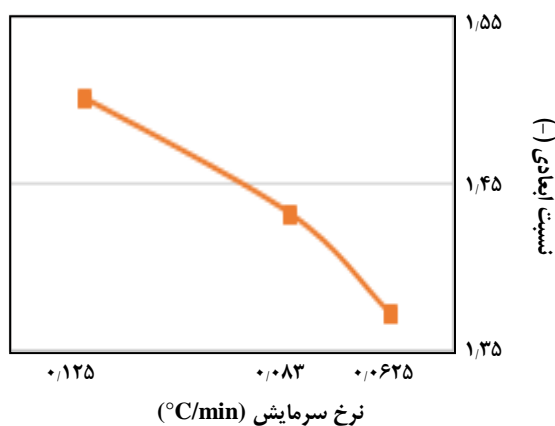
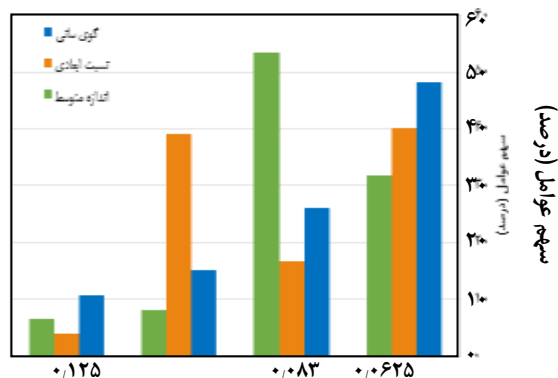
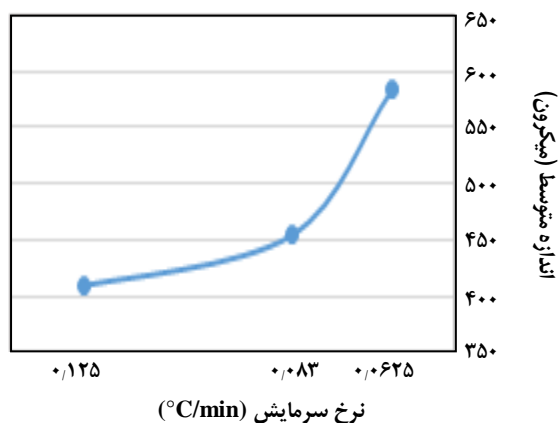
با دقت در اعداد جدول ۳ مشخص می‌شود که گوی‌سانی نمونه‌های ۷ و ۸ از نمونه صنعتی بیش‌تر است. نمونه ۷ چه از نظر مقدار گوی‌سانی و نسبت ابعادی و چه از نظر پراکندگی این مقادیر

جدول ۳- اندازه متوسط، نسبت ابعادی و گوی سانی بلورهای نمونه صنعتی و نمونه‌های به دست آمده از آزمایش‌های روش تاگوچی.

شماره نمونه	اندازه متوسط		نسبت ابعادی		گوی سانی	
	مقدار (میکرون)	انحراف معیار	مقدار (-)	انحراف معیار	مقدار (-)	انحراف معیار
صنعتی	۳۸۲٫۶۴	۱۰۲٫۵۶	۱٫۳۴	۰٫۲۵	۰٫۷۷۵	۰٫۰۸۴
۱	۶۱۹٫۲۲	۱۶۷٫۹۵	۱٫۴۰	۰٫۳۰	۰٫۷۱۶	۰٫۱۲۱
۲	۳۷۹٫۲۳	۹۷٫۶۳	۱٫۵۸	۰٫۳۵	۰٫۶۸۸	۰٫۱۲۲
۳	۲۳۰٫۰۲	۹۴٫۲۲	۱٫۵۳	۰٫۴۴	۰٫۶۹۵	۰٫۱۵۵
۴	۴۹۷٫۱۳	۱۰۳٫۹۶	۱٫۴۲	۰٫۳۰	۰٫۷۲۵	۰٫۰۷۳
۵	۴۶۶٫۴۱	۱۹۷٫۱۴	۱٫۴۰	۰٫۲۴	۰٫۷۰۹	۰٫۰۹۸
۶	۳۹۸٫۸۴	۱۵۷٫۹۴	۱٫۴۷	۰٫۳۴	۰٫۷۱۱	۰٫۱۳۵
۷	۶۹۲٫۲۱	۷۷٫۰۶	۱٫۳۰	۰٫۱۲	۰٫۸۳۴	۰٫۰۱۸
۸	۵۸۷٫۰۱	۱۲۹٫۰۷	۱٫۳۵	۰٫۲۳	۰٫۷۸۰	۰٫۰۴۸
۹	۴۷۳٫۹۷	۱۷۰٫۲۱	۱٫۴۷	۰٫۲۹	۰٫۷۰۲	۰٫۰۷۷



شکل ۲- تصویرهای میکروسکوپی بلورهای به دست آمده از آزمایش‌های نه‌گانه تاگوچی با بزرگنمایی ۲۵۰ برابر. اعداد شکل‌ها متناظر با شماره آزمایش‌ها است.



شکل ۳- سهم هریک از عامل‌های چهارگانه نرخ سرمایش، نسبت دانه‌ریزی، الگوی سرمایش و نرخ اختلاط بر گوی‌سانی، نسبت ابعادی و اندازه متوسط بلورها.

در ادامه، روند تأثیر عامل‌های چهارگانه بر متغیرهای مربوط به ریخت‌شناسی بلورها نمایش داده شده‌اند.

چنانچه در شکل ۴ مشاهده می‌شود، اندازه متوسط به شدت با کاهش نرخ سرمایش، افزایش می‌یابد. از آنجاکه با کاهش نرخ سرمایش، زمان بیش‌تری برای رشد بلورها ایجاد می‌شود، رشد بیش‌تر بلورها قابل‌انتظار است. با دیدن کاهش نسبت ابعادی و افزایش گوی‌سانی با کاهش نرخ سرمایش می‌توان نتیجه گرفت که در صورتی که به بلورهای آمونیوم پرکلرات زمان کافی برای رشد داده شود، ریخت آن‌ها به حالت کروی تغییر خواهد کرد. البته برای رخ دادن چنین تغییری باید از اختلاط مناسب محلول و تعلیق بلورها اطمینان به دست آید چرا که بلورهایی که در حالت ساکن رشد بیابند هندسه‌ای ورقه‌ای خواهند یافت.

شکل ۵ اثر نسبت دانه‌ریزی را بر اندازه متوسط، نسبت ابعادی و گوی‌سانی نشان می‌دهد. اندازه متوسط به صورتی خطی با افزایش نسبت دانه‌ریزی کاهش یافته است که قابل‌انتظار بود، چراکه نسبت دانه‌ریزی تأثیر مستقیمی بر تعداد بلورهای نهایی دارد و با توجه به محدود بودن میزان آمونیوم پرکلرات محلول، با افزایش تعداد بلورها، اندازه آنها به‌ناچار کوچک می‌شود. نکته چشمگیر، تأثیر نامناسب افزایش نسبت دانه‌ریزی بر نسبت ابعادی و گوی‌سانی است. به نظر می‌رسد با افزایش دانه‌های افزوده‌شده به محلول، نسبت ابعادی و گوی‌سانی به‌شدت به سمت ریخت غیر کروی تغییر می‌کنند.

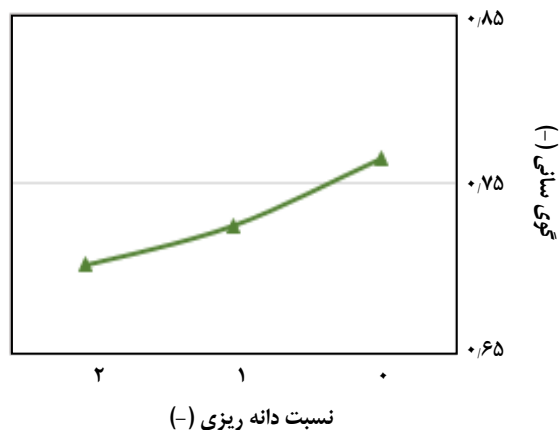
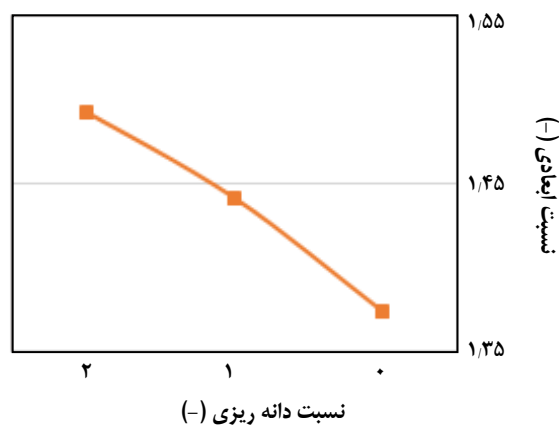
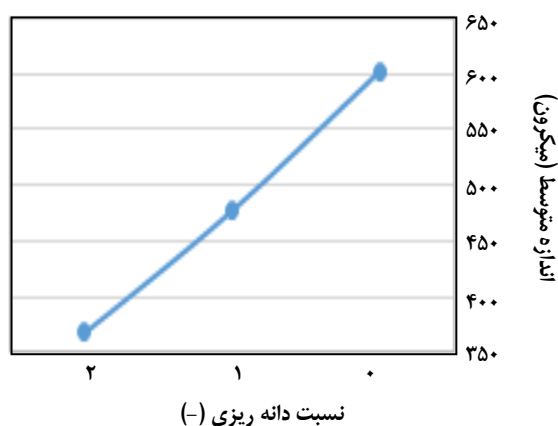
شکل ۴- تأثیر نرخ سرمایش بر اندازه متوسط، نسبت ابعادی و گوی‌سانی بلورها.

شکل ۶ چگونگی اثر الگوی سرمایش را بر متغیرهای ریخت‌شناسی انتخاب‌شده نشان می‌دهد. از آنجا که استحصال بلورها در الگوهای سرمایش دنداندار در دمایی بالاتر از ۳۰ درجه سلسیوس (۳۲ و ۳۴ درجه سلسیوس) صورت می‌پذیرفت، کاهش اندازه ناشی از این افزایش دما مورد انتظار بود. الگوی سرمایش دندانهای بر نسبت ابعادی تأثیر چندانی ندارد ولی تأثیر مثبت اندکی بر گوی‌سانی دارد.

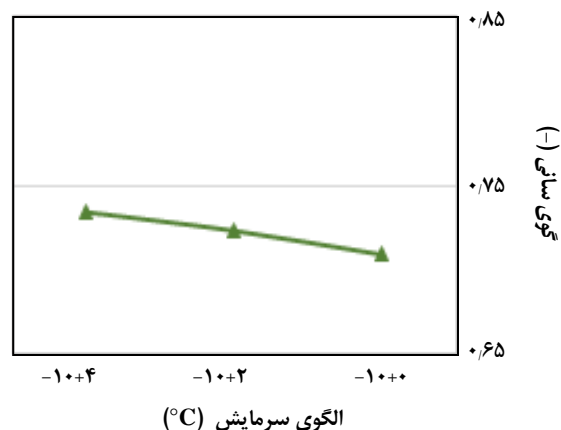
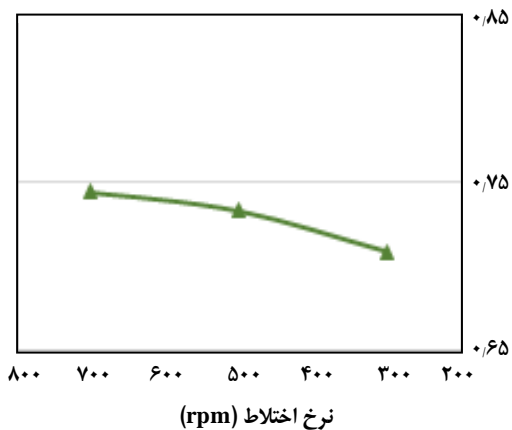
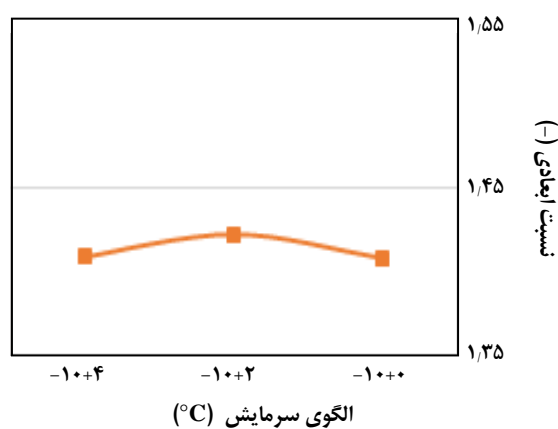
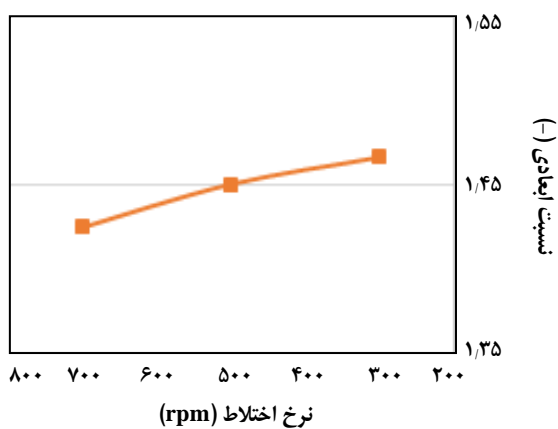
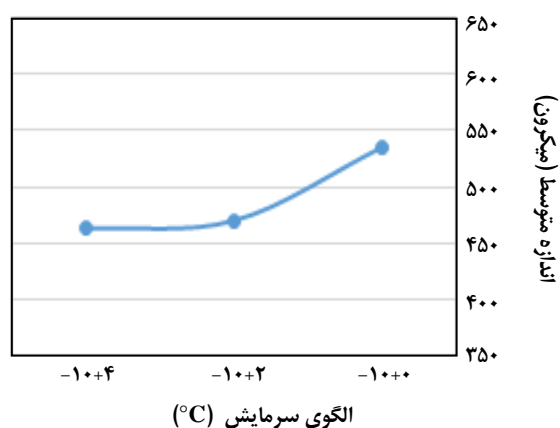
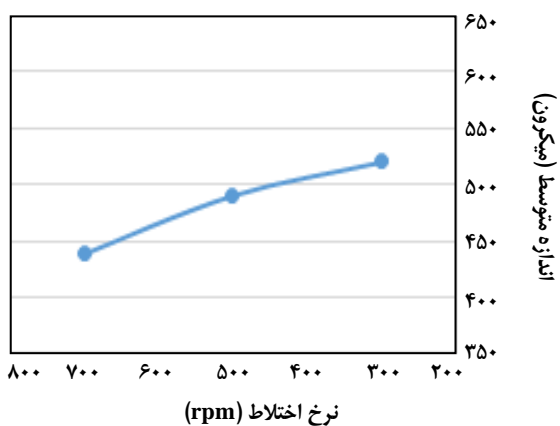
نرخ اختلاط و اثر آن بر اندازه متوسط، نسبت ابعادی و گوی‌سانی بلورها در شکل ۷ نشان داده شده است. از آنجا که افزایش نرخ اختلاط، شدت هسته‌زایی ثانویه را که با شکستن و جدا شدن بلورهای کوچک از بلورهای درشت‌تر صورت می‌گیرد افزایش می‌دهد، کاهش اندازه متوسط بلورها را نیز سبب می‌شود. تعلیق مناسب‌تر و برخورد متناوب‌تر بلورها با هم و با جداره مخزن سبب می‌شود بلورها به شکل کروی‌تری دست پیدا کنند. این امر در نمودارهای شکل ۷ نیز مشاهده می‌شود.

در ادامه برای یافتن شرایط بهینه برای بیش‌تر کردن گوی‌سانی، نتیجه‌های آزمایش‌ها به روش تاگچی تحلیل شدند که نرخ سرمایش $0.625^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ، الگوی سرمایش $10+4^{\circ}\text{C}$ ، نسبت دانه‌ریزی ۰ و نرخ اختلاط ۷۰۰ دور بر دقیقه برای بیش‌تر کردن گوی‌سانی پیشنهاد شد. تصویر میکروسکوپی نمونه بهینه در شکل ۸ و ویژگی‌های رخ‌شناسی آن در جدول ۴ آمده است. نمونه بهینه از نظر اندازه متوسط بلور به تقریب همانند با نمونه شماره ۷ است و گوی‌سانی و نسبت ابعادی آن در مقایسه با نمونه صنعتی به ترتیب ۹/۴ و ۳/۷ درصد بهبود یافته است. البته انحراف معیار گوی‌سانی و نسبت ابعادی ۷۹ و ۵۷ درصد کاهش یافته است که نشان از یک‌دست شدن ذره‌ها دارد.

الگوی پراش به دست آمده از آزمون XRD برای نمونه بهینه، نمونه اولیه صنعتی و الگوی مرجع آمونیوم پرکلرات در شکل ۵ آمده است. با تطابق دادن الگوها با الگوی آمونیوم پرکلرات (Ref. Code 01-070-0901) مشخص شد که هر دو نمونه به تقریب خالص از این ماده تشکیل شده‌اند هرچند وجود مقدار اندکی ناخالصی در نمونه صنعتی باعث جابه‌جایی اندک پیک‌ها شده است. با آنالیز پیک‌ها مشخص شد که این ناخالصی‌ها شاید کلرات (ClO_3^-) یا کلریت (ClO_2^-) هستند. از آنجا که برای تولید نمونه بهینه، نمونه صنعتی در آب مقطر حل شده و سپس دوباره تبلور یافته است همان‌گونه که انتظار می‌رفت اثری از این ناخالصی‌ها در نمونه بهینه دیده نمی‌شود. با توجه به شکل ۵



شکل ۵ - تأثیر نسبت دانه‌ریزی بر اندازه متوسط، نسبت ابعادی و گوی‌سانی بلورها.

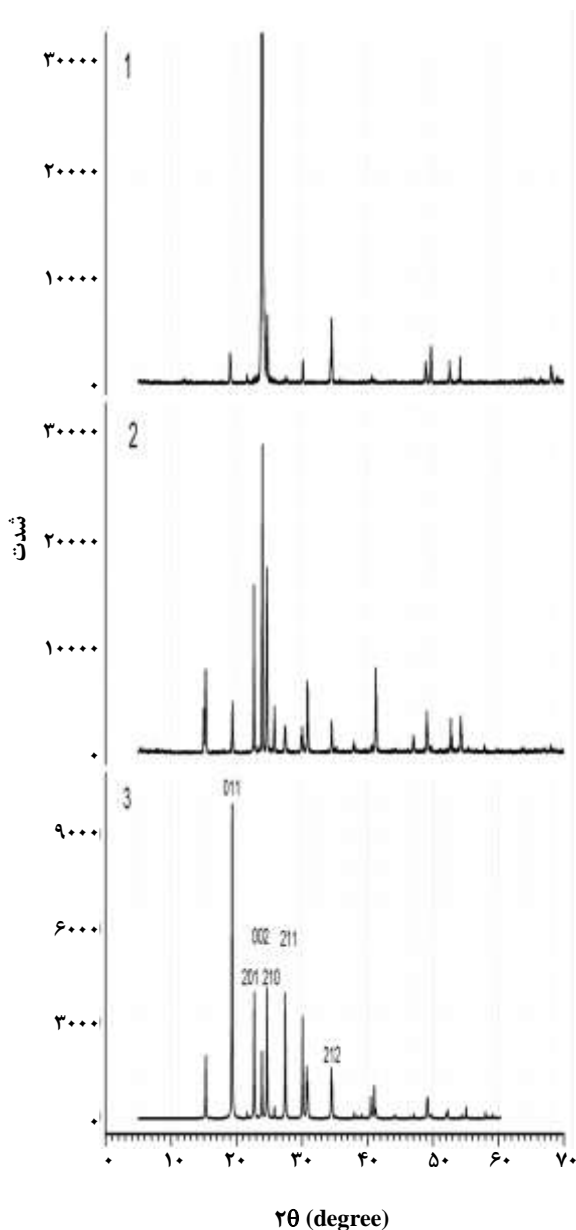


شکل ۷ - تأثیر نرخ اختلاط بر اندازه متوسط، نسبت ابعادی و گوی سانی بلورها.

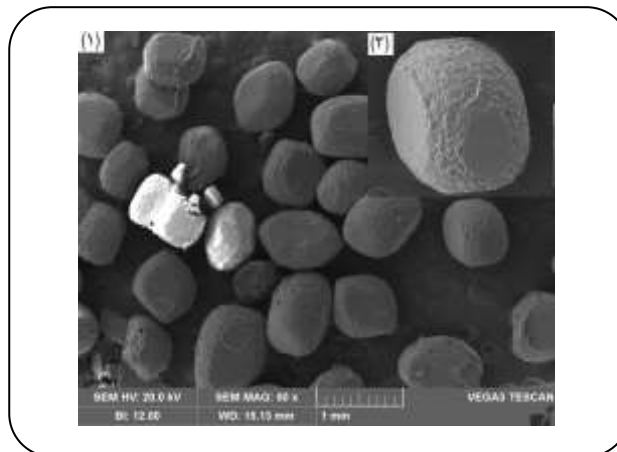
شکل ۶ - تأثیر الگوی سرمایش بر اندازه متوسط، نسبت ابعادی و گوی سانی بلورها.

جدول ۴- اندازه متوسط، نسبت ابعادی و گوی‌سانی بلورهای نمونه بهینه.

گوی‌سانی		نسبت ابعادی		اندازه متوسط	
انحراف معیار	مقدار (-)	انحراف معیار	مقدار (-)	انحراف معیار	مقدار (میکرون)
۰٫۰۱۷	۰٫۸۴۸	۰٫۱۱	۱٫۲۹	۷۱٫۶۶	۷۰٫۸۳۳



شکل ۵ الگوی پراش حاصل از آزمون XRD برای (۱) نمونه بهینه، (۲) نمونه صنعتی و (۳) الگوی مرجع آمونیوم پرکلرات



شکل ۸ - تصویرهای میکروسکوپی بلورهای آمونیوم پرکلرات نمونه بهینه. (۱) بزرگنمایی ۵۰ برابر، (۲) بزرگنمایی ۱۵۰ برابر.

بعد بلوری ۰۱۱ به صورت چشمگیری در نمونه صنعتی در مقایسه با پیک مرجع تضعیف شده و رشد در این بعد بسیار کم‌تر بوده است. از طرفی در نمونه صنعتی بعد بلوری ۰۰۲ رشد بیشتری داشته است. این حالت در نمونه بهینه با شدت زیادتری اتفاق افتاده است. بعد ریخت‌شناسی ۰۱۱ در نمونه بهینه تا حدود زیادی از بین رفته یافته است. نکته دارای اهمیت در این الگوها افزایش چشمگیر بلورینگی^(۱) در نمونه بهینه است که بیانگر رعایت ساختار بلوری و نظم تبلور در بلورهای آن است. دیگر صفحه‌های برجسته در این آنالیز صفحه‌های ۲۰۱، ۲۱۰، ۲۱۱ و ۲۱۲ هستند که به ترتیب در زاویه‌های ۲۲٫۷، ۲۴٫۹، ۲۷٫۴ و ۳۴٫۶ ظاهر شده‌اند.

نتیجه‌گیری

با کمک تصویرهای به دست آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و تحلیل ریخت‌شناسی ذره‌ها مشخص شد که از میان عامل‌ها انتخاب شده، نرخ سرمایش بیش‌ترین تأثیر را بر گوی‌سانی بلورها دارد و نرخ پایین‌تر سرمایش، ریخت‌شناسی بلورها را به سمت

(۱) Crystallinity

مناسب می‌تواند تا حدی در رسیدن به بلورهای گوی‌سان مؤثر باشد. تحلیل الگوی پراش پرتو ایکس نیز (XRD) نشان داد بلورهای به‌دست‌آمده از بلورینگی بسیار بالایی برخوردار است.

روی پیش می‌برد. نسبت دانه‌ریزی نیز تأثیر چشمگیری بر اندازه بلورها دارد ولی تنها در صورتی می‌توان به بلورهای کروی دست یافت که دانه‌ریزی صورت نگیرد. الگوی دندانه‌ای سرمایش با حذف هسته‌های ناخواسته و تنظیم رشد بلور در تعیین نسبت ابعادی بلورها تأثیر به‌سزایی دارد و نرخ اختلاط نیز با ایجاد تعلیق

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۵/۱۷؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۸/۲۹

مراجع

- [۱] حسینی، سید قربان؛ ایومن، اسماعیل، بررسی فعالیت کاتالیست نانوذره های CuO در تجزیه گرمایی آمونیوم پرکلرات، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۳۴: ۱۳ تا ۲۳ (۱۳۹۴).
- [2] Kumari A., Mehilal, Jain S., Jain M.K., Bhattacharya B., [Nano-Ammonium Perchlorate: Preparation, Characterization, and Evaluation in Composite Propellant Formulation](#), *J. Energetic Mater.*, **31**: 192-202 (2013).
- [۳] زنجیریان، ابراهیم، تهیه نانو پودر آمونیوم پرکلرات به روش میکروامولسیون - خشک کن انجمادی، مجله علمی - پژوهشی مواد پراورزی، ۲: ۲۷ تا ۳۷ (۲۰۱۲).
- [4] Tung H., Paul E.L., Midler M., McCauley J.A., “[Crystallization of Organic Compounds: An Industrial Perspective](#)”, John Wiley & Sons, (2009).
- [5] Armstrong R.W., “[Dual Advantages of Ultrafine Crystal-Sized Energetic/Reactive Material Formulations](#)”, Center For Energetic Concepts Development, University of Maryland College Park, Md, 20742, (2006).
- [6] Amini, SM, Keshavarz, MH, Ghorbani, F, Mousavifar, A, Aghayari, M, [Effect of Double Sizes \(coarse/fine\) Ammonium Perchlorate on the Viscosity of Composite Solid Propellant](#), *J. Energetic Mater.*, **23**: 61-66 (2014).
- [7] Liu X., Yuan F., Wei Y., [Grain Size Effect on the Hardness of Nanocrystal Measured by the Nanosize Indenter](#), *Appl. Surf. Sci.*, **279**: 159-166 (2013).
- [8] Ayerst R.P., Phillips M.I., [Solubility and Refractive Index of Ammonium Perchlorate in Water](#), *J. Chem. Eng. Data*, **11**: 494-496 (1966).
- [9] Lakshmi V.M., Chakravarthy S.R., Rajendran A.G., Thomas C.R., [Effect of Crystallization Parameters and Presence of Surfactant on Ammonium Perchlorate Crystal Characteristics](#), *Part. Sci. Technol.*, 1-9 (2015).
- [10] Beckmann W., “[Crystallization: Basic Concepts and Industrial Applications](#)”, John Wiley & Sons, Inc., (2013).
- [11] Fiordalis A., Georgakis C., [Optimizing Batch Crystallization Cooling Profiles: The Design of Dynamic Experiments Approach](#), *IFAC Proceedings Volumes*, **43**: 31-36 (2010).

- [12] Choong K.L., Smith R., [Optimization of Batch Cooling Crystallization](#), *Chem. Eng. Sci.*, **59**: 313-327 (2004)
- [13] Mullin J.W., ["Crystallization"](#), Butterworth-Heinemann, (2001).
- [14] Myerson A.S., Ginde R., ["Crystals, Crystal Growth, and Nucleation"](#), RSC Publication, (2007).
- [15] Kane, SG, Evans, TW, Brian, PLT, Sarofim, AF, [Determination of the Kinetics of Secondary Nucleation in Batch Crystallizers](#), *AIChE J.*, **20**: 855-862 (1974).
- [16] Nienow A.W., [The Effect of Agitation and Scale-up on Crystal Growth Rates and on Secondary Nucleation](#), *Trans. Inst. Chem. Eng.*, **54**: 205-207 (1976).
- [17] Putnis A., Pina C.M., Astilleros J.M., Fernández-Díaz L., Prieto M., [Nucleation of Solid Solutions Crystallizing from Aqueous Solutions](#), *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **361**: 615-632 (2003).
- [18] Ranjit K., ["A Primer on the Taguchi Method"](#), Society of Manufacturing Engineers, (2010).
- [19] Nalbant M., Gökkaya H., Sur G., [Application of Taguchi Method in the Optimization of Cutting Parameters for Surface Roughness in Turning](#), *Mater. Des.*, **28**: 1379-1385 (2007).
- [20] Ghani J.A., Choudhury I.A., Hassan H.H., [Application of Taguchi Method in the Optimization of End Milling Parameters](#), *J. Mater. Process. Technol.*, **145**: 84-92 (2004).