

BADANIE HOMOGENICZNEGO STAŁEGO PALIWA RAKIETOWEGO ZAWIERAJĄCEGO DODATKI MODYFIKUJĄCE SZYBKOŚĆ SPALANIA

Przedstawiono wyniki badań homogenicznego stałego paliwa raketowego składającego się z nitrocelulozy, nitrogliceryny i dodatków modyfikujących szybkość spalania. Zastosowanie dodatków modyfikujących proces spalania, pozwoliło uzyskać paliwo o właściwych charakterystykach i parametrach eksploatacyjnych wyrażonych odpowiednimi przedziałami wartości kaloryczności, szybkości spalania, współczynnika wrażliwości temperaturowej i wykładnika potęgowego występującego we wzorze na szybkość palenia paliwa w funkcji zmian ciśnienia. Otrzymanie korzystnych parametrów eksploatacyjnych paliwa okazało się możliwe dzięki synergizmowi zastosowanych komponentów modyfikatora procesu spalania.

1. Wstęp

Homogeniczne stałe paliwa raketowe są mieszaniną składników o bardzo zróżnicowanym charakterze. Efektywność ich spalania jest wypadkową różnych cech energetycznych poszczególnych składników. Niektóre z nich jak nitroceluloza i nitrogliceryna dostarczają energii, inne, jak dinitrotoluen (DNT) - plastyfikują paliwo, jeszcze inne jak sadza czy dodatki tlenków lub soli niektórych metali – modyfikują przebieg spalania. Homogeniczne stałe paliwa raketowe, których podstawowymi składnikami są nitroceluloza (NC) i nitrogliceryna (NG) bez dodatków modyfikujących proces spalania w praktyce jako źródło napędu w silnikach raketowych nie są stosowane ze względu na znaczną zależność ich spalania od ciśnienia, za niskie szybkości spalania oraz niestabilny charakter ich spalania [1-4]. Typowe homogeniczne paliwa raketowe zawierają 50-60% NC i 30-49% NG [4]. Jedną z podstawowych właściwości balistycznych homogenicznych paliw raketowych jest ich szybkość spalania. Zależność szybkości spalania od ciśnienia przy spalaniu bezerozyjnym wyrażona jest za pomocą ogólnie znanego wzoru Vieille'a lub Saint Roberts'a $u = b \cdot p^n$, gdzie u – liniowa szybkość spalania, b – współczynnik stały zależny od własności paliwa, p – ciśnienie w komorze spalania, n – potęgowy wykładnik ciśnienia zależny od rodzaju paliwa [3]. Wartość potęgowego wykładnika ciśnienia określa możliwość uzyskania stabilnego spalania się ładunku w silniku raketowym. Wykładnik n musi być mniejszy od jedności. Im wykładnik n jest mniejszy, tym szybkość spalania paliwa raketowego w mniejszym stopniu zależy od ciśnienia. Uzyskanie takich właściwości paliw jest możliwe poprzez dodanie do nich odpowiednich modyfikatorów balistycznych [5,6]. W charakterze modyfikatorów przebadano szeroki asortyment różnych związków chemicznych, głównie soli lub tlenków metali, głównie ołowiu [6]. Wykazano, że niezbędnym składnikiem zespołu katalizatorów jest

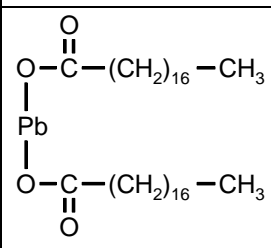
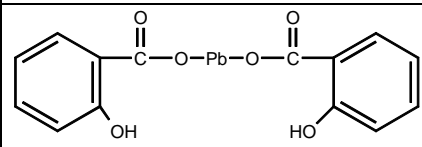
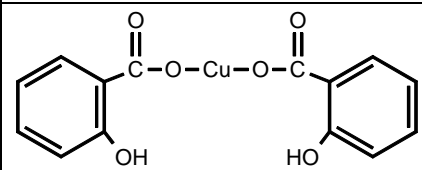
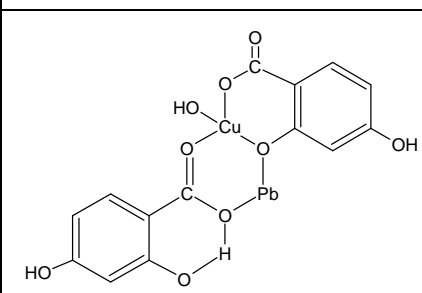
związek ołowiu, najlepiej dwuwartościowego. Znalaziono związki niektórych innych metali, które wraz z jonem ołowiu dwuwartościowego efektywnie obniżają wykładnik potęgowy.

Preckel R. F.[7] jako pierwszy podał składy paliw homogenicznych zawierających w swym składzie dodatki soli ołowiu (tlenki, stearyniany, itp.) w ilościach od 4-10%. Już na początku lat siedemdziesiątych ubiegłego wieku pojawiły się publikacje, zwłaszcza patentowe [8] przedstawiające szeroka gamę składów paliw (27 przykładów) zawierających tylko sole ołowiu jako modyfikatory szybkości spalania. Związki tego typu dodane do paliw wpływają na charakter zmian zależności szybkości spalania od ciśnienia. Camp A.T. przedstawił 25 składów paliw zawierających jako modyfikatory związki ołowiu i miedzi kwasów aromatycznych [9].

Z powyższych danych literaturowych wynika, że w większości przypadków starano się uzyskać lepsze charakterystyki spalania paliw homogenicznych za pomocą dodawania najróżniejszych związków ołowiu jak również i miedzi, a zwłaszcza soli kwasów tłuszczowych.

Użycie kombinacji soli ołowiu i miedzi jako modyfikatorów balistycznych homogenicznych stałych paliw raketowych jest znane od wielu lat. Należą do nich przede wszystkim: stearynian i salicylan ołowiu, salicylan miedzi (tab.1). Związki tego typu są oferowane między innymi przez firmę IPI (Island Pyrochemical Industries) jako [10]: LC-12-0, LC-12-5, LC-12-6, LC-12-7, LC-12-10, LC-12-15, LC-12-20. Nową generację modyfikatorów stanowią chelaty ołowiu-miedziowe (tab.1) [11].

Tabela 1.

Nazwa	Wzór sumaryczny	Wzór strukturalny
stearynian ołowiu	$C_{36}H_{70}O_4Pb$	
salicylan ołowiu	$C_{14}H_{10}O_6Pb$	
salicylan miedzi	$C_{14}H_{10}O_6Cu$	
chelate (salicylan miedziano- ołowiawy)	$C_{14}H_9O_9CuPb$	

2. Opracowanie paliwa homogenicznego spełniającego wymagania w podwyższonej temperaturze [12]

Jednym z istotnych parametrów paliwa oprócz fizycznej i chemicznej stabilności jest zadany poziom szybkości spalania i mała zależność szybkości spalania paliwa od ciśnienia i temperatury dla określonych warunków pracy silnika raketowego.

Wrażliwość paliwa na zmiany temperatury wyrażają tzw. współczynniki temperaturowe [1-3]:

$$\begin{aligned}\sigma_p &= \left(\frac{\partial \ln u}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{u} \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_p \\ \pi_k &= \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_K = \frac{1}{p_1} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_K\end{aligned}\quad (1)$$

gdzie

σ_p - współczynnik temperaturowy wrażliwości prędkości spalania przy ustalonym ciśnieniu;

π_k – współczynnik temperaturowy wrażliwości ciśnienia przy ustalonej wartości $K = A_b/A_t$, (A_b powierzchnia ładunki, A_t przekrój krytyczny dyszy).

Współczynnik σ_p ustalany jest w standardowym teście spalania, zaś π_k w teście silników o różnej skali wielkości.

Typowe wartości tych współczynników to:

$$\sigma_p = 0,001 \div 0,009 \text{ [1/K]} \quad (2)$$

$$\pi_k = 0,067 \div 0,278 \text{ [1/K]}$$

Związek między tymi współczynnikami wyraża się następującą zależnością:

$$\pi_k = \frac{1}{1-n} \cdot \sigma_p \quad (3)$$

Znane są patenty amerykańskie, niemieckie, angielskie, japońskie i rosyjskie dwubazowych paliw raketowych z nitrocelulozą, zawierające rozliczne alifatyczne i aromatyczne związki ołowiu i miedzi (salicylany, acetylosalicylany, rezolcylany, itp.), czy też węglan wapnia i tlenek ołowiu dla obniżenia zależności szybkości spalania od ciśnienia i regulowania ich charakterystyk balistycznych [11,13-22].

W wyniku prowadzonych badań opracowano paliwo zawierające nitrocelulozę, żelatynizator - nitroglicerynę, stabilizator stałości chemicznej – centralit, kombinowany modyfikator spalania: tlenek ołowiu, tlenek niklu, węglan wapnia, salicylan miedziowo-ołowiany, sadzę acetylenową, a także dodatki technologiczne grafit, wazelinę i stearynian cynku spełniające wymagania w podwyższonej temperaturze. Zastosowanie kombinowanego modyfikatora spalania pozwala uzyskać paliwo o wymaganym poziomie szybkości spalania i małej jej zależności od ciśnienia i temperatury. Wytwarzanie i przetwarzanie paliwa odbywa się według znanej w krajowej praktyce technologii zmieszania składników w środowisku wodnym w temperaturze 283÷313 K z końcowym odwodnieniem do 15 %, walcowaniem przy temperaturze 333÷363 K i prasowaniem produktu przy temperaturze 336÷358 K i ciśnieniu 10÷30 MPa.

3. Wyniki badań

Badaniom poddano stałe paliwa homogeniczne o składach w % wag. - tabela 2.

Tabela 2.

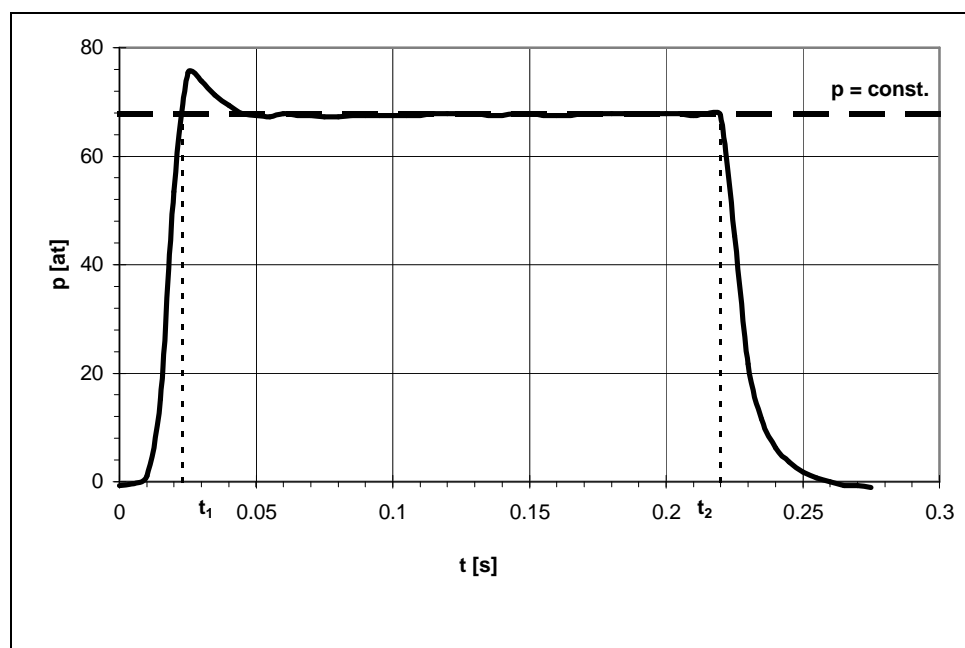
Składniki, [%]		
Nitroceluloza		58,6
Nitrogliceryna		37,4
Dietylodifenylomocznik		2,5
Grafit		0,1
Wazelina		0,4
modyfikatory	PbO ₂	0,5
	Ni ₂ O ₃	0,5
	SCu-Pb powyżej 100%	2,8-4,5
	Sadza powyżej 100%	0,3-0,6

Pomiar kaloryczności przeprowadzano przy pomocy kalorymetru adiabaticznego typ C 4000 firmy IKA. Stałą kalorymetru wyznaczano spalając proch wzorcowy. Naważka badanych paliw wynosiła 6,0 g.

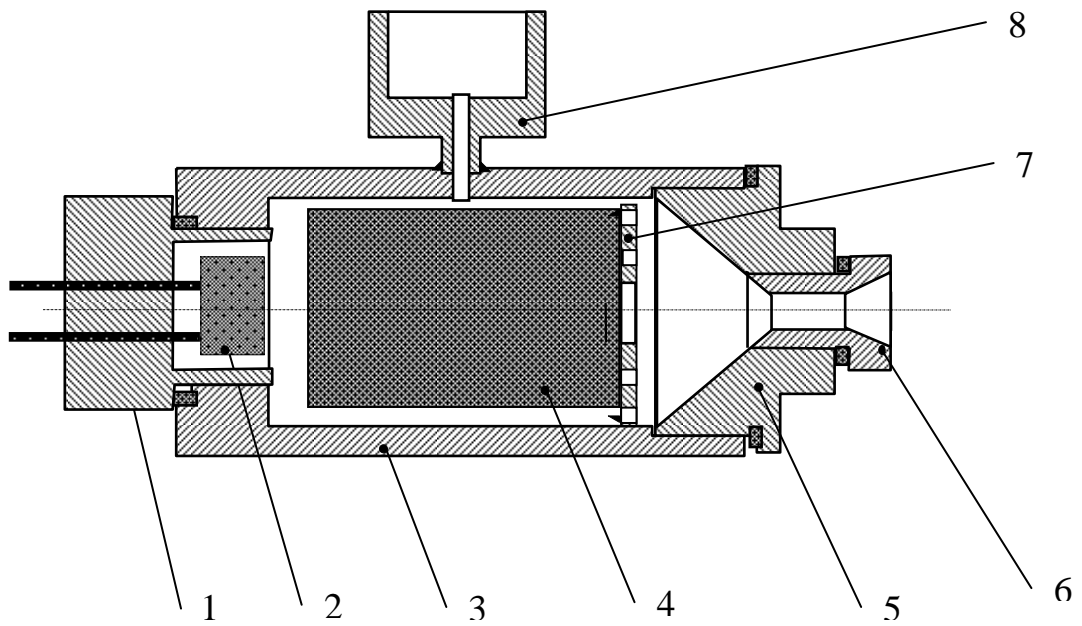
Liniową szybkość spalania określano na podstawie zarejestrowanej zależności $p = f(t)$ - rys. 1 w wyniku spalania w silniku balistycznym (rys. 2) płytek z palwa o wymiarach 20 x 30 x 6 mm, których powierzchnie boczne były zainhibowane. Pozwoliło to określić czas spalania (rys. 1 - czas pomiędzy liniami pionowymi $t_2 - t_1$) i pośrednio obliczyć liniową szybkość

spalania z zależności $u = \frac{d}{2t}$, gdzie d - grubość płytki, $t = t_2 - t_1$ - czas spalania. Różne wartości $p = \text{const.}$ uzyskiwano spalając płytki z paliwa w silnikach różniących się tylko średnicą krytyczną dyszy 6 (rys. 2).

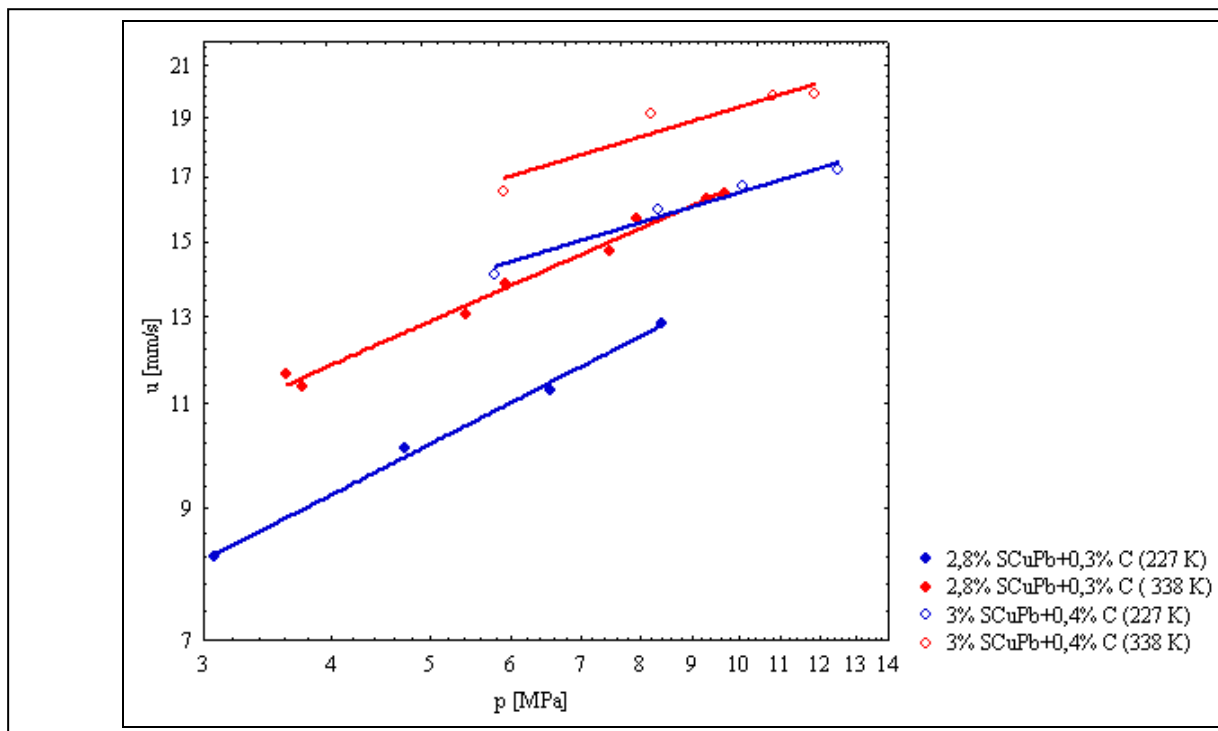
Zależności $u = f(p)$ dla badanych paliw przedstawiono na rys. 3—6



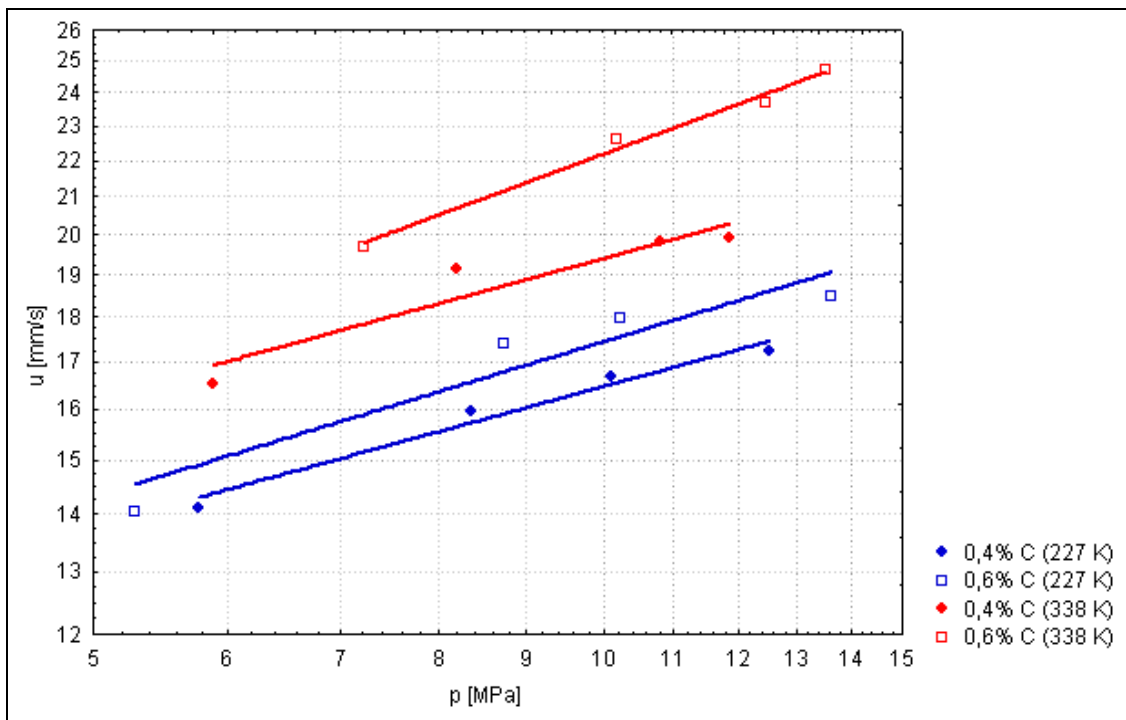
Rys. 1. Przykładowa zależność $p = f(t)$ dla badanych paliw.



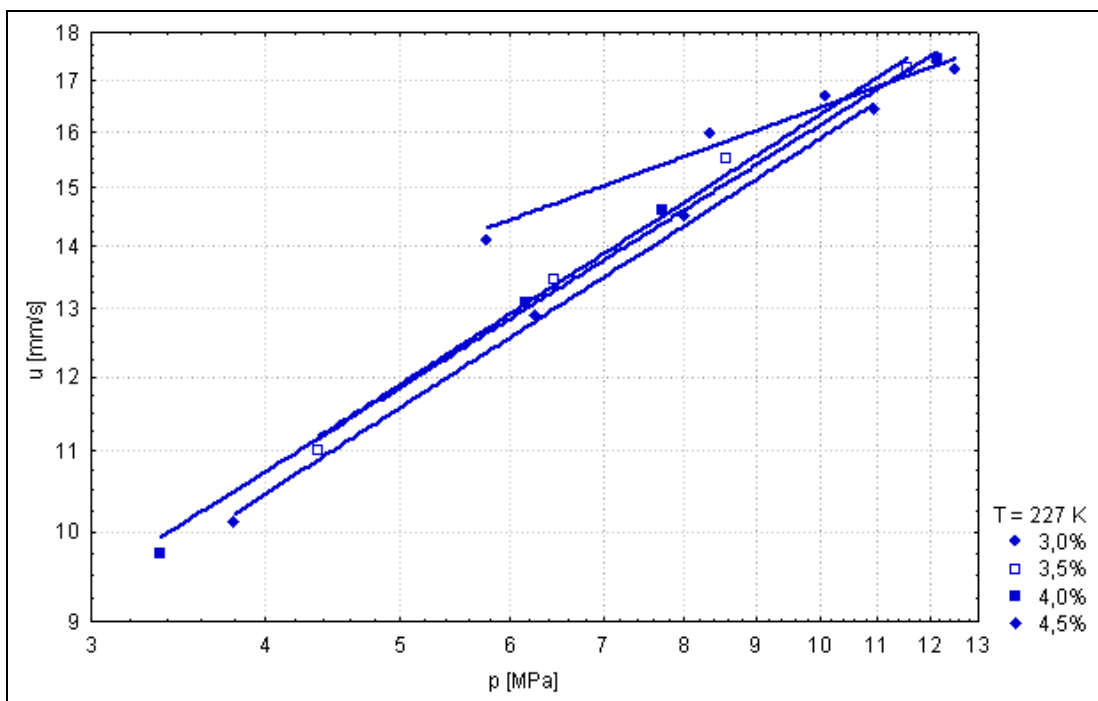
Rys. 2. Silnik balistyczny do pomiaru liniowej szybkości spalania: 1 - korek zapłonnik, 2 - zapłonnik, 3 - korpus komory, 4- paliwo, 5 - korpus dyszy, 6 - dysza, 7 - ruszt, 8 - gniazdo przetwornika ciśnienia.



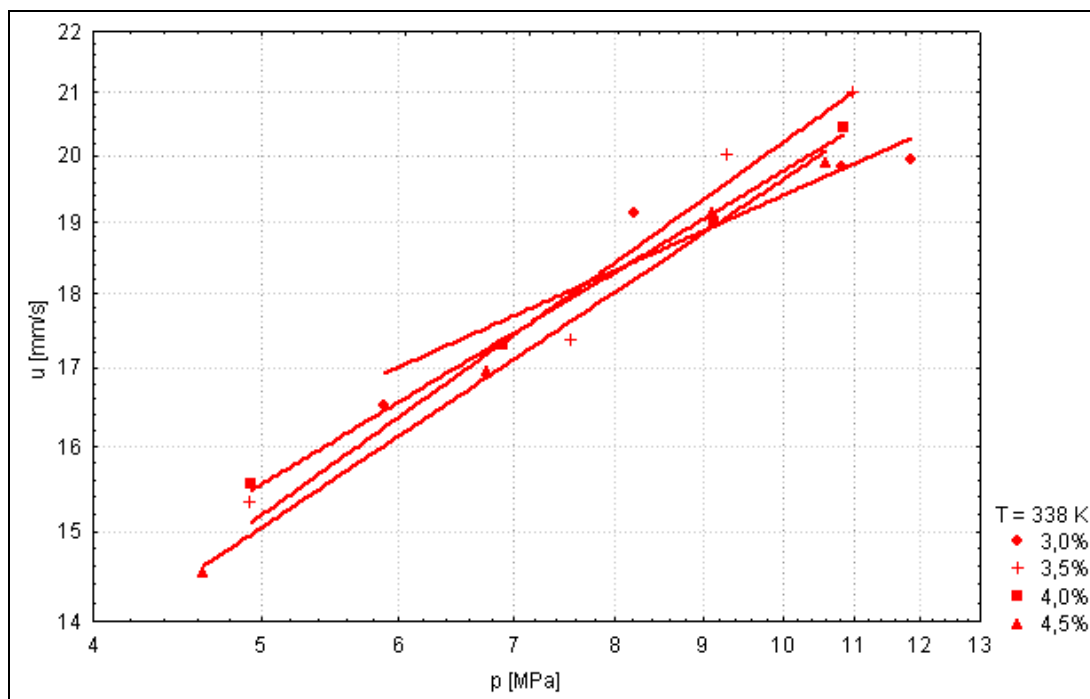
Rys. 3. Zależność $u = f(p)$.



Rys. 4. Zależność $u = f(p)$.



Rys. 5. Zależność $u = f(p)$.



Rys. 6. Zależność $u = f(p)$.

4. Podsumowanie

Opracowane paliwo charakteryzuje się: 1. kalorycznością $Q = 4120 \div 4280$ kJ/kg, 2. niską wrażliwością na zmiany ciśnienia dla zakresu ciśnień $p = 4 \div 12$ MPa i temperatury $T = 227, 338$ K: współczynnik $n = 0,3, 0,4$, współczynnik wrażliwości temperaturowej $\sigma_p = (0,0012 \div 0,0022)/K$, 3. liniową szybkością spalania $u = 1,0 \div 1,7$ cm/s dla $T = 227$ K i $u = 1,1 \div 2,1$ cm/s dla $T = 338$ K.

Literatura

- [1] Sutton G. P., Biblarz O., Rocket Propulsion Elements, New York, John Wiley & Sons, 2001.
- [2] Davenas A., Solid Rocket Propulsion Technology, Oxford, Pergamon Press, 1993.
- [3] Kubota N., Propellants and Explosives. Thermochemical Aspects of Combustion, Weinheim, WILEY-VCH GmbH, 2007.
- [4] Folly P., Mäder P., Propellant Chemistry, Chimia 58, 2004, 374-382.
- [5] Kaye S. M., Encyclopedia of Explosives and Related Items Part 2700, Vol.8, New Jersey, 1978.
- [6] Florczak B., Modyfikatory balistyczne homogenicznych stałych paliw raketowych, Organika – Prace Nauk. Inst. Przem. Org., 2001-2002, 45-54.
- [7] Patent USA nr 3032972, 1962.
- [8] Patent USA nr 3033718, 1962.
- [9] Patent USA nr 3138499, 1964.

- [10] <http://www.islandgroup.com/BallisticModifiers.html>.
- [11] Patent USA nr 4243444
- [12] P-380050
- [13] Patent USA nr 3085819
- [14] Patent USA nr 3104190
- [15] Patent USA nr 3228815
- [16] Patent USA nr 3860462
- [17] Patent USA nr 3821042
- [18] Patent USA nr 3923504
- [19] Patent USA nr 4202714
- [20] Patent niemiecki nr 1279961
- [21] Patent brytyjski nr 1279961
- [22] Patent japoński nr 4428307
- [23] Patent rosyjski nr 2090544