

بررسی پارامترهای موثر بر فرآیند تهیه پیشرانه ژل نیترومتان

علی سیف اله زاده^{1*}، سمانه محمدی²، ایرج کهساری³، علی صابری مقدم⁴

تهران - دانشگاه صنعتی مالک اشتر

(تاریخ وصول: 90/6/29، تاریخ پذیرش: 90/11/29)

چکیده

پیشرانه‌های ژلی دارای بخشی از خواص سودمند پیشرانه‌های مایع و جامد هستند و عموماً حساسیت کمتری به ضربه، اصطکاک و تخلیه‌ی الکترواستاتیکی نسبت به پیشرانه‌های جامد دارند. پیشرانه‌های ژلی، سیال‌هایی غیرنیوتنی هستند که در آن‌ها خواص رئولوژیکی بر فرآیند اتمایز کردن و احتراق اثر گذار است. مقدار عامل ژل‌ساز، سرعت مخلوط کردن و زمان مخلوط کردن در فرآیند ساخت، تأثیر مهمی بر خواص ژل دارند. در این مقاله پارامترهای موثر بر روی خواص رئولوژیکی ژل نیترومتان غیرفلزی بررسی شده است. نتایج نشان داد که میزان عامل ژل‌کننده در حدود 5% وزنی از ذرات دی اکسید سیلیسیم (آمورف، فیوم سیلیکا)، سرعت همزن در حدود 1000 دور بر دقیقه و زمان مخلوط کردن 150 دقیقه، مناسب‌ترین شرایط برای تهیه‌ی ژل پایدار نیترومتان است.

واژه‌های کلیدی: پیشرانه‌ی ژل، نیترومتان، فیوم سیلیکا، رئولوژی، پایداری.

1- مقدمه

غیرحساس می‌باشند و نسبت به پیشرانه‌های مایع فراریت کمتری داشته و خطر ریزش و تراوش در آن‌ها نسبت به مایعات بسیار کمتر است [3-5]. در جدول 1، مقایسه‌ای بین انواع پیشرانه‌ها (جامد، مایع و ژل) ارائه شده است.

پیشرانه‌های ژلی معایبی نیز دارند. رفتار مشابه با سیالات غیرنیوتنی در پیشرانه‌های ژلی، بر فرآیند اتمایز کردن آن‌ها تأثیرگذار است و گاهی منجر به کاهش عملکرد و افزایش مقیاس محفظه‌ی احتراق می‌گردد. همچنین در فرآیند تغذیه، پیشرانه‌های ژلی در مقایسه با پیشرانه‌های مایع به فشار خوراک بیشتری برای ایجاد جریان مشابه نیاز دارند [1].

ژل‌ها مایعاتی هستند که خواص رئولوژیکی آن‌ها با افزودن عوامل ژل‌کننده تغییر می‌کند و این خواص شدیداً بر فرآیندهای احتراق، اتمایز کردن، تزریق و جریان یافتن آن‌ها اثرگذار است. بنابراین بررسی خواص رئولوژیکی پیشرانه‌های ژلی، اثر بسزایی در طراحی سیستم‌های پیشران‌ش ژلی دارد. پیشرانه‌های ژلی در هنگام ذخیره‌سازی و انبارداری مانند یک جامد رفتار می‌کنند و در هنگام حرکت (اعمال نیرو) مانند یک سیال غیرنیوتنی جریان می‌یابند [2و1]. ساخت ژل از پیشرانه‌های مایع ایمنی را بالا می‌برد. پیشرانه‌های ژلی نسبت به ضربه، اصطکاک و تخلیه‌ی الکترواستاتیکی

* E-mail: Ali.seifolazade@gmail.com

1- استادیار

2- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی

3- کارشناس ارشد

4- دانشیار

جدول 1- مقایسه‌ی برخی ویژگی‌های انواع پیشرانه‌ها [3].

ویژگی‌ها	جامد	مایع	ژل
حساسیت به شوک، ضربه و تخلیه‌ی الکترواستاتیکی	حساس (احتمال انفجار)	غیرحساس	غیرحساس
پیچیدگی سیستم	پیچیده	غیرپیچیده	پیچیده
ایمنی در ذخیره سازی	ایمن	غیر ایمن (چکه کردن)	ایمن
اشتعال غیر عمدی	بروز فاجعه	قابل جلوگیری	قابل جلوگیری

برخی عوامل ژل کننده استفاده شده است. به عنوان مثال در دهه‌های گذشته از نیتروسولولز⁴ [11]، سیانو اتیل‌اتر⁵ [12]، نیترات و سولفات دکستران⁶ [13]، ترکیبات پلیمری مانند پلی اکسی اتیلن⁷ [14] و پلی ان وینیل پیرولیدون پیوند یافته⁸ [15] جهت بالا بردن ویسکوزیته‌ی نیترومتان استفاده نموده‌اند.

در سال‌های اخیر نیز از ذرات ژل کننده ی فیوم سیلیکا جهت ساخت پیشرانه‌های ژلی استفاده شده است. به کارگیری ژل ساز دی‌اکسید-سیلیسیم منجر به ساخت ژل نیترومتان گردیده است. آزمایش‌ها نشان داده، که با استفاده از اکسیدکننده‌ها و افزودنی‌های مناسب، ژل نیترومتان تولیدی به این روش، ایمپالس ویژه‌ای بیشتر از 2400 نیوتن- ثانیه بر کیلوگرم تولید می‌کند و این ژل با محیط زیست، سازگار می‌باشد [16].

مهم‌ترین مشخصه‌ی این ذرات، سطح ویژه‌ی بالای آن‌ها است (بیش از 200 مترمربع بر گرم). این سطح ویژه‌ی بالا، نقش مهمی را در تشکیل توده و ژل کردن مایع ایفا می‌کند. همچنین این ذرات ژل کننده با سطح ویژه-ی بالا، زمینه را برای تشکیل پیوند هیدروژنی بین خودشان و تشکیل شبکه سه بعدی ژل فراهم می‌آورند [17-19 و 4].

مقدار عامل ژل کننده، سرعت مخلوط کردن و زمان مخلوط کردن در هنگام تهیه‌ی ژل، از جمله‌ی مهم‌ترین عوامل تاثیرگذار بر خواص پیشرانه‌های ژلی هستند [20].

از آن جایی که رفتار رئولوژیکی پیشرانه‌ی ژل بر فرآیندهای احتراق و اتمایز کردن (تبدیل کردن به قطرات بسیار کوچک) آن‌ها اثرگذار است و تاکنون اطلاعات چندانی مرتبط با خواص ژل نیترومتان ارائه نگردیده است، بررسی این خواص و تعیین عوامل موثر بر آن‌ها ضروری به نظر می‌رسد.

در این مقاله اثر عوامل موثر بر روی خواص رئولوژیکی ژل نیترومتان بررسی و پس از تعیین نمونه‌ی منتخب، راجع به برخی ویژگی‌های آن بحث و بررسی شده است. لازم به ذکر است که در این مقاله سعی شده است نتایج بدست آمده‌ی حاصل از آزمایش‌ها بر ژل نیترومتان، با نتایج موجود بر سایر پیشرانه‌های ژل مقایسه گردد.

پیشرانه‌های ژلی عموماً دارای خاصیت نازک شوندگی برشی¹ بوده و غالباً تیکسوتروپ² هستند. منظور از نازک‌شوندگی برشی آن است که ویسکوزیته‌ی ژل در یک دمای مشخص با افزایش سرعت برش کاهش می‌یابد و تیکسوتروپی به معنای کاهش ویسکوزیته در یک سرعت برش معین با گذشت زمان می‌باشد. بنابراین پیشرانه‌های ژلی سیال‌هایی غیرنیوتنی و عموماً وابسته به زمان هستند [7 و 6].

علاوه بر بررسی خواص رئولوژیکی ژل‌ها، بررسی پایداری نیز از اهمیت خاصی برخوردار است. بنابراین جهت بررسی پایداری نمونه‌ی مورد نظر، آن را در شتاب 500 g به مدت 30 دقیقه قرار داده و سپس برای محاسبه‌ی همگرفت (میزان مایع جدا شده از شبکه‌ی ژل، سینرزیس³) وزن مایع جدا شده را بدست آورده و بر وزن کل ژل تقسیم می‌کنند. کم بودن میزان همگرفت نشان از پایداری مناسب ژل مورد نظر دارد [8].

نیترومتان ماده‌ای پراثرژی و ترکیب نیترودار آلی مایع است که ممکن است از آن به عنوان تک پیشرانه، جزء سازنده‌ی یک پیشرانه‌ی دوتایی و یا ماده منفجره استفاده گردد. طبیعت غیرسمی نیترومتان، محتوای بالای انرژی، ویسکوزیته‌ی پایین، سهولت ساخت و کاربرد آن، دور نمای جالب توجهی جهت استفاده از این ماده در فناوری‌های پیشرانش در حال حاضر و آینده را ترسیم می‌کند. به دلیل ایمپالس ویژه‌ی بالای نیترومتان، این ترکیب پتانسیل بالایی جهت ساخت ژل‌های پراثرژی دارد [9 و 10].

ژل کننده‌های متفاوتی جهت ساخت پیشرانه‌های ژلی و اکسید کننده‌های ژلی به کار گرفته شده‌اند. به منظور ساخت پیشرانه‌ی ژل نیترومتان نیز

4- Nitrocellulose
5- Cyanoethyl Ether (D.S>1.9)
6- Dextran Sulfate & Nitrate
7- Polyoxyethylene
8- Cross-linked poly-(N-vinylpyrrolidone)

1- Shear Thinning
2- Thixotrop
3- Syneresis

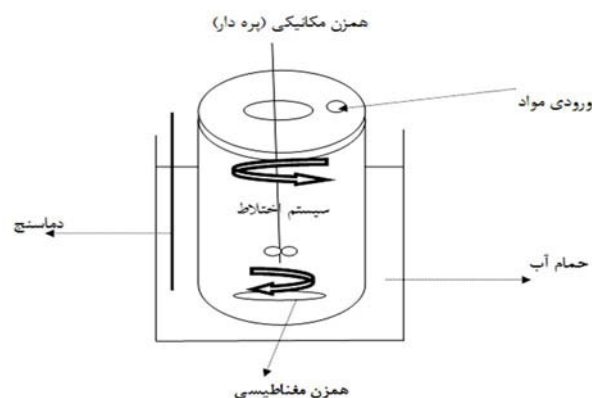
2- بخش تجربی

2-1- مواد و تجهیزات

جهت ساخت نمونه‌های ژل، از نیترومتان (شرکت مرک - درصد خلوص بالای 98%- دانسیته 1/14 گرم بر میلی‌لیتر) و فیوم سیلیکا (دی اکسید سیلیسیم آمورف شرکت سیگما) استفاده شد. همچنین جهت بررسی خواص رئولوژیکی نمونه‌ها از ویسکومتر بروکفیلد مدل LV DV-II + pro، که دارای 4 نوع اسپیندل است، استفاده شد. بررسی پایداری ژل نیز توسط سانتریفوژ کردن نمونه‌های ژل به وسیله سانتریفوژ ساخت شرکت Hettich آلمان و مدل EBA 20 صورت گرفت. برای اندازه‌گیری گرمای احتراق نمونه‌ها نیز از بمب کالریمتر مدل IKA-C 4000A، استفاده گردید.

2-2- روش ساخت ژل نیترومتان

جهت ساخت ژل نیترومتان از یک راکتور شیشه‌ای به حجم 200 سانتی‌متر مکعب استفاده شد. سیستم مورد استفاده به صورت در بسته بود تا از اثرات محیطی و ایجاد حباب در هنگام ساخت ژل و یا خشک شدن ژل تولیدی با قرار گرفتن در معرض هوای محیط جلوگیری گردد. ساخت ژل در دمای در حدود 25 درجه‌ی سانتی‌گراد صورت گرفت. جهت ایجاد دمای یکنواخت و تثبیت دما از یک حمام آب که راکتور در آن قرار داشت، استفاده شد. سیستم مخلوط کردن جزء جدایی‌ناپذیر فرآیند تهیه‌ی ژل می‌باشد از این رو از یک همزن شیشه‌ای پره‌دار و یک همزن مغناطیسی برای ایجاد تلاطم مناسب استفاده گردید (شکل 1).



شکل 1- سیستم آزمایشگاهی به کار رفته جهت ساخت ژل نیترومتان.

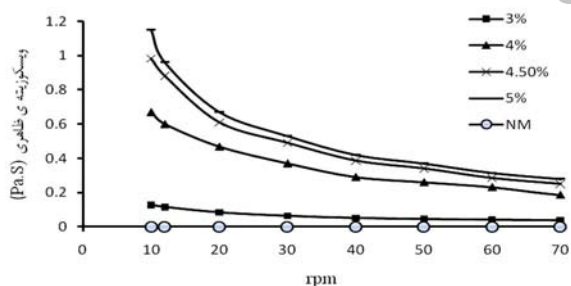
جهت تهیه ژل نیترومتان ابتدا فاز مایع را در راکتور ریخته و سپس ذرات جامد فیوم سیلیکا به فاز مایع افزوده شد. پس از اتمام افزودن فاز جامد، مدت زمان مشخصی جهت مخلوط کردن مناسب، در نظر گرفته شد و نهایتاً بررسی‌های رئولوژیکی روی نمونه‌های ساخته شده پس از گذشت 24 ساعت بعد از ساخت و تکمیل فرآیند ژل شدن انجام گرفت.

3- نتایج و بحث

3-1- اثر مقدار عامل ژل کننده بر روی خواص رئولوژیکی

نیترومتان

یکی از عوامل تاثیرگذار بر خواص پیش‌رانه‌های ژلی، مقدار عامل ژل کننده می‌باشد. جهت بررسی تأثیر عامل ژل ساز 4 نمونه ژل، در چهار سطح 3%، 4%، 4/5% و 5% وزنی، در سرعت مخلوط کردن 600 دور بر دقیقه و زمان مخلوط حدود 150 دقیقه، ساخته شد و پس از گذشت 24 ساعت از ساخت هر نمونه، خاصیت نازک شونده‌ی برشی نمونه‌ها با استفاده از ویسکومتر بروکفیلد در دمای 20 درجه‌ی سانتی-گراد اندازه‌گیری شد. نتایج در شکل 2، ارائه شده است.



شکل 2- تأثیر درصد وزنی عامل ژل کننده، بر روی خاصیت رئولوژیکی ژل نیترومتان (دما 20°C).

شکل 2، نشان می‌دهد که ژل های نیترومتان ساخته شده بر خلاف خود نیترومتان خالص که سیالی نیوتنی است، مانند یک سیال غیرنیوتنی رفتار می‌کند. در واقع افزودن عامل ژل کننده به نیترومتان منجر به تولید یک سیال غیرنیوتنی (اثر عامل ژل کننده) دارای خاصیت نازک شونده‌ی برشی گردیده است که میزان آن بسته به درصد وزنی عامل ژل کننده‌ی افزوده شده، تغییر نموده است. همچنین افزایش درصد وزنی عامل ژل کننده تأثیر بسزایی بر ویسکوزیته‌ی

ژل‌کننده‌ی بیشتر به نیترومتان منجر به تولید ژلی با ویسکوزیته‌ی بالا منجر می‌گردد، به عنوان مثال به کاربردن حدود 5/5% وزنی عامل ژل-کننده، ویسکوزیته‌ای بیش از 8 پاسکال ثانیه در دمای 20°C، در سرعت برشی 10 دور بر دقیقه ارائه می‌دهد. بنابراین اثر سایر عوامل بر ژل تولیدی چندان آشکار نخواهد بود. همچنین افزایش میزان عامل ژل‌ساز بر فرآیندهای احتراق و اتمایز کردن اثری منفی دارد، بنابراین افزودن بیش از 5% وزنی عامل ژل‌کننده پیشنهاد نمی‌گردد.

3-2- اثر سرعت مخلوط کردن بر روی خواص رئولوژیکی ژل نیترومتان

سیستم مخلوط کردن، از جمله عوامل تاثیرگذار بر خواص ژل‌ها می‌باشد. نتایج آزمایش‌ها نشان داده است که نوع همزن (مکانیکی، اولتراسونیک، رزونانس آکوستیک) و در صورت استفاده از همزن مکانیکی شکل هندسی، نوع پره‌ها و توان مصرفی در فرآیند مخلوط کردن جامد-مایع و خواص ترکیبات حاصله، اثر گذار است [17، 22 و 23].

سرعت مخلوط کردن (در هنگام ساخت ژل) نیز از جمله عوامل مهم و تاثیرگذار بر روی خواص رئولوژیکی ژل است. اثر این عامل بر روی شش نمونه حاوی 5% وزنی از عامل ژل‌کننده در شش سرعت مخلوط کردن 600، 700، 800، 1000، 1200 و 1400 دور بر دقیقه، در زمان مخلوط کردن حدود 150 دقیقه، بررسی گردید (شکل 3).

همان‌طور که از شکل 3، مشخص است، سرعت مخلوط کردن تأثیر بسزایی بر ویسکوزیته‌ی ژل نیترومتان داشته است. با توجه به شکل، افزایش سرعت مخلوط کردن از 600 تا 1000 دور بر دقیقه، منجر به افزایش ویسکوزیته و بهبود خاصیت نازک شوندگی برشی شده است، اما افزایش بیشتر سرعت مخلوط کردن ویسکوزیته‌ی ژل را کاهش داده به طوری که ویسکوزیته‌ی ژل ساخته شده در دور همزن معادل با 1400 دور بر دقیقه، افت ویسکوزیته قابل توجهی نسبت به بالاترین ویسکوزیته‌ی ژل موجود دارد. جهت ساخت ژل باید آن دوری انتخاب گردد که ژلی همگن حاصل گردد و مخلوط کردن به خوبی صورت گیرد و باید توجه داشت که استفاده از نیروی برشی خیلی بالا نیز منجر به رقیق شدن و عدم تشکیل شبکه‌ی مستحکم ژلی می‌شود، لذا

ظاهری ژل تولیدی داشته است. ویسکوزیته‌ی خود نیترومتان در دمای 20 درجه‌ی سانتی‌گراد، در حدود 0/00061 پاسکال - ثانیه، بوده است. با توجه به شکل 2 افزودن تنها 3% عامل ژل‌کننده تأثیر بسزایی در بالا رفتن ویسکوزیته داشته و خاصیت نازک شوندگی برشی ایجاد کرده است. گرچه در این نمونه تنها افزایش ویسکوزیته قابل مشاهده است. باید توجه داشت، اگرچه افزایش میزان ژل‌کننده، منجر به افزایش ویسکوزیته شده است اما رابطه‌ی بین این دو خطی نیست.

این نتایج (وجود خاصیت نازک شوندگی برشی و افزایش ویسکوزیته‌ی نیترومتان در مقادیر کم از عامل ژل‌کننده) مشابه با نتایجی است که تیپل¹ و فوارتر² در سال 2004، ارائه کرده‌اند [21 و 16]. همان‌طور که بیان شد، ایجاد خاصیت نازک شوندگی برشی در نیترومتان را می‌توان به ویژگی ذرات ژل‌کننده نسبت داد.

از جمله مهم‌ترین مشخصه‌ی ذرات ژل‌کننده‌ی فیوم سیلیکای مورد استفاده، سطح ویژه بالای آن‌ها است که پیوند هیدروژنی و تشکیل توده و ایجاد شبکه‌ی سه بعدی ژل به سبب این سطح ویژه‌ی بالا است. افزایش میزان ژل‌کننده سبب افزایش سطح ویژه در واحد حجم شده و میزان پیوندها و استحکام آن‌ها را افزایش می‌دهد که این منجر به بالا رفتن ویسکوزیته‌ی ژل می‌گردد.

همچنین همان‌طور که در شکل مشخص است، با افزایش سرعت برش، اثر فیوم سیلیکا بر ویسکوزیته کاهش می‌یابد (به دلیل شکسته شدن برخی از پیوندهای هیدروژنی) بنابراین جریان یافتن نمونه‌ها با افزایش سرعت برش آسان‌تر می‌گردد. رفتار فیوم سیلیکا در نیترومتان (نتایج تجربی ارائه شده)، مشابه با رفتار این ژل‌کننده در سوخت‌هایی مانند JP-8 و RP-1 [17-19 و 4]، می‌باشد (وجود خاصیت نازک شوندگی برشی و جریان یافتن سریع در اثر اعمال سرعت برش پس از عبور از تنش تسلیم).

لازم به ذکر است که حالت ژلی در نمونه‌های بیش از 4% وزنی قابل مشاهده است و در نمونه‌های کمتر از 4% وزنی افزودن عامل ژل‌کننده تنها منجر به افزایش ویسکوزیته‌ی نیترومتان می‌گردد. با توجه به شکل 2، بیشترین ویسکوزیته و بهترین خاصیت نازک شوندگی برشی موجود، مربوط به نمونه‌ی 5% وزنی می‌باشد. همچنین حالت ژلی در این نمونه بهتر از سایر نمونه‌ها است. از آن جایی که افزودن میزان عامل

1- Teipel
2- Foerter

با توجه به شکل 4، زمان مخلوط کردن نیز تأثیر مهمی بر خواص رئولوژیکی ژل تولیدی داشته است و زمان مخلوط کردن کمتر از 125 دقیقه چندان مطلوب به نظر نمی‌رسد، زیرا ویسکوزیته‌ی چندان بالایی ایجاد نمی‌کند. همچنین از آن جایی که اختلاف چندان در ویسکوزیته‌ی ژل تولید شده در زمان 150 و 180 دقیقه مشاهده نمی‌شود، می‌توان دریافت که زمان مخلوط کردن بیش از 150 دقیقه نیز چندان تأثیری بر ویسکوزیته ژل ندارد.

با توجه به نتایج، ژل نیترومتانی که حاوی 5% وزنی عامل ژل‌کننده بوده و در سرعت مخلوط کردن در حدود 1000 دور بر دقیقه و در مدت زمان 150 دقیقه ساخته شد، از لحاظ رئولوژیکی نمونه‌ی منتخب می‌باشد. در شکل 5، تصویر ژل منتخب دیده می‌شود.

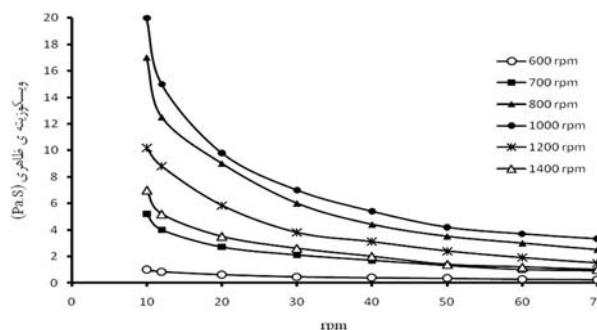


شکل 5- نمایی از ژل نیترومتان، حاوی 5% وزنی عامل ژل‌کننده ساخته شده در دمای در حدود 25°C، سرعت مخلوط کردن 1000 دور بر دقیقه و زمان مخلوط کردن 150 دقیقه.

3-4- بررسی بازگشت پذیری و رفتار تیکسوتروپیک در نمونه‌ی منتخب

تیکسوتروپی پدیده‌ای رئولوژیکی و وابسته به زمان است. ویسکوزیته‌ی سیال تیکسوتروپ، با گذشت زمان تحت یک سرعت برش ثابت کاهش می‌یابد. این خاصیت به تغییر در ساختار ماده با قرار گرفتن تحت سرعت برش مربوط می‌شود. یکی از راه‌هایی که برای شناخت سیال‌های تیکسوتروپ وجود دارد، بررسی رفتار بازگشت پذیری آن‌ها است. پیشران‌های ژلی عموماً دارای خاصیت نازک شونده‌ی برشی هستند. اگر ویسکوزیته ژل در حالت رفت و حالت برگشت بر هم منطبق نباشد، سیال به طور کامل بازگشت پذیر نبوده و بین منحنی

لازم است دور به طور مناسب انتخاب گردد تا ژل حاصل، هموزن بوده و دور انتخابی منجر به ساخت ژلی با ویسکوزیته‌ی پایین نگردد.

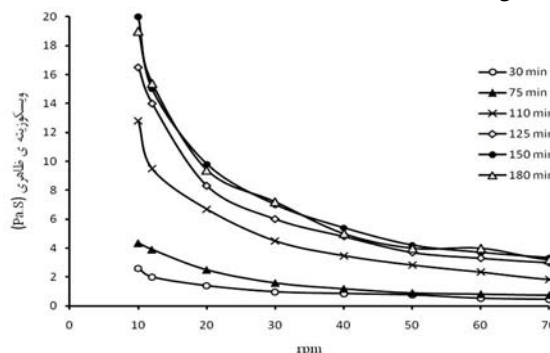


شکل 3- تأثیر سرعت مخلوط کردن در هنگام ساخت، بر خواص رئولوژیکی ژل نیترومتان (دما 20°C).

با توجه به شکل 3، استفاده از سرعت مخلوط کردن معادل با 1000 دور بر دقیقه، مناسب‌ترین ژل نیترومتان موجود را حاصل نموده است (به لحاظ ویسکوزیته و خاصیت نازک شونده‌ی برشی) و استفاده از سرعت‌های بالاتر در این سیستم علاوه بر صرف انرژی بالا، منجر به رقیق شدن ژل تولید شده نیز گردیده است.

3-3- اثر زمان مخلوط کردن بر روی خواص رئولوژیکی ژل نیترومتان

مدت زمان مخلوط کردن جهت تهیه‌ی یک پیشران‌های ژل بر خواص رئولوژیکی ژل حاصله اثرگذار است. اثر این عامل روی شش نمونه ژل نیترومتان، حاوی 5% وزنی از عامل ژل‌کننده که در سرعت مخلوط کردن برابر با 1000 دور بر دقیقه و در شش سطح از زمان مخلوط کردن (30، 75، 110، 125، 150 و 180 دقیقه) ساخته شدند، بررسی شد (شکل 4).



شکل 4- تأثیر زمان مخلوط کردن بر روی خاصیت رئولوژیکی ژل نیترومتان (دما 20°C).

تیکسوتروپ بودن یک پیشرانه‌ی ژل عموماً به نوع عامل ژل‌کننده و میزان آن، نوع پیشرانه مایع و پارامترهای دیگری بستگی دارد. بررسی بازگشت پذیری در برخی نمونه‌های ژل، مانند ژل‌های JP-8 و RP-1 (با عامل ژل‌کننده‌ی فیوم سیلیکا 5% وزنی) نشان داده که این ژل‌ها نیز سیال‌هایی وابسته به زمان (تیکسوتروپ) هستند و با افزایش ویسکوزیته‌ی ژل و درصد وزنی ژل‌کننده، وسعت حلقه‌ی هیستریزس در این نمونه‌ها افزایش یافته است [4 و 19].

3-5- بررسی رفتار رئولوژیکی نمونه‌ی منتخب با استفاده از معادله‌ی حالت

خواص رئولوژیکی پیشرانه‌های ژلی شدیداً بر فرآیندهای جریان یافتن، تزریق، اتمایز کردن و فرآیند احتراق آن‌ها اثرگذار است [4]. بنابراین بررسی خواص رئولوژیکی پیشرانه‌های ژل ضروری به نظر می‌رسد. مدل‌های مختلفی برای نشان دادن رفتار سیال‌های غیرنیوتنی وجود دارد. این مدل‌ها رابطه‌ی بین نیرو و تغییر شکل سیال را نشان می‌دهند. یکی از ساده‌ترین مدل‌هایی که برای بیان رفتار پیشرانه‌های ژلی مورد استفاده قرار گرفته است، مدل قانون توانی² می‌باشد (معادله‌ی 1) [8 و 2].

$$\tau_{1,2} = K \dot{\gamma}^n \quad (1)$$

در معادله‌ی 1، K شاخص استحکام³ و توان n شاخص روان شدن⁴ و $\dot{\gamma}$ سرعت برش می‌باشد.

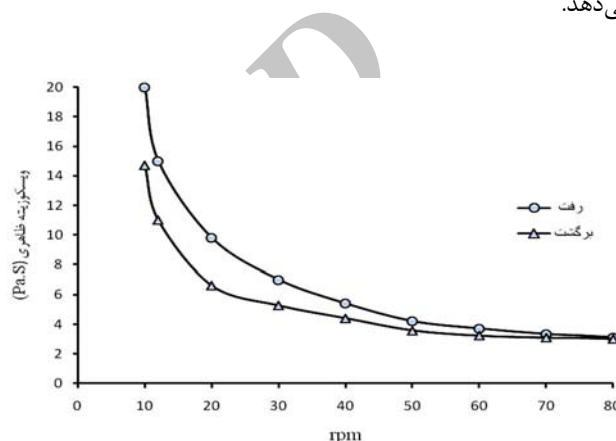
همچنین در مدل توانی بین ویسکوزیته و سرعت برش رابطه‌ی زیر (معادله 2) برقرار است.

$$\eta = K \dot{\gamma}^{n-1} \quad (2)$$

η ویسکوزیته‌ی سیال غیرنیوتنی (ویسکوزیته‌ی ظاهری)⁵ می‌باشد.

بنابراین با داشتن ویسکوزیته در سرعت برش‌های مختلف مجهولات مدل قانون توانی (شاخص استحکام و توان معادله) بدست آمده و رفتار رئولوژیکی ژل مورد نظر قابل بررسی خواهد بود. مدل قانون توانی برای بیان رفتار برخی از پیشرانه‌های ژلی، از جمله پیشرانه‌ی ژل دی متیل هیدرازین نامتقارن [24 و 7] به کار رفته است. شاخص استحکام (K) و شاخص روان شدن (n) ژل منتخب در دامای 20 درجه سانتی گراد به ترتیب 143/61 و 0/111 محاسبه شد.

رفت و برگشت آن یک حلقه، موسوم به حلقه‌ی هیستریزس¹ (نشان دهنده‌ی میزان قابلیت بازگشت پذیری پس از اعمال سرعت برشی) ایجاد می‌شود. وجود این حلقه (سطح بین دو منحنی رفت و برگشت) نشان دهنده‌ی وابستگی سیال به زمان یعنی همان تیکسوتروپ بودن می‌باشد. پدیده‌ی تیکسوتروپی در پیشرانه‌های ژل منجر به کاهش فشار سیستم خوراک دهی شده و فرآیند اتمایز کردن (تبدیل کردن به قطرات ریز و اسپری کردن ذرات) را بهبود می‌بخشد [4]. شکل 6، رفتار نمونه‌ی ژل منتخب و قابلیت بازگشت پذیری آن را نشان می‌دهد.



شکل 6- بررسی قابلیت بازگشت پذیری نمونه‌ی منتخب (دما 20°C). شکل 6، نشان می‌دهد که ژل منتخب، پس از اعمال سرعت برشی (حالت رفت) و سپس کاهش آن (حالت برگشت) و در نهایت حذف سرعت برش، توانایی رسیدن به ویسکوزیته‌ی حالت رفت خود را به طور کامل نداشته و وجود حلقه‌ی هیستریزس در این نمونه، مبین خاصیت تیکسوتروپی در ژل منتخب می‌باشد. علت بازگشت ناپذیری در این نمونه‌ی ژل شاید به این دلیل باشد که وقتی نمونه‌های ژل تحت تأثیر سرعت برش قرار می‌گیرند، ساختار ژلی آن‌ها دست خوش تغییراتی می‌شود. به عنوان مثال فیوم سیلیکا در اثر تشکیل پیوند هیدروژنی ایجاد یک ساختار ژلی می‌کند، ممکن است برخی از این پیوندها تحت تأثیر نیروی برشی شکسته و دوباره ترمیم نگردند. البته در صورتی که پس از اعمال سرعت برشی (در حالت رفت، در سرعت برش نه چندان زیاد) زمان کافی به نمونه‌ی ژل داده شود (زمان استراحت)، میزان بازگشت پذیری آن افزایش خواهد یافت. میزان

1- Power Law
3- Consistency Coefficient
4- Flow Index
5- Apparent Viscosity

1- Hysteresis

گردید. مقدار ماده‌ی برجا مانده‌ی خشک یکسان در نمونه‌ها، حاکی از پایداری و همگن بودن ژل تولیدی نیترومتان ساخته شده بود.

3-7- اثر عامل ژل‌کننده بر ایمپالس ویژه ژل نیترومتان

جهت بررسی ایمپالس ویژه نمونه‌ها از نرم افزار Gas Dynamic Lab-Propep، استفاده گردید (ژل نیترومتان به عنوان تک‌پیشران در نظر گرفته شده است). در این بررسی، فشار محفظه‌ی احتراق 70 بار، فشار خروجی 1 بار و دمای پیشرانه 298 کلوین در نظر گرفته شد. نتایج نشان داد که ایمپالس ویژه ژل نیترومتان خالص و نیترومتان با 3، 4 و 5% عامل ژل ساز به ترتیب، 241/2، 239/7 و 238/3 ثانیه می‌باشد. به این ترتیب، افزایش عامل ژل‌ساز فیوم سیلیکا به کاهش ایمپالس ویژه منجر می‌گردد، گرچه میزان کاهش نسبتاً کم است و شاید بتوان گفت خواص مطلوبی که در اثر ژل شدن نیترومتان بدست می‌آید به کاهش اندک ایمپالس ویژه‌ی آن می‌آورد. همچنین با توجه به این که ساخت ژل از پیشرانه‌ها، منجر به ایجاد قابلیت بارگذاری در آن‌ها می‌شود (در یک ساختار همگن)، بنابراین به این ژل می‌توان پودر فلزی افزود که در این صورت نه تنها ایمپالس ویژه‌ی آن افزایش می‌یابد بلکه دانسیته‌ی پیشرانه نیز بالا می‌رود. این نرم افزار نشان داد که در صورت افزودن پودر فلزی به ساختار ژل تولیدی (در حدود 15% وزنی)، ایمپالس ویژه‌ی بیش از 260 ثانیه (به عنوان تک‌پیشرانه) می‌توان بدست آورد.

3-8- تأثیر ذرات ژل‌کننده بر گرمای احتراق نیترومتان

افزودن عامل ژل‌کننده بر فرآیند احتراق نیز اثرگذار است. از جمله این که منجر به کاهش سرعت سوختن و تأخیر در احتراق شده و عموماً گرمای احتراق را کاهش می‌دهد [28]. هرچه میزان ژل‌کننده‌ی به کار رفته در ساختار ژل کمتر باشد، اثر این عامل کاهش می‌یابد، علاوه بر این امکان بارگذاری میزان بیشتری از ذرات فلزی فراهم آمده و عمل احتراق بهبود می‌یابد. همان‌طور که نتایج نشان داد، میزان کمی از ذرات ژل‌کننده‌ی فیوم سیلیکا منجر به ساخت ژل نیترومتان با کیفیت مناسب گردید.

شاخص استحکام بالا و شاخص روان شدن کم، مبین وجود تنش تسلیم در این ژل می‌باشد. این به آن معنی است که این نمونه‌ی ژلی، برای جریان یافتن نیازمند نیرویی ابتدایی بیش از تنش تسلیم خود می‌باشد و در تنش‌های کمتر مانند یک جامد رفتار کرده و جریان نمی‌یابد اما پس از عبور از تنش تسلیم به سرعت جریان می‌یابد. این رفتار مطلوب به نظر می‌رسد چرا که وجود تنش تسلیم در این نمونه، ایمنی در حمل و نقل، ذخیره سازی و انبارداری نمونه‌ها را افزایش می‌دهد زیرا پدیده ریزش و چکه کردن در آن کاهش می‌یابد. شاخص روان شدن کوچک این نمونه نیز، بیان‌کننده این مطلب است که ژل نیترومتان منتخب پس از عبور از تنش تسلیم خود به راحتی جریان می‌یابد و این امر فرآیند آتمایز کردن آن را آسان‌تر می‌کند. همچنین استفاده از مدل هرشل - بالکلی¹ به دلیل وجود تنش تسلیم در این نمونه مناسب به نظر می‌رسد.

مدل هرشل - بالکلی برای بیان خواص رئولوژیکی برخی پیشرانه‌های ژلی مانند ژل‌های کربوپول² [26 و 25] مورد استفاده قرار گرفته است. مدل کسون³ نیز به دلیل وجود تنش تسلیم در معادله‌ی خود، برای بیان رفتار برخی ژل‌ها به کار رفته است [27].

3-6- بررسی پایداری نمونه‌ی برگزیده

بررسی‌های رئولوژیکی ارائه شده در بخش‌های قبل نشان داد که ژل نیترومتانی که در دمای 25 درجه‌ی سانتی‌گراد با سرعت مخلوط کردنی در حدود 1000 دور بر دقیقه و زمان مخلوط کردن 150 دقیقه ساخته شده است، ویژگی‌های رئولوژیکی مطلوبی ارائه می‌دهد. بررسی پایداری این نمونه توسط دستگاه سانتریفوژ، میزان جدا شدن فاز مایع را در حدود 5% نشان داد که از میزان جداسازی سایر نمونه‌ها کمتر است. بنابراین عوامل نام‌برده‌ی موثر بر خواص رئولوژیکی ژل نیترومتان، بر پایداری ژل نیترومتان ساخته شده نیز موثر بودند. همچنین جهت بررسی دقیق‌تر پایداری ژل تولیدی، پس از عمل سانتریفوژ، از چندین مقطع از ژل نمونه برداری شد (با وزن یکسان). نمونه‌ها خشک (در دمای 50 درجه‌ی سانتی‌گراد) و سپس وزن

1- Herschel-Bulkley
2- Carbopol
3- Casson

- [2] Rachimi, R.; Peretz, A. "On Shear Rheology of Gel Propellants."; Propellants, Explos., Pyrotech. 2007, 32, 165-174.
- [3] Hodge, K. F.; Crofoot, T. A.; Nelson, S. "Gelled Propellants For Tactical Missile Applications."; 35th AIAA/ASME/SAE/ASEE, Joint-Propulsion Conference & Exhibit 20-23, 1999.
- [4] Santos, P. H. S.; Carignano, M. A.; Campanella, O. H. "Qualitative Study of Thixotropy in Gelled Hydrocarbon Fuels."; Eng. Lett. 2011, 19, 1, EL-19-1-03.
- [5] Rachimi, S.; Hasan, D.; Peterz, A. "Development of Laboratory-Scale Gel-Propulsion Technology."; J. Propulsion & Power 2004, 20, 93-100.
- [6] Teiple, U.; Foerter, U. "Rheological Behavior of Nitromethane Gelled with Nanoparticles."; J. Propulsion & Power 2005, 21, 40-43.
- [7] Gupta, B. L.; Varma, M.; Munjal, N. L. "Rheological Studies on Virgin and Metallized un Symmetrical Dimethyl Hydrazine Gelled Systems."; Propellants, Explos., Pyrotech. 1986, 11, 45-52.
- [8] Coguill, S. L., "Synthesis of Highly Loaded Gelled Propellants."; [Http://www.resodyn.com/whatsnew/files/35_Microsoftword20-Aicheresodyn_Final_Draft.PDF](http://www.resodyn.com/whatsnew/files/35_Microsoftword20-Aicheresodyn_Final_Draft.PDF), 2003.
- [9] Sabourin, J. L.; Yetter, R. A. "Effect of Nano-Aluminum and Fumed Silica Particles on Deflagration and Detonation of Nitromethane."; Propellants, Explos., Pyrotech. 2009, 34, 385-393.
- [10] Boyer, E.; Kuo, K. K. "Characteristics of Nitromethane for Propulsion Applications."; 44th AIAA Aerospace Sciences, 2006.
- [11] Maisner, H. "Process for Gelling Liquid Nitroparaffins."; US Patent 2,690,964, 1954.
- [12] Jordan, W. L. "Thickened Nitroparaffins."; US Patent 3,666,577, 1973.
- [13] Novak, L. J. "Thickened or Gelled Normally Liquid Nitroparaffin Propellants."; US Patent 2,921,846, 1960.
- [14] Jones, L. R.; Haute, T. "Thickened Nitroparaffin Containing Stabilizer."; US Patent 3,318,741, 1967.
- [15] Atkins, B. L.; Jackson, L.; Bashaw, R. N. "Gelled Nitroalkane Compositions For Blasting."; US Patent 3,242,022, 1966.
- [16] Teiple, U.; Foerter, U. "Mechanical Properties of Gel Propellants with Nanoparticles."; J. Energ. Mater. 2004, 22, 69-82.
- [17] Santos, P. H. S.; Arnold, R. "Characterization of JP-8/SiO₂ and RP-1/SiO₂ Gels."; Eng. Lett. 2010, 18, (1), 41-48.

گرمای احتراق نمونه‌ی منتخب حاوی 5% عامل ژل کننده و پیشراشه‌ی مایع نیترومتان خالص به ترتیب 11/764 kJ/g و 12/275 kJ/g به دست آمد.

با توجه به این که گرمای احتراق ذرات فیوم سیلکا نسبتاً ناچیز است، نتایج کاملاً منطقی به نظر می‌رسد. محاسبات نشان داد، افزودن ذرات آلومینیم در ساختار این ژل (به دلیل گرمای احتراق بالای ذرات آلومینیم) منجر به افزایش گرمای احتراق می‌شود. به طوری که استفاده از 15% وزنی آلومینیم در ساختار این ژل گرمای احتراقی، بیش از خود نیترومتان ایجاد می‌نماید.

4- نتیجه‌گیری

ساخت ژل از پیشراشه‌های مایع عموماً منجر به ایجاد یک سیال غیرنیوتنی با خاصیت نازک شونده‌ی برشی می‌گردد. نتایج آزمایش‌های انجام شده بر روی خواص رئولوژیکی ژل‌های نیترومتان ساخته شده، نشان داد که کلیه‌ی نمونه‌های ژلی نیترومتان، سیال‌های غیرنیوتنی با خاصیت نازک شونده‌ی برشی می‌باشند. آزمایش‌ها نشان دادند که، میزان عامل ژل کننده، سرعت مخلوط کردن در هنگام ساخت و زمان مخلوط کردن از جمله عوامل تاثیرگذار بر خواص ژل نیترومتان ساخته شده، هستند و ژل نیترومتان حاوی 5% وزنی از عامل ژل ساز که با سرعتی در حدود 1000 دور بر دقیقه به مدت 150 دقیقه در دمای 25 درجه‌ی سانتی‌گراد ساخته شد، خواص مطلوبی (خواص رئولوژیکی و پایداری) ارائه داده و از پایداری مناسبی برخوردار بود. وجود حلقه‌ی هیستریزس در رفتار رئولوژیکی ژل منتخب، نشان داد که رفتار این ژل وابسته به زمان است (تیکسوتروپی). همچنین خواص رئولوژیکی این ژل هماهنگی مناسبی را با مدل قانون توانی نشان داد. وجود تنش تسلیم و قابلیت جریان یافتن مناسب از جمله ویژگی‌های این ژل بود. این ژل به دلیل ماهیت غیرسمی نیترومتان، پیشراشه‌ای سبز و سازگار با محیط زیست می‌باشد.

مراجع

- [1] Natan, B.; Rachimi, S. "The Status of Gel Propellants In Year 2000."; Combustion of Energetic Materials, CRC and Begell House, New York, 172-194, 2002.

- [23] Jirout, T.; Rieger, F. "Impeller Design For Mixing of Suspensions."; *J. Chem. Eng. Res. Des.* 2011, 89, 1144–1151.
- [24] صابری مقدم علی، حاجیلری نسیبه، محمدی مرتضی، "ساخت و بررسی رفتار رئولوژیکی پیشرانده ژل دی متیل هیدرازین نامتقارن"، *مجله علمی پژوهشی مواد پیرانژی، سال سوم، شماره ۱، ص ۱۳-۲۳، بهار و تابستان ۸۷.*
- [25] Baek, G.; Kim, C. "Rheological Properties of Carbopol Containing Nanoparticles."; *J. Rheology* 2011, 55, 313-330.
- [26] Kim, J. Y.; Song, J. Y.; Lee, E. J.; Park, S. K. "Rheological Properties and Microstructures of Carbopol Gel Network System."; *J. Colloid Polym. Sci.* 2003, 281, 614–623.
- [27] Gupta, B. L.; Varma, M.; Geol, S. B. "Rheological Characterization of Fuming Nitric Acid Gel."; *Propellants, Explos., Pyrotech.* 1986, 11, 85-90.
- [28] Nachmoni, G.; Natan, B. "Combustion Characteristics of Gel Fuels."; *Combust. Sci. & Tech.* 2000, 156, 139-157.
- [18] Ranghavan, S. R.; Khan, S. A. "Shear-Thickening Response of Fumed Silica Suspensions Under Steady and Oscillatory Shear."; *J. Colloid Interface Sci.* 1997, 185, 57-67.
- [19] Arnold, R.; Anderson, W. E. "Droplet Burning of JP-8/Silica Gels."; 48th AIAA Aerospace Sciences Meeting Including the New Horizons Forum and Aerospace Exposition 4 - 7 January 2010, Orlando, Florida.
- [20] Varma, M.; Pein, R. "Optimization of Processing Conditions for Gel Propellant Production."; *Int. J. Energ. Mater. Chem. Prop.* 2009, 8, 501-513.
- [21] Teiple, U. "Energetic Materials: Particle Processing and Characterization."; Wiley-VCH, 2005, 13,600.
- [22] Thakur, R. K.; Vial, C.; Djelveh, G.; Labbafi, M. "Mixing of Complex Fluids with Flat-Bladed Impellers: Effect of Impeller Geometry and Highly Shear-Thinning Behavior."; *J. Chem. Eng. Proc.* 2004, 43, 1211–1222.

Archive of SID