

# Uticaj 1,3-diferocetil-1-butena na brzinu sagorevanja kompozitnih raketnih goriva

Mr Mirjana Petrić, dipl.inž.<sup>1)</sup>  
Dimitrije Tasić, hem.tehničar<sup>1)</sup>

Ispitivan je uticaj 1,3-diferocetil-1-butena na brzinu sagorevanja kompozitnih raketnih goriva na bazi amonijum perhlorata (AP) i hidroksiterminiranog polibutadiena (HTPB). Definisana je značaj uticaja sadržaja sitne frakcije amonijum perhlorata, plastifikatora i 1,3-diferocetil-1-butena na brzinu sagorevanja i viskozitet kompozitnog raketnog goriva. Za ocenu uticaja analiziranih faktora primenjen je pun faktorski eksperiment (PFE). Ispitivan je uticaj veličine čestica aluminijuma na brzinu sagorevanja ovakvih sastava.

*Cljučne reči:* kompozitna goriva, brzina sagorevanja, 1,3-diferocetil-1-buten, viskozitet.

## Uvod

Za regulisanje brzine sagorevanja kompozitnih raketnih goriva na bazi amonijum perhlorata, postoji veoma veliki broj katalizatora. Najčešće korišćeni su bakarhromit, oksidi hroma, aluminijum oksid, jedinjenja silicijuma, jedinjenja gvožđa (ferioksid, derivati ferocena) i karborani. Ova jedinjenja se normalno koriste da bi se brzina sagorevanja mogla povećati više nego što se može postići promenama veličina čestica amonijum perhlorata. Bakarhromit i ferio-ksid su vrlo efektivni u povećanju brzine sagorevanja pri upotrebi u količini do 2%, a ferocen čak i kad se koristi u količini preko 3%. Brzina sagorevanja raste sa povećanjem količine katalizatora i sadržaja finih čestica amonijum perhlorata. Čvrsti katalizatori su mnogo efikasniji ukoliko su njihove čestice sitnije. Osvajanje kompozitnih raketnih goriva u današnjim uslovima zahteva goriva koja imaju visoke brzine sagorevanja s odgovarajućim visokim sadržajem energije. Ovo je moguće ostvariti korišćenjem tečnih katalizatora brzina sagorevanja u većoj količini od čvrstih katalizatora. Kompozitna raketna goriva s velikim brzinama sagorevanja su veoma interesantna zbog mogućnosti korišćenja jednostavnije površine sagorevanja pogonskih punjenja i zbog mogućnosti njihove primene na manjem radnom pritisku.

## Teorijski deo

Brzina sagorevanja kompozitnog goriva na konstantnom pritisku i temperaturi može biti regulisana na različite načine: promenom veličine čestica oksidatora, upotrebom katalizatora ili polimera s ugrađenim katalizatorom kao i ugradnjom kontinualnih ili diskontinualnih metalnih provodnika. Kombinacijom ovih faktora moguće je ostvariti brzine sagorevanja preko 20 mm/s na 70 bara, i to bez upotrebe specijalnih tipova katalizatora ili metalnih provodnika.

Sitna frakcija amonijum perhlorata, koja se obično

koristi u višemodalnoj smeši u izradi kompozitnih goriva, ima srednji prečnik čestica ~10 μm. Za velike brzine sagorevanja kompozitnih raketnih goriva srednji prečnik čestica oksidatora treba da bude 3 μm ili manji.

Povećanje sadržaja sitne frakcije oksidatora je nepovoljno za proces izrade jer ima isti uticaj na povećanje viskoziteta goriva kao i povećanje sadržaja čvrste faze. Zbog toga se, u ovom istraživanju, razmatra i sadržaj plastifikatora kojim se često reguliše nivo viskoziteta goriva. Promena veličine čestica se svodi na promenu sadržaja sitnije ili krupnije frakcije amonijum perhlorata u okviru konstantnog sadržaja čvrstih komponenata.

Srednji prečnik čestica kao i njihov sadržaj u jednoj bimodalnoj smeši, koja se najčešće koristi, direktno utiče na pakovanje čestica a time i na brzinu sagorevanja i preradljivost goriva. S druge strane, postoji direktan uticaj površine čestica oksidatora na brzinu sagorevanja, jer se u procesu sagorevanja povećava intenzitet difuzionog mešanja produkata sagorevanja što vodi povećanju brzine sagorevanja.

Poznato je da je doprinos Al porastu brzine sagorevanja goriva manji u odnosu na doprinos amonijum perhlorata [1]. Ima malo podataka o uticaju veličina čestica Al na brzinu sagorevanja kompozitnih goriva koja sadrže različite modifikatore brzina sagorevanja [2].

Kao modifikatori brzina sagorevanja danas se često upotrebljavaju ferocen i njegovi derivati koji mogu biti čvrsti i tečni. Ferocen je rastvoran u velikom broju veziva i katalizuje razlaganje tog veziva, a potom gvožđe iz ferocena katalizuje sagorevanje u gasnoj fazi. Uprkos dobrom katalitičkom efektu, jedinjenja ferocena su sklona migraciji i procesu starenja. Da bi se prevazišli ovakvi problemi, u svetu su pokušali sa sintezom multi-ferocetil molekula očekujući da će se nastali molekuli isprepletati s molekulima polimera i otežati migracija. No problemi nisu u potpunosti prevaziđeni. Kao druga mogućnost rešavanja ovog problema, pokušano je i sa sintezom kopolimera u

<sup>1)</sup> Vojnotehnički institut VJ, 11000 Beograd, Katanićeva 15

kojoj je jedna komponenta derivat ferocena, ali nije imalo širu upotrebu zbog komplikovanih i skupih sinteza.

Uprkos ovom nedostatku, danas se dosta koriste ovi modifikatori zbog velikog efekta na brzinu sagorevanja kompozitnih raketnih goriva. Pokazano je da efikasnost ferocenskih tipova katalizatora brzine sagorevanja u kombinaciji sa ferioksidom, kod goriva koja sadrže porozan amonijum perhlorat u kombinaciji s neporoznim, raste sa opadanjem veličine čestica Al [3].

U ovom radu je kao modifikator brzine sagorevanja upotrebljen tečni katalizator 1,3-diferocetil-1-buten, koji se pokazao kao vrlo efikasan katalizator brzine sagorevanja [4]. Prednost tečnih katalizatora nad čvrstim je u tome što se mogu koristiti u količini i do 10%, a istovremeno uspostavljaju bolju homogenost goriva, a time i reproduktivnije fizičke i mehaničke osobine. Nepovoljna okolnost je što su sinteze ovih katalizatora dosta komplikovane i skupe.

### Eksperimentalni deo

Ispitivanje uticaja 1,3-diferocetil-1-butena na brzinu sagorevanja goriva urađeno je na sastavima na bazi amonijum perhlorata (AP), hidroksiterminiranog polibutadiena (HTPB) i izoforondiizocijanata (IFDI) kao gorivno-vezivnog sistema. Prednost ovog polimera u odnosu na druge je u tome što ima relativno nizak viskozitet te može da primi veći sadržaj čvrstih komponenata, a korišćenim tipom umreživača obezbeđuje se sporije umrežavanje polimera, odnosno bolja procesibilnost goriva. Primenjivan je amonijum perhlorat srednjeg prečnika čestica 80 µm, 6 µm, 7.8 µm i 1 µm. Za plastifikator je odabran izodecelpelargonat imajući u vidu da je njegova gustina manja od gustine ostalih plastifikatora, kao i da je rastvorljivost HTPB polimera u njemu dobra. Radi poboljšanja preradljivosti, korišćeno je 0.20% lecitina.

Karakteristike korišćenog 1,3-diferocetil-1-butena su sledeće:

- gustina na 60°C 1.3499 g/cm<sup>3</sup>
- viskozitet na 60°C 0.694 Pa s
- indeks refrakcije na 45°C 1.6583
- mikroanaliza: C=67.38 mas %, H=5.44 mas% (ostatak je Fe)

Homogenizovanje komponenata goriva izvedeno je u vakuum planetarnom mešaču *Baker Perkins*, zapremine 3.8 ℓ na temperaturi 60±2°C a umrežavanje na 70±2°C u trajanju od 168 sati.

Određivanje viskoziteta neumreženog goriva rađeno je pomoću Brookfieldovog viskozimetra s brzinom okretanja spindle 5 o/min. Merenje je vršeno na 60±2°C u periodu do 90 minuta.

U cilju ispitivanja uticaja 1,3-diferocetil-1-butena na brzinu sagorevanja goriva, kao i dobijanja što viših vrednosti, urađeni su sastavi sa različitim sadržajem amonijum perhlorata i aluminijuma, koji su prikazani u tabeli 1.

Imajući u vidu da izmene u sastavu koje doprinose povećanju brzine sagorevanja ugrožavaju livljivost goriva, neophodno je prilagoditi odnos komponenata tako da se ne ugrozi mogućnost njegove izrade. Urađena je grupa sastava sa 68 mas.% amonijum perhlorata i 15 mas.% aluminijuma. Za određivanje značaja nekih promenljivih faktora i eventualnog uticaja njihovih interakcija na brzinu sagorevanja i eksponent pritiska, izveden je PFE za tri

promenljive veličine na dva nivoa sa jednim ponavljanjem [5]. Analizirani su uticaji faktora čiji su nivoi označeni na sledeći način:

- $X_1$ -sadržaj amonijum perhlorata od 80 µm u bimodalnoj smeši sa amonijum perhloratom od 7.8 µm.

$$X_1(+) = 20 \text{ mas. \% (AP-80)/AP}$$

$$X_1(-) = 10 \text{ mas. \% (AP-80)/ AP}$$

- $X_2$ -sadržaj plastifikatora u gorivno-vezivnoj komponenti.

$$X_2(+) = 15 \text{ mas. \% (PL/GVK)}$$

$$X_2(-) = 5 \text{ mas. \% (PL/GVK)}$$

GVK obuhvata sadržaj HTPB, IFDI i izodecelpelargonat

- $X_3$ -sadržaj katalizatora brzine sagorevanja, 1,3-diferocetil-1-butena.

$$X_3(+) = 6 \text{ (mas\%)}$$

$$X_3(-) = 3 \text{ (mas\%)}$$

Tabela 1. Sastavi kompozitnog raketnog goriva (KRG)

Broj šarže	AP-80 [%]	AP-6 [%]	AP-1 [%]	Al-60 [%]	1,3-di ferocetil-1-buten, [%]	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]	CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> [%]
328	5	70		10			
321	7	70		8			
317		77		8			
316		70		15			
319		72		12			
340		70		12		1	
339		70		12			1
380		70		12	3	1	
341		72		12	3		
633		72		12	5		
690		69		15	5		
694	5.9	63.1		15	5.8		
691		28.3	40.7	15	5		
821		28.3	40.7	15			
704	7.5	61.5		15	5		
710	12.5	56.5		15	5		
711	10	59		15	5		
712	10	59		15	7		

Plan eksperimenta s kombinacijama nivoa faktora prikazan je u tabeli 2, a sastavi KRG u tabeli 3.

Tabela 2. Matrica plana eksperimenta

Broj KRG	Kombinacija nivoa faktora			Oznaka odziva
	$X_1$	$X_2$	$X_3$	
1	-	-	-	$Y_1$
2	+	-	-	$Y_2$
3	-	+	-	$Y_3$
4	+	+	-	$Y_4$
5	-	-	+	$Y_5$
6	+	-	+	$Y_6$
7	-	+	+	$Y_7$
8	+	+	+	$Y_8$

Tabela 3. Sastavi KRG sa Al-60 µm

Broj KRG	Broj šarže	AP-80	Al-60	KAT.	PL.
		[%]			
1	1513 1620 <sup>1</sup>	6.80	15.0	3.00	0.68
2	1514 1584 1627 <sup>1</sup>	13.60	15.0	3.00	0.68
3	1493 1585	6.80	15.00	3.00	2.04
4	1494 1586	13.60	15.00	3.00	2.04
5	1506 1587 1632 <sup>2</sup>	6.80	15.00	6.00	0.53
6	1553 1588 1634 <sup>2</sup>	13.60	15.00	6.00	0.53

7	1509 1589	6.80	15.00	6.00	1.59
8	1510 1590	13.60	15.00	6.00	1.59
9	1515	6.80	15.00	-	0.83
10	1516	6.80	15.00	-	2.48
11	1487	6.80	15.00	-	0.81
12	1488	6.80	15.00	-	2.43

<sup>1)</sup>-oznaka partije 1,3-diferocetil-1-butena

<sup>2)</sup>-oznaka partije 1,3-diferocetil-1-butena

Osim sastava goriva 1-8, koji su definisani po PFE, urađeni su sastavi bez katalizatora brzine sagorevanja, kao i sastavi u kojima je Al srednjeg prečnika čestica od 60  $\mu\text{m}$  zamenjen sa Al srednjeg prečnika čestica od 5  $\mu\text{m}$  i 15  $\mu\text{m}$  u odnosu 1:1 (tabela 4).

**Tabela 4.** Sastavi KRG sa smešom Al-5  $\mu\text{m}$  i Al-15  $\mu\text{m}$

Broj KRG	Broj šarže	AP-80	Al-5/15	KAT.	PL.
		[%]			
15	1613 <sup>1)</sup>	6.80	15.00	3.00	0.68
16	1614 <sup>1)</sup>	13.60	15.00	3.00	0.68
17	1615 <sup>1)</sup>	6.80	15.00	3.00	2.04
18	1616 <sup>1)</sup>	13.60	15.00	3.00	2.04
19	1617	6.80	15.00	-	0.83
20	1626 <sup>1)</sup>	6.80	15.00	6.00	1.59
21	1633 <sup>2)</sup>	6.80	15.00	6.00	0.53
22	1635 <sup>2)</sup>	13.60	15.00	6.00	0.53

<sup>1)</sup>-oznaka partije 1,3-diferocetil-1-butena

<sup>2)</sup>-oznaka partije 1,3-diferocetil-1-butena

## Rezultati ispitivanja

Na osnovu rezultata ispitivanja brzina sagorevanja KRG iz tabele 1, koje su dobijene u statičkim uslovima sagorevanja u eksperimentalnim motorima od 2<sup>o</sup> za oblast pritiska od 20 do 200 bara i na temperaturi 25°C, formirani su zakoni brzina sagorevanja. Dobijeni rezultati brzina sagorevanja, toplotnog potencijala, gustine i viskoziteta neumreženog goriva prikazani su u tabeli 5.

**Tabela 5.** Karakteristike sastava KRG

Broj šarže	<i>B</i>	<i>V</i> (mm/s)	<i>n</i>	<i>Q</i> (J/g)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	Viskozitet (Pa s)
328	3.642	24.74	0.451			3310
321	3.296	24.17	0.469	5732.7	1.695	504
316	3.352	24.85	0.472	5972.6	1.730	1230
319	4.632	24.91	0.396	5662.0	1.698	760
340	5.087	27.06	0.393		1.682	832
339	6.237	28.12	0.355		1.683	966
380	4.678	40.04	0.505			
341	5.571	40.02	0.464			1640
633	16.240	62.58	0.318			6816
690	8.709	44.22	0.382	5818.5	1.783	752
694	10.759	49.03	0.357	5737.3		736
691		90.71 <sup>1)</sup> 97.69 <sup>2)</sup>		5653.2	1.771	1240
821	1.918	19.78	0.549	5824.4	1.710	354
704	8.344	45.20	0.398	5819.8	1.770	1060
710	1.946	38.42	0.702	5825.2	1.770	882
711	1.911	38.45	0.706	5957.5	1.771	720
712	2.595	42.38	0.657	6032.4	1.796	1120

<sup>1)</sup>-34.5 bar

<sup>2)</sup>-60.0 bar

Vrednosti brzina sagorevanja na 70 bara za sastave bez

katalizatora brzina sagorevanja, s obzirom da sastavi imaju visoko učešće čvrste faze i sitnih čestica AP, iznose od 24 do 25 mm/s. Za ove sastave, na 70°C dobijene su relativno visoke vrednosti viskoziteta na kraju procesa mešanja. Nepovoljnije vrednosti se dobijaju ukoliko se u okviru čvrste faze povećava sadržaj AP, jer se povećava zapreminsko učešće čvrste faze. Sastav u šarži 317 (77% amonijum perhlorata i 8% aluminijuma) nije bio pogodan za livenje. Imajući u vidu da će čvrsti katalizatori imati nepovoljan uticaj na ovu veličinu, urađeni su sastavi sa manjim sadržajem čvrste faze (70% amonijum perhlorata i 12% aluminijuma) sa 1% ferioksida i bakarhromita i ostvarene brzine 27 mm/s, odnosno 28 mm/s, što predstavlja gornju oblast vrednosti brzina sagorevanja sastava koji se mogu proizvoditi tehnologijom livenja. Povećanje sadržaja AP ili određene količine katalizatora brzine sagorevanja imaju isti efekat na brzinu sagorevanja, ali različit efekat na druge veličine.

Ako se u prethodni sastav sa 1% ferioksida ugradi i 3% 1,3-diferocetil-1-butena, ostvaruje se brzina oko 40 mm/s, što se takođe može postići i bez čvrstog katalizatora povećanjem sadržaja AP na 72%.

Razmatranje primene kombinacija čvrstih i tečnih katalizatora ima smisla s obzirom da čvrsti katalizatori gube efikasnost ako se primenjuju u količini većoj od 2%, a tečni su veoma skupi pa se primenjuju manje količine. Povećanjem količine 1,3-diferocetil-1-butena u prethodnom sastavu na 5%, ostvarena je brzina sagorevanja od 62.5 mm/s, uz znatno povećanje viskoziteta (šarža 633).

Imajući u vidu da je viskozitet ograničavajuća veličina u izradi ovih sastava, neophodno je optimizovati sastave u pogledu sadržaja čvrstih komponenata i sadržaja katalizatora. U cilju poboljšanja ove veličine za sastave u tabeli 1 posle šarže 633, homogenizovanje je vršeno na 60°C uz primenu sferičnih čestica amonijum perhlorata i 0.20% lecitina.

Za isti sadržaj čvrste faze smanjen je sadržaj AP, a povećan sadržaj aluminijuma. Rezultati su pokazali da zamenom čestica AP nepravilnog oblika sferičnim česticama istog srednjeg prečnika, usled smanjenja specifične površine, kao i usled smanjenja odnosa oksidatora i aluminijuma, pri istom nivou katalizatora, dolazi do smanjenja brzine sagorevanja sa 62.5 mm/s (šarža 633) na 44.2 mm/s (šarža 690). Ovo ukazuje da je efikasnost 1,3-diferocetil-1-butena veća ukoliko je viši sadržaj AP, odnosno njegova specifična površina. Primena ultrafinog AP (srednji prečnik oko 1  $\mu\text{m}$ ) u prisustvu 5% 1,3-diferocetil-1-butena povećava brzinu sagorevanja na 97,7 mm/s na pritisku 60 bara. Zbog nedovoljnog broja podataka, nije formiran zakon brzine sagorevanja za ovaj sastav.

Uočeno je da su dobijene veće vrednosti eksponenta pritiska kod sastava sa sferičnim česticama AP. Gustina goriva sa 1,3-diferocetil-1-butenom se povećava, zbog veće gustine katalizatora u odnosu na gorivno-vezivnu komponentu, što povećava zapreminski specifični impuls.

S obzirom da je uticaj 1,3-diferocetil-1-butena na vrednost brzine sagorevanja goriva, pored njegove količine, određen i sastavom i sadržajem čvrste faze, a da je zbog potrebe podešavanja vrednosti viskoziteta goriva potrebno varirati nivo plastifikatora, neophodno je utvrditi koje

kombinacije nivoa ovih faktora su pogodne da bi sastavi mogli biti urađeni tehnologijom livenja. Određivanje uticaja sadržaja krupnije frakcije AP, plastifikatora i 1,3-diferocetil-1-butena na brzinu sagorevanja sastava sa 68 mas.% AP i 15 mas.% aluminijuma izvršeno je na bazi dobijenih rezultata za ponovljene sastave 1-8 po matrici za PFE koji su prikazani u tabeli 6.

**Tabela 6.** Brzine sagorevanja katalizovanih KRG na 70 bara u mm/s i parametri u zakonu brzine sagorevanja

Nivo faktora	$X_2(-)$		$X_2(+)$	
	$X_1(-)$	$X_1(+)$	$X_1(-)$	$X_1(+)$
$X_2(-)$	$Y_1$ -Š 1513(1) $V_{70}=36,15$ $n=0,331$ $B=8,875$	$Y_2$ -Š 1514(2) $V_{70}=32,91$ $n=0,285$ $B=9,790$	$Y_5$ -Š 1506(5) $V_{70}=43,35$ $n=0,423$ $B=7,196$	$Y_6$ -Š 1553(6) $V_{70}=43,48$ $n=0,378$ $B=8,712$
	$Y_1$ -Š 1620(1) $V_{70}=35,53$ $n=0,233$ $B=13,219$	$Y_2$ -Š 1584(2) $V_{70}=32,82$ $n=0,268$ $B=10,538$	$Y_5$ -Š 1587(5) $V_{70}=44,06$ $n=0,405$ $B=7,882$	$Y_6$ -Š 1588(6) $V_{70}=43,34$ $n=0,348$ $B=9,872$
$X_2(+)$	$Y_3$ -Š 1493(3) $V_{70}=34,986$ $n=0,345$ $B=8,065$	$Y_4$ -Š 1494(4) $V_{70}=32,423$ $n=0,270$ $B=10,317$	$Y_7$ -Š 1509(7) $V_{70}=45,337$ $n=0,370$ $B=9,402$	$Y_8$ -Š 1510(8) $V_{70}=42,570$ $n=0,385$ $B=8,308$
	$Y_3$ -Š 1585(3) $V_{70}=34,390$ $n=0,308$ $B=9,313$	$Y_4$ -Š 1586(4) $V_{70}=32,208$ $n=0,328$ $B=8,004$	$Y_7$ -Š 1589(7) $V_{70}=42,60$ $n=0,418$ $B=7,201$	$Y_8$ -Š 1590(8) $V_{70}=41,262$ $n=0,391$ $B=7,833$

Za definisanje značajnosti uticaja analiziranih faktora na brzinu sagorevanja i eksponenta pritiska u zakonu brzine sagorevanja, primenjena je analiza varijanse [5], čiji su rezultati prikazani u tabelama 7 i 8. Za ocenu značajnosti faktora i njihovih interakcija korišćen je Fišerov kriterijum (F-kriterijum) koji je upoređivan sa tabličnom vrednošću (za stepene slobode  $f_1=1$ ;  $f_2=8$  i 95% interval pouzdanosti). Odgovarajući faktor ili interakcija imaju bitan uticaj na posmatrani odziv ako je izračunata vrednost F-kriterijuma veća od tablične vrednosti.

**Tabela 7.** Analiza varijanse za PFE-brzina sagorevanja na 70 bara

Izvor varijacija	Suma kvadrata	Stepen slobode	Srednja suma kvadrata	Test statistika $F_0$
$X_1$	14,84	1	14,84	22,53
$X_2$	2,15	1	2,15	3,27
$X_3$	347,68	1	347,68	528,39
$X_1X_2$	0,34	1	0,34	0,52
$X_1X_3$	2,29	1	2,29	3,48
$X_2X_3$	0,11	1	0,11	0,17
$X_1X_2X_3$	1,33	1	1,33	2,02
Greška eksperimenta	5,26	8	0,658	
Suma	374,0	15		$F_T(1;8;95\%)=5,32$

**Tabela 8.** Analiza varijanse za PFE-eksponent pritiska

Izvor varijacija	Suma kvadrata	Stepen slobode	Srednja suma kvadrata	Test statistika $F_0$
$X_1$	0,0021	1	0,0021	1,84
$X_2$	0,0013	1	0,0013	1,14
$X_3$	0,0353	1	0,0353	30,96
$X_1X_2$	0,0001	1	0,0001	0,09
$X_1X_3$	0,0001	1	0,0001	0,09
$X_2X_3$	0,0009	1	0,0009	0,79
$X_1X_2X_3$	0,0012	1	0,0012	1,05
Greška eksperimenta	0,00915	8	0,00114	

Suma	0.05015	15	$F_T(1;8;95\%)=5,32$
------	---------	----	----------------------

Navedena analiza varijanse pokazuje da na brzinu sagorevanja u najvećoj meri utiče sadržaj katalizatora. Sa 3% katalizatora ostvarene su brzine sagorevanja do 36 mm/s, a sa 6% katalizatora do 45 mm/s sa korišćenim sadržajem čvrste faze. S obzirom da ispitivani sastavi u velikom procentu sadrže sitnu frakciju AP, povećanje sadržaja katalizatora sa 3% na 6% izaziva znatno povećanje brzine sagorevanja. Promena sadržaja krupnije frakcije AP od 10% do 20% u okviru ukupne količine AP takođe predstavlja značajan faktor, ali mnogo manji nego sadržaj katalizatora. Veći sadržaj krupne frakcije sigurno bi izazivao znatno sniženje brzine sagorevanja tako da takva kombinacija nije pogodna u ovakvim sastavima. Veliki sadržaj sitne frakcije AP obezbeđuje dobar kontakt s katalizatorom brzine sagorevanja, kao i kontakt s gorivno-vezivnom komponentom, što u procesu sagorevanja obezbeđuje intenzivnije difuziono mešanje između produkata pirolize oksidatora i produkata razlaganja veziva u gasnoj fazi. Katalizator brzine sagorevanja katalizuje reakciju termičkog razlaganja oksidatora ili reakcije u gasnoj fazi povećavajući temperaturni gradijent prenosa toplote iz gasne faze na površinu sagorevanja, izazivajući porast njene temperature, a na taj način i povećanje brzine razlaganja njenih komponenata.

Ocena značajnosti analiziranih faktora na eksponent pritiska pokazuje da jedino sadržaj katalizatora u ovakvom tipu sastava bitno utiče na njegovu vrednost. Veća količina katalizatora povećava eksponent pritiska, na osnovu čega se može zaključiti da on bitno katalizuje reakcije u gasnoj fazi iznad površine sagorevanja. Za sastave sa 3% katalizatora brzine sagorevanja vrednosti eksponenta pritiska su u oblasti 0,233-0,345, a za sastave sa 6% katalizatora u oblasti 0,348-0,418.

Veoma značajna promena eksponenta pritiska, odnosno njegovo smanjenje ispod vrednosti od 0,400, garantuje pouzdan i bezbedan rad raketnog motora pošto je smanjena osetljivost sagorevanja goriva na pritisak. Svi ispitivani sastavi su pri statičkim opitima u kompletnoj oblasti ispitivanja pokazali stabilno sagorevanje.

Efikasnost primenjenog tečnog katalizatora brzine sagorevanja utvrđena je u odnosu na brzine sagorevanja sastava bez katalizatora (tabela 9) čije se vrednosti razlikuju za manje od 2%. To u potpunosti zadovoljava kriterijume za pouzdanost dobijenih rezultata na nivou istraživanja. Razlike u eksponentu pritiska su veće s obzirom na veoma veliku osetljivost ove veličine.

**Tabela 9.** Brzine sagorevanja nekatalizovanih sastava KRG na 70 bara

Nivoi faktora	Broj šarže	Brzina sagorevanja
10 % AP-80 5 % plastifikatora	1487	$V_{70}=16,059$ [mm/s] $n=0,471$ $B=2,174$
	1515	$V_{70}=16,211$ [mm/s] $n=0,418$ $B=2,743$
	1617*	$V_{70}=17,94$ [mm/s] $n=0,412$ $B=3,118$
10 % AP-80 15 % plastifikatora	1488	$V_{70}=15,205$ [mm/s] $n=0,523$ $B=1,646$
	1516	$V_{70}=14,953$ [mm/s] $n=0,432$ $B=2,338$

\*sitnije čestice Al (srednji prečnik čestica Al 15 $\mu$ m i 5 $\mu$ m)

Promena sadržaja plastifikatora od 5% do 15% snižava brzinu sagorevanja za ~7%, posmatrano u odnosu na srednje vrednosti, što prevazilazi grešku reproduktivnosti. Zamena Al od 60  $\mu$ m česticama Al od 15  $\mu$ m i 5  $\mu$ m, povećava brzinu sagorevanja za 9.7%. Uzrok ovakvih promena bi se mogao objasniti promenama na površini

sagorevanja koje utiču na sniženje, odnosno povećanje temperaturnog gradijenta koji bitno određuje nivo brzine sagorevanja.

Poređenjem nekatalizovanih (tabela 9) i katalizovanih sastava (tabela 6), konstatovano je da 3% katalizatora povećava brzinu sagorevanja na 70 bara i do 130%, a 6% katalizatora do 190%, što se pripisuje povećanom masenom udelu Fe u gorivu. Efikasnost 1,3-diferocetil-1-butena je veoma velika zahvaljujući tome što ovaj katalizator ima 26.33% Fe u svom molekulu, a to je više nego u bilo kom drugom ferocenskom katalizatoru brzine sagorevanja.

Uticaj granulacije Al na brzinu sagorevanja goriva za sastave koji sadrže 1,3-diferocetil-1-buten razmatran je poređenjem brzina sagorevanja goriva kod kojih je Al od 60  $\mu\text{m}$  zamenjen Al sa jednakim količinama čestica od 5  $\mu\text{m}$  i 15  $\mu\text{m}$  (tabela 10).

Tabela 10. Parametri u zakonu sagorevanja goriva

Broj KRG	Broj šarže	Sadržaj katalizat. [%]	$V_{70}$ [mm/s]	B	n
13	1613 <sup>1</sup>	3	38,77	11,612	0,284
14	1614 <sup>1</sup>	3	37,35	13,780	0,235
15	1615 <sup>1</sup>	3	35,17	9,208	0,315
16	1616 <sup>1</sup>	3	34,51	13,565	0,220
17	1617		17,94	3,118	0,412
2	1627 <sup>2*</sup>	3	35,14	11,212	0,269
18	1626 <sup>1</sup>	6	45,20	10,133	0,352
5	1632 <sup>2*</sup>	6	45,83	10,414	0,349
19	1633 <sup>2</sup>	6	45,85	11,237	0,331
6	1634 <sup>2*</sup>	6	46,75	11,986	0,320
20	1635 <sup>2</sup>	6	45,61	9,995	0,357

\*<sup>1</sup>)-korišćen Al od 60  $\mu\text{m}$

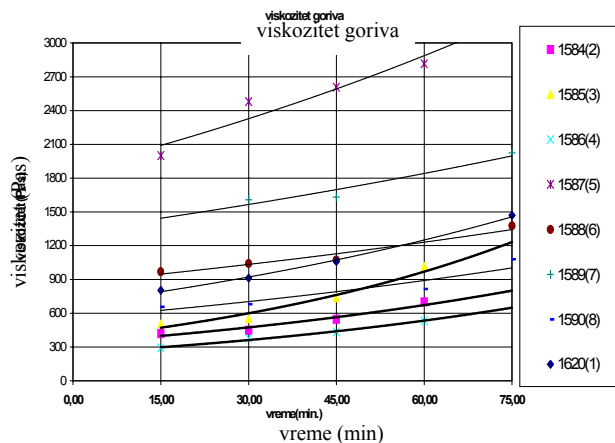
<sup>1</sup>)-oznaka partije 1,3-diferocetil-1-butena

<sup>2</sup>)-oznaka partije 1,3-diferocetil-1-butena

Brzine sagorevanja sastava goriva sa 3% katalizatora u kojima je korišćen Al od 60  $\mu\text{m}$  su u opsegu 32.20-36.15 mm/s, a eksponent pritiska je 0.233-0.345. Za identične sastave koji sadrže sitniji Al, dobijene vrednosti su 34.51--38.77 mm/s i eksponent pritiska 0.220-0.284. S obzirom da su ove dve grupe goriva urađene s dve šarže katalizatora sagorevanja, ne može se pouzdano tvrditi da su ove promene izazvane promenom granulacije Al.

Provera dobijenih rezultata na sastavima sa 6% katalizatora s različitim granulacijama Al (tabela 10) pokazuje da promena granulacije Al ne izaziva razlike u zakonima brzina sagorevanja. S obzirom da su analizirani sastavi s velikim sadržajem aluminijuma i visokim učešćem sitnih čestica AP, može se pretpostaviti da je osetljivost brzine sagorevanja za ovakav tip formulacija goriva smanjena, odnosno da prenos toplote nije ograničavajući proces u sagorevanju ovih goriva.

Primena ispitivanih sastava KRG sa velikim brzinama sagorevanja uslovljena je njihovom procesibilnošću koja je razmatrana kroz vrednost viskoziteta neumreženog goriva. Dobijene vrednosti nakon procesa mešanja, za sastave od 1 do 8 u matrici plana prikazane su na dijagramu sl.1.

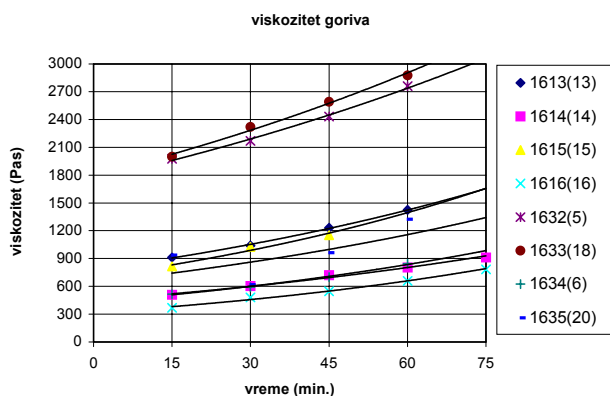


Slika 1. Vremenska zavisnost viskoziteta KRG na 60°C

Može se konstatovati da učešće krupnije frakcije i povećan nivo plastifikatora znatno poboljšavaju livljivost goriva. Takođe je izražena zavisnost vrednosti viskoziteta od sadržaja katalizatora, brzine sagorevanja. Kod sastava sa 3% katalizatora, početne vrednosti viskoziteta su u oblasti 300--800 Pas, a nakon 75 min ispod 1500 Pas, što još uvek dopušta primenu tehnologije livenja. Utvrđeno je da veći uticaj na viskozitet ima sadržaj krupne frakcije oksidatora u primenjenom iznosu nego sadržaj plastifikatora, tako da najniže vrednosti viskoziteta imaju sastavi s višim sadržajem krupnijih čestica oksidatora, a kao drugi kriterijum se javlja nivo plastifikatora. Zaključeno je da se porast viskoziteta goriva za niži nivo katalizatora brzine sagorevanja, ostvaruje sledećim redosledom kombinacija nivoa faktora: 4,2,3,1.

U sastavima sa 6% katalizatora dolazi do porasta viskoziteta u odnosu na nekatalizovane sastave i sastave sa 3% ferocenskog katalizatora. Ovo se pripisuje povećanoj koncentraciji Fe koji je i katalizator reakcije umrežavanja. Najveće vrednosti viskoziteta su dobijene u sastavima sa 6% katalizatora takođe s manjim učešćem krupnije frakcije AP i manjim učešćem plastifikatora. Za ove sastave su dobijene veće razlike u vrednostima viskoziteta između dve ponovljene šarže, ali porast viskoziteta se ostvaruje i redosledom kombinacija nivoa faktora 8,6,7,5, što je identično redosledu 4,2,3,1 za niži sadržaj katalizatora brzine sagorevanja.

Izmerene vrednosti viskoziteta na 60°C u određenom vremenu za sastave sa sitnijim Al ne pokazuju bitne razlike u odnosu na sastave sa krupnijim aluminijumom. Potvrđeno je da najviše vrednosti viskoziteta imaju sastavi s višim sadržajem katalizatora, a nižim sadržajem plastifikatora i krupnijih čestica oksidatora (sl.2).



Slika 2. Vremenska zavisnost viskoziteta KRG na 60°C

Vrednosti gustina i toplotnog potencijala goriva za neke sastave navedene su u tabeli 11.

Tabela 11. Gustine i toplotni potencijal KRG

Broj sastava	Gustina na 25°C [g/cm <sup>3</sup> ]	Računska vrednost gustine	Toplotni potencijal [J/g]
1513	1.722	1.733	5255.73
1620	1.731	1.733	5255.73
1584	1.731	1.733	
1585	1.731	1.733	
1586	1.732	1.733	
1587	1.767	1.764	5473.40
1553	1.760	1.764	5528.41
1588	1.763	1.764	
1509	1.763	1.764	
1589	1.758	1.764	
1510	1.760	1.764	
1590	1.766	1.764	
1516		1.704	5372.86
1487	1.699	1.704	5451.30
1613			5732.52

Računske vrednosti gustina goriva za sastave sa 3%, odnosno 6% katalizatora iznose 1,73 g/cm<sup>3</sup>, odnosno 1.764 g/cm<sup>3</sup>. Za nekatalizovani sastav vrednost je 1,704 g/cm<sup>3</sup>. Odlično slaganje s eksperimentalnim vrednostima iz tabele 11 pokazuje da su odnosi komponenata u sastavu, kao i uslovi izrade, odgovarajući.

### Zaključak

Uticaj tečnog katalizatora brzine sagorevanja, 1,3-diferocetil-1-butena, na brzinu sagorevanja KRG sa HTPB vezivnom komponentom je veoma izražen. Efikasnost je izraženija ukoliko je viši sadržaj amonijum perhlorata pri konstantnom sadržaju čvrste faze, kao i pri smanjenju veličina čestica. Na sastavu sa 72% amonijum perhlorata i 12% aluminijuma, sa 5% katalizatora, uz primenu ultrafina čestica oksidatora srednjeg prečnika oko 1 μm postignuta je brzina sagorevanja na 60 bara oko 100 mm/s, a sa česticama srednjeg prečnika 6 μm 60 mm/s na 70 bara. Ako se sastav čvrste faze promeni na 69% amonijum perhlorata

(srednjeg prečnika 6 μm) i 15% aluminijuma, brzina opada na vrednosti oko 45 mm/s.

Faktori kojima se utiče na povećanje brzine sagorevanja su nepovoljni u reološkom smislu te je neophodno optimizovati nivoe komponenata do prihvatljivih vrednosti viskoziteta goriva za izabrani postupak izrade.

Na osnovu dobijenih rezultata utvrđeno je da je gorivo sa 68% amonijum perhlorata i 15% aluminijuma i 3-6% 1,3-diferocetil-1-butena, kao katalizatora brzine sagorevanja, veoma pogodno za izradu tehnologijom livenja.

Gorivo sa 68% amonijum perhlorata, koji u bimodalnoj smeši 80 μm / 7.8 μm sadrži 10% odnosno 20% krupnije frakcije oksidatora i 15% aluminijuma, pokazuje da je nivo brzine sagorevanja bitno određen sadržajem katalizatora i znatno manje učešćem krupnije frakcije amonijum perhlorata.

Ostvarene brzine sagorevanja sastava sa 3% katalizatora su do 36 mm/s, a eksponent pritiska 0.233-0.345. Primena 6% katalizatora povećava brzinu do 45 mm/s, a eksponent pritiska na 0.348-0.418. Bitno je sniženje vrednosti eksponenta pritiska ispod 0.400, za razliku od nekatalizovanih sastava za koje ta vrednost iznosi 0.400-0.500.

Na vrednosti eksponenta pritiska ispitivanih sastava bitno utiče sadržaj 1,3-diferocetil-1-butena.

Kod ispitivanih katalizovanih sastava nema značajnog uticaja granulacije aluminijuma na nivo brzine sagorevanja, dok kod nekatalizovanih sitniji aluminijum povećava brzinu sagorevanja do 10%.

Za izradu ispitivanih sastava, za goriva koja sadrže 68% amonijum perhlorata i 15% aluminijuma, za postupak livenja su pogodni svi sastavi sa 3% katalizatora, dok je u sastavu sa 6% katalizatora neophodno ugraditi maksimalno dozvoljenu količinu krupnije frakcije oksidatora, da bi se postigla željena brzina, kao i maksimalnu količinu plastifikatora radi sniženja vrednosti viskoziteta.

### Literatura

- [1] MILLER,R.R., DONOHUE,M.T., et all. *Control of Solid Distribution in HTPB Propellants*. AFRPI. TR-78-14, April 1978.
- [2] NIKIFOROV,V.S., BAKHAM,N.N. *Effect of Aluminium Additives on the Efficiency of Action Ferric Oxide Combustions Catalyst*. Gorenje Vzryv, 3rd Mater. Vses. Simp., edited by L. N. Stesik, Nauka, Moscov. 1972, pp.72-73.
- [3] AN-LU-LEU, RU-JAN-WU, Butning Behaviour of Composite Solid Propellant containing Porous Ammonium Perchlorate. *J. Propulsion*, 1988, vol.4, no.1, p.25.
- [4] VUGA,S. *Visokoenergetska kompozitna raketna goriva sa velikim brzinama sagorevanja*. Int. dok.VTI OP-239, 1985.
- [5] DUDUKOVIĆ,B., MILOSAVLJEVIĆ,Đ. *Faktorijalni planovi. Planiranje eksperimenta i optimizacija procesa*. IHTM; Centar za tehnokonomiku i programiranje razvoja, Beograd, 1976, p. 60.

Rad primljen: 15.5.2002. god.

