

Pirotehničke pripalne smeše na bazi politetrafluoretilena

Mr Dragoslav Negoicić, dipl.inž.¹⁾
Branko Živojinović, dipl.inž.¹⁾

Pirotehničke pripalne smeše na bazi politetrafluoretilena (PTFE) kao oksidansa, predstavljaju perspektivne smeše za pripaljivanje raketnih goriva. Prikazani su rezultati ispitivanja karakteristika gorenja različitih smeše variranjem sadržaja komponenti i njihove granulacije. Ustanovljeno je da se smeše na bazi magnezijum/PTFE/viton A (fluorel) mogu uspešno primeniti kod pripaljivanja određenih raketnih goriva, pa ovaj rad daje osnove za buduća istraživanja problema ove oblasti.

Ključne reči: Pirotehnička pripalna smeša, PTFE, viton A, fluorel, raketno gorivo.

Uvod

PRVIE pripale raketnih goriva su zasnovane na crnom barutu koji se dugo koristio kao jedini pripalni sastav za raketne motore, a i danas je njegov udeo u pripaljivanju raketnih goriva značajan. Upotrebom savremenih pirotehničkih smeša, koje imaju sve veći značaj u rešavanju problema pripaljivanja, crni barut je u novije vreme potiskivan.

Prikazane su obrađene pripalne pirotehničke smeše sa oksidansima bez kiseonika, odnosno pirotehničke smeše na bazi politetrafluoretilena (PTFE) kao najperspektivniji i najviše istraženi sastavi [1,2...8]. Smeše Mg/PTFE se u novije doba sve više koriste za pripaljivanje čvrstih raketnih goriva [3,9-11]. Karakteriše ih niz prednosti: visok energijski potencijal, mala zavisnost brzine gorenja od temperature i pritiska, laka izrada granula i tableta visokih mehaničkih karakteristika, stabilno gorenje na niskim pritiscima, mala higroskopnost, neosetljivost na udar i trenje itd. Ovim smešama se, kao vezivo, dodaje „viton A” (trgovački naziv za američko tržište), odnosno „fluorel” (trgovački naziv za evropsko tržište), koji su po hemijskom sastavu kopolimer heksafluorpropilena i vinilidenfluorida. Ovaj tip veziva olakšava izradu pirotehničke smeše, poboljšava njenu homogenost, omogućava bolje presovanje i mehaničke karakteristike.

Teorijski deo

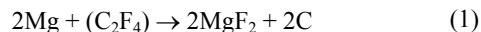
Sastave Mg/PTFE/viton A karakterišu dobre pripalne karakteristike, otpornost na spoljašnje uticaje i obrazovanje užarenih čvrstih i tečnih čestica u produktima gorenja koje omogućavaju brz prenos toplote na površinu čvrstog raketnog goriva.

U radovima [2,4,8] teorijski su analizirani sastavi Mg/PTFE/viton A pri čemu je variran sadržaj Mg od 10% do 80%, a sadržaj vitona A od 0% do 20%. U tabeli 1 su prikazani rezultati proračuna sadržaja produkata gorenja

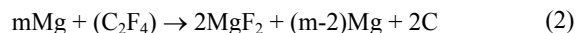
zavisno od sastava na pritisku gorenja od 2MPa.

U procesu oksidacije (gorenja) veoma je važna količina oslobođene toplote, a ona je veća nego pri oksidaciji kiseonikom. Gorenje Mg sa PTFE je tipičan primer brze oksidacije Mg fluorom. Toplota koja se oslobađa pri oksidaciji Mg sa fluorom iznosi 16,8MJ/kg [12].

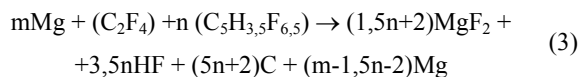
Gorenje Mg sa PTFE, za njihov stehiometrijski odnos, može se pojednostavljeno prikazati sledećom jednačinom:



Maseni udeo Mg u stehiometrijskom sastavu je 32,7%, pa je za ovaj odnos Mg i PTFE izračunata adijabatska temperatura plamena 3818 K na pritisku od 4MPa. Jednačina (1) ima ograničenu primenu, jer se u praksi stehiometrijski odnos reaktanata vrlo retko koristi. Uobičajeno je da se Mg dodaje u višku i tada se koristi sledeća jednačina:



U sastav smeše najčešće ulazi kao vezivo viton A, te se onda koristi sledeća uprošćena jednačina:



Dodavanje vitona A u smešu blago smanjuje stehiometrijski udeo Mg. Vezivo ima mali uticaj na temperaturu plamena u proračunatom opsegu.

Temperatura plamena naglo opada za više i niže sadržaje Mg od stehiometrijskog, a lagano raste sa porastom pritiska. Temperatura plamena opada ukoliko je udeo vitona A značajniji i povećava se udeo ugljenika u produktima gorenja. Ostali uticaji na sastav produkata gorenja su zanemarljivi (tabela 1).

¹⁾ Vojnotehnički institut VJ, 11000 Beograd, Katanićeva 15

Tabela 1. Proračun sadržaja produkata gorenja na pritisku od 2MPa, temperature plamena i molekulske masa sastava Mg/PTFE/viton A

Mg (%)	20		30		40		50		60		70	
Viton A (%)	4	15	4	15	4	15	4	15	4	15	4	15
Adijabatska temperatura plamena (K)	2991	2972	3429	3359	3214	3037	2928	2778	2346	2188	1901	1873
Molekulska masa	93,8	82,2	67,7	64,5	68,1	60,6	63,3	60,5	56,5	53,8	52,3	50,0
C _(g) (%)	13,6	15,5	16,0	17,7	14,7	15,4	12,3	13,1	9,9	10,8	7,5	8,4
CF _{2(g)} (%)	12,8	11,2	3,5	--	--	--	--	--	--	--	--	--
CF _{3(g)} (%)	2,4	1,9	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
CF _{4(g)} (%)	17,3	13,4	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
F _(g) (%)	--	--	1,4	--	--	--	--	--	--	--	--	--
HF _(g) (%)	1,5	5,6	1,5	5,4	--	1,6	--	--	--	--	--	--
Mg _(g) (%)	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	26,9	32,5
Mg _(t) (%)	--	--	--	--	8,3	9,6	23,1	24,0	39,8	40,4	28,4	23,3
MgF (%)	--	--	--	1,9	11,3	10,6	9,7	8,2	2,2	1,1	--	--
MgF _{2(t)} (%)	23,2	21,3	--	--	3,8	11,2	29,5	34,0	45,3	45,8	36,6	24,8
MgF _{2(g)} (%)	28,1	29,9	76,5	73,9	60,9	50,9	24,7	19,3	2,3	--	--	--

(č)- čvrsta faza, (t)- tečna faza, (g)- gasovita faza

Pritisak gorenja uglavnom utiče na ravnotežu reakcije između gasovite i tečne faze MgF₂. Teorijski proračuni ukazuju da se produkti gorenja šire izotropski i da pri tome dolazi do delimične kondenzacije MgF₂.

U tabeli 2 je dat sastav oznake MTV-10, a u tabeli 3 su proračunati produkti na pritiscima od 2MPa i 8MPa [8]. Eksperimentalni rezultati nisu prikazani u ovim radovima ali je navedeno njihovo slaganje za smeše sa stehiometrijskim i sastavima bliskim stehiometrijskim [2,4,8].

Tabela 2. Hemijski sastav pripalne smeše oznake MTV-10

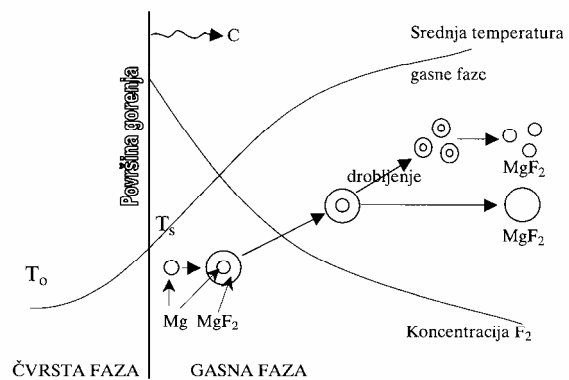
Komponenta	Granulacija (μm)	Sadržaj, (%)
Mg	22	58
PTFE	4	19
PTFE	375	19
Viton A	-	4

Za sastave bogate ili siromašne magnezijumom, odstupanja su znatna. Naročito se razlikuju adijabatska temperatura plamena i toplotni potencijal koji su veći od proračunatih vrednosti [4].

Gorenje Mg sa PTFE je veoma složena reakcija oksidacije, usko povezana sa fizičkim promenama agregatnog stanja reaktanata (prelaz iz čvrstog preko tečnog u gasovito agregatno stanje). Prema dostupnim literaturnim podacima, ovu reakciju najviše su istraživali Kubota i Serizava [1,7,13,14] i dali najcelovitiju teoriju gorenja Mg/PTFE. Na sl.1 je dat šematski prikaz mehanizma gorenja smeše Mg/PTFE dobijen merenjem pomoću mikrotermoparova. Temperatura raste eksponencijalno termičkom kondukcijom od početne temperature smeše T₀ do temperature gorućeg sloja T₃. Temperatura gasne faze koja se nalazi iznad samog sloja gorenja veoma brzo raste. Detaljna analiza temperature u gasnoj fazi nije moguća, jer se ne mogu obezbediti precizna merenja u osetljivoj strukturi gasne faze.

Tabela 3. Sastav produkata gorenja smeše oznake MTV-10

Svojstvo	Pritisak gorenja (MPa)	
	2	8
Adijabatska temperatura plamena (K)	2494	2621
C _(g) (%)	10,4	10,4
Mg _(t) (%)	36,4	36,2
MgF (%)	3,9	3,0
MgF _{2(t)} (%)	43,6	47,1
MgF _{2(g)} (%)	5,2	2,4
Mg (%)	0,4	0,8

**Slika 1.** Šematski prikaz mehanizma gorenja smeše Mg/PTFE

Na sl.1 se vidi da na dijagramu temperature postoji prevojna tačka posle koje temperatura vrlo brzo raste, a vrednost te temperature se uzima kao temperatura na površini gorenja goriva. Zbog heterogenosti te površine (prisustvo čestica Mg i PTFE) eksperimentalno su dobijeni različiti podaci. Uticaj specifične površine i koncentracije čestica na temperaturu površine gorenja je veoma velik i gotovo ga je nemoguće eksperimentalno odrediti [13]. Merenja termoparovima su pokazala da je temperatura površine gorenja (srednja vrednost) viša od temperature topljenja Mg (923K) i temperature razlaganja PTFE (800K-900K). Temperatura površine gorenja pokazuje tendenciju opadanja, povećanjem udela Mg na konstantnom pritisku gorenja, što se objašnjava utroškom energije na topljenje Mg. Takođe je utvrđeno, da porastom pritiska gorenja opada temperatura površine gorenja.

Na osnovu navedenog stvorena je određena slika procesa gorenja. Magnezijumove čestice se tope na površini i delimično oksiduju fluorom koji je nastao dekompozicijom PTFE čestica. Istovremeno, čestice PTFE se sasvim razlažu oslobađajući fluor i druge gasovite produkte. Za vreme raspadanja PTFE, Mg čestice se sa površine gorenja izbacuju u gasnu fazu, nošene strujom gasova raspadnutog PTFE. U gasnoj fazi se veoma brzo nastavlja oksidacija Mg čestica. Oksidacija teče po površini čestica, pa je brzina gorenja direktno zavisna od površine Mg čestica. Brzina gorenja raste smanjenjem veličine čestica Mg pri konstantnom odnosu Mg i PTFE i pritisku gorenja. Brzina gorenja smeše Mg/PTFE zavisi i od veličine čestica PTFE. Porastom udela krupnijih čestica PTFE u smeši raste brzina

gorenja. To se objašnjava različitim lokalnom koncentracijom Mg čestica koja je veća kad se upotrebljavaju veće čestice PTFE, te je toplotna provodljivost smeše na tim mestima veća a time i brzina gorenja. Takođe je veća i lokalna koncentracija fluora, dobijena od krupnijih čestica, od one kad se koristi sitniji PTFE.

Brzina gorenja Mg/PTFE je u direktnoj zavisnosti od toplotnog fluksa gasa prema površini gorenja. Najveći deo reakcije oksidacije Mg odvija se u gasnoj fazi gde je oslobođena toplota upravo i najveća. Brzina zagrevanja neproreagovale smeše takođe ima veliki uticaj na brzinu gorenja. Bržim zagrevanjem neproreagovane smeše, povećava se brzina razlaganja PTFE, a time i priliv fluora u gasnu fazu. Kako je toplotna provodljivost Mg ($\lambda_{Mg}=1,554J/scmK$) oko 600 puta veća od toplotne provodljivosti PTFE ($\lambda_{PTFE}=0,0025J/scmK$), i brzina zagrevanja neproreagovane smeše, odnosno prenos toplote od gasne faze ka čvrstoj, povećava se sa porastom udela Mg. Povećavanjem udela Mg i povećanjem prenosa toplote od gasne na čvrstu fazu povećava se brzina gorenja. Zbog toga se u smešama Mg/PTFE, Mg najčešće nalazi u višku, tako da jedan njegov deo služi za povećanje toplotne provodljivosti smeše. U praksi se najčešće koriste sastavi Mg/PTFE sa sadržajem Mg između 50% i 60%.

Eksperimentalni deo

Tehnologija izrade pripalnih pirotehničkih smeša Mg/PTFE/viton A

Za izradu pripalnih pirotehničkih smeša Mg/PTFE/viton A koriste se dve tehnologije:

Tehnologija I

1. Homogenizacija smeše Mg i PTFE odgovarajućih granulacija;
2. rastvaranje vitona A u acetonu (20% do 25% rastvor);
3. homogenizacija suve smeše Mg/PTFE sa rastvorom vitona A;
4. precipitacija veziva iz acetona dodavanjem n-heksana (dodaje se 3 do 4 puta više od količine acetona);
5. dekantacija smeše n-heksan/aceton;
6. prosušivanje smeše Mg/PTFE/viton A do stanja pogodnog za zrnčanje;
7. zrnčanje smeše;
8. sušenje smeše.

Tehnologija II

1. Homogenizacija smeše Mg i PTFE odgovarajućih granulacija;
2. rastvaranje vitona A u acetonu (20% do 25% rastvor);
3. homogenizacija suve smeše Mg/PTFE sa rastvorom vitona A;
4. prosušivanje smeše Mg/PTFE/viton A do stanja pogodnog za zrnčanje;
5. zrnčanje smeše;
6. sušenje smeše.

Tehnologije se razlikuju u tome, što se kod druge ne vrši precipitacija veziva iz rastvora, već procesom sušenja dolazi do oblaganja čestica Mg i PTFE vezivom. Pokrivenost čestica Mg i PTFE se razlikuje, tako da je u prvoj tehnologiji od 95% do 98%, a u drugoj tehnologiji od 68% do 83%. Određivanje stepena pokrivenosti je vršeno na uzorku sastavljenom od 100% Mg, na koji je nanošeno vezivo na

oba načina, a samo merenje je vršeno snimanjem na elektronskom mikroskopu.

Razlika u stepenu pokrivenosti direktno utiče na stabilnost smeše s obzirom da je Mg vrlo reaktivan, pa veća pokrivenost Mg čestica znači veću stabilnost smeše. Međutim, uticaj stepena pokrivenosti na kvalitet smeše i njene funkcionalne karakteristike nije uočen pa se pri izradi ovih smeša vrlo često koristi tehnologija II, koja je prostija i jeftinija za rad.

Sve smeše ispitane u ovom radu izrađene su primenom tehnologije II.

Vrste ispitivanja

U okviru ovog rada prikazani su rezultati ispitivanja smeše Mg/PTFE:

1. uticaj sadržaja komponenti i granulacije PTFE na karakteristike smeša Mg/PTFE;
2. uticaj granulacije Mg na karakteristike smeše Mg/PTFE;
3. uticaj sadržaja vitona A (fluorela) na karakteristike smeše Mg/PTFE;
4. pripaljivanje raketnih goriva smešama Mg/PTFE/viton A.

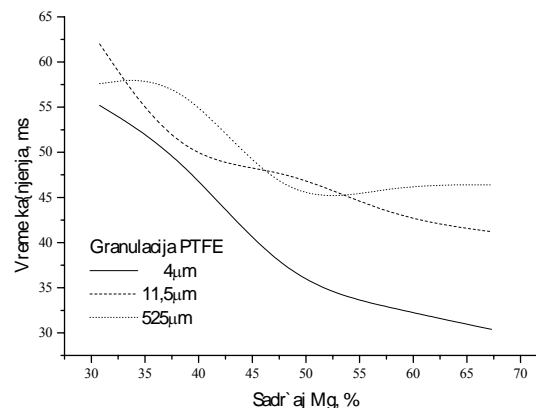
Uticaj sadržaja komponenti i granulacije PTFE na karakteristike smeša Mg/PTFE

U ispitivanim sastavima variran je sadržaj Mg od 30,77% do 67,30% (korišćen je Mg firme *SOFREM*, Francuska, sa srednjim prečnikom čestica $61,3\mu m$), dok se sadržaj PTFE kretao od 65,38% do 28,85%) sledećih karakteristika:

- PTFE oznake TF-9202, firme *HOECHTA*, Nemačka, sa srednjim prečnikom čestice $4\mu m$;
 - PTFE oznake L-170, firme *3M*, Belgija, sa srednjim prečnikom čestice $11,5\mu m$;
 - PTFE oznake G-320, firme *3M*, Belgija, sa srednjim prečnikom čestice $525\mu m$.
- Sadržaj vitona A u svim smešama je bio 3,85%.

Na slikama 2-6 prikazana je promena funkcionalnih karakteristika smeše Mg/PTFE zavisno od sadržaja komponenti i veličine čestica PTFE.

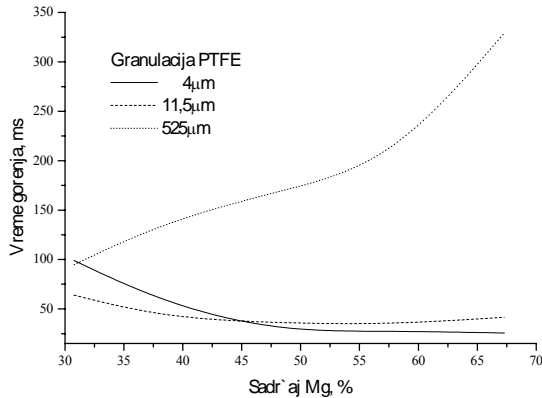
Vreme kašnjenja pripaljivanja smeše (sl.2) opada porastom udela Mg, što je i očekivano s obzirom da se time povećava toplotna provodljivost smeše. Smeše su pripaljivane elektrozapaljivom glavicom EU-25 u manometarskoj bombi zapremine 300 cm^3 . Masa uzorka je bila 3 g.



Slika 2. Zavisnost vremena kašnjenja od sadržaja komponenti i granulacije PTFE

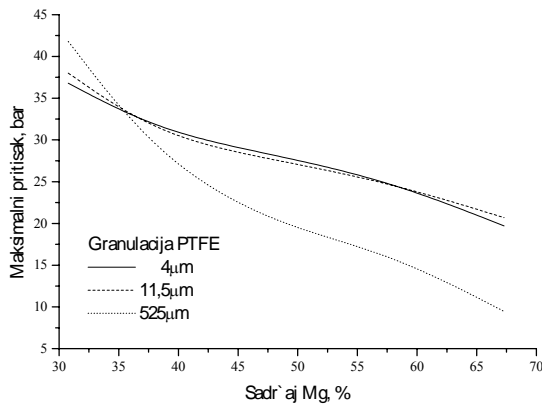
Vreme gorenja (vreme rada) granulirane smeše (sl.3) opada porastom sadržaja Mg, dok udeo Mg ne dostigne

vrednost $\approx 50\%$ nakon čega se bitnije ne menja. Kod smeša sa krupnim PTFE ($525 \mu\text{m}$) vreme gorenja raste porastom uдела PTFE.



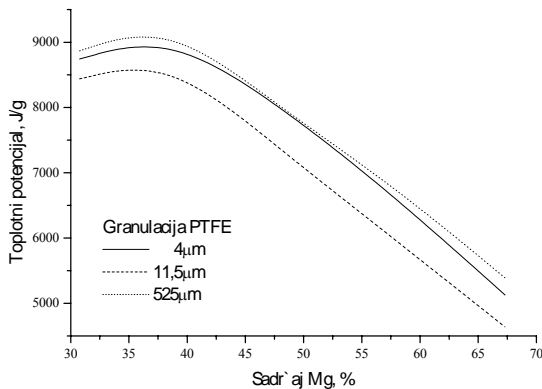
Slika 3. Zavisnost vremena gorenja od sadržaja komponenti i granulacije PTFE

Maksimalni pritisak (sl.4) opada porastom sadržaja Mg, jer se povećava udeo čvrste faze u produktima gorenja.



Slika 4. Zavisnost maksimalnog pritiska od sadržaja komponenti i granulacije PTFE

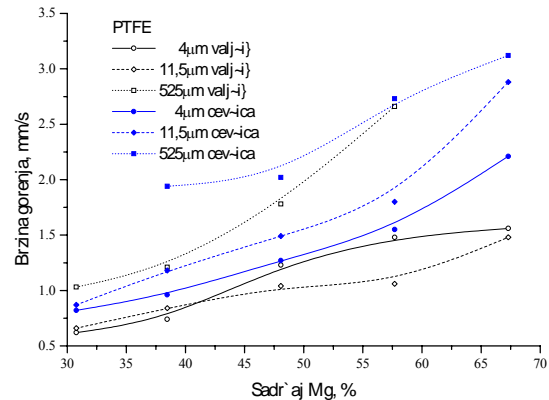
Toplotni potencijal (sl.5) je najveći za sastav blizak stehiometrijskom, a za sve ostale udele Mg opada.



Slika 5. Zavisnost toplotnog potencijala od sadržaja komponenti i granulacije PTFE

Uzorki za određivanje vremena gorenja su presovani u obliku valjčića u metalne (aluminijumske) cevčice. Valjčić je inhibiran stirenbutadienom po svim površinama osim po prednjoj preko koje je vršeno pripaljivanje smeše. Vreme gorenja presovanih smeša je mereno pomoću fotoćelije

povezane sa osciloskopom. Na osnovu ovako dobijenih vremena gorenja, računskim putem su izračunate brzine gorenja. Rezultati ispitivanja su prikazani na sl.6.



Slika 6. Zavisnost brzine gorenja smeše od sadržaja komponenti i granulacije PTFE presovane u obliku valjčića i u metalnoj cevčici

U svim slučajevima, brzine gorenja smeše presovane u metalnim cevčicama su veće od korespondentnih brzina dobijenih za valjčić. To se objašnjava time, što za razliku od stirenbutadienskog inhibitora koji je izraziti izolator, metalna cevčica je odličan provodnik toplote pa je i zagrevanje neproreagovale smeše brže. Porastom sadržaja Mg i granulacije PTFE u svim slučajevima raste brzina gorenja, što je u saglasnosti sa teorijskim postavkama.

Za sve ispitivane sastave određivana je temperatura paljenja od 570°C do 600°C sa vremenom indukcije od 6 s do 15 s. Pošto su rezultati ispitivanja bili nereproduktivni, nisu bili dalje obrađivani, pa stoga nisu prikazani u radu.

Prema literaturnim podacima [7-10] smeše koje se koriste u praksi uglavnom se izrađuju mešanjem PTFE granulacije od $4 \mu\text{m}$ do $10 \mu\text{m}$ i PTFE granulacije od $400 \mu\text{m}$ do $700 \mu\text{m}$ u odnosu 1:1. Zbog toga su započeta ispitivanja smeša u kojima je korišćen PTFE sa granulacijama dobijenim mešanjem PTFE od $4 \mu\text{m}$ i od $525 \mu\text{m}$ u različitim masenim odnosima. Dobijeni rezultati u ovoj fazi ispitivanja pokazuju slaganje sa teorijskim proračunima i razmatranjima. U narednom periodu planira se detaljnije ispitivanje smeša na bazi Mg i PTFE različitih granulacija.

Uticaj granulacije Mg na karakteristike smeše Mg/PTFE

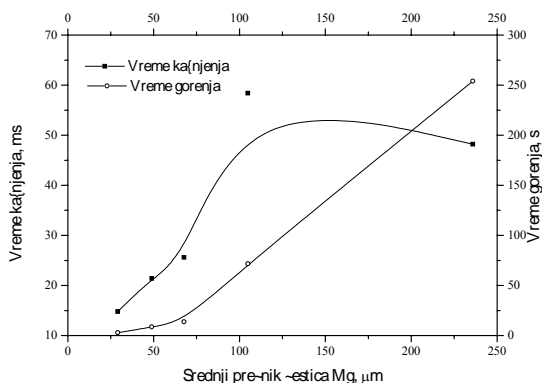
Da bi se ispitaio uticaj granulacije Mg odabran je sledeći sastav:

Mg 48,07 %
PTFE 48,08 % (srednji prečnik čestica $4 \mu\text{m}$)
viton A 3,85 %

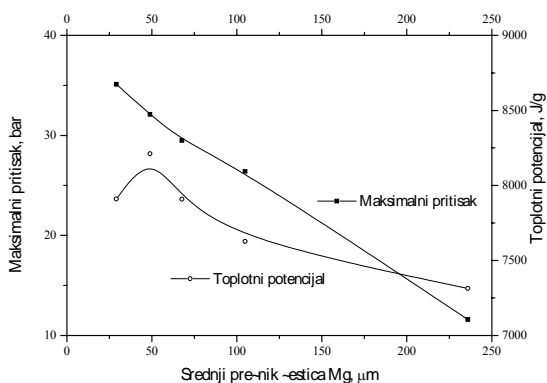
Korišćen je Mg firme MIMETA, Švajcarska, sa srednjim prečnicima čestica: $29,1 \mu\text{m}$, $48,9 \mu\text{m}$, $67,7 \mu\text{m}$, $104,9 \mu\text{m}$ i $235,9 \mu\text{m}$. Na slikama od 7 do 9 data je zavisnost karakteristika smeša od veličine čestica Mg.

Uticaj veličine čestica Mg na karakteristike smeše Mg/PTFE je suprotan uticaju veličine čestica PTFE. Povećanjem veličine čestica Mg, smanjuju se brzine gorenja smeše bilo u rastresitom stanju (sl.7) bilo u presovanom stanju (sl.9). Veće čestice Mg sporije prelaze u tečno stanje, a zatim i njegov prelazak u gasnu fazu gde se odvija najveći deo oksidacije. Specifična površina im je mala, a pošto se oksidacija Mg odvija na površini, smanjuje se brzina reakcije gorenja. Pošto je brzina gorenja krupnih čestica Mg manja od brzine gorenja sitnih čestica, njihova potpuna oksidacija traje duže i završava se na većoj udaljenosti od užarene površine čvrste faze čime je prenos toplote ka neproreagovanoj fazi

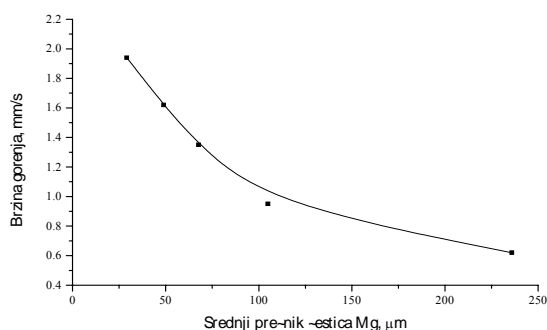
dotatno otežan. U produktima gorenja, kada je količina Mg znatno povećana, primećene su kuglice metalnog Mg veličine od 2 mm do 8 mm. To navodi na zaključak da u fazi topljenja dolazi do aglomeracije rastopljenih čestica kod kojih je gorenje slabije izraženo. Zbog nepotpunog sagorevanja i drugačijeg mehanizma gorenja, dolazi do opadanja vrednosti za toplotni potencijal i maksimalni pritisak produkata gorenja porastom srednjeg prečnika čestica Mg (sl.8).



Slika 7. Zavisnost vremena kašnjenja i gorenja od veličine čestica Mg



Slika 8. Zavisnost maksimalnog pritiska i toplotnog potencijala od veličine čestica Mg



Slika 9. Zavisnost brzine gorenja od veličine čestica Mg

Uticaj sadržaja vitona A (fluorela) na karakteristike smeše Mg/PTFE

Prva ispitivanja smeše Mg/PTFE vršena su bez dodavanja vitona A kao veziva. Gorenje ovih smeša je bilo u znatnoj meri nereproduktivno, kriva zavisnosti pritiska produkata gorenja od vremena je nepravilnog oblika sa izraženim pikovima zbog pojave lokalnog gašenja i ponovnog paljenja smeše. Posle dobijanja vrednosti za maksimalni pritisak, kriva nema uobičajenu silaznu putanju, već neznačajno raste ili zadržava dobijenu vrednost, što ukazuje na naknadno dogorevanje smeše i da proces nije u potpunosti završen.

Dodatkom vitona A čak u malim količinama (2 %), sve nepravilnosti pri gorenju se gube, odnosno dobija se očekivani dijagram promene pritiska sa vremenom, što ukazuje da je prisustvo veziva u ovim smešama veoma značajno.

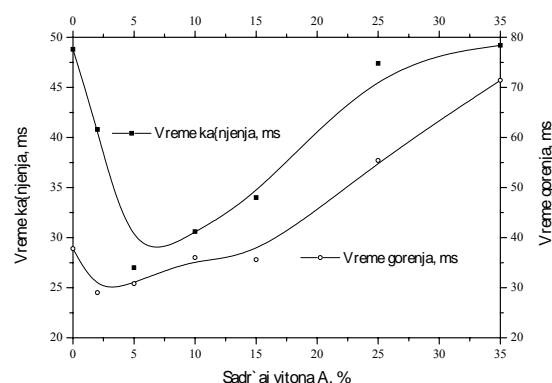
Da bi se ispitao uticaj vitona A na karakteristike smeše odabran je sastav: Mg (firme MIMETA, Švajcarska, granulacije 66,7 μm) - 50% i PTFE (tip TF 9202 firme HOECHSTA, Nemačka, granulacije 4 μm) - 50%. U ovako dobijenu smešu dodavan je viton A na račun PTFE. S obzirom da i viton A u sastavu sadrži fluor, ukupna količina fluora u smeši ovom zamenom nije bitnije smanjena. Ispitivane smeše su imale sastave prikazane u tabeli 4.

Tabela 4. Sastavi smeša koji su korišćeni za ispitivanja

Komponente	Sadržaj (%)							
	50	50	50	50	50	50	50	50
Mg	50	48	45	40	35	25	15	0
PTFE	50	48	45	40	35	25	15	0
Viton A	0	2	5	10	15	25	35	50

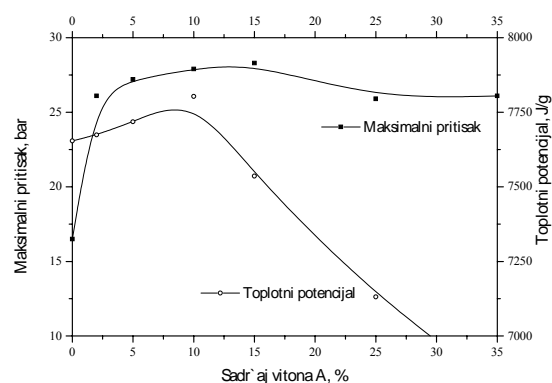
Smeša Mg-50% i viton A-50% je u obliku sunderaste mase nepogodne za zrnčanje. Veoma se teško pripaljivala (elektrozapaljiva glavica EU-25 je ne pripaljuje) i zbog veoma male brzine gorenja nisu mogla da se vrše ispitivanja u manometarskoj bombi.

Rezultati ispitivanja uticaja sadržaja veziva na karakteristike smeša prikazani su na slikama od 10 do 12.

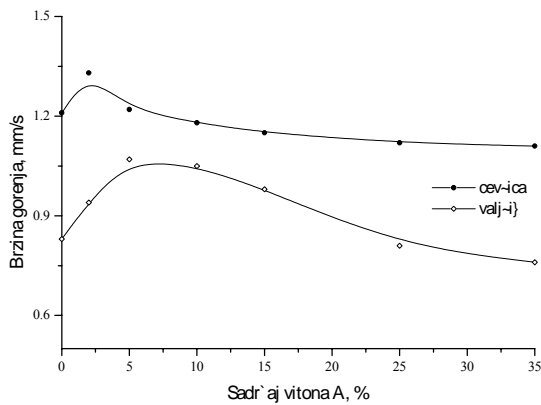


Slika 10. Zavisnost vremena kašnjenja i gorenja od sadržaja vitona A

Dodatkom minimalne količine veziva gorenje smeše se stabilizuje, skraćuje se vreme kašnjenja i vreme gorenja smeše u rastresitom stanju. Najkraće vreme kašnjenja i vreme gorenja (sl.10) i najveći maksimalni pritisak (sl.11) je u smeši sa 5% sadržajem veziva. Toplotni potencijal blago raste porastom sadržaja veziva do $\approx 10\%$, a onda daljim porastom sadržaja veziva opada (sl.11). Sa sl.12 se vidi da se brzine gorenja neznatno menjaju, bilo da su presovane u obliku valjčića (srednja vrednost $\approx 1,0$ mm/s), bilo da su presovane u cevčici (srednja vrednost $\approx 1,2$ mm/s).



Slika 11. Zavisnost maksimalnog pritiska i toplotnog potencijala od sadržaja vitona A



Slika 12. Zavisnost brzine gorenja smeše od sadržaja vitona A presovane u obliku valjčica i u metalnoj cevčici

Zavisno od sadržaja veziva moguće su dve tehnologije oblikovanja pripalnih smeša. Smeše sa sadržajem veziva od 2% do 8% se presuju, dok se smeše sa sadržajem veziva od 10% do 15% oblikuju ekstrudovanjem na povišenim temperaturama od 110°C do 140°C [15-17].

Presovanjem smeše Mg/PTFE/viton A primenom pritiska ≈ 700 bar na sobnoj temperaturi postiže se kompresibilnost od 90 % teorijske gustine, a pritiscima ≈ 5000 bar kompresibilnost je veća od 97 %. Ukoliko se smeša sa alatom prethodno temperira na 110°C u toku pola sata, kompresibilnost od 97 % postiže se sa pritiskom od 3000 bar.

Pripaljivanje raketnih goriva smešama Mg/PTFE/viton A

Pripaljivanje realnih raketnih motora u statičkim uslovima i njihovo ispitivanje je veoma složeno i skupo. Zbog toga je urađeno malo ovakvih ispitivanja, ali je zato izveden veliki broj opita sa malim eksperimentalnim motorima u kojima sa određuje zakon gorenja raketnog goriva. Cilj ovih ispitivanja je bio da se izvrši karakterizacija ovih smeša i da se ispita njihova mogućnost za primenu u pripaljivanju realnih raketnih motora.

Najviše eksperimenata sa različitim kompozitnim raketnim gorivima u eksperimentalnim motorima, namenjenim za određivanje zakona gorenja, urađeno je sa smešom Mg 48%, PTFE 48% i viton A 4%. Mg je bio firme MIMETA, Švajcarska, granulacije 66,7 μm , PTFE tip TF 9202 firme HOECHSTA, Nemačka, granulacije 4 μm i viton A firme 3M, Belgija. Kao referentna pripala korišćena je smeša sastava KNO₃ 60%, Mg 34%, KClO₄ 3% i fenolformaldehidna smola 3%, koja se koristi kao standardna pripala pri određivanju zakona gorenja u eksperimentalnim motorima.

Izlazak na režim stabilnog gorenja eksperimentalnog raketnog motora isti je za obe smeše, samo je vreme kašnjenja pripaljivanja smešom Mg/PTFE/viton A nešto veće.

Urađeno je više eksperimenata pripaljivanja generatora gasa sa kompozitnim gorivom u statičkim uslovima za projektil 152 mm. Smeša sastava Mg 58%, PTFE_{4 μm} 19%, PTFE_{525 μm} 19% i viton A 4% je presovana u telo pripaljivača generatora gasa. Vreme gorenja pripaljivača je 3,2 s, dok je sa originalnom smešom 0,9 s. Punjenje generatora gasa je kompozitno raketno gorivo bez aluminijuma i veoma teško se pripaljuje. Primenjena pripala ga je u svim slučajevima uspešno pripaljivala ali sa dužim vremenom kašnjenja.

Izvršen je eksperiment pripaljivanja kompozitnog

punjenja motora rakete STRELA 10 sa istim sastavom kao i za pripaljivanje gasogeneratora. Pripala je bila presovana u obliku tableta prečnika 10 mm sa kalotama na osnovama. Masa tablete je bila 0,7 g, a ukupna masa pripale je bila za trećinu manja od originalne zbog manjka prostora u telu pripale. I pored manje mase pripale ona je uspešno pripalila motor, a dijagram zavisnosti pritiska od vremena je istovetan kao i pri koršćenju originalne pripale, samo što je i u ovom slučaju uočeno veće vreme kašnjenja.

Pripaljivanje dvobaznih raketnih goriva je vršeno različitim sastavima Mg/PTFE/viton A u više eksperimentalnih motora, pri određivanju zakona gorenja raketnog goriva. Smeše su korišćene u rastresitom i u tabletiranom stanju pri čemu su pripaljivana goriva različita kako po sastavu, tako i po obliku u motorima različitim mlaznicama i na različitim radnim pritiscima. Ekseperimenti su pokazali da ove pripale u odnosu na druge pripalne smeše pripaljuju raketno gorivo bez, ili sa slabo izraženim karakterističnim pikovima pripaljivanja. Izlazak na režim rada motora je skoro idealan, ali sa dužim vremenom kašnjenja.

Izvršena su uporedna ispitivanja u originalnom start motoru MALJUTKA sa pripalom Mg/PTFE/viton A, originalnom pripalom i klasičnom pripalom smešom. U tabeli 5 su dati sastavi pripala i rezultati ispitivanja na -40°C i +50°C. Pri korišćenju pripale Mg/PTFE/viton A dobijaju se vrednosti za pik pripaljivanja sa najmanjom disperzijom, a ujedno je i njeno vreme kašnjenja najmanje. Izlazak na režim rada motora je sa ovom pripalom najbolji i veoma blizak idealnom, dok je vreme kašnjenja u prihvatljivim granicama.

Tabela 5. Zavisnost promene vrednosti pika pritiska pripaljivanja i vremena kašnjenja od vrste pripale

Vrsta pripale	Temperatura ispitivanja (°C)			
	+50		-40	
	Pik pritiska pripaljivanja (bar)	Vreme kašnjenja (ms)	Pik pritiska pripaljivanja (bar)	Vreme kašnjenja (ms)
Originalna - 11,5g (cmi barut N°7)	od 110 do 135	od 9,5 do 15,3	od 70,5 do 108	od 18,4 do 41,3
Klasična - 5g (Mg 34%, KNO ₃ 60%, KClO ₄ 3%, FF smola* 3%)	od 90 do 105	od 19,4 do 20,3	od 61,7 do 62,8	od 14,0 do 27,0
Mg/PTFE/viton A - 5g (Mg 48%, PTFE 48%, viton A 4%)	od 76 do 81,5	od 10,3 do 25,9	od 62,3 do 64,4	od 24,4 do 33,7

Napomena: * - fenolformaldehidna smola

Zaključak

Na osnovu izloženog teorijskog i eksperimentalnog proučavanja pirotehničkih pripalnih smeša na bazi PTFE kao oksidansa, mogu se izvesti sledeći zaključci:

- variranjem odnosa komponenata u širokom dijapazonu mogu se znatno menjati karakteristike smeša;
- povećavanjem granulacije PTFE i smanjivanjem granulacije Mg povećava se brzina gorenja smeše i poboljšavaju ostale njene karakteristike. Optimalni sastav bi trebalo da sadrži 50% PTFE sitne i 50% PTFE krupne granulacije, dok granulacija Mg treba da je što sitnija;
- karakteristike gorenja smeša Mg/PTFE direktno su zavisne od toplotne provodljivosti smeše (sadržaja Mg), specifične površine Mg i lokalne koncentracije fluora. Koncentracija fluora je direktno zavisna od veličine

čestica PTFE, odnosno što su krupnije čestice to je i njegova lokalna koncentracija veća;

- za ovaj tip smeša od izuzetne je važnosti prisustvo veziva (viton A odnosno fluorel). Ustanovljeno je da dodatak i male količine veziva (do 5 %) poboljšava pripaljivost, a smeše stabilnije i reproduktivnije gore. Dodatak veće količine veziva neznatno menja karakteristike smeše;
- kompresibilnost smeša Mg/PTFE/viton A je veoma dobra i sa pritiskom od 3000 bar (uz prethodno temperiranje alata i smeše na 110°C) ili od 5000 bar na sobnoj temperaturi postiže se i do 97 % teorijske gustine;
- ispitivanje pripaljivanja raketnih goriva smešama Mg/PTFE/viton A su pokazala da ove smeše pouzdano i regularno pripaljuju raketno gorivo i stabilno ga izvode na režim rada. Pripaljivanje je bez ili sa veoma slabo izraženim pikovima pritiska pripaljivanja, dok su vremena kašnjenja nešto veća u odnosu na pripaljivanje klasičnim pirotehničkim pripalnim smešama.

Literatura

- [1] KUBOTA,N., SERIZAVA,C., *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 1987, no.12, p.145-148.
- [2] PERETZ,A.J., *J. Spacecraft*, 1984, vol.21, no.2, p.222.
- [3] CROSBY,R., MULLENIX,G.C., SWENSON,I., *Design and Development of a Hot Particle Igniter*. AIAA Paper, 1972, p.072-1196.
- [4] PERETZ,A., *Investigations of Pyrotechnic MTV Compositions for Rocket Motor Igniter*. AIAA Paper, 1972, p.82-1189,
- [5] ŠIDLOVSKIJ,A.A., GORANOV,V.V., *Fizika gorenja i vzryva*, 1978, vol.14, no.1, p.157.
- [6] GORBUNOV,V.V., ŠIDLOVSKIJ,A.A., *Fizika gorenja i vzryva*. 1986, vol.22, no.6, p.93.
- [7] KUBOTA,N., *Combustion of Magnesium/Polytetrafluorethylene*. AIAA Paper, 1986, 86-1592.
- [8] PERETZ,A.J., COHEN,J., *Israel Journal of Technology* 1985, vol.18, p.112-114.
- [9] LOFIEGO,L., *Partical Aspects of Igniter Design*. AIAA Paper, 1968, p.68-32.
- [10] ROBERTSON,W.E., *Igniter Material Considerations and Applications*. AIAA Paper, 1972, p.72-1195.
- [11] KELLER,R.B., *Solid Motor Rocket Igniters*. NASA SP-8051, 1971.
- [12] PANŠIN,A.J. MALKEVIĆ,G.S., DUNAESKAJA,S.C., *Ftoroplasti*. Himia, Lenjingrad, 1978.
- [13] KUBOTA,N., SERIZAVA,C., *J. Propulsion*, 1987, vol.3, no.4, p.303-307.
- [14] KUBOTA,N., *Aerospace and Mechanical Sciences Report*. Princeton Unversity, 1973., p.1087.
- [15] PERETZ,A., *Some Theoretical Consideration of Metal-Fluorcarbon Compositions for RamJet Fuels*. 8th International Symposium an Air-Breathing Enginers, Cincinnati, OH, June 1987.
- [16] HAAF,F., HOWELL,J.R., *Occasional Exothermic Decomposition During Processing of Viton Fluoroelastomer*. Dupont Bulletin VT-1001, April 1983.
- [17] HANCOX,J.R., *The Development of Plastic Thermite*. 9th Proc. Int. Pyrotech. Seminar, 1984.

Rad primljen: 5.6.2000.god.