

PERSPEKTYWY ROZWOJU STAŁYCH HETEROGENICZNYCH PALIW RAKIETOWYCH

Stałe heterogeniczne paliwa raketowe stosowane są głównie w silnikach raketowych: przeciwpancernych pocisków kierowanych, artyleryjskich pocisków raketowych, rakiet przeciwlotniczych bliskiego, średniego i dalekiego zasięgu.

Klasyczne stałe heterogeniczne paliwa raketowe to paliwa, których podstawowymi składnikami są: utleniacz (NA), lepiszcze na bazie ciekłego kauczuku z grupami funkcyjnymi (PBAN, CTPB lub HTPB) i modyfikatory szybkości spalania oraz dodatkowo proszki metali (np. Al, Mg).

Nowoczesne paliwa tzw. wysokoenergetyczne, to paliwa zawierające nitroaminy (heksogen, oktogen), perspektywiczne – nitrozwiązki: CL-20, TNAZ lub ONC.

1. Wstęp

Historycznie biorąc pierwszym złożonym paliwem raketowym był GALCIT (*Gugenheim Aeronautical Laboratory California Institute of Technology*) będący mieszaniną nadchloranu potasu i asfaltu, często z dodatkiem oleju, którą topiono i zalewano do silnika. Paliwa tego typu miały zasadnicze wady – nie były elastyczne, a ponadto posiadały także niską wytrzymałość.

Generalnie rzecz ujmując, stałe heterogeniczne paliwa raketowe są fizyczną mieszaniną stałego utleniacza i ciekłej substancji palnej (lepiszcza) oraz różnego rodzaju dodatków (np. proszki metali, modyfikatory szybkości spalania), które po utwardzeniu (usieciowaniu) w podwyższonej temperaturze tworzą zwartą masę o odpowiednich właściwościach fizyko–mechanicznych i dlatego nazywane są heterogenicznymi lub złożonymi. Utleniaczami w paliwach tego typu są z reguły drobno krystaliczne substancje nieorganiczne o dużej zawartości aktywnego tlenu, przede wszystkim jest to nadchloran amonu (NA), a rolę składnika palnego spełniają specyficzne substancje organiczne, które są równocześnie lepiszczami. Lepiszczka - to najczęściej mieszanina: ciekłego syntetycznego kauczuku z grupami funkcyjnymi, środka sieciującego (utwardzającego) i plastyfikatora [1,2].

2. Skład paliw

Typowe stałe paliwo raketowe, jakie jest np. stosowane w silnikach raketowych pomocniczych promów kosmicznych i rakiet kosmicznych (rys. 1) [3,4] jest kompozycją składającą się z cząstek NA i aluminium osadzonych w lepiszczu (rys. 2, 3). Typowy skład to: 69,6% NA, 16% Al, 0,4% Fe_2O_3 , 12,04% PBAN i 1,96% żywicy

epoksydowej. Egzotermiczna reakcja aluminium z H_2O i CO_2 w komorze silnika zwiększa impuls właściwy o około 10%.

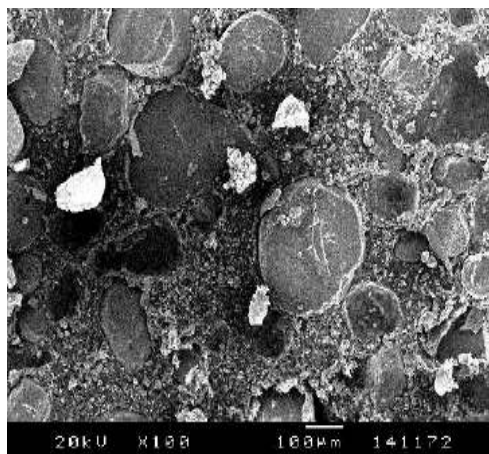


a)

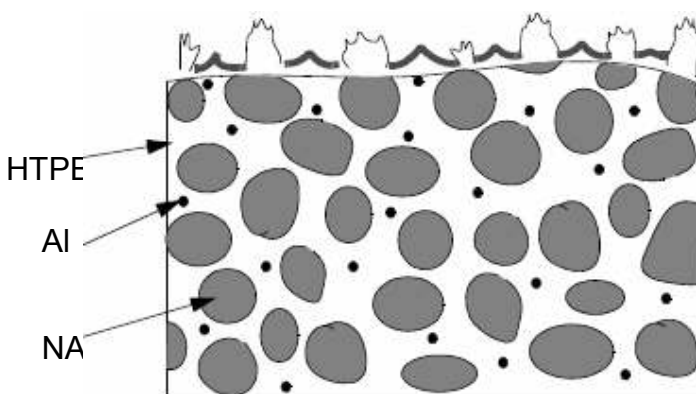


b)

Rys.1. Start promu kosmicznego Columbia (a) [3] i rakiety kosmicznej Arian (b) [4] – silniki raketowe pomocnicze pracują.



Rys.2. Zdjęcie mikroskopowe paliwa (NA/Al/lepiszcze).



Rys.3. Struktura paliwa.

Zawartość NA w paliwach wynosi od 50 do 85% w zależności od składu paliwa. Nadchloran amonu produkowany jest ze średnim rozmiarem cząstek 200-400 μm (70-40 mesh). Z kolei zawartość lepiszcza w paliwie może wynosić 10-35%. Głównym składnikiem lepiszcza są substancje polimeryczne (kauczuki syntetyczne tzw. prepolimery) takie jak: PBAN - kopolimer butadienu, akrylonitrylu i kwasu akrylowego, CTPB – polibutadien zakończony karboksylowymi grupami funkcyjnymi czy też HTPB – polibutadien zakończony hydroksylowymi grupami funkcyjnymi oraz środki utwardzające i wiążące: MAPO, BITA (HX-868), Tepanol (HX-878), Tepan (HX-879), HX-752, HX-874, HX-877. Te ostatnie stosowane są w celu poprawienia wiązania i adhezji pomiędzy lepiszczem i utleniaczem - NA. Wprowadzenie ich do

paliwa w znacznym stopniu poprawia fizyczne właściwości paliwa przez zwiększenie jego wytrzymałości na naprężenia i odkształcenia. Środki sieciujące stosowane są dodatkowo tylko w przypadku paliw zawierających HTPB i ich zawartość jest nie większa niż 0,3%. Same środki utwardzające stosowane są do paliw zawierających PBAN lub CTPB [5].

MAPO jest środkiem utwardzającym dla prepolimeru CTPB i wiążącym dla prepolimeru HTPB podobnie jak BITA i Tepan.

Przykładowy skład paliwa podano w tabeli 1.

Tabela 1. Skład paliwa [6]

Składniki	%	Funkcja
NA	74	Utleniacz
R45-M (HTPB)	14	Lepiszczce
2-Ethylhexyl Acrylate (EHA)	6,5	Plastyfikator
diizocyjanian isoforonu (IPDI)	3,5	środek utwardzający
Fe ₂ O ₃	1,25	katalizator spalania
HX-878 (Tepanol)	0,75	środek wiążący

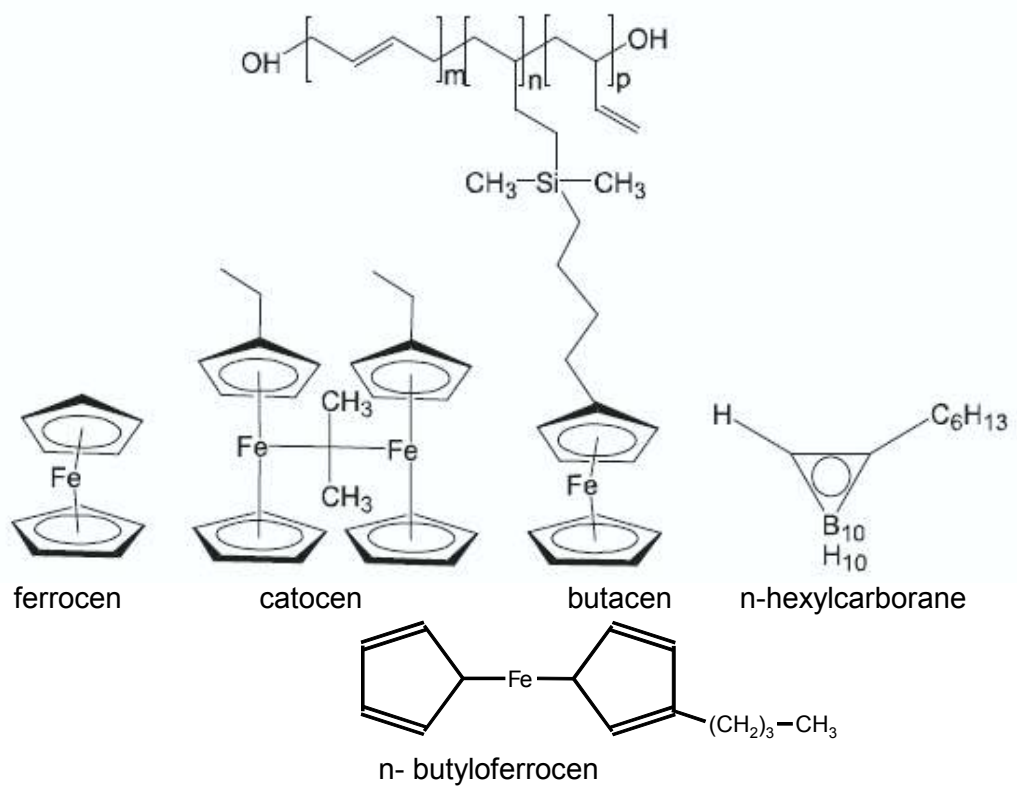
Innymi nie mniej ważnymi dodatkami paliw są tzw. modyfikatory szybkości spalania, które pozwalają otrzymać paliwa o wymaganych szybkościach spalania w zależności od potrzeb. Najczęściej stosowanymi tego typu związkami są: ferrocen, catocen, n-butyloferrocen, butacen, (rys.4) oraz inne pochodne ferrocenu. Ferroceny mają główne zastosowanie w małokalibrowych rakietach bliskiego zasięgu. Zwiększają one wrażliwość paliwa na zapłon przypadkowy spowodowany tarcieniem lub elektrycznością statyczną. Butacen spełnia podwójną rolę – lepiszcza i modyfikatora szybkości spalania. Związki borowodoru (n-hexylocarborane) są używane do paliw o ekstremalnie wysokiej szybkości spalania. Są rzadko stosowane w paliwach silników rakietowych pocisków balistycznych [5].

Rozwój heterogenicznych stałych paliw rakietowych następował od kompozycji typu asfalt/nadchloran potasu aż do bardziej nowoczesnych zwanych wysokoenergetycznymi - HTPB/NA/aluminium/nitroaminy [1,7], co nie oznacza iż nie są prowadzone dalsze badania w tym kierunku.

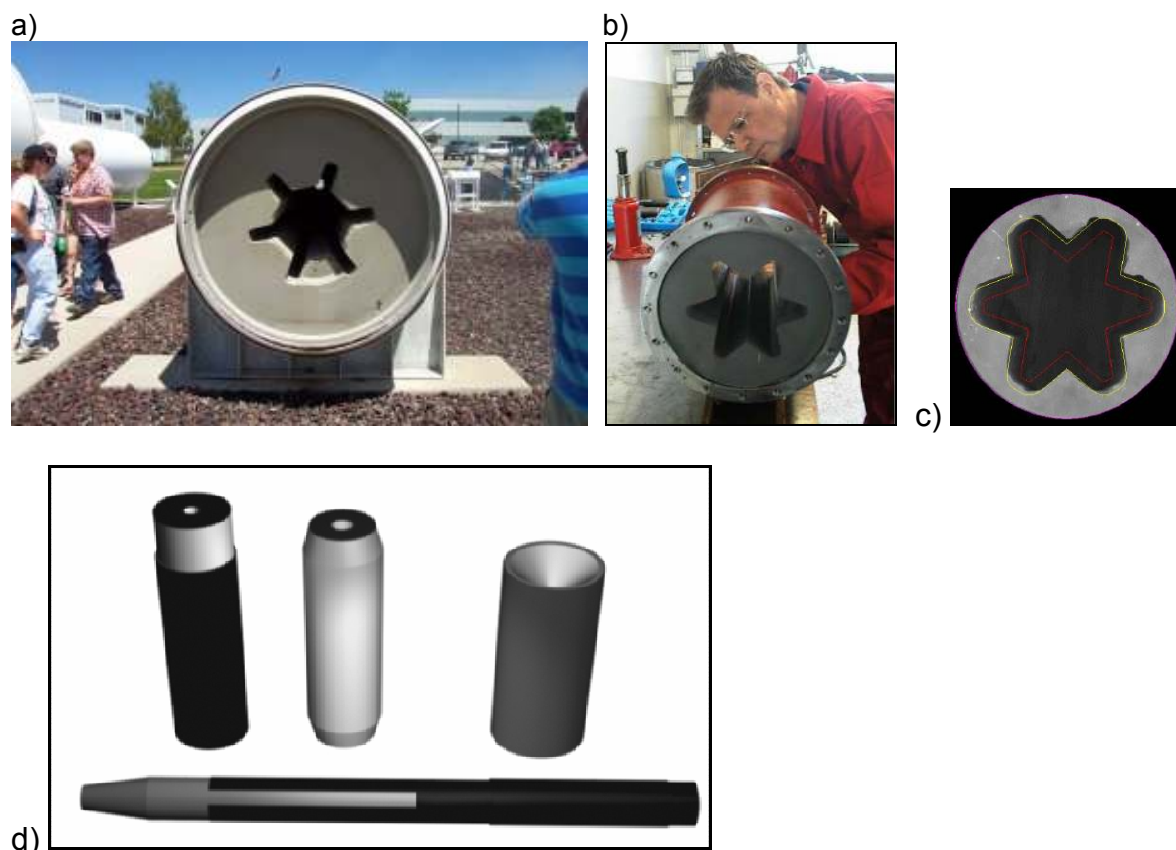
Z wyżej wymienionych paliw mogą być produkowane ładunki napędowe różnego kształtu (rys.5) [8-10].

3. Zastosowanie paliw

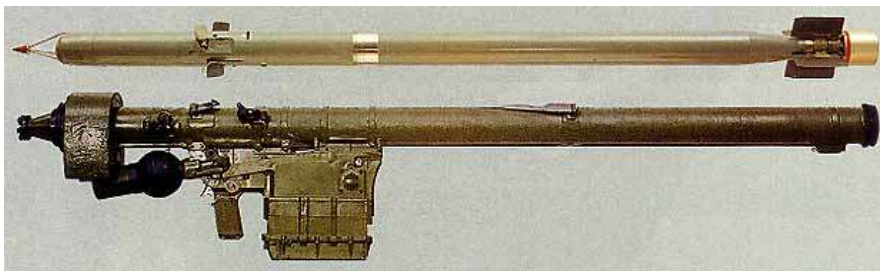
Stale heterogeniczne paliwa rakietowe stosowane są między innymi w silnikach rakietowych: przeciwpancernych pocisków kierowanych, artyleryjskich pocisków rakietowych, rakiet przeciwlotniczych bliskiego, średniego i dalekiego zasięgu, manewrujących pociskach rakietowych (rys.6-9) [11-15]. W zestawach przeciwlotniczych (Igła, Stinger) silnik rakietowy marszowy na paliwo stałe heterogeniczne charakteryzuje się dwuzakresowym reżimem pracy.



Rys.4. Akceleratory szybkości spalania [4].



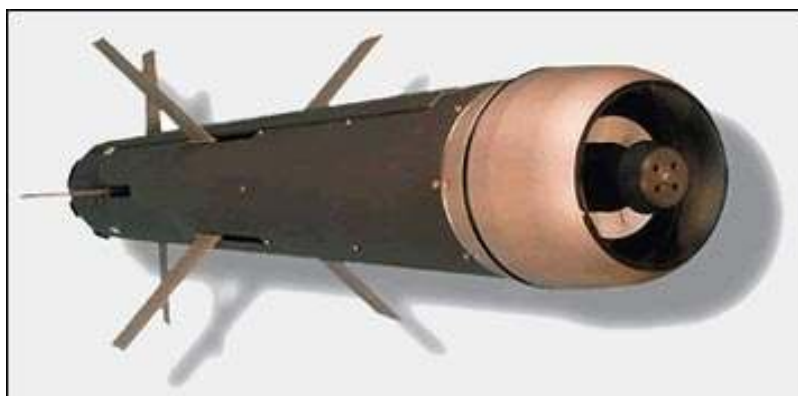
Rys.5. Kształty i wielkości ładunków napędowych : c) – ładunek napędowy po 1 s pracy silnika [8-10].



Rys.6. Zestaw przeciwlotniczy Igła 1M (rakiet, wyrzutnia z mechanizmem startowym i źródłem zasilania) [12].



Rys.7. Zestaw przeciwlotniczy Stinger (wyrzutnia z mechanizmem startowym, rakiet) [13].

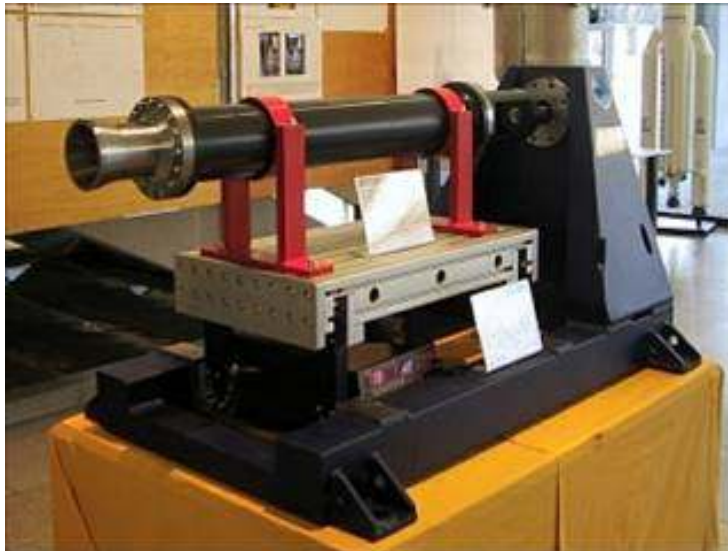


Rys.8. Przeciwpancerny pocisk kierowany Spike-MR (Gill) [14].



Rys. 9. Zestaw przeciwlotniczy Patriot – start rakiety [15].

Małogabarytowe silniki raketowe bada się m.in. na niżej pokazanym stanowisku (rys.10).



Rys.10. Stanowisko do badania silników raketowych (Swiss Propulsion Laboratory) [16].

O zastosowaniu paliw decydują ich charakterystyki techniczne. Porównanie tych charakterystyk ilustruje tabela 2.

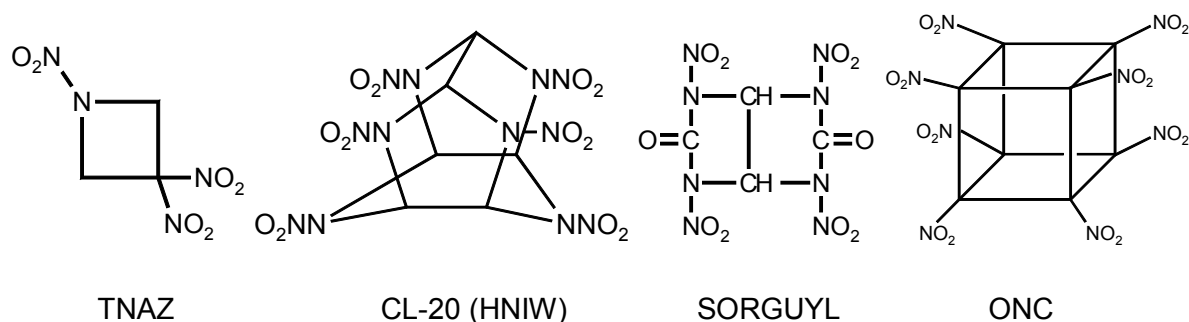
Tabela 2. Porównanie danych technicznych stałych paliw raketowych

Typ paliwa	I_j , [Ns/kg]	T_k [°C]	Gęstość, [g/cm ³]	Zawartość metalu, [%]	u_7 [cm/s]	n	Metoda wytwarzania
PVC/AP/Al	2600-2650	3100	1,77	21	1,14	0,35	odlewanie lub wyłaczanie
PS/AP	2300-2400	2600	1,72	0	0,89	0,43	jw.
PS/AP/Al	2400-2500	2760	1,72	3	0,79	0,33	odlewanie
PU/AP/Al	2600-2650	2980-3300	1,77	16-20	0,69	0,15	jw.
PBAN/AP/Al	2600-2630	3200	1,77	16	1,40	0,33	jw.
CTPB/AP/Al	2600-2650	3100-3200	1,77	15-17	1,14	0,40	jw.
HTPB/AP/Al	2600-2650	3100-3200	1,85	4-17	1,02	0,40	jw.
PBAA/AP/Al	2600-2650	2980-3300	1,77	14	0,81	0,35	jw.

gdzie: I_j – impuls właściwy;
 T_k – temperatura w komorze;
 u_7 – szybkość spalania przy ciśnieniu 7 MPa;
 n – wykładnik potęgowy ($u = ap^n$)

4. Materiały wysokoenergetyczne stosowane i możliwe do zastosowania w paliwach

W celu obniżenia temperatury spalania i redukcji dymu oraz spowodowania zdolności paliwa do detonacji, dodaje się nitroaminy (heksogen, oktojen – rys.4) w ilości do 30%, które są produkowane dla tego celu ze średnimi rozmiarami cząstek w zakresie 150-160 μm (100-80 mesh) [5]. Perspektywiczne paliwa mogą zawierać TNAZ, CL-20, SORGUYL lub ONC – rys.11 [17].



Rys.11. Materiały wysokoenergetyczne stosowane i możliwe do zastosowania w paliwach.

5. Perspektywiczne paliwa raketowe

Perspektywiczne paliwa, to paliwa o niskim poziomie dymotwórczości podczas spalania, wysokim impulsie jednostkowym i liniowej szybkości spalania oraz zmniejszonej wrażliwości [18].

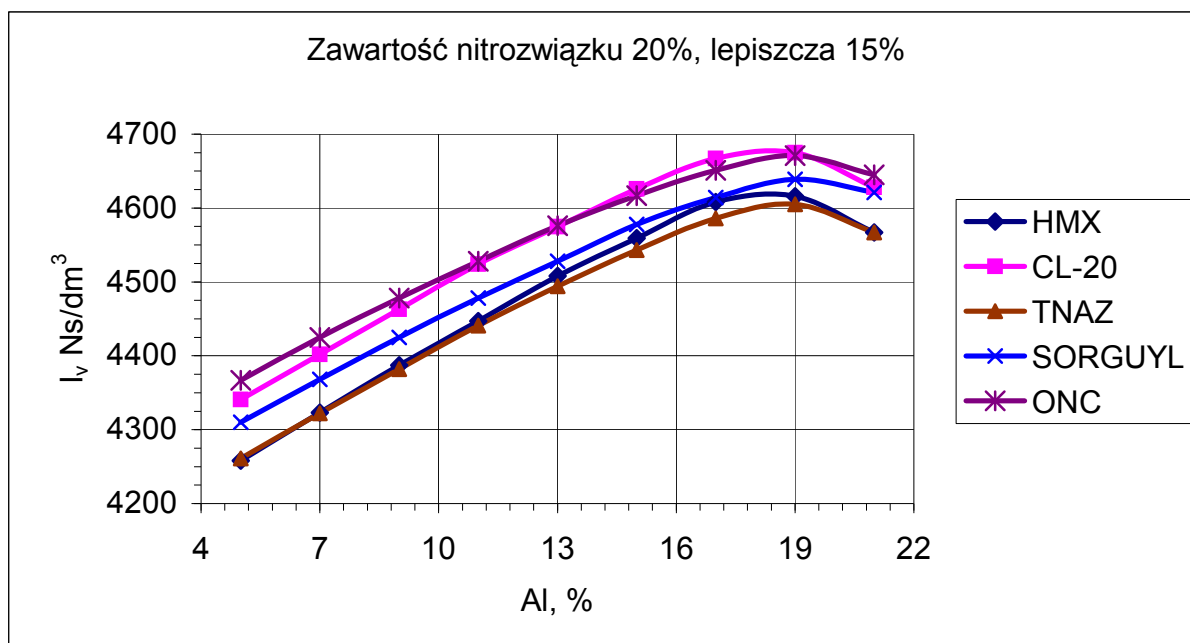
Z danych literaturowych [9, 18-20] wynika, że zastosowanie nowych nitrozwiązków TNAZ, CL-20, SORKUYL, ONC oraz akceleratorów szybkości spalania będących pochodnymi ferrocenu (rys. 4) zapewnia wyprodukowanie paliw o wyżej wymienionych parametrach. Otrzymanie nowego nitrozwiązku o nazwie oktanitrokuban (ONC) najsilniejszego materiału wybuchowego (tzw. Super Bum) o 30% silniejszego od materiałów uważanych dotąd za najsilniejsze pozwala przypuszczać, że może on w niedalekiej przyszłości także znaleźć zastosowanie w stałych heterogenicznych paliwach raketowych pod warunkiem, że koszty jego wytwarzania ulegną znacznemu obniżeniu [21].

6. Szacowanie numeryczne parametrów termochemicznych

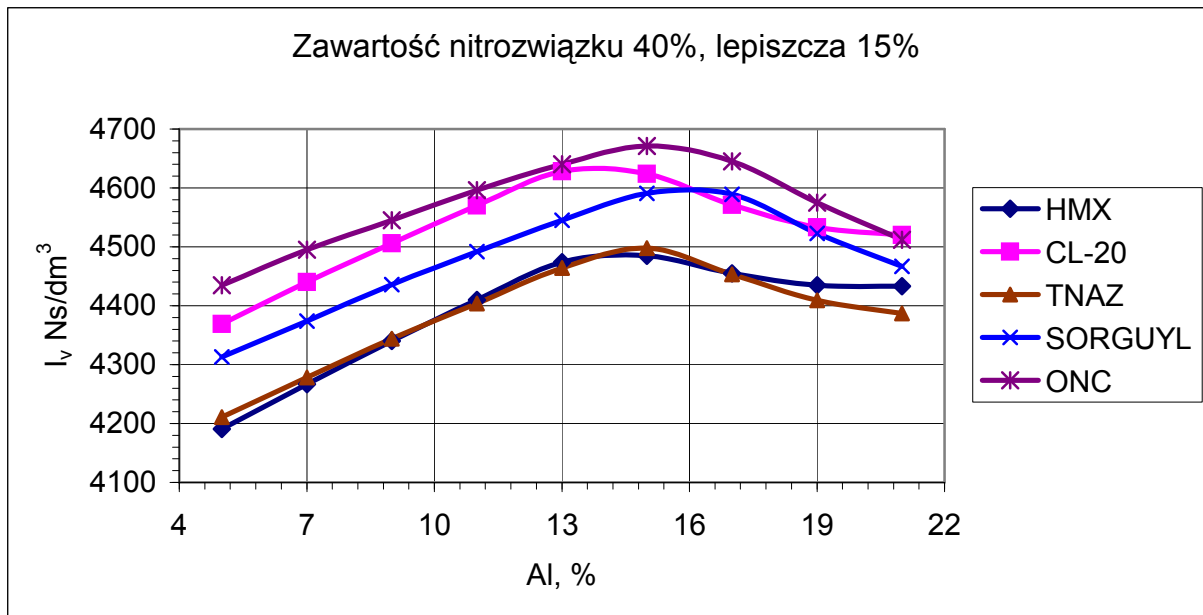
Termochemiczne parametry mieszanin paliwowych obliczono stosując program *ICT Thermodynamic Code*, oparty na algorytmie opracowanym przez NASA [22,23]. Obliczenia były przeprowadzone dla:

- stanu równowagi,
- ciśnienia w komorze, $p_k = 70$ bar i na wylocie dyszy, $p_0 = 1$ bar,
- dla paliwa na bazie NA i lepszca (PBAN, żywica epoksydowa, ADO).

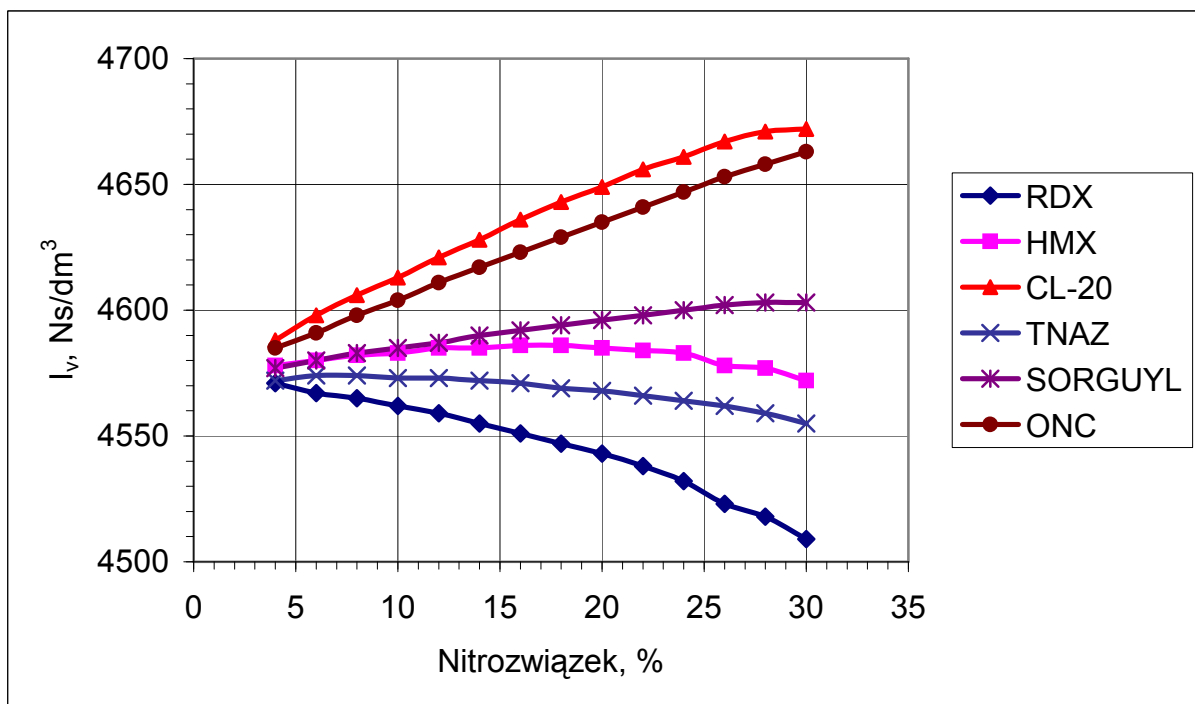
Wyniki obliczeń przedstawiono na poniższych wykresach 12-17, które obrazują wpływ nitrozwiązków na właściwości paliw (I_v , T_k).



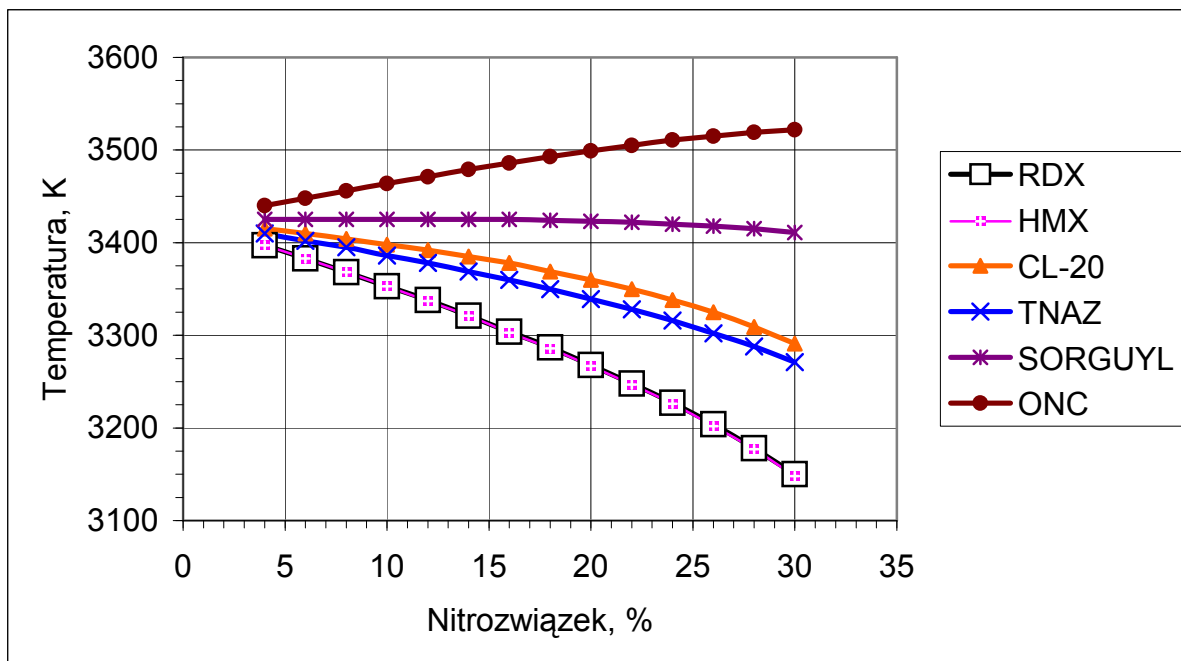
Rys.12. Zależność I_v od zawartości Al w paliwie.



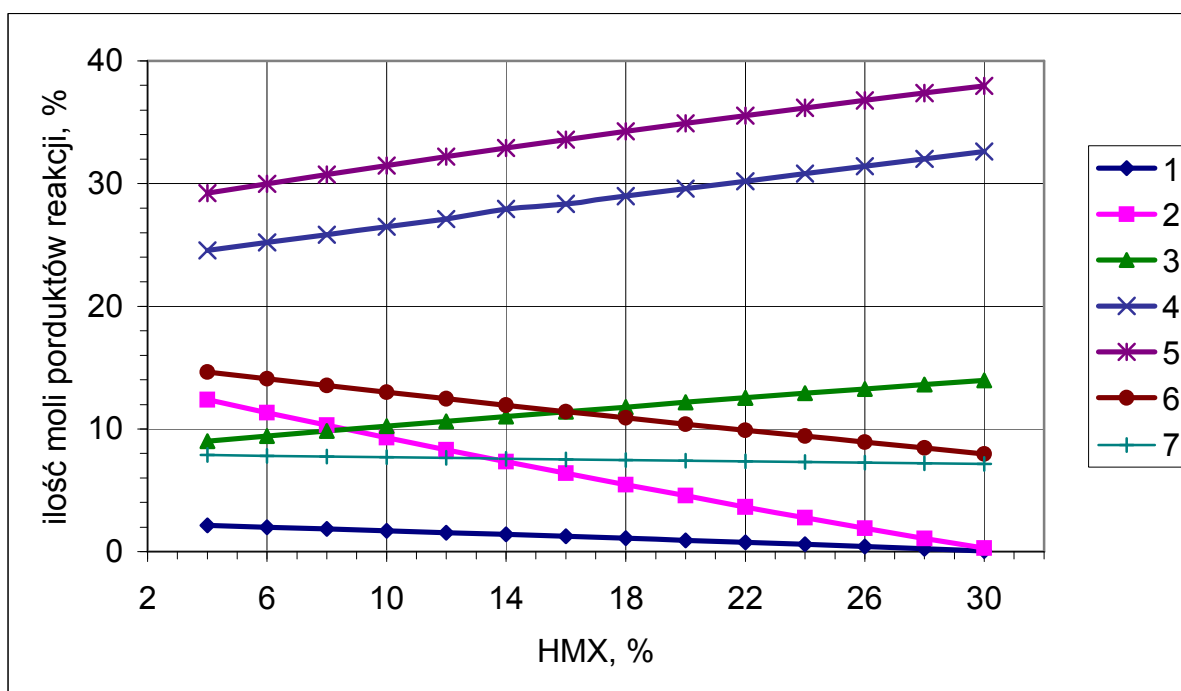
Rys. 13. Zależność I_v od zawartości Al w paliwie.



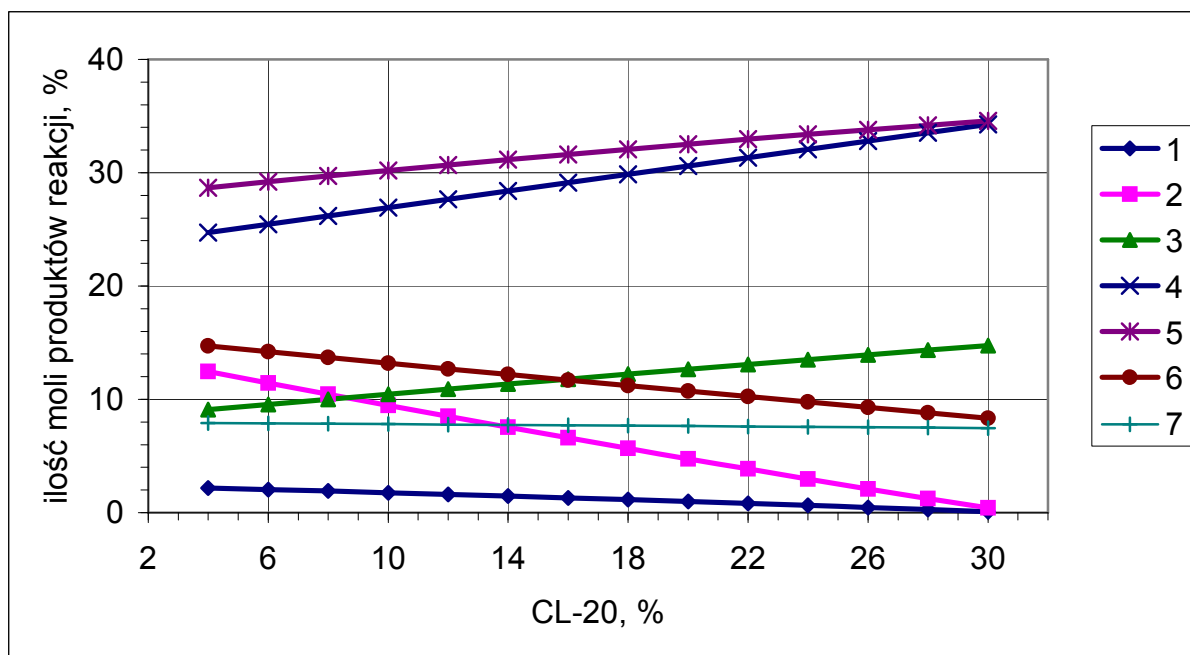
Rys. 14. Zależność I_v od zawartości nitrowiązku w paliwie. Paliwo o składzie 15% lepiszcza, 16 % Al, 65-39% NA.



Rys. 15. Zależność T_k od zawartości nitrozwiazku w paliwie. Paliwo o składzie 15% lepszczca, 16 % Al, 65-39% NA.



Rys.16. Produkty spalania na wylocie dyszy: 1- CO_2 , 2- H_2O , 3- N_2 , 4-CO, 5- H_2 , 6- HCl, 7- Al_2O_3 . Paliwo o składzie 15% lepszczca, 16 % Al, 65-39% NA.



Rys.17. Produkty spalania na wylocie dyszy: 1- CO₂, 2- H₂O, 3-N₂, 4-CO, 5-H₂, 6- HCl, 7- Al₂O₃. Paliwo o składzie 15% lepiszcza, 16 % Al, 65-39% NA.

Z wykresów (rys. 12-14) wynika, że najwyższe wartości impulsu właściwego objętościowego I_v otrzymuje się w przypadku CL-20 i ONC. Jednocześnie daje się zauważyć, że dla paliw zawierających aluminium w miarę zwiększania zawartości nitrozwiązku w paliwie z 20% (rys. 12) do 40% (rys. 13), maksimum I_v przesuną się w kierunku mniejszej zawartości pyłu aluminiowego w paliwie z ok. 18% do ok. 15%. W przypadku wprowadzenia do paliwa HMX (oktogenu) obserwuje się, że ze wzrostem jego zawartości w paliwie (4-30%) $I_v \cong \text{const}$ (rys.14). Dodatek nitrozwiązków do paliwa, takich jak: HMX, CL-20, TNAZ powoduje obniżenie temperatury spalania w komorze silnika T_k (rys.15) jak również zmniejszenie ilości niektórych produktów gazowych powstających podczas spalania paliwa a mianowicie CO₂, H₂O i HCl i wzrost CO i H₂ (rys. 16,17). Jest to z punktu widzenia śledzenia i utrudniania wykrywania pocisków rakietowych korzystne - zmniejsza bowiem poziom dymotwórczości podczas pracy silnika rakietowego.

7. Wnioski

Perspektywnymi stałymi paliwami rakietowymi są paliwa wysokoenergetyczne, nowej generacji o zmniejszonej wrażliwości i dające w wyniku spalania czystsze gazy, w których stosowane są materiały wybuchowe: HMX, CL-20, TNAZ, ONC. Z przeprowadzonych szacowań obliczeń numerycznych wynika, że zastosowanie ww. materiałów wysokoenergetycznych powoduje obniżenie temperatury spalania, zmniejszenie w produktach spalania zawartości H₂O, CO₂ i HCl, a także wzrost impulsu właściwego dla paliw zawierających SORGUYL, CL-20 czy ONC oraz niezmiennosc impulsu w przypadku paliwa z HMX.

Literatura

- [1] Davenas A., Solid Rocket Propulsion Technology, Pergamon Press, Oxford, 1993.
- [2] Hunley J. D., The History of Solid-Propellant Rocketry: What We Do and Do not now, Presented as AIAA 99-2925 Invited Paper at the 35th AIAA, ASME, SAE, ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit, Los Angeles, California, June 20-24, 1999.
- [3] <http://commons.wikimedia.org/wiki/STS-1>
- [4] Folly P., Mäder P., Propellant Chemistry, *Chimia* 58(2004) 374-382.
- [5] www.fas.org/nuke/control/mtrc/text/mtrc_handbook_item4.pdf
- [6] Purrinton G. W., Plastic Resin Bonded High Energy Rocket Fuel System, Firefox Enterprises, Inc. 1989.
- [7] McSpadden H. J., Comparison of Propellants and the Processing Methods, Prepared for the 3rd IASPEP, Chengdu, China, 5-8 October, 1999.
- [8] Buchalik K., Florczak B., Lipiński M., Stałe paliwa rakietowe – stan obecny perspektywy rozwoju, *Problemy Techniki Uzbrojenia*, 78, Nr 3, 129-142 (2001).
- [9] Buchalik K., Florczak B., Specyficzne tworzywa napędem silników rakietowych, *Rynek Chemiczny*, 2002, 5, 19-24.
- [10] <http://www.nf.suite.dk/stargrain>.
- [11] Kostrow R., Makuszewski M., Studencki M., *Rakiety i artyleria wojsk lądowych*, Dom Wyd. Bellona, Warszawa, 2001.
- [12] www.naval-technology.com/projects/mirage_boat/mirage_boat3.html
- [13] www.combatindex.com/hardware/detail/mis/stinger.html
- [14] www.military.com/soldiertech/0,14632,Soldiertech_SPIKE,,00.html
- [15] www.namsa.nato.int/gallery/ws_patriot_f.htm
- [16] www.spl.ch/temp/Test-stand
- [17] Bircher H., Explosive Substances and Their Applications: An Overview, *Chimia*, 58(2004) 355-362.
- [18] Mathieu J., Stucki H., Military High Explosives, *Chimia* 58(2004) 383-389.
- [19] Cudziło S., Wojskowe materiały wybuchowe – teraźniejszość i przyszłość, *Wojskowy Przegląd Techniczny i Logistyczny*, nr 4, 2001, s. 34.
- [20] Florczak B., Lipińska K., Thermochemical Properties of Composite Propellants Combustion Products, Proceedings of the 4th Seminar New Trends in Research of Energetic Materials, Pardubice, 2001, 86-98.
- [21] Mao-Xi zhang, Eaton P. E., Gilardi R., *Angew. Chem. Ind. Ed.* 39, 2, 401-403, 2000.
- [22] Gordon, S. and McBride, B. J., Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications, NASA Reference Publication. I. Analysis 1311, October 1994.
- [23] Gordon, S. and McBride, B. J., Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications, NASA Reference Publication. II. Users Manual and Program Description 1311, June 1996.