

Thermochemische Daten und Handhabungstechniken für den Umgang mit dem Raketentreibstoff Densit

Von Robert W Compton, Reaction Research Associates¹, Abteilung Antriebe

Seit dem Aufkommen von Amateurraketen gehören pulverförmige Zink/Schwefel Gemische, auch Micrograin² genannt, bei vielen Amateurraketenbauern zu den gebräuchlichen Treibstoffen⁴. Diese weite Verbreitung wird angesichts der vorteilhaften Eigenschaften verständlich. Zu diesen Eigenschaften gehören die geringen Kosten, die einfache Herstellung und die Schlagunempfindlichkeit. Andererseits wird pulverförmiges Zink/Schwefelgemisch hinsichtlich seiner Leistung von professionellen Treibstoffen weit übertroffen.

In dem Bemühen, einen stärkeren Treibstoff für den Amateurgebrauch zu entwickeln, hat Reaction Reseach Associates intensiv mit der Festblockvariante von Zink/Schwefel gearbeitet. Dabei handelt es sich um ein speziell wärmebehandeltes Gemisch aus Zink und Schwefel. In der vorliegenden Arbeit werden zum ersten Mal die theoretischen, thermochemischen Konstanten des Treibstoffs diskutiert. Ferner wird ein Experiment beschrieben, das die Gültigkeit der theoretischen Annahmen indirekt bestätigt. Der Bericht enthält weitere Informationen, unter anderem über die Treibstoffherstellung.

1 Physikalische Eigenschaften

Gegossenes Zink/Schwefelgemisch, im weiteren als **Densit**³ bezeichnet, ist ein grauer Feststoff bestehend aus 75% Zink und 24,8% Schwefel (Gewichtsprozente). Die übrigen 0,2% entfallen auf kleingemahlene Glasfaser, ein Zusatz der die Festigkeit verbessert.

Anmerkungen:

- 1) Pulverförmige Zink/Schwefel Gemische, im Original als „Micrograin“ bezeichnet, bestehen aus 67% Zinkstaub und 33% Schwefel.
- 2) Reaction Research Associates ist eine Amateurraketengesellschaft, die sich im April 1963 an der Universität von New Mexico gegründet hat.
- 3) Der Name Densit wurde wegen der hohen Dichte des Treibstoffs gewählt. Diese Dichte ist ungewöhnlich hoch und liegt bei etwa $4,15 \text{ g/cm}^3$, obwohl im Treibstoffblock kleine Luftblasen eingeschlossen sein können. In Densit liegt der Schwefel in Form langkettiger Polymere vor; zwischen den Ketten sind Zink und Glasfasern eingeschlossen. Densit ist bemerkenswert unempfindlich gegen Schlag und Stoß sowie gegen offenes Feuer. Tatsächlich erfordert es einige Geduld, Densit mit einem Streichholz anzuzünden.
- 4) Dieser Artikel stammt aus dem Jahr 1965. Heute wird Zink/Schwefel selten verwendet.

2 Thermodynamische Eigenschaften

Die Verbrennungsprodukte.

Eine vereinfachte, chemische Gleichung der Zink/Schwefel Reaktion lautet



Daraus ergibt sich unter Berücksichtigung der Atomgewichte (65,4 für Zink und 32,1 für Schwefel) ein Mischungsverhältnis von 2,04 : 1 Gewichtsanteilen Zink : Schwefel.

Jedoch wird nicht der gesamte Zinkanteil in die Reaktion einbezogen. Betrachten wir z.B. einen 10 kg schweren Densitblock. Nach der Zündung reagieren 2,5 kg Schwefel mit 5,1 kg Zink zu 7,6 kg Zinksulfid (ZnS). 2,4 kg Zink nehmen nicht an der Reaktion teil.

Molekulargewichte der Verbrennungsprodukte

Wenn die ausströmenden Substanzen aus 76% Zinksulfid mit einem Molekulargewicht von 97,5 und 24% Zink mit einem Atomgewicht von 65,4 bestehen, dann beträgt das mittlere Molekulargewicht der ausströmenden Stoffe

$$M = (0,76) * (97,5) + (0,24) * 65,4 = 89,7$$

Die Gaskonstante

Die Gaskonstante wird definiert durch die Gleichung

$$R = R' / M$$

Darin ist R' die universelle Gaskonstante 1544 ft lb / mol R und M ist das Molekulargewicht der ausströmenden Stoffe. Für Densit beträgt die Gaskonstante

$$R = 1544 / 89,7 = 17,3 \text{ ft lb} / \text{lb R}$$

Die Brennkammertemperatur

Es gibt keine Daten über die Brennkammertemperatur von Densit. Allerdings nehmen wir wegen der großen Ähnlichkeit zwischen den Reaktionen bei Micrograin und Densit an, daß beide etwa dieselbe Verbrennungstemperatur erreichen. Von Micrograin ist bekannt, daß es mit etwa 3060 R bei 1000 psi (1700 °K bei 68,95 bar) verbrennt, wir übernehmen diesen Wert auch für Densit.

Der Isentropenexponent der Reaktionsprodukte

Eine gute Näherung des Isentropenexponenten von gasförmigem Zinksulfid kann leicht aus theoretischen Überlegungen errechnet werden. Vereinfacht gesagt beträgt der Isentropenexponent von zweiatomigen Gasen mit den voll angeregten Freiheitsgraden der Translation, Rotation und Vibration 1,28. Da Zinksulfiddampf bei sehr hoher Temperatur vorliegt, darf angenommen werden, daß alle Freiheitsgrade weitgehend angeregt sind.

Ergänzende Hinweise liefern thermochemische Daten über Magnesiumsulfid, eine Verbindung bei der man annehmen darf, daß sie sich ähnlich wie Zinksulfid verhält. Der Isentropenexponent für Magnesiumsulfid beträgt 1,29 bei 3060 Grad R (1700 °K).

Angenommen die ausströmenden Stoffe bestehen zu 76% aus Zinkschwefeldampf mit einem Isentropenexponenten von 1,29 und zu 24% aus Zinkdampf, von dem bekannt ist daß er im angegebenen Temperaturbereich einen Isentropenexponenten von 1,66 hat, so beträgt der gesamte Isentropenexponent

$$k = (0,76) * (1,29) + (0,24) * (1,66) = 1,37$$

3 Leistungsberechnungen

Die Ausströmgeschwindigkeit

Die Formel zur Berechnung der Ausströmgeschwindigkeit lautet

$$w = \sqrt{\frac{2gk}{k-1} RT \left[1 - \frac{p_2}{p_1} \right]^{\frac{k-1}{k}}}$$

$$w = \sqrt{\frac{2gk}{k-1} RTn}$$

wobei die Erdbeschleunigung g 32,2 ft/sec² beträgt, k ist der Isentropenkoeffizient der ausströmenden Stoffe, T ist die Verbrennungstemperatur und n ist definiert als

$$n = 1 - \left[\frac{p_2}{p_1} \right]^{\frac{k-1}{k}}$$

wobei p_1 für den Brennkammerdruck steht und p_2 für den Austrittsdruck. Um maximalen Schub zu erzielen, müssen Austrittsdruck und Umgebungsdruck gleich sein. Der Umgebungsdruck p_2 liegt in Meereshöhe bei 14,7 psi. Setzt man die Werte $p_1 = 100$ psi, $k=1,37$, $R=17,3$ und $T= 3060$ °R ein wie im Abschnitt „Thermodynamische Daten“ berechnet, so ergibt sich die Ausströmgeschwindigkeit in Meereshöhe zu

$$w = \sqrt{\frac{2(32.2)(1.37)}{.37} (17.3)(3060) \left[1 - \left[\frac{14.7}{1000} \right]^{\frac{.37}{1.37}} \right]}$$

$$w = 2900 \text{ ft / s} \quad (884 \text{ m/s})$$

Im Vakuum wäre $n=1$ und die maximale Ausströmgeschwindigkeit im Vakuum ergibt sich damit zu

$$w_{\text{MAX}} = \sqrt{\frac{2gk}{k-1} RT}$$

Die maximal erreichbare Ausströmgeschwindigkeit für Densit beträgt daher

$$w = 3540 \text{ ft / s} \quad (1079 \text{ m/s})$$

Spezifischer Impuls

Der ideale spezifische Impuls kann nach der Formel

$$I_{\max} = W_{\max} / g$$

Berechnet werden. Für Densit Treibstoff wäre das

$$I_{\max} = 3540 / 32,2 = 110 \text{ lbs/lb}$$

Der effektive, spezifische Impuls eines Raketentriebwerks in Meereshöhe beträgt

$$I_{\text{eff}} = L * w / g$$

Wobei L der Verlustfaktor ist. Dieser Korrekturfaktor berücksichtigt die Verluste, die beim Ausströmen aus einer realen Düsen im Vergleich zu einer idealen Düse entstehen. Mit einem durchschnittlichen, angenommenen Verlustfaktor von 0,92 errechnet sich der durchschnittliche, spezifische Impuls für Densit in Meereshöhe zu

$$I_{\text{eff}} = 0,92 * (2900) / 32,2 = 83 \text{ lb s / lb}$$

Dieser Wert kann um etwa +/- 5% variieren, abhängig von der verwendeten Düse.

4 Experimentell gewonnene Daten

Eine direkte Bestimmung der thermochemischen Konstanten lag wegen der dazu erforderlichen, aufwendigen Geräte außerhalb unserer Möglichkeiten als Amateurorganisation. So bestimmten wir diese Konstanten indirekt über den experimentell gewonnenen, spezifischen Impuls. Sollten Theorie und Praxis hier gut übereinstimmen, so wäre das zu einem gewissen Grad ein Beweis für die Richtigkeit der berechneten, thermochemischen Konstanten. Eine der Versuchsanordnungen zur Ermittlung des spezifischen Impulses ist weiter unten beschrieben. Verschiedene Angaben zum Brennkammerdruck und zur Abbrandgeschwindigkeit werden ebenfalls besprochen.

Die Versuchsanordnung

Um den spezifischen Impuls experimentell zu bestimmen, muß der Gesamtimpuls des Triebwerks gemessen werden. Bild 1 zeigt den Versuchsaufbau, mit dem dieses Ziel erreicht wurde. Der Kraftsensor besteht aus einem kleinen Zylinder, der einen Kolben enthält, auf dem der Raketenmotor befestigt ist. Eine Druckleitung führt vom Zylinder zu einem Bourdon-Manometer, das an einem Aufzeichnungsgerät montiert ist. Zwei Schreibstifte waren vorne am Manometer befestigt; der zentrisch positionierte Stift zeichnete eine Referenznulllinie, der andere Stift folgte den Bewegungen der Manometernadel. Das Aufzeichnungsgerät, das aus zwei papierbespannten, sich drehenden Trommeln besteht, führte das Papier unter den Schreibstiften des Manometers vorbei.

Sobald der Motor gezündet wurde (siehe Bild 2) wurde der Kolbendruck aufgezeichnet, wie in Bild 3 zu sehen. Ein Tonbandgerät wurde benutzt, um die Brenndauer des Motors zu messen.

Der Motor

Der Motor bestand aus einem Standardrohr mit 6,35 cm Innendurchmesser und 33 cm Länge. Beide Enden waren mit aufgeschraubten Eisenkappen verschlossen. In eine Kappe wurde ein Loch von 2 cm Durchmesser zur Aufnahme der Stahldüse gebohrt. Der Motor wurde geladen, indem der Treibstoffblock einfach düsenseitig in die Brennkammer eingeführt und diese durch Aufschrauben der Düsenvorrichtung verschlossen wurde. Um einen reinen Stirnbrenner zu erzwingen, wurde der Treibstoffblock seitlich mit schwarzem Isolierband gegen die Flammen geschützt. Zusätzlich wurde der isolierte Treibstoffblock noch mit Papier so umwickelt, daß er präzise in das Rohr paßte.

Technische Daten:

Motorgewicht:	4,4 kg	+/- 0,11 kg
Düsenhalsdurchmesser:	8,0 mm	+/- 0,05 mm
Austrittsdurchmesser:	19 mm	+/- 0,8 mm
Austrittsflächenverhältnis:	5,7	
Düsenöffnungswinkel:	10 Grad	+/- 1 Grad

Abmessungen des Treibstoffblocks:

Länge:	30,5 cm	+/- 0,01 cm
Durchmesser:	5,08 cm	+/- 0,012 cm
Gewicht:	2,5 kg	+/- 0,04 kg
Startgewicht:	6,9 kg	+/- 0,16 kg

Messdaten und Auswertung

Der spezifische Impuls eines Raketenmotors kann mit Hilfe der Gleichung

$$I_{sp} = I_{ges} / m$$

berechnet werden. Darin ist I der Gesamtimpuls und m die gesamte Treibstoffmasse. Aus dem Kolbendruck der Kraftdose kann der Schub berechnet werden über die Formel

$$F = p \cdot A$$

Darin ist p der Kolbendruck in psi und A die Querschnittsfläche des Kolbens in inch^2 . Die Kolbenfläche wurde zu $0,093 \pm 0,004 \text{ inch}^2$ ermittelt. Durch Einsetzen ergibt sich:

$$F = 0,093 \cdot p$$

Der aus der Druckkurve entnommene, durchschnittliche Kolbendruck beträgt 1350 psi über die gesamte Brenndauer. Dieser Wert muß noch um den Betrag korrigiert werden, mit dem der Motor durch sein Eigengewicht auf den Kolben drückte. Daraus ergibt sich ein tatsächlicher Kolbendruck von $1200 \pm 100 \text{ psi}$. Umgerechnet in Schub bedeutet das

$$F = (1200) \cdot (0,093) = 112 \text{ lbs} \quad (50,8 \text{ kp}; 498 \text{ N})$$

Da der Motor $4 \pm 0,2$ Sekunden lang brannte, beträgt der spezifische Impuls

$$I_{sp} = 4 \cdot 112 / 5,5 = 81,5 \text{ lb} \cdot \text{s} / \text{lb}$$

Der wahrscheinliche Messfehler beträgt +/- 7 lb * s / lb. Wegen dieses erheblichen Fehlers ist es nicht möglich, den exakten Wert des spezifischen Impulses aus den Versuchsergebnissen zu berechnen. Jedoch stimmt der Wertebereich gut mit den theoretisch berechneten Daten überein.

Brennkammerdruck und Abbrandgeschwindigkeit

Während des Tests wurde der Brennkammerdruck nicht direkt gemessen. Doch kann der Brennkammerdruck über die folgende Gleichung ermittelt werden:

$$F = A_t p_1 \sqrt{\frac{2k^2}{k-1} \left[\frac{2}{k+1} \right]^{\frac{k+1}{k-1}} \left[1 - \left[\frac{p_2}{p_1} \right]^{\frac{k-1}{k}} \right]}$$

Mit $F = 122$, $k = 1,37$, $p_1 = 14,7$ und der Düsenhalsfläche $A_t = 0,075 \text{ inch}^2$ ergibt diese Gleichung einen Wert von 1000 psi (68,95 bar) für den Brennkammerdruck p_1 .

Die Abbrandgeschwindigkeit betrug $3 \text{ inch/s} \pm 0,1 \text{ inch/s}$ ($7,62 \text{ cm/s} \pm 2,54 \text{ cm/s}$) bei einer Umgebungstemperatur von $32 \text{ °C} \pm 3 \text{ °C}$.

5 Leistungsvergleich mit pulverförmigem Zink/Schwefel Gemisch

Die Endgeschwindigkeit, die ein Raketenmotor im Vakuum und mit idealer Düse erreichen kann ergibt sich aus der Raketengrundgleichung zu

$$V = V_{\max} (\ln \lambda)$$

Darin ist λ das Massenverhältnis, welches definiert ist als

$$\lambda = \frac{\text{Startmasse}}{\text{Leermasse}} \quad (\text{Hinweis: Startmasse} = \text{Leermasse} + \text{Treibstoffmasse})$$

Angenommen ein Motorgehäuse wiegt $0,84 \text{ kg}$ und hat ein Kammervolumen von 606 cm^3 . Tabelle 1, die mit den obigen Gleichungen berechnet wurde, zeigt die Geschwindigkeit, die der Motor mit den beiden unterschiedlichen Treibstoffen erreicht. Die Überlegenheit von Densit (1484 m/s gegenüber 308 m/s) ist dabei mehr als deutlich.

Treibstoff	Dichte lb/in ³	Max. I _{sp} lbs/lb	Impuls- dichte lbs/in ³	Treibstoff- masse lb	Massen- verhältnis	Log. MV	Ausströmge- schwindigkeit ft / s	Raketenge- Schwindigkeit ft / s
Densit	0,15	110	16,5	5,5	3,96	1,38	3540	4870
Micrograin	0,093	30	2,79	3,44	2,85	1,05	965	1010
	g/cm³	s		kg			m/s	m/s
Densit	4,15	110		2,49	3,96	1,38	1079	1484
Micrograin	2,57	30		1,56	2,85	1,05	294	308

Tabelle 1

6 Treibstoffherstellung

Wenn genügend Wärme auf ein pulverförmiges Zink/Schwefel Gemisch einwirkt, bildet sich eine gießbare Flüssigkeit. Nach dem Abkühlen wird daraus ein grauer Feststoff, Densit. Leser, die mit pulverförmigen Zink/Schwefel Gemischen vertraut sind, werden beim Gedanken an gezielte Hitzeeinwirkung auf eine Zink/Schwefel Mischung starke Vorbehalte haben. Jedoch ist diese Wärmebehandlung, wenn sie angemessen durchgeführt wird, völlig sicher. Diese Feststellung basiert auf folgenden Gründen:

- (1) Das Gemisch wird auf etwa 320 °F (160 °C) aufgeheizt. Versuche haben gezeigt, daß der Treibstoff erst bei etwa 500 °F (260 °C) zündet. Somit besteht ein Sicherheitsabstand von ca. 180 °F (100 °C) zwischen der Arbeitstemperatur und der Zündtemperatur.
- (2) Ehe Densit durchzündet, beginnt zunächst der Schwefel mit blauer Flamme über der geschmolzenen Mischung zu brennen. Nach dem Auftreten dieser Flamme dauert es etwa 3 Sekunden, ehe die volle Reaktion einsetzt. Das ist ein hinreichender, zeitlicher Puffer, um im Notfall zu flüchten.
- (3) Im Gegensatz zum pulverförmigen Zink/Schwefelgemisch, in dem sich die Flammenfront durch die gesamte Mischung rasend schnell ausbreitet, vergleichbar mit einer schwachen Detonation, hat das flüssige Gemisch den Vorteil, daß sich die Verbrennung nur an der Oberfläche abspielt.

An diesem Punkt ist der Hinweis angemessen, daß diese Feststellungen keine Entschuldigung dafür sein dürfen, die erforderlichen Sicherheitsmaßnahmen zu vernachlässigen. Es versteht sich von selbst, daß die Wärmebehandlung mit Gesichtsmaske und Schutzhandschuhen durchgeführt werden sollte.

Wir raten davon ab, den Treibstoff direkt in die Brennkammer eines Raketenmotors einzufüllen. Wenn dieser Treibstoff abkühlt, zieht er sich etwas zusammen und könnte sich dabei sehr wahrscheinlich von der Brennkammerwand lösen. Das würde zu einer weit überhöhten Verbrennungsoberfläche führen und hätte möglicherweise eine Explosion zur Folge.

Wir sind davon überzeugt, daß die besten Ergebnisse erzielt werden können, wenn man den Treibstoff in kleinen Segmenten herstellt. Diese können mit Epoxyd Kleber verbunden und auf geeignete Weise inhibiert werden. Diese Methode hat weitere Vorteile:

- (1) Die meisten Raketenamateure verfügen nicht über geeignete Gerätschaften um größere Mengen Treibstoff kontrolliert aufheizen zu können. Die Segmente erlauben es dagegen, mit kleineren Heizanlagen auszukommen, beispielsweise mit einer elektrischen Bratpfanne, die im Handel erhältlich ist.
- (2) Werden größere Mengen geschmolzen, so tendiert das schwere Zink dazu, sich am Boden abzusetzen. Zwar kann das nicht völlig ausgeschlossen werden, doch tritt der Effekt bei kleineren Ansätzen nicht im selben Maß auf.

Mit der Ölbad-Technik erzielt man die besten Ergebnisse hinsichtlich der gleichförmigen Aufheizung des Treibstoffs. Dabei wird Öl in die Heizvorrichtung gegossen und die Gefäße, die den Treibstoff enthalten, werden in das Öl eingetaucht.

Der verwendete Schwefel muß einen Reinheitsgrad von mindestens 99% aufweisen. Wird diese Vorgabe nicht eingehalten, kann der Treibstoff sehr zäh werden und nicht mehr

gießfähig sein. Das Glasfasermaterial sollte aus Fasern mit einer Länge von etwa ¼ Zoll bestehen, die gründlich mit der Mischung verrührt werden müssen.

Die Gießform kann aus einem Rohr mit geeignetem Durchmesser gefertigt werden, der knapp unter dem Durchmesser der Brennkammer liegt, um etwas Platz für den Liner auszusparen. Das Rohr wird erst an beiden Enden plan abgeschnitten, die Länge entspricht etwa dem Durchmesser. Dann wird die Innenseite glatt poliert und schließlich das Rohr mit der Metallsäge längs halbiert.

Zwei flache Scheiben werden noch benötigt, um die Form an beiden Enden abzuschließen. In der Mitte einer dieser Scheiben wird ein Loch gebohrt, dessen Durchmesser etwa ein Drittel des Durchmessers der Gussform beträgt.

Um die Form zu verschließen, werden zwei Schlauchklemmen um den zylindrischen Teil gespannt, bis der Spalt zwischen beiden Hälften geschlossen ist. Danach werden die beiden Scheiben mit einer Schraubzwinge an die beiden Enden der Form geklemmt. Eine Pappröhre von etwa 3 Zoll Länge wird über der Bohrung in der Scheibe befestigt, z.B. mit Klebeband. Während des Aufheizvorganges muß diese Röhre mit flüssigem Treibstoff aufgefüllt sein, sonst würde der Treibstoff innen eine deutliche Mulde bilden, während er abkühlt und sich zusammenzieht.

Nach dem Abkühlen wird die Pappröhre samt des darin enthaltenen Treibstoffs einfach bündig zur Scheibe abgesägt. Sollten sich Grate bilden, werden sie glatt geschmirgelt. Abbildung 4 zeigt eine komplett aufgebaute Gießform.

Densit Treibstoff weist einerseits die Vorteile von pulverförmigen Zink/Schwefel Gemischen auf, andererseits ist er in der Leistung weit überlegen. Für den ambitionierten Raketenamateur, der die erforderliche Zeit und Mühe nicht scheut, erschließt sich damit eine neue Dimension.

Literaturverzeichnis:

1. G.P. Sutton, Rocket propulsion Elements, John Wiley, 1956.
2. Capt. Bertrand R. Brinley, Rocket Manual for.. Amateurs, 'Ballantine Books, 1960.
3. Robert J. Leser, The Ballistic Pendulum Project, unpublished work.
4. TheDow Chemical Company, Janaf ThermochemicalData, 1960.