

## بررسی سینتیک تخریب حرارتی آمونیوم پر کلرات - گلیسیدیل آزید

### پلیمر (AP-GAP) در حضور نانوکاتالیزگر Graphene@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

محمد رضا سوبزی<sup>۱\*</sup>، روبا حاجی زاده<sup>۲</sup>

۱- دانشیار، ۲- دانشجوی کارشناسی ارشد دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران

(تاریخ وصول: ۹۳/۱۲/۸، تاریخ پذیرش: ۹۴/۲/۲۱)

#### چکیده

در تحقیق حاضر، در راستای اصلاح و بهبود پیشراندها، اثر نانوکاتالیزگر گرافن با پوشش  $Fe_3O_4$  بر روی سینتیک تخریب پیشرانده مرکب حاوی آمونیوم پرکلرات و گلیسیدیل آزید پلیمر (AP/GAP) بررسی شد. در این پروژه از روش آنالیز سطحی SEM-EDX و EDX-Mapping برای بررسی ساختاری و مورفولوژی پیشرانده حاوی نانوکاتالیزگر بهره گرفته شد. نتایج حاصل نشان داد که نمونه‌های تهیه شده همگن بودند. از روش‌های آنالیز حرارتی DSC و TG هم جهت بررسی رفتار حرارتی پیشرانده در حضور و عدم حضور نانوکاتالیزگر استفاده شد. بررسی نتایج نشان داد که استفاده از نانوکاتالیزگر Graphene@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> می‌تواند باعث کاهش دمای تجزیه‌ای و هم چنین ادغام پیک‌های تجزیه‌ای در ناحیه آمونیوم پرکلرات شود. با استفاده از داده‌های آنالیز TG و به کمک روش‌های فریدمن و اوزاوا و OWF (فلاین-وال-اوزاوا) بررسی سینتیکی تجزیه حرارتی نمونه‌ها انجام شده و انرژی فعال سازی آن‌ها محاسبه شد. نتایج حاصل نشان داد که انرژی فعال سازی مورد نیاز در حضور Graphene@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> نسبت به پیشرانده بدون حضور کاتالیزگر، کمتر بود که در نوبه خود می‌تواند بر عملکرد پیشرانده AP-GAP تأثیر گذار باشد.

واژه‌های کلیدی: پیشرانده AP/GAP، گرافن با پوشش  $Fe_3O_4$ ، سینتیک تخریب حرارتی، اوزاوا، فلاین-وال-اوزاوا، فریدمن.

## Kinetic Investigation of Ammonium Perchlorate- Glysydyl Azide Polymer (AP/GAP) Thermal Decomposition in the Presence of Graphene@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

M. R. Sovizi\*, R. Hajizadeh

Malek Ashtar University of Technology, Tehran

(Received: 2/27/2015, Accepted: 5/11/2015)

#### Abstract

In this study, the effect of  $Fe_3O_4$ -coated graphene as nanocatalyst on the kinetics degradation of Ammonium Perchlorate and Glysydyl Azide Polymer (AP/GAP) composite propellants is investigated in order to modify and improve the burning rate of propellants. The SEM-EDX and EDX-Mapping surface analysis methods were used for structural and morphological study of the propellant containing nanocatalyst. The results showed that all the samples were homogenous. Thermal analysis techniques (DSC and TG) were used in the presence and absence of the nanocatalyst in order to investigate the thermal behavior of the propellant. The results showed that Graphene@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> reduces decomposition temperature and merge decomposition peaks of AP. This will probably speed up the process of thermal decomposition of AP in the propellant. Moreover, the thermal decomposition kinetics of the samples were investigated using TGA analysis data and Friedman, Ozawa, and Flynn-Wall-Ozawa (FWO) methods. Then the activation energy of the samples were calculated. The results showed that the required activation energy in the presence of Graphene@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> was less than in the absence of the catalyst, improving the performance of propellant.

**Keywords:** AP/GAP Propellants, Graphen Coated By  $Fe_3O_4$ , Kinetic Thermal Decomposition, Ozawa, Freidman, Flynn-Wall-Ozawa.

\* Corresponding Author E-mail: mrssovizi@yahoo.com

## ۱- مقدمه

منتشر شده که اثر هر کاتالیزگر را به طور جداگانه بر رفتار حرارتی مواد بررسی نموده‌اند [۶-۷]. استفاده از نانوکاتالیزگرها هم جدیدترین موضوع در زمینه کاتالیز کردن چنین فرایندهایی است. در برخی تحقیقات AP را بر روی بستر کربنی مناسبی پوشش داده و وارد فرمولاسیون می‌کنند گزارشات ارائه شده حکایت از اخذ نتایج مناسب شده است [۸]. گاهی نیز کاتالیزگرهای مناسبی از اکسیدهای فلزات واسطه را بر روی این نانو ذرات پوشش داده و آن‌ها را وارد فرمولاسیون می‌کنند [۹-۱۱].

نظر به اهمیت پیشراندهای مرکب AP-GAP، لزوم انجام تحقیقات در خصوص بررسی رفتار و خصوصیات آن‌ها و بررسی اثر اجزاء همراه با آن‌ها بر خصوصیات پیشراندهای مربوطه ضروری به نظر می‌رسد یکی از اجزایی که معمولاً در فرمولاسیون پیشراندها مورد استفاده قرار می‌گیرد کاتالیزگرها می‌باشند لذا در مقاله حاضر نمونه‌ای از پیشراندها مرکب AP-GAP تهیه و اثر گرافن پوشش داده شده با اکسید آهن (Graphene@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) نانو به عنوان یک نانوکاتالیزگر سرعت سوزش، تهیه و اثر این کاتالیزگر بر روی سینتیک تخریب آن با استفاده از روش‌های آنالیز حرارتی مورد بررسی قرار گرفته شده است.

## ۲- بخش تجربی

## ۱-۲- مواد و تجهیزات

در این تحقیق از آمونیوم پرکلرات شرکت مرک آلمان با مش ۱۰۰ و خلوص صنعتی با جرم مولکولی  $117/5 \text{ g.mol}^{-1}$  استفاده شده است. بایندر GAP با جرم  $2000^{-1} \text{ g.mol}$  و چگالی  $1/29 \text{ g.cm}^{-3}$  و نانو کاتالیزگر گرافن با پوشش اکسید آهن در دانشگاه صنعتی مالک اشتر تهیه شده‌اند [۱۲]. سایر مواد شیمیایی مانند تولوئن دی ایزو سیانات (TDI) و دی بوتیل تین دیلاروات (DBTDL) محصول شرکت مرک آلمان می‌باشند. رفتار حرارتی نمونه‌ها با دستگاه آنالیز حرارتی DSC/TG مدل Rheometric scientific STA 1500 مورد بررسی قرار گرفته است. در همه آزمایش‌های آنالیز حرارتی انجام شده در این پروژه از سل نمونه گذاری از جنس آلومینا استفاده شده و آزمایش‌های آنالیز حرارتی انجام شده برای پیشراندها به صورت غیر هم دما و در بازه دمایی ۱۰۰ تا ۴۰۰ درجه سلسیوس، با سرعت‌های گرمادهی ۵، ۱۰، ۱۵ و  $20 \text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$  در شرایط اتمسفری با جریانی از گاز آرگون بر روی نمونه‌های ۳ میلی گرمی انجام شده است. بررسی ساختاری پیشراندها هم به کمک میکروسکوپ الکترونی (SEM) و دستگاه آنالیز عنصری (EDX) مدل XL30 ساخت شرکت Philips کشور هلند صورت گرفته است.

پیشراندها مخلوطی از مواد شیمیایی (از جمله مواد پراثرژی) می‌باشند که طی فرآیند احتراق محصولات گازی شکل با دمای بالا تولید می‌کنند که از این محصولات گازی پیشراندها، برای ایجاد نیروی پیشراندها استفاده می‌شود. هنگامی که پیشراندها در داخل یک محفظه محترق می‌شوند، محصولات گازی ایجاد شده در محفظه، تولید فشار زیاد کرده و در نهایت به نیروی پیشراندها تبدیل می‌شود. پیشراندها از اجزای مختلفی تشکیل می‌شوند. یکی از اجزای اصلی و در واقع اساسی‌ترین جزء در فرمولاسیون پیشراندها اکسیدکننده می‌باشد که درصد وزنی بالایی در حدود ۸۰٪ از پیشراندها را تشکیل می‌دهد. امروزه یکی از شناخته‌ترین و در عین حال پرکاربردترین اکسیدکننده‌ها آمونیوم پرکلرات (AP) می‌باشد که بیش از ۴۰ سال است که در صنایع نظامی در ساخت پیشراندهای جامد مورد استفاده قرار می‌گیرد.

جزء اصلی و مهم بعدی در فرمولاسیون پیشراندهای جامد بایندر می‌باشد. بایندرها، شبکه‌های پلیمری هستند که برای کنار هم نگه داشتن و همگن بودن اجزای جامد در فرمولاسیون پیشراندها مورد استفاده قرار می‌گیرند. پس از اختلاط بایندر با اجزای جامد، مخلوط تحت فرآیند پخت قرار می‌گیرد و به یک پلاستیک الاستومر سخت تبدیل می‌شود. گاهی بایندرها می‌توانند نقش سوخت را نیز در فرمولاسیون پیشراندها داشته باشند. که در این صورت نیازی به وارد کردن جزء بعدی، مانند سوخت‌های فلزی نمی‌باشد. به طور کلی بایندرها به دو دسته فاقد انرژی<sup>۱</sup> و پراثرژی<sup>۲</sup> تقسیم می‌شوند. در سال‌های اخیر استفاده از بایندرهای پراثرژی برای بالا بردن محتوای انرژی فرمولاسیون پیشراندها توجه بسیاری از محققین را جلب و تا حدودی به کار هم گرفته شده است. گلیسیدیل آزدیپلیمر (GAP) یک پلیمر آزدی پراثرژی است که در پیشراندهای کامپوزیتی نسل جدید جایگاه ویژه‌ای پیدا کرده است [۵-۱].

علاوه بر اجزای اصلی اشاره شده اجزای بسیار دیگری نیز متناسب با نوع و کاربرد پیشراندها، در فرمولاسیون آن‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند. امروزه از کاتالیزگرهای مختلفی استفاده می‌شود تا با ایجاد تغییر در سرعت سوزش AP، فرآیند تجزیه‌ای آن را بهبود دهند. به طور کلی کاتالیزگرهای مورد تحقیق در خصوص تجزیه حرارتی پیشراندها و یا اجزای آن‌ها اثرات مختلفی بر رفتار حرارتی نمونه‌ها دارند که از آن جمله ادغام فرآیند های تجزیه حرارتی، افزایش و یا کاهش دمای تخریب حرارتی نمونه‌ها و یا تغییر محتوای انرژی آزاد شده آن‌ها می‌باشد. طبق مطالعات انجام شده تعداد زیادی مقاله در این خصوص

5- Scanning Electron Microscopy(SEM)

6- Energy-dispersive X-ray(EDX)

1- Ammonium Perchlorate (AP)

2- Non Energetic Binder

3- Energetic Binder

4- Glycidyl Azide Polymer (GAP)

5- Differential Scanning Calorimetry (DSC)/ Thermogravimetry Analysis

۲-۲- تهیه نمونه

برای انجام آنالیز حرارتی به روش های DSC و TGA نمونه هایی در حد ۳ گرم از پیشرانه، جهت انجام آزمایش ها تهیه شد. ابتدا یک مخلوط همگن از پودر AP (۱۲۰ میکرون) (۷۰٪) با بایندر GAP (وزن مولکولی  $g.mol^{-1}$  ۲۰۰۰، گرانروی ۲۰۰ cp، چگالی  $1/29 gr.cm^{-3}$  و عدد اسیدی  $56 mgKOH.gr^{-1}$ ) (۳۰٪) تهیه و سپس جهت پخت پلیمر، عامل پخت تولون دی ایزو سیانات (TDI) (وزن مولکولی  $174 g.mo^{-1}$  و چگالی  $gr.cm^{-3}$  ۱/۲۲۵) و کاتالیزگر پخت دی بوتیل تین دیلاروات (وزن مولکولی  $g.mol^{-1}$  ۶۳۱/۵۶ و چگالی  $1/066 gr.cm^{-3}$ ) به مخلوط اضافه شد و سپس مخلوط در دمای  $60^{\circ}C$  به مدت ۷۲ ساعت قرار داده شد. برای تهیه نمونه حاوی کاتالیزور، مقدار لازم از نانو کاتالیزگر گرافن با پوشش اکسید آهن (۸nm) با نسبت ۲٪ وزنی نسبت به اکسید کننده، محاسبه و به AP اولیه در داخل مخلوط کن آزمایشگاهی اضافه و مانند نمونه قبلی آماده شد.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- بررسی ساختاری و مورفولوژی نمونه ها

یکنواختی ساختار پیشرانه های جامد یکی از مهم ترین عوامل در عملکرد بهینه آن ها می باشد. اگر در ساختار گرین<sup>۱</sup> ها، خلل و فرج و یا عدم یکنواختی وجود داشته باشد، به هنگام سوختن در موتور موشک، سرعت سوزش تغییر کرده و به دنبال آن حجم گازهای خروجی یکنواخت نبوده و باعث انفجار و یا متوقف شدن و یا عمل نکردن موتور موشک خواهد شد [۱-۲]. برای بررسی ساختاری و اطمینان از همگن بودن پیشرانه های تهیه شده، از آزمون های SEM و EDX-Mapping استفاده شد. شکل (۱) ساختار و مورفولوژی سطح پیشرانه AP-GAP حاوی نانو کاتالیزگر Graphen@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود، توزیع و پراکندگی ذرات نانو کاتالیزگر در پیشرانه از یکنواختی مناسبی برخوردار می باشد.

با توجه به تصویر SEM نمونه (شکل ۱-a) مشاهده می شود که در نمونه تهیه شده اثری از پدیده تجمع ذرات نانویی وجود ندارد و ذرات جامد در بستری از بایندر پلیمری پخش شده اند. شکل (۱-b) عناصر موجود در ساختار نانو کاتالیزگر به کار رفته را نشان می دهد و شکل (۱-c) تجزیه عنصری نمونه، وجود عناصر کربن، آهن، اکسیژن، کلر و آهن و نحوه پراکندگی آن ها را در نمونه نشان می دهد. بنابراین نتایج بدست آمده حکایت از پخش یکنواخت و همگن اجزاء در پیشرانه دارد.

#### ۳-۲- بررسی تخریب حرارتی پیشرانه AP/GAP در حضور و عدم حضور نانو کاتالیزگر

جهت بررسی رفتار حرارتی پیشرانه AP/GAP در حضور و عدم حضور کاتالیزگر، ابتدا ترموگرام های TGA و DSC در سرعت گرمادهی

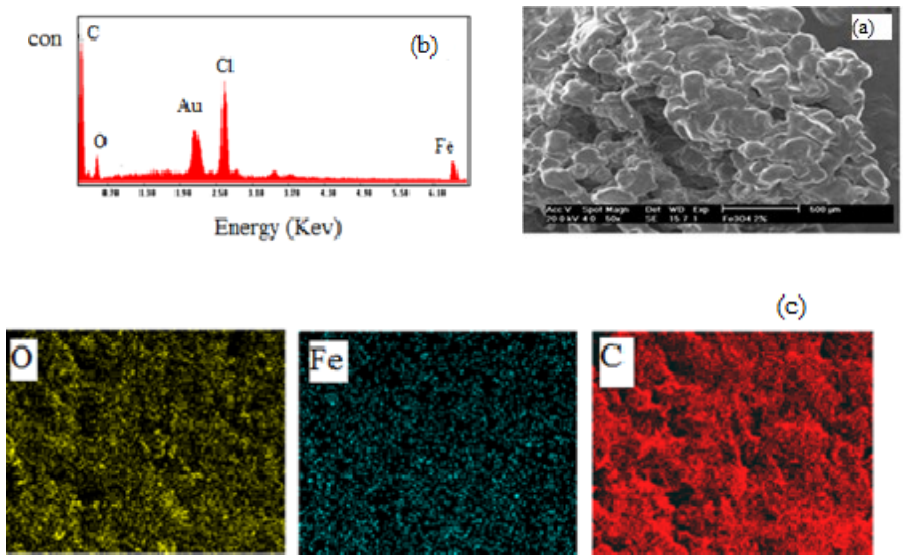
جدول ۱- مقایسه نتایج عددی و دمای پیک ها در DSC نمونه ها.

نمونه	پیک های ناحیه (°C) GAP		پیک های ناحیه (°C) AP	
	AP-GAP	۲۳۷/۹۶	۲۴۹/۶۵	۳۱۱/۳۱
AP-GAP (Graphene@Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	۲۳۷/۳۳		۲۹۳/۲۳	۳۴۲/۷۲

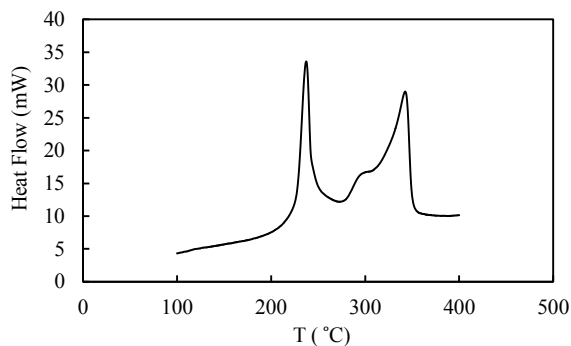
با توجه به ترموگرام های TGA در شکل (۵)، تغییر وزن پیشرانه حاوی نانو کاتالیزگر از دمای حدود  $170^{\circ}C$  شروع می شود و با توجه به ترموگرام DSC در شکل (۴)، تغییر وزن در بازه دمایی  $170-250^{\circ}C$  همانند نمونه بدون کاتالیزگر مربوط به تجزیه بایندر GAP و شکستن گروه های آزیدی است. تغییر وزن بعدی در بازه دمایی  $260-350^{\circ}C$  قرار دارد، مربوط به تجزیه گرمایی AP است. در ترموگرام DSC شکل (۴)، پیک گرماگیر مربوط به تغییر ساختار AP از ارتورومبیک به مکعبی در حدود  $247^{\circ}C$ ، کاملاً توسط پیک مربوط به تجزیه حرارتی GAP پوشش داده شده است. پیک های گرماده محدوده دمایی  $350-260^{\circ}C$  هم مربوط به تجزیه حرارتی AP می باشد. همان طور که از مقایسه ترموگرام ها مشخص است و در جدول (۱) آمده است، پیک گرماده مربوط به تجزیه در دمای بالا (HTD) آمونیوم پرکلرات از  $372/68$  به  $342/72$  منتقل شده است که می تواند اثر وجود نانو کاتالیزگر Graphene@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> باشد. این موضوع باعث آزاد سازی انرژی بیشتر در محدوده دمایی کم تر می شود و می تواند بر عملکرد پیشرانه تأثیر مثبت داشته باشد [۱۳ و ۱۴].

2- Low Temperature Decomposition (LTD)  
3- High Temperature Decomposition (HTD)

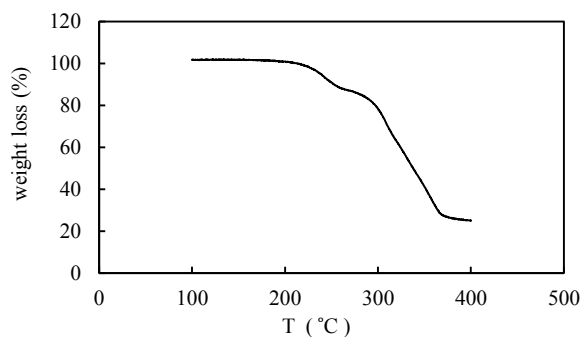
1- Grain



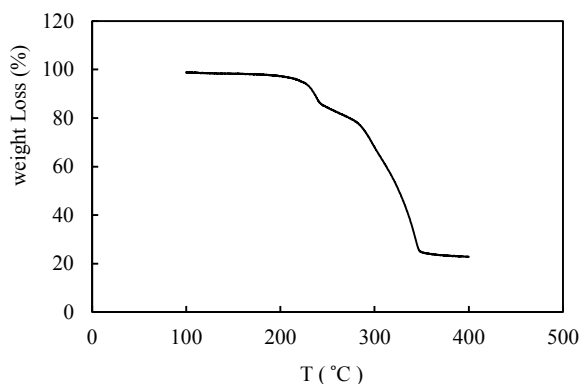
شکل ۱- ساختار و مورفولوژی سطح پیشرانه AP-GAP حاوی نانوکاتالیزگر Graphene@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (a) تصویر SEM (b) تصویر MAP (EDX Multi- Element Mapping) (قرمز: کربن (C)، زرد: اکسیژن (O)، آبی: آهن (Fe)) و (c) نتایج تجزیه عنصری.



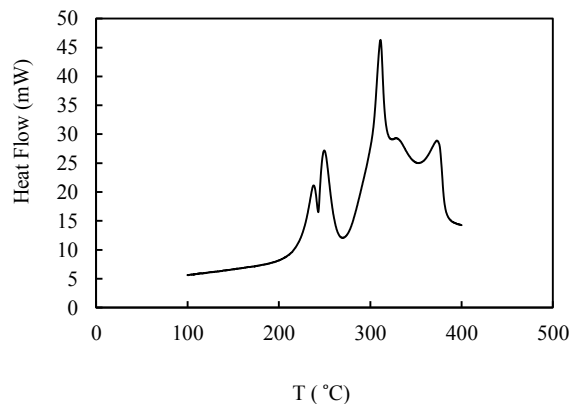
شکل ۴- ترموگرام DSC مربوط به پیشرانه AP/GAP در حضور نانوکاتالیزگر Graphene@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> در سرعت گرمادهی ۱۰°C.min<sup>-1</sup>.



شکل ۲- ترموگرام TGA مربوط به پیشرانه AP/GAP بدون حضور کاتالیزگر در سرعت گرمادهی ۱۰°C.min<sup>-1</sup>.



شکل ۵- ترموگرامهای TGA پیشرانه AP/GAP در حضور کاتالیزگر Graphene@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> در سرعت گرمادهی ۱۰°C.min<sup>-1</sup>.



شکل ۳- ترموگرام DSC مربوط به پیشرانه AP/GAP بدون حضور کاتالیزگر در سرعت گرمادهی ۱۰°C.min<sup>-1</sup>.

$$\ln(\beta \left(\frac{d\alpha}{dT}\right))_{\alpha=\alpha_i} = \left(-\frac{E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) + \ln(A f(\alpha_i)) \quad (1)$$

در این معادله  $\beta$  سرعت گرمادهی،  $A$  ضریب پیش‌نمایی،  $E_a$  انرژی فعال‌سازی،  $f(\alpha)$  تابعی از درجه تبدیل واکنش،  $R$  ثابت گازها و  $T$  دما می‌باشد. برای مقادیر ثابت  $\alpha$ ، نمودار تغییرات  $\ln\left(\beta \left(\frac{d\alpha}{dT}\right)\right)$  با  $\ln\left(\beta \left(\frac{d\alpha}{dT}\right)\right)$  بر حسب  $\left(\frac{1}{T}\right)$  به صورت خط مستقیمی است که از شیب آن انرژی فعال‌سازی واکنش قابل تعیین است. درجه تبدیل واکنش  $\alpha$  با توجه به منحنی TG به صورت زیر قابل محاسبه است:

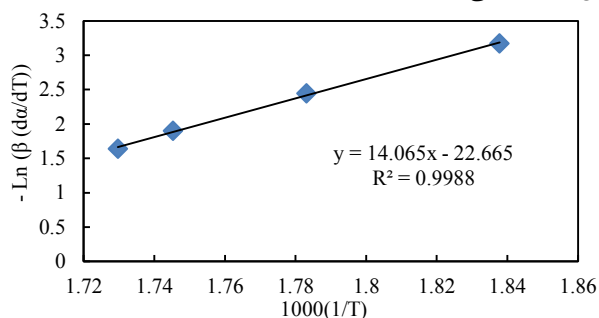
$$\alpha = \frac{(m_0 - m_t)}{(m_0 - m_f)} \quad (2)$$

که در آن،  $m_0$ ،  $m_f$  و  $m_t$  به ترتیب جرم اولیه، جرم نهایی و جرم در هر لحظه است [۱۶]. مقادیر متناظر دمایی برای مقادیر ثابت ۰/۶، ۰/۷، ۰/۴، ۰/۳، ۰/۵ در هر منحنی TG در سرعت مشخص حرارت‌دهی تعیین، نمودارهای لازم رسم و سپس محاسبات بر اساس معادله (۱) انجام شد. برای مثال جدول (۲) داده‌های استخراج شده از ترموگرام‌های TGA نمونه حاوی نانوکاتالیزگر در  $\alpha = 0.3$  را نشان می‌دهد.

جدول ۲- داده‌های مورد نیاز محاسبه انرژی فعال‌سازی پیش‌رانه AP-GAP شامل Graphene@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> روش فریدمن ( $\alpha = 0.3$ ).

$\beta$	$d\alpha/dT$	$\beta(d\alpha/dT)$	$\ln(\beta(d\alpha/dT))$	$1/T$
۵	۰/۰۰۸۴	۰/۰۴۲	-۳/۱۷۰۱	۰/۰۰۱۸۳۸
۱۰	۰/۰۰۸۷	۰/۰۸۷	-۲/۴۴۱۸	۰/۰۰۱۷۸۳
۱۵	۰/۰۱۰۰	۰/۱۵۰	-۱/۸۹۷۱	۰/۰۰۱۷۴۵
۲۰	۰/۰۰۹۷	۰/۱۹۴	-۱/۶۳۹۹	۰/۰۰۱۷۳۰

از رسم نمودار تغییرات  $\ln(\beta(d\alpha/dT))$  بر حسب  $1/T$  خط راستی حاصل می‌شود که از شیب آن مقدار انرژی فعال‌سازی در  $\alpha$  مربوطه قابل محاسبه می‌باشد.

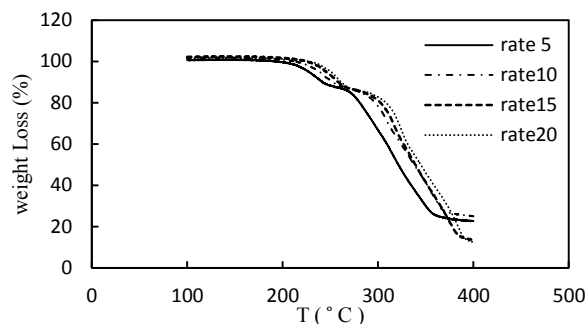


شکل ۸- نمودار تغییرات  $\ln(\beta \left(\frac{d\alpha}{dT}\right))$  بر حسب  $\left(\frac{1}{T}\right)$  (AP-GAP) شامل Graphene@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

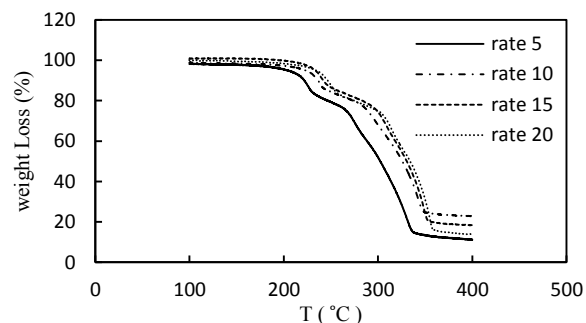
همانند جدول (۱) و شکل (۸)، محاسبات در مقادیر ۰/۴، ۰/۵، ۰/۶ و ۰/۷ نیز انجام و نتایج در جدول (۳) ثبت گردید.

### ۳-۴- محاسبات سینتیک تخریب حرارتی پیش‌رانه AP/GAP

برای انجام بررسی‌های سینتیک و محاسبه انرژی‌های فعال‌سازی تخریب حرارتی پیش‌رانه، ترموگرام‌های TGA در چهار سرعت گرمادهی (۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ °C.min<sup>-1</sup>) انجام شد. نتایج در شکل (۶) برای نمونه بدون کاتالیزگر و در شکل (۷) برای نمونه حاوی نانوکاتالیزگر مشاهده می‌شود. هدف از وارد کردن کاتالیزگرهای سرعت سوزش در فرمولاسیون یک پیش‌رانه، افزایش سرعت سوزش و به دنبال آن، آزاد شدن انرژی در دمای پایین‌تر می‌باشد، که مستقیماً عملکرد پیش‌رانه را تحت تأثیر قرار می‌دهد [۱۵]. مقایسه ترموگرام‌های موجود در شکل‌های (۶) و (۷) نشان می‌دهد در نمونه حاوی نانوکاتالیزگر، آغاز و پایان فرایند تجزیه حرارتی، هم در ناحیه GAP و هم در ناحیه AP به دمای پایین‌تر (جدول ۱) منتقل شده است، که می‌تواند مربوط به حضور نانوکاتالیزگر Graphene@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> در نمونه باشد.



شکل ۶- ترموگرام TGA پیش‌رانه AP/GAP بدون حضور کاتالیزگر در چهار سرعت گرمادهی ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ °C.min<sup>-1</sup>.

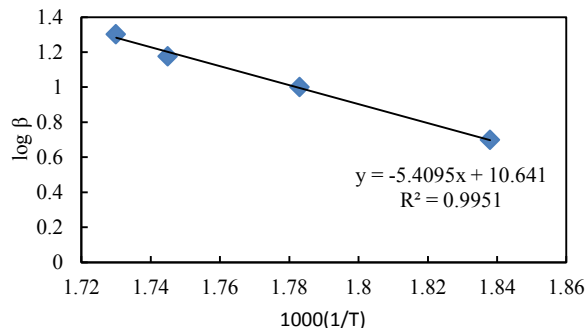


شکل ۷- ترموگرام‌های TGA پیش‌رانه AP/GAP در حضور کاتالیزگر Graphene@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> در سرعت گرمادهی ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ °C.min<sup>-1</sup>.

### ۳-۴-۱- محاسبه انرژی فعال‌سازی به روش فریدمن

روش فریدمن<sup>۱</sup> یکی از کاربردی‌ترین روش‌های آنالیز سینتیک برای تعیین پارامترهای سینتیک مثل انرژی فعال‌سازی است. معادله ۱، معادله اساسی حاکم در این روش می‌باشد.

استفاده از شیب نمودارها و رابطه اوزاوا انرژی‌های فعال‌سازی محاسبه شدند.



شکل ۹- نمودار  $\log \beta$  بر حسب  $\frac{1}{T}$  ( $\alpha = 0.3$ ) AP-GAP شامل (Graphene@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).

نتایج محاسبات بر اساس این روش برای نمونه‌ها در جدول (۵) ارائه شده است.

جدول ۵- انرژی‌های فعال‌سازی پیش‌رانه AP/GAP بدون کاتالیزگر و در حضور کاتالیزگر، روش اوزاوا.

$\alpha$	Ea (kJ/mol) بدون کاتالیزگر AP/GAP	Ea (kJ/mol) با کاتالیزگر AP/GAP
۰/۳	۱۰۴/۵۳	۹۸/۴۸
۰/۴	۱۳۱/۴۳	۱۰۵/۶۰
۰/۵	۱۴۳/۴۸	۱۲۳/۷۵
۰/۶	۱۴۲/۷۷	۱۰۳/۰۳
۰/۷	۱۴۷/۱۳	۱۴۵/۴۴

در روش اوزاوا نیز، مقایسه مقادیر بدست آمده نشان می‌دهد به ازای مقادیر مختلف  $\alpha$ ، انرژی‌های فعال‌سازی در حضور نانوکاتالیزگر Graphene@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> کمتر از نمونه بدون کاتالیزگر می‌باشد.

جدول ۳-۴-۳- محاسبه انرژی‌های فعال‌سازی به روش فلاین-وا (OFW) از اوزاوا

در این روش، مقادیر دما در درجات تبدیل ثابت ( $\alpha$ )، در سرعت‌های حرارت‌دهی ( $\beta$ ) مختلف اندازه‌گیری می‌شود. معادله اساسی این روش به صورت زیر است:

$$\ln \beta = \ln(AE_a/Rg(\alpha)) - 5.331 - 1.052 E_a/RT \quad (۴)$$

که در این معادله  $\beta$ ؛ سرعت گرمادهی،  $A$ ؛ فاکتور فرکانس،  $E_a$ ؛ انرژی فعال‌سازی،  $g(\alpha)$ ؛ شکل انتگرالی مدل سینتیکی،  $R$ ؛ ثابت گازها و  $T$ ؛ دما می‌باشد. بر اساس این معادله، برای مقادیر ثابت  $\alpha$ ، منحنی  $\ln \beta$  بر حسب  $1/T$  در سرعت‌های مختلف حرارت‌دهی به صورت خطوط راستی حاصل می‌شوند که از شیب آن‌ها انرژی‌های فعال‌سازی واکنش قابل تعیین خواهد بود [۲۰]. داده‌های لازم برای رسم نمودارها، از داده‌های ترموگرام‌های TG استخراج و نمودارها رسم گردید.

جدول ۳- انرژی‌های فعال‌سازی پیش‌رانه AP/GAP بدون کاتالیزگر و در حضور کاتالیزگر، روش فریدمن.

$\alpha$	Ea (kJ/mol) بدون کاتالیزگر AP/GAP	Ea (kJ/mol) در حضور کاتالیزگر AP/GAP
۰/۳	۱۱۹/۸۱	۱۱۶/۹۵
۰/۴	۱۴۹/۵۴	۱۲۵/۴۶
۰/۵	۱۶۲/۲۸	۱۴۴/۸۹
۰/۶	۱۶۰/۶۱	۱۵۳/۹۸
۰/۷	۱۶۳/۵۱	۱۷۲/۲۴

کاهش مقدار انرژی‌های فعال‌سازی به عنوان یکی از عوامل سینتیکی مهم در عملکرد یک پیش‌رانه می‌باشد [۱۷-۱۸]. مقایسه مقادیر بدست آمده نشان می‌دهد به ازای مقادیر مختلف  $\alpha$ ، انرژی‌های فعال‌سازی در حضور نانوکاتالیزگر کمتر از نمونه بدون کاتالیزگر می‌باشد. دستیابی به کاهش در مقادیر انرژی‌های فعال‌سازی می‌تواند مربوط به حضور نانوکاتالیزگر Graphene@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> در فرمولاسیون پیش‌رانه باشد.

جدول ۳-۴-۲- محاسبه انرژی‌های فعال‌سازی به روش اوزاوا

در این روش، که مشابه روش فریدمن بر اساس داده‌های TG استوار است، انجام محاسبات سینتیکی و تعیین پارامترهای سینتیکی مانند انرژی‌های فعال‌سازی به کمک معادله (۳) امکان پذیر است:

$$\log \beta = \text{constant} - 0.4567 \left( \frac{E_a}{RT} \right) \quad (۳)$$

منحنی  $\log \beta$  بر حسب  $1/T$  به صورت یک خط راست می‌باشد و انرژی‌های فعال‌سازی از شیب آن قابل محاسبه است [۱۹]. در مقادیر ثابت  $\alpha$  و سرعت‌های حرارت‌دهی مشخص، دماهای متناظر با  $\alpha$  ها تعیین و به کمک دیگر داده‌ها نمودار  $\log \beta$  بر حسب  $\frac{1}{T}$  رسم گردید. جدول (۴) داده‌های لازم را ارائه می‌دهد.

جدول ۴- داده‌های لازم برای محاسبات انرژی‌های فعال‌سازی به روش اوزاوا (AP-GAP شامل Graphene@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).

$\alpha$	$\beta=5$ (°C/min) ( $\log \beta = 0.7$ ) (1/T)	$\beta=10$ (°C/min) (1/T)( $\log \beta = 1$ )	$\beta=15$ (°C/min) (1/T)( $\log \beta = 1.2$ )	$\beta=20$ (°C/min) ( $\log \beta = 1.3$ ) (1/T)
۰/۳	۰/۰۰۱۸۳۸	۰/۰۰۱۷۸۳	۰/۰۰۱۷۴۵	۰/۰۰۱۷۳۰
۰/۴	۰/۰۰۱۷۹۹	۰/۰۰۱۷۴۳	۰/۰۰۱۷۱۳	۰/۰۰۱۶۹۷
۰/۵	۰/۰۰۱۷۵۴	۰/۰۰۱۷۰۵	۰/۰۰۱۶۸۲	۰/۰۰۱۶۶۶
۰/۶	۰/۰۰۱۷۲۲	۰/۰۰۱۶۷۴	۰/۰۰۱۶۵۴	۰/۰۰۱۶۳۸
۰/۷	۰/۰۰۱۶۹۲	۰/۰۰۱۶۵۰	۰/۰۰۱۶۳۳	۰/۰۰۱۶۱۶

شکل (۹) نمودار  $\log \beta$  بر حسب  $\frac{1}{T}$  در  $\alpha = 0.3$  را نشان می‌دهد. نمودارهای مقادیر ۰/۴، ۰/۵، ۰/۶ و ۰/۷ نیز مانند شکل (۹) رسم و با

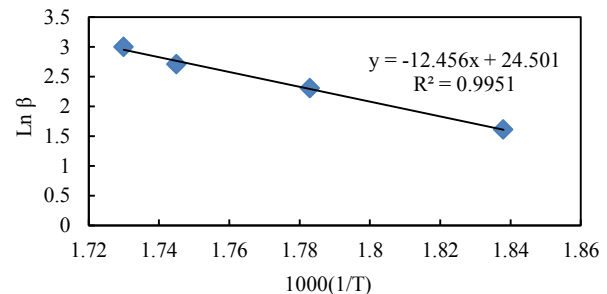
تأثیر قرار دهد. پیک‌های گرماده تجزیه حرارتی اکسیدکننده، یعنی آمونیوم پرکلرات موجود در فرمولاسیون پیشرانه، در حضور نانوکاتالیزگر Graphene@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>، از دمای ۳۷۲/۶۸ °C به ۳۴۲/۷۲ °C منتقل شد. که می‌تواند مربوط به حضور نانو کاتالیزگر به کار رفته باشد. این پدیده باعث ایجاد انرژی بیشتر در محدوده دمایی و زمانی کم‌تر می‌شود. هم‌چنین محاسبات سینتیکی که با سه روش فریدمن، اوزاوا و فلاین-وال-اوزاوا انجام شد، نشان داد که وجود نانوکاتالیزگر Graphene@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> در فرمولاسیون پیشرانه، بر روی رفتار سینتیکی آن موثر بوده و مقدار انرژی فعال‌سازی پیشرانه را نیز کاهش می‌دهد. کاهش انرژی فعال‌سازی به عنوان یک عامل مهم سینتیکی می‌تواند نقش مهمی در عملکرد پیشرانه‌های مرکب AP/GAP داشته باشد.

### مراجع

- [1] Kubota, N. "Propellants and Explosives"; John Wiley & Sons. 2007.
- [2] Davenas, A. "Solid Rocket Propulsion Technology"; Elsevier. 1992.
- [3] Banerjee, S.; Chakravarthy, S. "Ammonium Perchlorate-Based Composite Solid Propellant Formulations with Plateau Burning Rate Trends"; Combustion, Explosion, and Shock Waves 2007, 43, 435-441.
- [4] Provatas, A. "Energetic Polymers and Plasticisers for Explosive Formulations-A Review of Recent Advances"; DTIC Document, 2000.
- [5] Colclough, M. E. "Energetic Polymers as Binders in Composite Propellants and Explosives"; Polym. Adv. Technol. 1994, 5, 554-560.
- [6] Chang, F. M. "Effect of Iron-Containing Catalysts on Thermal Decomposition of Cured GAP-AP Propellants"; J. Therm. Anal. 1995, 44, 405-417.
- [7] Shen, S.-M. "Thermal Decomposition of Cured GAP-AP Propellants Containing Catocene"; Thermochim. acta 1993, 216, 255-266.
- [8] بابایی، خ. "بررسی رفتار تجزیه حرارتی آمونیوم پر کلرات پوشش یافته بر روی کاتالیزورهای سیلیسیم کاربید و تیتانیوم کاربید به روش حلال-ضد حلال"، پایان نامه کارشناسی ارشد رشته پیشرانه جامد، دانشگاه مالک اشتر، ۱۳۸۹.
- [9] Liu, L. "Effects of Nanometer Ni, Cu, Al and NiCu Powders on the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate"; Propell., Explos., Pyrotech. 2004, 29, 34-38.
- [10] Ma, Z.; Li, F.; Bai, H. "Effect of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP Composite Particles on Thermal Decomposition of AP and on Burning Rate of the Composite Propellant"; Propell., Explos., Pyrotech. 2006, 31, 447-451.
- [11] Xie, G. "Cobalt (II) Coordination Polymers Built on Isomeric Dipyridyl Triazole Ligands with Pyromellitic Acid: Synthesis, Characterization and Their Effects on the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate"; Sci. China Chem. 2012, 55, 443-450.
- [۱۲] خالقی عباس آبادی، م. "کاربرد گرافن در باتری‌ها" (پروژه تحقیقاتی) دانشگاه صنعتی مالک اشتر، ۱۳۹۲.
- [13] Shen, S.-M.; Chen, S.-I.; Wu, B.H. "The Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate (AP) Containing a Burning-Rate Modifier"; Thermochim. Acta 1993, 223, 135-143.
- [14] Eslami, A.; Hosseini, S. G.; Bazrgary, M. "Improvement of

جدول ۶- داده‌های لازم برای محاسبات انرژی فعال‌سازی به روش فلاین-فال - اوزاوا (OWF) (GAP - AP شامل Graphene@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).

$\alpha$	$\beta=5$ (°C/min) (1/T)(Ln $\beta=1/6$ )	$\beta=10$ (°C/min) (1/T)(Ln $\beta=2/3$ )	$\beta=15$ (°C/min) (1/T)(Ln $\beta=2/7$ )	$\beta=20$ (°C/min) (1/T)(Ln $\beta=3$ )
۰/۳	۰/۰۰۱۸۳۸	۰/۰۰۱۷۸۳	۰/۰۰۱۷۴۵	۰/۰۰۱۷۳۰
۰/۴	۰/۰۰۱۷۹۹	۰/۰۰۱۷۴۳	۰/۰۰۱۷۱۳	۰/۰۰۱۶۹۷
۰/۵	۰/۰۰۱۷۵۴	۰/۰۰۱۷۰۵	۰/۰۰۱۶۸۲	۰/۰۰۱۶۶۶
۰/۶	۰/۰۰۱۷۲۲	۰/۰۰۱۶۷۴	۰/۰۰۱۶۵۴	۰/۰۰۱۶۳۸
۰/۷	۰/۰۰۱۶۹۲	۰/۰۰۱۶۴۵	۰/۰۰۱۶۳۳	۰/۰۰۱۶۱۶



شکل ۱۰- نمودار Ln  $\beta$  بر حسب  $1/T$  ( $\alpha=0.3$ ) روش AP - GAP - OWF (شامل Graphene@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).

پس از رسم نمودارها در تمام مقادیر  $\alpha$  داده‌های لازم در جدول (۶) ارائه و پس از محاسبات لازم مقادیر انرژی‌های فعال‌سازی در جدول (۷) آمده است.

جدول ۷- انرژی‌های فعال‌سازی پیشرانه AP/GAP بدون کاتالیزگر و در حضور کاتالیزگر، روش (OFW).

$\alpha$	Ea (kJ/mol) AP/GAP بدون کاتالیزگر	Ea (kJ/mol) با کاتالیزگر AP/GAP
۰/۳	۱۰۴/۲۳	۹۸/۴۴
۰/۴	۱۳۱/۳۲	۱۰۵/۵۶
۰/۵	۱۴۳/۴۴	۱۲۳/۷۰
۰/۶	۱۴۳/۷۱	۱۲۹/۹۷
۰/۷	۱۵۰/۲۰	۱۴۵/۳۸

در روش فلاین-وال - اوزاوا<sup>۱</sup> نیز نتایج مشابه دو روش قبلی است و مقادیر انرژی فعال‌سازی در حضور نانوکاتالیزگر در همه مقادیر  $\alpha$  کمتر از نمونه بدون کاتالیزگر است.

### ۴- نتیجه‌گیری

در تحقیق حاضر و بر اساس محاسبات انجام شده، چنین به نظر می‌رسد وجود نانو کاتالیزگری مانند گرافن پوشش داده شده با اکسید آهن (Graphene@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) می‌تواند تجزیه حرارتی پیشرانه را تحت

- [17] Rocco, J. A. "TG Studies of a Composite Solid Rocket Propellant based on HTPB-Binder"; J. Therm. Anal. Calorim. 2004, 77, 803-813.
- [18] Matečić Mušanić, S.; Fiamengo Houra, I.; Sućeska, M. "Applicability of Non-Isothermal DSC and Ozawa Method for studying Kinetics of Double base Propellant Decomposition"; Central European J. Energ. Mater. 2010, 7, 233.
- [19] Ozawa, T. "Kinetic Analysis of Derivative Curves in Thermal Analysis"; J. Therm. Anal. Calorim. 1970, 2, 301-324.
- [20] Flynn, J.; Wall, L. "A Quick, Direct Method for the Determination of Activation Energy from Thermo Gravimetric Data"; J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. 1966, 4, 323-328.
- Thermal Decomposition Properties of Ammonium Perchlorate Particles Using Some Polymer Coating Agents"; J. Therm. Anal. Calorim. 2012, 1-10.
- [15] Chaturvedi, S.; Dave, P. N. "A Review on the Use of Nanometals as Catalysts for the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate"; Journal of Saudi Chemical Society 2013, 17, 135-149.
- [16] Friedman, H. L. "New Methods for Evaluating Kinetic Parameters from Thermal Analysis Data"; J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. 1969, 7, 41-46.