

Badania nad opracowaniem stałego paliwa raketowego niejednorodnego dla ładunków napędowych związanych ze ścianką komory silnika

Bogdan FLORCZAK – Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa; Marek BIAŁEK, Mirosław SZCZEPANIK, Arkadiusz DZIK – ZPS „GAMRAT” Sp. z o.o., Jasto

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2013, 67, 1, 25-32

Wstęp

Stale paliwa raketowe niejednorodne (znane także jako heterogeniczne, ze względu na swoją strukturę) są wieloskładnikowymi mieszaninami związków chemicznych, zarówno organicznych jak i nieorganicznych, w postaci ciekłej i stałej, których właściwości zależą od składu, a właściwości balistyczne ponadto od zawartości modyfikatorów szybkości spalania w paliwie.

Stale paliwa raketowe niejednorodne (zwane dalej paliwami), jako materiały wysokoenergetyczne, mają zastosowanie do wytwarzania z nich ładunków napędowych różnego kształtu, rodzaju (wolnostojących – bardziej sztywnych lub związanych ze ścianką komory silnika raketowego – bardziej elastycznych) oraz przeznaczenia (np. rakiet bliskiego i średniego zasięgu). Z punktu widzenia struktury paliwa są fizyczną mieszaniną stałego nieorganicznego utleniacza, głównie chloranu(VII) amonu (NA) oraz różnego rodzaju chemicznych dodatków (związków organicznych i nieorganicznych oraz pierwiastków), zarówno w stanie ciekłym jak i stałym, spełniających funkcję tzw. dodatków technologicznych, energetycznych oraz balistycznych. Chloran(VII) amonu i dodatki wprowadzane są w podwyższonej temperaturze do ciekłego lepiscza składającego się z ciekłego syntetycznego kauczuku z grupami funkcyjnymi, najczęściej hydroksylowymi (α, ω -dihydroksylopolibutadien znany jako HTPB) [1], plastyfikatora, środka utwardzającego i sieciującego, które tworzą po procesie utwardzenia w podwyższonej temperaturze (50–80°C) kompozytowe ciało stałe [2÷7].

Paliwa przed utwardzeniem stanowią wieloskładnikowy układ heterogeniczny zawierający na ogół dwa/trzy składniki stałe wprowadzane do trójskładnikowej fazy ciekłej (syntetycznego kauczuku, plastyfikatora, środka utwardzającego) o niejednorodnej strukturze wewnętrznej, w której zachodzą ponadto reakcje chemiczne związane z procesem utwardzania i sieciowania, i która charakteryzuje się w związku z tym określonym czasem życia (*pot life*). Ta struktura wewnętrzna jest specyficzną zawiesiną o wysokiej koncentracji cząstek fazy stałej, której lepkość zależy między innymi od lepkości fazy ciekłej, kształtu i rozmiarów cząstek stałych, rozkładu ziarnowego wielkości cząstek, zawartości poszczególnych frakcji fazy stałej (jedna, dwie czy więcej), szybkości ścinania, temperatury oraz czasu [8] i ze względu na technologię formowania z niej elementów napędowych metodą odlewania pod obniżonym ciśnieniem powinna być $\leq 1,5$ kPa [9].

Jak wspomniano, jednym z typów ładunków napędowych wytwarzanych z tego rodzaju paliw są paliwa związane ze ścianką komory silnika raketowego, w których zawartość fazy stałej wynosi na ogół 84%.

Komora spalania silnika raketowego z paliwem związanym ze ścianką komory składa się z obudowy, izolatora, materiału wykładzinowego i paliwa.

Paliwo po zalaniu do komory i utwardzeniu, związane jest ze ścianką komory silnika poprzez elastyczną warstwę pośrednią [10, 11] i powinno charakteryzować się między innymi odpowiednimi parametrami balistycznymi.

Jednym z głównych parametrów balistycznych paliw jest prędkość spalania i jej zależność od ciśnienia. Właściwość ta może być

modyfikowana przez dodanie metalicznych związków chemicznych, zarówno nieorganicznych jak i organicznych, a także przez stosowanie odpowiedniego środka utwardzającego. Metalicznymi związkami chemicznymi są głównie związki żelaza [12], tj. tlenki [13÷15], nanotlenki [14, 15] lub ferrocen [16] i jego pochodne [17÷19]. Najczęściej stosowanymi środkami utwardzającymi są: diizocyjanian dimerylu (DDI), izoforonodiizocyjanian (IPDI) lub toluilenodiizocyjanian (TDI) [20]. Jedną z głównych metod badań pozwalających na pośrednie wyznaczenie tego parametru jest metoda badań w układzie laboratoryjnego silnika raketowego (LSR) [21, 22]. Taką metodę zastosowali autorzy podczas przeprowadzonych badań, stosując do tego celu LSR własnej konstrukcji [23].

Część doświadczalna

Masę paliw do badań o składach (Tab. 1) sporządzano przy użyciu planetarnego mieszalnika firmy Drais o pojemności 6 dm³.

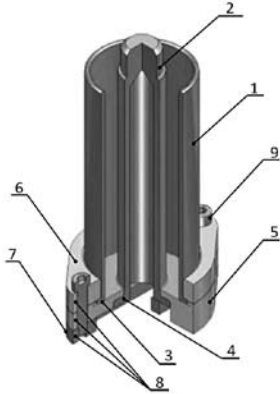
Tablica 1

Składy badanych paliw, %

Lp.	Składniki	Paliwo			
		P1	P2	P3	P4
1.	Składniki ciekłe: HTPB, diizocyjanian dimerylu, adypinian dioktylu, 2,2'-bis(etyloferrocenylo)propan	16,00	15,00	14,70	15,80
2.	Pył aluminiowy (Al)	17,00	17,00	12,50	16,00
3.	NH ₄ ClO ₄	68,00	68,00	72,50	68,00
4.	Dodatki	0,00	0,00	0,30	0,20

Proces otrzymywania paliw do badań obejmował wymieszanie składników paliwa w mieszalniku w podwyższonej temperaturze (65°C) i pod obniżonym ciśnieniem, ok. 5 kPa (poprzez zadozowanie do ciekłej mieszaniny i dodatków porcjami poszczególnych składników stałych, tj. pyłu Al i NA oraz w końcowej fazie mieszania DDI) oraz określony czas ok. kilku godzin, aż do momentu upłynięcia masy i napełnienia formy masą paliwa pod obniżonym ciśnieniem jw. (Rys. 1) [24]. Proces napełniania polegał na włożeniu formy odlewniczej do komory próżniowej, usytuowaniu wlotu formy odlewniczej pod układem dozującym, połączeniu poprzez jej dno z układem generującym drgania – wibratorem, umieszczeniu w komorze termostatującej, załadowaniu dozownika półpłynną masą paliwa oraz wytworzeniu próżni i zadozowaniu do komory półpłynnej masy paliwa w postaci strug spływających wzdłuż rdzenia formującego. Podczas napełniania forma odlewnicza była ogrzewana w stałej temperaturze oraz poddawana drganiom za pomocą wibratora w celu lepszego odpowietrzenia paliwa i równomiernego rozmieszczenia w formie.

Po zakończeniu napełniania, układ próżniowy został rozszczelniony, w wyniku czego dostające się do formy powietrze atmosferyczne dociskało od góry paliwo, poprawiając jego zwartość. Po napełnieniu paliwem, formę wyjmowano z komory próżniowej oraz termostatujującej i umieszczano w następnym układzie termostatujującym – cieplarni, w celu utwardzenia paliwa. Po utwardzeniu, z ładunku paliwa wyjmowano rdzeń formujący, zaś z formy – ładunek paliwa w postaci cylindra z kanałem centralnym. Następnie ładunek paliwa poddawano obróbce mechanicznej i badaniom defektoskopowym. Przygotowane w ten sposób ładunki do badań przedstawiono na Fotografii 1.



Rys. 1. Forma do otrzymywania próbek: 1 – tuleja; 2 – rdzeń formujący; 3,4 – kołnierze; 5 – dno; 6 – obejmę; 7 – belka dociskowa; 8 – otwory; 9 – śruba łącząca.

Część wewnętrznej powierzchni tulei, górnej powierzchni dna oraz zewnętrznej powierzchni bocznej rdzenia formującego, stanowiącej powierzchnię wewnętrzną komory formy pokryte są teflonową warstwą antyadhezyjną



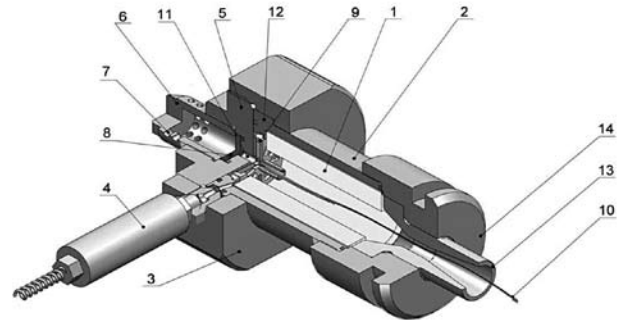
Fot. 1. Ładunki przygotowane do badań

Metodyka badań

Do badań paliw pozwalających na wyznaczenie zależności liniowej prędkości spalania od ciśnienia, zastosowano metodę badań w układzie laboratoryjnego silnika raketowego (LSR) [23], zbudowanego z wymiennej komory, korpusu, komory dyszowej z wymienną dyszą, korpusu zapłonnik, zamknięcia komory, płytki bezpiecznika i nakrętki perforowanej. Układ składający się z LSR, tensometrycznego czujnika ciśnienia i cyfrowego wzmacniacza MGC Plus oraz zestawu komputerowego pozwala na zarejestrowanie charakterystyki $p = f(t)$, na podstawie której można określić czas palenia badanej próbki paliwa o kształcie cylindra z zainhibitowaną boczną powierzchnią zewnętrzną i takich wymiarach, które zapewniają *quasi* stałe ciśnienie w komorze spalania. Takie rozwiązanie konstrukcyjne umożliwia pośrednie określenie liniowej prędkości spalania paliwa w zależności od ciśnienia, które jest regulowane poprzez wymianę dyszy. LSR pokazany jest na załączonym Rysunku 2, przedstawiającym laboratoryjny silnik raketowy z ładunkiem paliwowym w widoku izometrycznym, w półprzekroju.

Konstrukcja laboratoryjnego silnika raketowego według wynalazku [23], oprócz zachowania zalet charakterystycznych dla dotychczas znanych silników [22] mających układ zabezpieczający składający się z membrany i perforowanej wkrętki zabezpieczającej, upraszcza konstrukcję silnika dzięki umieszczeniu zapłonnik w tym samym kanale,

w którym znajduje się membrana i perforowana wkrętka zabezpieczająca, awaryjnie otwierany (wentylacyjny), w razie wystąpienia nadmiernego ciśnienia produktów spalania w komorze silnika. Dzięki uproszczeniu konstrukcji przedniego modułu silnika raketowego, istnieje teraz możliwość wykonania w przedniej oprawie (zamknięciu) silnika tylko jednego przelotowego kanału leżącego poza osią wzdłużną silnika, tj. przeznaczonego na czujnik ciśnienia, zamiast zazwyczaj dotychczas stosowanych dwóch kanałów leżących poza osią wzdłużną silnika, tj. jednego przeznaczonego na czujnik ciśnienia i drugiego, przeznaczonego na zapłonnik.

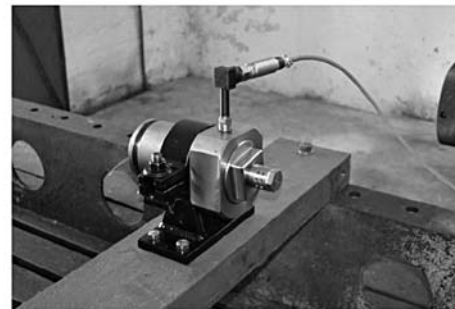


Rys. 2. Laboratoryjny silnik raketowy (LSR) z elementem paliwowym w widoku izometrycznym, w półprzekroju: 1 – paliwo raketowe; 2 – komora spalania; 3 – oprawa przednia; 4 – czujnik ciśnienia; 5 – przednie zamknięcie; 6 – perforowana nakrętka zabezpieczająca; 7 – boczne otwory; 8 – membrana zabezpieczająca; 9 – zapłonnik; 10 – przewód elektryczny; 11 – otwór przelotowy; 12 – kołnierz; 13 – dysza; 14 – tylna oprawa

Wyniki badań

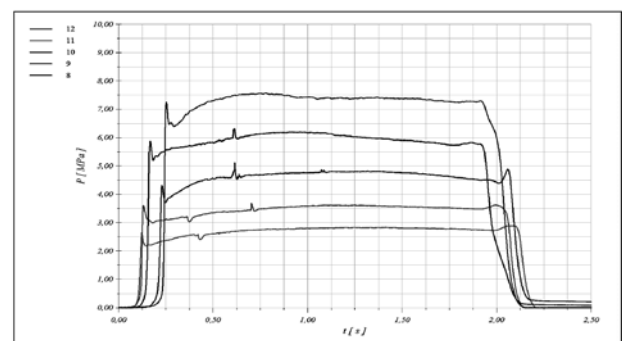
Badania ładunków wykonanych z paliw (Tab. 1) przeprowadzono na stacji badań balistycznych w ZPS „Gamrat” Sp. z o.o. w układzie LSR (Fot. 2).

Pomiary przebiegu ciśnienia realizowano przy pomocy tensometrycznego czujnika ciśnienia i cyfrowego wzmacniacza MGC Plus. Dane pomiarowe przesyłane były w trybie *on-line* i archiwizowane na komputerze.

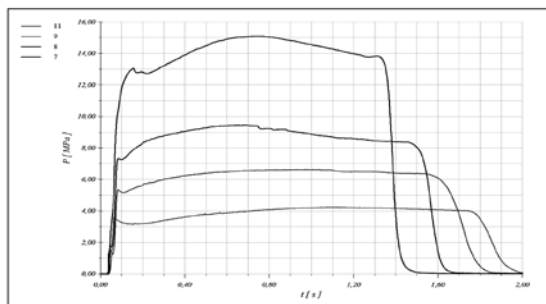


Fot. 2. LSR na stanowisku badawczym

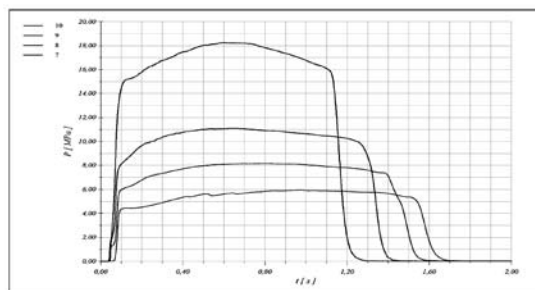
W wyniku przeprowadzonych badań zarejestrowano charakterystyki $p = f(t)$, które przedstawiono na Rysunkach 3 ÷ 6 (liczby w legendzie oznaczają średnicę krytyczną dyszy w mm).



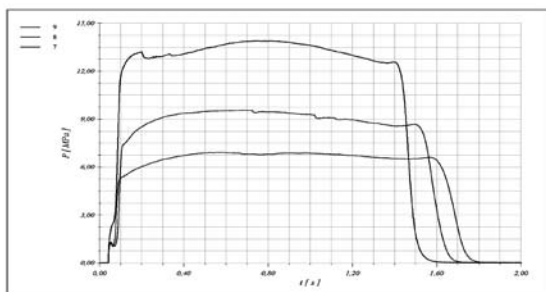
Rys. 3. Zarejestrowane charakterystyki $p = f(t)$ dla paliwa PI



Rys. 4. Zarejestrowane charakterystyki $p=f(t)$ dla paliwa P2



Rys. 5. Zarejestrowane charakterystyki $p=f(t)$ dla paliwa P3

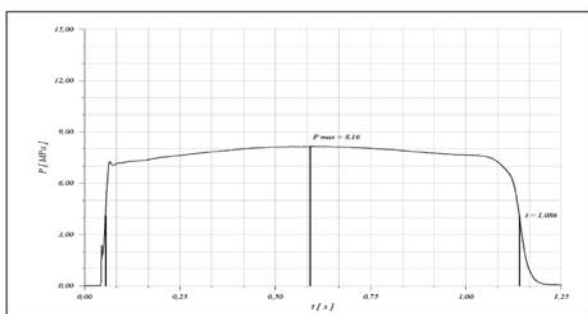


Rys. 6. Zarejestrowane charakterystyki $p=f(t)$ dla paliwa P4

Metodyka obliczeń liniowej prędkości spalania

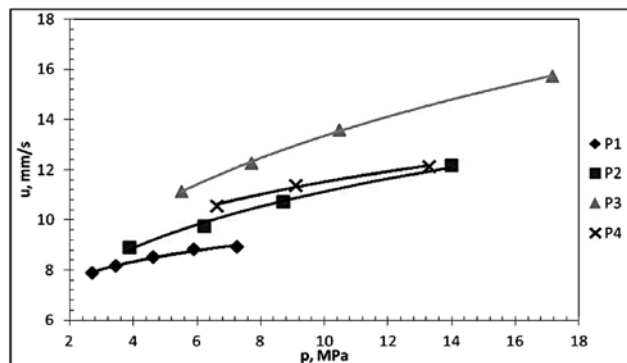
Oszacowania prędkości spalania danego paliwa rakietowego od ciśnienia przeprowadzono na podstawie zarejestrowanych charakterystyk $p=f(t)$ podczas spalania ładunków w silniku laboratoryjnym poprzez pośrednie określenie prędkości spalania paliwa dla każdej zarejestrowanej charakterystyki, wyznaczając średnie ciśnienie (całka z ciśnienia podzielona przez czas spalania $t_p = t_2 - t_1$) i czas spalania, a prędkość spalania ze wzoru $u = d/t_p$, gdzie d – grubość warstwy palnej. Grubość warstwy palnej wynosiła w każdym badanym przypadku 16 mm. Wysokość ciśnienia w komorze silnika była regulowana poprzez wymianę dyszy (im mniejsza średnica dyszy tym wyższe ciśnienie w komorze). Czas spalania określano jako różnicę końcowego (t_2) i początkowego (t_1) czasu spalania.

Za czas początkowy t_1 i końcowy t_2 przyjmowano czas, w którym $p = 0,5 p_{max}$ (50% wartości ciśnienia maksymalnego wzorując się na metodach stosowanych przez firmy europejskie: francuskie SNPE i ONERA, niemiecką BAYERN-CHEMIE i włoską FIAT AVIO [25]), z tym, że w pierwszym przypadku na początkowej narastającej krzywej ciśnienia, natomiast w drugim – na spadkowej krzywej ciśnienia (Rys. 7).



Rys. 7. Wykres ilustrujący sposób wyznaczania czasu spalania ładunku paliwa w układzie LSR na podstawie zarejestrowanego przebiegu $p=f(t)$

Oszacowane w ten sposób wartości: średniego ciśnienia, czasu spalania i prędkości spalania oraz wyznaczoną na ich podstawie potęgową zależność prędkości spalania od ciśnienia w postaci $u = Ap^n$ dla badanych paliw przedstawiono w tabeli 2 (u w mm/s, p w MPa a A w $\text{mm}/(\text{sMPa}^n)$). Natomiast zależności prędkość spalania od ciśnienia $u=f(p)$ na Rysunku 8.



Rys. 8. Zależności prędkości spalania od ciśnienia dla badanych paliw o temperaturze początkowej równej temperaturze normalnej

Tabela 2

Obliczone parametry dla badanych paliw

Lp.	Badane paliwo	Średnica krytyczna dyszy, mm	Ciśnienie średnie, MPa	Czas spalania, s	Prędkość spalania, mm/s	$u = Ap^n$
1.	P1	12,00	2,71	2,028	7,89	$u = 6,966p^{0,129}$ $R^2 = 0,9855$
		11,00	3,45	1,956	8,18	
		10,00	4,61	1,878	8,52	
		9,00	5,89	1,813	8,82	
		8,00	7,24	1,795	8,92	
2.	P2	11,00	3,88	1,797	8,90	$u = 6,308p^{0,246}$ $R^2 = 0,9930$
		9,00	6,24	1,639	9,76	
		8,00	8,70	1,493	10,72	
		7,00	13,99	1,314	12,17	
3.	P3	10,00	5,51	1,436	11,14	$u = 6,592p^{0,306}$ $R^2 = 0,9991$
		9,00	7,70	1,306	12,25	
		8,00	10,47	1,176	13,60	
		7,00	17,16	1,017	15,73	
4.	P4	9,00	6,62	1,512	10,58	$u = 7,334p^{0,196}$ $R^2 = 0,9930$
		8,00	9,08	1,408	11,37	
		7,00	13,27	1,319	12,13	

Podsumowanie

Skonstruowany układ badawczy i metoda pomiaru umożliwiają pośrednie wyznaczenie zależności prędkości spalania od ciśnienia odpowiadające bardziej rzeczywistym warunkom, które mają miejsce w silniku rakietowym.

Dla wyższych ciśnień obserwuje się bardziej wypukły charakter zmiany ciśnienia w czasie spalania ładunku w komorze silnika, co wskazuje, że rzeczywisty rozwój pola powierzchni spalania w czasie jest zmienny. Wynika to po części z przyjętego kształtu ładunku, jednak nadmierny jego przyrost może być wynikiem niejednoczesnego rozpalania cylindrycznej wewnętrznej powierzchni ładunku i powierzchni czołowych, w szczególności szybsze jej rozpalanie od strony zapłonika niż od strony dyszy (wyższe ciśnienie większa prędkość spalania, krótszy czas na równomierne rozpalenie powierzchni ładunku). Skutkuje to progresywno-degresywną powierzchnią spalania, zamiast quasi stałej.

Paliwo o zmniejszonej zawartości pyłu Al (paliwo oznaczone jako P3) wskazuje wyższą prędkość spalania.

W dalszych badaniach, w celu uzyskania większej wiarygodności pomiaru, przewiduje się przeprowadzenie kilku spalań przy danej średnicy dyszy.

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2010÷2013 jako projekt rozwojowy.

Literatura

1. Chmielarek M., Skupiński W., Wieczorek Z., Dziura R.: α,ω -Dihydroksylopolibutadien (HTPB). Właściwości i otrzymywanie. Przem. Chem. 2012, **91**, 1803.
2. Davenas A.: *Solid rocket propulsion technology*, Pergamon Press, Oxford 1993.
3. Kubota N.: *Propellants and Explosives. Thermochemical Aspects of Combustion*, Wiley-VCH GmbH, Weinheim 2007.
4. Sutton G. P., Biblarz O.: *Rocket Propulsion Elements*, John Wiley & Sons, New York, 2001.
5. Florczak B., *Komponenty niejednorodnych stałych paliw raketowych*, Przem. Chem. 2011, **90**, 2164.
6. Nguyen T. T.: *The Effects of Ferrocenic and Carborane Derivative burn rate catalysts in AP composite propellant combustion. Mechanism of ferrocene-catalyzed combustion*, DSTO-TR-0121, 1995.
7. Florczak B.: *Wpływ dodatków na właściwości stałych paliw raketowych niejednorodnych*, Przem. Chem., 2012, **91**, 1858.
8. Killian W. P.: *Solid propellant technology*, vol. X, **75**, ed. Warren F.A., AIAA Selected reprints, New York, 1970.
9. Chandrasekharan P.: in *Propellant and explosive technology*, edited by Krishnan S., Chaakravarthy, & Athithan S. K., Allied Publishers Ltd, 1998, pp 125-48.
10. Solid rocket motor internal insulation, NASA SP-8093, 1976.
11. Rodić V., *Case Bonded System for Composite Solid Propellants*, Scientific Technical Review, 2007, **LVII**, 77.
12. Jing-min Gao, Li Wang, Hao-jie Yu, An-guo Xiao, Wen-bing Ding: *Recent research progress in burning rate catalysts*, Propellants Explos. Pyrotech., 2011, **36**, 404.
13. Rodić V., Petrić M.: *The effect of additives on solid rocket propellant characteristics*, Scientific Technical Review, 2004, **54**, 9.
14. Florczak B., Cudziło S.: *Katalityczny efekt nanocząstek Fe_2O_3 na spalanie heterogenicznego stałego paliwa raketowego PBAN/ NH_4ClO_4 /HMX/Al*, Biul. WAT, 2009, **58**, 187.
15. Ma Z., Li F., Bai H.: *Effect of Fe_2O_3 in Fe_2O_3 /AP composite particles on thermal decomposition of AP and on burning rate of the composite propellant*, Propellant Explos. Pyrotech., 2006, **31**, 447
16. Florczak B., Sałaciński T.: *Influence of Nitrocompounds on Aluminized Composite Propellants*, *Proceedings of the 11th seminar new trends in research of energetic materials*, Pardubice (Czechy), 2008 r., 531.
17. Florczak B., Cholewiak A.: *Badania nad modyfikacją składu heterogenicznego paliwa dla dwuzakresowego silnika raketowego*, Problemy mechatroniki. Uzbrojenie, Lotnictwo, Inżynieria Bezpieczeństwa, 2011, **2(4)**, 43.
18. Florczak B., Lipiński M., Szymczak J.: *The composite propellants with high-burning rate and low-pressure exponent*, Polish Journal of Applied Chemistry, 2003, **47**, 227.
19. Saravanakumar D., Sengottuvelan N., Narayanan V., Kandaswamy M.:
20. Varghese T. L., *Burning-rate enhancement of a high-energy rocket composite solid propellant based on ferrocene-grafted hydroxy-terminated polibutadiene binder*, J. Appl. Polym. Sci., 2011, **119**, 2517.
21. Rodić V., Petrić M.: *The effect of curing agents on solid composite rocket propellant characteristic*, Scientific Technical Review, 2005, **55**, 46.
22. Maggi F., DeLuca L. T., Bandera A.: *Burn-rate measurement on small-scale rocket motors*, Defence Science Journal, 2006, **56**, 353.
23. Fry R. S. i inni: *Evaluation of methods for solid propellant burning rate measurements*, Report No. RTO-TR-043, 2002.
24. Zgłoszenie patentowe Nr P.395748 (2011), Polska.
25. Zgłoszenie patentowe Nr P.396823 (2010), Polska.
26. *Methods for analyzing data from tests designed to measure the burning rate of solid rocket propellants with subscale motors*, AOP-58 (Edition I, Table 5).

Dr inż. Bogdan FLORCZAK jest absolwentem Wydziału Chemii i Fizyki Technicznej Wojskowej Akademii Technicznej (1976). Doktorat na Wydziale Chemii i Fizyki Technicznej Wojskowej Akademii Technicznej (1990). Obecnie pracuje w Instytucie Przemysłu Organicznego. Zainteresowania naukowe: chemia i technologia materiałów wysokoenergetycznych w szczególności stałych paliw raketowych, inżynieria materiałowa.

Jest autorem lub współautorem 60. artykułów w prasie naukowo technicznej i autorem lub współautorem 43. referatów i posterów na konferencjach krajowych i zagranicznych.

Jest współautorem 14. patentów i 13. zgłoszeń patentowych.

e-mail: florczak@ipo.waw.pl, tel.: 609 819 698

Mgr inż. Marek BIAŁEK jest absolwentem Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Śląskiej (1980). Obecnie pracuje w ZPS Gamrat Sp. z o.o. Zainteresowania naukowe: stałe paliwa raketowe. Jest współautorem kilku posterów i zgłoszeń patentowych.

e-mail: bialek@zpsgamrat.pl, tel.: 600 411 554

Mgr inż. Mirosław SZCZEPANIK jest absolwentem Wydziału Nowych Technologii i Chemii Wojskowej Akademii Technicznej (2010). Obecnie pracuje w ZPS Gamrat Sp. z o.o. Zainteresowania naukowe: materiały wysokoenergetyczne, silniki raketowe, termodynamika.

e-mail: mszczepanik@zpsgamrat.pl, tel.: 605 065 980

Inż. Arkadiusz DZIK jest absolwentem Wydziału Informatyczno-Administracyjnego Wyższej Szkoły Informatyki i Zarządzania w Rzeszowie (2008). Obecnie pracuje w ZPS Gamrat Sp. z o.o. Zainteresowania naukowe: badania balistyczne, silniki raketowe, obliczenia i symulacje numeryczne, programowanie, grafika 3D.

e-mail: dzik@zpsgamrat.pl, tel.: 600 814 851

Wielki Zderzacz Hadronów czeka solidna przebudowa

Blisko dwa lata trwać będzie przygotowanie Wielkiego Zderzacza Hadronów (LHC) do pracy przy wyższych energiach. Eksperymenty przy zderzaczu wznowione będą w styczniu 2015 r. – o planach CERN mówi PAP prof. Agnieszka Zalewska, przewodnicząca Rady CERN.

Żeby dokładnie zbadać niedawno odkrytą cząstkę, która może okazać się bozonem Higgosa, naukowcy z eksperymentów ATLAS i CMS wykonać muszą jeszcze dużo pracy. Na razie mogą skupić się na analizie dotychczas zebranych danych. Zanim oba eksperymenty wznowią pracę i pojawią się następne dane do analizy, musi bowiem minąć trochę czasu. W lutym 2013 r. Wielki Zderzacz Hadronów (LHC) na blisko dwa lata zostanie wyłączony. Przygotowywany będzie do pracy przy jeszcze wyższych energiach.

„Zbieranie danych z LHC dla zderzeń protonów przy energii 8 TeV zakończyło się w grudniu 2012 roku i obecnie ma miejsce opracowywanie tych danych. Priorytetowe jest oczywiście lepsze zbadanie nowo odkrytej cząstki higgsopodobnej. Jeśli połączy się wszystkie dane z eksperymentów ATLAS i CMS, to powinno się udać wyznaczyć spin tej cząstki. Na razie są pewne wskazania, że jest to skalar, a więc cząstka o spinie zero. Tego właśnie oczekuje się od cząstki Higgosa. Liczymy na to, że uda się to potwierdzić. To jest niesłychanie ważna charakterystyka tej cząstki” – mówi w rozmowie z PAP prof. Agnieszka Zalewska z Instytutu Fizyki Jądrowej PAN w Krakowie.

Więcej informacji można znaleźć na: <http://www.naukawpolsce.pap.pl/aktualnosci/news,393579,wielki-zderzacz-hadronow-czeka-solidna-przebudowa.html>

Studies on elaborating non-homogeneous solid rocket propellant for propellant cartridges bonded to motor chamber wall

Bogdan FLORCZAK – Institute of Industrial Organic Chemistry, Warsaw; Marek BIAŁEK, Mirosław SZCZEPANIK, Arkadiusz DZIK – ZPS GAMRAT Sp. z o.o, Jasto

Please cite as: CHEMIK 2013, **67**, 1, 25-32

Introduction

Non-homogenous solid rocket propellants (also known as heterogeneous regarding their structure) are multi-component mixtures of liquid and solid chemical compounds, both organic and inorganic ones, whose properties depend on the composition and their ballistic properties also depend on the content of burning rate modifiers in propellants.

Non-homogeneous solid rocket propellants (hereinafter referred to as propellants) as high energy materials are used in the production of propellant cartridges of various shapes, types (insulated ones – more rigid or bonded to the chamber wall in the rocket motor – more flexible) and purposes (e.g. short and medium-range rockets). Taking into account their structures, propellants are the physical mixture of constant inorganic oxidiser, mainly ammonium chlorate (VII) (NA) and various types of solid and liquid chemical additives (organic and inorganic compounds and elements) which serve as technological, energy and ballistic additives. Ammonium chlorate (VII) and additives are introduced at the increased temperature into a liquid binding agent consisting of liquid synthetic rubber with functional groups, usually hydroxyl groups (α,ω -dihydroxyl polybutadiene known as HTPB) [1], plasticiser, hardening and cross-linking agents, which form the composite solid after the hardening process that occurs at the increased temperature of 50–80°C [2÷7].

Before hardening, propellants are a multi-component heterogeneous system usually containing two/three fixed components introduced into a three-component liquid phase (synthetic rubber, plasticiser, hardening agent) of a non-homogenous inner structure in which chemical reactions related to the hardening and cross-linking processes additionally take place, and which is consequently characterised by the defined pot life. It is a specific suspension having the high density of solid phase particles, whose viscosity depends, among other things, on: viscosity of the liquid phase, shape and sizes of particulates, particle size distribution, content of separate fractions of the solid phase (one, two or more), shear rate, temperature and time [8], and considering the technology for forming propellant elements from this suspension by the casting method under the reduced pressure, its viscosity should be ≤ 1.5 kPa [9].

As it has been mentioned above, propellants bonded to the wall of rocket motor chamber, which generally contain 84% of the solid phase, are among the propellant cartridges produced from this type of propellant.

The rocket engine consists of a motor casing, an insulator, a liner and propellant. After pouring propellant into the chamber and its hardening, it is bonded to the motor chamber wall through a flexible intermediate layer [10, 11] and it should be characterised by, among other things, adequate ballistic parameters.

Linear burning rate and its dependence on pressure belong to the main ballistic parameters of propellants. This property can be modified by adding both organic and inorganic metallic chemical compounds as well as by using a suitable hardening agent. Generally, iron compounds [12], i.e. oxides [13÷15], nano-oxides [14, 15] or ferrocene [16] and its derivatives [17÷19] are metallic chemical compounds. The most commonly used hardening agents are: dimeryl diisocyanate (DDI),

isophorone diisocyanate (IPDI) or toluene diisocyanate (TDI) [20]. A testing method in the laboratory rocket motor (LRM) system is one of the fundamental methods for indirect determination of this parameter [21, 22]. Such a method was applied by the authors in the course of conducted tests using the LRM of their own construction [23].

Experimental part

The mass of testing propellants of specified compositions (Tab. 1) was prepared using the planetary mixer with 6 dm³ volume by Draiss Company.

Table 1

Compositions of the studied propellants, %

No.	Components	Propellant			
		P1	P2	P3	P4
1	Liquid components: HTPB, dimeryl diisocyanate dioctyl adipate, 2,2'-bis(ethyl ferrocenyl)propane	16.00	15.00	14.70	15.80
2	Aluminium (Al) powder	17.00	17.00	12.50	16.00
3	NH ₄ ClO ₄	68.00	68.00	72.50	68.00
4	Additives	0.00	0.00	0.30	0.20

The process of obtaining propellants for the tests included mixing the propellant components in the mixer at the increased temperature (65°C), under the reduced pressure of ca. 5 kPa (by adding the successive doses of particular solid components, i.e. Al powder and NA to the liquid mixture and additives, and DDI in the final phase of mixing) and for a specified time of more than one hour until the mass became liquefied and the mould was filled with the propellant mass under the reduced pressure specified above (Fig. 1) [24]. The filling process was based on putting the casting mould into a vacuum chamber, placing the inlet of the casting mould under the dosing unit, combining it through the bottom with the vibration generating unit – the vibrator, placing it in the thermostat chamber, filling the feeder with semi-liquid propellant mass, creating vacuum and filling the chamber with semi-liquid propellant mass in a form of streams flowing off along the forming core. During the filling, the casting mould was heated at the constant temperature and subjected to vibrations using the vibrator to deaerate propellant more efficiently and to provide its uniform distribution in the mould. When the filling process was completed, the vacuum system was unsealed. As a result, the entering atmospheric air tightens propellant from the top, improving its compactness. After filling the mould with propellant, the mould was taken out of the vacuum and thermostat chambers and placed in the next thermostatic unit – an incubator, to harden propellant. After hardening, the forming core was removed from the propellant cartridge, while the propellant

cartridge in a form of the cylinder with a central duct was removed from the mould. Then, the propellant cartridge was mechanically treated and subjected to flaw detection testing. The cartridges prepared for testing as described above are presented in Photo 1.

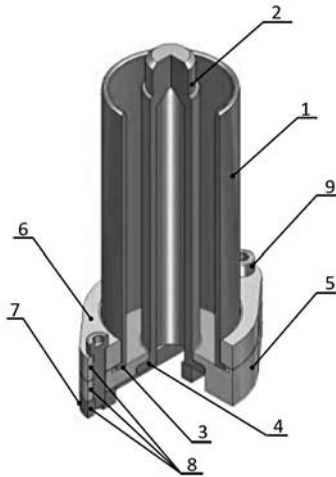


Fig. 1. The mould for receiving samples: 1 – sleeve; 2 – forming core; 3,4 – flanges; 5 – bottom; 6 – clamping ring; 7 – pushing bar; 8 – holes; 9 – connection screw. The internal part of the sleeve surface, the upper part of the bottom and the external part of the lateral surface of the forming core, which make the inner surface of the mould chamber, are covered with an anti-adhesive teflon layer



Photo 1. The cartridges prepared for testing

Methodology

The method in the laboratory rocket motor (LMR) system was used for propellant tests to determine the linear relation between the burning rate and pressure [23]. This system consists of a replaceable chamber, a case, a nozzle chamber with a replaceable nozzle, a primer case, a chamber lock, a fuse plate and a perforated screw cap. The system consisting LSR, extensometer pressure transducers and digital amplifier MGC Plus allows the characteristic curve $p = f(t)$ to be determined which is a basis for determining the burning rate of a tested cylindrical propellant with an inhibited external lateral surface and the dimensions providing quasi constant pressure in the combustion chamber. Owing to such a constructional solution, the linear burning rate of propellant depending on pressure controlled by replacing the nozzles can be determined indirectly. LMR is shown in the attached figure (Fig. 2), demonstrating the half-section of the laboratory rocket motor with the propellant cartridge in the isometric view.

The construction of the laboratory rocket motor according to the invention [23], besides retaining the characteristic features for the motors so far known [22] that have the protection system consisting of a diaphragm and a perforated securing nut, simplifies the motor construction as a result of placing the primer in the same duct where the diaphragm and the perforated securing nut are present, which can be opened in an emergency (ventilation duct) in case of overpressure of the combustion products in the motor chamber. The simplified

construction of the frontal module of the rocket motor provides the possibility for performing only one flow duct in the front mounting (closure) of the motor. This duct placed outside the longitudinal axis of the motor is intended for the pressure transducer instead of so far applied two ducts situated outside the longitudinal axis of the motor, i.e. the one duct for the pressure transducer and the second one for the primer.

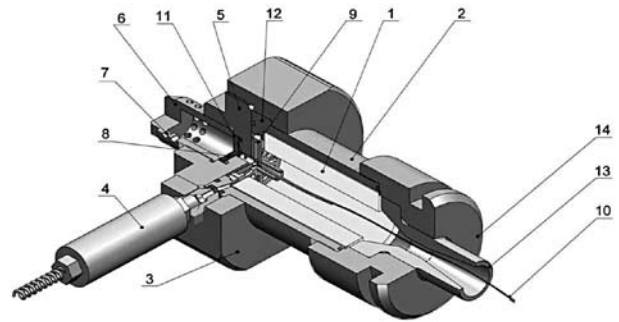


Fig. 2. Laboratory rocket motor (LRM) with propellant element in isometric view, in half section: 1 – rocket propellant; 2 – burning chamber; 3 – front mounting; 4 – pressure transducer; 5 – front closure; 6 – perforation securing nut; 7 – side holes; 8 – safety diaphragm; 9 – igniter; 10 – conductor; 11 – port; 12 – flange; 13 – nozzle; 14 – back mounting

Test results

The tests on cartridges made from propellants (Tab. I) were carried out at the ballistic testing station in the LMR system as presented in Photo 2, at ZPS Gamrat Sp. z o.o. The measurements of the pressure were performed using the digital amplifier MGC Plus and extensometer pressure transducers. The measurement data were sent *on-line* and archived on a computer.

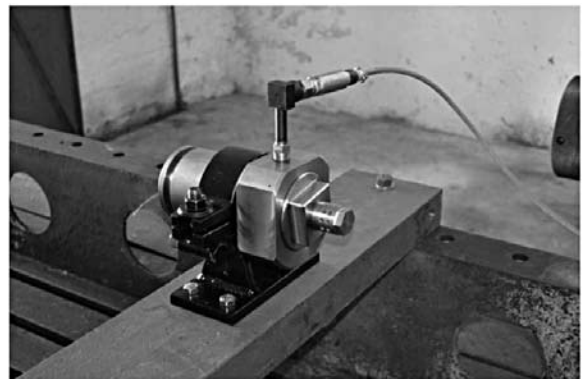


Photo 2. LRM on test bed

As a result of the conducted tests, the characteristic curves $p = f(t)$ were recorded. They are shown in Figures 3 ÷ 6 (numbers in a legend indicate critical diameters of nozzles expressed in mm).

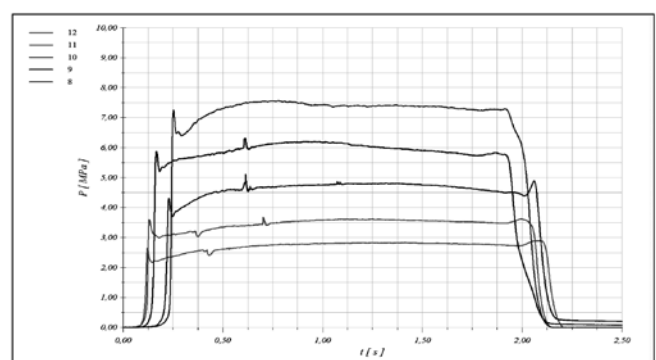


Fig. 3. Recorded characteristic curves $p = f(t)$ for propellant PI

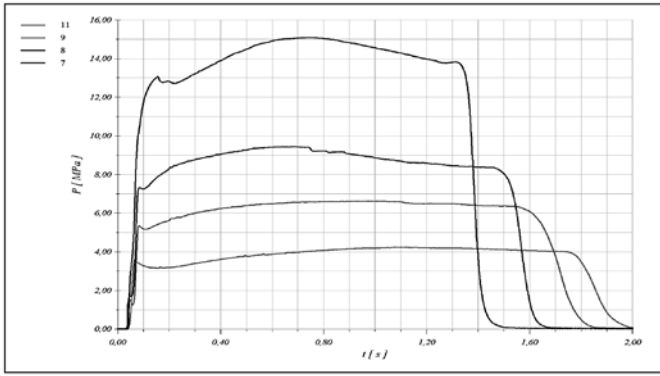


Fig. 4. Recorded characteristic curves $p = f(t)$ for propellant P2

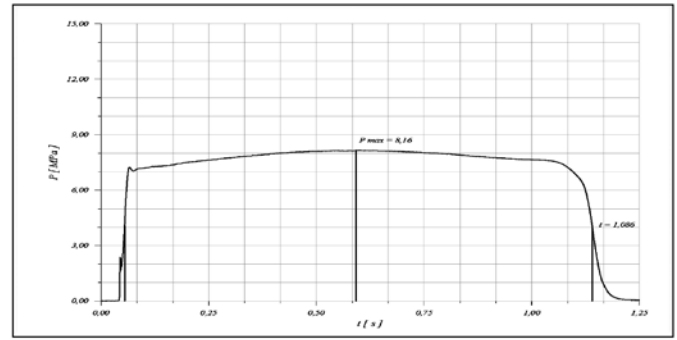


Fig. 7. Graph illustrating the procedure for marking burning time of cartridge propellant in configuration LRM on the basis of recorded run $p = f(t)$

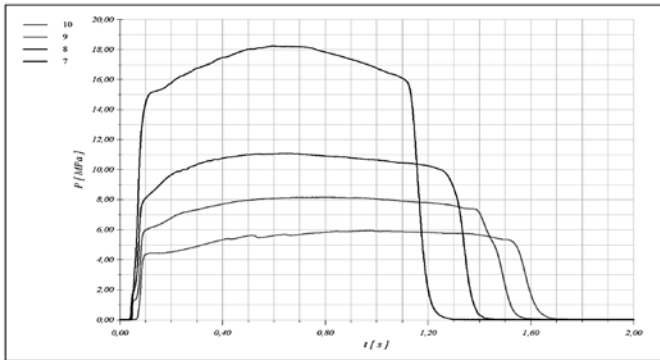


Fig. 5. Recorded characteristic curves $p = f(t)$ for propellant P3

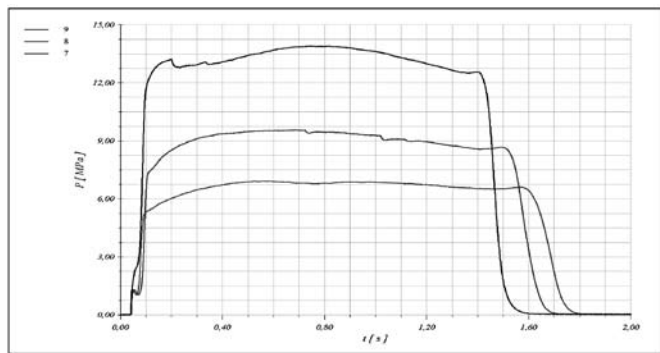


Fig. 6. Recorded characteristic curves $p = f(t)$ for propellant P4

Table 2 presents the values of average pressure, burning time and rate determined as specified above and the exponential dependence of burning rate on pressure $u = A p^n$ for the tested propellants calculated on their basis. The relationships between the burning rate and pressure $u = f(p)$ are shown in Figure 8, where: u [mm/s], p [MPa], A [mm/(sMPaⁿ)]

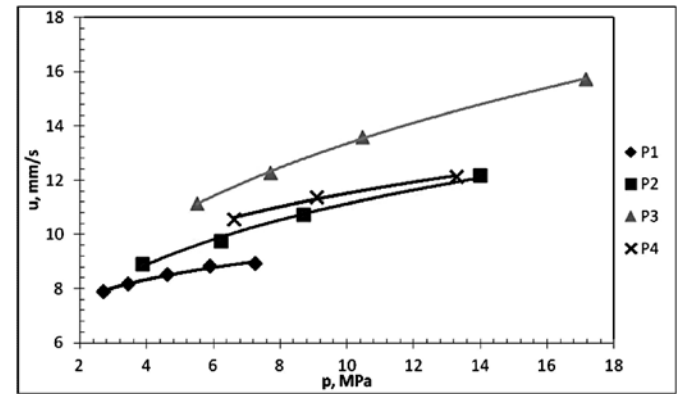


Fig. 8. The relationship between burning rate and pressure for tested propellants with initial temperature equal to temperature at normal condition

Table 2

Calculated parameters for the studied propellants

No.	Studied propellant	Nozzle critical diameter, mm	Average pressure, MPa	Burning time, s	Linear burning rate, mm/s	$u = p^n$
1	P1	12.00	2.71	2.028	7.89	$u = 6.966^{0.129}$ $R^2 = 0.9855$
		11.00	3.45	1.956	8.18	
		10.00	4.61	1.878	8.52	
		9.00	5.89	1.813	8.82	
		8.00	7.24	1.795	8.92	
2	P2	11.00	3.88	1.797	8.90	$u = 6.308p^{0.246}$ $R^2 = 0.9930$
		9.00	6.24	1.639	9.76	
		8.00	8.70	1.493	10.72	
		7.00	13.99	1.314	12.17	
3	P3	10.00	5.51	1.436	11.14	$u = 6.592p^{0.306}$ $R^2 = 0.9991$
		9.00	7.70	1.306	12.25	
		8.00	10.47	1.176	13.60	
		7.00	17.16	1.017	15.73	
4	P4	9.00	6.62	1.512	10.58	$u = 7.334p^{0.196}$ $R^2 = 0.9930$
		8.00	9.08	1.408	11.37	
		7.00	13.27	1.319	12.13	

Methods of calculating the linear burning rate

The burning rate of a given rocket propellant dependent on the pressure was calculated on the basis of the recorded characteristic curves $p = f(t)$ in the course of burning the cartridges in the laboratory motor by determining indirectly the burning rate of propellant for each recorded characteristic curve by calculating the average pressure (pressure integral divided by burning time $t_p = t_2 - t_1$) and burning time, and calculating the burning rate from the formula $u = d/t_p$, where d is the thickness of the burning layer. In each tested case, the thickness of the burning layer was 16 mm. Pressure level in the motor chamber was regulated by replacing the nozzle (the lower the nozzle diameter was, the higher the pressure in the chamber was). The burning time was determined as a difference between the final (t_2) and the initial (t_1) burning time.

The time for which $p = 0.5 p_{max}$ was assumed as the initial t_1 and the final t_2 time, using methods used by French firms SNPE and ONERA, German firm BYAERN-CHEMIE and Italian FIAT AVIO [25]. However in the first case it was assumed at the increasing initial curve of pressure, whereas in the second case – at the declining curve of pressure (illustrated in Fig. 7).

Summary

The designed laboratory system and the measurement method provide the indirect determination of the relationship between the burning rate and the pressure corresponding to more real conditions existing in the rocket motor.

For higher pressures, the more convex changes in pressure during the cartridge burning in the motor chamber are observed. This can indicate that the cylindrical internal surface of the cartridge and the frontal surfaces are not ignited simultaneously and particularly, faster ignition from the side of the igniter than from the nozzle side (higher pressure and burning rate, shorter time for ignition the surface charge). This results in a progressive-degressive burning area instead of the quasi constant one.

Propellant with reduced content of Al powder (marked as propellant P3) demonstrates a higher burning rate.

The further tests to obtain better measurement reliability are expected to involve several burning procedures at a known diameter of the nozzle.

This research is financed as the development project from the funds allocated for science in years 2010 ÷ 2013.

Literature

- Chmielarek M., Skupiński W., Wieczorek Z., Dziura R., α,ω -hydroksylopolibutadien (HTPB). *Właściwości i otrzymywanie*, Przem. Chem. 2012, **91**, 1803.
- Davenas A., *Solid rocket propulsion technology*, Pergamon Press, Oxford 1993.
- Kubota N., *Propellants and Explosives. Thermochemical Aspects of Combustion*, Wiley-VCH GmbH, Weinheim 2007.
- Sutton G. P., Biblarz O., *Rocket Propulsion Elements*, John Wiley & Sons, New York, 2001.
- Florczyk B., *Komponenty niejednorodnych stałych paliw raketowych*, Przem. Chem. 2011, **90**, 2164.
- Nguyen T. T., *The Effects of Ferrocenic and Carborane Derivative burn rate catalysts in AP composite propellant combustion. Mechanism of ferrocene-catalyzed combustion*, DSTO-TR-0121, 1995.
- Florczyk B., *Wpływ dodatków na właściwości stałych paliw raketowych niejednorodnych*, Przem. Chem., 2012, **91**, 1858.
- Killian W. P., *Solid propellant technology*, vol. X, **75**, ed. Warren F.A., AIAA Selected reprints, New York, 1970.
- Chandrasekharan P., in *Propellant and explosive technology*, edited by Krisnan S., Chaakravarthy, & Athithan S. K., Allied Publishers Ltd, 1998, pp125-48.
- Solid rocket motor internal insulation, NASA SP-8093, 1976.
- Rodić V., *Case Bonded System for Composite Solid Propellants*, Scientific Technical Review, 2007, **LVII**, 77.
- Jing-min Gao, Li Wang, Hao-jie Yu, An-guo Xiao, Wen-bing Ding, *Recent research progress in burning rate catalysts*, Propellants Explos. Pyrotech., 2011, **36**, 404.
- Rodić V., Petrić M., *The effect of additives on solid rocket propellant characteristics*, Scientific Technical Review, 2004, **54**, 9.
- Florczyk B., Cudziło S., *Katalityczny efekt nanocząstek Fe_2O_3 na spalanie heterogenicznego stałego paliwa raketowego PBAN/ NH_4ClO_4 /HMX/Al*, Biul. WAT, 2009, **58**, 187.
- Ma Z., Li F., Bai H., *Effect of Fe_2O_3 in Fe_2O_3 /AP composite particles on thermal decomposition of AP and on burning rate of the composite propellant*, Propellant Explos. Pyrotech., 2006, **31**, 447
- Florczyk B., Sałaciński T., *Influence of Nitrocompounds on Aluminized Composite Propellants*, *Proceedings of the 11th seminar new trends in research of energetic materials*, Pardubice (Czechy), 2008 r., 531.
- Florczyk B., Cholewiak A., *Badania nad modyfikacją składu heterogenicznego paliwa dla dwuzakresowego silnika raketowego*, Problemy mechatroniki. Uzbrojenie, Lotnictwo, Inżynieria Bezpieczeństwa, 2011, **2**(4), 43.
- Florczyk B., Lipiński M., Szymczak J., *The composite propellants with high-burning rate and low-pressure exponent*, Polish Journal of Applied Chemistry, 2003, **47**, 227.
- Saravanakumar D., Sengottuvelan N., Narayanan V., Kandaswamy M., Varghese T. L., *Burning-rate enhancement of a high-energy rocket composite solid propellant based on ferrocene-grafted hydroxy-terminated polibutadiene binder*, J. Appl. Polym. Sci., 2011, **119**, 2517.
- Rodić V., Petrić M., *The effect of curing agents on solid composite rocket propellant characteristic*, Scientific Technical Review, 2005, **55**, 46.
- Maggi F., DeLuca L. T., Bandera A., *Burn-rate measurement on small-scale rocket motors*, Defence Science Journal, 2006, **56**, 353.
- Fry R. S. i inni, *Evaluation of methods for solid propellant burning rate measurements*, Report No. RTO-TR-043, 2002.
- Zgłoszenie patentowe Nr P395748 (2011), Polska.
- Zgłoszenie patentowe Nr P396823 (2010), Polska.
- Methods for analyzing data from tests designed to measure the burning rate of solid rocket propellants with subscale motors*, AOP-58 (Edition I, Table 5).

Bogdan FLORCZAK – Ph.D. (Eng), graduated from the Faculty of Chemistry and Technical Physics at the Military University of Technology [WAT] in 1976. In 1990, he got his PhD at the Faculty of Chemistry and Technical Physics at the Military University of Technology. He is currently working in the Institute of Industrial Organic Chemistry. Research interests: chemistry and technology of high energy materials, particularly solid rocket propellants, materials technology.

He is the author and co-author of 60 articles published in scientific and technical journals, an author and a co-author of 43 papers and posters presented at national and international conferences. He is co-author of 14 patents and 13 patent applications.

e-mail: florczyk@ipo.waw.pl; phone: +48 609 819 698

Marek BIAŁEK – M.Sc., graduated from the Faculty of Chemical Technology and Engineering at the Silesian University of Technology in 1980. He is currently working at ZPS Gamrat Sp. z o.o. Research interests: solid rocket propellants. He is co-author of several posters and patent applications.

e-mail: bialek@zpsgamrat.pl; phone: +48 600 411 554

Mirosław SZCZEPANIK – M.Sc., graduated from the Faculty of New Technologies and Chemistry at the Military University of Technology [WAT] in 2010. He is currently working at ZPS Gamrat Sp. z o.o. Research interests: high energy materials, rocket motors, thermodynamics.

e-mail: mszczepanik@zpsgamrat.pl; phone : +48 605 065 980

Arkadiusz DZIK – Eng., graduated from the Faculty of IT and Administration at the University of Information Technology and Management in Rzeszów in 2008. He is currently working at ZPS Gamrat Sp. z o.o. Research interests: ballistic tests, rocket motors, numerical calculations and simulations, programming, 3D graphics.

e-mail: adzik@zpsgamrat.pl; phone; +48 600 814 851.