



Katalityczny efekt nanocząstek Fe_2O_3 na spalanie heterogenicznego stałego paliwa raketowego PBAN/ NH_4ClO_4 /HMX/Al

BOGDAN FLORCZAK¹, STANISŁAW CUDZIŁO

¹Institut Przemysłu Organicznego, 03-236 Warszawa, ul. Annopol 6
Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii,
00-908 Warszawa, ul. S. Kaliskiego 2

Streszczenie. W artykule przedstawiono wyniki badań heterogenicznego paliwa raketowego PBAN/ NH_4ClO_4 /HMX/Al zawierającego nano- i mikrocząstki Fe_2O_3 lub ferrocen w roli katalizatora. Nanoproszek Fe_2O_3 był otrzymywany przez redukcję azotanu żelaza za pomocą alkoholu poliwinylowego w warunkach niskotemperaturowej syntezy spaleniowej. Zbadano morfologię i mikrostrukturę składników. Przeprowadzono obliczenia termodynamiczne i zmierzono prędkość spalania w bombie Crawforda. Stwierdzono, że katalityczny wpływ nanoproszku Fe_2O_3 na liniową prędkość spalania jest porównywalny z wpływem ferrocenu.

Słowa kluczowe: paliwo raketowe, nano- Fe_2O_3 , efekt katalityczny, prędkość spalania

Symbole UKD: 662.7

1. Wstęp

Powszechnie wiadomo, że prędkość spalania paliw raketowych zawierających chloran(VII) amonu (NH_4ClO_4) może być zwiększona po wprowadzeniu do składu paliwa katalizatorów, takich jak tlenki żelaza lub organiczne związki żelaza. Te ostatnie charakteryzują się z reguły większą aktywnością katalityczną, ponieważ ich rozkład w fali spalania prowadzi do utworzenia bardzo małych cząstek tlenków żelaza o dużej powierzchni właściwej i jednocześnie dużej powierzchni kontaktu z kryształami NH_4ClO_4 . Niestety, większość organicznych związków żelaza jest zbyt mało trwała chemicznie i fizycznie lub podatna na uboczne reakcje z pozostałymi składnikami paliwa. Z tego powodu istnieje potrzeba zwiększenia efektywności

katalitycznej czystego tlenku żelaza(III) — substancji bardzo trwałej i obojętnej chemicznie. Najłatwiej można to zrobić, zwiększając stopień rozdrobnienia proszku Fe_2O_3 [1-4].

W pracy [2] zaproponowano osadzanie NH_4ClO_4 (poprzez wytrącenie z roztworu) na powierzchni cząstek tlenku żelaza o średnicach ok. 250 nm. Tak otrzymany kompozyt $\text{NH}_4\text{ClO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ulega rozkładowi w niższej temperaturze niż czysty NH_4ClO_4 (o ok. 26°C), a także niż zwykła mieszanina NH_4ClO_4 z Fe_2O_3 (o ok. 19°C). W paliwie raketowym, zawierającym polibutadien z końcowymi grupami hydroksylowymi (HPTB), skutkuje to kilku-, kilkunastoprocentowym wzrostem prędkości spalania, jednak zawartość katalizatora musi wynosić aż 3%. Autorzy cytowanej pracy uważają, że wzrost aktywności katalitycznej kompozytu $\text{NH}_4\text{ClO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ jest wynikiem zwiększonej powierzchni kontaktu katalizatora i utleniacza oraz większej porowatości cząstek utleniacza z wtrąceniami tlenku żelaza.

Podobne wyniki otrzymali także Patil i in. [3]. Metodą różnicowej mikrokalometrii skaningowej (DSC) wykazali, że wprowadzenie 2% nanoproszku tlenku żelaza (średni wymiar cząstek ok. 3,5 nm), powoduje obniżenie temperatury rozkładu paliwa $\text{NH}_4\text{ClO}_4/\text{HPTB} = 85/15$ o ok. 49°C i zwiększenie ciepła rozkładu o ok. 40% (w stosunku do paliwa bez katalizatora). Jednocześnie stwierdzono, że energia aktywacji rozkładu katalizowanego paliwa (181,5 kJ/mol) ma większą wartość niż paliwa bez katalizatora (143,8 kJ/mol). Obserwowany pomimo to wzrost szybkości rozkładu jest, zdaniem autorów, skutkiem zwiększenia liczby aktów reakcyjnych (aktywnych zderzeń cząstek). Dochodzi do nich w centrach aktywnych na powierzchni cząstek katalizatora. Ponieważ powierzchnia ta jest duża, reaktywne produkty dekompozycji utleniacza mogą być efektywnie adsorbowane i wykorzystywane w reakcjach z reduktorami.

Przytoczone wyniki badań wskazują, że zmniejszając rozmiary cząstek Fe_2O_3 , można istotnie zwiększyć prędkość spalania paliw zawierających NH_4ClO_4 i lepszycze polimerowe, nawet jeżeli zawartość katalizatora jest stosunkowo niewielka.

W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań wpływu nano- i mikrocząstek Fe_2O_3 oraz ferrocenu na prędkość spalania złożonego stałego paliwa raketowego zawierającego obok NH_4ClO_4 oktogen (HMX), glin (Al) i kopolimer polibutadienu, kwasu akrylowego i akrylonitrylu usieciowany żywicą epoksydową E5 (PBAN/E5), adypinian dioktylu (ADO) i dinitrotoluen (DNT). Stosowane nanoproszki Fe_2O_3 otrzymano na drodze niskotemperaturowej syntezy spaleniowej, używając alkoholu poliwinylowego w roli reduktora i azotanu(V) żelaza(III) jako utleniacza i prekursora tlenku żelaza. Próbkę paliw sporządzano klasyczną metodą odlewania. Scharakteryzowano morfologię i mikrostrukturę składników. Wykonano także obliczenia termodynamiczne oraz zmierzono szybkość spalania poszczególnych paliw pod różnymi ciśnieniami.

2. Część eksperymentalna

W syntezie nanoproszków Fe_2O_3 wykorzystywano alkohol poliwinylowy (Merck, nr kat. 821038, czystość pow. 98%) i azotan żelaza $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Sigma-Aldrich, nr kat. 21,682-8, czystość pow. 98%). Mikrometrowy tlenek żelaza i ferrocen zakupiono w firmie Sigma-Aldrich. Pozostałe używane składniki (NH_4ClO_4 , HMX, PBAN/E5, ADO i DNT), pochodziły od krajowych producentów materiałów wybuchowych i paliw raketowych.

2.1. Synteza nanoproszku Fe_2O_3

121,2 g Azotanu żelaza $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ rozpuszczono w 70 cm^3 wody. Do roztworu wiano 26,4 g wcześniej przygotowanego, 10% wodnego roztworu alkoholu poliwinylowego (PVA). Połączone roztwory ogrzewano przez 2 godz. w 90°C , w otwartej zlewce, w celu ich zatężenia. Obserwowano przy tym intensywne wydzielanie się tlenków azotu, co świadczyło o zachodzeniu reakcji utleniania i redukcji. Uzyskano ok. 75 g ciemnobrązowej, klarownej, lepkiej cieczy, którą wstawiono do pieca i ogrzano do 600°C z szybkością $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Produkt kalcynowano w 600°C w ciągu 7 godzin. Otrzymano ok. 22 g czerwono-brązowego proszku.

2.2. Przygotowanie próbek paliwa

Próbki paliwa zostały przygotowane metodą odlewania [5, 6]. Proces obejmował następujące operacje: (i) suszenie stałych składników w temperaturze 75°C , (ii) próżniowe odgazowanie prepolimeru PBAN w temperaturze 75°C , (iii) sporządzenie przedmieszki, tzn. mieszaniny PBAN z ADO i proszkiem Al, (iv) wymieszanie przedmieszki z NH_4ClO_4 i HMX, w podwyższonej temperaturze i pod obniżonym ciśnieniem, (v) odlanie paliwa do formy pod obniżonym ciśnieniem, (vi) sieciovanie (utwardzanie) paliwa w temperaturze 75°C w ciągu 48 godz., (vii) obróbkę mechaniczną ładunków (cięcie na określony wymiar, wywiercenie otworów), (viii) inhibowanie bocznych powierzchni ładunków żywicą epoksydową.

2.3. Metodyka badań

Skład fazowy tlenku żelaza z syntezy spaleninowej wyznaczono metodą dyfraktometryczną, stosując Dyfraktometr D500 firmy Siemens. Do badań używano linii $CuK\alpha$ promieniowania rentgenowskiego z lampy miedzianej. Wykorzystywano wysokorozdzielczy detektor półprzewodnikowy Si[Li]. Warunki pracy lampy były ustalone na 40 kV i 30 mA. Pomiary widma wykonano w zakresie kątów 2θ od 10° do 60° z krokiem $0,05^\circ$. Uzyskane widma porównywano z bazą danych ICDD PDF4+ 2008 za pomocą programu XRAYAN z pakietu oprogramowania dyfraktometru.

Mikrostrukturę proszków Fe_2O_3 badano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego wysokiej rozdzielczości (HR SEM) LEO 1530. Rozkład rozmiarów cząstek NH_4ClO_4 , oktogenu i glinu wyznaczono za pomocą analizatora wielkości cząstek IPS-U (*Infrared Particle Sizer*). Równomierność rozkładu cząstek katalizatora na powierzchni próbek paliwa oraz kształt i wielkość cząstek NH_4ClO_4 określano za pomocą mikroskopu optycznego wyposażonego w aparat fotograficzny.

Prędkość spalania próbek paliw zmierzono w bombie Crawforda, wypełnionej azotem pod ciśnieniem z przedziału 3-11 MPa. Początkowa temperatura próbek wynosiła 21°C. Proces spalania inicjowano rozgrzanym drutem oporowym. Długość baz pomiarowych wynosiła 50 mm.

3. Obliczenia termodynamiczne

Termodynamiczne charakterystyki procesu spalania badanych paliw (ciepło i temperatura spalania, impuls właściwy), obliczono za pomocą kodu ICT opracowanego w Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie, Germany [7, 8]. Obliczenia wykonano przy założeniu adiabatycznego i izobarycznego spalania pod ciśnieniem 7,0 MPa. Ponadto przyjmowano, że produkty spalania ulegają adiabatycznemu rozprężeniu do ciśnienia atmosferycznego. Wyniki przedstawiono w tabeli 1.

TABELA 1

Składy i podstawowe właściwości badanych paliw

Składniki i właściwości	Paliwo			
	P1	P2	P3	P4
NH_4ClO_4	49,00	49,00	49,00	49,00
PBAN/E5	10,40	10,40	10,40	10,40
ADO	4,00	4,00	4,00	4,00
DNT	1,00	1,00	1,00	1,00
Al	18,00	18,00	18,00	18,00
HMX	17,00	17,00	17,00	17,00
nano- Fe_2O_3	0,60	0,60 + 0,40*	–	–
mikro- F_2O_3	–	–	0,60	–
Ferrocen	–	–	–	0,60
ρ , g/cm ³	1,789	1,79	1,789	1,780
u_7 , cm/s	1,13	1,19	1,08	1,18

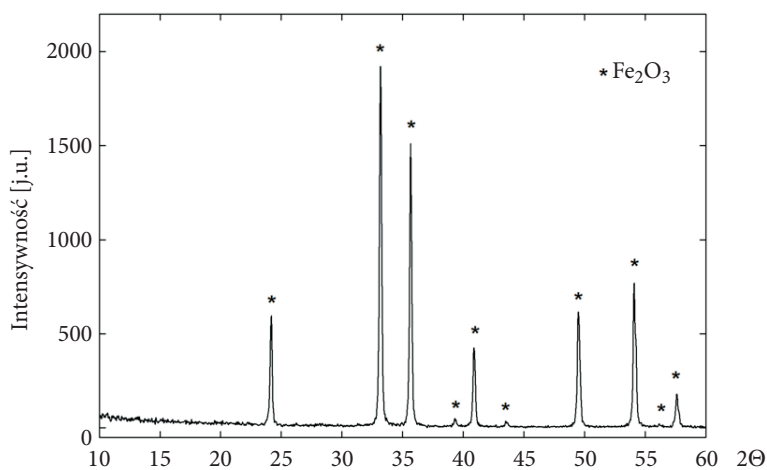
cd. tabeli 1

Wykładnik, n	0,352	0,314	0,350	0,283
Q_{ex} , J/g	6667	6645	6667	6657
I_p , Ns/kg	2588	2591	2588	2590
T_k , K	3304	3219	3304	3272
C_F	1,674	1,61	1,674	1,673

* powyżej 100%

4. Wyniki i dyskusja

Widmo XRD tlenku żelaza otrzymanego na drodze niskotemperaturowej syntezy spaleniowej przedstawiono na rysunku 1.

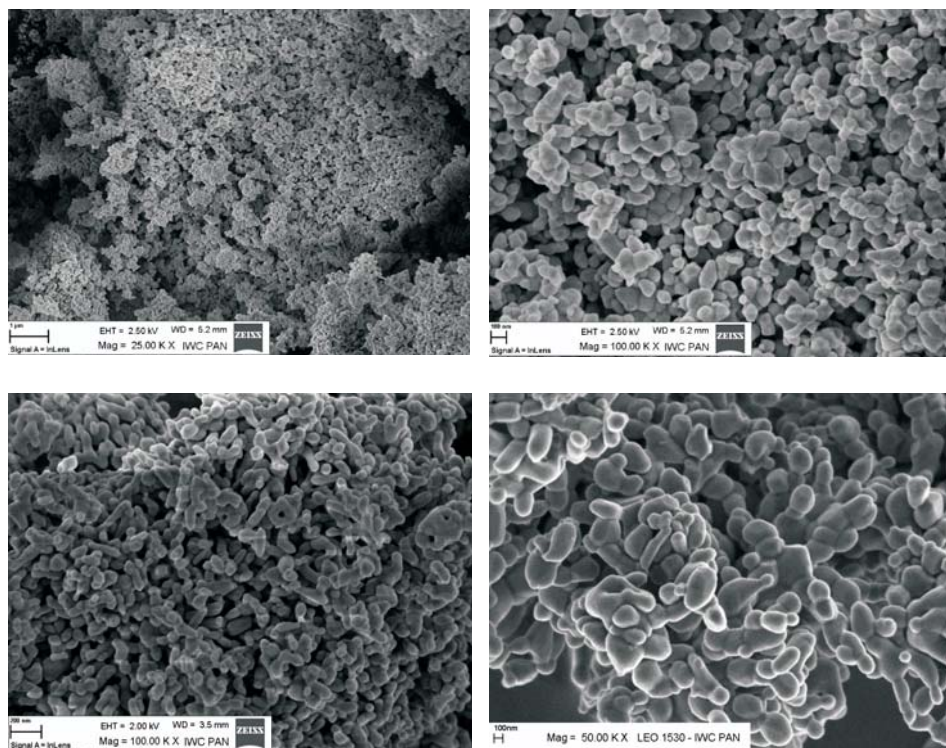


Rys. 1. Widmo XRD proszku Fe_2O_3 z syntezy spaleniowej

Analiza dyfraktometryczna wykazała obecność tylko jednej, czystej fazy hematytu (Fe_2O_3), o stałych sieci zgodnych ze wzorcem: $a = 5,0356$ Å, $c = 13,7489$. Średnia wielkość obszarów koherentnego rozpraszania, tzn. krystalitów Fe_2O_3 ,

(d) wyznaczona z wzoru Scherrera ($d = \frac{0,9\lambda}{B \cos(\theta)}$), gdzie λ — długość fali promieniowania rentgenowskiego, B — szerokość pik (w radianach) w połowie jego wysokości, θ — kąt, przy którym występuje pik) wynosi ok. 56 nm.

Na rysunku 2 przedstawiono zdjęcia otrzymanych proszków wykonane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego wysokiej rozdzielczości (HR SEM).



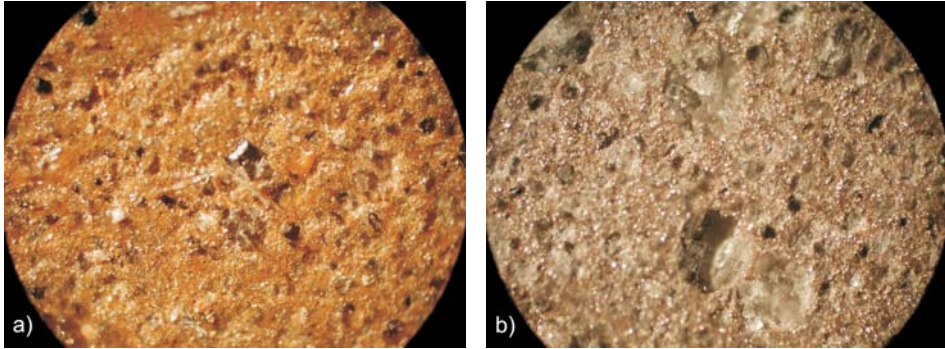
Rys. 2. Przykładowe zdjęcia HR SEM proszków Fe₂O₃ z syntezy spalenkowej

Wyniki badań mikroskopowych pozwalają stwierdzić, że cząstki proszków Fe₂O₃ są stosunkowo jednorodne pod względem wymiarów i kształtów. Wymiary cząstek nie przekraczają 200 nm (potwierdza to wyniki uzyskane na podstawie widm XRD), jednak przy większym powiększeniu widoczne jest, iż tworzą aglomeraty o submikronowych rozmiarach.

Zdjęcia powierzchni próbek paliw przedstawiono na rysunku 3.

Brązowe plamki to prawdopodobnie skupiska cząstek katalizatora. Są one stosunkowo duże, zarówno w przypadku próbek zawierającej nano-, jak i mikroproszek Fe₂O₃. Sugeruje to, że zastosowany sposób mieszania nie gwarantuje równomiernego rozproszczenia katalizatora w całej objętości paliwa.

Dokładne składy oraz najważniejsze właściwości badanych paliw: gęstość (ρ), liniową prędkość spalania pod ciśnieniem 7 MPa (u_7), wykładnik w równaniu opisującym zależność prędkości spalania od ciśnienia (n) oraz obliczone para-

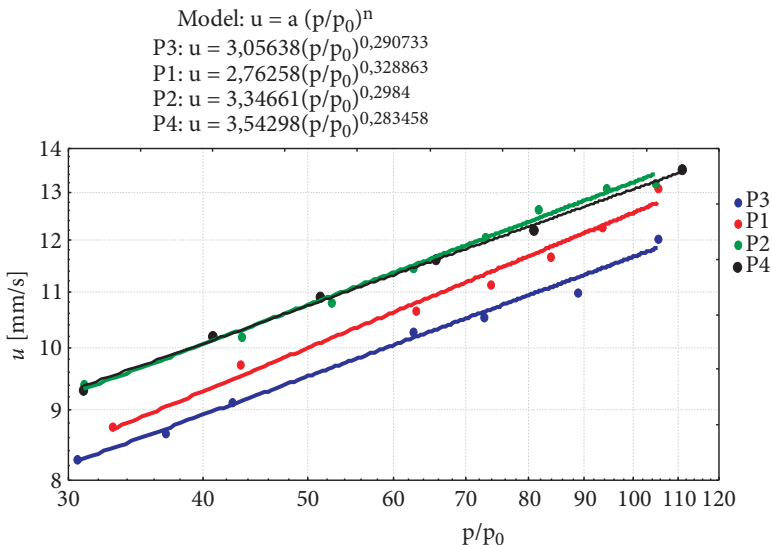


Rys. 3. Zdjęcia powierzchni paliw zawierających Fe_2O_3 z syntezy spaleniowej (a) i handlowy proszek Fe_2O_3 (b), powiększenie 10 \times

metry termodynamiczne (ciepło spalania Q_{ex} , impuls właściwy J_j , temperaturę spalania T_k i współczynnik ciągu C_F).

Paliwa różnią się jedynie rodzajem katalizatora i dlatego ich obliczone parametry są niemal takie same. W badanym zakresie ciśnień, wykładnik n paliwa zawierającego ferrocen (P4) jest nieco mniejszy niż w pozostałych przypadkach. Wielkość cząstek Fe_2O_3 nie wpływa na wartość wykładnika (P1 i P3).

Liniową prędkość spalania mierzono w bombie Crawforda, w temperaturze 21°C. Spalane próbki miały kształt walca o średnicy ok. 10 mm i długości 120 mm. Zależność liniowej prędkości spalania od ciśnienia przedstawiono na rysunku 4.



Rys. 4. Zależność liniowej prędkości spalania od ciśnienia w bombie

Na podstawie wyników przedstawionych na rysunku 4 można stwierdzić, że paliwo P1 zawierające 0,6% Fe_2O_3 z syntezy spaleniowej spala się z większą prędkością niż paliwo P3 z tą samą ilością Fe_2O_3 o wymiarach cząstek poniżej 5 μm . Jeżeli zawartość nano- Fe_2O_3 wynosi ok. 1% (paliwo P2), to prędkość spalania jest porównywalna z paliwem P4 zawierającym 0,6% ferrocenu.

5. Wnioski

Próba zastosowania nanoproczków tlenku żelaza z syntezy spaleniowej w roli katalizatora spalania stałych złożonych paliw raketowych typu PBAN/ NH_4ClO_4 /HMX/Al zakończyła się tylko częściowym sukcesem, ponieważ jednorodność paliwa nie jest zadowalająca. Obserwacje mikroskopowe próbek paliwa wykazały, że zastosowany sposób mieszania składników nie zapewnia równomiernego rozmieszczenia katalizatora w objętości próbki. W celu rozdzielenia cząstek katalizatora należałoby go najpierw zmieszać z ciekłymi składnikami (PBAN i ADO), a następnie uzyskaną zawiesinę wprowadzić do mieszalnika [9].

Niemniej jednak zastąpienie mikroproszku Fe_2O_3 nanoproczkiem podwyższa prędkość spalania o ok. 10%, a zwiększenie zawartości katalizatora do 1% pozwala uzyskać prędkość spalania zbliżoną do paliwa katalizowanego 0,6% dodatkiem ferrocenu.

W artykule przedstawiono niektóre wyniki badań zrealizowanych w ramach pracy naukowej finansowanej ze środków na naukę w latach 2008-2010 jako projekt rozwojowy Nr O R00 0039 06.

Artykuł wpłynął do redakcji 26.05.2009 r. Zweryfikowaną wersję po recenzji otrzymano w lipcu 2009 r.

LITERATURA

- [1] N. KUBOTA, *Propellants and Explosives*, Thermochemical Aspects of Combustion, Wiley-VCH, Weinheim, 2007.
- [2] Z. MA, F. LI, H. BAI, *Effect of Fe_2O_3 /AP composite particles on thermal decomposition of AP and on burning rate of the composite propellant*, *Propellants, Explos., Pyrotech.*, 31, 6, 2006, 447-451.
- [3] P. R. PATIL, V. N. KRISHNAMURTHY, S. S. JOSHI, *Differential scanning calorimetric study of HTPB based composite propellants in presence of nano ferric oxide*, *Propellants, Explos., Pyrotech.*, 31, 6, 2006, 442-446.
- [4] F. PEKEL, E. PINARDAĞ, A. TÜRKAN, *An investigation of the catalytic effect of iron(III) oxide on the burning rate of aluminized HTPB/AP composite propellant*, 26th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, 61.1-10, 1995.
- [5] D. BUCZKOWSKI, B. FLORCZAK, T. SAŁACIŃSKI, *Some properties of a composite propellant premix*, *Proceedings of the 9th Seminar new trends in research of energetic materials*, Pardubice, 2006, 507-512.

- [6] G. P. SUTTON, O. BIBLARZ, *Rocket Propulsion Elements*, Seventh Edition, John Wiley & Sons, New York, 2001.
- [7] V. N. HUFF, S. GORDON, V. E. MORELL, *General method and thermodynamic tables for computation of equilibrium composition and temperature of chemical reactions*, NASA-Report 1037, 1951.
- [8] F. J. ZELEZNIK, S. GORDON, *An analytical investigation of three general methods of calculating chemical equilibrium compositions*, NASA-TN D-473, 1960.
- [9] L. CHEN, J. XU, D. A. TANNER, R. PHELAN, M. VAN DER MEULEN, J. D. HOLMES, M. A. MORRIS, *One-step synthesis of stoichiometrically defined metal oxide nanoparticles at room temperature*, Chem. Eur. J., 15, 2009, 440-448.

B. FLORCZAK, S. CUDZIŁO

Catalytic effect of nano Fe_2O_3 on burning rate of aluminized PBAN/AP/HMX composite propellant

Abstract. In the present work, aluminized PBAN/AP/HMX composite propellants containing nanometer- and micrometer-sized Fe_2O_3 as well as ferrocene as catalysts were tested. Fe_2O_3 nanopowders were prepared by the sol-gel auto-combustion method using polyvinyl alcohol as a gelating agent (and fuel) and iron nitrate as an oxidizer and a precursor of iron oxide. The morphology and microstructure of the components and propellant samples were determined. Thermodynamic calculations were performed and burning rates were measured using the Crawford strand burning technique. It was stated that the catalytic effect of the Fe_2O_3 nanopowder on the burning rate is comparable with that of ferrocene.

Keywords: nano Fe_2O_3 , aluminized composite propellant, catalytic effect, burning rate

Universal Decimal Classification: 662.7

