



BADANIA WŁAŚCIWOŚCI HETEROGENICZNYCH STAŁYCH PALIW RAKietOWYCH NA BAZIE KAUCZUKU HTPB

TESTING THE PROPERTIES OF HETEROGENEOUS SOLID ROCKET PROPELLANTS BASED ON HTPB RUBBER

Rafał BOGUSZ, Bogdan FLORCZAK, Tomasz SAŁACIŃSKI

Instytut Przemysłu Organicznego

Institute of Organic Industry

Arkadiusz DZIK

Zakład Produkcji Specjalnej „GAMRAT” sp. z o. o.

Special Production Plant „GAMRAT” Ltd.

Streszczenie: W pracy przedstawiono wyniki badań wybranych właściwości fizykochemicznych i balistycznych heterogenicznych stałych paliw raketowych (HSPR) na bazie kauczuku HTPB, chloranu(VII) amonu oraz pyłu aluminiowego różniących się zawartością i rodzajem modyfikatora szybkości spalania (2,2`-bis(etyloferrocenyl)opropan (katocen), Fe_2O_3 , $Cu_2Cr_2O_5$). Badania właściwości balistycznych przeprowadzono w układzie laboratoryjnego silnika raketowego (LSR), w którym spalano prostopadłościennie kształtki HSPR pozwalające metodą pośrednią na określenie szybkości spalania w funkcji ciśnienia produktów spalania w komorze LSR.

Słowa kluczowe: heterogeniczne stałe paliwo raketowe, kauczuk HTPB, liniowa szybkość spalania, laboratoryjny silnik raketowy

1. Wstęp

Heterogeniczne stałe paliwo raketowe (HSPR) składa się ze stałych cząstek utleniacza, cząstek stałych dodatków (np. pyłu aluminiowego (Al)) oraz cząsteczek substancji ciekłych (np. plastyfikatorów) równomiernie rozmieszczonych w matrycy polimerowej pełniącej rolę lepiszcza i paliwa. Matrycę polimerową stanowi gumo podobny poliuretan otrzymany w wyniku chemoutwardzania ciekłego syntetycznego kauczuku, zawierają-

Abstract: This paper presents some results of tests of selected physicochemical and ballistic properties of heterogeneous solid rocket propellants (HSRP) based on HTPB rubber, chlorate(VII) ammonium and aluminium dust with different contents and type of burning rate modifier (2,2`-bis(ethylferrocenyl) propane (catocene), Fe_2O_3 , $Cu_2Cr_2O_5$). A laboratory rocket motor (LRM) was used for testing ballistic properties of the rectangular slabs of HSRP in order to assess by an indirect method the burning rate of the HSPR slabs depending on the pressure of combustion products in the LRM chamber.

Keywords: heterogeneous solid rocket propellant, HTPB rubber, laboratory rocket motor, linear burning rate

1. Introduction

Heterogeneous solid rocket propellant (HSRP) consists of solid particles of an oxidiser, solid particles of additives (e.g. aluminium dust (Al)) and particles of liquid substances (e.g. plasticisers) which are uniformly distributed within a polymeric matrix (conttexture) that plays a role of an adhesive and propellant. The polymeric matrix is a quasi-rubber polyurethane received in the result of chemical hardening

cego grupy funkcyjne (powszechnie stosowany jest kauczuk polibutadienowy zawierający terminalne grupy hydroksylowe, tzw. HTPB) z dwufunkcyjnym izocyjanianem (np. DDI). Utleniacz w HSPR występuje w postaci mieszaniny dwóch frakcji granulometrycznych - drobnokrystalicznej (rzędu 0,1 mm) i sproszkowanej (rzędu 0,01 mm).

Polimeryczny składnik palny spełnia rolę lepiszcza ponieważ wiąże wszystkie cząstki utleniacza i innych stałych dodatków w polimerycznej matrycy (osnowie), tworząc kompozytowe ciało stałe. Stąd też paliwa tego typu nazywane są kompozytowymi. Oprócz stałego utleniacza, lepiszcza i proszków metali, HSPR zawierają szereg innych składników, takich jak, dodatki modyfikujące właściwości balistyczne, plastyfikatory, antyutleniacze, katalizatory utwardzania oraz substancje wiążące w celu uzyskania odpowiednich technologicznie właściwości HSPR. Składniki stałe (głównie utleniacz, dodatki energetyczne) powinny charakteryzować się odpowiednim rozkładem mas cząsteczkowych, a syntetyczny kauczuk odpowiednią masą cząsteczkową, lepkością i bardzo niską temperaturą zeszklenia. Innymi słowy HSPR to wysokonapełnione polimerowe kompozycje palne zawierające stałe sproszkowane wypełniacze (utleniacze, proszki metali), to także mieszaniny związków i substancji chemicznych zarówno organicznych jak i nieorganicznych, których właściwości fizykochemiczne i fizykomechaniczne zależą od składu komponowanego paliwa, a właściwości balistyczne dodatkowo od zawartości modyfikatorów szybkości spalania. HSPR, jako materiały wysokoenergetyczne mają zastosowanie do wytwarzania z nich ładunków napędowych różnego kształtu, rodzaju (związanych ze ścianą komory silnika rakietowego lub wolnostojących – o podwyższonej twardości) oraz przeznaczenia (np. rakiet bliskiego i średniego zasięgu, jak też do niektórych typów stopni rakiet kosmicznych). Utleniacz, zwykle chloran (VII) amonu (NA) i proszek metalu, zwykle pył Al, wprowadzane są w podwyższonej temperaturze do roztworu ciekłego kauczuku HTPB, plastyfikatora i środka utwardzającego, gdzie tworzą w procesie utwardzenia w podwyższonej tem-

of liquid synthetic caoutchouc including the functional groups (poly-butadiene with terminal hydroxyl groups, called as HTPB, is commonly used) with bi-functional isocyanine (e.g. DDI). The oxidiser in the HSRP has a form of a mixture of two grain fractions – fine crystalline (ca. 0.1 mm) and powdered (ca. 0.01 mm).

A polymeric burning component is the adhesive as it binds all particles of the oxidiser and other solid additives within the polymeric matrix (carcass) creating a composite solid body. For this reason these propellants are named as composite ones. Apart of the solid oxidiser, adhesive and powders of metals the HSRP includes the other components like the additives modifying ballistic characteristics, plasticisers, anti-oxidisers, hardening catalysts, and binding substances providing suitable technological properties for the HSRP. Solid components (mainly the oxidiser and energetic additives) have to be characterised by a relevant distribution of molecular masses, and synthetic rubber by a relevant molecular mass, viscosity, and very low temperature of glassing. In other words the HSRP are the densely filled polymeric combustive compositions including solid powdered fillers (oxidisers, powders of metals), and also the mixtures of chemical compounds and substances, both organic and inorganic, with physical-chemical and physical-mechanical properties depending on the composition of a particular propellant, and the ballistic properties additionally on the percentage of burning rate modifiers. The HSRP are used as high energetic materials for the fabrication of propelling charges in various shapes and types (bond to the wall of rocket motor combustion chamber or arranged independently – with increased hardness), and designations (e.g. for rockets of short or medium ranges and for some types of stages of space rockets). The oxidiser, usually ammonium (NA) chlorate (VII), and metal powder, usually aluminium powder, are mixed at increased temperatures of 50–80 °C with a solution of liquid rubber HTPB, plasticiser and

peraturze 50–80°C kompozytowe ciało stałe [1÷7]. Zawartość cząstek stałych w tego typu kompozycjach wynosi 82÷ 89% [8].

Przeprowadzono badania właściwości termicznych, termochemicznych (kaloryczność, temperatura rozkładu), mechanicznych (twardość, wrażliwość na tarcie i uderzenie) oraz balistycznych obejmujących określenie zależności ciśnienia produktów spalania w komorze spalania laboratoryjnego silnika raketowego (LSR) w funkcji czasu oraz liniowej szybkości spalania od ciśnienia produktów spalania w LSR otrzymanych próbek HSPR.

2. Badanie wybranych właściwości użytkowych paliw raketowych

2.1. Otrzymywanie próbek HSPR

Masę paliwową otrzymywano metodą mieszania składników w laboratoryjnym mieszalniku planetarnym firmy NETSCH PM o pojemności użytkowej 0,7 l.

Próbki HSPR otrzymywano metodą odlewania mas paliwowych do form umieszczonych w zestawie składającym się z: komory z płaszczem grzejnym, leja podawczego z regulacją prędkości dozowania, termostatu, pompy próżniowej oraz wibratora. Po napełnieniu form półpłynną masą paliwową wstawiano je do termokomory w celu utwardzenia paliwa.

Wszystkie uzyskane masy paliwowe zostały wykonane zgodnie z poniższą procedurą:

- Włączono termostat i ustabilizowano temperaturę płaszcza grzejnego na poziomie 60°C.
- Do naczynia mieszalnika dodano w zależności od przygotowywanej próbki następujące składniki: kauczuk HTPB R45M, adypinian dioktylu (ADO), Lecyтынę, Hx-752, Tepanol[®], antyutleniacz (AO), Katocen lub Fe₂O₃ lub Cu₂Cr₂O₅ i mieszano przez 15 min przy prędkości 175 obr/min pod ciśnieniem atmosferycznym.
- Do otrzymanej mieszaniny dodano pył aluminiowy, a następnie mieszano 10 min

hardening agent to create a composite solid body [1÷7]. The contents of solid particles in these compositions are 82÷ 89% [8].

Received samples of HSRP have been tested on thermal, thermo-chemical (caloric power of fuel, temperature of decomposition), mechanical (hardness, sensitivity against friction and impact) and ballistic properties, covering the determination of a relation between the pressure of combustion products in the laboratory rocket motor (LRM) combustion chamber and time, and the linear burning velocity versus the pressure of combustion products in LRM.

2. Testing selected functional characteristics of rocket propellants

2.1. Preparation of HSRP samples

The propellant stuff has been fabricated by mixing the components in the laboratory planetary mixer of NETSCH PM Company having the useful volume of 0.7 l.

The samples of HSRP were received by casting the propellant stuff into the moulds placed in a set consisting of the chamber with a heating coat, the chill mould with controlled rate of dosing, thermostat, vacuum pump and vibrator. After filling the moulds by a semi-liquid stuff of propellant they were put into the thermal chamber to harden the propellant.

All received types of propellant stuff were fabricated according to following procedure:

- The thermostat is switched on and the heating coat temperature is stabilised at 60 °C.
- The container of the mixer is filled with following components, depending on the sample being prepared: rubber HTPB R45M, dioctyl adipate (ADO), lecithin, Hx-752, Tepanol[®], antioxidant (AO), catocene or Fe₂O₃ or Cu₂Cr₂O₅ , and then it is mixed by 15 min with rotation rate 175 rev/min at normal atmospheric pressure.
- The aluminium dust is added to the received mixture to mix it by 10 min

- pod ciśnieniem atmosferycznym oraz 30 min pod ciśnieniem 10 mbar przy prędkości 175 obr/min.
- Następnie do naczynia mieszalnika dodano całą masę sproszkowanego chloranu (VII) amonu i mieszano przez 30 min pod ciśnieniem atmosferycznym oraz 30 min pod ciśnieniem 10 mbar przy prędkości 175 obr/min.
 - Po zakończeniu mieszania frakcji sproszkowanej dodano drobnokrystalicznego chloranu (VII) amonu w dwóch porcjach po połowie i mieszano odpowiednio 30 min + 30 min pod ciśnieniem atmosferycznym oraz 60 min pod ciśnieniem 10 mbar przy prędkości 175 obr/min.
 - Tak przygotowaną masę pozostawiono na 24 h w temperaturze pokojowej.
 - Ponownie włączono termostat i ustabilizowano temperaturę masy na 60°C.
 - Przygotowano mieszaninę składników utwardzających składającą się w zależności od przygotowywanej próbki z: diizocyjanian izoforonu (IPDI), Desmodur N3600[®], roztworu kwasu szczawiowego w glicerynie (KS+G), którą dodano do naczynia mieszalnika i mieszano 5 min pod ciśnieniem atmosferycznym oraz 30 min pod ciśnieniem 10 mbar przy prędkości 175 obr/min.
 - Całą masę przeniesiono do uprzednio wytermostatowanego do 65°C leja podawczego umieszczonego nad komorą z formami również wytermostatowanymi do powyższej temperatury.
 - Włączono pompę próżniową i po osiągnięciu próżni w wysokości 5,0 mbar rozpoczęto dozowanie masy do form.
 - Po zakończeniu dozowania masy paliwowej wyłączono pompę próżniową, włączono wibrator i powoli zwiększono ciśnienie do wartości 1 bar. Wibracje prowadzono jeszcze przez 20 minut wyłączono pompę próżniową, włączono wibrator i rozpoczęto powolny wzrost ciśnienia do wartości 1 bar. Wibracje pozostawiono na jeszcze 20 min.
- under the atmospheric pressure and next by 30 min under the pressure of 10 mbar at rotation 175 rev/min.
- Next the whole mass of powdered chlorate ammonium (VII) is added to the mixer container to mix it by 30 min under the atmospheric pressure and by the next 30 min under the pressure of 10 mbar at rotation 175 rev/min.
 - When the mixing of powdered fraction is completed the fine crystalline chlorate ammonium (VII) is added in two equal parts to be mixed respectively within 30 min + 30 min under the atmospheric pressure and by the next 60 min under the pressure of 10 mbar at rotation of 175 rev/min.
 - The stuff fabricated in this way is left for 24 h at ambient temperature.
 - The thermostat is turned on again to stabilise the temperature of the stuff on 60°C.
 - A mixture of hardening components is prepared from following ingredients, depending on the sample being prepared: isopropyl diisocyanate (IPDI), Desmodur N3600[®], solution of oxalic acid in glycerine (KS+G), and next it is added to the mixing pot and mixed by 5 min under the atmospheric pressure and by the next 30 min under the pressure of 10 mbar at rotation 175 rev/min.
 - The whole stuff is put into the feeding chill mould, which was earlier thermally stabilised on 65°C, situated over the chamber with moulds, which are also thermostatically stabilised on the same temperature.
 - The vacuum pump is turned on and after reaching the pressure of 5.0 mbar the stuff is dosed into moulds.
 - When the dosing process of propellant stuff is terminated then the vacuum pump is off and the vibrator is on and the pressure slowly increases to 1 bar. Vibrations have been applied yet for 20 minutes.

- Po upływie zadanego czasu wyłączono wibracje, aparaturę rozmontowano a paliwo w formach przeniesiono do suszarni, gdzie pozostawiono je do całkowitego utwardzenia na 5 dni w temperaturze 65°C.
- When this time expires the vibrations are off and the instrument is disassembled and the propellant is transferred in moulds to a drying apparatus where it has been left for complete hardening for 5 days at temperature of 65°C.

Składy badanych paliw przedstawiono w tabeli 1.

The contents of tested propellants are presented in table 1.

Tabela 1. Skład i właściwości badanych HSPR
Table 1. Contents and properties of tested HSRP

Składniki/ <i>Ingredients</i> [%]	Badane paliwa / <i>Tested propellants</i>			
	P1	P3	P5	P6
Ciekłe/ <i>Liquid</i> (ADO, HTPB, Desmodur® N3600, IPDI)	12,63	12,67	12,70	12,70
Pył/ <i>Dust</i> Al	16,12	16,18	16,00	16,00
NH ₄ ClO ₄	70,50	70,80	70,00	70,00
Dodatki/ <i>Additives</i> *	0,75	0,35	1,30	1,30
Właściwości / <i>Properties</i>				
Kaloryczność/ <i>Calorific value</i> [J/g]	6746	6560	6641	6757
Twardość/ <i>Hardness</i> [°Sh A]	90	84	89	93
Wrażliwość na tarcie [N] <i>Sensitivity to friction</i>	120	120	120	160
Wrażliwość na uderzenie [J] <i>Sensitivity to impact</i>	30	25	20	20
Temperatura rozkładu [°C] <i>Temperature of decomposition</i>	262	277	302	280

*Lecytyna/ *Lecithin*, Hx-752, Tapanol, Katocen/ *Katocene*, AO, r-r kw. szczawowego w glicerynie/ *solution of oxalic acid in glycerine*, Fe₂O₃ or Cu₂Cr₂O₅

2.2. Kaloryczność

Pomiary kaloryczności, czyli izochorycznego ciepła spalania, zostały wykonane przy użyciu kalorymetru adiabatycznego C 4000 firmy IKA. Stałą aparatu wyznaczono za pomocą prochu wzorcowego o kaloryczności 4911 J/g. Pomiary prowadzono do momentu uzyskania dwóch wyników nie różniących się między sobą o maksymalnie 6 cal/g (25 J/g), a następnie wyciągnięto z nich uśrednioną wartość ciepła spalania. Wszystkie wykonane pomiary zostały przeprowadzone dla próbek o stałej masie

2.2. Calorific value

The measurements of calorific value, i.e. the isochoric combustion heat, have been carried out by using C4000 adiabatic calorimeter of IKA Company. The specific value of the apparatus has been determined by the reference powder having the calorific value of 4911 J/g. The measurements were carried out until two results were obtained which differ less than maximum by 6 cal/g (25 J/g), and next the average value of combustion heat was calculated. All measurements were carried out for the

5,8 g.

Jak widać w tabeli 1 otrzymane paliwa charakteryzują się zbliżoną kalorycznością, tj. mieszczącą się w zakresie od 6560 J/g do 6757 J/g. Między paliwami P3 i P1 zauważalna jest różnica kaloryczności na poziomie 3% wynikająca z zastosowania kato-cenu w paliwie P1. Także między próbkami P5 i P6 widać różnicę kaloryczności na poziomie 2%, jednakże w tym wypadku różnica w kaloryczności wynika z zastosowania dodatków Fe_2O_3 oraz $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ z korzyścią dla drugiego dodatku.

2.3. Twardość

Pomiary twardości zostały wykonane za pomocą twardościomierza Zwick/Roell HPE. Badanie polegało na rejestracji wartości twardości w °ShA powstałej na skutek przeliczenia sygnału pochodzącego z elementu węglanego czujnika działającego na płaską powierzchnię badanego materiału w czasie 3 s pod naciskiem 12,5 N. Dla każdego badanego paliwa wykonano 6 pomiarów, z których obliczono średnią wartość twardości.

Z tabeli 1 wynika, że twardość wszystkich badanych paliw oscylowała w zakresie 84-93°ShA.

2.4. Wrażliwość na tarcie i uderzenie

Badania wrażliwości HSPR na tarcie i uderzenie zostały przeprowadzone za pomocą standardowego aparatu Petersa oraz młota Kast'a z użyciem odpowiednio znormalizowanych ceramicznych elementów trących i stalowych zestawów uderzeniowych zgodnie z obowiązującymi procedurami opisanymi w [9].

Jak wynika z tabeli 1 wrażliwości wszystkich badanych próbek są słabo zależne od ich składu i wahają się średnio w zakresie od 120 N do 160 N w przypadku wrażliwości na tarcie oraz od 20 J do 30 J w przypadku wrażliwości na uderzenie.

2.5. Temperatura rozkładu

Pomiar temperatury rozkładu przepro-

samples possessing the same weight of 5.8 g.

As it may be seen in table 1 the received propellants are characterised by similar levels of calorific values in the range from 6560 J/g to 6757 J/g. Between propellants P3 and P1 a difference of calorific value on the level of 3% may be noticed what is caused by the use of catocene in propellant P1. The difference in calorific values on the level of 2% also exists for samples P5 and P6 but this time it is caused by the application of additives Fe_2O_3 and $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ with the benefit for the second additive.

2.3. Hardness

The hardness has been measured by the meter of Zwick/Roell HPE Company. The test was carried out by recording the value of hardness in °ShA created by recalculation of the signal originating from the denting probe element acting against the flat surface of tested material within 3s and under the pressure of 12.5 N. For each tested propellant 6 measurements were made and the average value of hardness was calculated.

Table 1 shows that hardness of all tested propellants was within the range 84-93°ShA.

2.4. Sensitivity against friction and impact

The sensitivity of HSRP against friction and impact has been tested by the standard Peters' apparatus and Kast's hammer, by using relevant and standardised ceramic abrasive parts and steel impact kits, according with binding procedures described in [9].

As it is seen in table 1 the sensitivities of all tested samples do not depend strongly on their composition and fall in on average on the range of 120 N to 160 N for the susceptibility against friction and between 20 J to 30 J for the susceptibility against impact.

2.5. Temperature of decomposition

Temperature of decomposition was mea-

wadzono w specjalnym aparacie zapewniającym jednorodny przestrzenny rozkład temperatury i stałą szybkość jej narastania. Próbkę HSPR o masie ok. 0,5 g umieszczano w szklanych próbkach, które następnie zanurzano w łaźni ze stopem Wood'a i poddawano ogrzewaniu przy stałej szybkości 5°C/min. Badanie prowadzono do momentu rozkładu próbek.

Jak wynika z tabeli 1 przebadane paliwa cechują się temperaturą rozkładu powyżej 260°C. Widoczny jest także wzrost temperatury rozkładu w przypadku zastosowania tlenku żelaza w składzie paliwa oraz jej spadek w przypadku zastosowania katocenu.

2.6. Badania właściwości balistycznych HSPR

Jednym z ważniejszych parametrów balistycznych jest szybkość spalania i jej zależność od ciśnienia. Zależność szybkości spalania (r_b) od ciśnienia określa się na podstawie wyników spalania ładunku HSPR w układzie stałego ciśnienia w tzw. komorze Crawforda lub w układzie laboratoryjnego silnika raketowego (LSR) [10–17]. Tę ostatnią metodę autorzy zastosowali podczas przeprowadzonych badań stosując do tego celu LSR własnej konstrukcji [18].

W przyjętej metodzie zakłada się, że:

- 1) do produktów powstałych podczas spalania stosuje się prawo gazu doskonałego,
- 2) przepływ w dyszy jest jednowymiarowy i izentropowy,
- 3) przekrój krytyczny dyszy podczas spalania jest stały,
- 4) paliwo spala się warstwami równoległymi prostopadle do każdej powierzchni płytki,
- 5) c^* przyjmuje wartość stałą w całym zakresie ciśnień.

Przepływ masowy produktów spalania przez dyszę, jest dany wzorem:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{p_c A_t}{c^*} \quad (1)$$

sured by using special apparatus that provides a uniform special distribution of temperature and a steady rate of its increase. The samples of HSRP with the mass of 0.5 g were placed in glass test-tubes which were immersed in the next step in the Wood alloy bath and heated with the constant rate of 5°C/min. The test has been carried out until the samples get decomposed.

According to table 1, tested propellants are characterised by decomposition temperature above 260°C. An increase of decomposition temperature is visible in case of using ferric oxide in the propellant contents and a decrease of temperature in case when the catocene is used.

2.6. Testing ballistic properties of HSRP

One of most important ballistic parameters is the rate of burning and its dependence on the pressure. The dependence of rate of burning (r_b) on the pressure is determined basing on the results of HSRP charge combustion results received in constant pressure conditions in Crawford's chamber or in a system of laboratory rocket motor (LRM) [10–17]. The latter method has been used by authors for testing by applying the own design of LRM [18].

The accepted method assumes that:

- 1) Products generated in the process of burning are subjected to the law of perfect gas.
- 2) The flow in the nozzle is one dimensional and isentropic.
- 3) The critical cross-section of the nozzle at burning is constant.
- 4) The propellant burns in parallel layers which are perpendicular to each surface of the slab.
- 5) c^* accepts a constant value within all range of pressure.

The mass flow of burning products through the nozzle is given by formulae:

gdzie:

dm/dt – masowy przepływ produktów spalania przez dyszę LSR
 p_c – ciśnienie produktów spalania w komorze LSR
 A_t – przekrój krytyczny dyszy LSR
 c^* – prędkość charakterystyczna produktów spalania.

Całkując równanie (1) otrzymamy:

$$m_p = \frac{1}{c^*} \int_{t_1}^{t_4} p_c A_t dt \quad (2)$$

gdzie: t_1 - to czas początku spalania przyjęty dla $p = 0,1 p_{max}$, t_4 - to czas końca spalania ładunku przyjęty dla $\partial p^2/dt^2 = 0$, a (m_p) jest całkowitą masą badanego ładunku paliwa raketowego.

Strumień masy (m_t) produktów spalania dla czasu od t_1 do danego czasu t :

$$m_t = \frac{1}{c^*} \int_{t_1}^t p_c A_t dt \quad (3)$$

Przy założeniu $A_t = \text{const}$:

$$\frac{m_t}{m_p} = \frac{\int_{t_1}^t p_c dt}{\int_{t_1}^{t_4} p_c dt} \quad (4)$$

$$m_t = \rho_p V_t \quad (5)$$

$$m_p = \rho_p V_p \quad (6)$$

gdzie ρ_p, V_p, V_t oznacza odpowiednio gęstość, objętość początkową paliwa oraz zużytą objętość paliwa po czasie spalania t .

Po podstawieniu wyrażeń na m_t oraz m_p (5 i 6) do wzoru (4) otrzymujemy:

$$\frac{V_t}{V_p} = \frac{\int_{t_1}^t p_c dt}{\int_{t_1}^{t_4} p_c dt} \quad (7)$$

Wartości V_p, p_c, t i A_t są dane z pomiarów. Z zależności:

$$\frac{dV}{dt} = S_p r_b \quad (8)$$

$$\frac{dV}{dt} = \frac{p_c}{\int_{t_1}^{t_4} p_c dt} \quad (9)$$

where:

dm/dt – mass flow of burning products through the nozzle of LRM
 p_c – pressure of burning products in the chamber of LRM
 A_t – critical cross-section of LRM nozzle
 c^* – specific velocity of burning products.

The equation (1) after integration gives:

where t_1 is the moment of time for the beginning of combustion - taken for $p = 0,1 p_{max}$, t_4 is the moment of time when the burning ends - taken for $\partial p^2/dt^2 = 0$, and (m_p) is a total mass of tested rocket propellant charge.

The flux of mass (m_t) of burning products from the time t_1 to a specific time t is:

At the assumption that $A_t = \text{const}$:

where ρ_p, V_p, V_t denote respectively density, propellant starting volume and used volume of propellant after burning time t .

After substituting the expressions for m_t and m_p (5 and 6) into the formulae (4) we get:

The values V_p, p_c, t and A_t are given from the measurements. The dependences:

możemy wyznaczyć liniową szybkość spalania (r_b), gdzie S_p jest powierzchnią całkowitą spalanej próbki paliwa, która jest określana metodą pośrednią.

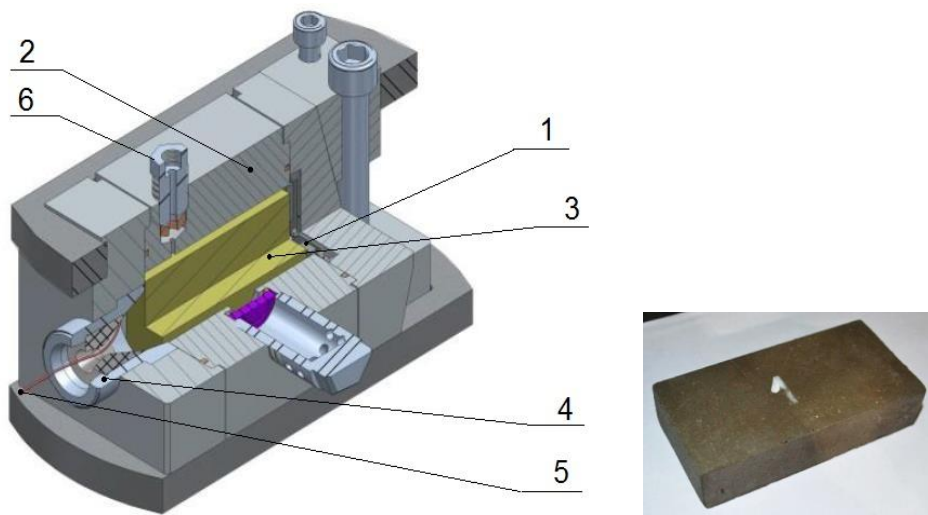
Zgodnie z powyższą metodyką, możliwe jest określenie szybkości spalania (r_b) testowanego HSRP w komorze spalania LSR z wykresu zależności ciśnienia (p) od czasu (t) z wykorzystaniem programu WolframMathematica[®]10.

Wykonane ładunki do badań miały kształt płytek prostokątnych o wymiarach 10x5x2,5 cm i badane były w LSR (rys. 1)) na stacji badań balistycznych w Zakładach Produkcji Specjalnej „GAMRAT” sp. z o. o.

may be used to determine by an indirect method the linear rate (velocity) of burning (r_b), where S_p is the total surface of a propellant sample being burnt.

According to the above methodology it is possible to determine the burning rate (r_b) for tested HSRP in the combustion chamber of LRM by using the diagram of dependence of pressure (p) on the time (t), and the computer code WolframMathematica[®]10.

Tested charges had the shape of perpendicular parallelepiped slabs with dimensions 10x5x2.5 cm and underwent tests in LRM (Figure 1) on the ballistic testing station of Special Production Plant „GAMRAT”Ltd.



Rys. 1. LSR z ładunkiem płytkowym:

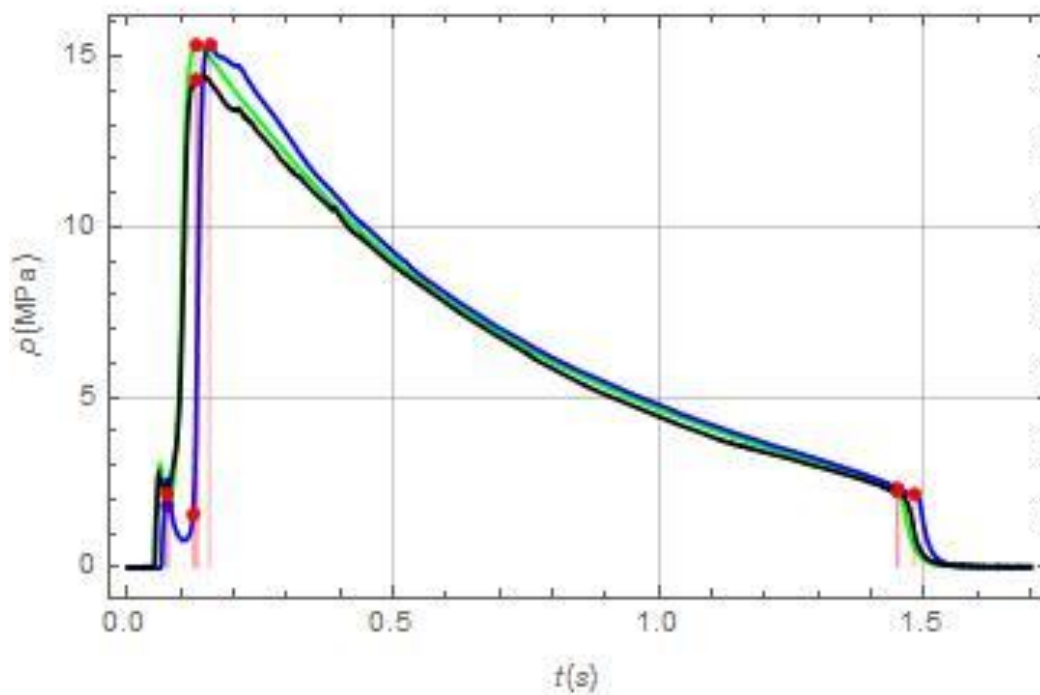
1 – zapłonnik, 2 – komora spalania, 3 – paliwo, 4 – dysza, 5 – przewody zapłonowe, 6 – gniazdo na czujnik ciśnienia

Figure 1. LRM with a slab charge:

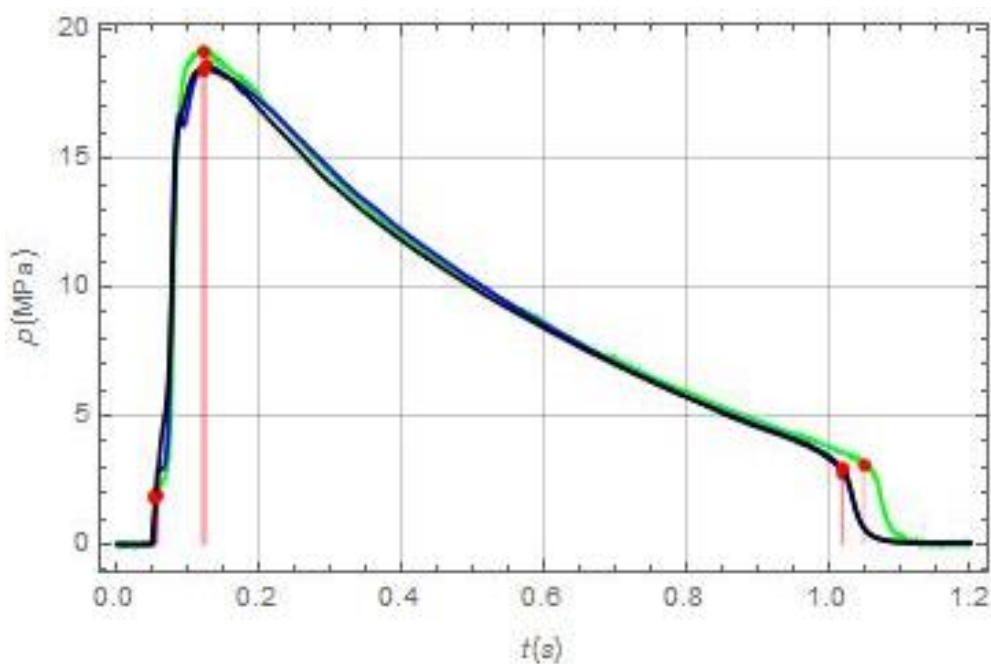
1 – igniter, 2 – combustion chamber, 3 – propellant, 4 – nozzle, 5 – igniting wires, 6 – nest for pressure sensor

Dla każdego HSRP przeprowadzono spalanie trzech kształtek paliwa. Zarejestrowane w trakcie spalania w LSR charakterystyki $p = f(t)$ przedstawiono na rys. 2–5. Natomiast w tabeli 2 zestawiono wartości maksymalnego ciśnienia uzyskanego w trakcie spalania badanych próbek oraz czasu pracy silnika.

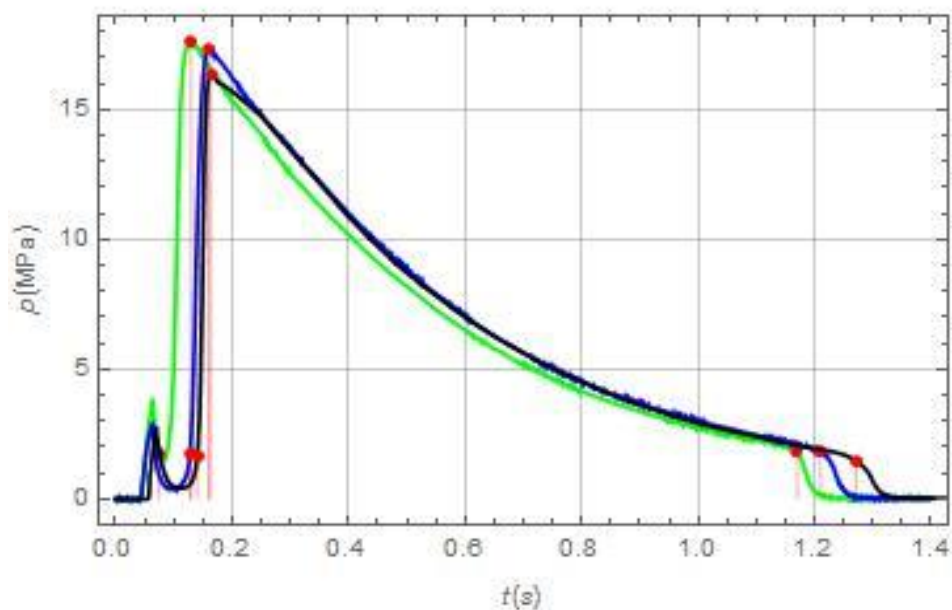
For each HSRP three slabs of propellant have been burnt. The characteristics $p = f(t)$ recorded during the burning in LRM are presented in figures 2–5. Table 2 includes the values of maximal pressure received by burning the tested samples and the time of motor operation.



Rys. 2. Charakterystyki $p = f(t)$ dla paliwa P1
Figure 2. Characteristics $p = f(t)$ for propellant P1



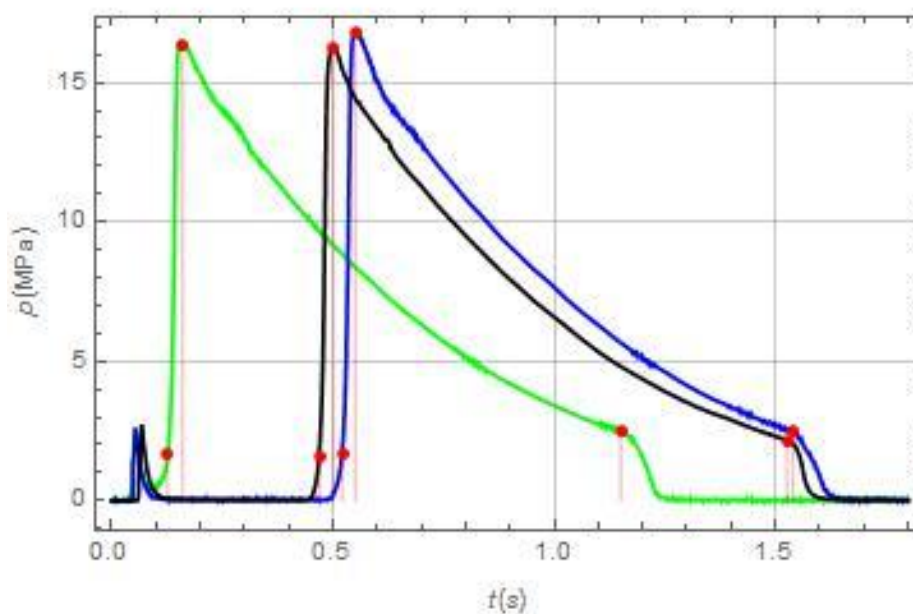
Rys. 3. Charakterystyki $p = f(t)$ dla paliwa P3
Figure 3. Characteristics $p = f(t)$ for propellant P3



Rys. 4. Charakterystyki $p = f(t)$ dla paliwa P5
Figure 4. Characteristics $p = f(t)$ for propellant P5

Tabela 2. Maksymalne ciśnienie w komorze LSR oraz czas pracy LSR w trakcie spalania badanych HSPR
 Table 2. Maximal pressure in LRM chamber and operation time of LRM at burning the tested HSRP

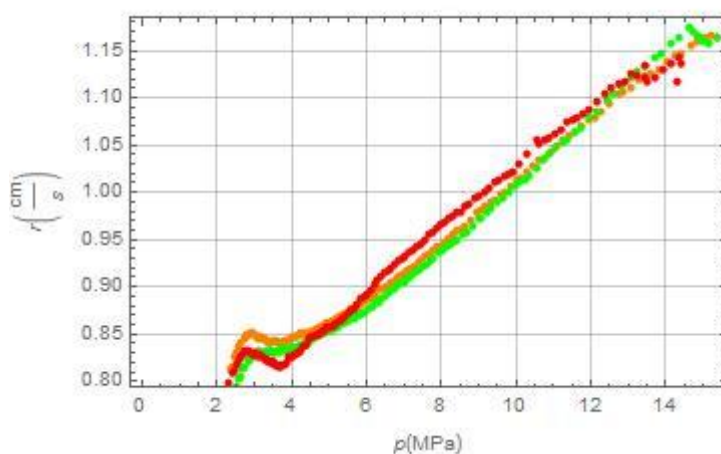
Parametr	P1	P3	P5	P6
P_{Max} [MPa]	15.3	18.6	17.2	16.5
t [s]	1.37	0.95	1.09	1.03



Rys. 5. Charakterystyki $p = f(t)$ dla paliwa P6
Figure 5. Characteristics $p = f(t)$ for propellant P6

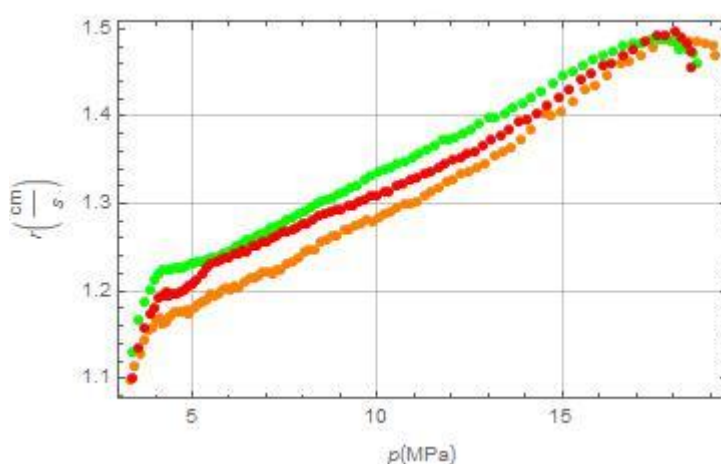
Z tabeli 2 wynika, że czas pracy silnika wzrasta, natomiast maksymalne ciśnienie w komorze LSR maleje w przypadku zastosowania modyfikatora szybkości spalania w stosunku do paliwa zerowego (P3). W przypadku zastosowania katocenu (P1) czas ten wzrasta o 44% przy spadku maksymalnego ciśnienia o 18%, natomiast w przypadku zastosowania Fe_2O_3 (P5) czas pracy wzrasta o 15% natomiast ciśnienie maleje o 7,5%. W związku z powyższym wyraźnie widoczna jest możliwość regulacji czasu pracy silnika kosztem maksymalnego ciśnienia pracy z użyciem modyfikatorów szybkości spalania.

According to table 2 the time of motor operation increases and the maximal pressure in the chamber of LRM decreases, comparing to the reference propellant (P3), if a burning rate modifying agent is used. In the case of using the catocene (P1) the time increases by 44% and the maximal pressure decreases by 18% whereas in case of using Fe_2O_3 (P5) the operation time increases by 15% and the pressure drops by 7.5%. Regarding the above it is possible to control the motor operation time by using burning rate modifying agents on the cost of maximal pressure of operation.



Rys. 6. Zależności $r = f(p)$ dla paliwa P1

Figure 6. Dependences $r = f(p)$ for propellant P1



Rys. 7. Zależności $r = f(p)$ dla paliwa P3

Figure 7. Dependences $r = f(p)$ for propellant P3

Obliczone w programie WolframMathematica[®]10 na podstawie eksperymentalnych zależności $p = f(t)$, wartości liniowej

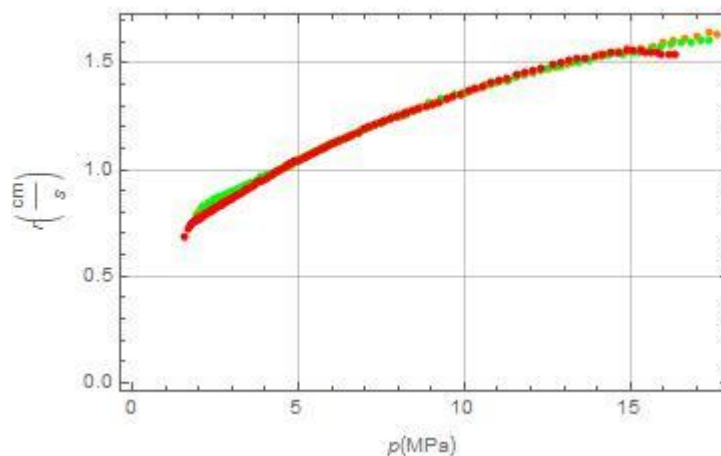
The dependence of linear velocity of burning on the pressure, calculated in the program WolframMathematica[®]10 on the

szybkości spalania od ciśnienia dla badanych paliw przedstawiono na rys. 6–9. Z kolei w tabeli 3 zestawiono wartości liniowej szybkości spalania dla wybranych wartości ciśnienia badanych paliw.

base of experimental diagrams $p = f(t)$, is presented in figures 6-9. Finally, table 3 includes a comparison of linear burning velocities of tested propellants for selected values of the pressure.

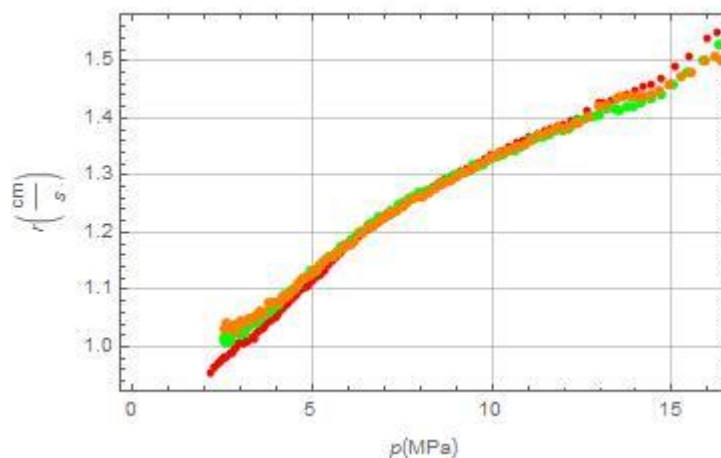
Tabela 3. Zestawienie wartości liniowej szybkości spalania przy danym ciśnieniu pracy
Table 3. Values of linear burning velocities for particular pressures of operation

Próbka Sample	Szybkość spalania, [mm/s], pod ciśnieniem <i>Burning velocity, [mm/s], under the pressure</i>		
	7 MPa	11 MPa	14 MPa
P1	9.2	10.5	11.5
P3	12.4	13.3	13.9
P5	12.0	14.1	15.2
P6	12.3	13.8	14.3



Rys. 8. Zależności $r = f(p)$ dla paliwa P5

Figure 8. Dependences $r = f(p)$ for propellant P5



Rys. 9. Zależności $r = f(p)$ dla paliwa P6

Figure 9. Dependences $r = f(p)$ for propellant P6

Dane zestawione w tabeli 3 pozwalają na porównanie szybkości spalania badanych paliw w wybranych wartościach ciśnienia pracy. W przypadku ciśnienia o wysokości 7 MPa szybkość spalania badanych próbek jest do siebie zbliżona, wykluczając paliwo P1, które jest charakteryzowane się obniżoną o ok. 25% liniową szybkością spalania. W przypadku wyższych ciśnień paliwa P5 oraz P6 wykazują większą szybkość spalania od paliwa P3. Z kolei analizując różnicę szybkości spalania pomiędzy ciśnieniami pracy w wysokości 7 MPa oraz 14 MPa paliwa zawierające modyfikator szybkości spalania charakteryzują się wyższym wzrostem tej wartości. W przypadku poszczególnych paliw wzrost liniowej szybkości spalania między tymi dwoma ciśnieniami pracy wynosi odpowiednio: P1 – 25%, P3 – 12%, P5 – 26,5% oraz P6 – 16%.

3. Podsumowanie

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że rodzaj zastosowanego modyfikatora szybkości spalania paliwa rakietowego ma wpływ na jego kaloryczność oraz temperaturę rozkładu.

Stwierdzono brak wyraźnej zależności między składem HSPR, a wrażliwością na tarcie i uderzenie.

Wyznaczono z zależności liniowej szybkości spalania od ciśnienia dla badanych HSPR. W trakcie badań stwierdzono możliwość regulacji czasu pracy silnika kosztem ciśnienia jego pracy wykorzystując w tym celu modyfikatory szybkości spalania. Określono wpływ poszczególnych modyfikatorów szybkości spalania na liniową szybkość spalania w zależności w funkcji ciśnienia pracy silnika. Ponadto zastosowana metoda badań próbek paliw o kształcie płytki w układzie LSR z zastosowaniem metodyki pośredniego wyznaczania liniowej szybkości spalania od ciśnienia z wykorzystaniem programu WolframMathematica[®] 10 wydaje się być perspektywiczną ze względu na:

- zmniejszenie ilości przeprowadzonych prób badań w porównaniu z metodą spalania próbek w kształcie cylindrów z zainhibitowaną boczną powierzchnią

Data collected in table 3 may be used to compare the rates of burning for tested propellants at selected values of operational pressure. If the pressure is 7 MPa then the rate of burning for tested samples is similar apart of propellant P1 that has a decreased linear burning rate by ca. 25%. For the higher pressures the propellants P5 and P6 indicate the greater burning velocities than propellant P3. Analysing the difference of burning rates at the pressures of operation on the levels of 7 and 14 MPa it is visible that the propellants with the burning rate modifying agent are characterised by a higher increase of this value. For particular propellants the increase of linear burning rates for these two pressures of operation equals respectively: P1 – 25%, P3 – 12%, P5 – 26.5% and P6 – 16%.

3. Summary

The tests have proved that the type of used rocket propellant burning rate modifying agent affects the calorific value and decomposition temperature of the propellant.

There has not been any clear dependence noticed between the contents of particular ingredients in HSRP and susceptibility to friction and impact.

The dependences of linear burning rate on the pressure for tested HSRP have been established. The tests have proved that it is possible to control the motor operation time by the pressure of its operation and the use of burning rate modifying agents. The impact of particular types of burning rate modifying agents on the linear burning rate as the function of motor operation pressure has been determined. Moreover it seems that the method used for testing propellant samples in the form of slabs and in the arrangement of LRM through the application of indirect methodology for determination of the dependence of linear burning rate on the pressure, and program WolframMathematica[®] 10, is a perspective one as it provides:

- Reduction in number of tests comparing with a method for burning cylindrical

zewnątrzną;

- możliwość określenia zależności $r_b = f(p)$ w szerokim zakresie zmian ciśnienia produktów spalania.

Badania potwierdziły również bardzo dobrą powtarzalność otrzymanych zależności $p = f(t)$ oraz $r_b = f(p)$.

samples with inhibited external side wall

- Possibility for determining the dependence $r_b = f(p)$ within a wide range of pressure changes for burning products.

The tests have also confirmed a high level of repeatability for received dependences $p = f(t)$ and $r_b = f(p)$.

Literatura / Literature

- [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.* **90**, 2164, 2011.
- [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.*, **91**, 1858, 2012.
- [8] R. Muthiah, V. N. Krishnamurthy, *Propellants, Explos., Pyrotech.*, **21**, 186, 1996.
- [9] Sałaciński T., Florczak B., Buczkowski D., Badanie wrażliwości heterogenicznych stałych paliw raketowych, *Przem. Chem.*, **93**, 2, 203-205, 2014.
- [10] Maggi F., DeLuca L. T., Bandera A., Burn-rate measurement on small-scale rocket motors, *Defence Science Journal*, **56**, pp.353–367, 2006.
- [11] NATO RTO Technical Report (RTO-TR-043); AC/326 (AVT-016)TP/28); Evaluation of methods for solid propellant burning rate measurement, NATO-RTO; Neuilly-Sur-Seine Cedex, France; 2002.
- [12] Fry, R. S. & Gadiot G. M. H. J. L., *Chapter 4. Burning Rate Measurement Analysis Methods*. Report No. RTO-TR-043, 2002 (Table 4.6).
- [13] Florczak B., Białek M., Szczepanik M., Dzik A., Badania nad opracowaniem stałego paliwa raketowego niejednorodnego dla ładunków napędowych związanych ze ścianką komory silnika, *Chemik*, **67**, 1, pp.25–32, 2013.
- [14] Florczak B., Białek M., Szczepanik M., Dzik A., Matłok A., Badanie stałego homogenicznego paliwa raketowego w układzie laboratoryjnego silnika raketowego, *Przem. Chem.*, **92**, 6, p.1042, 2013.
- [15] Florczak B., Investigation of an Aluminized Binder/AP Composite Propellant Containing FOX-7, *Cent. Eur. J. Energ. Mater.*, 5(3-4), pp.65-75, 2008.
- [16] Florczak B., Kwilosz S., Cholewiak A., Białek M., Miszczak M., *Laboratoryjny silnik*

rakietowy, PL Patent 217675, 2014.

[17] Florczak B. , Kwilosz S., Cholewiak A., Białek M., Miszczak M., *Laboratoryjny silnik rakietowy*, P.406258, 2013.11.26.

[18] Florczak B. , Kwilosz S., Cholewiak A., Białek M., Miszczak M., *Laboratoryjny silnik rakietowy*, P.407403, 2014.03.05.

