

MAŁOSMUGOWE I EKOLOGICZNE PALIWA RAKIETOWE

Szybko spalające się i wysoko wydajne paliwa raketowe najczęściej są oparte o dobrze znany utleniacz nadchloran amonu i aluminium. Zasadniczą wadą tego utleniacza jest powstawanie łatwo wykrywalnej smugi i wydzielanie dużych ilości chlorowodoru. Wykrycie trajektorii lotu pozwala z łatwością określić położenie miejsca startu rakiety. Wydzielanie dużych ilości chlorowodoru wpływa niszcząco na środowisko. Podejmowane są badania w kierunku uformowania paliwa, w którym utleniacz nie posiadał wymienionych wad. W Zakładzie Materiałów Wysokoenergetycznych Politechniki Warszawskiej podjęto prace mające na celu opracowania paliw niezawierających nadchloranu amonu lub w ilościach na tyle małych, aby smuga powstała w wyniku pracy silnika nie była wykrywalna na obecnym poziomie technicznego zaawansowania. Prowadzone są systematyczne prace nad otrzymaniem i zastosowaniem soli amonowej dinitroaminy jako utleniacza i lepszyc polimerowych zawierających grupy eksplozoforowe. Wymienione składniki posiadają duże potencjalne możliwości do formowania paliw do rakiet superszybkich.

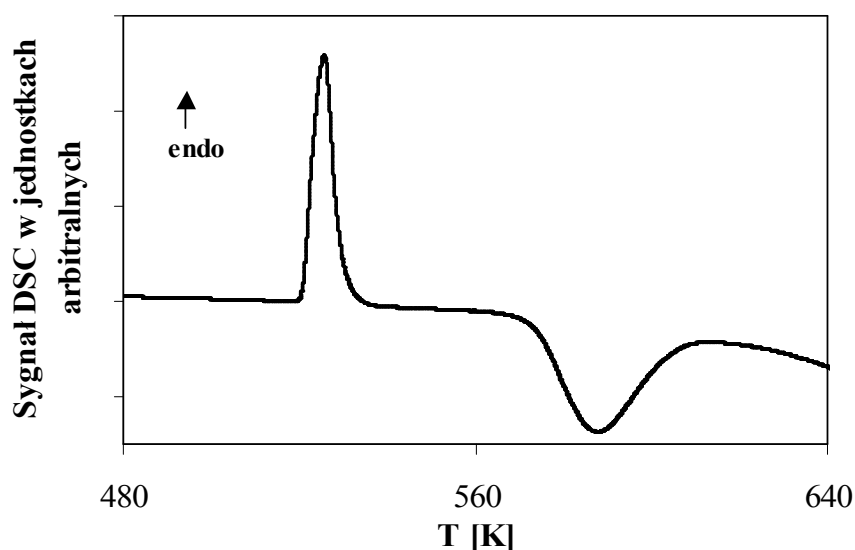
1. Wstęp

Paliwa do super szybkich silników raketowych należą do grupy paliw heterogennych. Składniki wchodzące w skład takiego paliwa posiadają właściwości utleniające lub redukujące (palne). Utleniacze to związki, w których występuje nadmiar tlenu w stosunku do tlenu niezbędnego do utlenienia atomów węgla i wodoru wchodzących w skład cząsteczki. Składniki palne wymagają dostarczenia tlenu do utlenienia atomów węgla i wodoru w cząsteczkach reduktorów. W celu uzyskania paliwa o założonych parametrach termodynamicznych i mechanicznych składniki palne pełnią różne role. Za właściwości mechaniczne odpowiedzialne są lepszycza, składniki sieciujące, plastyfikujące i związki powierzchniowo czynne. Za kinetykę spalania odpowiedzialne są katalizatory spalania. Paliwa raketowe muszą posiadać długi okres stałości właściwości użytkowych, co zapewniają stabilizatory. W paliwach raketowych o specjalnym przeznaczeniu jako składniki palne wprowadza się związki wybuchowe, takie jak: heksogen, oktogen lub 2,4,6,8,10,12-heksanitro-2,4,6,8,10,12-heksaazaizowurtzitan (CL-20). W tym przypadku paliwo raketowe jest tak zaprojektowane, aby było materiałem wybuchowym po osiągnięciu celu przez raketę. Paliwo raketowe musi spełniać szeroko rozumiane wymagania bezpieczeństwa,

tzn. być mało wrażliwe na tarcie, uderzenie i odporne na przypadkowy zapłon lub samozapłon.

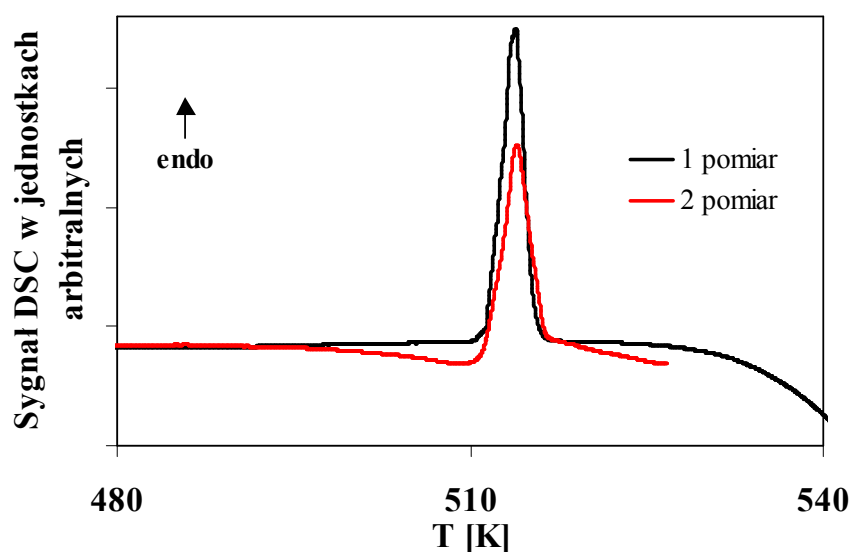
2. Dyskusja

W klasycznym heterogennym paliwie stosowany jest nadchloran amonu (AP) jako utleniacz. Związek ten ma wysoki bilans tlenowy $BO = 34,04\%$. Na rys. 1 przedstawiono krzywą DSC procesu topnienia i rozkładu termicznego AP. Temperatura topnienia i rozkładu jest wysoka, co pozwala na bezpieczne prowadzenie procesu technologicznego.



Rys. 1. Krzywa DSC procesu topnienia i rozkładu termicznego nadchloranu amonu.

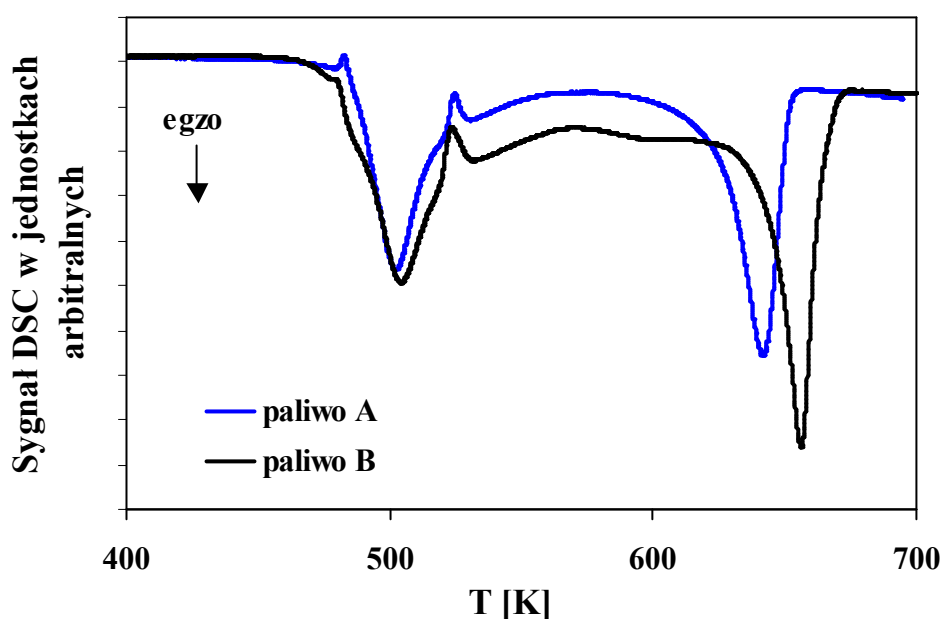
Na rys. 2 przedstawiono dwie krzywe DSC topnienia i rozkładu nadchloranu amonu w dwóch kolejnych pomiarach wykonanych na tej samej próbce.



Rys. 2. Krzywe DSC procesu topnienia i rozkładu termicznego nadchloranu amonu dla dwóch kolejnych pomiarów wykonanych na tej samej próbce.

Pomimo przeprowadzenia częściowego rozkładu próbki w pierwszym pomiarze temperatury topnienia AP w obu pomiarach są zgodne, co oznacza, że produkty rozkładu nie rozpuszczają się w substancji macierzystej. Mały efekt egzotermiczny przed procesem topnienia w drugim pomiarze i zwiększona szybkość rozkładu po pikie topnienia wskazują na obecność produktów termicznego rozkładu o właściwościach katalizujących rozkład. Niskotemperaturowy efekt egzotermicznego rozkładu w drugim pomiarze rozpoczyna się w temperaturze około 493 K (220°C), co dowodzi, że nawet dla zaawansowanego rozkładu AP nie ma warunków do wybuchu cieplnego w warunkach składowania i użytkowania. Duży bilans tlenowy, wysoka termostabilność i niskie koszty wytwarzania spowodowały, że ten utleniacz jest stosowany w paliwach raketowych od kilkudziesięciu lat. Wadą AP jest niekorzystny ekologicznie produkt spalania, chlorowodór. W celu zwiększenia efektu cieplnego procesu spalania wprowadza się sproszkowane aluminium (Al). Chlorowodór i produkty spalania aluminium powstałe podczas pracy silnika raketowego powodują powstawanie łatwo wykrywalnej smugi. Takie paliwo raketowe ma ograniczone zastosowanie wojskowe.

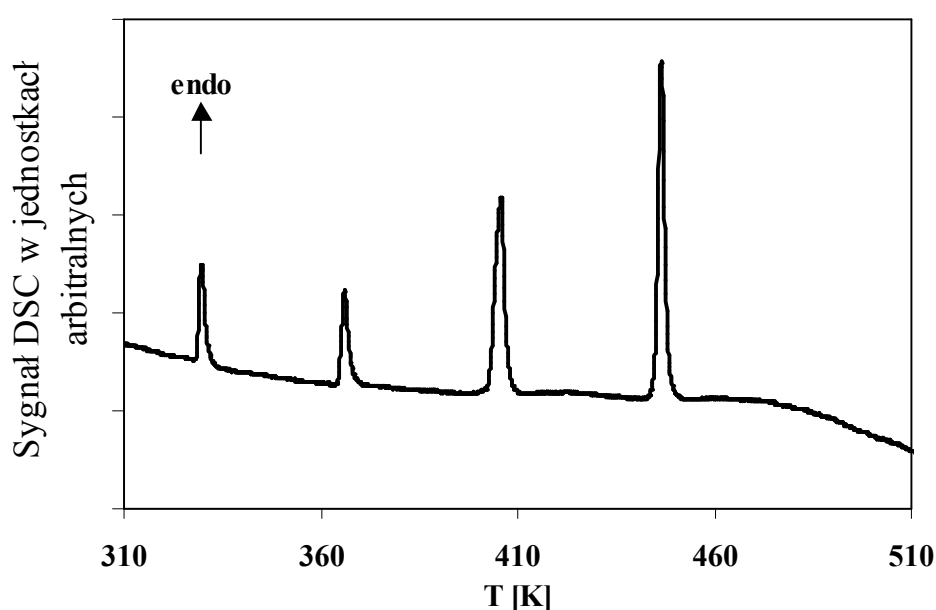
Na rys. 3 przedstawiono krzywe DSC rozkładu paliw raketowych na bazie AP, Al i lepszca kopolimeru triblokowego (o bardzo niskim BO) otrzymanych przez różnych producentów (A, B). Można zauważyć, że wprowadzone do paliwa składniki nie są kompatybilne z AP, czego dowodem jest dodatkowy niskotemperaturowy efekt egzotermiczny, drugi pik egzotermiczny jest związany z rozkładem AP. Badania przeprowadzone w Zakładzie Materiałów Wysokoenergetycznych Politechniki Warszawskiej (ZMW PW) wskazują na destabilizujące działanie substancji sieciujących i katalizatorów palenia.



Rys. 3. Krzywe DSC rozkładu paliw wykonanych przez różnych producentów (A, B) na bazie nadchloranu amonu i aluminium z kopolimerem triblokowym jako lepszczem.

Zmniejszając w paliwie zawartość nadchloranu amonu o 20% i wykluczając pył aluminium można zredukować smugę spowodowaną produktami spalania do poziomu niewykrywalnego aktualnymi środkami technicznymi. Tak znaczna redukcja

utleniacza wymaga zastosowania energetycznych lepiszcz i plastyfikatorów w porównaniu do powszechnie stosowanego lepiszcza polibutadienowego z końcowymi grupami hydroksylowymi (HTPB). Do utleniaczy mających potencjalne zastosowanie w paliwach raketowych i nie mających atomów chloru w cząsteczce należą azotan amonu (AN) o bilansie tlenowym BO = 19.99% i sól amonowa dinitroaminy (ADN) o bilansie tlenowym BO = 25.8%. Paliwa raketowe z udziałem azotanu amonu spalają się z małą szybkością i nie mogą być zastosowane w szybkich raketach. Czysty AN posiada wiele przemian fazowych o różnej objętości właściwej. Niskotemperaturowa przemiana w zakresie 303 – 328 K (30 - 55°C) może powodować zmiany właściwości mechanicznych paliwa podczas długoczasowego składowania. Na rys. 4 przedstawiono krzywą DSC przemian fazowych w ciele stałym (pierwsze trzy piki), procesu topnienia (ostatni wysokotemperaturowy pik) i częściowego rozkładu (odchylenie krzywej do dołu).

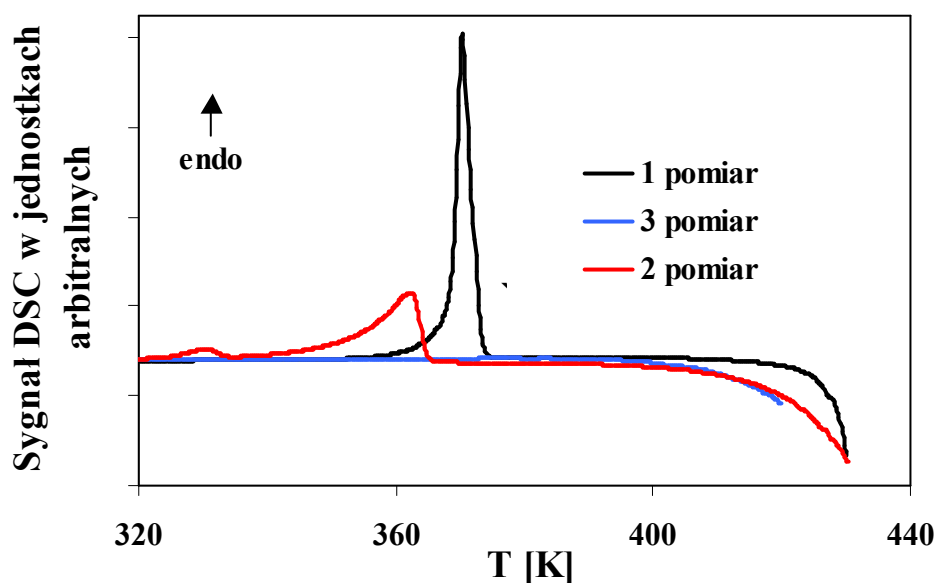


Rys. 4. Krzywa DSC przemian fazowych w ciele stałym procesu (pierwsze trzy piki), topnienia (ostatni wysokotemperaturowy) i częściowego rozkładu (odchylenie krzywej do dołu) azotanu amonu.

Domieszkując AN różnymi solami można przesunąć niskotemperaturową przemianę fazową do temp. 328 K (55°C), która stanowi barierę operacji technologicznych, wykorzystania rakiety i magazynowania.

Analiza informacji literaturowych wskazuje, że duże możliwości zastosowania jako utleniacz posiada sól amonowa dinitroaminy (ADN). W ZMW PW wykonano syntezę tego związku na skalę laboratoryjną stosując różne metody. Wiele metod syntezy proponowanych w literaturze prowadzi do związków pośrednich o małej stabilności termicznej, łatwo ulegających samozapłonowi i rozkładowi wybuchowemu. Z wymienionych względów trwają prace nad opracowaniem bezpiecznej technologii ADN. Z badań jego właściwości wynika, że jest to utleniacz bardzo wymagający jako składnik paliwa. Jest związkiem higroskopijnym, rozkładającym się pod wpływem światła i wrażliwym na obecność różnych składników niezbędnych do formowania paliwa. Na rys. 5 przedstawiono krzywą

DSC topnienia i częściowego rozkładu ADN dla trzech pomiarów wykonanych na tej samej próbce.



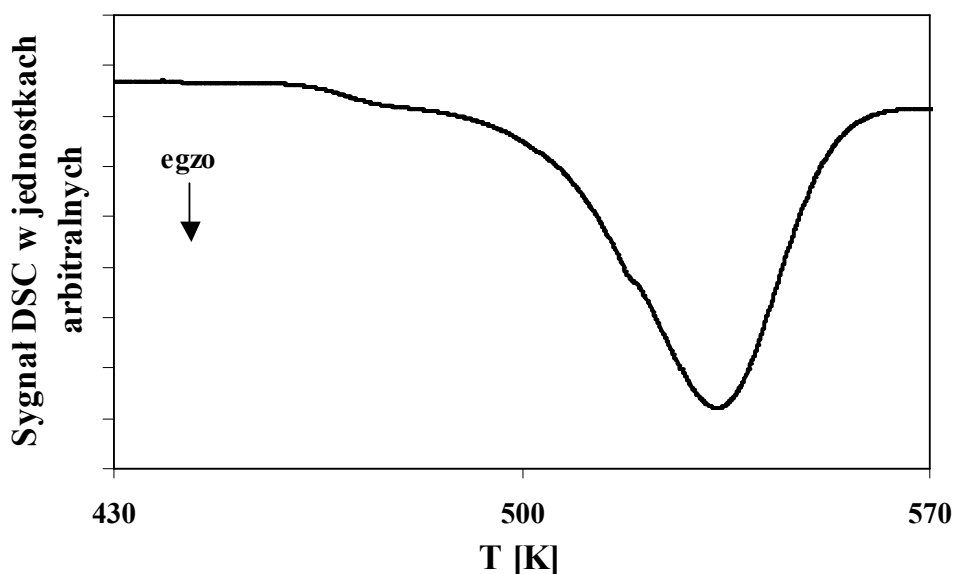
Rys. 5. Krzywa DSC topnienia i częściowego rozkładu ADN dla trzech pomiarów wykonanych na tej samej próbce.

Próbka użyta do badań miała czystość oznaczoną kriometrycznie $P = 99,8\%$. Pik topnienia na krzywej DSC pierwszego pomiaru jest ostry, co potwierdza wysoką czystość ADN. Temperatura początkowego rozkładu wynosi około 403 K (130°C). Szybkie obniżanie się sygnału kalorymetrycznego wskazuje na dużą energię aktywacji i świadczy o wysokiej stabilności termicznej w niskich temperaturach. W drugim pomiarze wykonanym na tej próbce pik topnienia jest przesunięty w kierunku niskich temperatur, co wskazuje na rozpuszczalność produktów rozkładu substancji macierzystej. Proces topnienia jest złożony, można wyodrębnić dwa piki endotermiczne odpowiadające procesowi topnienia eutektyku i topnienia czystego ADN. Mieszanina eutektyczna została utworzona z AN jako produktu rozkładu termicznego i ADN. Temperatura początku rozkładu jest niższa i wynosi około 388 K (115°C). W trzecim pomiarze brak jest procesu topnienia, a początek rozkładu występuje w tej samej temperaturze, co w pomiarze drugim. Zgodność temperatur sugeruje, że stężenie substancji katalizującej rozkład osiągnął stan stacjonarny. Z przedstawionych badań wynika, że wykorzystanie ADN w ekologicznych i bezsmugowych paliwach wymaga opracowania efektywnych stabilizatorów. W różnych patentach [1-3] są przedstawione propozycje stabilizatorów samego ADN. Informacje te wymagają potwierdzenia w pełnym składzie paliwa raketowego.

Obecnie ADN dostępny jest w dwóch formach: w postaci krystalicznej i granulowanej. Jest kilka metod produkcji granulowanego ADN-u, jedną z nich opisano w patencie [4]. Według tego patentu granulację przeprowadzono z emulsji stopionego ADN w oleju mineralnym. Granulki ADN mają wielkość ziaren o średnicy około 20-350 μm . Inna metoda otrzymywania granulowanego ADN wymaga użycia wieży granulacyjnej [5]. W procesie granulacji dodawane jest 0,5% mocznika jako stabilizatora termicznego i 0,2% carbosilu w celu zabezpieczenia ADN przed pochłanianiem wilgoci. Granulki ADN posiadają przeciętnie wielkość ziaren o średnicy około 100-200 μm .

Bilans tlenowy ADN jest około 24% niższy od bilansu tlenowego AP, co wymusza poszukania lepszyc o wyższym bilansie tlenowym. Takimi lepszycami mogą być monomery energetyczne, takie jak: azydki, estry azotanowe lub nitrozwiązki, które następnie polimeryzuje się do oligomerów z grupami funkcyjnymi na końcach łańcucha umożliwiającymi ich sieciowanie. Powyższe monomery zawierają grupy eksplozoforowe typowe dla materiałów wybuchowych. Procesy z udziałem tych związków muszą być prowadzone z wyjątkową ostrożnością. Przykładami tej grupy lepszyc są: poliazydek glicydyli (GAP), kopolimer (bis-azydoetylo) oksetanu (BAMO) z (3-azotanometylo-3-metylo) oksetanem (NMMO), nazywany skrótowo BAMO/NMMO i inne polimery lub kopolimery tego typu wykorzystujące takie cząsteczki jak: 3-azydometyl-3-metyl oksetan (AMMO), polidietylenoglikol-4,8-dinitraza undeconote (ORP-2A), bis-(azotanometyl) oksetan (BNMO), azotan poliglicydy (PGN lub PGLYN) i podobne. Na uwagę zasługują trzy stosunkowo nowe energetyczne polimery dostępne w skali komercyjnej: GAP, PNMMO i PGLYN. GAP produkowany jest w skali przemysłowej (setki kilogramów), podczas gdy PNMMO i PGLYN są syntetyzowane w skali wielkolaboratoryjnej (dziesiątki kilogramów). GAP i PNMMO są dostępne jako materiały dwu i trójfunkcyjne. Natomiast PGLYN jest dostępny tylko w formie trójfunkcyjnej. Masy cząsteczkowe (M_n) standardowych dioli GAP i PNMMO są nieznacznie poniżej 2000. Polimery trójfunkcyjne mają M_n około 1000, GAP 2000, PGLYN 1500 i PNMMO 1800. Zakres temperatury zeszklenia GAP wynosi około 233 - 223 K (-40 - -50°C), podczas gdy temperatury zeszklenia dla nitropolimerów są w zakresie od 253 - 243 K (-20 do -30°C). Temperatury zeszklenia w zakresie 243 - 233 K (-30 do -40°C) są możliwe do osiągnięcia dla każdego z wymienionych polimerów po dodaniu plastyfikatora. Dostosowanie rodzaju i ilości plastyfikatora obniża temp. zeszklenia do pożądanego zakresu od 223 - 213 K (-50 do -60°C) np. dla PGLYN/NENA i GAP/BTTN.

W ZMW PW prowadzone były prace nad otrzymaniem i określeniem właściwości fizykochemicznych GAP. Nasze wyniki nie potwierdzają informacji literaturowych o łatwości zastosowania GAP jako lepszycza. Związek ten jest wrażliwy na światło, a jego temperatura rozkładu jest niska. Na rys.6 przedstawiono krzywą DSC rozkładu GAP. Zastosowanie GAP w paliwach raketowych wymaga znalezienia efektywnych stabilizatorów, a także substancji pochłaniających tę długość światła, która przyspiesza rozkład.



Rys.6. Krzywa DSC rozkładu poliazydku glicydylu (GAP)

Lepiszczami o podwyższonym bilansie tlenowym (bez typowych grup eksplozoforowych) mogą być oligomery, polimery lub kopolimery organicznych estrów, eterów, laktonów, które mają właściwości absorbowania dużych ilości energetycznych plastyfikatorów bez wypacania, pogorszenia stabilności termicznej i właściwości mechanicznych. Przykładami tej grupy są: glikol polietylenowy (PEG), glikol polipropylenowy (PPG), eter polikaprolaktonu (HTCE) polikaprolaktony (PCP), poliestry i polietery (HTPE) oraz kombinacje tych polimerów i oligomerów. Wymienione wielocząsteczkowe związki muszą być zakończone grupami hydroksylowymi umożliwiającymi proces sieciowania.

W celu poprawy właściwości mechanicznych paliw raketowych dodaje się do ich składu plastyfikatory. Wprowadzenie plastyfikatorów obniża temperaturę zeszklenia i poprawia właściwości elastyczne paliwa, a to zmniejsza prawdopodobieństwo pęknięcia paliwa podczas pracy silnika. Energetycznymi plastyfikatorami są związki, które są ciekłe i posiadają w swojej budowie fragmenty wysokoenergetyczne. Te fragmenty mogą zwierać grupy nitrowe, azotanowe, azydkowe lub grupy nitroaminowe. Takimi przykładowymi plastyfikatorami są: triazotan butanotriolu (BTTN), diazotan glikolu trietylenowego (TEGDN), nitrogliceryna (NG), poliazydek glicydylu zakończony grupami azydkowymi (GAPazydek), bis-(2,2-dinitropropylo)acetal/(metylol) (BDNPF/A) i n-butylo-2-azotanoetylonitroamina (Bu-NENA).

Do masy leejnej zawierającej utleniacz, prepolimer i dobrane do wymagań katalizatory wprowadzane są składniki, których zadaniem jest dalsza polimeryzacja i sieciowanie po czasie potrzebnym na uformowanie odpowiedniego kształtu do wymagań konstrukcji rakiety. Jako środki sieciujące do lepiszcz stosowane są poliizocyjaniany, które reagują z grupami hydroksylowymi na końcach polimeru tworząc wiązania uretanowe. Do tych środków można zaliczyć heksametyleno diizocyjanian (HMDI), diizocyjanian toluenu (TDI), diizocyjanian m-tetrametyloksylenu (TMXDI), diizocyjanian dimerylu (DDI), polimer diizocyjanianu heksametylenu, którego handlowa nazwa brzmi N-100TM. Katalizatorem utwardzania może być mieszanina kwasu 3,5-dinitrosalicylowego (DNSA) pełniącego rolę aktywatora z trifenylobizmutem (TPB). Katalizatorami mogą być także chlorek trifenylocyny (TPTC), dioctan dibutylocyny, dilaurylian dibutylocyny i ich mieszaniny.

Katalizatorem szybkości spalania może być tlenek glinu, tlenek żelaza, tlenek chromu, ferrocen. Jako modyfikator szybkości spalania może być użyta sadza.

W patencie [2] przedstawiono kompozycje paliw raketowych o wysokich parametrach użytkowych opartych o różne składy krystalicznej soli amonowej dinitroaminy (ADN), granulowanego ADNP oraz bardzo silnego materiału wybuchowego CL-20. Gazy wylotowe tych nowych paliw raketowych zawierają głównie CO₂, H₂O, N₂, i małe ilości CO. W pracy tej badano pięć różnych lepszcz do paliw raketowych: PCP/NE, ORP-2A/NE, PGLYN/TMETN/BTTN, PGLYN/Butyl NENA/TMRTN i PGLYN/Butyl NENA/TMETN/BTTN. NE oznacza mieszaninę nitroestrów: trójazotanu butanotriolu (BTTN), trójazotanu trimetyloetanolu (TMETM) i n-butyl-N-(2-azotanoetylo) nitroaminy (Bu-NENA). ADNP jest to ADN granulowany. Ogólna zawartość stałych utleniaczy jest w zakresie 60 - 62%, pozostałość stanowią lepszcz, utwardzacze, stabilizatory i inne dodatki. Po wymieszaniu wyżej wspomnianych składników, mieszanina paliwa raketowego była odlewana pod próżnią do różnych form w celu otrzymania próbek do oznaczania właściwości użytkowych. Otrzymane parametry są porównywalne z parametrami paliw otrzymanych na bazie AP i Al.

W pracy [6] przebadano siedem składów paliw raketowych opartych na takich utleniaczach, jak: ADN, CL-20 oraz lepszcz GAP, PGLYN i PNMMO. Dla optymalnych składów wartości impulsów właściwych są w zakresie 240 - 280 s. Otrzymane w skali laboratoryjnej paliwa na bazie GAP/ADN posiadają teoretyczny impuls właściwy w zakresie 246 - 262 s. Zakres impulsów objętościowych jest w granicach 390 - 430 sg/cm³, z najwyższymi wartościami osiąganymi przez paliwa raketowe na bazie GAP/CL-20 i GAP/ADN. Balistykę badanych paliw raketowych określano używając bomby Croforda lub małych silników raketowych. W zależności od rodzaju paliwa szybkość spalania zmieniała się od 9 do 33 mm/s przy ciśnieniu 7 MPa. Wyniki badań szybkości spalania dla wybranych składów zestawiono w tabeli 1

Tabela 1. Szybkość palenia paliw raketowych małosmugowych.

<i>Paliwo</i>	<i>Szybkość palenia [mms⁻¹] w 7 MPa</i>
GAP/ADN	23 – 33
GAP/CL-20	9 – 18
GAP/DNAM	>30
PNNMO/ADN	31

Wrażliwości form użytkowych tych paliw raketowych pozostają w zakresie, w którym można się nimi bezpiecznie posługiwać bazując na doświadczeniach z aktualnie stosowanymi paliwami raketowymi. Rezultaty badań metodą próżniową wykazują zwiększającą się stabilność w następującym porządku: PNMMO/ADN < GAP/ADN < GAP/CL-20.

Paliwa raketowe zawierające PCP jako lepszcz: PCP/NE/ADN, PCP/NE/ADN/ADNP i PCP/NE/ADNP/CL-20 spalały się w bardzo podobny sposób. W formie użytkowej PCP/NE/ADN/ADNP część krystalicznego ADN zastąpiono granulowanym. Zmiana ta wpłynęła na zwiększenie szybkości spalania (~5%) w

porównaniu do paliwa zawierającego tylko krystaliczny ADN. Ta nieznaczna wyższa szybkość spalania prawdopodobnie jest spowodowana niehomogenicznością granul ADN, (tj. występowaniem małych pustych przestrzeni lub zamkniętych w środku kropelek oleju mineralnego). Paliwa raketowe zawierające kombinacje ADN i CL-20 wykazują szybkość spalania porównywalną do paliw raketowych zawierających sam ADN.

Podsumowanie

Zdaniem autorów nowoczesne paliwa raketowe powinny być bezsmugowe i nie powinny zawierać w produktach spalania chlorowodoru. Produkty spalania powinny być zgodne ze związkami znajdującymi się w naturalnym środowisku. Ten warunek wyklucza stosowanie paliw opartych o nadchloran amonu i aluminium. W niedalekiej przyszłości, małosmugowe paliwa raketowe będą zasadniczym wymogiem w zastosowaniach wojskowych. Trudna wykrywalność pozwoli na uniknięcie błyskawicznego ataku. Potencjalnym utleniaczem będzie sól amonowa dinitroaminy. Z badań literaturowych i własnych wynika, że technologia tych paliw będzie bardziej złożona i obciążona większym ryzykiem. Dobór odpowiednich stabilizatorów może zapewnić trwałość tych paliw zbliżoną do paliw klasycznych opartych o nadchloran amonu. Zaletami soli amonowej dinitroaminy w porównaniu do nadchloranu są: większa szybkość spalania, większa ilość produktów gazowych i brak chloru.

Literatura

1. D. A. Ciaramitaro, R. Reed, ADN Stabilizers. 2000 US 6'113'712
2. M. L. Chan, A. D. Turner, Minimum Signature Propellant, 2003 US 2003/0047260 A1
3. A. Langlet, M. Johansson, Method of Producing Prills of Ammonium Dinitramide (ADN), 1999, WO 99/21793
4. U. Teipel, T. Heintz, H. H. Krause. Crystalization of Spherical Ammonium Dinitramide. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, nr 25, 2000, 81-85
5. T. K. Highsmith, C. S. Mcleod, R. B. Wardle, R. Hendrickson, Thermally-Stabilized Prilled Ammonium Dinitramide Particles, and Process for Making the Same, 1999, WO 99/01408
6. Yves Longevialle, An European Co-Operative Programme for New Rocket Propellants, 2002, Advances in Rocket Performance Life and Disposal