

بررسی رفتار حرارتی آمونیوم پرکلرات میکرونیزه تولید شده

با روش تبلور ضد حلال بهبود یافته

سیدقربان حسینی^{۱*}، جواد محبی زیناب^۲، سعید توانگر روستا^۳

۱- دانشیار، ۲- دکتری، ۳- استادیار دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران

(تاریخ وصول: ۹۷/۲/۴، تاریخ پذیرش: ۹۷/۵/۲۳)

چکیده

آمونیوم پرکلرات (AP) به عنوان اکسنده قوی در پیشراندهای جامد مورد توجه است. از این رو، خصوصیات تجزیه حرارتی آن به طور مستقیم بر رفتار احتراقی پیشراندهای جامد تأثیر دارد. اندازه، شکل و نوع بلورهای متبلور شده رفتار حرارتی آمونیوم پرکلرات را تحت تأثیر قرار می دهد. در این پژوهش روش حلال - ضد حلال تجهیز شده با اداکتور برای اولین بار به عنوان سامانه تولید کننده مواد اکسنده پیشراندها به کار گرفته شد. اداکتور به سهولت باعث افزایش کیفیت اختلاط محلول شده و هزینه فرآیند را افزایش نمی دهد. همچنین، بلورینگی نمونه آمونیوم پرکلرات تولید شده و نمونه های مرجع با روش های میکروسکوپ الکترونی روبشی و پراش اشعه ایکس بررسی شد. نتایج نشان داد که بلورهای تولید شده در این سامانه دارای مورفولوژی منظم بوده و در قالب ارتورومبیک متبلور شده اند. از طرف دیگر، رشد بلور در راستای بعد (۰۱۱) نمونه تولید شده در مقایسه با نمونه مرجع تضعیف شده است و رشد بلور در راستای بعد (۲۱۰) بیشتر از نمونه مرجع است. بررسی رفتار حرارتی توسط آنالیز وزن سنجی گرمایی (TGA) نشان داد که نمونه تولید شده به روش حلال - ضد حلال در مقایسه با نمونه مرجع دارای پیک تجزیه یک مرحله ای است، در حالی که در نمونه مرجع پیک دو مرحله ای است. همچنین آنالیز گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) برای نمونه ریز تولید شده در تجزیه گرماده دارای یک پیک میانی است. این پیک همپوشانی بالایی با پیک تجزیه دمابیین (LTD) و پیک تجزیه دمابالا (HTD) دارد. در حالت کلی، تجزیه نمونه تولید شده با روش حلال - ضد حلال یک پیک گرماده را ظاهر نمود.

واژه های کلیدی: آمونیوم پرکلرات، تبلور حلال - ضد حلال، رفتار حرارتی، مورفولوژی، اداکتور.

Investigation of Thermal Behavior of Micronized Ammonium Perchlorate Produced by Enhanced Anti-Solvent Crystallization Method

S. G. Hosseini*, J. Mohebbi, S. Tavangar Roosta

Malek Ashtar University of Technology, Tehran

(Received: 4/24/2018, Accepted: 8/14/2018)

Abstract

Ammonium perchlorate (AP) is considered as a strong oxidizer in solid propellants. Therefore, its thermal decomposition characteristics has a direct influence on the combustion behavior of solid propellants. The AP particle size, shape, and morphology influence thermal behavior. In this study, for the first time the solvent-anti-solvent crystallization method equipped with an eductor mixer was used for the production of propellants oxidizing materials. The eductor easily increases the quality of mixing and does not increase the cost of launch and utilization. The crystallinity of produced ammonium perchlorate and reference samples were investigated by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) methods. The results showed that the produced crystals in this system have a regular morphology and were crystallized in the form of an orthorhombic structure. On the other hand, the growth of the crystal in plane (011) of the produced samples is attenuated compared to the reference sample and the growth in (210) plane is greater than those of reference sample. Thermal behavior analysis by thermogravimetric analysis (TGA) showed that the produced sample has a one-step decomposition peak while in the reference sample, a two-stage peak is observed. In addition, differential scanning calorimetric (DSC) illustrated that the produced fine AP samples in exothermic decomposition has an intermediate peak that has a high overlay with low temperature decomposition (LTD) and high temperature decomposition (HTD) peak. In general, decomposition of produced sample showed one exothermic peaks.

Keywords: Ammonium Perchlorate, Solvent/Anti-Solvent Crystallization, Thermal Behavior, Morphology, Eductor.

* Corresponding Author E-mail: hoseinitol@yahoo.com

"Journal of Energetic Materials" Volume 13, No.2, Serial No.38, Summer 2018

۱- مقدمه

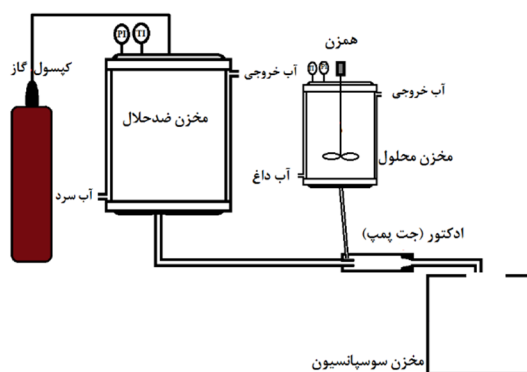
پیشراندهای جامد مرکب مهم‌ترین نوع از پیشراندهای مصرفی در موشک‌ها هستند. خواص رئولوژی و ویسکوالاستیک پیشراندهای جامد به‌طور کامل به‌وسیله طبیعت اجزای جامد، شکل و اندازه آن‌ها و همچنین بایندر مورد استفاده تحت تأثیر قرار می‌گیرند [۱ و ۲]. آمونیوم پرکلرات ترکیب شیمیایی با فرمول مولکولی $(\text{NH}_4\text{ClO}_4)$ است که به اختصار با AP نشان داده می‌شود. این ماده سفیدرنگ دارای ساختار بلوری ارتورومبیک بوده و مانند سایر پرکلرات‌ها، اکسندده‌ای قوی است [۳]. بیش از ۹۰ درصد حجمی اکسندده برای تأمین مقدار استوکیومتری پیشرانده جامد مورد نیاز است، اما در واقع درصد بسیار کمتری برای تهیه خمیر قابل جریان پیشرانده و ریخته‌گری برای هندسه‌های متفاوت مأموریت موشک مورد استفاده قرار می‌گیرد [۴]. کارایی اکسندده مورد استفاده در فرمولاسیون می‌تواند با افزایش ذرات کروی و صافی سطح آن افزایش پیدا کرده و باعث کاهش گرانیوی خمیر پیشرانده و سهولت ریخته‌گری آن شود. بلورهای سوزنی و صفحه‌ای مشکلات فرآیندی بیشتری دارند [۵]. برای مثال این بلورها عموماً مقاومت فیلتراسیون بالاتر و جریان افتگی ضعیف تری نسبت به بلورهای مکعبی دارند. بنابراین رشد بلورهای با نسبت طول به عرض کمتر، به دلیل برطرف نمودن این مشکلات، مطلوب‌تر است [۶]. در مورد شکل ذرات هم باید گفت که ذرات با شکل نامنظم در اثر غلتیدن تمایل به خرد شدن دارند [۷] و در فرآیند تولید خمیر پیشرانده در سرعت‌های اختلاط بالا، مقدار ذرات آمونیوم پرکلرات خرد شده افزایش می‌یابد. بررسی‌ها نشان داد که تولید بیشتر ذرات ریز آمونیوم پرکلرات منجر به افزایش گرانیوی می‌شود [۸]. ذرات کروی بهترین هندسه ممکن برای کاهش گرانیوی است. همچنین امکان افزایش درصد بار جامد مهیا می‌شود. از دیگر مزایای ذرات کروی شکل این است که با چگالی بیشتری فشرده می‌شوند [۹ و ۱۰]، راحت‌تر به جریان می‌افتند و نسبت به اشکال دیگر در همان حجم تمایل کمتری برای درگیری نشان می‌دهند [۱۱]. تاکنون، روش‌های مختلفی برای تولید ذرات بلوری و به‌ویژه آمونیوم پرکلرات، از جمله تبلور با استفاده از حلال و ضد حلال، انجماد خشک، اسپری - انجماد، تبلور تبریدی ارائه شده است. در روش حلال و ضد حلال با استفاده از گاز دی‌اکسید کربن، فشار روی محلول اشباع را افزایش داده، به صورتی که مقداری گاز در آن حل می‌شود. با برداشته شدن فشار از روی محلول، گاز حل شده خارج می‌شود و تبلور اتفاق می‌افتد [۱۲]. هم‌چنین از یک غشاء سرامیکی در روش حلال - ضد حلال استفاده کرده‌اند. هدف از این کار کنترل مورفولوژی و شکل بلورهای آمونیوم پرکلرات است. در این روش محلول اشباع وارد غشایی که در مخزن حاوی ضد حلال قرار دارد، می‌شود و تبلور صورت

می‌گیرد [۱۳]. با استفاده از دستگاه متبلور کننده بستر سیال و روش تبلور تبریدی، مطالعه‌ای بر روی شکل بلور آمونیوم پرکلرات در محلول خالص و محلول حاوی سدیم کلرید، در فوق اشباعیت‌های مختلف انجام شده است [۱۴]. در روش دیگر با عبور دادن یک حلال آلی از روی بستری از آمونیوم پرکلرات، آن را اشباع می‌کنند. حلال اشباع شده را در مخلوطی از یک حلال آلی و ضد حلال رسوب داده و بلورهای آمونیوم پرکلرات تولید شد [۱۵]. در روش انجماد خشک، محلول آبی آمونیوم پرکلرات در یک مایع آلی پراکنده می‌شود که نتیجه آن تشکیل امولسیون آب در روغن است. این امولسیون منجمد شده و انجماد خشک، ذرات بسیار ریز آمونیوم پرکلرات را تولید می‌کند [۱۶]. در روش اسپری - انجماد محلول آمونیوم پرکلرات حاوی عامل فعال سطحی روی یک مایع آلی خنک کننده حرکت می‌کند تا قطرات ریز منجمد تشکیل شود. اندازه ذرات آمونیوم پرکلرات تولیدی در این روش وابسته به قطر نازل اسپری کننده است. هم‌چنین غلظت محلول اشباع و مایع آلی انتخابی، از محدودیت‌های این روش هستند [۱۷]. در روش دیگری از نوع حلال - ضد حلال، محلول اشباعی از آمونیوم پرکلرات در یک حلال با فراریت بیشتر نسبت به ضد حلال مورد نظر ایجاد شد. سپس محلول اشباع و ضد حلال با یکدیگر مخلوط شده و با گرم کردن مخلوط، حلال فرار تبخیر شده و در نتیجه بلورهای آمونیوم پرکلرات تشکیل می‌شود. سپس از عامل پوشش دهنده برای محدود کردن رشد ذرات در ضد حلال استفاده می‌شود. این روش دارای محدودیت‌هایی در انتخاب حلال و ضد حلال است [۱۸]. هم‌چنین با بهره‌گیری از روش تبلور تبریدی با استفاده از متبلور کننده هم‌زمان دارنده تولید آمونیوم پرکلرات پرداخته شد. در این روش تولید آمونیوم پرکلرات در حضور سدیم کلرید انجام شد [۱۹]. در مطالعه‌ای با استفاده از روش تبلور تبریدی تأثیر وجود اتیلن‌گلیکول بر رشد آمونیوم پرکلرات بررسی شد. در این بررسی محلول آبی اشباع از آمونیوم پرکلرات در دمای ۶۰ درجه سلسیوس به یک حلال آلی اضافه و تا دمای ۲۷۵-۲۷۳ درجه سلسیوس خنک شد. آمونیوم پرکلرات از محلول سرد شده متبلور می‌شود و به این ترتیب بلورهای آمونیوم پرکلرات اصلاح شده و رشد بلور در بعد (۲۱۰) افزایش یافت [۲۰]. در تحقیق دیگری پلیمر پلی‌وینیل‌الکل با جرم مولکولی متفاوت به‌عنوان عامل فعال سطحی و تغییر دهنده رویه رشد^۲ انتخاب شده است. مخلوطی از پلی‌وینیل‌الکل^۳ و محلول اشباع آمونیوم پرکلرات تهیه شد و از آن در دو زمان متفاوت نمونه‌گیری انجام شد [۲۱]. لاکشمی و همکارانش نیز به بررسی عوامل مؤثر بر تبلور آمونیوم پرکلرات در فرآیند تبلور تبریدی پرداخته‌اند. در این بررسی تأثیر عوامل الگوی سرد کردن، دور هم‌زن و حضور عامل فعال سطحی بر مورفولوژی و دیگر

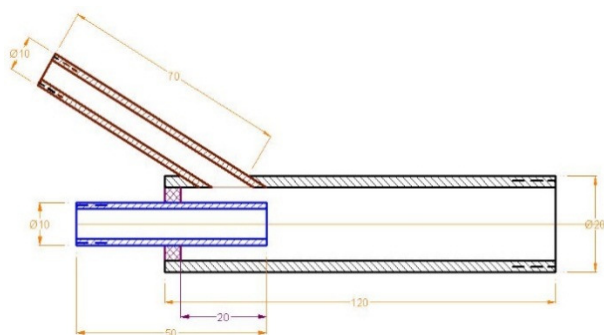
1- MSMR
 2- Crystal habit
 3- Poly Vinyl Chloride

پرکلرات در ۱۰۰۰ میلی لیتر استون) تهیه و به مخزن حلال افزوده شد. در این آزمایش، آمونیوم پرکلرات در دمای ۲۵ درجه سلسیوس در استون حل شده و به اشباع رسید. در مرحله بعدی ۳۰۰۰ میلی لیتر از تولوئن به مخزن ضد حلال اضافه شد. برای این آزمایش نسبت ضد حلال به حلال برابر سه بوده است. در نهایت با اعمال فشار ۱۰ اتمسفر پشت مخزن ضد حلال تخلیه شده و از مسیر سامانه اداکتور عبور می کند. با عبور ضد حلال از این مسیر محلول اشباع آمونیوم پرکلرات نیز مکیده شده و در محل همزن با ضد حلال مخلوط شده و تخلیه می شود.

برش طولی همزن اداکتور نیز در شکل (۱-ب) نشان داده شده است. همان طور که در شکل (۱-ب) نشان داده شده است، ضد حلال از یک مسیر با قطر کم و فشار و سرعت بالا به مسیر با قطر زیاد وارد می شود. این عمل همانند ونتوری باعث ایجاد خلأ در این محفظه شده و با ایجاد مکش باعث تخلیه محلول می شود. در طول این مسیر و در محدوده زمانی تنها چند ثانیه ای تبلور صورت گرفته و در انتها، سوسپانسیون اشباع از بلورهای آمونیوم پرکلرات با ضد حلال از آن خارج می گردد. سوسپانسیون در ظرف هشت لیتری جمع آوری شده و سپس صاف می شود. بلورهای سفید رنگ به دست آمده، به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۷۰ درجه سلسیوس در آن خلأ خشک شده و برای آنالیز SEM، XRD و آنالیز حرارتی استفاده می شود.



الف



ب

شکل ۱- سامانه تولید AP میکرونیزه به روش حلال - ضد حلال الف) شمای کلی سامانه ب) برش طولی سامانه اداکتور (جت پمپ).

خواص بلور آمونیوم پرکلرات مطالعه شده است [۲۲]. روش حلال - ضد حلال به دلیل اندازه بلورهایی که تولید می کند مورد توجه پژوهشگران واقع شده است. از جمله پارامترهای مهم و تأثیرگذار در این روش اختلاط مناسب است. ژیانگ و همکاران [۲۳] از سامانه اداکتور ساده برای بهبود توزیع اندازه بلور بهره بردند. هم چنین با استفاده از سامانه اداکتور تولید نانوذره و میکروذره میزان کلوخه شدگی را کاهش می دهد [۲۴]. قربانی و همکاران از سامانه اداکتور برای تولید بلورهای زیر ۱۵ میکرومتر RDX استفاده کردند [۲۵]. سامانه تبلور حلال - ضد حلال ایمنی بالایی نسبت به سایر روش ها داشته و دست یابی به اندازه بلورهای زیر ۱۰ میکرومتر در آن با سهولت امکان پذیر است.

بر طبق مطالعات صورت گرفته، تاکنون به تولید آمونیوم پرکلرات میکرونیزه با استفاده از تبلور حلال - ضد حلال مجهز به اداکتور پرداخته نشده است. بزرگ ترین مسأله در روش حلال - ضد حلال شدت همزدگی حلال اشباع با ضد حلال است. استفاده از اداکتور با اعمال فشار بالا به سامانه تخلیه ضد حلال سبب بهبود میزان اختلاط می شود. در تحقیق حاضر با بهره گیری از روش حلال - ضد حلال و با استفاده از یک اداکتور به عنوان محل اختلاط و تماس ضد حلال با حلال ذرات آمونیوم پرکلرات با دانه بندی کمتر از ۱۰ میکرون تولید و سپس بلورینگی و مورفولوژی آن ها با استفاده از روش های SEM و XRD مطالعه شده است. هم چنین رفتار حرارتی محصول تولید شده با آنالیز حرارتی DSC و TGA بررسی می شود.

۲- مواد و روش ها

مواد شیمیایی اعم از آمونیوم پرکلرات با میانگین اندازه ذره ۴۰۰ میکرومتر با درجه خلوص ۹۹/۹۹ درصد، تولوئن با درجه خلوص ۹۹/۸ و استون با درجه خلوص ۹۹/۸ درصد از مرک تهیه شدند. جنس تمام ظروف مورد استفاده در این فرایند از استیل زنگ نزن می باشد. میکروسکوپ الکترونی روبشی ساخت تسکن^۱ مدل 5130MM برای بررسی مورفولوژی بلورها استفاده شد. بلورینگی ذرات با استفاده از دستگاه پراش اشعه ایکس ساخت شرکت زیمنس^۲ مدل D-500, Cu K α بررسی شد.

۲-۱- سامانه مورد استفاده برای تولید آمونیوم پرکلرات با روش

حلال - ضد حلال

لوازم و تجهیزات مورد نیاز در این سامانه عبارتند از: مخزن دو جداره دو لیتری به عنوان مخزن حلال، مخزن دو جداره شش لیتری به عنوان مخزن ضد حلال، کپسول گاز فشرده یا کمپرسور برای تأمین فشار و جت پمپ برای ترکیب کردن محلول اشباع و ضد حلال. شکل (۱-الف)، سامانه تولید AP میکرونیزه به روش حلال - ضد حلال را نشان می دهد. در این فرایند ابتدا محلول اشباع آمونیوم پرکلرات در استون (۲۲ گرم از آمونیوم

1- TESCAN

2- Siemens

۲-۲- بررسی اندازه و مورفولوژی بلوری

نمونه‌های تولید شده برای بررسی نوع مورفولوژی و شکل بلوری توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی تسکن با بزرگنمایی (۱۰۰۰- MIP) مورد ارزیابی تصویری قرار گرفته و اندازه بلورهای محصول به‌دست آمد.

۲-۳- آنالیز XRD

نمونه‌های تولید شده برای ارزیابی تشکیل بلورهای آمونیوم پرکلرات توسط آنالیز پراش اشعه ایکس بررسی می‌شوند. آنالیز پراش اشعه ایکس تا میزان ($2\theta=80$) درجه مورد ارزیابی قرار گرفت. این محدوده بدان دلیل انتخاب گردید که بر اساس مطالعات، تقریباً همه پیک‌های مربوط به آمونیوم پرکلرات در این محدوده مشاهده شده است [۲۰] و [۲۲]. نمودار پراش و نیز میزان و شدت پراش‌ها و نیز وجوه بلوری مربوط به آن در محدوده ۲۵ تا ۸۰ درجه مورد ارزیابی قرار گرفت. برای ارزیابی دقیق چگونگی تشکیل بلورها از دو نمونه ابتدایی قبل از فرآیند و نیز نمونه تهیه شده بعد از فرآیند الگوی پراش گرفته شد و الگوی نمونه تهیه شده با الگوی نمونه مرجع آمونیوم پرکلرات قبل از فرآیند مقایسه گردید.

۲-۴- رفتار حرارتی آمونیوم پرکلرات

رفتار حرارتی آمونیوم پرکلرات تولید شده با روش ضد حلال و آمونیوم پرکلرات مرجع با روش‌های گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) و آنالیز وزن‌سنجی گرمایی (TGA) مورد مطالعه قرار گرفتند. نمونه‌ها با دستگاه شیمادزو^۱ مدل DSC-60 آنالیز شدند. برای درک بهتر میزان تغییرات در رفتار حرارتی نمونه تولید شده، نمونه مرجع و نمونه تهیه شده با استفاده از روش‌های آنالیز DSC و TGA بررسی شدند. در این آنالیز از اتمسفر بی‌اثر نیتروژن با نرخ ۵۰ میلی‌لیتر بر دقیقه استفاده شد. بازه تغییرات دمایی از ۲۵ تا ۶۰۰ درجه سلسیوس انتخاب شد و نرخ گرمادهی ۱۰ درجه سلسیوس بر دقیقه تنظیم شد. برای هر آنالیز میزان 0.2 ± 12 میلی‌گرم از نمونه استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مورفولوژی و شکل بلوری آمونیوم پرکلرات

آمونیوم پرکلرات در حالت عادی و در دمای محیط و فشار یک اتمسفر به‌صورت ارتورومبیک متبلور می‌شود. گروه نقطه‌ای آن P بوده و عدد گروه آن ۶۲ است. نسبت ابعاد سلول واحد آن ($a=9/23$)، ($b=5/81$) و ($c=7/46$) است. زوایای آن به ترتیب آلفا، بتا و گاما ۹۰ است. این نمک در ساختار ارتورومبیک متبلور شده و بلورهای سفید رنگی تولید

می‌کند. با توجه به اینکه بلورهای آن در ساختار ارتورومبیک متبلور می‌شوند و هیچ ساختار دیگری به غیر از این حالت برای آن تعریف نشده است (استثناء در دمای بالاتر از ۲۴۰ درجه سلسیوس که ساختار بلور مکعبی دارد)، بنابراین انتظار می‌رود که بلورهای آن در فاز ارتورومبیک متبلور گردد. در این تحقیق با استفاده از روش حلال - ضد حلال به تولید آمونیوم پرکلرات پرداخته شد. در فرآیندی که در این پژوهش معرفی شد قسمت اصلی واکنشگاه یک سامانه ترکیب‌کننده خیلی سریع اداکتور است. یکی از مهم‌ترین پارامترهایی که برای روش حلال - ضد حلال و محصولات آن تعیین‌کننده است، سرعت همزدن است. در فرآیندهای متعارفی که برای روش حلال - ضد حلال استفاده می‌شود، پارامتر ضروری برای ارزیابی، مطالعه سرعت همزدن است [۲۶] و [۲۷]. به‌طور کلی، سامانه اداکتور، این نیاز را برای یک فرآیند حلال - ضد حلال برطرف نموده و باعث می‌شود تا اختلاط به‌خوبی صورت پذیرد. میزان عدد بدون بعد رینولدز^۲ برای سامانه طراحی شده به‌مراتب بالاتر از ۵۰۰۰۰ است [۲۸]، که جزو موارد اختلاط توربولنت بالا است. از دیگر مزایای اداکتور توانایی آن برای ایجاد خلأ جهت مکش محلول از مخزن محلول اشباع آمونیوم پرکلرات است. به‌طوری‌که در حضور آن نیازی به اعمال فشار پشت مخزن محلول نیست و محلول تحت مکش اداکتور با سرعت بالا درون فضای بسیار اندک این سامانه مکیده شده، با ضد حلال اختلاط یافته و سوسپانسیون حاصل ریزتر می‌گردد. واضح است که وجود چنین سامانه‌ای به تولید ذرات ریز منتج می‌شود. بلورهایی که در این سامانه تولید می‌شوند تحت تأثیر دو فرآیند بسیار لحظه‌ای اختلاط سریع و تبلور سریع قرار می‌گیرند. تبلور خود در چند مرحله صورت می‌گیرد که از مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به تجمع^۳ اشاره نمود. از آنجایی که در این سامانه اختلاط به‌صورت آنی است، بنابراین احتمال به هم چسبیدن ذرات آمونیوم پرکلرات زیاد است. این پدیده می‌تواند مانع از تشکیل بلورهای منظم شده و محصول را به سمت تولید ذرات آمورف پیش ببرد. در حالت آمورف، به دلیل محکم نبودن پیوندهای درگیر در بلورهای حاصله، احتمال افزایش شکست بلوری، کاهش چگالی ذرات، افزایش رطوبت و مسائل متعدد دیگر در ساختار بلور وجود دارد [۲۹]. برای پیشگیری از این مسائل نیاز به مطالعه مورفولوژی، شکل‌شناسی، فاز بلوری و مواد درگیر در ساختار بلوری است. برای این منظور از آنالیز تصویری میکروسکوپ الکترونی روبشی، تیفسنجی پراش انرژی و آنالیز پراش اشعه ایکس استفاده شد.

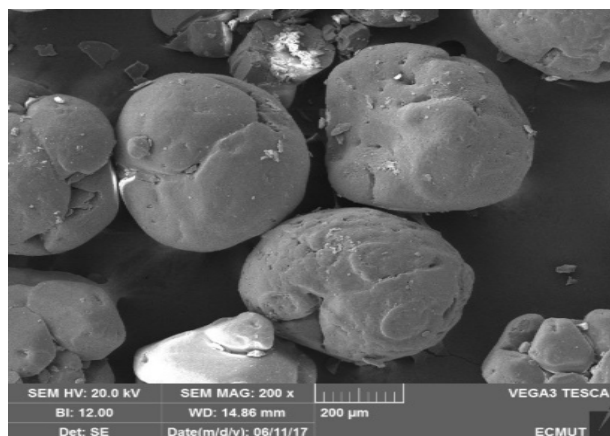
نتایج حاصل از تصاویر میکروسکوپ الکترونی در شکل (۲) نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل (۲-الف) نشان داده شده است و با توجه به آنالیز اندازه ذره‌ای، اندازه بلورها در حدود ۲۰۰-۴۵۰ میکرون هستند.

2- Reynolds
 3- Agglomeration

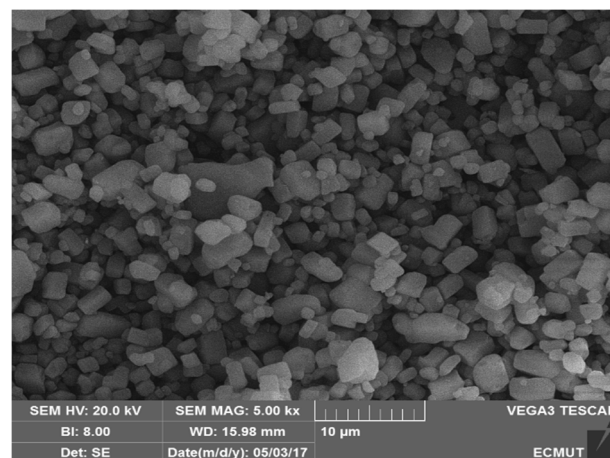
1- Shimadzu

در نمونه مرجع ۴۷/۵٪ است. نیتروژن به ترتیب در نمونه تولید شده با روش ضد حلال و نمونه مرجع، ۱۵/۴٪ و ۱۵/۱٪ بود. نمونه تولید شده دارای ۱۵/۱٪ و نمونه مرجع نیز ۱۶/۴٪ کلر هستند. درصد کربن موجود در هر دو آنالیز برابر بوده و مربوط به ترکیب چسب استفاده شده در آماده‌سازی نمونه است. اختلاف چندانی میان دو آنالیز دیده نمی‌شود. تفاوت اندک دیده شده در میزان مواد استفاده شده برای آماده‌سازی نمونه قبل از آنالیز است. بنابراین نمونه محصول تبلور حلال - ضد حلال از لحاظ میزان خلوص همانند نمونه مرجع است. با توجه به آنالیز EDS ناخالصی ضد حلال گیر افتاده در بلور آمونیوم پرکلرات اثبات نشد.

تمام پیک‌های مرتبط با صفحات بلوری آمونیوم پرکلرات در شکل (۴- الف) نشان داده شده است. روی هر پیک، صفحه بلوری مربوط به آن درج شده است. با توجه به شکل (۴- الف)، پیک دوم که مربوط به صفحه بلوری (۰۱۱) است، پیک شاخص آمونیوم پرکلرات است و بقیه پیک‌ها نسبت به آن سنجیده می‌شوند. برای نمونه حلال - ضد حلال به صورت ظاهری شدت دو پیک (۲۱۰) و (۰۱۱) در یک حد بوده و می‌توان هر دو را پیک شاخص در نظر گرفت. باین حال برای پیک‌های دیگر در حالت مقایسه‌ای تفاوت‌هایی با پیک مرجع دیده می‌شود و پیک‌های (۱۳۲)، (۱۲۳)، (۲۱۰)، (۲۱۱) و بیشتر پیک‌ها با شدت بیشتری ظاهر شده‌اند. همچنین پیک شاخص نمونه قبل از فرآیند (پیک ۰۱۱) در نمونه حلال - ضد حلال با شدت کمتری ظاهر شده است. میزان کاهش و یا افزایش دقیق شدت پیک‌ها در جدول (۱) نشان داده شده است. با توجه به جدول (۱) میزان شدت پیک (۰۱۱) در نمونه مرجع و نمونه حلال - ضد حلال ۱۰۰ است. از طرفی شدت پیک (۲۱۰) نیز در نمونه حلال - ضد حلال برابر ۹۹ است. در واقع با اختلاف ناچیزی هم‌ارز پیک (۰۱۱) بوده و می‌تواند به‌عنوان پیک شاخص شناخته شود. با نگاهی به پیک‌های موقعیت‌های دیگر دریافت می‌شود که شدت همه پیک‌ها در قیاس با پیک نمونه مرجع با شدت بیشتری ظاهر شده‌اند. در واقع در روش حلال - ضد حلال نمونه در بعد (۰۱۱) رشد کمتری را نشان داده است. در مطالعات طیف پراش اشعه ایکس آمونیوم پرکلرات همانند نمونه مرجع در پژوهش حاضر، بیشترین رشد در بعد (۰۱۱) گزارش شده است [۲۱]. از مقایسه دو نمونه طیف کاملاً مشخص است که، در نمونه تولید شده با روش حلال - ضد حلال بعد (۰۱۱) رشد کمتری داشته است و بیشترین رشد در بعد (۲۱۰) مشاهده شد. اثر مشابهی در مطالعات تأثیر پلی وینیل کلرید^۲ [۲۱] و اتیلن گلیکول [۲۰] به ترتیب بر ابعاد (۰۰۲) و (۲۱۰) آمونیوم پرکلرات مشاهده شده است. در واقع، وجود ضد حلال تولوئن در رشد بعد (۰۱۱) ممانعت ایجاد کرده و رشد بلور در بعد (۲۱۰) را تسهیل نموده است.



الف



ب

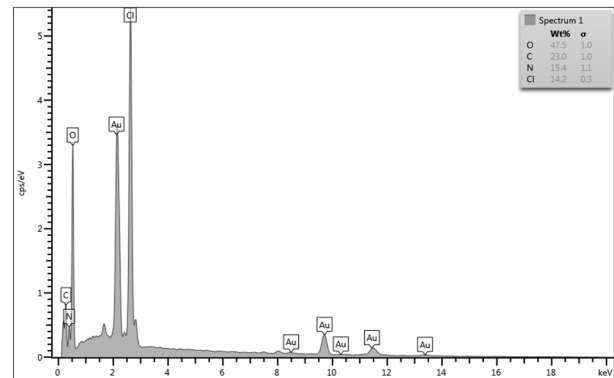
شکل ۲- تصاویر SEM (الف) آمونیوم پرکلرات قبل فرآیند و (ب) آمونیوم پرکلرات تولید شده به روش حلال - ضد حلال.

در شکل (۲-ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی بلورهای آمونیوم پرکلرات تولید شده در فرآیند حلال - ضد حلال نشان داده شده است. با توجه به تصویر اندازه بلورهای تولید شده در حد کوچک‌تر از ۱۰ میکرون است. بلورهای آمونیوم پرکلرات به شکل ارتورومبیک متبلور می‌شوند. از تصویر شکل (۲-ب) مشخص است که این ساختار برای بلورها به‌خوبی رعایت شده است. با توجه به پیچیده بودن پدیده تبلور بالا بودن احتمال تداخل هر کدام از مولکول‌های حلال و یا ضد حلال در ساختار بلوری آمونیوم پرکلرات، محصولات به‌دست آمده با روش EDS^۱ مورد ارزیابی قرار گرفتند.

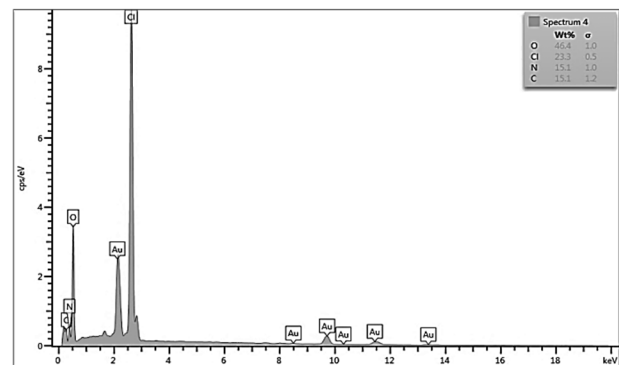
تفاوت چندانی در درصد کلر و درصد کل اکسیژن مشاهده نشد (شکل ۳ الف و ب). نتایج آنالیز برای آزمون عنصری هر دو نمونه تقریباً یکسان بود. در هر دو نمونه پیک Au مربوط به پوشش نمونه با طلا قبل از آنالیز است. اکسیژن در نمونه تولید شده با روش ضد حلال ۴۶/۴٪ و

جدول ۱- موقعیت و شدت پیک‌های پراش ایکس و صفحه بلوری مرتب.

ردیف	موقعیت 2θ	شدت درصدی پیک مرجع	شدت درصدی پیک نمونه	صفحه بلوری (hkl)
۱	۱۵/۲	۲۴/۴	۲۱/۵	۱۰۱
۲	۱۹/۴	۱۰۰	۱۰۰	۰۱۱
۳	۲۲/۶	۴۱/۷	۵۶/۴	۲۰۱
۴	۲۳/۸	۱۸/۹	۴۰	۰۰۲
۵	۲۴/۶	۴۶/۲	۹۹	۲۱۰
۶	۲۵/۸	۴	۱۶/۱	۱۰۲
۷	۲۷/۴	۳۹	۷۶/۶	۲۱۱
۸	۳۰/۱	۲۸/۹	۷۱/۸	۰۲۰
۹	۳۰/۷	۱۵/۸	۴۱/۴	۱۱۲
۱۰	۳۴/۵	۱۶/۱	۴۵/۱	۱۲۱
۱۱	۳۷/۹	۱/۳	۶/۵	۳۲۰
۱۲	۴۰/۵	۶/۹	۲۴/۱	۱۲۲
۱۳	۴۰/۹	۱۰/۹	۲۹/۴	۱۱۳
۱۴	۴۹/۲	۴/۸	۱۷	۱۳۱
۱۵	۵۴/۲	۶/۸	۲۶/۴	۱۳۲
۱۶	۶۳/۸	۲/۷	۸/۶	۲۳۰
۱۷	۶۶/۹	۱/۶	۹/۶	۲۱۰
۱۸	۶۸/۵	۱/۲	۶/۷	۳۲۴
۱۹	۷۱/۴	۰/۹	۵/۱	۲۴۲



الف

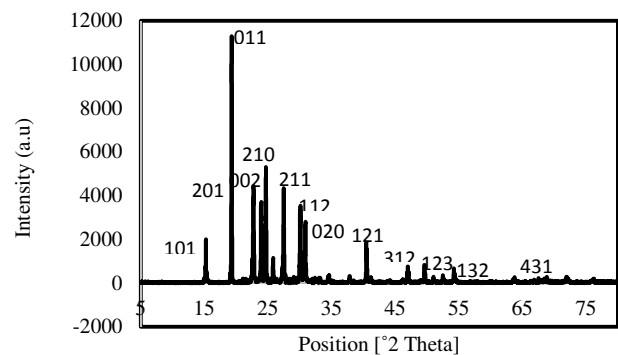


ب

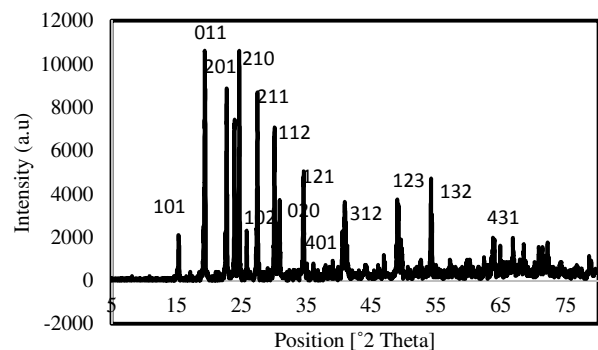
شکل ۳- نمودارهای EDS (الف) آمونیوم پرکلرات قبل از فرآیند و (ب) آمونیوم پرکلرات تولید شده به روش حلال - ضد حلال.

۳-۲- بررسی رفتار حرارتی آمونیوم پرکلرات تولید شده به روش حلال - ضد حلال

تجزیه حرارتی آمونیوم پرکلرات قبل از فرآیند در شکل (۵) با رنگ مشکی نشان داده شده است. با توجه به نمودار حرارتی کالریمتری تفاضلی روبشی (DSC) نشان داده شده در شکل (۵)، آمونیوم پرکلرات قبل از فرآوری در دمای ۲۵۰ درجه سلسیوس یک پیک گرماگیر به دلیل تبدیل ساختار بلوری از ارتورومبیک به مکعبی داشته است. همین پیک برای نمونه بلورهای حاصل از روش حلال - ضد حلال در دمای تقریبی ۲۵۰ درجه سلسیوس نیز قابل مشاهده است. پیک گرماگیر برای نمونه‌هایی ظاهر می‌گردد که ساختار بلوری منظمی داشته و در قالب ساختار ارتورومبیک متبلور گردند [۳۰]. بنابراین به‌صراحت می‌توان بیان کرد که بلورهای حاصل از روش حلال - ضد حلال همان‌طور که انتظار می‌رفت در ساختار ارتورومبیک متبلور شده‌اند. پیک یاد شده تنها به خاطر تغییر ساختار بلوری بوده و هیچ تغییر وزنی در نمونه ایجاد نمی‌کرد. بنابراین در نمودار شکل (۵-ب) تجزیه وزن‌سنجی گرمایی پیک معادلی را به وجود نمی‌آورد. بلور آمونیوم پرکلرات در دمای پایین‌تر از ۲۵۰ درجه سلسیوس به‌صورت ارتورومبیک بوده و تنها در قسمت آمونیومی خود چرخش آزاد دارد. درحالی‌که در دمای بالاتر از آن به‌صورت مکعبی مرکز وجوه پر (FCC) بوده و چرخش آزاد هر دو یون آمونیوم و پرکلرات در ساختار اتفاق می‌افتد. این تغییر در تبادل بین



الف



ب

شکل ۴- پراش پرتو ایکس (XRD) از نمونه‌های (الف) آمونیوم پرکلرات مرجع و (ب) آمونیوم پرکلرات تولید شده به روش حلال - ضد حلال.

هستند. بنابراین این امر نیز به افزایش نسبت مولکول‌های سطحی به مولکول‌های درونی کمک می‌کند و در نهایت منتج به انرژی فعال‌سازی بالا که نیازمند دمای بالا است، می‌شود [۳۲]. تغییرات جرمی در اثر تجزیه آمونیوم پرکلرات با Δm در نمودار نشان داده شده است که زیروند ۱ و ۲ به ترتیب بیانگر تجزیه گرماده اول و دوم است. با توجه به نمودار شکل (۵-ب) میزان Δm_1 برای نمونه مرجع ۲۷/۴ درصد است که این مقدار برای نمونه حلال - ضد حلال به دلیل نبود شیب خاصی در پیک آن غیر قابل تعیین است. ریز بودن بلورها سبب تأخیر در انتقال حرارت از نمونه‌گیر به سطح بلور و در نهایت باعث پیچیده بودن انتقال دما به داخل بلورها و تجزیه شدن آن‌ها می‌گردد. بنابراین منطقی است که تجزیه LTD بلورهای ریزتر در دماهای بالاتری رخ داده باشد. با توجه به نمودار شکل (۵-ب) (نمودار خط‌چین) تجزیه حرارتی نمونه حلال - ضد حلال پیک متمایلی را در ناحیه تجزیه میانی (ITD) نشان داده است. این نتیجه بیانگر غالب بودن تجزیه میانی بر تجزیه دمایی در ذرات ریز است. از طرفی گاز N_2O به‌عنوان گاز اصلی مرحله دمایی بین بوده و با توجه به اینکه مالیک و همکاران بیان داشته‌اند این گاز در تجزیه نمونه‌های ریز در مرحله میانی زیاد شده است [۳۸]، بنابراین می‌توان استدلال نمود که تجزیه میانی ایجاد شده به دلیل انتقال دمایی تجزیه دمایی در بلورهای ریز بوده است. به‌طور کلی، تجزیه AP انجام شده توسط واکنش‌های جامد - گاز انتظار می‌رود که هنگامی که اندازه بلورها کاهش می‌یابد، افزایش یابد [۳۸ و ۳۹]. گرچه، در نمونه‌های ذکر شده در این پژوهش و گزارش‌های ارائه شده در چندین تحقیق [۴۰ و ۴۱] با کوچک شدن اندازه ذرات تمایلات مخالف مشاهده می‌شود. دلیل اینکه ذرات بزرگ‌تر نسبت به ذرات کوچک‌تر، سریع‌تر تجزیه می‌شوند این است که هسته‌ها بر سطح ذرات بزرگ‌تر قرار دارند که انتظار می‌رفت هنگامی که برای رسیدن به ذرات کوچک‌تر خرد می‌شوند، تخریب شوند. بنابراین، برای ذرات بزرگ‌تر برخلاف نداشتن مساحت سطحی بالا نسبت به ذرات کوچک‌تر، تعداد زیادی از مکان‌های واکنش کلی برای اندازه ذرات بزرگ‌تر پیش‌بینی می‌شود. کاهش انرژی فعال‌سازی کل با کاهش اندازه ذرات ممکن است با اثرات کاتالیستی یا خودکاتالیستی گونه‌های معینی مانند HNO_3 توضیح داده شود. از آنجایی که در مرحله LTD واکنش‌ها در زیر سطح هسته‌ها یعنی فاز متراکم شده، رخ می‌دهند. از این رو یک ارتباط مستقیم بین HNO_3 مشاهده شده در فاز گاز، و کاهش انرژی فعال‌سازی ظاهری برای اندازه ذرات خاص نمی‌تواند نتیجه شود. تأثیر HNO_3 در کاهش مقدار انرژی فعال‌سازی کل، شناخته شده است [۴۲]. بر اساس سازوکار پیشنهاد شده برای مرحله LTD [۴۳] انرژی فعال‌سازی به دلیل اثر کاتالیستی نیتریک اسید و افزایش غلظت NO با یک کاهش قابل توجه در غلظت HNO_3 تغییر می‌کند. بنابراین می‌توان این گونه نتیجه گرفت که با کاهش اندازه ذرات، دمای LTD افزایش می‌یابد. تجزیه HTD آمونیوم پرکلرات میکرونیزه با روش حلال - ضد حلال به دلیل وجود سطح تماس بالا در بلورهای ریز و سهولت خروج گازهای حاصل از تجزیه مرحله دوم، نسبت به نمونه‌های آمونیوم پرکلرات مرجع راحت‌تر

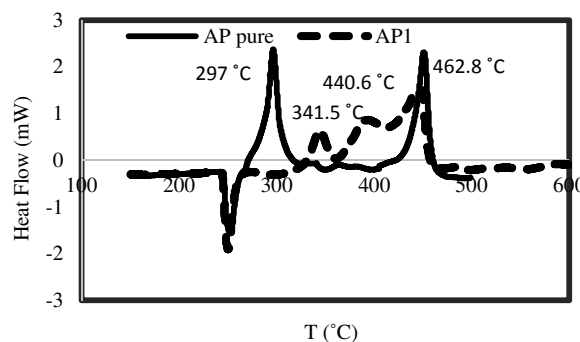
پیوند هیدروژنی N-H-O در وجه (۰۱۱) بلور رخ می‌دهد و در این مرحله چگالی آمونیوم پرکلرات از ۱/۹۵ به ۱/۷۶ گرم بر سانتی‌متر مکعب کاهش می‌یابد [۳۰]. به‌طور کلی تجزیه حرارتی نمونه مرجع حاوی دو پیک گرمای با ترتیب در دماهای ۲۹۷ و ۴۶۲ درجه سلسیوس است (شکل ۵-الف). آمونیوم پرکلرات در تجزیه حرارتی دمایی (LTD)، دمای ۲۹۷ درجه سلسیوس به‌صورت جزئی تجزیه می‌گردد و محصولات میانی تولید می‌کند. این محصولات می‌تواند شامل HNO_3 , N_2O , H_2O , O_2 , Cl_2 , HCl واکنش انتقال پروتون است باشد [۳۱]. مهم‌ترین واکنش در مرحله LTD واکنش انتقال پروتون است که به‌عنوان واکنش آغازگر نیز شناخته می‌شود. واکنش یاد شده یک واکنش ناقص است و باعث می‌شود تا قسمتی از گازهای متصاعد شده بر سطح بلور جذب شوند [۳۱]. در مرحله بعدی قسمت عمده‌ای از واکنش‌های شیمیایی که بسیار پیچیده هستند باعث تجزیه آمونیوم پرکلرات به گازهای جزئی می‌شود. همان‌طور که ذکر شد گازهایی که در مرحله LTD تولید می‌شوند قسمتی تصعید می‌شوند و قسمتی نیمه تجزیه شده باقی می‌مانند [۳۲]. با توجه به شکل (۵-ب) یک پیک برای تجزیه LTD نشان داده شده است که میزان کاهش جرم را بیان می‌کند. این پیک حاصل خروج گازهای تصعید شده است. میزان کاهش وزن آمونیوم پرکلرات در این مرحله ۲۷/۴ درصد است. پیک گرمای دوم برای آمونیوم پرکلرات مرجع در دمای ۴۶۲ درجه سلسیوس ظاهر شده است که پیک تجزیه دمایی (HTD) گفته می‌شود. هم‌چنین تغییرات جرم از دست رفته در نمودار وزن‌سنجی گرمایی (TGA) مربوطه در شکل (۵-ب) ۷۲/۶ درصد است. در HTD، آمونیوم پرکلرات و محصولات حاصل از تجزیه ناقص مرحله LTD به‌طور کامل تجزیه شده و گازهایی را متصاعد می‌کنند. این گازها شامل HNO_3 , HCl , NO , NO_2 , H_2O , O_2 , Cl_2 است [۳۳-۳۶]. تغییرات جرم از دست رفته و پیک حاصل در اثر تصعید گازهای حاصله به‌دست می‌آید. با توجه به اینکه در این مرحله تمامی مولکول‌های آمونیوم پرکلرات اعم از آمونیوم پرکلرات خالص، آمونیوم پرکلرات نیمه تجزیه شده و محصولات چسبیده به سطح همگی تجزیه می‌شوند، بنابراین این مرحله را مرحله تجزیه کامل می‌نامند. با توجه به نمودار شکل (۵-الف) تجزیه LTD نمونه حلال - ضد حلال از دماهای بالاتری نسبت به نمونه مرجع شروع شده است. پیک این تجزیه در دمای ۳۴۱/۵ درجه سلسیوس ظاهر شده است. در واقع تجزیه LTD به دماهای بالا انتقال پیدا کرده است. واضح است واکنش ابتدایی برای تجزیه آمونیوم پرکلرات واکنش انتقال پروتون است و محصول آن NH_3 گازی است. کاهش اندازه ذرات نسبت به نمونه مرجع باعث کاهش نسبت آمونیوم پرکلرات درونی به آمونیوم پرکلرات واقع در سطح بلور می‌گردد. از طرفی با کاهش اندازه بلورها، انرژی فعال‌سازی مورد نیاز برای پدیده انتقال الکترون افزایش می‌یابد [۲۲]. به‌طور کلی افزایش دمای LTD به دلیل افزایش سطح ویژه بلورها بوده و این نتایج با نتایج تحقیقات لاکشمی و همکاران و کوماری همخوانی دارد [۲۲ و ۳۷]. جابه‌جایی دمایی در اثر ریز بودن بلورها به وجود آمده است. از طرفی چون بلورها دارای مورفولوژی یکنواخت و منظمی هستند، دارای سطح ویژه بالایی

ضد حلال معرفی شد. این روش با سامانه اختلاط سریع تجهیز شده و کیفیت کار اختلاط برای تولید بلورهای ریز را تسهیل نمود. در این سامانه، اداکتور بدنه اصلی راکتور بوده و به دلیل فشار بالا سرعت تخلیه حلال‌ها کم بود. بنابراین زمان ماند در راکتور کم بوده که عامل مؤثر در مورفولوژی و اندازه ذرات به شمار می‌آید. سپس، مورفولوژی و اندازه بلورهای تولید شده با روش SEM و XRD مورد آنالیز قرار گرفت. نتایج حاصل با نمونه مرجع (نمونه قبل از فرآوری) مورد مقایسه قرار گرفت. آنالیز پراش اشعه ایکس نشان داد که صفحه بلوری (۰۱۱) در نمونه حلال - ضد حلال نسبت به نمونه مرجع تضعیف گشته و صفحه بلوری (۲۱۰) نسبت به بقیه صفحات رشد بیشتری را نشان داد. هم‌چنین اندازه نمونه‌های تولید شده در روش حلال - ضد حلال ۱ تا ۵ میکرون به دست آمد که در حد خود قابل توجه است. در نهایت، نمونه‌های تولید شده با روش آنالیز حرارتی DSC و TGA مورد مطالعه قرار گرفتند. نمونه تولید شده با روش حلال - ضد حلال دارای پیک تجزیه LTD با دمای ۳۴۱/۵ درجه سلسیوس است که این پیک برای نمونه مرجع در دمای ۲۹۷ درجه سلسیوس ظاهر می‌گردد. هم‌چنین آنالیز TGA برای نمونه حلال - ضد حلال فقط یک پیک تجزیه نشان داد که این نتیجه بیانگر حساسیت پایین نمونه ریزتر نسبت به دمای تجزیه LTD است. به‌طور کلی تبلور ضد حلال مجهز با اداکتور میزان بلورهای ریزتری را نسبت به روش ضد حلال ساده تولید نمود. هم‌چنین تجزیه حرارتی نمونه تولید شده در پیک دمایی جابه‌جایی داشت. هم‌چنین پیک تجزیه حرارتی دمابالا تا حدود ۲۲ درجه کاهش یافته است. با این وجود باید در نظر داشت که روش حاضر برای صنعتی شدن دارای مسائلی چون راندمان پایین بوده و نیز نیازمند فرآیند جانبی برای بازگردانی حلال و ضد حلال است.

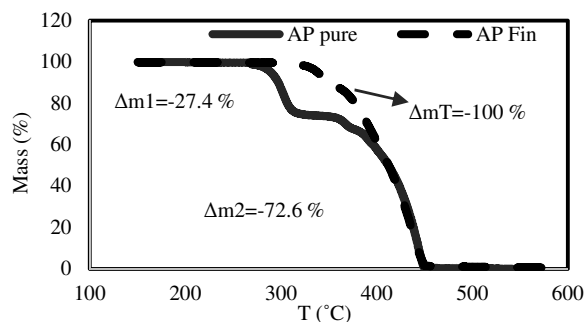
مراجع

- [1] Muthiah, R. M.; Krishnamurthy, V. N.; Gupta, B. R. "Effect of Solid Loading, Oxidizer Particle Size, and Aluminum Content"; J. Appl. Polym. Sci. 1992, 44, 2043-2052.
- [2] Kohga, M.; Hagihara, Y. "Rheology of Concentrated AP/HTPB Suspensions Prepared at the Upper Limit of AP Content"; Propell., Explos., Pyrotech. 2000, 25, 199-202.
- [3] Davenas, A. "Solid Rocket Propulsion Technology"; Elsevier, 2012.
- [4] Lemos, M. F.; Mussbach, G.; Bohn, M. A. "Evaluation of Filler Effects on the Dynamic Mechanical Behavior of HTPB-Elastomer Used as Binder in Exemplary Composite Formulations"; J. Aerosp. Technol. Manag. 2017, 9, 379-388.
- [5] Rhodes, M. "Introduction to Particle Technology"; 2nd Ed, John Wiley & Sons: England., 2008.
- [6] Tung, H. H.; Paul, E. L.; Midler, M.; McCauley, J. A. "Crystallization of Organic Compounds: An Industrial Perspective"; John Wiley & Sons: New Jersey, 2009.
- [7] Gregory, J. F.; Levey, R. P. "Method for Preparation of Spherical UO"; US Patent 3,037,840, 1962.

صورت می‌گیرد [۳۸]. این پدیده باعث کاهش دمای تجزیه HTD از ۴۶۲/۸ درجه در نمونه‌های مرجع به ۴۴۰/۶ درجه در نمونه‌های ساخته شده با روش ضد حلال شد (شکل ۵-الف). همان‌گونه که در منابع گزارش شده است، تجزیه حرارتی AP در سه محدوده دمایی مشخص صورت می‌گیرد، محدوده تجزیه دمایی (LTD) در محدوده ۲۶۰ تا ۳۳۰ درجه سلسیوس و محدوده تجزیه دمابالا (HTD) در محدوده ۳۷۰ تا ۴۲۰ درجه سلسیوس و یک محدوده حد واسط مابین دو محدوده LTD و HTD، در محدوده ۳۳۰ تا ۳۷۰ درجه سلسیوس که محدوده تجزیه دمایی حد واسط نامیده می‌شود [۴۲]. هنگامی که مراحل تجزیه LTD و HTD انجام می‌شود، از آنجایی که بلورهای ریزتر در مقایسه با بلورهای درشت‌تر به دلیل مساحت سطح بالا و وجود نقص‌های فیزیکی یا جابه‌جایی‌هایی که در طول واکنش به هسته‌ها تبدیل می‌شوند، سریع‌تر واکنش می‌دهند. از این رو تجزیه ذرات ریزتر در مقایسه با ذرات درشت‌تر در محدوده HTD سریع‌تر صورت می‌گیرد که کاهش دمای HTD، منجر به بهبود تجزیه حرارتی AP می‌شود.



الف - آنالیز کالریمتری تفاضلی روبشی (DSC)



ب - آنالیز وزن‌سنجی حرارتی (TGA)

شکل ۵ - نمودار رفتار حرارتی آمونیوم پرکلرات قبل از فرآیند (نمودار ساده AP خالص) و آمونیوم پرکلرات تهیه شده در روش حلال - ضد حلال (نمودار خط چین AP ریز).

۴ - نتیجه‌گیری

آمونیوم پرکلرات به دلیل داشتن درصد بالای اکسیژن به‌عنوان یک اکسند قوی مورد توجه صنعت پیشرفته‌های جامد ترکیبی است. اندازه، مورفولوژی و نحوه تبلور در رفتار حرارتی آمونیوم پرکلرات مؤثر هستند. در این پژوهش، برای کاهش اندازه بلور آمونیوم پرکلرات روش حلال -

- Pharmaceutical Antisolvent Crystallization Through Concentration Control"; *Cryst. Growth Des.* 2006, 6, 892-898.
- [28] Lima, I. E.; Melo, R. "Performance of Low-cost Ejectors"; *J. Irrig. Drain. E.* 2004, 130, 122-128.
- [29] Yu, Z.; Q.; Tan, R. B. H.; Chow, P. S. "Effects of Operating Conditions on Agglomeration and Habit of Paracetamol Crystals in Anti-Solvent Crystallization"; *J. Cryst. Growth.* 2005, 279, 477-488.
- [30] Morales-Verdejo, C.; Camarada, M. B.; Arroyo, J. L.; Povea, P.; Carreño, G.; Manriquez, J. M. "Effect of the Homo- and Heterobimetallic Compounds Derived from Indacene on the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate"; *J. Therm. Anal. Calorim.* 2018, 131, 353-361.
- [31] Góbi, S.; Zhao, L.; Xu, B.; Ablikim, U.; Ahmed, M.; Kaiser, R. I. "A Vacuum Ultraviolet Photoionization Study on the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate"; *Chem. Phys. Lett.* 2018, 691, 250-257.
- [32] Kalman, J.; Hedman, T.; Varghese, B.; Dagliyan, G. "Nano-Computed Tomographic Measurements of Partially Decomposed Ammonium Perchlorate Particles. Propell., Explos., Pyrotech." 2017, 42, 1111-1116.
- [33] Boldyrev, V. V. "Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate"; *Thermochimica Acta* 2006, 443, 1-36.
- [34] Kubota, N.; Hirata, N. "Inhibition reaction of LiF on the Combustion of Ammonium Perchlorate Propellants"; *Symposium on Combustion*, Elsevier, 1985, 20, 2051-2056.
- [35] Han, X.; Sun, Y. L.; Wang, T. F.; Lin, Z. K.; Li, S. F.; Zhao, F. Q.; Liu, Z. R.; Yi, J. H.; Ren, X. N. "Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate Based Mixture with Fullerenes"; *J. Therm. Anal. Calorim.* 2008, 91, 551-557.
- [36] Said, A. A. "The role of Copper-chromium Oxide Catalysts in the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate"; *J. Therm. Anal.* 1991, 37, 959-967.
- [37] Kumari, A.; Jain, S. M.; Jain, M. K.; Bhattacharya, B. "Nano-Ammonium Perchlorate: Preparation, Characterization, and Evaluation in Composite Propellant Formulation"; *J. Energ. Mater.* 2013, 31, 192-202.
- [38] Mallick, L.; Kumar, S.; Chowdhury, A. "Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate—A TGA-FTIR-MS Study: Part II"; *Thermochimica Acta* 2017, 653, 83-96.
- [39] Lang, A. J.; Vyazovkin, S. "Effect of Pressure and Sample Type on Decomposition of Ammonium Perchlorate"; *Combust. Flame* 2006, 145, 779-790.
- [40] Vyazovkin, S.; Wight, C. A. "Kinetics of Thermal Decomposition of Cubic Ammonium Perchlorate"; *Chem. Mater.* 1999, 11, 3386-3393.
- [41] Góbi, S.; Zhao, L.; Xu, B.; Ablikim, U.; Ahmed, M.; Kaiser, R. I. "A Vacuum Ultraviolet Photoionization Study on the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate"; *Chem. Phys. Lett.* 2018, 691, 250-257.
- [42] Mallick, L.; Kumar, S.; Chowdhury, A. "Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate—A TGA-FTIR-MS Study: Part I"; *Thermochim. Acta.*, 2015, 610, 57-68.
- [43] Politzer, P.; Lane, P. "Energetics of Ammonium Perchlorate Decomposition Steps"; *J. Mol. Struct- Theochem.* 1998, 454, 229-235.
- [8] Amini, S. M.; Keshavarz, M. H.; Ghorbanifaraz, M.; Hayati, M.; Mousaviazar, A.; Aghayari, M. "Effect of Double Sizes (Coarse/Fine) Ammonium Perchlorate on the Viscosity of Composite Solid Propellant"; *Energ. Mater.* 2014, 2, 61-66.
- [9] Saito, N.; Yokota, M.; Fujiwara, T.; Kubota, N. "Liquid Inclusions in Crystals Produced in Suspension Crystallization"; *Chem. Eng. J.* 2000, 79, 53-59.
- [10] Myerson, A. S.; Ginde, R. "Crystals Growth, and Nucleation, Handbook of Industrial Crystallization"; Allan Myerson: Butterworth-Heinemann, 2002.
- [11] Ralph, N. "Dispersing Powders in Liquids"; Elsevier, 2012.
- [12] Tai, C. Y.; Cheng, C. S. "Supersaturation and Crystal Growth in Gas Anti-solvent Crystallization"; *J. Cryst. Growth* 1998, 183, 622-628.
- [13] Ma, Z.; Li, C.; Wu, R.; Chen, R.; Gu, Z. "Preparation and Characterization of Superfine Ammonium Perchlorate (AP) Crystals Through Ceramic Membrane Anti-solvent Crystallization"; *J. Cryst. Growth* 2009, 311, 4575-4580.
- [14] Tanrikulu, S.; Eroglu, U. I.; Bulutcu, A. N.; Ozkar, S. "The Growth and Dissolution of Ammonium Perchlorate Crystals in a Fluidized Bed Crystallizer"; *J. Cryst. Growth* 1998, 194, 220-227.
- [15] Adicoff, A. "Method of Preparing Ammonium Perchlorate Crystals of Controlled Size"; US Patent 3,728,086, 1973.
- [16] Olt, R. L. "Method of Producing Fine Particle Ammonium Perchlorate"; US Patent 3,685,163, 1972.
- [17] Rogers, R. E.; Murphy, J. L. "Method of Making Ultra-fine Ammonium Perchlorate Particles"; US Patent 3,819,336, 1974.
- [18] Mangum, G. F.; Rogers, R. E.; Schreck, E. J. "Method for Making Coated Ultra-fine Ammonium Perchlorate Particles and Product Produced Thereby"; US Patent 3,954,526, 1976.
- [19] Tanrmkulu, S. U.; Eroglu, I.; Bulutcu, A. N.; Ozkar, S. "Crystallization Kinetics of Ammonium Perchlorate in MSMRP Crystallizer"; *J. Cryst. Growth* 2000, 208, 533-540.
- [20] Kohga, M.; Tsuzuki, H. "Burning-rate Characteristics of Composite Propellant Using Ammonium Perchlorate Modified by Ethylene Glycol"; *J. Propul. Power* 2011, 27, 668-674.
- [21] Vargeese, A. A.; Joshi S. S.; Krishnamurthy, V. "Role of Poly (Vinyl Alcohol) in the Crystal Growth of Ammonium Perchlorate"; *Cryst. Growth Des.* 2008, 8, 1060-1066.
- [22] 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"; *Particulate Sci. Technol.* 2016, 34, 308-316.
- [23] Jiang, M.; Li, Y. E. D.; Tung, H. H.; Braatz, R. D. "Effect of Jet Velocity on Crystal Size Distribution From Antisolvent and Cooling Crystallizations in a Dual Impinging Jet Mixer"; *Chem. Eng. Proc.* 2015, 97, 242-247.
- [24] Zhou, Y.; Gao, S.; Wang, K.; Wen, C.; Li, X. "Process for Producing Nano-powders and Powders of Nano-Particle Loose Aggregate"; U.S. Patent, 7,238,331.
- [۲۵] قربانی، علیرضا، کریمیان، رضا، شاملویی، حمیدرضا و غفوری، محمود جواد اثر پارامترهای عملیاتی بر تولید RDX میکرونیزه در پایلوت صنعتی"، نشریه علمی پژوهشی مواد پراورزی، شماره ۳، صفحه ۴۳-۵۱، ۱۳۸۸.
- [26] Müller, M.; Meier, U.; Kessler A.; Mazzotti, M. "Experimental Study of the Effect of Process Parameters in the Recrystallization of an Organic Compound Using Compressed Carbon Dioxide as Antisolvent"; *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000, 39, 2260-2268.
- [27] Zhou, G. X.; Fujiwara, M.; Woo, X.Y.; Rusli, E.; Tung, H. H.; Starbuck, C.; Davidson, O.; Ge, Z.; Braatz, R. D. "Direct Design of