



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2013 00903**

(22) Data de depozit: **26.11.2013**

(41) Data publicării cererii:
30.04.2014 BOPI nr. 4/2014

(71) Solicitant:
• ASOCIAȚIA DEDICATĂ DEZVOLTĂRII ÎN
ASTRONAUTICĂ S.R.L.,
STR. PICTOR OCTAV BĂNCILĂ NR. 18,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• RUGESCU DRAGOȘ RADU DAN,
STR. PICTOR OCTAV BĂNCILĂ NR. 18,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• RUGESCU DRAGOȘ RONALD,
STR. PICTOR OCTAV BĂNCILĂ NR. 18,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(54) PROPULSANT ETEROGEN ȘI PROCEDU DE FABRICAȚIE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un propulsant eterogen pentru motoare rachetă și gazogeneratoare cu impuls total redus, caracterizat prin aprindere sigură, combustie completă și rapidă, chiar la presiuni reduse, având higroscopicitate redusă, costuri de producție reduse și procedeu de fabricație simplu și sigur. Propulsantul conform invenției are în componență cantități determinate de perclorat de potasiu ($KClO_4$), polizaharidă și unul sau mai mulți catalizatori, sau clorat de potasiu ($KClO_3$), polizaharidă și unul sau mai mulți catalizatori, componentele fiind amestecate intim în stare pulverulentă, apoi presate sau legate prin topirea polizaharidei. Procedeu de fabricație, conform invenției, constă în presarea graduală, la temperatură normală, a pulberii propulsante în dispozitivul alcătuit dintr-un corp (1), un dorn (2) cu mâner, niște orificii (3) de evacuare, un spațiu (4) de evacuare, un tub (5) de ecranare, o placă-capac (6) explozivă, un suport (7), un orificiu (8) de descărcare și un dorn (9) profilat, având profilul negativ al suprafeței de combustie inițială a calupului de propulsat.

Revendicări: 6
Figuri: 3

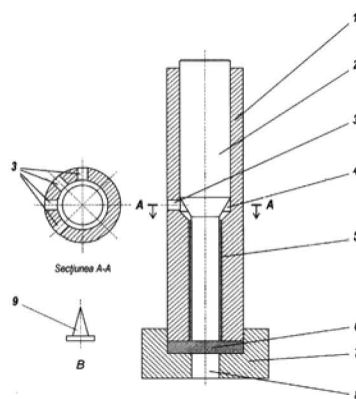
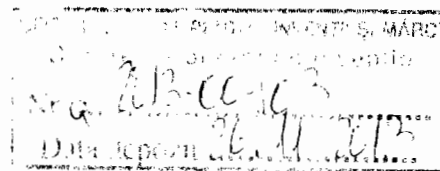


Fig. 1





Descriere invenției

(a) Titlul invenției: *Propulsant eterogen și procedeu de fabricație* (Solicitant ADDA; inventatori Dragoș Radu Dan Rugescu și Dragoș Ronald Rugescu. Reprezentant (11) Dragoș Radu Dan Rugescu)

(b) Domeniul invenției

Invenția se referă la recepturi de propulsanți solizi pentru motoare rachetă de dimensiuni mici sau moderate și pentru gazogeneratoare, cu masa încărcăturii de propulsant în general sub 100 kg. Mai specific, invenția se referă la combinații propulsante cu aprindere sigură și combustie ecologică și stabilă la presiuni foarte reduse, aproape de vacuum, dar cu performanțe termochimice ridicate.

Propulsanții sunt folosiți în motoarele rachetă drept masă reactivă de sacrificiu, expulzată rapid din motor prin accelerare termică în componenta denumită efuzor sau ajutoraj, expulzare realizată prin transformarea căldurii dezvoltată prin combustia stabilă a propulsantului, gazeificat în cameră, în energie cinetică a produselor de combustie gazoase în ajutorajul reactiv. În gazogeneratoare, propulsanții sunt folosiți numai pentru producerea de gaze la o temperatură relativ ridicată, fără accelerare. În cazul propulsanților solizi, fabricați sub forma unui corp geometric denumit calup, combustia este un proces exotermic gradual, complet neexploziv, produs pe suprafața liberă a calupului de propulsant. Viteza de ardere sau de consumare a propulsantului solid U_a este definită ca viteza de pătrundere a frontului de gazeificare în masa de propulsant, măsurată perpendicular pe suprafața de ardere și depinde de compoziția chimică a propulsantului Ξ (mai ales de prezența catalizatorilor) și de intensitatea transferului termic de la gaze la suprafața de ardere, la rândul lui depinzător de presiunea locală a gazelor p_c și de temperatura inițială a propulsantului t_i . În general, presiuni mai ridicate produc viteze de ardere mai ridicate. Relația funcțională cantitativă ce leagă viteza de ardere de presiune se numește lege de ardere a propulsantului solid $U_a(\Xi, p_c, t_i)$ [31, 32, 33, 38]. Specifică oricărui propulsant solid consacrat este imposibilitatea desfășurării combustiei la presiuni mai mici decât limita de combustie stabilă p_{lim} , sau la temperaturi foarte reduse [31]. Propulsanții conform prezentei invenții au aceste limite considerabil reduse.

Propulsanții eterogeni consacrați aparțin sistemului de elementele chimice Cl-O-N-C-H-K (în ordinea electronegativității), din combustia cărora rezultă produsele de ardere principale, majoritatea gazoase, HCl, N_2 , CO_2 , CO, H_2O , H_2 , KCl și $K_2CO_3^{**}$ (prin convenție un asterisc desemnează faza lichidă iar două asteriscuri faza solidă a substanței). Dintre aceste produse, acidul clorhidric și monoxidul de carbon (sublinate) sunt toxice și deci considerate noxe. În motoarele rachetă mari, folosite curent pentru propulsia rachetelor spațiale sau militare, aceste component toxice sunt produse în cantități enorme. Propulsanții conform prezentei invenții nu produc deloc acid clorhidric și produc o cantitate considerabil redusă de monoxid de carbon, datorită compoziției chimice și catalizatorilor adecvați.

(c) Stadiul actual în domeniu

Sunt cunoscute inovațiile, propuse de unii autori internaționali încă din anii 1950, pentru ridicarea eficienței propulsive a propulsanților solizi pentru motoare rachetă, prin sporirea raportului de amestec oxidant-carburant și prin ridicarea temperaturii și vitezei de combustie cu ajutorul unor catalizatori [1]. Totuși, folosirea sistematică a catalizatorilor pentru controlul vitezei de ardere a propulsanților eterogeni a apărut numai în anii 1960, în special datorită progreselor înregistrate de firma Thiokol în domeniul aplicațiilor militare. Lucrări publicate pe această temă au apărut astfel numai în anii 1970 [2, 3, 4]. Brevetele legate de astfel de propulsanți, de regulă cu catalizatori, au rămas în principal axate pe compozițiile având la bază oxidanții din grupa percloraților, în special perclorat de amoniu NH_4ClO_4 [8, 9, 10].

Principalele neajunsuri ale propulsanților eterogeni consacrați sunt: (a) presiunea relativ ridicată ($2\div 28$ bar [31]) necesară pentru o combustie stabilă, (b) necesitatea termostatării permanente în cazul azotatului de amoniu și (c) noxele emise de oxidanții clorurați. Propulsanții conform prezentei invenții înlătură aceste inconveniente prin aceea că, datorită oxidanților și catalizatorilor potriviți, pot arde stabil la presiuni foarte mici, chiar subatmosferice, de asemenea cu o cantitate redusă de noxe.

În domeniul tehnologiei spațiale se resimte lipsa unor combinații propulsante ieftine dar performante, pentru utilizare sigură în micropropulsoare, dispozitive pirotehnice și gazogeneratoare de bord pentru aparatele spațiale, sau în propulsia microrachetelor și a sistemelor rachetă antigrindină. Propulsantul foarte sigur pulbere neagră are temperatura de combustie și impulsul specific deosebit de reduse, iar cei câțiva înlocuitori cunoscuți au impuls specific limitat și sunt costisitori, fiind utilizați ca dispozitive auxiliare de aprindere pentru propulsanții principali.

Numeroase brevete au fost solicitate, în special după anii 1950, referitoare la recepturi și tehnologii de fabricație a propulsanților solizi omogeni (ex. [21]) și eterogeni (ex.g. [22, 23, 24, 26, 27, 28, 30]), sau hibridi (ex. g. [25, 29]), majoritatea cu introducerea unor aditivi și catalizatori, destinați sporirii vitezei de combustie, a impulsului-densitate [30], sau reducerii efectului temperaturii inițiale a propulsantului asupra vitezei de ardere. S-au propus numeroase soluții pentru siguranțarea aprinderii propulsanților solizi la temperaturi proprii coborâte, specifice pornirii combustiei în condiții meteorologice grele. Recepturi destinate utilizării la presiuni de combustie reduse, dar oferind impuls specific ridicat, nu au fost propuse.

În seria de brevete cunoscute ce propun oxizi ai unor metale drept catalizatori pentru viteza de ardere sau aditivi pentru sporirea impulsului-densitate se remarcă, de exemplu, brevetul emis recent (2000) în Statele Unite ale Americii US-6066214 [30]. În acest brevet se propune, aparent surprinzător, utilizarea trioxidului de bismut, în amestec cu percloratul de amoniu, drept oxidant, în proporția considerabilă de 20% în propulsantul eterogen de bază. Însă, un oxid metalic constituie deja un produs final de combustie cu oxigenul și mai puțin o sursă de oxigen, cu excepția oxizilor foarte instabili. Totuși, inventatorul susține că, prin introducerea trioxidului de bismut, ar crește impulsul-densitate livrat de propulsantul eterogen de bază, dar curba utilizată de acesta pentru calculul impulsului-densitate este distorsionată voit de inventator, prin aplicarea unei medieri neprecizate și aparent eronate a forței de tracțiune măsurate pe standul de probă. O eroare de interpretare a datelor experimentale face ca desenele 1 și 2 ale brevetului US-6066214 să nu fie geometric asemenea. Examinând diagramele din figura 3 a prezentului brevet se observă că forța de tracțiune și presiunea sunt în realitate permanent proporționale. Este astfel discutabilă interpretarea dată de inventator măsurătorilor sale experimentale, care este singura argumentare a brevetului american US-6066214. Totuși, deși în textul aceluși brevet nu este dată o explicație pentru comportamentul oxidant al trioxidului de bismut, se poate aprecia că acest oxid poate reacționa într-adevăr cu carbonul sau cu hidrogenul, la temperaturile mari de combustie ale propulsantului eterogen respectiv (peste 2500°C), dar eficiența propulsivă a descompunerii este redusă.

Într-adevăr, deși entalpia de formare a oxidului de bismut(III) este coborâtă, sugerând că oxidul este stabil, literatura arată că, prin încălzire, acesta reacționează cu cărbunele, spre a da bismut metalic și monoxid de carbon [40], deoarece entalpia de formare la temperaturi mai ridicate crește. Aceste caracteristici sunt în concordanță cu temperatura de topire relativ redusă (817°C [41]) față de oxizii altor metale. Pentoxidul de bismut(V) este și mai instabil, prin încălzire descoperându-se în trioxid, cu eliberare de oxigen. Dacă trioxidul, la rândul său, se descompune la temperaturi de combustie în bismut metalic vaporizat (plaja fazei lichide a bismutului în condiții normale este $271.5\div 1564^{\circ}\text{C}$) și oxigen, similar cu oxidul de plumb PbO , utilizat drept catalizator în procente reduse (sub 1%) în unii propulsanți [43], proprietățile trioxidului de bismut Bi_2O_3 ($\rho = 8.90 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 465.95896 \text{ g/mol}$ [39]; $\Delta H_f^0 = -573.87744\pm 1.2 \text{ kJ/mol}$ [5, 39]) relevă că acesta conține puțin oxigen (10%).

Descompunerea sa absoarba însă energie termică considerabilă, iar bismutul metalic rezultat, deși în fază de gaz, are o masă atomică mare, apropiată de a plumbului, fiind cu greu accelerat termic în ajutorul reactiv. Mai mult, deoarece prin destindere temperatura locală din ajutor coboară sub 1500°C , apare o undă de condensare a vaporilor de bismut în picături lichide foarte dense (10 g/cm^3), care nu mai pot fi accelerate în continuare. Se înregistrează astfel pierderi de impuls specific de până la 20% prin defazaj cinetic [31]. Din toate aceste motive, valabilitatea afirmațiilor din brevetul respectiv este tehnic discutabilă. Mai mult, nu se menționează vre-un efect al oxidului de bismut asupra vitezei de combustie, iar privind toxicitatea, recent s-a dovedit experimental că bismutul este slab radioactiv, lucru care nu se cunoștea până în anul 2003 [42], încât bismutul nu mai poate fi considerat complet inofensiv.

În concluzie, exemplul prezentat nu aduce ameliorări asupra impulsului specific, nu reduce presiunea de combustie stabilă și nu mărește viteza de ardere a propulsantului. După studierea și a altor exemple din literatura internațională privind brevetele se constată că nici-unul dintre brevetele cunoscute nu propune utilizarea oxidantului clorat de potasiu KClO_3 , însoțit de catalizatori, pentru fabricarea receptorilor eterogene și nici-unul dintre brevetele menționate nu face referire la catalizatorii multipli care însoțesc oxidantul azotat de potasiu KNO_3 în recepturi eterogene cu performanțe sporite.

(d) Problema rezolvată prin prezenta invenție

Invenția propusă elimină neajunsurile menționate anterior, realizând o combustie stabilă la presiuni mici, chiar subatmosferice, cu viteză de ardere sporită, chiar la presiuni mici, fără necesitatea termostatării propulsantului, înlăturând complet noxele în exploatare, având o aprindere sigură chiar la presiuni mici și fabricație simplă, cu costuri reduse.

(e) Prezentarea soluției tehnice

Propulsantul solid eterogen propus, destinat utilizării în motoarele rachetă sau în gazogeneratoare, rezolvă problema tehnică propusă fiind realizat sub forma unui amestec fizic de pudre, cu granulația controlată, amestec ce conține un oxidant anorganic cristalin care poate fi clorat de potasiu sau azotat de potasiu, un carburant organic cristalin de tipul unei zaharide sau polizaharide, părțile originale fiind (a) raportul optim oxidant/carburant, legat de asigurarea impulsului specific ridicat combinat cu aprinderea sigură și combustia stabilă la presiuni și temperaturi scăzute, (b) adăugarea, în cantități limitate la $0.5\div 5\%$ masice, a unor substanțe catalizatoare, incluzând bioxid de mangan, trioxid de samarium și alți oxizi, sulfurile unor metale tranziționale și compuși metaloorganici de tip ferocene, de asemenea fin divizate și amestecate intim cu pudra de oxidant și carburant, amestec ce se compactează fie prin presare lentă, sub o presă hidraulică într-un tub cilindric din material ușor și ignifug, de dimensiuni potrivite aplicației, fie prin încălzirea controlată și topirea ușoară a carburantului organic, cu turnarea ulterioară a amestecului într-un tub similar cu cel descris anterior și realizarea unei suprafețe de ardere cu geometria dorită și (c) prin utilizarea unei matrițe negative de rigidizare și presare, având forma domului interior potrivită cu legea de ardere urmărită.

(f) Exploatarea industrială

Propulsantul eterogen, datorită noii tehnologii simple de realizare, poate fi fabricat domestic sau pe scară industrială, fiind potrivit în special pentru echiparea micromotoarelor rachetă și a gazogeneratoarelor de bord cu impuls total limitat și care lucrează la presiuni reduse, permițând o construcție ușoară, micromotoare eventual chiar în întregime consumabile, cu fiabilitate ridicată și ieftine, datorită presiunilor reduse de combustie și tehnologiei simple. Propulsantul conform invenției este în mod special adecvat utilizării pe microrachete de sondaj atmosferic sau pe rachete antigrindină și aparate spațiale orbitale de mici dimensiuni, cum sunt microsateleții.

(g) Avantajele soluției tehnice

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- calupul de propulsant eterogen definit prin revendicarea 1 are o aprindere sigură;
- combustia calupului de propulsant este stabilă chiar la presiuni mici, subatmosferice;
- combustia calupului de propulsant nu produce noxe;
- calupul de propulsant nu necesită termostatare;
- tehnologia de fabricație este simplă;
- costurile materialelor și fabricației sunt reduse.

(h) Scurtă prezentare a desenelor

Figura 1 înfățișează, în semisecțiune, un exemplu de realizare a matriței pentru presarea calupului de propulsant în interiorul unui tub cilindric circular de consolidare și ecranare, conform invenției.

Figura 2 înfățișează, în secțiune, un exemplu de realizare a geometriei calupului de propulsant în interiorul tubului cilindric circular de consolidare și ecranare.

În figura 3 sunt reproduse diagramele forței de tracțiune și presiunii măsurate într-un micromotor rachetă realizat cu propulsantul propus conform invenției și înregistrate pe standul de probă.

(i) Descrierea detaliată a realizării preferate a invenției

Exemplele preferate de realizare (în legătură cu figurile 1, 2 și 3) sunt recepturi experimentate de inventatori sub codificarea C2, D9 și E7, începând din 8 iulie 1959, folosite ulterior, menționate dar niciodată publicate și care nu se regăsesc în literatura internațională. Invenția se referă la două tipuri de recepturi (cu clorat și respective azotat), cu amestec de catalizatori (piroluzita și samaria) și două tehnologii de compactare a calupului, prima cu compactare prin presare mecanică axială în tubul de ecranare sau direct în matriță, a doua cu compactare prin topirea carburantului și turnarea amestecului în tubul de ecranare.

În exemplele de realizare, propulsantul se fabrică sub forma unui amestec fizic de pudre, cu granulația componentelor controlată prin diametrul mediu al granulelor, cuprins între 2 și 20 μm , cu deviația standard 5 μm , granulația fiind asigurată prin cernerea pulberilor măcinate separat în site separatoare, cu ochiurile potrivite. Amestecarea intimă a componentelor măcinate se face în mori cu palete sau cu bile, la concentrațiile masice prescrise în exemple, în recipiente industriale antiexplozie, cu măsuri specifice de eliminare a electricității statice și amestecând cantități limitate, după care calupul se compactează pentru presare și eventual topire controlată.

EXEMPLUL 1 DE REALIZARE

Propulsantul eterogen D9 din primul exemplu de realizare, conform revendicărilor 8 și 9, se fabrică folosind receptura cu următoarea compoziție chimică masică:

1) oxidant clorat de potasiu tehnic KClO_3	65%;
2) carburant zahăr rafinat $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_{11}$	30%;
3) catalizator piroluzita tehnică MnO_2	5%;

cu totalul 100%. Receptura a fost creată la 24 august 1959 [44] și livrează un impuls specific real cuprins între 490 m/s și 980 m/s, respectiv pentru rapoarte de destindere ale ajutorului cuprinse între $\varepsilon=1,5$ și $\varepsilon=7$, exprimate în presiuni ($\varepsilon=p_c/p_e$). Produsul de combustie al potasiului este potasa KCl , ce se condensează la temperaturile din ajutoraj, având plaja fazei lichide 770÷1420°C.

Propulsantul eficientizează considerabil cunoscuta reacție de combustie a zahărului rafinat $C_{12}H_{22}O_{11}$ (carburant) în clorat de potasiu $KClO_3$ (oxidant), datorită catalizatorului piroluzită, încă nefolosit ca aditiv în propulsanții pentru motoare rachetă. Propulsantul, conform invenției, face parte din sistemul de elemente chimice O-Cl-N-C-H-K (în ordinea electronegativității). Acceptând ipoteza că piroluzita rămâne catalizator și nu participă la combustie, manganul nu participă la sistem. În acest sistem oxigenul și clorul sunt elemente oxidante, azotul rămâne neutru, iar celelalte elemente sunt carburante, astfel încât apar următoarele valențe disponibile pentru legarea chimică:

$$V_O = -2; V_{Cl} = -1; V_N = 0; V_C = +4; V_H = +1; V_K = +1.$$

Raportul stoichiometric [48] molar oxidant/carburant are valoarea

$$\chi_0 \equiv -\frac{\sum_{i=1}^S a_{iC} V_i}{\sum_{i=1}^S a_{iO} V_i} = -\frac{-2 \times 11 + 4 \times 12 + 1 \times 22}{-2 \times 3 - 1 \times 1 + 1 \times 1} \equiv 8 \text{ moli Oxidant/moli Carburant.}$$

Cu masele atomice IUPAC $\mu_O = 15.9994$; $\mu_N = 14.0067$; $\mu_C = 12.0107$; $\mu_H = 1.00794$; $\mu_K = 39.0983$, rezultă masele moleculare ale oxidantului și carburantului

$$\begin{aligned} \mu_{clorat} &= 39.0983 + 35.453 + 3 \times 15.9994 &= 122.5495 \text{ g/mol} \\ \mu_{zahar} &= 12 \times 12.0107 + 22 \times 1.00794 + 11 \times 15.9994 &= 342.29648 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

cu ajutorul cărora se determină raportul stoichiometric masic oxidant/carburant

$$v_0 = \chi_0 \times \mu_{clorat} / \mu_{zahar} = 2.864172 \text{ kg Oxidant/kg Carburant.}$$

Cum, prin ipoteză, catalizatorul nu participă masic și energetic la combustie, propulsantul, în variantă stoichiometrică, ar avea compoziția chimică

Clorat de potasiu	$\approx 70.4 \%$
Zahăr rafinat	$\approx 24.6 \%$
Piroluzită	$= 5.0 \%$

Calcululele termochimice anticipative efectuate cu ajutorul codului numeric TERMADDA [45] arată că eficiența propulsivă maximă se obține la un anumit exces de carburant, încât receptura din acest exemplu de realizare a invenției se propune în forma

Oxidant $KClO_4$	65 %
Carburant $O_{11}C_{12}H_{22}$	30 %
Catalizator MnO_2	5 %

cu raportul masic efectiv oxidant/carburant $v = 2.1(6)$ și molar efectiv $\chi = 6.052$ moli Ox/moli Ca. Calculând prin procedeele cunoscute compoziția elementală a componentelor și apoi a grupului oxidant-carburant, rezultă pentru acesta compoziția chimică

$$\begin{aligned} A_O &= 25.552702850 \text{ moli/kg amestec} \\ A_{Cl} &= 5.303979200 \text{ moli/kg amestec} \\ A_C &= 10.517198424 \text{ moli/kg amestec} \\ A_H &= 19.281530444 \text{ moli/kg amestec} \\ A_K &= 5.303979208 \text{ moli/kg amestec} \end{aligned}$$

Rezultă astfel numărul de atomi-gram de oxigen teoretic necesari pentru combustia stoechiometrică

$$A_{O_t} = 2A_C + A_H/2 = 30.675162 \text{ moli/kg amestec}$$

de unde apare excedentul real de oxigen al recepturii D9 din exemplu,

$$\omega_o = A_O/A_{O_t} = 0.833$$

Astfel propulsantul din exemplul 1 de realizare este optimizat la un deficit de oxigen de 16,7%.

Pentru fabricare, substanțele component sunt măcinate și cernute separat, apoi sunt amestecate întim la rece. Pentru compactarea propulsantului eterogen din acest prim exemplu de realizare, conform revendicării 3, pudra rezultată prin amestecare este presată lent fără încălzire, cu ajutorul unei prese hidraulice, într-un tub cilindric de presare și ecranare, confecționat dintr-un material necarburant, sau direct în matriță, alimentând matrița astfel încât cantitățile alimentate la fiecare presare să ocupe o înălțime între jumătate din diametru și un diametru interior al tubului de ecranare. Un exemplu de realizare a matriței de presare a pudrei în tubul de ecranare, pentru formarea unui calup de propulsant cu ardere frontală, este prezentat în figura 1.

Se preferă ca tubul să fie fabricat din carton tare, adică hârtie înfășurată cu adeziv între straturi, dar poate fi fabricat alternativ din material compozit cu densitate redusă, de exemplu textolit sau altele similare, cu ramforsare din fibre celulozice, fibre de sticlă, fibre de carbon, fibre de bor sau alte material necarburante termorezistente echivalente. Tubul de ecranare poate constitui eventual chiar camera de ardere a motorului rachetă sau gazogeneratorului, caz în care ajutorul se assemblează cu tubul prin lipire ulterioară presării propulsantului.

Pe timpul presării, tubul [5] este amplasat între corpul [1] al matriței rigide de presare și dornul [2] (Fig. 1), cu fața plană sau eventual profilată. Alternativ, calupul se poate compacta direct în matrița [1], caz în care dornul și matrița sunt fabricate cu alezaj larg. În partea sa inferioară, corpul matriței de presare [1] se lasă deschis, fiind simplu așezat prin intermediul capacului exploziv tarat [6] pe placa suport de rezemare [7], prevăzută cu orificiul [8] de descărcare a gazelor în caz de detonație. Se va avea grijă ca masa de lucru a presei hidraulice să aibă unul dintre șanțurile proprii în dreptul orificiului de descărcare [8]. Ca mijloc suplimentar de descărcare a presiunii gazelor în caz de detonație, în partea superioară, între corpul matriței și dorn este prevăzut spațiul de evacuare [4], deschis spre exterior prin cele patru orificii de descărcare [3]. În caz de aprindere accidentală, descărcarea gazelor spre orificiile [3] se face prin jocul diametral de 0,3 mm dintre corpul matriței și dorn, dacă nu se folosește tubul de ecranare, iar dacă se folosește tubul de ecranare descărcarea gazelor spre orificiile [3] se face chiar prin tubul care se rupe, ceea ce relaxează parțial suprapresiunea de detonație, în timp ce debitul principal de gaze este evacuat prin orificiul larg [8] din placa suport a matriței, ce se deschide prin ruperea capacului exploziv [6], tarat la rupere prin forfecare pe circumferință cu coeficientul de siguranță 1,5. În cazul în care se dorește fabricarea unui calup cu ardere frontală pe suprafață inițial neplană, de exemplu conică, pe capacul suport [6] se așează un dorn suplimentar [9], profilat cu negativul suprafeței de ardere inițiale dorite (detaliul B din figura 1).

Extragerea calupului de propulsant compactat din matriță se face împingând afară calupul cu presa și dornul principal [2], după îndepărtarea capacului exploziv [6] de sub calup. Calupul iese prin orificiul [8]. După compactare propulsantul are densitatea 1,6 g/cm³ și o porozitate volumică de 10%.

Datorită instabilității termice a cloratului de potasiu, compactarea acestui tip de propulsant prin topirea liantului nu este recomandată.

EXEMPLUL 2 DE REALIZARE

Propulsantul eterogen E7 din al doilea exemplu de realizare, conform revendicărilor 8 și 9, se fabrică folosind receptura cu următoarea compoziție chimică masică cvasi-stoichiometrică:

- 1) oxidant clorat de potasiu tehnic KClO_3 70%;
- 2) zaharidă sorbitol $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$ [16] 25%;
- 3) catalizator piroluzită tehnică MnO_2 5%,

Receptura a fost creată inițial la 12 iulie 1960 [44] și perfecționată ulterior. Spre deosebire de exemplul anterior, aici raportul oxidant/carburant devine foarte apropiat de cel stoichiometric. Observând că în acest al doilea exemplu raportul masic adoptat al componentelor este $\nu = 2,8$ și efectuând calcule de stoichiometrie similare, rezultă raportul excedentului de oxigen, în acest caz foarte apropiat de unitate,

$$\omega_o = A_o/A_{O_t} = 0,97298590.$$

Acest propulsant livrează un impuls specific real cuprins între 790 m/s și 1560 m/s, respectiv pentru rapoarte de destindere ale ajutorajului cuprinse între $\varepsilon=1,5$ și $\varepsilon=7$. Celelalte proceduri de fabricare sunt conforme descrierii anterioare.

EXEMPLUL 3 DE REALIZARE

Propulsantul eterogen K1 din al treilea exemplu de realizare, conform revendicărilor 10 și 11, se fabrică conform următoarei compoziții chimice masice:

- 1) oxidant azotat de potasiu tehnic KNO_3 66%;
- 2) zaharidă sorbitol pur $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$ [16] 30%;
- 3) catalizator amestec 50/50 ferită Fe_2O_3 și samarie Sm_2O_3 4%,

Propulsantul K1 din exemplu implică raportul masic efectiv oxidant/carburant $\nu = 2.2$ și raportul molar efectiv $\chi = \nu \times \mu_{\text{sorbitol}} / \mu_{\text{azotat}} = 2.2 \times 182.17176 / 101.1032 = 3.964$ moli $\text{Ox}/\text{moli Ca}$.

Produsul principal de combustie al potasiului este în acest caz potasa caustică anhidră KOH vaporizată (plaja fazei lichide în condiții normale este $406 \div 1327^\circ\text{C}$), fiind singurul compus stabil al potasiului la temperaturi ridicate, rămânând probabil vaporizată chiar și în ajutoraj, dar la temperaturile din ajutoraj mai apar carbonatul acid de calciu KHCO_3^{**} și alți compuși, însă în proporții reduse, inclusiv peroxidul K_2O_2 , cu structură neobișnuită, instabil și cantitativ neglijabil.

Combustia completă a sorbitolului cu nitratul de potasiu presupune un raport stoichiometric molar azotat/sorbitol egal cu $\chi_0 = 5.2$ moli $\text{Oxidant}/\text{moli Carburant}$ și deci raportul stoichiometric masic egal cu $\nu_0 = \chi_0 \times \mu_{\text{azotat}} / \mu_{\text{sorbitol}} = 2.886$ și conduce la receptura stoichiometrică cu catalizatori:

- 1) oxidant azotat de potasiu 71.3 %
- 2) zaharidă sorbitol 24.7 %
- 3) amestec catalizator 4.0 %

În raport cu această prescripție stoichiometrică, rețeta conform exemplului 3 prezintă de asemenea un excedent molar de oxigen ω_o subunitar, deci o intenționată lipsă de oxigen pentru optimizarea impulsului specific,

$$\omega_o = A_o/A_{O_t} = 0,85274$$

care rezultă observând compoziția elementală a propulsantului K1 propus

$$\begin{aligned} m_O &= 0.51764435 \text{ g/g} & A_O &= 32.35398522 \text{ moli/kg amestec} \\ m_C &= 0.11867666 \text{ g/g} & A_C &= 9.88066463 \text{ moli/kg amestec} \\ m_H &= 0.03078944 \text{ g/g} & A_H &= 30.54599100 \text{ moli/kg amestec} \\ m_K &= 0.29288955 \text{ g/g} & A_K &= 7.49110686 \text{ moli/kg amestec} \end{aligned}$$

de unde

$$A_{O_1} = 2A_C + (A_H + A_K)/2 = 38.77987818 \text{ moli/kg amestec}$$

ducând la rezultatul de mai sus. Este cunoscut faptul că regiunea cu o ușoară lipsă de oxigen este benefică, deoarece produce un impuls specific maxim, datorită masei molecular globale mai reduse a produselor de combustie, ce face astfel posibilă accelerarea mai puternică în ajutoraj.

S-a acceptat ipoteza că oxizii au aici un rol de puri catalizatori și nu participă masic și energetic la echilibrul chimic. Raportarea masică a mărimilor termochimice intensive s-a efectuat însă la întreaga masă de amestec, incluzând oxizii.

Conform datelor terochimice cele mai recente publicate de NIST masele molecular și entalpiile de formare a componentelor principale ale propulsantului sunt, pentru oxidantul nitrat de potasiu KNO_3 tehnic pur $\mu = 101.1032 \text{ g/mol}$ [17]; $\Delta H_f^0 = -492.708 \pm 1.25 \text{ kJ/mol}$ [5, 18], iar pentru carburantul sorbitol $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$ [16] $\mu = 182.1718 \text{ g/mol}$; $\Delta H_f^0 = -1353.7 \pm 1.4 \text{ kJ/mol}$ [7, 16]. Rezultă entalpia standard de formare a recepturii K1 în condiții normale, egală cu

$$\Delta H_{f,p}^0 = -5445.66 \text{ kJ/kg propulsant}$$

S-a ținut seama de faptul că oxizii catalizatori nu participă energetic la formarea propulsantului, dar ocupă 4% din masa acestuia. Pe baza acestor valori, simularea numerică a performanțelor termochimice prin codul proprietate TERMADDA arată că temperatura de combustie adiabatică și izobară a propulsantului din exemplu are valoarea $T_c = 2742\text{K}$ la presiunea de 6 bar.

Acest propulsant livrează un impuls specific real cuprins între 900 m/s și 1450 m/s pentru rapoarte de destindere ale ajutorajului în termen de presiuni cuprinse între $\varepsilon=1,5$ și $\varepsilon=7$. În cazul compactării prin presare, celelalte proceduri de fabricare sunt conforme descrierii din exemplul 1 de realizare.

Formarea prin turnare

Propulsantul eterogen conform acestui exemplu de realizare se pretează la formarea prin turnare din revendicarea 12. În acest scop pudra obținută prin amestecare nu se mai presează și nu se mai compactează în stare uscată. Pentru formare pudra este încălzită controlat la temperatura constant de $192 \pm 4^\circ\text{C}$ timp de minim 30 minute, într-o cuvă din oțel inoxidabil sau din material ceramic termorezistent, cu încălzire electrică în baie de ulei, rezultând o pastă vâscoasă ce trebuie turnată repede, spre a evita descompunerea sorbitolului, în tubul de ecranare fabricat conform descrierii din exemplul 1. Amestecul turnat este lăsat să se răcească natural tip de minimum o oră. Suprafețele frontale ale calupului astfel obținut pot fi ulterior ajustate prin strunjire.

EXEMPLUL 4 DE REALIZARE

Ultimul exemplu de realizare este bazat pe aceleași componente combustibile ale propulsantului, ca și în cazul descris în exemplul 3 de realizare, adică oxidant azotat de potasiu și carburant sorbitol, dar introduse în proporție cvasi-stoichiometrică în noul amestec propulsant. Catalizatorul folosit este un amestec în părți egale de piroluzită MnO_2 , sulfură de cupru CuS și telurie TeO_3 .

BIBLIOGRAFIE

1. Clarke, T.H.; Stegeman, G. (1939), Heats of combustion of some mono- and disaccharides, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 61, pp. 1726-1730.
2. Hans Mielke (1959), *Raketentechnik*, VEB Verlag Technik Berlin, 296 pp.
3. Burnside, C. H. (1975), "Correlation of ferric oxide surface area and propellant burning rate". *Technical Report – AIAA Paper 75-234*, AIAA, Pasadena, CA, USA.
4. Kishore, K., Sunitha, M.R. (1979), Effect of transition metal oxides on decomposition and deflagration of composite solid propellant systems: a survey, *AIAA Journal*, Vol. 17, No. 10, pp. 1118-1125.
5. Dean, John A. (1979), *Lange's Handbook of Chemistry*, 12th ed.; McGraw-Hill Book Company: New York, NY, p 9:4-9:94.
6. Kishore, K., Verneker, P. and Sunitha, M.R. (1980), Action of Transition Metal Oxides on Composite Solid Propellants, *AIAA Journal*, Vol. 18, No. 11, pp. 1404-1405.
7. Gerasimov, P.A., Blokh, E.L., and Gubareva, A.I. (1985), Standard heats of formation of intermediates in the synthesis of vitamin C, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.*, Vol. 28, 54-56.
8. Carvalheira, P., Gadiot, G.M.H.J.L. and Klerk, W.P.C. (1995), Thermal decomposition of phase-stabilised ammonium nitrate (PSAN), hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB) based propellants. The effect of iron (III) oxide burning-rate catalyst, *Thermochimica Acta*, Vol. 269-270, pp. 273-293.
9. Richard Nakka (2003), *Solid Propellant Burn Rate*, <http://nakka-rocketry.net/burnrate.html#top>.
10. Richard Nakka (2004), *Experiments with Oxides and Other Possible Burn Rate Modifiers*, Web page <http://www.nakka-rocketry.net/oxidex.html>.
11. Prajakta, R.P., Krishnamurthy, V.N., Satyawati, S.J. (2006), "Differential Scanning Calorimetric Study of HTPB based Composite Propellants in Presence of Nano Ferric Oxide", *Propellants Explosives, Pyrotechnics*, Vol. 31, No. 6, pp. 442-446.
12. Kubota, N. (2007), *Propellants and explosives: thermochemical aspects of combustion*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, Weinheim, Germany.
13. *** Bomb calorimetry laboratory lesson, Chemistry Department, California Polytechnic State University, USA, http://chemweb.calpoly.edu/jhagen/Bomb_Calorimetry.pdf.
14. Eunice Aparecida Campos, Rita de Cássia L. Dutra, Luis Cláudio Rezende, Milton Faria Diniz, Wilma Massae Dio Nawa, and Koshun Iha (2010), Performance evaluation of commercial copper chromites as burning rate catalyst for solid propellants, *J. Aerosp. Technol. Manag.*, São José dos Campos, Brasil, Vol. 2, No. 3, Sep-Dec., pp. 323-330.
15. *** Sucrose, NIST, <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C57501&Units=CAL&Mask=2>.
16. *** Sorbitol, NIST, <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C50704&Mask=2>.
17. *** Potassium nitrate, NIST, <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7757791&Mask=2>.
18. *** Mr. Everett's web page, *Potassium nitrate*, Thermodynamic Values, page accessed 120124, http://www.mrteverett.com/Chemistry/q_compounds.asp?CAS=7757-79-1.
19. *** Mr. Everett's web page, *Manganese dioxide*, Thermodynamic Values, page accessed 120124, http://www.mrteverett.com/Chemistry/q_compounds.asp?CAS=1313-13-9.
20. *** Manganese dioxide, NIST, <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C1313139&Mask=2>.
21. Shaver, Robert G. (1973), *Nitrocellulose Propellant Compositions Containing Inorganic Oxidizing Agents with Aluminum*, US3779826.
22. Gotzmer, Carl Jr. (1976), *Process for preparing high density solid propellants*, US3981756.
23. Biddle, Richard A. (1977), *Solid Propellant with Burning Rate Catalyst*, US4057441.
24. Ashmore, Charles I. et al. (1978), *Solid propellant having incorporated therein a ferrocene combustion catalyst*, US Patent 4108696.
25. Schöyer H. F. R. (Zoetermeer, NL), Korting P. A. O. G. (Uwintsheul, NL), Mul J. M. (Delft, NL), Assignee European Space Agency (Paris, FR) (1990), *Hybrid High-performance propellant combinations for a rocket engine*, United States Patent US4938814.

26. Bice, Harold C. (Penns Grove, NJ) Bro, Manville I. (Wilmington, DE) Dalton, John R. (Broomall, PA) (1976), *Propellant grain with alternating layers of encapsulated fuel and oxidizer*, United States Patent 3995559.
27. Hauray, Vernon E. (Santa Susana, CA), Golding V, David R. (Malibu, CA) (1974), Solid Propellant Containing Fuel-Oxidizer Component Prepared from Fused Oxidizers, United States Patent 3837938.
28. Flynn, James P. (Midland, MI), Lane, George A. (Midland, MI), Plomer, John J. (Midland, MI) (1975), *Plasticized nitrocellulose propellant compositions containing hydrazinium nitroformate and aluminum hydride*, United States Patent 3862864.
29. Schöyer H. F. R. (Zoetermeer, NL), Korting P. A. O. G. (Uwintsheul, NL), Mul J. M. (Delft, NL), Assignee European Space Agency (Paris, FR) (1990), *High-performance propellant combinations for a rocket engine*, United States Patent US4950341.
30. Comfort, Theodore F. (Alliant Techsystems Inc., Hopkins, MN) (2000), Solid rocket propellant, US6066214.
31. Alemasov, V. E., Dregalin A. F., and Tişin, A. P. (1969), *Teoriia raketnyh dvigatelei*, Izd. Mashinostroenie, Moskva, p. 419.
32. Sarner, Stanley F. (1966), *Propellant Chemistry*, Reinhold, 417 pag.
33. Dadiou, Armin, Damm, Ralf, and Schmidt, Eckart W. (1968), *Raketentreibstoffe*, Springer-Verlag, Wien, New York, L. C. Cat. No. 67-28408, with 278 fig., 247 tables, 2770 references, xviii, 805 pag.
34. K. Klager, Hydrazine perchlorate as oxidizer for solid propellants, Jahrestagung 1978, 359-380.
35. Terry McCreary (2000), *Experimental Composite Propellant*, 243 pag.
36. *** Mr. Everett's web page, *Ferric oxide*, Thermodynamic Values, page accessed 120124, http://www.mrteverett.com/Chemistry/q_compounds.asp?CAS=1309-37-1.
37. *** Mr. Everett's web page, *Samarium(III) oxide*, Thermodynamic Values, page accessed 120124, http://www.mrteverett.com/Chemistry/q_compounds.asp?CAS=12060-58-1.
38. Rugescu, R. D. (2005), *Thermische Turbomaschinen*, ISBN 973-30-1846-5, Ed. D.P. Bucureşti, 206 pag.
39. *** Mr. Everett's web page, *Dibismuth trioxide*, Thermodynamic Values, page accessed 120124, http://www.mrteverett.com/Chemistry/q_compounds.asp?CAS=1304-76-3.
40. Silberberg, Martin S. (2006), *Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change*, 4th ed., McGraw-Hill Higher Education, Boston, MA, p 128.
41. Patnaik, Pradyot (2003). *Handbook of Inorganic Chemical Compounds*. McGraw-Hill, ISBN 0070494398.
42. Marcillac, Pierre de; Noël Coron, Gérard Dambier, Jacques Leblanc, and Jean-Pierre Moalic (April 2003). "Experimental detection of α -particles from the radioactive decay of natural bismuth". *Nature* **422** (6934), pp. 876-878.
43. Rugescu, R. D. (2000), Burning Laws of Solid Propellants by Multiple Splines, *Scientific Bulletin of U.P.B.*, series B, Chemistry and Materials Science, **62**, 1(2000), pp. 41-50.
44. Dorian, Dorel (1961), Antares s-a născut din pasiune, *revista Ştiinţă şi Tehnică*, 1(ianuarie), pp. 18-19, Bucureşti.
45. Rugescu, R. D. (1999), ADDA Rocket Engines Research Program: Principles and Thermochemical Data, *Buletinul Ştiinţific al U.P.B.*, seria D, Inginerie Mecanică, **61**, 3-4(1999), pp. 405-414.
46. *** *Potassium chlorate*, NIST, <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C3811-04-9&Units=SI>
47. *** Mr. Everett's web page, *Potassium chlorate*, Thermodynamic Values, page accessed 120124, http://www.mrteverett.com/Chemistry/q_compounds.asp?CAS=3811-04-9
48. Rugescu, R. D. (2001), *Theory of Space Propulsion Systems-Thrust and the Aerodynamic Interactions* (159p.), University "Politehnica" of Bucharest Press.

Revendicări

referitoare la cererea de brevet de invenție *Propulsant eterogen și procedeu de fabricație* (Solicitant ADDA; inventatori Dragoș Radu Dan Rugescu și Dragoș Ronald Rugescu. Reprezentant (11) Dragoș Radu Dan Rugescu)

Revendicăm următoarele 6 aspecte de noutate, referitoare la desenul însoțitor din Fig. 1, care este numai un exemplu posibil de realizare a dispozitivului de presare:

1. Propulsant solid eterogen destinat utilizării în motoarele rachetă sau în gazogeneratoare, caracterizat prin aceea că propulsantul este un amestec fizic de pulberi fin divizate, denumite pudre, cu granulația componentelor cuprinsă între 2 și 20 μm , cu deviația standard 5 μm , granulara fiind asigurată prin măcinarea separată a componentelor primare în mori cu palete tăietoare sau cu bile, acționate la turație de minim 3500 rot/min, care sunt apoi cernute prin site separatoare cu ochiurile realizate pentru granulația maximă egală cu diametrul mediu plus o deviație standard.

2. Propulsant eterogen, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că, după amestecare, compoziția propulsantă eterogenă rezultată este presată gradual într-un tub din material necarburant, cu ajutorul unei prese mecanice, în cantități funcție de diametrul tubului, tubul fiind amplasat pe parcursul presării între pereții unui dispozitiv rigid de imobilizare (Fig. 1), tub fabricat din material compozit cu densitate redusă, cu ramforsare fie din fibre celulozice de tip hârtie, înfășurate cu adeziv, fie din fibre de sticlă, fibre de carbon, fibre de bor sau alte material necarburante termorezistente similare.

3. Propulsant eterogen, conform revendicărilor 1 și 2, caracterizat prin aceea că dispozitivul rigid de imobilizare (Fig. 1) este alcătuit din fundul inferior de reținerie [1], țeava cilindrică circulară de presiune [2], prevăzută cu orificiile de scapare [3] și dornul central de presare [4], eventual cu fața profilată.

4. Propulsant eterogen, conform revendicărilor 1, 2 și 3, caracterizat prin aceea că propulsantul cuprinde o componentă oxidantă anorganică, o componentă carburantă organică și cel puțin o componentă catalizatoare, sau mai multe, în amestec, oxidantul fiind sarea clorat de potasiu KClO_3 , tehnic pur, în proporție masică cuprinsă între 65% și 79% din total, drept carburant zahăr industrial rafinat (zaharoză), cu compoziția teoretică $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, sau o polizaharidă echivalentă cum este sorbitolul $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$, în proporție masică cuprinsă între 20% și 34% din total și catalizatorul piroluzita tehnic pură MnO_2 , introdusă în proporție masică cuprinsă între 1% și 3% din total.

5. Propulsant eterogen, conform revendicărilor 1, 2 și 3, caracterizat prin aceea că amestecul propulsant conține drept oxidant sarea nitrat de potasiu KNO_3 tehnic pur, în proporție masică cuprinsă între 60% și 78% din total, iar drept carburant zahăr industrial rafinat (zaharoză), cu compoziția chimică teoretică $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, în proporție masică cuprinsă între 21% și 39% din total, sau o polizaharidă echivalentă, cum este sorbitolul $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$, și un catalizator, care poate fi piroluzita MnO_2 , oxidul feric brun ferită Fe_2O_3 , sulfura de cupru CuS , samaria Sm_2O_3 , scandia Sc_2O_3 , teluria TeO_3 și/sau un compus organic ferocenic, fiecare substanță în stare tehnic pură, introduse individual sau în amestec, în proporție masică totală cuprinsă între 1% și 3% din total.

6. Propulsant eterogen, conform revendicărilor 1, 4 și 5, caracterizat prin aceea că amestecul eterogen poate solidificat suplimentar, după presarea intimă a pulberilor componente, prin încălzirea și topirea controlată a liantului carburant organic la temperatura de 180-210C.

Figuri

referitoare la cererea de brevet cu titlul " *Propulsant eterogen și tehnologie de fabricație*" solicitată de "A.D.D.A.- Asociația Dedicată Dezvoltării în Astronautică S.R.L.", cu sediul în București, inventatori Dragoș Radu Dan Rugescu și Dragoș Ronald Rugescu, reprezentant (11) Dragoș Radu Dan Rugescu.

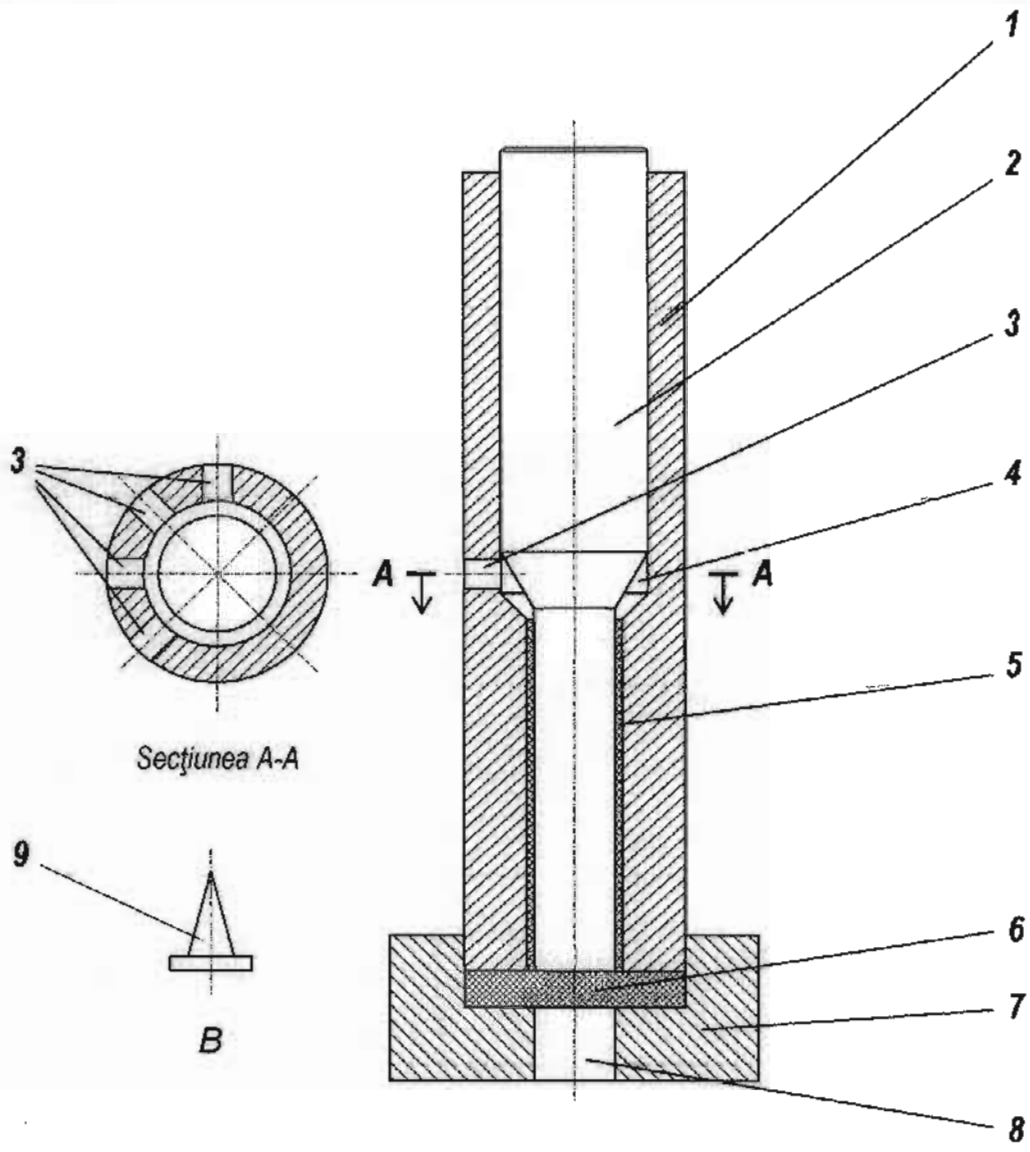


Fig. 1. Exemplu de realizare a matriței de calibru 22 mm. Desenul de ansamblu.
Scara 1:2

Legenda:

- | | | |
|-------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| 1 - corpul matriței; | 2 - dorn cu mâner; | 3 - orificii de evacuare (4); |
| 4 - spațiu de evacuare; | 5 - tub de ecranare; | 6 - placă capac explozivă; |
| 7 - suport; | 8 - orificiu de descărcare; | 9 - dorn profilat. |

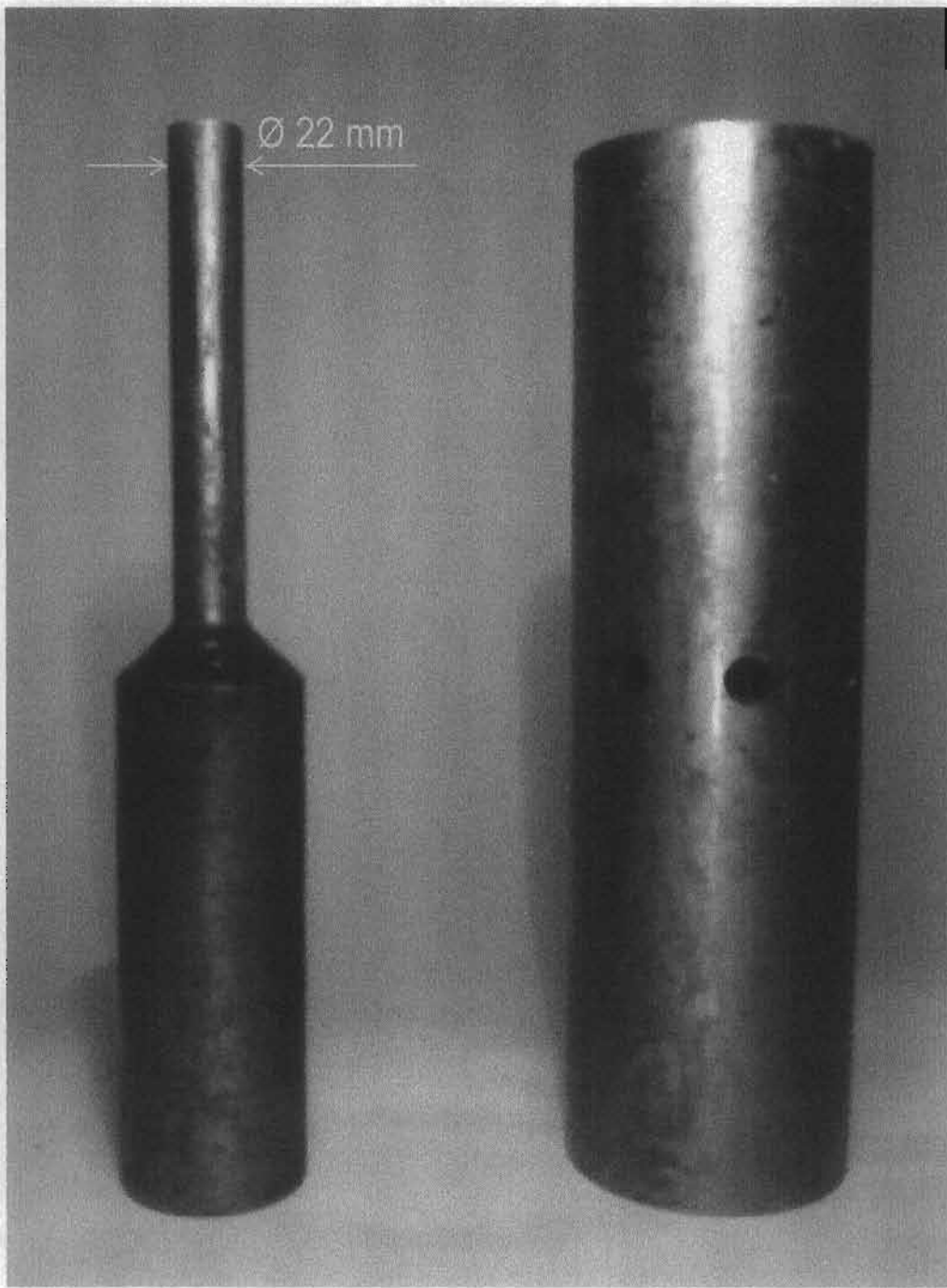


Fig. 2. Exemplu de realizare a matriței cu calibrul 22 mm.

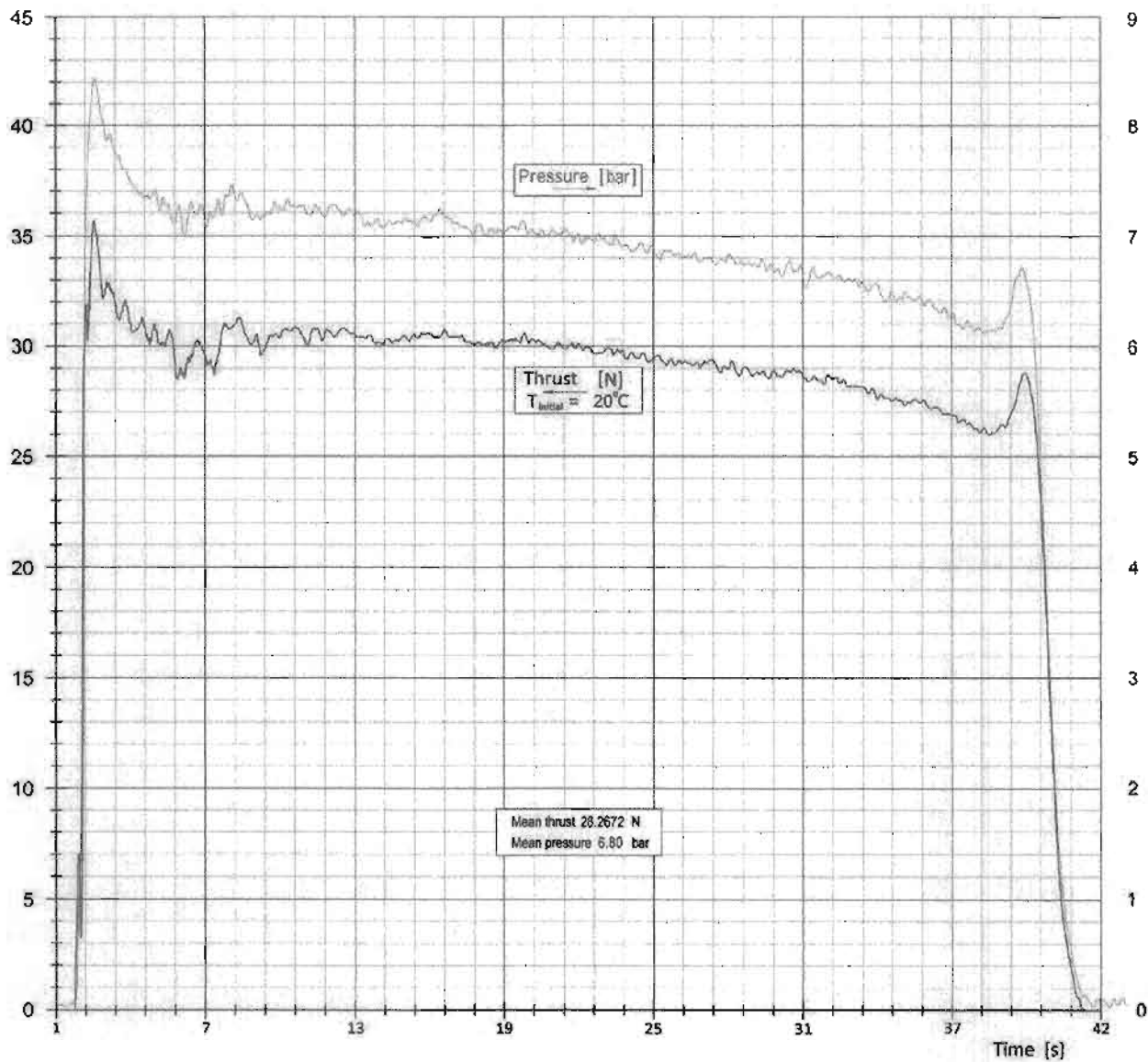


Fig. 3. Diagrama de presiune și tracțiune ale unui motor calibru 67 mm.