

# WSPÓŁCZESNE STAŁE RAKIETOWE MATERIAŁY PĘDNE

Grzegorz Rarata, Paweł Surmacz  
Instytut Lotnictwa

## Streszczenie

Artykuł zawiera poglądowy opis stałych, w tym także heterogenicznych, paliw raketowych. Przedstawiony został podział paliw raketowych, w tym przede wszystkim omówione zostały charakterystycznych cech stałych materiałów pędnych oraz ich podstawowe zastosowania, takie jak w silnikach rakiet balistycznych, pociskach kierowanych, artyleryjskich pociskach raketowych, rakietach kosmicznych, itd. Nacisk położono na przedstawienie klasycznych stałych heterogenicznych raketowych materiałów pędnych. Są to bowiem paliwa raketowe, których podstawowymi składnikami są: utleniacz (np. NA), lepiszcze na bazie ciekłego kauczuk z grupami funkcyjnymi (np. PBAN, CTPB lub HTPB) i modyfikatory szybkości spalania oraz dodatkowo proszki metali (np. Al, Mg). Zaznaczono również coraz większy udział nowoczesnych paliw tzw. wysokoenergetycznych, w technikach raketowych. A więc paliw zawierających nitroaminy (heksogen, oktogen) lub też tak perspektywiczne nitrozwiązki jak: CL-20, TNAZ lub ONC.

## 1. RYS HISTORYCZNY

Paliwo i utleniacz to dwa główne komponenty każdego ziarna stałego raketowego materiału pędnego. Spalanie się takiej mieszaniny (lub też jednorodnego związku chemicznego, który posiada w swojej strukturze molekularnej „grupy utleniacza”) w silniku raketowym wytwarza duże ilości gorących gazów, których energia kinetyczna *de facto* jest źródłem napędu. Siła napędzająca, wytworzona przez silnik raketowy, w którym zachodzi spalanie jednorodnego, stałego materiału pędnego, zawierającego w swojej strukturze zarówno utleniacz jak i paliwo, nosi nazwę siły ciągu.

Prymitywne silniki raketowe na stały materiał pędny były wykorzystywane w praktyce już w wiekach starożytnych. Materiałem pędym była zazwyczaj mieszanina, składem odpowiadająca proporcjom prochu czarnego. Chińczycy używali już wówczas prochu czarnego także i do celów rozrywkowych (np. petardy). Zresztą, do dziś są oni największym producentem fajerwerków na świecie. Kolejnym krokiem w rozwoju „techniki raketowej” były tzw. „ogniste strzały”, które posiadały ładunek prochu czarnego, a wystrzeliwane były z łuków oraz kusz.

Niektóre ze źródeł historycznych podają, że po raz pierwszy stały materiał pędny do napędu pocisków raketowych zastosowano podczas oblężenia przez wojska mongolskie chińskiego miasta Kaifung-fu w 1232 roku. Następnie umiejętność wytwarzania broni raketowej przejęli od Chińczyków Mongołowie. Wojska mongolskie broń taką zastosowały podczas podbojów m.in. w Azji oraz Europie. Polskie rycerstwo zaś po raz pierwszy z bronią raketową zetknęło się w 1241 roku pod Legnicą, kiedy to wojska Batu-Chana zastosowały ją przeciw wojskom Henryka

Pobożnego. Jeszcze wcześniej z techniką raketową zapoznali się Arabowie – bo już podczas podbojów Dżyngis-Chana. Wojska arabskie podczas kolejnych wypraw wzdłuż wybrzeży Morza Śródziemnego, podbojów na Półwyspie Pirenejskim oraz we Francji, stosowały „strzały ogniste”. W taki sposób Europa Zachodnia poznała nowy rodzaj broni.

Pierwszy znaczący polski akcent w dziedzinie rozwoju koncepcji wykorzystania stałych materiałów pędnych do napędu pocisków raketowych, to opublikowana w roku 1650 w Amsterdamie fundamentalna praca Kazimierza Siemienowicza pt. „Wielkiej sztuki artylerii część pierwsza”. W podręczniku tym Siemienowicz szczegółowo omawia między innymi technologię wytwarzania raket bojowych, w tym po raz pierwszy w historii, raket wielostopniowych.

Józef Zachariasz Bem, w latach 1818–1819 w Królestwie Polskim, jako jeden z pierwszych na świecie konstruował burzące pociski raketowe na stały materiał pędny. Podejmował też próby opracowywania nowych materiałów miotających. Wyniki swoich eksperymentów zebrał w raporcie „Uwagi o raketach zapalających – opracowane przez Józefa Bema, kapitana polskiej artylerii konnej”. Józef Kosiński zaś, współczesny mu kapitan artylerii, skonstruował pierwszą połową wyrzutnię raketową. Była to lekka, mobilna wyrzutnia kołowa, wyposażona w prosty mechanizm ustawiania pocisku. Stanowiła ona standardową broń, utworzonego w armii Królestwa Polskiego w latach 1822–1823, Korpusu Rakietników, który wykazał swą dużą przydatność bojową w bitwie pod Olszynką Grochowską.

Proch czarny oferował względnie niskie osiągi (impuls właściwy ok. 800 m/s). Jednakże jeszcze do okresu drugiej wojny światowej jako stałe materiały pędne stosowano głównie mieszaniny miotające na bazie azotanu potasu (a więc podobne do prochu czarnego). W trakcie II wojny światowej pojawiały się także mieszaniny, w których jako utleniacza użyto nadchloranu potasu. W tym samym okresie zaczęto stosować materiał pędny złożony z nadchloranu amonu zmieszanego ze specjalnymi lepiszczami. Pojawiły się więc wówczas pierwsze kompozytowe raketowe materiały pędne. Jeszcze wcześniej, bo już w czerwcu 1942 roku, chemik Jon Parson, jako pierwszy wpadł na pomysł kompozytowego, stałego materiału pędnego, poprzez połączenie utleniacza (nadchloranu potasu) z lepiszczem (asfalt). Pracownik zakładów Jet Propulsion Laboratory, Charles Bartley, udoskonalił ten wynalazek w 1944 roku, zastępując asfalt wielosiarczkowym polimerem oraz formując ziarno odpowiedniego kształtu.

Dalszy rozwój kompozytowych materiałów pędnych (w obecnie znanej formie) nastąpił dopiero po wojnie, głównie w USA. Poszukiwano wówczas materiałów pędnych, które w postaci ziarna stanowiłyby jedną całość z balistycznym pociskiem raketowym, bez konieczności uciążliwego i czasochłonnego tankowania pocisku przed startem. Nadchloran amonu jako utleniacz oferował takie możliwości, jak również mniejszą ilość widocznego z dużej odległości dymu oraz większy impuls właściwy, dlatego też wyparł on inne utleniacze, takie jak nadchloran potasu.

Po zakończeniu II wojny światowej nastąpił burzliwy rozwój stałych raketowych materiałów pędnych, w tym także kompozytowych. W latach 60. ubiegłego wieku, Tiokol wprowadził nowy rodzaj lepiszczy – CTPB (polibutadien zakończony grupami karboksylowymi). CTPB to polimer z końcowymi grupami karboksylowymi, który oferował jeszcze lepsze właściwości materiału pędnego oraz prostotę jego przygotowania. Podobnie, jak i użycie PBAN, czyli kopolimeru butadienu z kwasem akrylowym oraz akrylonitrylem, wytwarzanym poprzez polimeryzację emulsji złożonej z tychże składników, a inicjowanej azozwiązkami oraz merkaptanowymi modyfikatorami łańcuchów polimerowych. Stosowanie tych polimerów było kontynuowane aż do lat 1970, m.in. jako rakiety pomocnicze (boosters) raket Titan III oraz w stopniach raket Minuteman I, Polaris oraz Posejdon. Zastosowanie, pod koniec tej samej dekady, polimeru HTPB – hydroksyl-terminated polybutadiene, czyli polibutadienu zakończonego funkcyjnymi grupami hydroksylowymi, pozwoliło uzyskać stałe kompozytowe raketowe materiały pędne, odznaczające się jeszcze lepszymi właściwościami. HTPB jest względnie tanim i prostym w produkcji polimerem, odznaczającym się względnie niską lepkością. Nadaje on materiałowi pędnemu, po odpowiednim procesie utwardzenia – w reakcji z izocyjanianami – doskonałe własności mechaniczne, znaczną

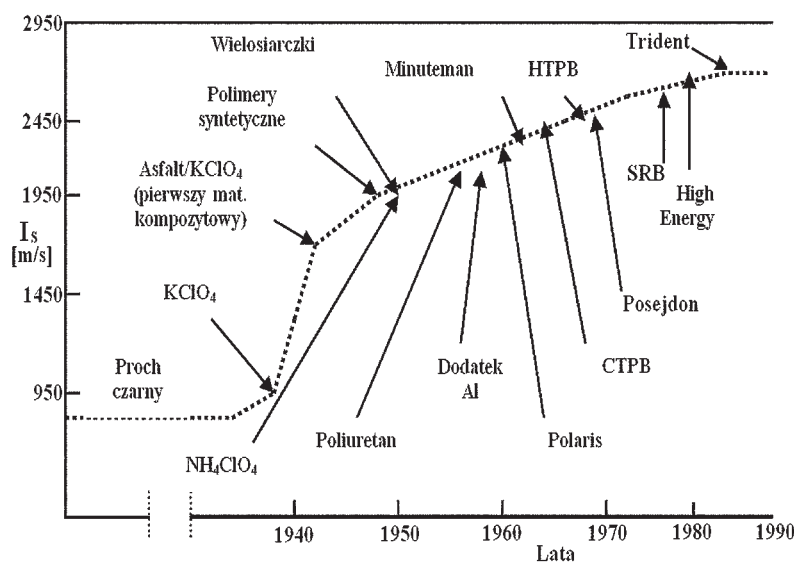
trwałość, odporność na wilgoć, względną bierność chemiczną, pozwalając przy tym zachować pożądane cechy termodynamiczne podczas jego spalania oraz relatywnie niskie koszty produkcji całego ziarna paliwa.

Tak więc dopiero polimery, strukturalnie podobne do HTPB, w porównaniu z poprzednio używanymi lepiszczami, pozwoliły na formowanie gotowego ładunku paliwa (ziarna) niemal dowolnego kształtu oraz wielkości. Dlatego też HTPB stał się obecnie wręcz standardem, zwłaszcza dla cywilnego przemysłu raketowego.

Impulsy właściwe pierwszych ważniejszych stałych raketowych materiałów pędnych (źródło: K. Krowicki, M. Syczewski) zebrano w tabeli 1. Natomiast krótką historię dotychczasowego zastosowania niektórych z nich zaprezentowano na poglądowym rysunku 1 (źródło: Aerojet).

**Tab. 1. Impulsy właściwe jednych z pierwszych praktycznie stosowanych kompozytowych materiałów pędnych ( $p_c = 68 \text{ atm.}$ ,  $p_e = 1 \text{ atm.}$ )**

Skład	Impuls właściwy [m/s]
$\text{NH}_4\text{ClO}_4$ + żywica poliestrowa	1800÷2000
$\text{NH}_4\text{ClO}_4$ + chlorek poliwinylu	2200
$\text{NH}_4\text{ClO}_4$ (60%) + poliuretan (25%) + dodatki (15%)	2350
$\text{NH}_4\text{ClO}_4$ + polibutadien	2450
Utleniacz (65%) + nitropoliuretan	2450
$\text{NH}_4\text{ClO}_4$ + poliizobutylen + dekaboran	2560
Utleniacz + poliuretan + metale lekkie	2660
$\text{KClO}_4$ + asfalt	1800÷1900
$\text{KClO}_4$ + $(\text{C}_2\text{H}_2\text{O})_n$	1600÷2050
$\text{NaNO}_3$ + pikrynian amonu + lepiszcze	1750
$\text{NH}_4\text{NO}_3$ + $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$	1900
$\text{LiClO}_4$ + różne lepiszcza	2450÷2950



**Rys. 1. Najważniejsze osiągnięcia w dziedzinie zastosowania stałych raketowych materiałów pędnych**

## 2. PODZIAŁ OBECNIE EKSPLOATOWANYCH RAKIETOWYCH MATERIAŁÓW PĘDNYCH

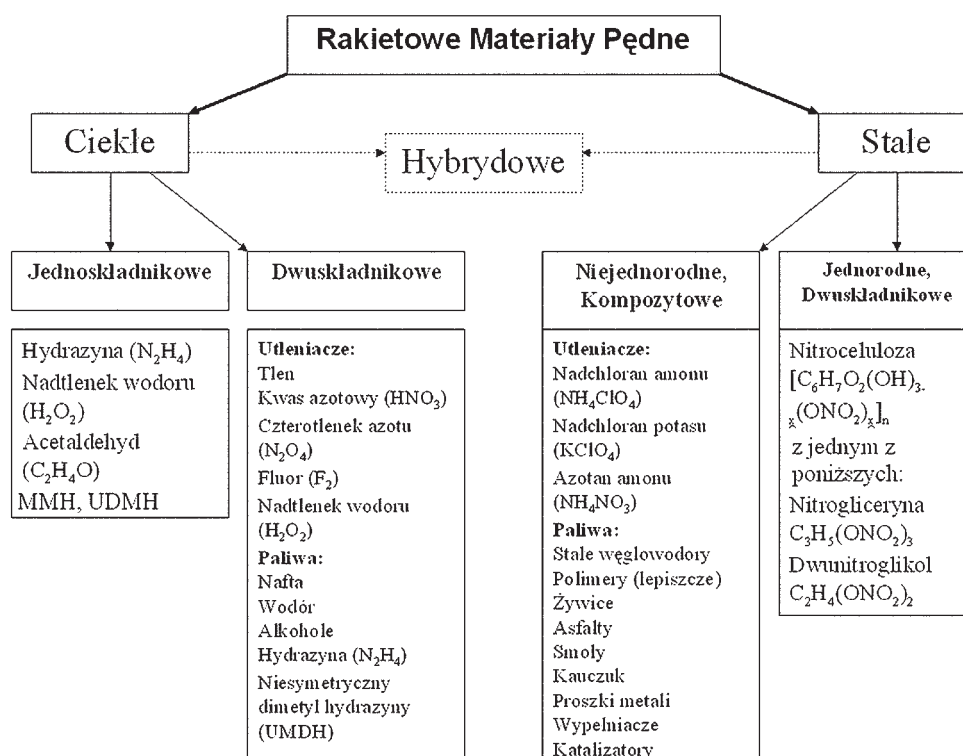
Współcześnie eksploatowane raketowe materiały pędne, zarówno te w technice wojskowej jak i cywilnej technice kosmicznej, składają się z relatywnie niewielu zasadniczych komponentów. Są to związki chemiczne, które spełniają rolę paliwa, utleniacza oraz lepiszcza (w przypadku

stałych materiałów pędnych). Znacznie mniejszy udział masowy stanowią tutaj dodatki specjalne, spełniające rolę stabilizatorów, katalizatorów czy też plastyfikatorów.

Najogólniej definiując raketowy materiał pędny można podać, że jest to substancja chemiczna (lub też mieszanina takich substancji) zdolna do egzotermicznego rozkładu lub też spalania, z wydzieleniem dużych ilości ciepła oraz gorących gazów. Wielka prędkość wylotowa tych gazów stanowi źródło napędu (gazy te są czynnikiem roboczym) w silniku raketowym. Materiał taki może być wieloskładnikowy – mieszaniną związków, z których jedne pełnią funkcję paliwa, a drugie utleniacza, np. ciekła mieszanina nitrometanu i kwasu azotowego, stała żywica (paliwo) z zawieszonymi w niej cząstkami azotanów lub nadchloranów (utleniacze), albo też jednoskładnikowy – związek chemiczny ulegający katalitycznemu rozkładowi, np. nadtlenek wodoru lub hydrazyna. Używając zaś uproszczonej terminologii chemicznej można powiedzieć, że utleniacz w takiej mieszaninie jest akceptorem elektronów, zaś paliwo ich donorem (w przypadku jednorodnych stałych raketowych materiałów pędnych zarówno „utleniacz”, jak i „paliwo” są zawarte w obrębie jednej cząsteczki polimeru).

Dychotomiczny podział stałych raketowych materiałów pędnych zawiera jednocześnie dwie najważniejsze grupy; tzn. grupę homogenicznych oraz heterogenicznych materiałów. Te ostatnie najczęściej określa się także mianem kompozytowych materiałów pędnych. Ich miejsce zaś w ogólnym podziale stosowanych obecnie materiałów pędnych w technice raketowej przedstawia schemat zamieszczony na rysunku 2.

Współczesne stałe raketowe materiały pędne odznaczają się wieloma specyficznymi cechami, z których niewątpliwie najważniejsze to ich wysoka stabilność oraz niska wrażliwość termiczna (NASA używa moździerzowych ładunków miotających do zapłonu każdego z dwóch zespołów napędowych SRB). Poza tym materiały takie z reguły odznaczają się wysokim ciepłem spalania, zaś gazowe produkty spalania posiadają przy tym względnie małe masy molowe (są to cechy pożądane). Inne właściwości fizyczne decydują o podstawowych własnościach eksploatacyjnych tych materiałów. Jedną z najważniejszych cech, będącą w tym wypadku zaletą stałych materiałów pędnych jest, wspomniana już, ich duża trwałość chemiczna. Do innych, lecz nie mniej ważnych, należałoby zaliczyć znaczną wytrzymałość mechaniczną gotowego ładunku (ziarna), jego niewielką agresywność względem ścian silnika oraz niską toksyczność i niewielką podatność na detonację.



Rys. 2. Poglądowy podział używanych obecnie raketowych materiałów pędnych

Geneza paliw jednorodnych (homogenicznych) nieodłącznie związana jest z rozwojem artylerii. Gdyż w większości paliwa te są udoskonalonymi miotającymi materiałami wybuchowymi, które posiadając szereg lepszych właściwości, skutecznie wyparły proch czarny. Używając terminologii wojskowej można stwierdzić, że są to miotające materiały wybuchowe, które znalazły szerokie zastosowanie praktyczne (oprócz samej artylerii) także w raketach taktycznych i niesterowalnych bojowych raketach lotniczych już podczas drugiej wojny światowej. Dlatego też dość często materiały te określa się mianem prochów raketowych, które z kolei należy zaliczyć do szerokiej grupy prochów bezdymnych. Wykorzystywane są one w silnikach raketowych do przenoszenia konwencjonalnych głowic bojowych, przeciwpancernych pocisków kierowanych, artyleryjskich pocisków raketowych, rakiet przeciwlotniczych bliskiego, średniego i dalekiego zasięgu. Oprócz swych niewątpliwych zalet mają także poważną wadę – otrzymywanie ziaren paliwa o dużych wymiarach poprzecznych wymaga stosowania olbrzymich pras oraz specjalnej technologii łączenia poszczególnych drobin prochu. Dlatego mając na uwadze ich niemal wyłącznie militarny charakter zastosowań, zostały one przedstawione w artykule w nieco ogólniejszy sposób.

### **3. HOMOGENICZNE STAŁE RAKIETOWE MATERIAŁY PĘDNE**

W skład homogenicznych raketowych materiałów pędnych, których głównymi składnikami są nitroceluloza, nitrogliceryna lub nitroguanidyna, wchodzi także szereg innych substancji pomocniczych, takich jak: plastyfikatory, lepiszcza, stabilizatory, dodatki zapobiegające osadzaniu się miedzi w przewodach luf, dodatki zmniejszające iluminację świetlną podczas wystrzału, dodatki zmniejszające zużycie przewodu lufy, oraz szereg innych.

W przypadku produkcji raketowych homogenicznych materiałów pędnych, czyli także prochów bezdymnych, nitroceluloza jest najczęściej wykorzystywana jako główny ich składnik. Tlen potrzebny do jej spalania się jest tutaj chemicznie związany, tzn. zawarty w obrębie struktury molekularnej tego nitrowanego polimeru (nitrocelulozy). Jednak sama nitroceluloza spala się zbyt gwałtownie, dość łatwo ulegając przejściu do detonacji. Dlatego też jest poddawana odpowiedniej obróbce, przede wszystkim po to, aby uzyskać jej bardziej stabilne i równomierne spalanie się.

W paliwach nitroglicerynowych nitroceluloza nadal stanowi główny składnik (jej zawartość waha się w granicach od 30 do 60% w stosunku do całkowitej masy materiału pędnego). Ponieważ w tego rodzaju materiałach pędnych nitroceluloza wraz z nitrogliceryną są głównymi źródłami energii, materiały tego rodzaju nazywa się często prochami o „podwójnej bazie”.

Drugim rodzajem homogenicznych materiałów pędnych są materiały oparte jedynie na nitrocelulozie, tzw. o „pojedynczej bazie”, gdyż zawierają one jako zasadniczy składnik tylko nitrocelulozę, której zawartość wynosi około 95% całkowitej masy prochu. Pozostałe składniki dodatkowe to stabilizator, flegmatyzator oraz wilgoć. W obydwu tych klasach materiałów wybuchowych nitroceluloza jest doprowadzona do stanu koloidalnego przez żelatynizację za pomocą nitrogliceryny (służącej tutaj jako plastyfikator) albo innych rozpuszczalników lub plastyfikatorów. Używanie nitrocelulozy w jej oryginalnej, włóknistej postaci, jako materiału wybuchowego, tak powszechne pod koniec ubiegłego oraz na początku bieżącego stulecia, jest obecnie niemal zupełnie zaniechane.

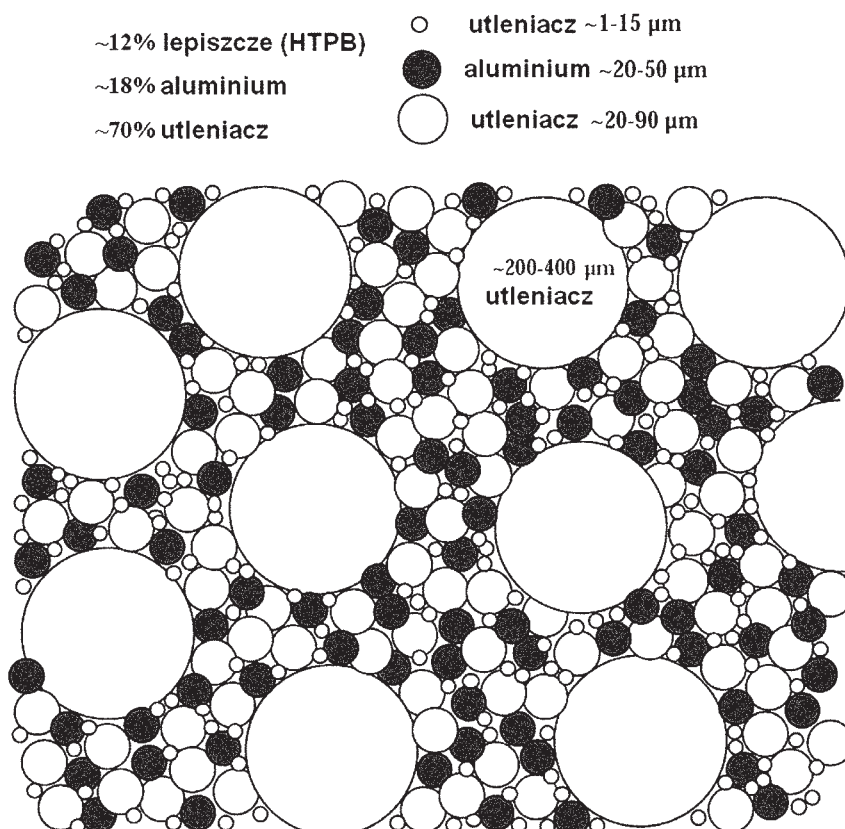
Można także wyróżnić materiały pędne zaliczane do „trójbazowych”, tzn. z dodatkiem nitroguanidyny. Materiał taki jest w istocie bardziej materiałem heterogenicznym, jednakże ze względu na zawartość nitrocelulozy, stosuje się tutaj nadal odmienną klasyfikację.

### **4. HETEROGENICZNE (KOMPOZYTOWE) STAŁE RAKIETOWE MATERIAŁY PĘDNE**

Oddzielne składniki, jakimi są zarówno utleniacz, jak i paliwo (lepiszcze oraz np. pył Al), w przypadku produkcji ziarna kompozytowego materiału miotającego muszą zostać odpowiedni



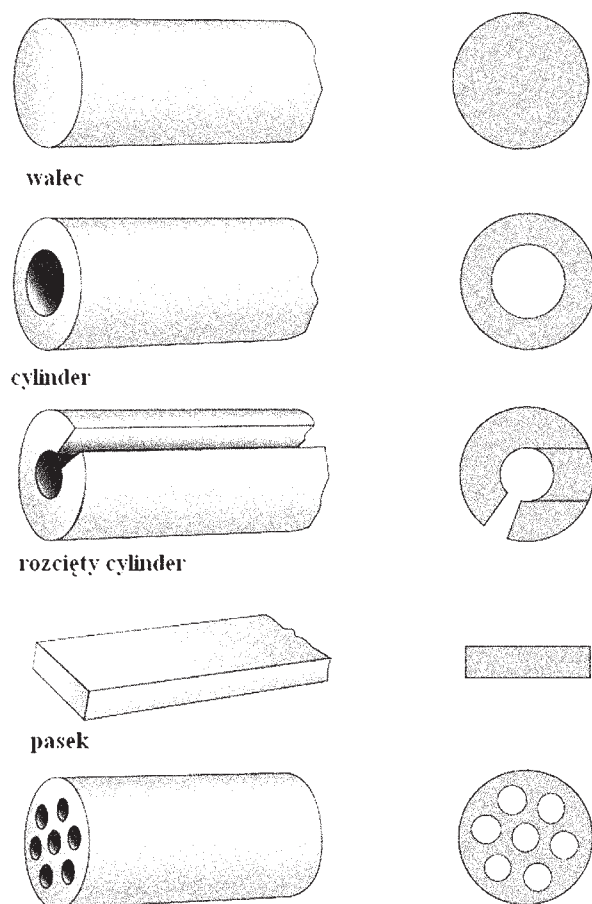
wymieszane, tak aby zapewnić optymalne warunki zajścia procesu ich wzajemnej reakcji (spalania). W praktyce przeprowadza się to w ten sposób, że nieorganiczną sól będącą utleniaczem miele się razem z nieorganicznym paliwem (pyłem aluminiowym), dobrze razem miesza, a następnie dodaje do ciekłego składnika, którym jest polimer pełniący rolę lepiszcza, ale także i paliwa (rys. 3). W dalszej części procesu formowania ziarna materiału miotającego, lepiszcze, po odpowiednim potraktowaniu go specjalnymi dodatkami chemicznymi oraz etapie kondycjonowaniu, została się, zapewniając właściwą wytrzymałość mechaniczną ładunku. Innymi niezbędnymi w procesie formowania ziarna materiału pędnego dodatkami są substancje zwiększające (lub też obniżające) szybkość spalania się (katalizatory), polepszające proces polimeryzacji lepiszcza (czynnik sieciujący) oraz umożliwiające mieszanie samych składników (plastyfikatory).



**Rys. 3. Oddzielne mikrocząstki paliwa oraz utleniacza tworzą bardzo zwartą, homogeniczną całość dzięki obecności lepiszcza**

Kompozytowe materiały pędne, zwłaszcza w porównaniu do dwubazowych prochów bezdymnych, spalają się o wiele wydajniej. Pozwalają przy tym osiągnąć wyższe wartości impulsu właściwego (średnio o 50 do 70 sekund), głównie dzięki wyższej temperaturze płomienia, powodowanej dodatkiem metalu. Gwarantują jednocześnie relatywnie niższe wartości ciśnienia w komorze spalania silnika. Jednakże charakteryzują się one niskociśnieniową granicę palności (z kolei część homogenicznych rakietowych materiałów pędnych odznacza się posiadaniem tzw. wysokociśnieniowej granicy palności). W składzie gazów spalinowych zaś może pojawiać się nawet do 30% cząstek stałych.

Materiały pędne tego typu są, jak już zaznaczono, wytwarzane w kształcie specjalnych ładunków – tzw. ziaren (rys. 4).



**Rys. 4. Typowe kształty ziaren paliwa wykorzystywane we współczesnych silnikach raketowych**

Prosta sól nieorganiczna, a mianowicie nadchloran amonu ( $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ ), jest obecnie typowym utleniaczem w tego rodzaju materiałach pędnych. Stosuje się również kilkunastoprocentowy dodatek „wysokoenergetycznego” metalu (cząstki takiego metalu zwiększają temperaturę gazów spalinowych, zwiększając tym samym wartość ciągu), takiego jak glin lub też magnez (tab. 2). Typowym lepiszczem jest obecnie polimer znany pod nazwą HTPB, który po odpowiednim procesie usieciowania oraz kondycjonowania, pełni również rolę paliwa. Dodatkowo, materiał taki zawiera kilka składników pomocniczych, takich jak stabilizatory (acetyloacetonian żelaza), katalizatory spalania (związki Fe, Cr lub Cu), katalizatory usieciowania oraz plastyfikatory (DOA). Przykładowy skład masowy obecnie eksploatowanego raketowego materiału pędnego przedstawiono w tabeli 3.

**Tab. 2. Porównanie najważniejszych parametrów paliwa kompozytowego z-, oraz bez dodatku metalu**

Rodzaj lepiszcza (paliwa)	Polimer	Polimer oraz dodatek metalu (Al, Mg, Zn ...)
Impuls właściwy ( $p_c = 69 \text{ atm.}$ , idealne rozprężanie do 1 atm.)	170 do 230	240 do 260
Prędkość spalania (mm/s)	1 do 38	5 do 38
Temperatura płomienia (K)	1400 do 3000	3000 do 3800
Gęstość ziarna ( $\text{kg/m}^3$ )	1580 do 1770	1660 do 1855

**Tab. 3. Skład masowy kompozytowego raketowego materiału pędnego**

Składnik	Udział masowy [%]
NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> (200 μm cząstki)	35
NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> (50÷80 μm cząstki)	35
Pył glinowy (< 200 μm cząstki)	14
HTPB	10÷12
Azelainian di-n-heksylu (DOZ) lub adypinian dioktylu (DOA) (zmiękczacze)	3,5
Tlenek żelaza	1
2,4-dwuwizocyanian toluenu (TDI)	1
Tlenek tris-1-(2-metylo)azyrydynylofosfiny (MAPO)	0,3

## 5. UTLENIACZE

Zagadnienie doboru odpowiedniego utleniacza z oczywistych względów, dotyczy jedynie tzw. kompozytowych stałych raketowych materiałów pędnych (materiał jednorodny zawiera „utleniacz” w strukturze swojej cząsteczki). Niewątpliwie najpowszechniej obecnie stosowanym utleniaczem w tego rodzaju materiałach jest sól kwasu nadchlorowego, czyli **nadchloran amonu**, NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> (AP – ammonium perchlorate). Nadchloran amonu w praktyce pozwala obecnie użytkować najwyższe wartości impulsu właściwego, rzędu 2500 m/s, i powyżej (wszystkie produkty jego rozkładu są gazami o względnie niewielkich masach cząsteczkowych). Równie ważną rzeczą jest tutaj fakt, że substancja ta jest dość prosta w użyciu, tzn. umożliwia w miarę łatwy zapłon materiału pędnego, pozwala na uzyskanie odpowiedniej szybkości spalania, nie wymaga specjalnych katalizatorów regulujących szybkość spalania lub też czynników stabilizacji termicznej, i wreszcie, charakteryzuje się słabą higroskopijnością. Jakkolwiek wiele z kompozytowych materiałów na bazie nadchloranu amonu spala się z zadowalającą szybkością jedynie pod znacznym ciśnieniem, co musi być brane pod uwagę podczas etapu projektowania silnika.

**Azotan amonu** jest kolejnym, jednakże obecnie ciągle jeszcze rzadko stosowanym, odpowiednim utleniaczem dla stałych kompozytowych raketowych materiałów pędnych. Kompozycje zawierające w swoim składzie ten utleniacz wykazują nieco niższą wartość impulsu właściwego w porównaniu do materiałów opartych na nadchloranie amonu. Obydwie te sole wykazują pewne właściwości wybuchowe. Ze względu na jego słabsze osiągi, ładunek materiału pędnego na bazie azotanu amonu musi być większy, niż w przypadku zastosowania nadchloranu amonu. Azotan amonu ma wiele zalet, ale także i wad. Do zalet należy zaliczyć przede wszystkim jego bardzo niską cenę, niewielką wrażliwość na tarcie i uderzenie, oraz dużą trwałość. Podstawową wadą azotanu amonu jest jego wysoka higroskopijność oraz mnogość form krystalograficznych (w temperaturze 32°C sól ta ulega przemianom krystalograficznym, której towarzyszy znaczna kontrakcja objętości). Raketowy materiał pędny na bazie azotanu amonu posiada (w porównaniu do nadchloranu amonu – 7÷9 mm/s) dość niską szybkość spalania (rzędu 2÷3 mm/s) i dlatego wymaga dodatkowych katalizatorów przyspieszających ten proces (np. dwuchromian amonu, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) oraz stabilizacji termicznej (magnez Mg).

## 6. RAKIETOWE STAŁE MATERIAŁY PĘDNE STOSOWANE W TECHNICIE KOSMICZNEJ

W latach 70. ubiegłego wieku, m.in. w kosmicznych raketach Titan, jako lepsze zastosowano nową formułę polimerową, określaną akronimem PBAN, czyli poli (butadien-akrylonitryl). Jest to produkt kopolimeryzacji mieszaniny trzech monomerów: butadienu, kwasu akrylowego oraz akrylonitrylu. Kopolimer ten jest obecnie dość często używany, zwłaszcza w amatorskich programach raketowych, głównie ze względu na prostotę preparatyki, niewielkie koszty oraz



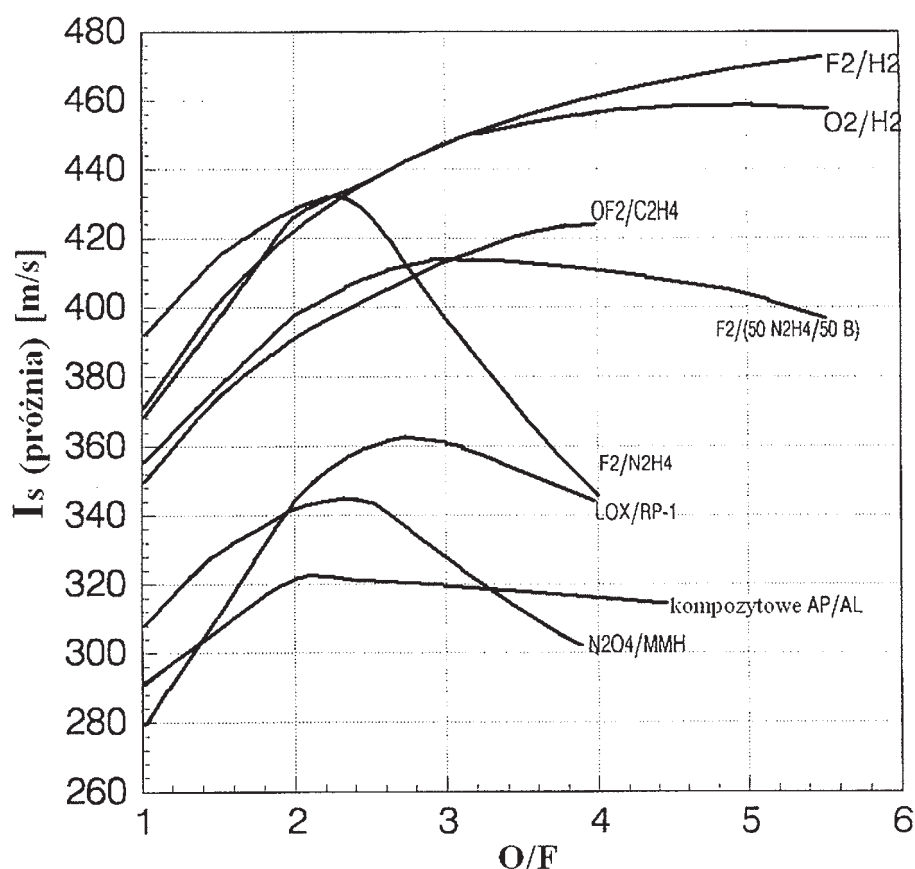
niską toksyczność. W przypadku stosowania HTPB, należy użyć izocyjanianu jako czynnika sieciującego, który odznacza się dość znaczną toksycznością. W przypadku zaś PBAN wystarczy niewielki dodatek związków epoksydowych (utwardzacz), aby po okresie kilkunastu godzin, w warunkach podwyższonej temperatury, uzyskać utwardzone tworzywo.

Skład kompozytowego materiału pędnego, wykorzystywanego w modułach SRB promu kosmicznego NASA, w porównaniu do typowych „prochów raketowych”, przedstawiono w tabeli 4.

**Tab. 4. Skład typowych, obecnie eksploatowanych, stałych raketowych materiałów pędnych**

Skład typowych stałych raketowych materiałów pędnych		
nazwa	typ	skład
Balystyt (USA)	dwubazowy homogeniczny	nitroceluloza (51.5%), nitrogliceryna (43.0%), plastyfikator (1.0%), inne (4.5%)
Kordyt (Rosja)	dwubazowy homogeniczny	nitroceluloza (56.5%), nitrogliceryna (28.0%), plastyfikator (4.5%), inne (11.0%)
SRB Propellant	kompozytowe ( $\rho = 1,715 \text{ g/cm}^3$ )	pył Al (16%) – paliwo, nadchloran amonu (69.93%) – utleniacz, tlenek Fe (0.07%) – katalizator, PBAN – terpolimer (12.04%) – lepiszcze oraz paliwo, epoksydowy czynnik sieciujący (1.96%)

Porównanie zaś typowych osiągnięć obecnie stosowanych kompozytowych stałych materiałów pędnych do ciekłych, zostało przedstawione na rysunku 5. Część z prezentowanych na poniższym diagramie układów paliwo-utleniacz nie znalazła praktycznego zastosowania, np. ze względu na dużą korozyjność oraz toksyczność utleniacza (ciekły fluor).



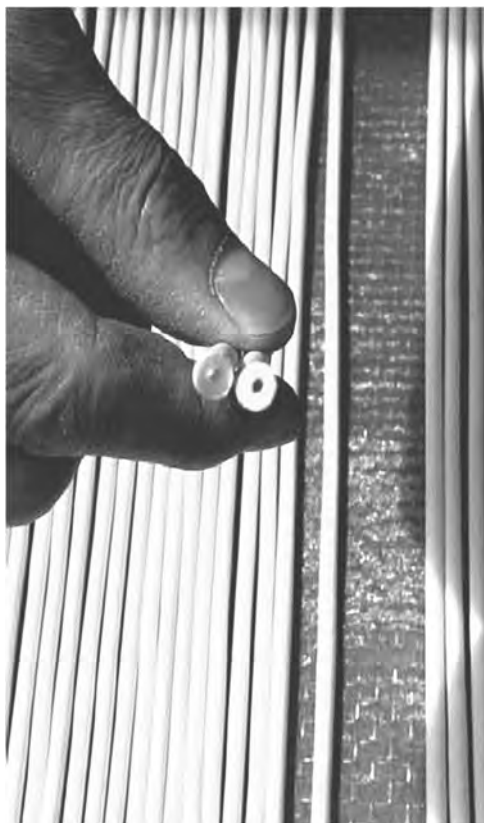
**Rys. 5. Porównanie osiągnięć typowego kompozytowego materiału pędnego do innych, ciekłych (kriogenicznych) materiałów pędnych**

## 7. DALSZY TENDENCJE ROZWOJOWE – ZWIĄZKI WYSOKOENERGETYCZNE

W drugiej połowie ubiegłego wieku nastąpił gwałtowny postęp w dziedzinie komponowania stałych materiałów pędnych dla techniki raketowej. Tendencja ta nadal utrzymuje się – rozwijane są nowe kierunki badań, które skutkują wprowadzaniem coraz to nowszych oraz wydajniejszych stałych materiałów pędnych. Dzieje się tak przede wszystkim dlatego, że żyjemy w epoce eksploracji najbliższej nam przestrzeni kosmicznej. Z drugiej strony przemysł militarny poszukuje coraz to nowszych i wydajniejszych materiałów do napędu różnego rodzaju pocisków raketowych; od indywidualnych przeciwpancernych wyrzutni raketowych, po balistyczne pociski międzykontynentalne z głowicami jądrowymi.

Czynione są ciągłe postępy w dziedzinie ulepszania raketowych materiałów jednorodnych (szeroka gama prochów bezdymnych). Opracowywane są tutaj coraz to nowsze kompozycje, zsyntetyzowano i wprowadzono do użytku praktycznego „zamienniki” tradycyjnych do tej pory związków takich jak nitroceluloza, nitrogliceryna czy dwunitrodwuetylenoglikol. Te „nowe” substancje oferują, oprócz wyższych parametrów energetycznych, także lepszą stabilność, mniejszą wrażliwość (na niepożądany impuls termiczny lub też przejścia typu DDT) czy też trwałość.

Nowoczesne paliwa tzw. wysokoenergetyczne (HP – High Power), to przede wszystkim paliwa zawierające w swoim składzie nitroaminy (heksogen, oktogen), perspektywiczne nitrozwiązki (CL-20, TNAZ lub ONC) lub też indywidualia chemiczne typu soli jonowych (ADN) czy też relatywnie prostych pod względem budowy chemicznej, lecz ciągle jeszcze trudnych do uzyskiwania w praktyce pochodnych prostych związków chemicznych (np. FOX-7 czyli DADE) (rys. 6).



**Rys. 6. Miotający raketowy materiał pędny na bazie nowoczesnego związku energetycznego FOX-7 [20]**

W nowoczesnych kompozytowych raketowych materiałach pędnych polimerowe lepiszcze, będące jednocześnie paliwem, może zostać zastąpione odpowiednim wysokoenergetycznym związkiem chemicznym, czyli polimerem z wbudowanymi grupami energetycznymi, takimi jak azydowa lub nitrowa. Zsyntetyzowano już szereg tego rodzaju związków wysokoenergetycznych,

które są używane zarówno w stanie czystym lub też jako składniki mieszanin w ładunkach kruszących materiałów wybuchowych. Są one atrakcyjnym dodatkiem do stałych raketowych materiałów pędnych (jako wysokoenergetyczne lepszycza nowej generacji), jako że nie zawierają w swoim składzie chloru. Przykładem takiego związku jest polimer znany pod skrótem GAP – azydek glicydu. Podobnie tradycyjne utleniacze (takie jak nadchloran lub też azotan amonu) mogą być (i w niektórych przypadkach są już) zastępowane przez cyklonitroaminy (RDX, HMX), amonową sól dwunitroaminy,  $(\text{NH}_4)^+[\text{N}(\text{NO}_2)_2]^-$  (ADN) lub też HNF. Ten ostatni związek najczęściej stosuje się w postaci ciekłych zawiesin, jako że ulega powolnej reakcji z HTPB.

Najnowsze osiągnięcia w dziedzinie syntezy wysokoenergetycznych związków stwarzają bardzo atrakcyjne perspektywy w formułowaniu jeszcze wydajniejszych kompozytowych, stałych materiałów pędnych. Na przestrzeni ostatnich kilkunastu lat udało się bowiem opracować metody preparatyki związków wysokoenergetycznych, silniejszych nawet od cyklonitroamin. Dodatkowo odznaczają się one znacznie niższą wrażliwością, zarówno termiczną jak i udarową. Jednakże ich cena nadal jest dość wysoka, gdyż w większości są one produkowane jedynie w skali laboratoryjnej, rzadko technicznej. Spośród nich wspomniana już sól hydrazyny i trinitrometanu, HNF (hydrazinium nitroformate), czyli  $[\text{NH}_2\text{-NH}_3]^+[\text{C}(\text{NO}_2)_3]^-$  stwarza realne perspektywy praktycznego wykorzystania (prawdopodobnie już jest wykorzystywana, m.in. w Rosji, wchodząc w skład stałych materiałów pędnych do napędu niewielkich rakiet bojowych). Jest to żółto-pomarańczowa drobnokrystaliczna substancja o temperaturze samozapłonu  $165^\circ\text{C}$ , gęstości  $1,86\text{ g/cm}^3$  i względnie niskiej temperaturze dekompozycji. W obecnie obowiązującej terminologii, HNF określa się najczęściej mianem utleniacza nowej generacji, który jest bezpieczniejszy (bardziej stabilny) aniżeli jego „składowe”, tj. hydrazyna i trójnitrometan. W sensie praktycznym HNF bardziej należałoby traktować jako monopropelant lub też kruszący materiał wybuchowy dużej mocy, jako że związek ten w przypadku wybuchowego rozkładu wykazuje raczej niewielki, dodatni bilans tlenowy. Aktualnie (m.in. ESA) pracuje się nad praktyczną możliwością wykorzystania HNF w kompozytowych materiałach pędnych, służących do napędu rakiet używanych w cywilnej technice kosmicznej.

Innym przykładem może być trójnitroazetydyna, czyli TNAZ – związek odznaczający się większą energią i niższą wrażliwością aniżeli HMX. Homolog tego ostatniego, czyli HNIW, znany też jako CL-20 albo heksanitro- heksaazawiertan również jest bardzo obiecującym związkiem wysokoenergetycznym (aktualnie testowany jako np. dodatek do „tradycyjnych” utleniaczy raketowych). Jednakże na chwilę obecną metoda jego produkcji jest dość skomplikowana, a przez to dość droga. Warto tutaj wspomnieć jeszcze o innej soli amonowej, jaką jest dwunitroamid amonowy (ADN),  $[\text{NH}_4]^+[\text{N}(\text{NO}_2)_2]^-$ . Jest to krystaliczna substancja o gęstości przekraczającej  $1,8\text{ g/cm}^3$ , rozkładająca się w temperaturze powyżej  $135^\circ\text{C}$ . Jednakże ze względu na brak atomów halogenów w swojej budowie, dodatni bilans tlenowy oraz wysoką entalpię tworzenia, jest związkiem chemicznym mającym bardzo duże perspektywy praktycznych zastosowań, takich choćby jako skuteczny, wysokoenergetyczny utleniacz.

Okazuje się jednak, że w praktyce pojawia się wiele problemów techniczno-ekonomicznych, stojących na drodze do szerszego zastosowania tych, ale także i szeregu innych, nowych materiałów wysokoenergetycznych. Chodzi tutaj przede wszystkim o znaczne trudności w uzyskiwaniu większych ilości tych związków o dostatecznym stopniu czystości (wysokie koszty). Innym problemem jest kwestia znalezienia odpowiednich sposobów ich bezpiecznej stabilizacji, która zapewniałaby możliwość względnie długotrwałego ich przechowywania, zwłaszcza w warunkach innych niż laboratoryjne. Co więcej, część z nich wykazuje duże skłonności do detonacyjnego rozkładu, co może powodować potencjalne ryzyko dla personelu, zwłaszcza w przypadku dużych rakiet nośnych. Nie bacz znaczenie są także kwestie oddziaływania na środowisko naturalne oraz wprowadzanie coraz ostrzejszych w tym względzie norm. Stąd m.in. wynikają coraz silniejsze tendencje do całkowitego wycofania nadchloranu amonu jako utleniacza do końca tej dekady. Nadchlorany bowiem ( $\text{ClO}_4$ ), jak dowodzą wyniki ostatnich analiz środowiskowych,

utrzymują się bardzo długo w wodach powierzchniowych. Same zaś paliwo rakietowe, zawierające w swojej strukturze nadchloran amonu ma ograniczoną żywotność, i okresowo musi być wymieniane (ziarna paliwa o przekroczonym terminie przechowywania poddawane są dość drogiemu zabiegowi recyklingu).

Niemniej jednak współczesne stałe rakietowe materiały pędne, pomimo swojej relatywnie krótkiej historii, mają ugruntowaną pozycję oraz przyszłość w technice napędów rakietowych – m.in. jako źródło energii dla wielkich, kosmicznych rakiety nośnych. Taką perspektywę zapewnia im przede wszystkim postęp jaki poczyniono w wytwarzaniu stałych związków chemicznych określanymi mianem wysokoenergetycznych. To właśnie paliwa oparte o takie nowe struktury chemiczne, typu pochodne cyklonitroamin czy też kubanu, mają potencjał stać się nową generacją stałych, czystych oraz bezpiecznych, rakietowych materiałów pędnych, które będą cechować się dodatkowo bardzo dobrymi osiągnięciami. Wiele jednak w tej kwestii zależy także od samej chemii organicznej, która musi znaleźć nowe, wydajne i opłacalne w dużej skali, metody syntezy tych związków.

## LITERATURA

- [1] **Stanuch J., Świdziński J., Wachal A., Wołczek O.:** *Rakiety – Środki Napędowe*. PWT, Warszawa 1960.
- [2] **Krowicki K., Syczewski M.:** *Stałe paliwa rakietowe*. MON, Warszawa 1964.
- [3] **Humble R. W. et al:** *Space propulsion Analysis and Design*. McGraw-Hill, 1995.
- [4] **Hunley J. D.:** *The evolution of Large Solid Propellant Rocketry in the United States*. Quest: The History of Spaceflight Quarterly, vol. 6, no. 1, pp. 22–38, 1998.
- [5] **Hunley J. D.:** *The History of Solid-Propellant Rocketry: What we do and do not know*. NASA Dryden Flight Research Center, Edwards, California 1999.
- [6] **McSpadden H. J.:** *An Overview of Solid Rocket Propellant Evolution Within the USA*. Joint Propulsion Conference & Exhibit 10–13 July 2005, Tucson Arizona.
- [7] **Davenas A.:** *Composite Propellants, Solid Rocket Propulsion Technology*. Pergamon 1992.
- [8] SRTC HISTORY SUBCOMMITTEE, Reno, USA, January 2007.
- [9] **JMathieu J., Stucki H.:** *Military High Explosives*. Schweizerische Chemische Gesellschaft, Chimia 58 383.389, 2004.
- [10] **D'Andrea B., Lillo F., Faule A., Perut Ch.:** *A New Generation of Solid Propellants for Space Launchers*. Acta Astronautica vol. 47, pp. 103-112, 2000.
- [11] **Thépénier J., Fonblanc G.:** *Advanced Technologies Available For Future Solid Propellants Grains*. Acta Astronautica vol. 48, pp. 245-255, 2001.
- [12] **Meyer R., Kühler J., Homburg A.:** *Explosives*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002.
- [13] **Lo Roger E.:** *A novel kind of solid rocket propellant*. Aerospace Science and Technology, vol. 6, pp. 359-367, 1998.
- [14] **Putnam S. G.:** *Investigation of Non-Conventional Bio-Derived Fuels for Hybrid Rocket Motors*. A PhD Dissertation, The University of Tennessee 2007.
- [15] **Krishnan S., Swami R. D.:** *Effect of Burning Rate Modifiers on Subatmospheric Flame Temperatures of AP/HTPB Composite Solid Propellants*. Defence Science Journal, vol. 48, pp. 211-217, 1998.
- [16] **Rodić V., Petrić M.:** *The Effect of Additives on Solid Rocket Propellant Characteristics*. Scientific Technical Review, vol. 54, no. 3-4, 2004.

- [17] **Lewis D. H., Trost J. E., Wong E. Y., English W. D.:** *Utilization of Alternate Propellants to Reduce Stratospheric Ozone Depletion*. Space and Missile Systems Center El Segundo, California 1994.
- [18] [http://www.aeroconsystems.com/thiokol\\_rocket\\_basics.htm](http://www.aeroconsystems.com/thiokol_rocket_basics.htm)
- [19] **Motzer W. E.:** *Perchlorate: Problems, Detection, and Solutions*. Environmental Forensics, no. 2, 301-311, 2001.
- [20] **Dahlberg J., Sjoberg P.:** *FOX-7 and its potential applications*. EURENECO Bofors AB, NDIA Meeting, San Francisco, USA 2004.

**G. Rarata, P. Surmacz**

## **MODERN SOLID ROCKET PROPELLANTS**

### ***Abstract***

*The paper presents main characteristic features of solid rocket propellant compositions as well as their short development history, classification and engine performance. Such important parameters as: working time, magnitude of thrust, specific impulse, chamber pressure, and some others are also briefly discussed. All of analysed here parameters are the result of utilised fuel grain composition, its size, geometry as well as the structural nuances of an engine (combustion chamber diameter, type of nozzle, etc.). Emphasis has been put on more detailed analysis of composite type solid propellants (that contain separate fuel and oxidizer intimately mixed) especially because of their extensive current use in large non-military motors. The real, crucial step in manufacture of such solid propellants was possible to achieve when polyols were replaced with hydroxyl terminated polybutadiene (and practical utilization of HTPB reaction with isocyanates). The paper also presents a few most promising high-energy chemical compounds that are being considered as modern rocket composite propellants.*