

Università degli Studi di Padova – Dipartimento di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea in Ingegneria Aerospaziale

# ***Relazione per la prova finale***

*Propellenti compositi: componenti,  
caratteristiche e processo di combustione*

Tutor universitario: Prof. Ssa Bertani

Roberta

Laureando: *Marinelli Nicolò*

Padova, 29/09/2023

**Per sistemi aerospaziali, la cui propulsione è diretta, la generazione della spinta avviene attraverso tre tipi di propellente: liquido, solido o ibrido.**

**Tra i propellenti solidi quelli di maggior impiego sono i propellenti compositi, ottenuti quando sono stati sviluppati i leganti polimerici; sono costituiti da particelle di ossidante incorporate nel legante polimerico che viene solitamente considerato anche come materiale combustibile.**

**Possono essere suddivisi in :**

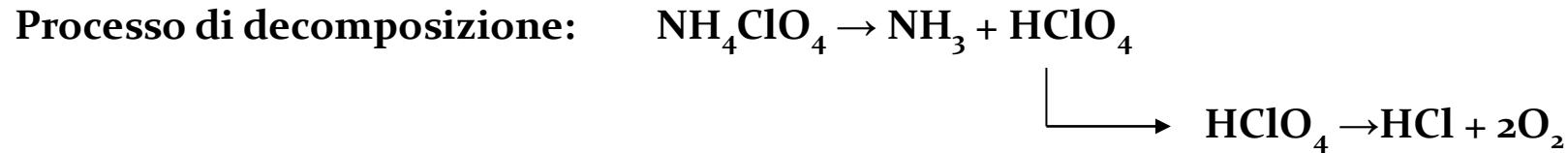
- **Propellenti compositi tradizionali;**
- **Propellenti compositi modificati;**
- **Propellenti compositi con aggiunte di plastificante come nitroglicerina per avere più performance;**
- **Propellente solido composito ad alta energia.**



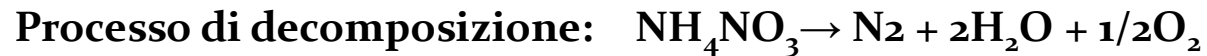
## OSSIDANTI

Tra i principali ossidanti impiegati in ambito aerospaziale per la formulazione di propellenti solidi compositi abbiamo:

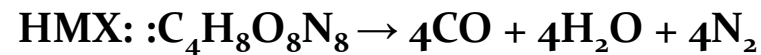
- **Ammonio perclorato** (AP:  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ ), la frazione in massa dell'ossigeno è 0,545, il che lo rende un ottimo ossidante per molti propellenti.



- **Ammonio Nitrate** (AN:  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), sebbene la frazione in massa dell'ossigeno dell'AN sia 0,5996, risulta essere altamente igroscopico e assorbe l'umidità dall'atmosfera per formare acido nitrico liquido.



- **Nitrammine**, caratterizzate da gruppi chimici  $-\text{N}-\text{NO}_2$  legati alle strutture idrocarburiche. La rottura del legame  $\text{N}-\text{N}$  produce  $\text{NO}_2$ , che agisce come ossidante. Tuttavia le due principali nitrammine impiegate, RDX e HMX, non vengono impiegate come ossidante.



## Materiali polimerici

Costituiscono il legante (binder) che funge da collante strutturale per mantenere insieme gli elementi granulosi del materiale composito. Le materie prime sono polimeri o monomeri liquidi. Fungono da combustibile che viene ossidato durante la reazione.

Ad oggi vengono utilizzati principalmente due tipi di polimeri:

- **Polimeri inerti:** Solitamente la frazione di massa di un polimero inerte necessaria per formulare un propellente ideale è 0,12 o meno. Garantiscono un'elevata resistenza meccanica alle alte temperature ed un elevato allungamento alle basse temperature, conferendo quindi buone caratteristiche meccaniche al propellente. I più utilizzati sono: il polibutadiene acrilonitrile (PBAN), il polibutadiene carbossi-terminato (CTPB) e il polibutadiene idrossi-terminato (HTPB)
- **Polimeri azidici:** Il polimero glicidil azide (GAP monomero:  $C_3H_5ON_3$ ) è un tipico polimero azidico energetico utilizzato come legante attivo di propellenti. La decomposizione dei legami  $-N_3$  all'interno dei polimeri azidici genera una quantità significativa di calore senza ossidazione da parte degli atomi di ossigeno.

## Componenti secondari

Altri componenti, oltre a quelli citati sopra, vengono aggiunti per migliorare le caratteristiche del grain oppure per variare e modificarne le prestazioni:

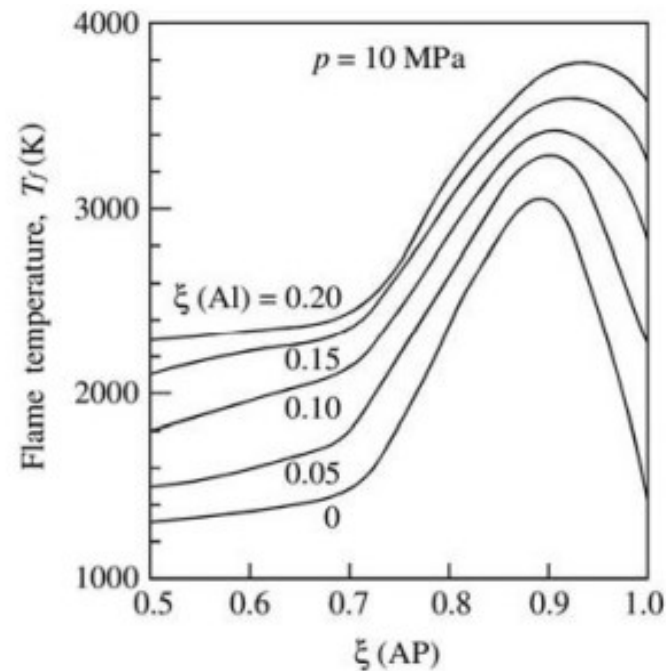
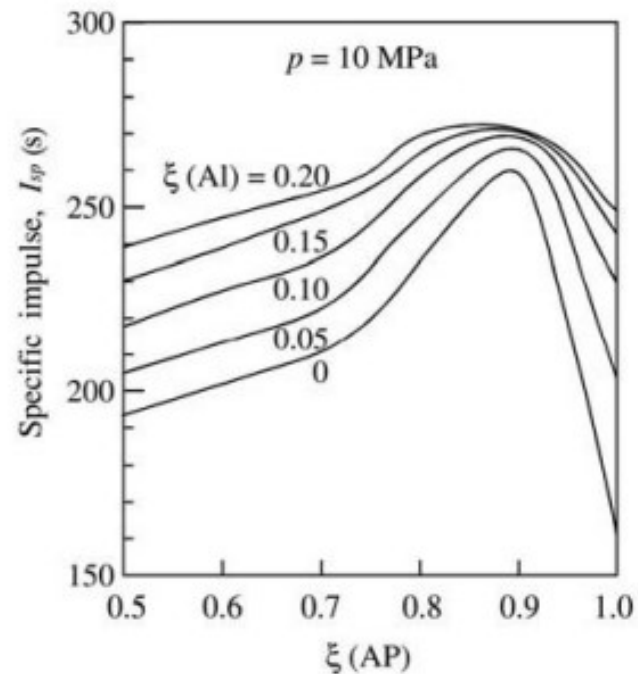
- **Catalizzatori:** modificano il burning rate, come l'ossido di ferro o lo stearato di piombo, aumentano la velocità di combustione; tuttavia, altri, come il fluoruro di litio, la riducono. Altri, come i catalizzatori inorganici, consumano energia andando a modificare il meccanismo con cui avviene la combustione.
- **Plastificanti:** Viene aggiunto per migliorare l'allungamento del propellente alle basse temperature e per migliorare le proprietà di lavorazione. Esempi di plastificanti sono: Trinitrato di trimetiloletano (TMETN) e nitroglicerina (NG)
- **Agenti reticolanti:** Fanno sì che i prepolimeri formino catene più lunghe di massa molecolare maggiore. Vengono utilizzati solo con propellenti compositi e sono l'ingrediente che fa solidificare e indurire il legante.
- **Additivi:** Piccole quantità di additivi vengono utilizzate per molti scopi, tra cui accelerare o allungare il tempo di indurimento, migliorare le proprietà reologiche (colata più semplice di propellente misto grezzo viscoso), migliorare le proprietà fisiche.

- Propellenti compositi AP**

Le caratteristiche prestazionali variano a seconda della % di Perclorato di Ammonio presente nel propellente e dalla presenza o meno di polvere di alluminio, il quale, in seguito alla combustione genera fumo bianco di scarico.

La scelta del legante, solitamente HTPB o CTPB, provoca variazioni nelle performance e nelle prestazioni del propellente, nonché la possibilità o meno di conservare per lungo tempo il propellente.

Altri leganti utilizzati sono GAP e BAMO, che vengono utilizzati principalmente per raggiungere impulsi specifici più elevati rispetto a quelli ottenibili con HTPB o CTPB.



- Propellenti compositi AN.**

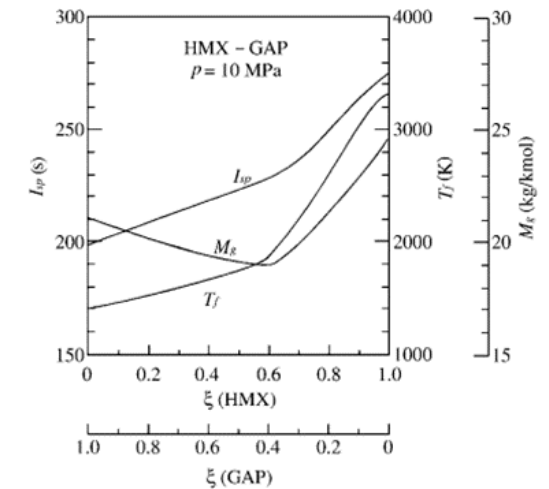
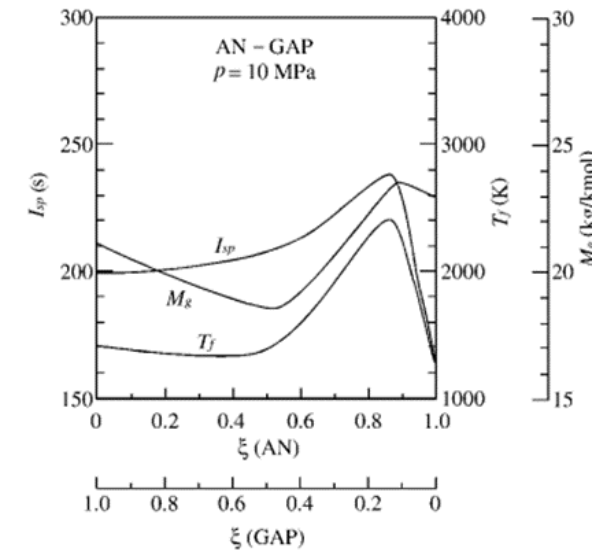
Il nitrato di ammonio contiene una concentrazione relativamente elevata di frammenti ossidanti e solitamente viene miscelato con il GAP per raggiungere  $I_{sp}$  elevanti.

Il massimo  $I_{sp}$  di 238 s e la massima  $T_f$  di 2400 K si ottengono a  $\xi$  (AN) = 0.85, poiché le particelle di AN cristallino non sono del tutto compatibili con GAP, il valore pratico  $\xi$  (AN) è inferiore a 0,8, al quale  $I_{sp}$  scende a 225 s e  $T_f$  scende a 2220 K.

- Propellenti compositi nitramminici.**

Per formulare questi propellenti compositi, i monopropellenti di nitramina cristallina come HMX o RDX vengono miscelati con un legante polimerico. Poiché sia HMX che RDX sono bilanciati stechiometricamente, il legante polimerico funge da refrigerante producendo prodotti di combustione a loro volta combustibili a bassa temperatura.

I leganti polimerici utilizzati per i propellenti compositi di nitramina sono simili a quelli utilizzati per i propellenti compositi: AP, HTPB, HTPE e GAP.



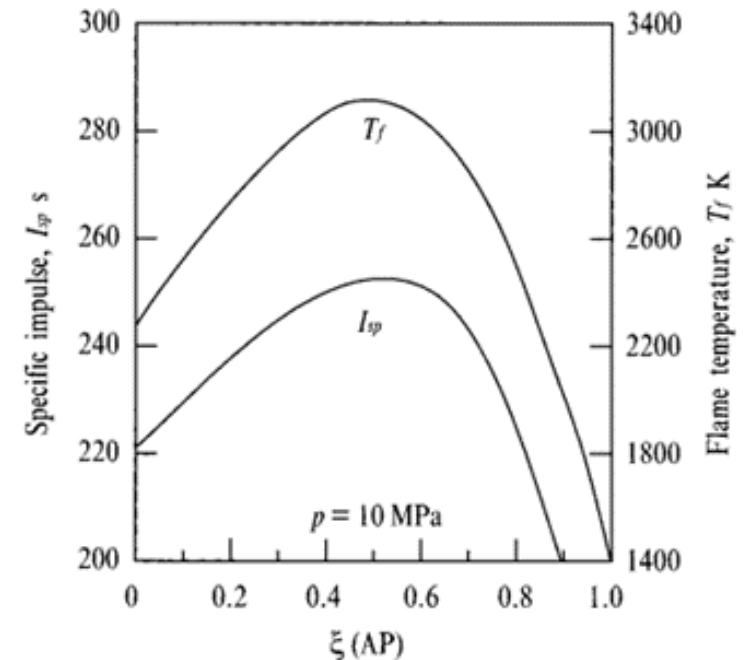


- **Propellenti compositi modificati a doppia base (CMBD)**

Possono essere considerati dei propellenti compositi a cui sono stati aggiunti dei propellenti a doppia base, quello che si ottiene è un compromesso tra i due propellenti : una migliore performance e facilità di conservazione rispetto ai propellenti a doppia base producendo meno fumi di scarico e meno tossici rispetto ai compositi. Questi sistemi sono ampiamente utilizzati a causa del loro grande potenziale di produrre un impulso specifico elevato e della loro flessibilità di velocità di combustione. Un esempio è AP/Al/NC/NG.

- **Propellenti nitramina/CMDB**

Quando particelle di nitrammina come le particelle HMX o RDX vengono mescolate con un propellente a doppia base, vengono formulati propellenti a doppia base modificati con composito di nitrammina. L'impiego di queste nitrammine porta ad una modalità di combustione leggermente diversa rispetto ai propellenti AP-CMDB.



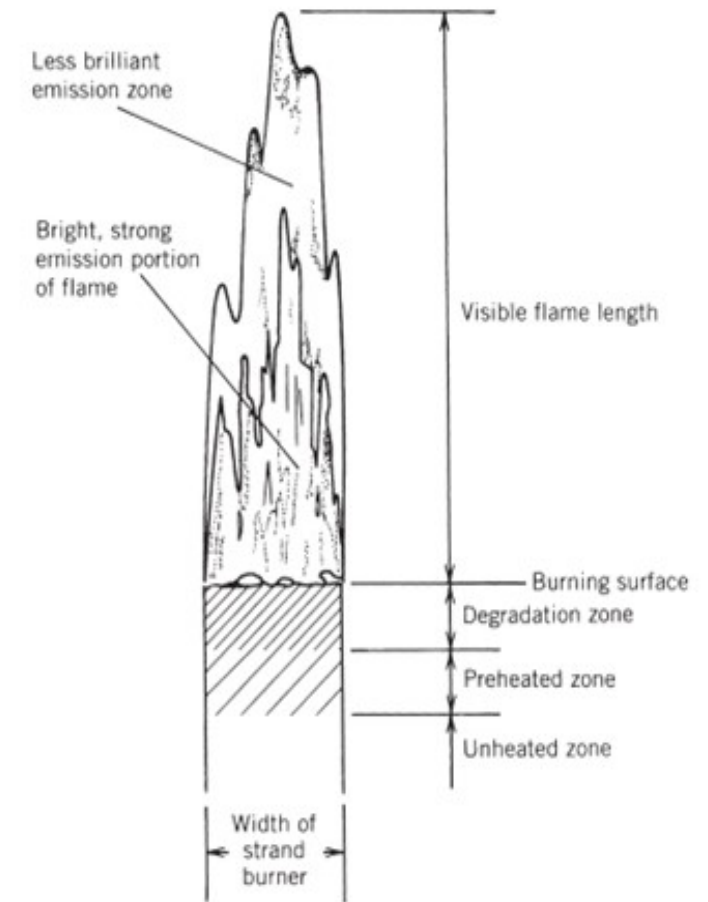


Il processo di combustione nei propellenti solidi è molto efficiente grazie alla relativamente alta temperatura raggiunta che accelera le reazioni chimiche che permettono una combustione quasi completa, con un rilascio di energia tra il 95 e il 99.5% di quella massima ottenibile.

E' una reazione molto complessa le cui caratteristiche dipendono da:

- Ossidante impiegato
- Tipo di legante polimerico
- Presenza di Catalizzatori

Le caratteristiche della combustione si notano anche dal comportamento della fiamma visibile che può presentare una zona di stand-off, essere non omogenea e non assial-simmetrica.



Tipica fiamma in un propellente AP/Al/HTPB

Il processo di accensione può essere suddiviso in tre fasi:

1. Ritardo di accensione
2. Intervallo di diffusione della fiamma
3. Intervallo di riempimento della camera

La possibilità che l'accensione si instauri più o meno facilmente dipende dall'infiammabilità del propellente che a sua volta dipende da:

- la formulazione del propellente;
- la temperatura iniziale della superficie dei grani del propellente;
- la pressione circostante;
- La rugosità della superficie dei grani.

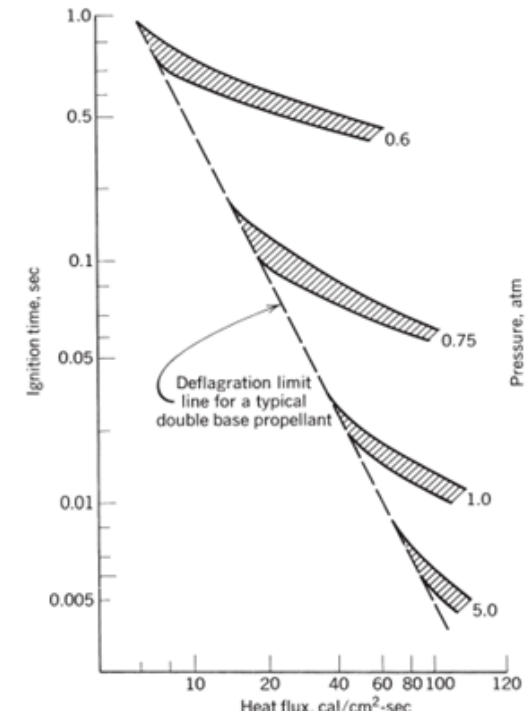


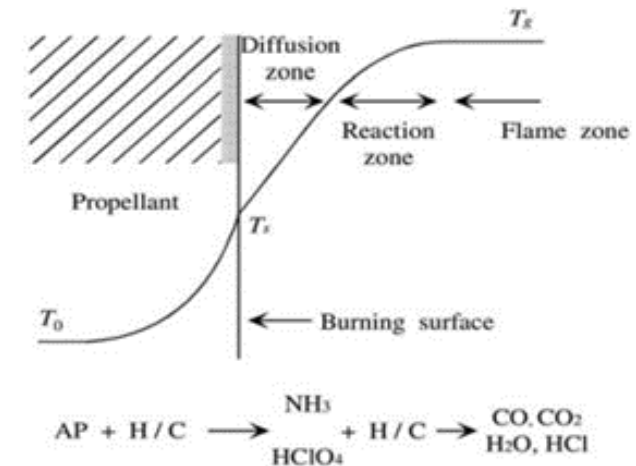
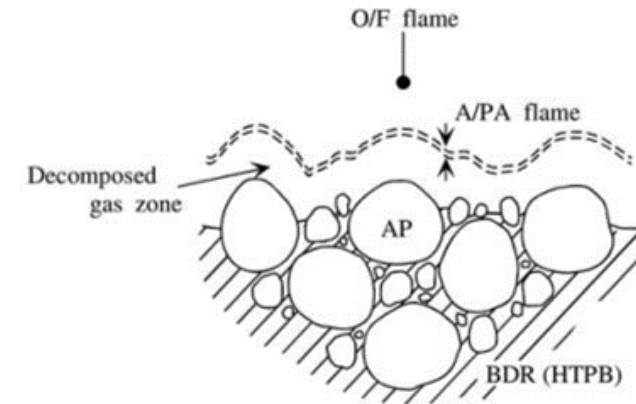
Grafico del tempo di accensione rispetto al flusso di calore ricevuto dalla superficie del propellente ad una data temperatura e pressione.

Il processo di combustione dei propellenti compositi AP consiste in una reazione in due fasi:

1. Una reazione endotermica che coinvolge la pirolisi del legante per formare prodotti combustibili gassosi, unita alla sublimazione dissociativa e/o alla decomposizione delle particelle AP
2. Una reazione esotermica dovuta alla diffusione dei frammenti ossidanti nel legante.

Queste due reazioni provocano una variazione del profilo di temperatura che abbiamo tra fase condensata e fase gassosa:

- Aumento di temperatura da  $T_0$  (propellente) a  $T_s$  (superficie combustione)
- Aumento della temperatura nella fase gassosa causata dalla reazione esotermica sopra la superficie di combustione, da  $T_s$  a  $T_g$  (fase gas)



## Velocità di combustione

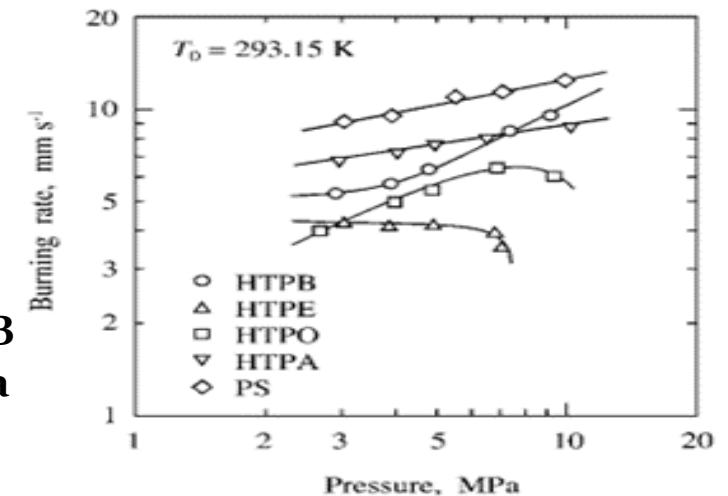
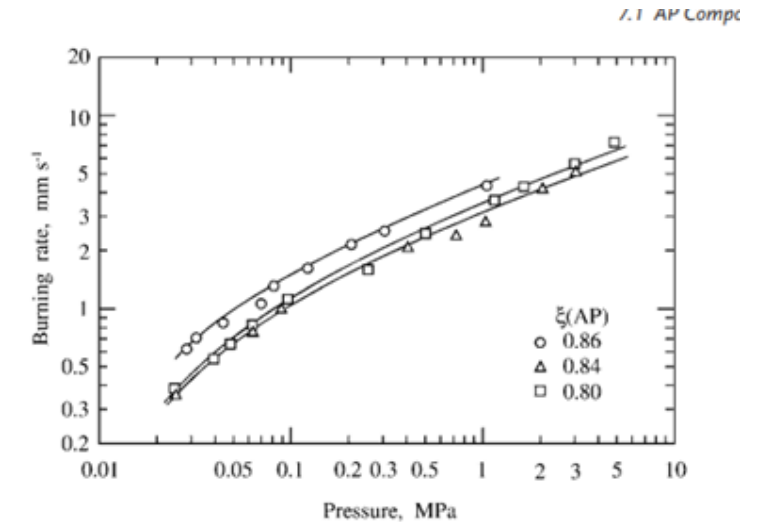
La velocità di combustione dei propellenti compositi AP dipende in gran parte dalla dimensione delle particelle di AP, dalla frazione di massa di AP e dal tipo di legante utilizzato e può essere espressa da:

$$r = 4,30 * p^{0.66}$$

La percentuale di propellente e le dimensioni di quest'ultimo influiscono sull'esponente della pressione.

La velocità di combustione di propellente composito Ap non dipende solo dalle particelle di Ap, ma anche dal legante utilizzato come componente combustibile il quale influisce anche sull'impulso specifico.

Se la concentrazione del legante (BDR) dei propellenti compositi AP-HTPB è inferiore al rapporto stechiometrico, la velocità di combustione aumenta all'aumentare del  $\xi$  (BDR).



**Il ritorno del flusso di calore, che influisce sulla velocità di combustione, dalla fase gassosa alla superficie in fiamme è anche determinato dalla velocità di reazione chimica nella fase gassosa la quale può essere alterata dall'aggiunta di catalizzatori che agiscono o sulla reazione di decomposizione della fase condensata o sulla reazione in fase gassosa dei prodotti di decomposizione gassosi.**

**Ci sono due tipi di catalizzatori :**

**1. Positivi; i quali accelerano la velocità di combustione:**

- ossidi ferrici( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )
- ossido ferrico idrato ( $\text{FeO}(\text{OH})$ )
- n-butyl ferrocene (nBF)
- -n-butyl ferrocene (DnBF).

**2. Negativi, che diminuiscono la velocità di combustione.**

- Fluoruro di Litio (LiF)
- $\text{SrCO}_3$ (Carbonato di stronzio).



**Ap(69.8%)/Al(16%)/PBAN(1  
2%)/ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0,2)**



**Ap(68% )/ Al(18%)/  
HTPB(14%)**



**Ap(69.8%)/Al(16%)/PBAN(1  
2%)/ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0,2)**



Thomas A. Ward, *Aerospace propulsion systems*, Singapore, Wiley, 2010.

George P. Sutton, Biblarz O., *Rocket propulsion elements*, Hoboken, Wiley, 2010, 8 edizione.

Naminosuke Kubota, *Propellants and Explosives. Thermochemical Aspects of Combustion*, Tokyo, Wiley, 2001, prima edizione.

Martin J.L. Turner, *Rocket and spacecraft propulsion. Principles, practice and new developments*, Leicester, 2005, seconda edizione.

[https://www.nasa.gov/sites/default/files/atoms/files/sls\\_reference\\_guide\\_2022\\_web.pdf](https://www.nasa.gov/sites/default/files/atoms/files/sls_reference_guide_2022_web.pdf)

[https://www.nasa.gov/sites/default/files/atoms/files/sls\\_reference\\_guide\\_2022\\_v2\\_508\\_o.pdf](https://www.nasa.gov/sites/default/files/atoms/files/sls_reference_guide_2022_v2_508_o.pdf)