

## بررسی خواص حرارتی ماده منفجره $KClO_4$

علیرضا کمالی<sup>۱</sup>، سید محمد مهدی هادوی<sup>۲</sup>، حکمت رضوی زاده<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> و <sup>۳</sup>: دانشکده مهندسی متالورژی و علم مواد - دانشگاه علم و صنعت ایران

<sup>۲</sup>: موسسه آموزشی و تحقیقاتی صنایع دفاعی

[alirezakam@yahoo.com](mailto:alirezakam@yahoo.com)

### چکیده

پرکلرات پتاسیم ( $KClO_4$ ) از جمله مواد منفجره مهم به شمار می رود. در این تحقیق رفتار حرارتی این ماده با استفاده از روش آنالیز حرارتی DTA مورد بررسی قرار گرفت. مطابق با نتایج بدست آمده، این ماده در نرخ گرمایش  $5^\circ C/min$  در دمای  $305^\circ C$  دچار استحاله گشته، در دمای  $588^\circ C$  ذوب شده و در یک دمای بالاتر تجزیه می گردد. ملاحظه شد که با افزایش نرخ حرارت دهی، دماهای بحرانی افزایش می یابد. همچنین انرژی فعال سازی تجزیه این ماده با استفاده از روش هم متغیری نوع کسینجر تعیین شد. مقدار اندازه گیری شده معادل  $210 \text{ kJ/mol}$ ، قابل مقایسه با مقدار تعیین شده بروشهای دیگر می باشد.

واژه‌های کلیدی: پرکلرات پتاسیم - آنالیز حرارتی - انرژی فعال سازی.

### ۱- مقدمه

پرکلرات پتاسیم نمکی متشکل از گروه آنیونی  $ClO_4^-$  و کاتیونی  $K^+$  می باشد. این ماده یک اکسید کننده قوی بوده و به عنوان یک ماده آغازگر و یا به عنوان جزیی از سوخت مورد استفاده قرار می گیرد [۱]. یک ماده آغازگر پیروتکنیک ابزاری است که جهت آغاز فرآیند احتراق در راکتهای سوخت جامد بکار می رود. از احتراق حاصله جهت جدایش برخی قطعات از سازه و در نهایت قراردهی محموله در مدار استفاده می شود [۲]. همچنین از این ماده به عنوان یک آغازگر جهت غلبه بر انرژی فعال سازی واکنشهای شیمیایی [۳] و یا افزایش دمای احتراق در این واکنشها [۴] استفاده می شود. از واکنش میان پرکلرات پتاسیم و یک ماده اکسید شونده قوی نظیر کلسیم به عنوان یک واکنش کمکی در تولید ترکیب بین فلزی آلومیناید تیتانیم گاما استفاده شده است [۵]. همچنین از مخلوطهای محترقه بخصوص ترکیب  $KClO_4$  و Al به عنوان سوخت پیشبرنده در راکتها و موشکهای سوخت جامد استفاده می گردد [۶]. خاصیت اکسیدکنندگی پرکلرات پتاسیم بواسطه تجزیه حرارتی این ماده و تولید اکسیژن می باشد [۷].

با توجه به کاربردهای پرکلرات پتاسیم و حضور این ماده در واکنشهای شیمیایی بخصوص استفاده از آن در واکنشهای کمکی، شناسایی خصوصیات واکنش تجزیه حرارتی این ماده از اهمیت بسزایی برخوردار است. در این تحقیق، این خواص بکمک آزمایشها غیرهم دمای DTA مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین انرژی فعال سازی تجزیه این ماده با استفاده از روشهای هم متغیری نوع کسینجر (Kissinger Type Isoconversional Methods) [۸] محاسبه شده است.

۱- دانشجوی دکتری

۲- استادیار

۳- دانشیار

## ۲- مواد و روش تحقیق

در این تحقیق از پودر پرکلرات پتاسیم ساخت شرکت مرک با دانه بندی نشان داده شده در جدول ۱ استفاده شد.

جدول ۱: دانه بندی پودر پرکلرات پتاسیم مورد استفاده

درصد وزنی	اندازه ذرات (مش)
۵/۱۲	کوچکتر از ۱۰۰
۷/۱۳	۱۰۰-۱۵۰
۵۴/۱۲	۱۵۰-۲۰۰
۲۹/۱۶	۲۰۰-۳۲۵
۴/۴۵	بزرگتر از ۳۲۵

آزمایشها آنالیز حرارتی با استفاده از یک دستگاه DTA مدل Rigaku(model 8121) تحت هوای استاتیک با نرخهای حرارتی ۵ و ۱۰ و ۱۵°C/min انجام شد. ماده مرجع در این سیستم  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  بشکل پودر بود. وزن نمونه مورد آزمایش تقریباً ۱۷mg انتخاب شد. در این مطالعه از روش هم متغیری نوع کسینجر برای تعیین انرژی فعال سازی تجزیه پرکلرات پتاسیم استفاده شد. در این قسمت دلیل انتخاب روش مذکور به اختصار بیان می گردد. در حال حاضر دو دیدگاه برای ارزیابی های سینتیکی وجود دارد:

الف) دیدگاه متکی بر مدل (Model Fitting Approach)

این دیدگاه متکی بر تطبیق اطلاعات آزمایشگاهی بر یک مدل می باشد. در مطالعات سینتیکی متکی بر مدل، رابطه زیر بطور وسیع مورد استفاده قرار گرفته است [۸]:

$$d\alpha/dt = k(T) f(\alpha) = A \exp(-E_a/RT) f(\alpha) \quad (1)$$

در رابطه فوق  $\alpha$  میزان پیشرفت واکنش،  $t$  زمان،  $R$  ثابت گاز و  $T$  دماست.  $f(\alpha)$  تابع مدل سینتیکی می باشد.  $A$  و  $E_a$  نیز که پارامترهای آرنیوس می باشند به ترتیب فاکتور پیش از اکسیونانسیل و انرژی فعال سازی هستند. با انتخاب شکل  $f(\alpha)$  و تطبیق اطلاعات آزمایشگاهی بر مدل فرضی، پارامترهای آرنیوس تعیین می گردند. روش متکی بر مدل برای آزمایشها هم دما با موفقیت نسبی روبرو بوده است. ولی در آزمایشها غیر هم دما،  $\alpha$  و  $T$  هر دو بصورت همزمان تغییر می کنند. در این موارد معمولاً تفکیک توابع دمایی  $k(T)$  و تابع مدل  $f(\alpha)$  با شکست مواجه بوده است. به بیان دیگر، به دلیل تغییرات شدید پارامترهای آرنیوس، هیچ مدل  $f(\alpha)$  نمی تواند بگونه ای رضایت بخش بر نتایج آزمایشگاهی منطبق باشد. بهمین دلیل روشهای متکی بر مدل، منجر به حصول مقادیر غیر معینی از پارامترهای آرنیوس میگردند [۸].

ب) دیدگاه بدون مدل (Model-Free Approach)

روشهای بدون مدل، امکان ارزیابی پارامترهای آرنیوس را بدون انتخاب مدلی برای واکنش مهیا می کنند. مطابق با تحقیقات Kissinger و Ozawa [۹]، اگر اندازه گیری های مختلف با استفاده از نرخهای حرارتی دهی مختلف انجام گیرد، می توان از روشهای هم متغیری بگونه ای موفقیت آمیز استفاده کرد. استفاده از روشهای هم متغیری جهت مطالعه سینتیکی بدون مدل بطور وسیع مورد قبول قرار گرفته و بکار بسته شده است. می توان از روشهای هم متغیری نوع Kissinger برای تعیین انرژی فعال سازی متوسط ( $E_a$ ) استفاده کرد. بر اساس تحقیقات بعمل آمده، این روشها همگی معادله زیر را ارضا می کنند [۱۰]:

$$\ln\left(\frac{T_p^s}{\phi}\right) = A \frac{E_a}{RT_p} + \text{constant} \quad (2)$$

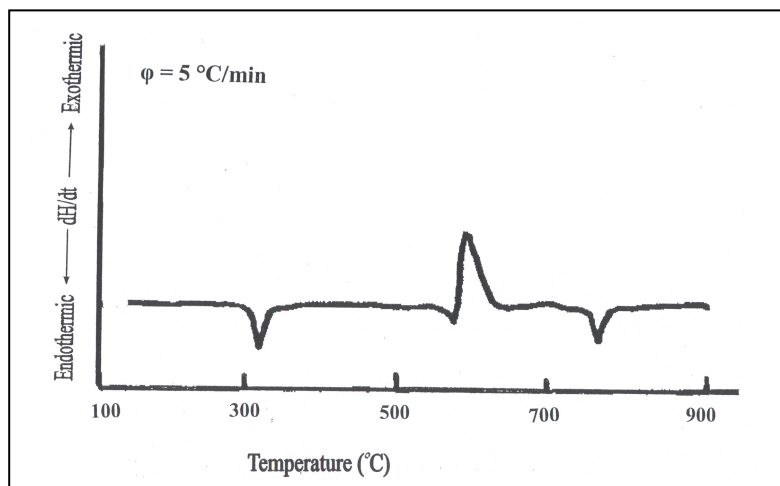
در رابطه فوق  $T_p$  عبارت از دمای پیک در منحنی DSC و DTA و پارامتر  $\Phi$  نرخ حرارت دهی است.  $S$  یک ثابت است.  $A$  نیز ثابتی است که بستگی به انتخاب  $S$  دارد. در خصوص مقادیر  $S$  و  $A$  محققان مختلفی مطالعه کرده اند. بر اساس تحقیقات Starink [۱۱]، با انتخاب پارامترهای  $A$  و  $S$  بصورت زیر، تقریب بسیار دقیقی از  $E_a$  بدست می آید:

$$S=1.8 \text{ و } A=1.0070-1.2 \times 10^{-5} E_a \quad (3)$$

انرژی فعال سازی ( $E_a$ ) را می توان از ترسیم منحنی  $\ln(T_p/\Phi)$  بر حسب  $1/T_p$  محاسبه کرد. در تحقیق حاضر از روش مزبور برای محاسبه انرژی فعال سازی تجزیه پرکلرات پتاسیم استفاده شده است.

### ۳- یافته ها

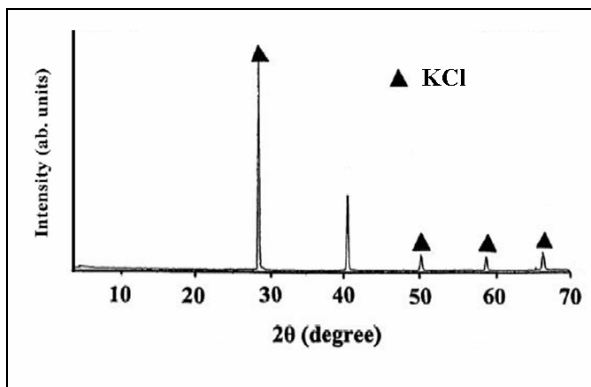
در شکل ۱ منحنی غیرهم دمای DTA از پرکلرات پتاسیم در نرخ گرمایش  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  رسم شده است. قابل مشاهده است که یک پیک گرماگیر در دمای  $305^\circ\text{C}$  وجود دارد. این پیک مربوط به استحالته فازی پرکلرات پتاسیم از ساختار رومبیک به ساختار مکعبی است.



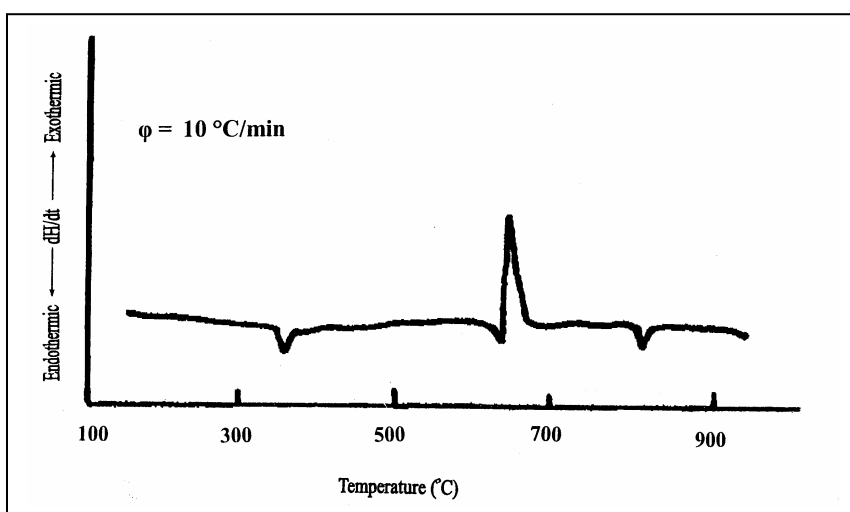
شکل ۱: منحنی DTA از پرکلرات پتاسیم با نرخ گرمایش  $5^\circ\text{C}/\text{min}$

نتایج تحقیقات سایر محققان [۷] مبین وجود این تغییر ساختار در دمای حدود  $300^\circ\text{C}$  می باشد. یک پیک گرماگیر نیز در دمای  $588^\circ\text{C}$  وجود دارد. پیک مزبور متعلق به ذوب پرکلرات پتاسیم می باشد. مطابق با تحقیقات سایر محققان [۷] پرکلرات پتاسیم در دمای حدود  $580^\circ\text{C}$  ذوب می گردد. بلافاصله پس از این پیک گرماگیر، یک پیک گرمازا با شدت بالا مشاهده می گردد. پیک مزبور مربوط به تجزیه پرکلرات پتاسیم می باشد. در نهایت در دمای  $758^\circ\text{C}$  یک پیک گرماگیر مشاهده می شود. الگوی XRD از پودر خارج شده از دستگاه DTA تا دمای  $800^\circ\text{C}$  در شکل ۲ مشاهده می گردد. مطابق با این شکل، محصول نهایی فرآیند گرمایش پرکلرات پتاسیم،  $\text{KCl}$  بوده و پیک گرماگیر موجود در دمای  $758^\circ\text{C}$  متعلق به ذوب این ماده است. دمای ذوب تعادلی کلرات پتاسیم،  $773^\circ\text{C}$  می باشد. کاهش دمای ذوب  $\text{KCl}$  در آزمایش DTA بدلیل گرمای آزاد شده در جریان تجزیه پرکلرات پتاسیم می باشد. در اشکال ۳ و ۴ منحنی های غیرهم دمای DTA از پرکلرات پتاسیم در نرخهای گرمایش ۱۰ و  $15^\circ\text{C}/\text{min}$  رسم شده است. میزان اتلاف جرم پرکلرات پتاسیم در اثر گرمایش از دمای محیط تا دمای  $700^\circ\text{C}$  در نرخ گرمایش  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  معادل  $44/13$  درصد اندازه گیری شد (شکل ۵). این مقدار نزدیک به مقدار تئوری ( $46/18$  درصد) متناظر با واکنش زیر می باشد:

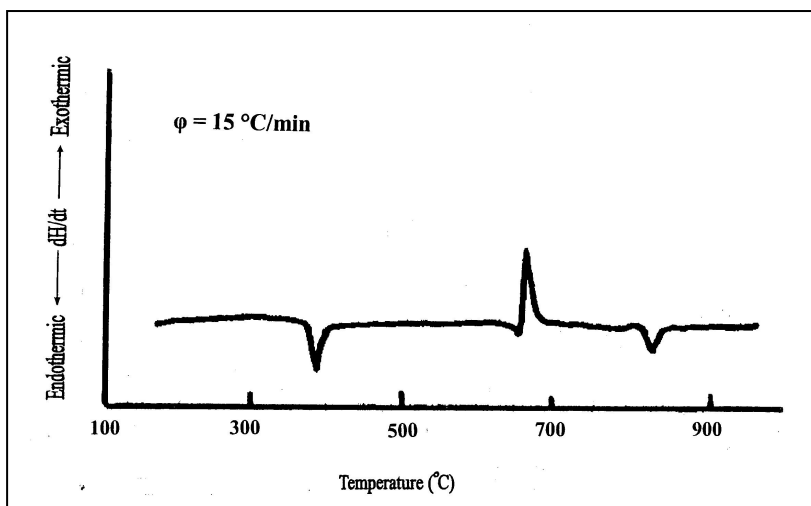




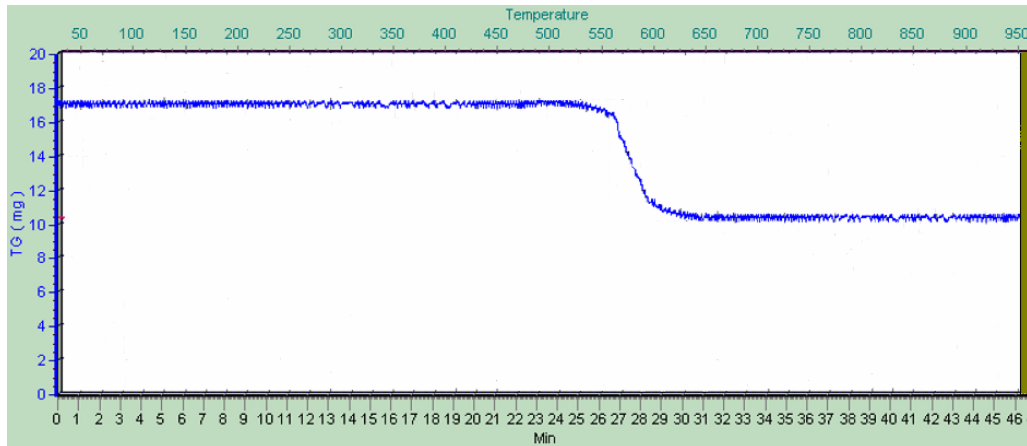
شکل ۲: الگوی پراش اشعه ایکس از محصول فرآیند گرمایش KCl تا دمای ۸۰۰°C



شکل ۳: منحنی DTA از پرکلرات پتاسیم با نرخ گرمایش ۱۰ °C/min



شکل ۴: منحنی DTA از پرکلرات پتاسیم با نرخ گرمایش ۱۵ °C/min



شکل ۵: منحنی TG از پودر پرکلرات پتاسیم

## ۴- بحث

با توجه به اشکال ۱ و ۳ و ۴، مقادیر دماهای بحرانی برحسب نرخ گرمایش در جدول ۲ نشان داده شده است. از این جدول قابل مشاهده است که با افزایش نرخ گرمایش، دمای استحاله، ذوب و تجزیه پرکلرات پتاسیم و همچنین دمای ذوب کلرید پتاسیم به سمت دماهای بیشتر منتقل شده است. این مشاهده با توجه به مبانی سینتیک تغییر حالت‌های فازی و واکنش‌های شیمیایی قابل توجیه است. نفوذ اتمها کنترل کننده سینتیک یا سرعت تغییر حالت‌های فازی است [۱۲]. مطابق با قوانین فیک، میزان نفوذ با زمان فراهم شده برای این پدیده در ارتباط است. همچنین مطابق با مشاهدات آرنیوس، عوامل موثر در سینتیک یک واکنش شیمیایی عبارت از فاکتور فرکانس، دما و انرژی فعال سازی می باشند. فاکتور فرکانس عبارت از احتمال برخورد موثر بین عوامل واکنش می باشد. بر اساس تئوری برخورد، سرعت واکنش بستگی به تعداد برخوردهای عوامل واکنش دارد. در جریان یک واکنش شیمیایی تعداد برخوردهای موثر وابسته به دما، سطح واکنش و همچنین زمان می باشند [۱۳]. در آزمایشها مقدار نرخ گرمایش مبین زمان حضور ماده در دماهای مختلف می باشد. بنابراین انتظار بر این است که با افزایش نرخ گرمایش و به عبارت دیگر کاهش زمان حضور ماده در دماهای مختلف، دمای وقوع تحولات افزایش یابد. این مسئله هم در خصوص تحولات نفوذی و هم در مورد واکنش‌های شیمیایی صادق می باشد.

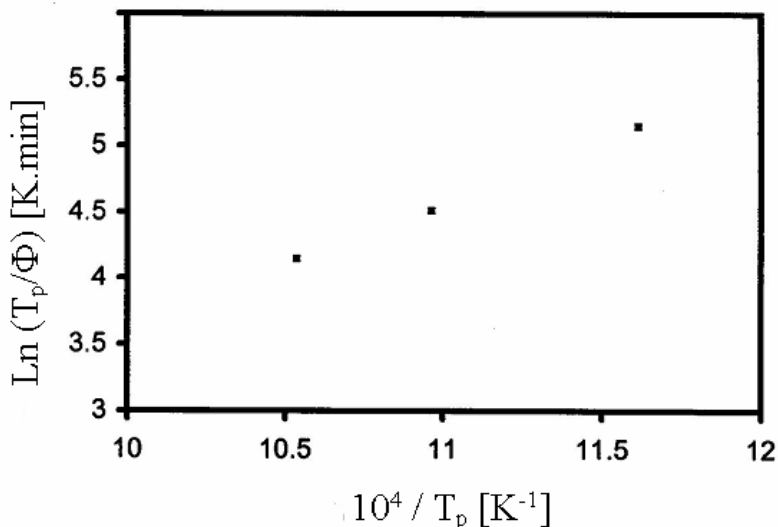
جدول ۲: دماهای بحرانی  $KClO_4$  در نرخهای حرارت دهی مختلف و همچنین حالت تعادلی

نرخ گرمایش ( $^{\circ}C/min$ )	۵	۱۰	۱۵	دماهای بحرانی در حالت تعادلی ( $^{\circ}C$ )
دمای استحاله	۳۰۵	۳۵۱	۳۹۱	۳۰۰
دمای تجزیه	۵۸۸	۶۳۹	۶۷۶	۵۸۰
دمای ذوب کلرید کلسیم	۷۵۸	۸۱۰	۸۴۴	۷۷۳

جهت تعیین میزان انرژی فعال سازی واکنش تجزیه پرکلرات پتاسیم، از روش هم متغییری نوع کسینجر با تقریب Starink استفاده شد. بدین منظور مقادیر  $1/T_p$  در مقابل  $\ln(T_p/\phi)$  ترسیم شد (شکل ۶). بهترین خط برای تطبیق بر منحنی نشان داده شده در شکل ۶ بصورت زیر مشخص گردید:

$$\ln(T_p/\phi) = 9433/T_p - 5.803 \quad (۴)$$

مطابق با رابطه ۲ شیب خط مزبور معادل مقدار  $A (E_a/R)$  می باشد. با جایگذاری رابطه متناظر با پارامتر  $A$  از رابطه ۳، مقدار انرژی فعال سازی معادل  $210 \text{ kJ/mol}$  محاسبه شد.



شکل ۶: منحنی  $\ln(T_p/\Phi)$  در مقابل  $10^4/T_p$

نشان داده شده است که انرژی فعال سازی یک واکنش تجزیه حرارتی را می توان با استفاده از منحنی های TG در نرخهای حرارت دهی مختلف تعیین کرد [۷]. در این روش، میزان پیشرفت واکنش ( $\alpha$ ) معادل با میزان اتلاف جرم در منحنی TG در نظر گرفته می شود. انرژی فعال سازی بدست آمده برای تجزیه پرکلرات پتاسیم به این روش برای یک اندازه دانه خاص معادل  $230 \text{ kJ/mol}$  می باشد [۷]. همانگونه که ملاحظه می شود، توافق مناسبی بین انرژی فعال سازی محاسبه شده توسط دو روش وجود دارد. اختلاف موجود، بدلیل روشهای متفاوت بکارگرفته شده و نیز دانه بندی پودر پرکلرات پتاسیم مورد استفاده می باشد.

## ۵- نتیجه گیری

پرکلرات پتاسیم یک ماده اکسید کننده قوی با کاربردهای ویژه در سوخته های جامد و همچنین واکنشهای کمکی می باشد. در این تحقیق رفتار حرارتی این ماده به کمک آزمایشها غیر هم دمای DTA مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج زیر ماحصل این کوشش می باشد:

۱- پرکلرات پتاسیم در نرخ گرمایش  $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  در دمای  $305 \text{ }^\circ\text{C}$  دچار تغییر ساختار از ساختار رومبیک به مکعبی می گردد. این ماده در دمای  $580 \text{ }^\circ\text{C}$  ذوب شده و در یک دمای بالاتر تجزیه می گردد. محصول فرآیند تجزیه (KCl) در دمای  $758 \text{ }^\circ\text{C}$  ذوب می گردد.

۲- با افزایش سرعت گرمایش پرکلرات پتاسیم، این ماده در دماهایی بالاتر دچار استحاله فازی و تجزیه می گردد.  
۳- انرژی فعال سازی تجزیه پرکلرات پتاسیم محاسبه شده بروش هم متغییری نوع کسینجر معادل  $210 \text{ kJ/mol}$  می باشد.

۴- درصد اتلاف جرم در جریان گرمایش پرکلرات پتاسیم با نرخ گرمایش  $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  در حدود  $44/13$  درصد می باشد. این مقدار نزدیک به مقدار تئوری ( $46/18$  درصد) متناظر با واکنش زیر می باشد:



## مراجع

1-T.Shimizu, The Surface explosion of pyrotechnic mixture, 18<sup>th</sup> International Pyrotechnics seminars, Brechenridge, USA, 1992, 835.

2-K.L. and B.J.Kosanke, "Pyrotechnic ignition and propagation: a review", Journal of Pyrotechnics: Issue no 6 Winter 1997.

- 3-A.Biswas,I.G.Sharma and G.B.Kale,"Synthesis of Neodymium Aluminide by Aluminothermic Reduction of Neodymium Oxide",Met.&Mat.Transaction B, vol.28, 1998.
- 4-Extraction of Nonferrous Metals,H.S.Ry ,East-West Press,Delhi,1996,pp 330.
- 5.Kamali,H.Razavizadeh,S.M.Hadavi,"Simultaneous production of gamma titanium aluminide and grossite",AU patent,No. 2005100278A 4,2005.
- 6-S.Hatanaka,A.Miyahara,"Combustion Properties of Al/KClO<sub>3</sub>, Al/KClO<sub>4</sub> pyrotechnic compositions for fireworks",20<sup>th</sup> International pyrotechnics Seminar,Colarado Springs,July 1994,719-728.
- 7-J.S. Lee et al."The thermal properties of KClO<sub>4</sub> with different particle size",Thermochimica Acta367 -368 (2001) 381-385.
- 8- N.Sbirrazzuoli,L. Vincent and S.Vyazovkin,"Comparision of several computational procedure for evaluating the kinetics of themally simulated condensed phase reactions",Chemomer. Intell. Lab. 54 (2000) 5360
- 9-V.C.S.Reynoso,K. Yukimitu,T.Nagami etal."Crystallization kinetics in phosphate sodium-based glass studied by DSC technique",J.Phys.Chem.Solids 64(2003)27 -30
- 10-Run-hua Fan and et.al.,,"Kinetic evaluation of combustion synthesis  $3TiO_2+7Al = 3TiAl+2Al_2O_3$  using nonisothermal DSC method",Material Chemistry Physics 91(2005)140-145.
- 11-M.J.Starink,"A new method for the derivation of activation energies from experiments performed at constant heating rate",Thermochim.Acta 288 (1996) 97104 .
- ۱۲- پائول شومان، ترجمه احمد ساعتچی و رسول صراف ماموری، نفوذ در جامدات، انتشارات دانشگاه تربیت مدرس، ۱۳۷۵.
- ۱۳- دکتر خطیب الاسلام صدرنژاد، فرآیندهای سینتیکی در مهندسی مواد و متالورژی، موسسه انتشارات امیرکبیر-تهران، ۱۳۷۲.