

بررسی همزمان اثرات افزودنی نانوالومینیم و فرایند اختلاط بر رفتار گرمایی مخلوط ترمیتی حاوی مس اکسید

سید قربان حسینی^{۱*}، زهرا جوانی^۲، علی شیخ پور^۳، منوچهر فتح الهی^۴ و سعید توانگر روستا^۵

- ۱- دانشیار شیمی معدنی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران
- ۲- استادیار شیمی معدنی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد اسلامشهر، ایران
- ۳- دکتری شیمی معدنی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران
- ۴- استادیار شیمی فیزیک، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران
- ۵- استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران

دریافت: شهریور ۱۳۹۶، بازنگری: تیر ۱۳۹۷، پذیرش: شهریور ۱۳۹۷

چکیده: در این پژوهش، اثرات افزودنی نانوالومینیم و فرایند اختلاط بر رفتار گرمایی ترمیت Al/CuO با استفاده از روش‌های تجزیه گرمایی DSC و تصویربرداری FE-SEM بررسی شد. نتایج تجزیه DSC نشان داد که مخلوط ترمیتی $\mu\text{m-Al/nm-CuO}$ فاقد واکنش گرماده است. اما اشتعال مخلوط‌های $\mu\text{m-Al}_{50\%}+\text{nm-Al}_{50\%}/\text{nm-CuO}$ ، $[\mu\text{m-Al}_{80\%}+\text{nm-Al}_{20\%}]/\text{nm-CuO}$ ، $[\mu\text{m-Al}_{95\%}+\text{nm-Al}_{5\%}]/\text{nm-CuO}$ به ترتیب در ۶۰۰/۹، ۶۰۴/۰، ۶۰۵/۵ و ۶۰۸/۴ °C رخ داد. بررسی رفتار گرمایی این مخلوط‌ها نشان داد که هر چه مقدار افزودنی نانوالومینیم در فرمولاسیون $[\mu\text{m-Al}+\text{nm-Al}]/\text{nm-CuO}$ بیشتر باشد، مخلوط‌ها غیرحساس تر و پرانرژی تر می‌شوند. همچنین، اختلاط فراصوت، دمای اشتعال مخلوط‌های سه‌جزئی گفته‌شده را کاهش و گرمای واکنش آن‌ها را افزایش داد. این بهبود در ویژگی گرمایی، با شکستن کلوخه‌ها و بهبود در کیفیت اختلاط با استفاده از امواج فراصوت توضیح داده شد. در گام بعدی، سینتیک واکنش nm-Al/nm-CuO تهیه‌شده به دو روش اختلاط فیزیکی ساده و اختلاط فراصوت بررسی شد. نتایج نشان داد که مخلوط تهیه‌شده به روش اختلاط فراصوت نسبت به مخلوط تهیه‌شده به روش اختلاط فیزیکی ساده، انرژی فعال‌سازی کمتری دارد. همچنین، اشتعال مخلوط nm-Al/nm-CuO تهیه‌شده به روش اختلاط فراصوت در یک مرحله اصلی رخ داد، در حالی که مخلوط ترمیتی مشابه که با روش اختلاط فیزیکی ساده تهیه‌شده بود، دو مرحله واکنش اصلی داشت.

واژه‌های کلیدی: ترمیت Al/CuO، نانوذرات، اختلاط فراصوت، تجزیه گرمایی و انرژی فعال‌سازی

مقدمه

شامل یک پودر فلزی و یک اکسید فلزی هستند و به دلیل توانایی در تولید گرمای واکنش و دمای احتراق بالا مورد توجه قرار دارند [۱]. چگالی انرژی ترمیت‌ها بیشتر از مواد پرانرژی تک‌مولکولی

ترمیت‌ها گروهی از مخلوط‌های پیروتکنیکی هستند که یک واکنش اکسایش-کاهش گرماده تولید می‌کنند. این ترکیب‌ها

دسترس را افزایش می‌دهد [۱۰]. بنابراین، می‌تواند باعث افزایش واکنش‌پذیری مخلوط‌های ترمیتی شود.

راه حل دیگر، برای بهبود ویژگی گرمایی ترکیب‌های ترمیتی، استفاده از افزودنی‌ها است. یکی از مهم‌ترین آن‌ها، استفاده از اکسندده‌های پیروتکنیکی نیتراتی مانند باریم‌نیترات ($Ba(NO_3)_2$) است که باعث کاهش دمای اشتعال ترمیت‌ها و افزایش تولید شعله و گاز در آن‌ها می‌شود. لازم به ذکر است این افزودنی موجب کاربرد وسیع ترمیت‌ها در صنایع شد [۱۱]. به‌طور کلی، اختلاط مؤثر می‌تواند موجب بهبود ویژگی گرمایی مخلوط‌های پیروتکنیکی شود. زیرا در یک ترکیب پیروتکنیکی باکیفیت اختلاط مناسب، یک مخلوط همگن با نقاط تماس بیشتر بین سوخت و اکسندده ایجاد خواهد شد. یکی از جدیدترین روش‌ها در این زمینه، تکنیک الکترواسپری^۴ است [۱۲ تا ۱۴]. در سال ۲۰۱۷ وانگ و همکارانش با استفاده از این روش برای تهیه چندسازه‌های Al/AP/NC^۵ موفق شدند دمای اشتعال را به ۲۰۰K پایین‌تر از نقطه ذوب آلومینیم برسانند [۱۵]. یکی از زمینه‌هایی که در بررسی ترمیت‌ها کمتر موردبررسی قرار گرفته است، کلوخه شدن^۶ نانوذره‌های موجود در مخلوط‌های ترمیتی است. به‌طور کلی، کلوخه شدن ذره‌ها در مواد پراثری یک مسئله بسیار مهم و بحرانی است. زیرا چنانچه ذره‌ها پیش از اشتعال کلوخه شوند، ممکن است هرگز مشتعل نشوند و یا اشتعال آن‌ها پس از تأخیر بسیار طولانی انجام شود. به‌دلیل اشتعال با تأخیر، چنین کلوخه‌هایی اغلب نمی‌توانند طی زمان محدود بسوزند. بنابراین، بخش بزرگی از ذره‌ها، نسوخته باقی می‌مانند و باعث کاهش چشمگیر بازده سامانه می‌شوند. همچنین، کلوخه شدن نانوذره‌ها، اندازه‌گیری‌های سینتیکی واکنش را به‌شدت تحت تأثیر قرار می‌دهد. جالب اینکه اگر کلوخه‌شدن ذره‌ها در یک پودر بیشتر از پودر دیگر باشد، ممکن است شاهد عملکرد احتراقی متفاوت برای ذره‌هایی با قطر مشابه و حتی با توزیع اندازه ذره همسان باشیم [۱۶]. انرژی فعال‌سازی ترکیب‌های ترمیتی یک عامل مهم برای بررسی فرایند اشتعال این مخلوط‌ها است. زیرا انرژی فعال‌سازی

است، اما سرعت آزادسازی انرژی در مواد منفجره بیشتر از ترمیت‌ها است، به دلیل اینکه سرعت واکنش در مخلوط‌های ترمیتی به انتقال جرم ناهمگن بین اجزا محدود می‌شود، در حالی که در مواد منفجره تک‌مولکولی، سوخت (اتم‌های کربن و هیدروژن) و اکسندده (اتم‌های اکسیژن و نیتروژن) در درون یک مولکول قرار دارند [۲ و ۳]. هنگامی که یک واکنش ترمیتی شروع می‌شود یک واکنش خودپیشرونده از طریق مواد واکنش نداده پیشرفت کرده و موجب ایجاد نور شدید و گرما می‌شود. گرما ایجادشده به حدی بالاست که می‌توان به دماهای بالاتر از $2800^\circ C$ در این واکنش‌ها دست یافت. ترمیت‌ها به‌دلیل تولید گرمای زیاد در صنایع به‌ویژه جوشکاری موردتوجه قرار دارند. اما نیاز به دمای بالا برای مشتعل شدن و سرعت واکنش پایین، کاربرد آن‌ها را محدود ساخته است. به‌دلیل احتراق مناسب و درجه مسمومیت کم پودر آلومینیم، این فلز به‌طور وسیعی در ترکیب‌های ترمیتی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲ و ۳]. احتراق ترکیب‌های ترمیتی سنتی که به‌طور رایج در آن‌ها از سوخت آلومینیم میکرو استفاده شده است، به انتقال جرم ناهمگن^۱ و با سرعت پایین از طریق سطح مشترک^۲ ذرات سوخت و اکسندده محدود می‌شود [۴]. به همین دلیل مخلوط‌های ترمیتی حاوی سوخت آلومینیم میکرو دمای اشتعال بالایی دارند. دشواری افروزش (مشتعل کردن) ترمیت‌ها باعث می‌شود این مخلوط‌ها حتی با استفاده از آغازگرهایی نظیر باروت سیاه، نیتروسولوز، چاشنی‌ها و خرج‌های رایج پیروتکنیکی مشتعل نشوند. این مشکل باعث شده است امروزه کمتر از ترمیت‌های سنتی که دارای اجزای با اندازه میکرو و فاقد افزودنی هستند، استفاده شود. در سال‌های اخیر، با ورود فناوری نانو به حوزه مواد پراثری، تأثیر اندازه ذره‌ها بر ویژگی گرمایی واکنش‌های ترمیتی موردتوجه فراوان قرار گرفت. اثر افزودنی‌ها و روش‌های متفاوت اختلاط بر عملکرد ترمیت‌ها نیز یکی از حوزه‌های در حال گسترش است [۵ تا ۹]. یک راه حل برای رفع مشکل پایین بودن واکنش‌پذیری ترمیت‌ها، استفاده از مواد با اندازه نانو است. کاهش اندازه ذره اجزاء، تماس بین ذره‌ها را بهبود بخشیده و مساحت سطح^۳ در

1. Heterogeneous mass transfer 2. Interface 3. Surface area 4. Electrospray technique 5. Aluminum/ammonium perchlorate/nitrocellulose 6. Agglomeration

همچنین، پودر بور افزون بر گران بودن، به دلیل محدودیت‌های سینتیکی، کل انرژی خود را به عنوان سوخت آزاد نمی‌کند [۱۹]. در این پژوهش، با بهره‌گیری از افزودنی نانوالومینیم، سعی شد مخلوط‌های ترمیتی با ویژگی گرمایی بهتر تهیه شود.

بخش تجربی

مواد شیمیایی

در این پژوهش، از دو نوع پودر آلومینیم شامل آلومینیم میکرو ($\mu\text{m-Al}$) با خلوص بیشتر از ۹۹٪ با متوسط اندازه ذره ۱/۵ میکرومتر و نانوالومینیم (nm-Al) با خلوص بیشتر از ۹۵٪ و متوسط اندازه ذره ۱۰۰ نانومتر، خریداری شده از شرکت مرک استفاده شد. همچنین، مس اکسید (nm-CuO) دارای متوسط اندازه ذره ۵۰ نانومتر بود که از شرکت آتور صنعت آبتین خریداری شد.

دستگاه‌ها

ریخت‌شناسی^۱، اندازه ذره، کلوخه‌بودن و کیفیت اختلاط در مخلوط‌های تهیه‌شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM)^۲ ساخت شرکت زایس-زیگما^۱ مورد بررسی قرار گرفت. همچنین، رفتار گرمایی مخلوط‌های ترمیتی، با استفاده از دستگاه تجزیه گرمایی هم‌زمان گرم‌وزن‌سنجی و کالری متری روبشی تفاضلی^۳ (TG-DSC) ساخت شرکت متلر تولدو^۴ در سرعت‌های گرمادهی متفاوت در بازه دمایی ۲۵ تا 1000°C بررسی شد. متوسط جرم نمونه‌ها در حدود ۲ میلی‌گرم بود و از اتمسفر هوا برای بررسی رفتار گرمایی آن‌ها استفاده شد. برای تهیه نمونه‌ها به روش اختلاط فراصوت، حمام فراصوت ساخت شرکت الما^۵ مدل T 790-H به کار گرفته شد.

آماده‌سازی نمونه‌ها

مخلوط‌های ترمیتی با مقادیرهای موردنظر از نانوالومینیم، آلومینیم میکرو و نانومس اکسید، تهیه شدند. برای این کار، دو

به‌عنوان حداقل مقدار انرژی موردنیاز برای شروع واکنش بین اجزای مخلوط تعریف می‌شود. راه‌های زیادی برای محاسبه عامل‌های سینتیکی وجود دارد، مانند کوتس-ردفرن^۱ که یک روش بر پایه مدل^۲ است و تنها از یک مجموعه اطلاعات دما-درجه تبدیل واکنش ($\alpha-t$) استفاده می‌کند و عامل‌های سینتیکی را در یک نرخ گرمادهی معین به دست می‌آورد. برای محاسبه عامل‌های سینتیکی، باید از روش‌هایی که فقط از یک مجموعه اطلاعات $\alpha-t$ استفاده می‌کنند، اجتناب شود. زیرا این روش‌ها به‌طور عمومی نمی‌توانند مدل سینتیکی درست را از نادرست تشخیص داده و تمایل دارند تا مقادیر بسیار بالایی برای انرژی فعال‌سازی و عامل بسامد^۳ تولید کنند. همچنین، این روش‌های سینتیکی اجازه یک تجزیه و تحلیل موثق بدون ابهام را نمی‌دهند. با استفاده از روش‌های هم‌تبدیل^۴ (مدل آزاد)^۵ می‌توان از مشکلات روش‌های بر پایه مدل اجتناب کرد. در روش‌های هم‌تبدیل، نیاز به داده‌های $\alpha-t$ از حداقل سه نرخ گرمادهی متناوب به دست می‌آید. روش‌های هم‌تبدیل می‌توانند انرژی فعال‌سازی را بدون اطلاع یا فرض مدل سینتیکی محاسبه کرده و برخلاف رویکرد بر پایه مدل می‌توانند وابستگی انرژی فعال‌سازی به درجه تبدیل واکنش را بررسی کنند. تعداد زیادی از روش‌های هم‌تبدیل برای بررسی مواد بسیاری به کار گرفته شده‌اند، اما پژوهش کمی بر واکنش‌های ترمیتی با به کارگیری این روش‌ها انجام شده است [۱۷].

هدف این پژوهش، بررسی اثرات مربوط به روش‌های اختلاط و افزودنی نانوالومینیم بر ویژگی گرمایی مخلوط‌های ترمیتی Al/CuO است. در این پژوهش، با بهره‌گیری از دو روش اختلاط فیزیکی ساده^۶ (آسیاب) و اختلاط فراصوت^۷، مخلوط‌های ترمیتی موردنظر تهیه شدند. همچنین، اگرچه پژوهش‌های گذشته نشان داد که افزودنی‌ها باعث بهبود برخی ویژگی مربوط به ترمیت‌ها می‌شوند، ولی به کارگیری آن‌ها مشکلاتی را نیز ایجاد می‌کند. برای مثال، مشکل افزودنی $\text{Si-Bi}_2\text{O}_3$ ، حساسیت بالای آن به تخلیه الکتریسته ساکن است و افزودن نانوذره‌های نقره نیز افزون بر افزایش هزینه، سبب کاهش انرژی سامانه خواهد شد [۴ تا ۱۸].

1. Coats-redfern 2. Model-fitting 3. Frequency 4. Isoconversional 5. Model-free 6. Simple physical mixing 7. Ultrasonic mixing 8. Morphology 9. Field emission scanning electron microscope 10. Zeiss sigma 11. Simultaneous thermogravimetry-differential scanning calorimetry 12. Mettler Toledo 13. Elma

نتیجه‌ها و بحث

تصویرهای FE-SEM

تصویرهای FE-SEM مربوط به سه مخلوط ترمیمی تهیه‌شده، در شکل ۱ قابل مشاهده است. آن‌طور که در این تصاویر مشخص است در مخلوط‌های تهیه‌شده به‌روش اختلاط فیزیکی ساده، ذره‌های نانوالومینیم و نانومس اکسید به‌صورت کلوخ‌های وجود دارند. همچنین، نتایج نشان می‌دهد در صورت بهره‌گیری از اختلاط فراصوت، کلوخه‌های نانوالومینیم شکسته شده، اما ذره‌های نانومس اکسید به‌صورت کلوخ‌های باقی می‌مانند. به‌عبارت دیگر، امواج فراصوت باعث شکستن کلوخه‌های نانوالومینیم می‌شوند، ولی قادر به شکستن کلوخه‌های نانومس اکسید نیستند. همچنین، همان‌طور که در این تصاویر مشخص است کیفیت اختلاط در مخلوط تهیه‌شده به‌روش اختلاط فراصوت به‌طور مشهودی بهتر از مخلوط‌های تهیه‌شده به‌روش اختلاط فیزیکی ساده است. یعنی در مخلوط‌های ترمیمی تهیه‌شده به‌روش اختلاط فیزیکی ساده، پیوند ناچیزی بین ذره‌های سوخت و اکسند وجود دارد. در مقابل، تصویر مخلوط مشابه تهیه‌شده به‌روش اختلاط فراصوت، نشان‌دهنده سطح مشترک بالاتر بین ذرات سوخت و اکسند است. همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، کلوخه‌های مس اکسید ساختاری کشیده دارند. پژوهش‌های گذشته [۲۲] نشان داد که دمای محیط انفجار سیم مس، نقش مؤثری بر نوع ساختارهای به‌دست آمده از آن دارد. در دمای پایین (1°C)، رشد ذره‌ها منجر به تشکیل بلورهای دوعبدهی کروی می‌شود. در حالی که، اگر دمای محیط افزایش یابد (60°C)، نانوساختارهای کشیده (دوکی شکل) به‌دست خواهد آمد. همچنین، این پژوهش‌ها نشان داد که دمای 35°C ، دمای انتقال از ساختار کروی به ساختار کشیده است. بررسی سازوکار تشکیل نانوبلورهای مس اکسید دوکی شکل بیانگر این مطلب است که پس از انفجار سیم مس، هسته‌زایی در بخار فوق اشباع باعث تولید نانوخوشه مس می‌شود. این نانوخوشه‌های مس به سرعت اکسیدشده و به نانوذره‌های مس اکسید تبدیل می‌شوند. نانوذره‌های مس اکسید به‌دست آمده

روش اختلاط فیزیکی ساده و اختلاط فراصوت به‌کار گرفته شد (جدول ۱). برای تهیه مخلوط ترمیمی به‌روش اختلاط فیزیکی ساده، مقدارهای معین از پودرهای فلزی و اکسید فلزی در آسیاب شیشه‌ای حاوی هگزان نرمال آسیاب شد. سپس، ظرف حاوی مواد گفته‌شده به یک آون با دمای 60°C منتقل شد تا حلال تبخیر شود [۸]. نسبت اکی‌والانس^۱ سوخت به اکسند (Φ) برای مخلوط‌های دوجزیی Al/CuO برابر ۱/۱، در نظر گرفته شده که طبق پژوهش ساندرز^۲ و همکارانش [۲۰] دارای نرخ انتشار^۳ بهینه است. برای تهیه مخلوط‌های سه‌جزئی نیز به ترتیب ۵، ۲۰ و ۵۰٪ از پودر آلومینیم میکرو با نانوالومینیم جایگزین شد. اختلاط فراصوت باعث شکستن کلوخه‌ها و تهیه مخلوطی همگن می‌شود [۲۱]. برای تهیه مخلوط ترمیمی به‌روش اختلاط فراصوت، مخلوط پودرهای فلزی و اکسید فلزی به مدت یک ساعت در یک بالن شیشه‌ای حاوی ۳۵ میلی‌لیتر هگزان نرمال در حمام فراصوت قرار گرفت. سپس، این مخلوط صاف و به یک آون با دمای 60°C منتقل شد تا حلال تبخیر شود. نسبت اجزاء در مخلوط‌های دوجزیی و سه‌جزئی تهیه‌شده به‌روش اختلاط فراصوت مشابه مخلوط‌های تهیه‌شده به‌روش اختلاط فیزیکی ساده در نظر گرفته شد.

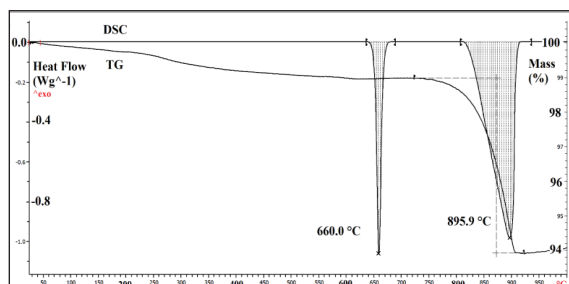
جدول ۱ مخلوط‌های تهیه‌شده برای بررسی اثر هم‌زمان افزودنی نانوالومینیم و فرایند اختلاط بر رفتار گرمایی Al/CuO

ردیف	مخلوط	روش اختلاط
۱	$\mu\text{m-Al/nm-CuO}$	اختلاط فیزیکی ساده
۲	$[\mu\text{m-Al}_{95\%}+\text{nm-Al}_{5\%}]/\text{nm-CuO}$	اختلاط فیزیکی ساده
۳	$[\mu\text{m-Al}_{95\%}+\text{nm-Al}_{5\%}]/\text{nm-CuO}$	اختلاط فراصوت
۴	$[\mu\text{m-Al}_{80\%}+\text{nm-Al}_{20\%}]/\text{nm-CuO}$	اختلاط فیزیکی ساده
۵	$[\mu\text{m-Al}_{80\%}+\text{nm-Al}_{20\%}]/\text{nm-CuO}$	اختلاط فراصوت
۶	$[\mu\text{m-Al}_{50\%}+\text{nm-Al}_{50\%}]/\text{nm-CuO}$	اختلاط فیزیکی ساده
۷	$[\mu\text{m-Al}_{50\%}+\text{nm-Al}_{50\%}]/\text{nm-CuO}$	اختلاط فراصوت
۸	nm-Al/nm-CuO	اختلاط فیزیکی ساده
۹	nm-Al/nm-CuO	اختلاط فراصوت

1. Equivalence ratio 2. Sanders 3. Propagation rate

رفتار گرمایی

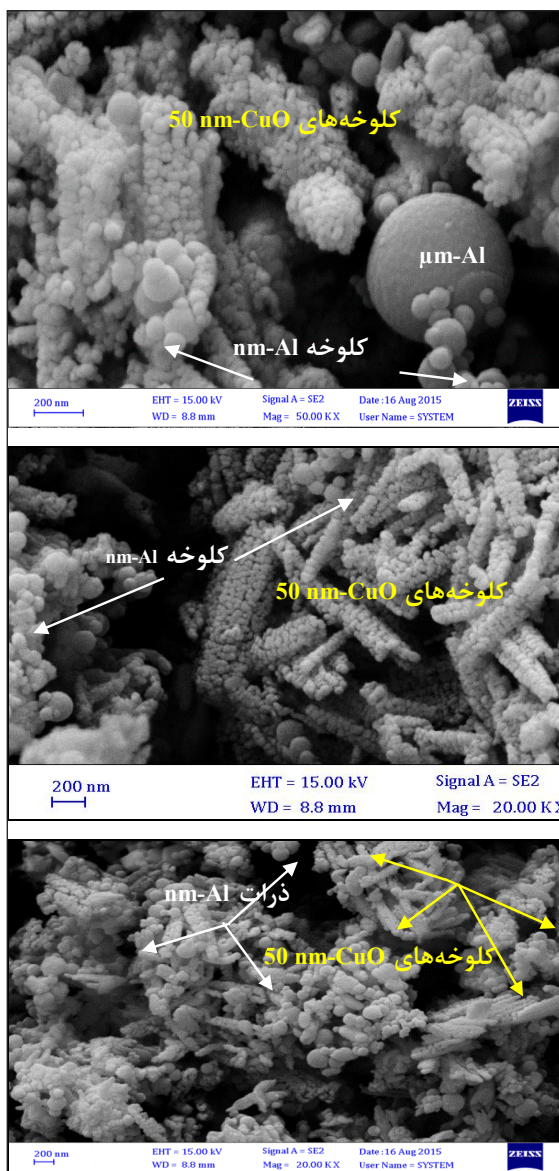
بر پایه پژوهش‌های انجام‌شده [۲۳]، آلومینیم خالص با اندازه ذره‌های میکرو، یک پیک گرمایگر در 659.7°C دارد که مربوط به فرایند ذوب آن است؛ اما این پیک برای پودر نانوالومینیم در 656.3°C ظاهر می‌شود. گرانبی و پنتویا [۲۴] افزایش انرژی سطحی مربوط به نانوذره‌ها را دلیل این تفاوت دانسته‌اند. مس اکسید در بسیاری از ترکیب‌های پیروتکنیکی به‌عنوان اکسند استفاده می‌شود [۲۵]. گزارش‌های پیشین پژوهشگران [۲۶ و ۲۷] نشان داد که با افزایش دما، مس اکسید (II) با فرمول شیمیایی CuO به مس اکسید (I) با فرمول شیمیایی Cu_2O که دارای پایداری بیشتری است تجزیه می‌شود. این پدیده با یک پیک گرمایگر در نمودار DSC و یک کاهش جرم شدید در نمودار TG همراه است. پژوهش‌های انجام‌شده [۱۷] نشان داد که تجزیه نانومس اکسید در دمای 887.1°C همراه با کاهش جرم انجام می‌شود. به‌بیان دیگر، CuO با دریافت مقدار مشخصی گرما به Cu_2O تبدیل‌شده و اکسیژن موردنیاز برای انجام واکنش‌های پیروتکنیکی را آزاد می‌کند. همچنین، پژوهش‌های پیشین نشان داد فرایند تجزیه مس اکسید، انرژی فعال‌سازی پایینی دارد و مقدار آن برابر 60 kJ mol^{-1} گزارش شده است [۲۸]. برای مقایسه واکنش مخلوط‌های ترمیتی تهیه‌شده، رفتار گرمایی این مخلوط‌ها با استفاده از TG-DSC بررسی شد که نتایج به‌دست آمده در شکل‌های ۲ تا ۱۰ قابل مشاهده است.



شکل ۲ منحنی تجزیه گرمایی مخلوط $\mu\text{m-Al/nm-CuO}$ تهیه‌شده به روش اختلاط فیزیکی ساده

همان‌طور که گفته شد، احتراق ترکیب‌های ترمیتی سنتی که

تمایل دارند از طریق یک سازوکار تجمعی به صورت جهت‌دار جمع شوند. از این‌رو، فرایند رشد منحصربه‌فردی شروع می‌شود که یک ساختار دوکی شکل به‌وجود می‌آورد [۲۲].



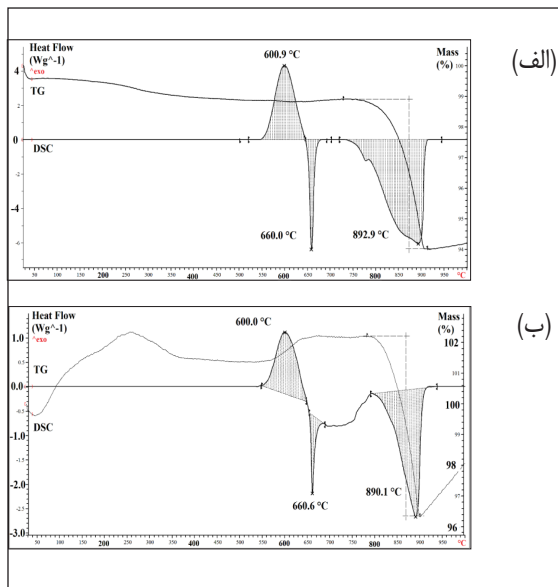
شکل ۱ تصاویر FE-SEM مربوط به (الف) مخلوط‌های $\mu\text{m-Al}_{50\%} + \text{nm-Al}_{50\%} / \text{nm-CuO}$ و (ب) nm-Al/nm-CuO تهیه‌شده با روش اختلاط فیزیکی ساده و (ج) nm-Al/nm-CuO تهیه‌شده با روش اختلاط فراصوت

به‌طور معمول در آن‌ها از سوخت آلومینیم میکرو استفاده شده است، به انتقال جرم ناهمگن و با سرعت پایین از طریق سطح مشترک ذره‌های سوخت و اکسند محدود می‌شود [۴]. به همین دلیل، مخلوط‌های ترمیتی حاوی سوخت آلومینیم میکرو دمای اشتعال بالایی دارند. برای مثال، بررسی‌های ایلونگا و همکارانش [۴] نشان داد دمای شروع اشتعال مخلوط ترمیتی حاوی آلومینیم میکرو و نانومس اکسید برابر 939°C است.

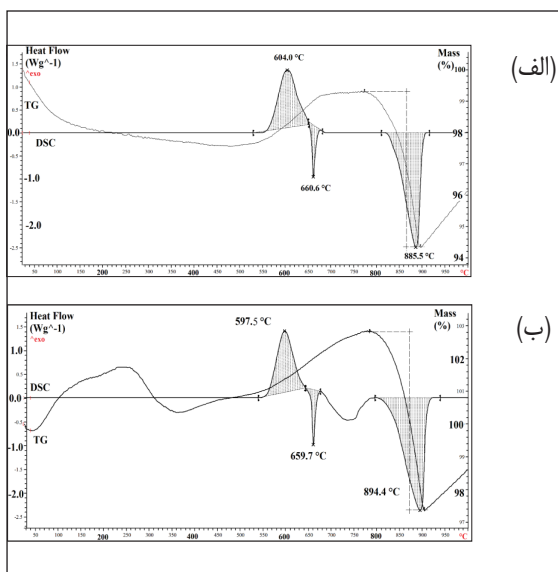
همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، مخلوط $\mu\text{m-Al/nm-CuO}$ تهیه‌شده در پژوهش حاضر دو پیک گرماگیر در دماهای 660.9°C و 892.9°C دارد که به ترتیب مربوط به ذوب آلومینیم و تجزیه مس اکسید هستند [۲۳]. از آنجا که هیچ‌گونه پیک گرمادهی در نمودار DSC این مخلوط مشاهده نمی‌شود، می‌توان گفت که واکنش ترمیتی بین آلومینیم میکرو و نانومس اکسید تا دمای 1000°C انجام‌نشده است [۲۳].

در نمودار DSC در شکل ۳-الف، مخلوط ترمیتی $[\mu\text{m-Al}_{95\%}+\text{nm-Al}_{5\%}]/\text{nm-CuO}$ که به روش اختلاط فیزیکی ساده تهیه‌شده است، تنها یک پیک گرماده در 600.9°C با گرمای واکنش 110 Jg^{-1} وجود دارد. اما همان‌طور که در شکل ۳-ب مشاهده می‌شود، به‌کارگیری اختلاط فراصوت، دمای اشتعال را به 600.9°C و گرمای واکنش را به 200 Jg^{-1} بهبود می‌دهد. همچنین، هر دو مخلوط دارای دو پیک گرماگیر پس از پیک گرماده هستند که به ترتیب به ذوب آلومینیم و تجزیه مس اکسید مربوط هستند.

همان‌طور که در شکل ۴ قابل مشاهده است، تنها یک پیک گرماده در 604.9°C با گرمای واکنش 177 Jg^{-1} در نمودار DSC مخلوط ترمیتی $[\mu\text{m-Al}_{80\%}+\text{nm-Al}_{20\%}]/\text{nm-CuO}$ تهیه‌شده با روش اختلاط فیزیکی وجود دارد. اما اختلاط فراصوت، دمای اشتعال این مخلوط را به $597/5^{\circ}\text{C}$ و گرمای واکنش آن را به 178 Jg^{-1} تغییر می‌دهد. همچنین، هر دو مخلوط بالا دارای دو پیک گرماگیر پس از پیک گرماده هستند که به ترتیب به ذوب آلومینیم و تجزیه مس اکسید مربوط هستند.



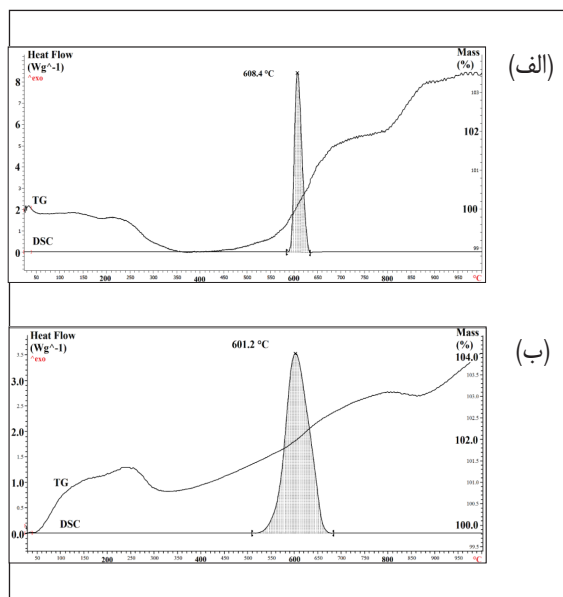
شکل ۳ منحنی تجزیه گرمایی مخلوط $[\mu\text{m-Al}_{95\%}+\text{nm-Al}_{5\%}]/\text{nm-CuO}$ تهیه‌شده با روش (الف) اختلاط فیزیکی ساده و (ب) اختلاط فراصوت



شکل ۴ منحنی تجزیه گرمایی مخلوط $[\mu\text{m-Al}_{80\%}+\text{nm-Al}_{20\%}]/\text{nm-CuO}$ تهیه‌شده با روش (الف) اختلاط فیزیکی ساده و (ب) اختلاط فراصوت

در شکل ۵-الف نمودار DSC، مخلوط ترمیتی $[\mu\text{m-Al}_{50\%}+\text{nm-Al}_{50\%}]/\text{nm-CuO}$ تهیه‌شده به روش اختلاط

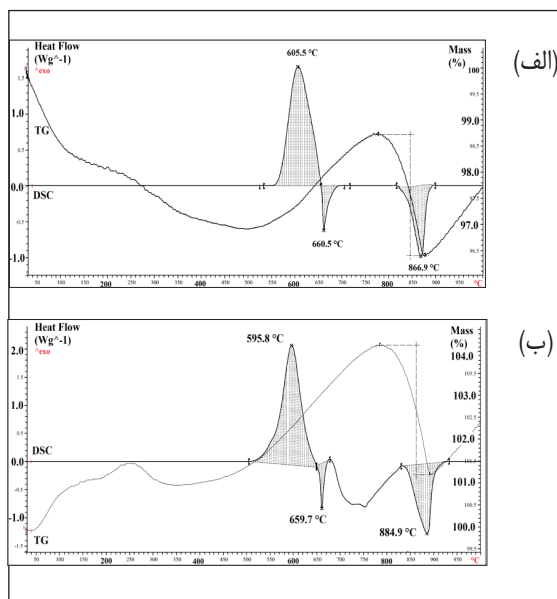
نمی‌شود. این امر نشان‌دهنده این واقعیت است که واکنش به‌طور کامل انجام‌شده و همه مواد اولیه مصرف شده‌اند. خلاصه نتایج تجزیه DSC مخلوط‌های تهیه‌شده در جدول ۲ قابل مشاهده است.



شکل ۶ منحنی تجزیه گرمایی مخلوط nm-Al/nm-CuO تهیه‌شده با روش (الف) اختلاط فیزیکی ساده و (ب) اختلاط فراصوت

با مقایسه دمای اشتعال مخلوط‌های ترمیتی تهیه‌شده که در شکل ۷ آورده شده است، چند نکته به روشنی قابل مشاهده است. نخست اینکه در مخلوط دو جزیی $\mu\text{m-Al/nm-CuO}$ که فاقد افزودنی نانوالومینیم است، هیچ واکنش گرماده رخ نمی‌دهد. اما افزودن نانوالومینیم به این مخلوط، باعث انجام واکنش‌های گرماده می‌شود. دوم اینکه در مخلوط‌های تهیه‌شده با روش اختلاط فیزیکی ساده، هر چه مقدار افزودنی نانوالومینیم بیشتر باشد، مخلوط غیرحساس‌تر می‌شود؛ به‌طوری که مخلوط nm-Al/nm-CuO که در آن تنها از سوخت نانوالومینیم استفاده‌شده است، بالاترین دمای اشتعال (608.4°C) را دارد. دلیل روند مشاهده‌شده می‌تواند این باشد که با کاهش اندازه ذره پودر آلومینیم از میکرو به نانو، درصد لایه اکسیدی (Al_2O_3) که آلومینیم فعال را احاطه کرده است، افزایش می‌یابد [۲۹]. این

فیزیکی ساده، یک پیک گرماده در 605.5°C مشاهده می‌شود این پیک گرماده دارای گرمای واکنش 260 Jg^{-1} است. همان‌طور که در شکل ۵-ب مشاهده می‌شود، اختلاط فراصوت، دمای اشتعال این مخلوط را به 595.8°C و گرمای واکنش آن را به 320 Jg^{-1} تغییر می‌دهد. همچنین، هر دو مخلوط بالا دارای دو پیک گرماگیر پس از پیک گرماده هستند که به ترتیب به ذوب آلومینیم و تجزیه مس اکسید مربوط هستند.



شکل ۵ منحنی تجزیه گرمایی مخلوط $[\mu\text{m-Al}_{50\%}+\text{nm-Al}_{50\%}]/\text{nm-CuO}$ تهیه‌شده با روش (الف) اختلاط فیزیکی ساده و (ب) اختلاط فراصوت

در شکل ۶-الف نمودار DSC، مخلوط ترمیتی nm-Al/nm-CuO تهیه‌شده به روش اختلاط فیزیکی، یک پیک گرماده در 608.4°C مشاهده می‌شود که دارای گرمای واکنش 478 Jg^{-1} است. همان‌طور که در شکل ۶-ب قابل مشاهده است، استفاده از اختلاط فراصوت، دمای اشتعال این مخلوط را به 601.2°C کاهش داده و گرمای واکنش آن را به 635 Jg^{-1} افزایش می‌دهد. برخلاف مخلوط‌های پیشین که دارای دو پیک گرماگیر مرتبط با ذوب آلومینیم و تجزیه مس اکسید پس از پیک گرماده بودند، در این دو مخلوط هیچ پیک گرماگیری مشاهده

توجیه شود. همان‌طور که در شکل ۱، FE-SEM دو مخلوط nm-Al/nm-CuO مشخص است، کیفیت اختلاط در مخلوط تهیه‌شده به روش اختلاط فراصوت بهتر از مخلوط تهیه‌شده به روش اختلاط فیزیکی ساده است. با بهبود کیفیت اختلاط، سطح مشترک ذره‌های سوخت و اکسنده افزایش یافته و این امر باعث کاهش دمای اشتعال مخلوط تهیه‌شده به روش اختلاط فراصوت می‌شود. با مقایسه گرمای واکنش مخلوط‌های ترمیتی تهیه‌شده که در شکل ۸ آورده شده است، چند نکته به روشنی قابل مشاهده است. نخست اینکه در مخلوط‌های تهیه‌شده به روش اختلاط فیزیکی ساده، هر چه مقدار افزودنی نانوالومینیم بیشتر باشد، گرمای واکنش آن‌ها نیز افزایش

لایه اکسیدی یک ماده بی‌اثر^۱ است که می‌تواند دماهای اشتعال را افزایش دهد [۳۰]. همان‌طور که در بخش تجربی گفته شد آلومینیم میکرو و نانو مورد استفاده به ترتیب دارای خلوص بالاتر از ۹۹٪ و ۹۵٪ هستند، یعنی آلومینیم میکرو کمتر از ۱٪ و نانوالومینیم کمتر از ۵٪ آلومینا دارند. لازم به ذکر است تعیین ضخامت این لایه اکسیدی به‌طور معمول با استفاده از تصویربرداری TEM با تفکیک‌پذیری بالا^۲ انجام می‌شود [۳۱].

همان‌طور که در شکل ۷ مشخص است، اختلاط فراصوت دمای اشتعال همه مخلوط‌های ترمیتی تهیه‌شده را کاهش می‌دهد. این بهبود در دمای اشتعال می‌تواند با بهبود در کیفیت اختلاط مخلوط‌ها

جدول ۲ نتایج تجزیه DSC مخلوط‌های ترمیتی تهیه‌شده (نرخ گرمادهی $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ و اتمسفر هوا)

ردیف	سوخت	اکسیدکننده	روش اختلاط	پیک گرماگیر ($^{\circ}\text{C}$)	پیک گرماده ($^{\circ}\text{C}$)	گرمای واکنش (J g^{-1})	رویداد
۱	$\mu\text{m-Al}$	nm-CuO	فیزیکی ساده	۶۶۰٫۰	-	-۳۲	ذوب Al تجزیه CuO
۲	$[\mu\text{m-Al}_{95\%}+\text{nm-Al}_{5\%}]$	nm-CuO	فیزیکی ساده	۶۶۰٫۰	۶۰۰٫۹	-۳۴	واکنش ترمیتی ذوب Al تجزیه CuO
۳	$[\mu\text{m-Al}_{95\%}+\text{nm-Al}_{5\%}]$	nm-CuO	فراصوت	۶۶۰٫۶	۶۰۰٫۰	-۴۴	واکنش ترمیتی ذوب Al تجزیه CuO
۴	$[\mu\text{m-Al}_{80\%}+\text{nm-Al}_{20\%}]$	nm-CuO	فیزیکی ساده	۶۶۰٫۶	۶۰۴٫۰	-۳۰	واکنش ترمیتی ذوب Al تجزیه CuO
۵	$[\mu\text{m-Al}_{80\%}+\text{nm-Al}_{20\%}]$	nm-CuO	فراصوت	۶۵۹٫۷	۵۹۷٫۵	-۳۰	واکنش ترمیتی ذوب Al تجزیه CuO
۶	$[\mu\text{m-Al}_{50\%}+\text{nm-Al}_{50\%}]$	nm-CuO	فیزیکی ساده	۶۶۰٫۵	۶۰۵٫۵	-۲۳	واکنش ترمیتی ذوب Al تجزیه CuO
۷	$[\mu\text{m-Al}_{50\%}+\text{nm-Al}_{50\%}]$	nm-CuO	فراصوت	۶۵۹٫۷	۵۹۵٫۸	-۲۱	واکنش ترمیتی ذوب Al تجزیه CuO
۸	nm-Al	nm-CuO	فیزیکی ساده	-	۶۰۸٫۴	+۴۷۸	واکنش ترمیتی
۹	nm-Al	nm-CuO	فراصوت	-	۶۰۱٫۲	+۶۳۵	واکنش ترمیتی

1. Inert 2. High resolution TEM (Transmission Electron Microscopy) imaging

دوم اینکه اختلاط فراصوت مخلوطها، باعث افزایش گرمای واکنش آن‌ها می‌شود. برای مثال، همان‌طور که در شکل ۸ مشخص است، مخلوط $[\mu\text{m-Al}_{95\%}+\text{nm-Al}_{5\%}]/\text{nm-CuO}$ که به روش اختلاط فیزیکی ساده تهیه شده است دارای گرمای واکنشی برابر 110 Jg^{-1} است. ولی چنانچه این مخلوط با روش اختلاط فراصوت تهیه شود، گرمای واکنش آن به 200 Jg^{-1} افزایش می‌یابد. با در نظر گرفتن دو نکته بالا، طبیعی است که مخلوط nm-Al/nm-CuO که با روش اختلاط فراصوت تهیه شده است و بیشترین مقدار سوخت نانوالومینیم را دارد، بیشترین گرمای واکنش را داشته باشد.

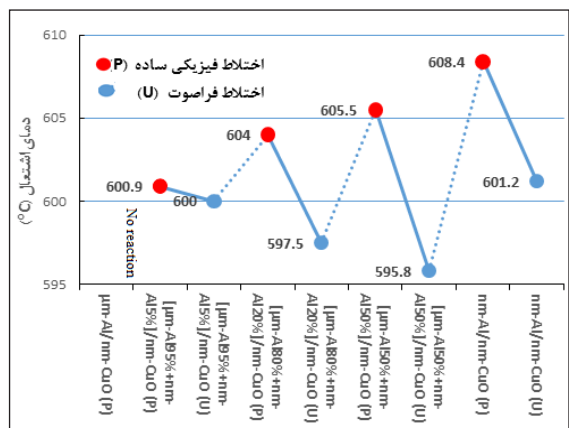
سینتیک

پتانسیل خطر مواد پرانرژی به رفتار گرمایی آن‌ها وابسته است. به این اساس، ارزیابی پایداری و سینتیک اشتعال این مواد به منظور اطمینان از تولید، حمل‌ونقل و انبارش ایمن آن‌ها می‌بایست انجام شود [۳۵]. در این پژوهش، از روش هم‌تبدیل کسینجر-آکاهیرا-سانز (KAS) برای بررسی وابستگی انرژی فعال‌سازی (E_a) به درجه پیشرفت واکنش (α) در اشتعال نانوترمیت‌های Al/CuO استفاده شد. روش کسینجر-آکاهیرا-سانز، یکی از پرکاربردترین روش‌های هم‌تبدیل برای محاسبه انرژی فعال‌سازی است و در آن از معادله زیر استفاده می‌شود [۳۶ تا ۳۸].

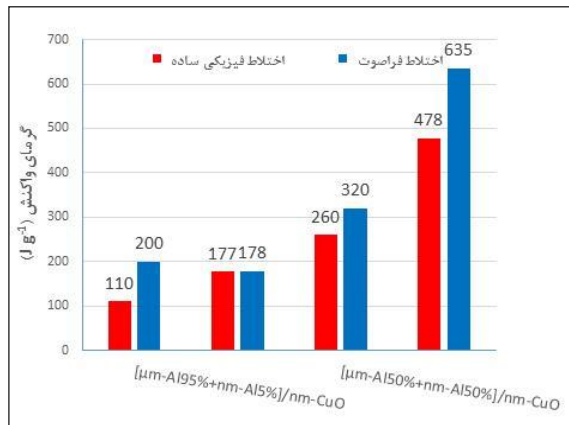
$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a g(\alpha)}\right) - \frac{E_a}{RT}$$

که در آن β نرخ گرمادهی، T دمای مطلق، A فاکتور فرکانس، R ثابت جهانی گازها، α درجه پیشرفت واکنش و E_a انرژی فعال‌سازی است. در شکل ۹ نمودار وابستگی انرژی فعال‌سازی به درجه پیشرفت واکنش برای دو نانوترمیت تهیه شده آورده شده است. نکته قابل‌توجه، کمتر بودن مقادیر انرژی فعال‌سازی در مخلوط تهیه شده با روش فراصوت نسبت به مخلوط مشابه تهیه شده با روش اختلاط فیزیکی ساده است. این واقعیت می‌تواند به این دلیل باشد که فرایند فراصوت باعث بهبود کیفیت اختلاط^۲

می‌یابد. به طوری که مخلوط nm-Al/nm-CuO که در آن فقط از سوخت نانوالومینیم استفاده شده است، بیشترین گرمای واکنش (478 Jg^{-1}) در میان مخلوط‌های تهیه شده به روش اختلاط فیزیکی را دارد. دلیل این واقعیت به تأثیر نقص شبکه بلوری بر واکنش‌های پیروکنیکی باز می‌شود. بلورهای کوچک‌تر نقص شبکه‌ای بیشتری دارند که این نقص‌ها به‌عنوان مکان‌های فعال عمل می‌کنند. آن‌ها گرمای واکنش را با کاهش انرژی موردنیاز برای شکستن شبکه بلور افزایش می‌دهند [۳۲ و ۳۳]. همچنین، کاهش اندازه واکنشگرها به نرخ‌های آزادسازی انرژی سریع‌تر و خروجی انرژی بالاتر منجر می‌شود که دلیل آن افزایش سطح تماس مشترک بین سوخت و اکسنده است [۳۴].



شکل ۷ نمودار مقایسه دمای اشتعال مخلوط‌های ترمیتی تهیه شده



شکل ۸ نمودار مقایسه گرمای واکنش مخلوط‌های ترمیتی تهیه شده

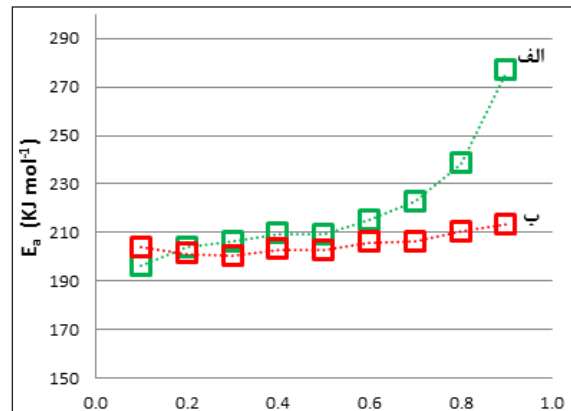
1. Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) method 2. Mixing homogeneity

روش اختلاط فیزیکی ساده دارای کلوخه‌های نانوالومینیم است، درحالی‌که مخلوط تهیه‌شده با روش اختلاط فراصوت فاقد این کلوخه‌هاست. پس می‌توان روند انجام واکنش ترمیتی در مخلوط nm-Al/nm-CuO تهیه‌شده با روش اختلاط فیزیکی ساده را به این صورت توضیح داد که در ابتدا ذره‌های نانوالومینیم موجود در مخلوط با کلوخه‌های مس اکسید در بازه $0.5 \leq \alpha \leq 0.1$ وارد واکنش می‌شوند. با پیشرفت واکنش و به اتمام رسیدن این ذره‌ها، نوبت به واکنش کلوخه‌های آلومینیم با کلوخه‌های مس اکسید می‌رسد که این واکنش به‌طور طبیعی دارای مقادیر انرژی فعال‌سازی بالاتری خواهد بود. بدیهی است به‌دلیل عدم وجود کلوخه‌های آلومینیم در مخلوط تهیه‌شده به روش اختلاط فراصوت، این تغییر ناگهانی در مقادیر انرژی فعال‌سازی مشاهده نمی‌شود و این مخلوط دارای مقادیر کم و بیش ثابتی در نمودار E_a - α است. بنابراین، همان‌طور که در شکل ۱۳ مشخص است واکنش ترمیتی در مخلوط nm-Al/nm-CuO تهیه‌شده به روش اختلاط فیزیکی ساده در دو مرحله و در مخلوط nm-Al/nm-CuO تهیه‌شده با روش اختلاط فراصوت تنها در یک مرحله انجام می‌شود.

نتیجه‌گیری

در گذشته پژوهش‌های فراوانی برای حل مشکل اساسی ترمیت‌ها، یعنی واکنش‌پذیری پایین آن‌ها انجام شده است. نتایج این پژوهش‌ها نشان داد که کاهش اندازه ذره‌ها، به‌کارگیری روش‌های اختلاط مؤثر و یا افزودن حساس‌کننده‌ها باعث افزایش واکنش‌پذیری ترمیت‌ها می‌شود. در پژوهش حاضر، اثرات مربوط به افزودنی نانوالومینیم و فرایند اختلاط فراصوت بر رفتار گرمایی ترمیت Al/CuO به‌طور هم‌زمان مورد بررسی قرار گرفت. بررسی‌ها بیانگر این واقعیت بود که ترمیت دو جزئی $\mu\text{m-Al/nm-CuO}$ فاقد هرگونه واکنش گرماده است. با افزودن مقادیر متفاوت از افزودنی نانوالومینیم به این مخلوط، پیک‌های گرماده‌ی مشاهده شد. نتایج نشان داد که هر چه مقدار این افزودنی بیشتر باشد، دمای اشتعال مخلوط ترمیتی افزایش و گرمای واکنش آن کاهش می‌یابد. همچنین، نتایج تجزیه گرمایی مخلوط‌های ترمیتی

می‌شود و مخلوط‌های همگن، انرژی فعال‌سازی کمتری دارند. همان‌طور که در تصاویر FE-SEM قابل مشاهده است، کلوخه‌های نانوالومینیم با امواج فراصوت می‌شکنند و در نتیجه سطح مشترک بین ذره‌ها افزایش و انرژی فعال‌سازی سامانه کاهش می‌یابد. با توجه به نتایج به‌دست آمده در این پژوهش، به‌طور کلی می‌توان گفت که اختلاط فراصوت، موجب شکستن کلوخه‌ها و بهبود کیفیت اختلاط و در نتیجه کاهش انرژی فعال‌سازی می‌شود.



شکل ۹ نمودار وابستگی انرژی فعال‌سازی (E_a) به درجه تبدیل واکنش (α) برای نانوترمیت‌های Al/CuO: الف) nm-Al/nm-CuO تهیه‌شده به روش اختلاط فیزیکی ساده و ب) nm-Al/nm-CuO تهیه‌شده به روش اختلاط فراصوت

مقایسه نمودارهای E_a - α مربوط به دو مخلوط nm-Al/nm-CuO تهیه‌شده با روش‌های اختلاط فیزیکی ساده و اختلاط فراصوت نشان می‌دهد که این دو مخلوط در بازه $0.5 \leq \alpha \leq 0.1$ دارای روند مشابهی هستند. ولی پس از $\alpha=0.5$ انرژی فعال‌سازی مخلوط تهیه‌شده با روش اختلاط فیزیکی نسبت به اختلاط فراصوت به‌شدت افزایش می‌یابد. دلیل این افزایش ناگهانی در انرژی فعال‌سازی را می‌توان به اثر اختلاط فراصوت بر کلوخه‌ها نسبت داد. همان‌طور که پیش‌تر گفته شد امواج فراصوت باعث شکستن کلوخه‌های آلومینیم می‌شود، ولی بر کلوخه‌های مس اکسید اثری ندارد. بنابراین، تفاوت عمده در دو مخلوط nm-Al/nm-CuO وجود یا عدم وجود کلوخه‌های آلومینیم است. یعنی مخلوط nm-Al/nm-CuO تهیه‌شده با

با روش اختلاط فیزیکی ساده، انرژی فعال‌سازی کمتری دارد. همچنین، اشتعال مخلوط تهیه‌شده به روش اختلاط فراصوت در یک مرحله اصلی رخ داد، در حالی‌که واکنش مخلوط ترمیتی مشابه که با روش اختلاط فیزیکی ساده تهیه‌شده بود، دو مرحله اصلی داشت.

Al/CuO حاوی افزودنی نانوالومینیم نشان داد که اختلاط فراصوت، دمای اشتعال این مخلوط‌ها را کاهش و گرمای واکنش آن‌ها را افزایش می‌دهد. بررسی سینتیک واکنش‌های ترمیتی مخلوط‌های nm-Al/nm-CuO نشان داد که مخلوط تهیه‌شده با روش اختلاط فراصوت نسبت به مخلوط تهیه‌شده

مراجع

- [1] Sheikhpour, A.; Hosseini, S.G.; Tavangar, S.; Keshavars, M.H.; *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 129, 1847-1854, 2017.
- [2] Prentice, D.; Master of Science Thesis, Texas Tech University, USA, 2006.
- [3] Olszak-Humienik, M.; *Thermochimica Acta* 378, 107-112, 2008.
- [4] Ilunga, K.; Del Fabbro, O.; Yapi, L.; Focke, W.W.; *Powder Technology* 205, 97-102, 2011.
- [5] Comet, M.; Siegert, B.; Pichot, V.; Spitzer, D.; *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 111, 431-436, 2013.
- [6] Ahn, J.Y.; Kim, W.K.; Donggeun, K.C.; Kim, S.H.; *Powder Technology* 211, 65-71, 2011.
- [7] Umbrajkar, S.M.; Schoenitz, M.; Dreizin, E.L.; *Thermochimica Acta* 451, 34-43, 2006.
- [8] Wang, Y.; Jiang, W.; Zhang, X.; Liu, H.; Liu, Y.; *Thermochimica Acta* 512, 233-239, 2011.
- [9] Wang, J.; Norman Zhou, Y.; *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 72, 620-625, 2011.
- [10] Conkling, J.A.; Mocella, C.; "Chemistry of Pyrotechnics: Basic Principles and Theory", Taylor & Francis Group, 2011.
- [11] Kosanke, K.; Kosanke, B.J.; Von Maltitz, I.; *Pyrotechnic Chemistry* pp. 126, December 2004.
- [12] Wang, H.; DeLisio, J.B.; Jian, G.; Zhou, W.; Zachariah, M.R.; *Combustion and Flame* 7, 2823-2829, 2015.
- [13] Wang, H.; Jian, G.; Zhou, W.; DeLisio, J.B.; Lee, V.T.; Zachariah, M.R.; *ACS Applied Materials & Interfaces* 31, 17363-17370, 2015.
- [14] Cheng, J.L.; Hng, H.H.; Ng, H.Y.; Soon, P.C.; Lee, Y.W.; *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2, 90-94, 2010.
- [15] Wang, H.; Jacob, R.J.; DeLisio, J.B.; Zachariah, M.R.; *Combustion and Flame* 180, 175-183, 2017.
- [16] Dreizin, E.L.; *Progress in Energy and Combustion Science* 35, 141-167, 2009.
- [17] Hosseini, S.G.; Sheikhpour, A.; Keshavarz, M.H.; *Thermochimica Acta* 626, 1-8, 2016.
- [18] Shen, J.; Qiao, Z.; Zhang, K.; Wang, J.; Li, R.; *Appl. Therm. Eng.*, 62, 732-737, 2014.
- [19] Davenas, A.; *Solid Rocket Propulsion Technology*, Pergamon Press, Oxford, 477-485, 1993.
- [20] Sanders, V.E.; Asay, B.W.; Foley, T.J.; Tappan, B.C.; Pacheco, A.N.; *Journal of Propulsion and Power* 23, 707-714, 2007.
- [21] Zhou, L.; Piekiet, N.; Chowdhury, S.; Zachariah, M.R.; *Journal of Physical Chemistry* 114, 14269-14275, 2010.

- [22] Krishnan, S.; Haseeb, A.S.M.A.; Johan, M.R.; J. Nanopart. Res. 15, 1410-1418, 2013.
- [23]*
*شیخ‌پور، علی؛ حسینی، سید قربان؛ کشاورز، محمدحسین؛ توانگر روستا، سعید؛ مجله علمی-پژوهشی مواد پیرانرژی، ۳۳، ۶۹-۷۸، بهار ۱۳۹۶.
- [24] Granier, J.J.; Pantoya, M.L.; Combustion and Flame 138, 373-383, 2004.
- [25] Hosseini, S.G.; Pourmortazavi, S.M.; Hajimirsadeghi, S.S.; Combustion and Flame 14, 322-326, 2005.
- [26] Chambers, C.; Holliday, A.K.; "Modern inorganic chemistry", Butterworth & Co, England, 1975.
- [27] Jian, G.; Chowdhury, S.; Sullivan, K.; Zachariah, M.R.; Combustion and Flame 160, 432-437, 2013.
- [28] Kim, J.Y.; Rodriguez, J.A.; Hanson, J.C.; Frankel, A.I.; Lee, P.L.; J. Am. Chem. Soc., 125, 10684-10692, 2003.
- [29] Davin, G.; Central European Journal of Energetic Materials 7(2), 115-129, 2010.
- [30] Malchi, J.Y.; Yetter, R.A.; Foley, T.J.; Son, S.; Combustion Science and Technology, 180, 1278-1294, 2008.
- [31] Dreizin, E.L.; Progress in Energy and Combustion Science 35, 141-167, 2009.
- [32] Fathollahi, M.; Pourmortazavi, S.M.; Hosseini, S.G.; Combustion and Flame 138, 304-306, 2004.
- [33] Griffiths, D.M.; Oliver, J.A.; Combustion and Flame 24, 21-25, 1975.
- [34] Walker, J.D. Ph.D. Thesis, Georgia Institute of Technology, USA, 2007.
- [35] Eslami, A.; Hosseini, S.G.; Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 104, 671-678, 2011.
- [36] Kissinger, H.E.; Journal of Research of the National Bureau of Standards 57, 217-221, 1956.
- [37] Kissinger, H.E.; Analytical Chemistry 29, 1702-1706, 1975.
- [38] Akahira, T.; Sunose, T.; Chiba Institute of Technology 16, 22-31, 1971.

Simultaneous study of the effects of nano-aluminum admixture and mixing process on the thermal behavior of the thermite mixture containing copper oxide

Seyed Ghorban Hosseini^{1,*}, Zahra Javani², Ali Sheikh Pour³, Manouchehr Fathollahi⁴ and Saeed Tavangar Roustaf⁵

1. Associate Prof. of Inorganic Chemistry, Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Iran
2. Assistant Prof. of Inorganic Chemistry, Islamic Azad University, Islamshahr Branch, Iran
3. Ph.D in Inorganic Chemistry, Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Iran
4. Assistant Prof. of Physical Chemistry, Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Iran
5. Assistant Prof. of Chemical Engineering, Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Iran

Received: August 2017, Revised: June 2018, Accepted: August 2018

Abstract: In this work, the effects of the nano-aluminum additive and mixing process on the thermal behavior of Al/CuO systems were verified by thermal analysis and field emission scanning electron microscope (FE-SEM) methods. The DSC analysis results showed that there was no exothermic reaction for $\mu\text{m-Al/nm-CuO}$ thermite mixture. However, the ignition of $[\mu\text{m-Al}95\%+\text{nm-Al}5\%]/\text{nm-CuO}$, $[\mu\text{m-Al}80\%+\text{nm-Al}20\%]/\text{nm-CuO}$, $[\mu\text{m-Al}50\%+\text{nm-Al}50\%]/\text{nm-CuO}$ and nm-Al/nm-CuO took place at 600.9, 604.0, 605.5 and 608.4°C, respectively. Analysis of thermal behavior of these mixtures showed that the insensitivity and energy of the thermites increased with increasing quantity of nm-Al in $[\mu\text{m-Al}+\text{nm-Al}]/\text{nm-CuO}$ formulation. Moreover, ultrasonic mixing decreased ignition temperature and increased heat of reaction of these ternary mixtures. This improvement in thermal properties was related to break up the agglomerates and better mixing quality by ultrasonic waves. In the next step, the reaction kinetics of physically mixed and ultrasonicated nm-Al/nm-CuO were investigated. The results revealed that sonicated nm-Al/nm-CuO thermite had lower activation energies than physically-mixed nm-Al/nm-CuO mixture. In addition, the ignition of ultrasonicated and physically-mixed nm-Al/nm-CuO mixtures occurred in one and two main steps, respectively.

Keywords: Al/CuO thermite-Nanoparticles-Ultrasonic mixing-Thermal analysis-Activation energy