



## ZASTOSOWANIE POROZUMIENIA NORMALIZACYJNEGO STANAG 4540 W BADANIU STAŁYCH PALIW RAKIETOWYCH

Jacek BORKOWSKI, Marcin CEGŁA  
Wojskowy Instytut Techniczny Uzbrojenia  
Piotr KONIORCZYK, Janusz ZMYWACZYK  
Wojskowa Akademia Techniczna  
Bogdan FLORCZAK  
Instytut Przemysłu Organicznego

**Streszczenie:** W artykule przedstawiono sposób badania stałych paliw raketowych metodą dynamicznej analizy mechanicznej (DMA) w oparciu o porozumienie STANAG 4540. Scharakteryzowano metodę DMA oraz opisano prawidłowe warunki eksperymentu zalecane przez STANAG oraz instrukcje obsługi urządzenia. Próbka stałego dwubazowego paliwa raketowego została zbadana za pomocą urządzenia Netzsch DMA 242C. Dynamiczne właściwości mechaniczne takie jak moduł zachowawczy ( $E'$ ), moduł stratności ( $E''$ ) oraz  $\text{tg}\delta$ , zostały zmierzone w zakresie temperatury od  $-120^{\circ}\text{C}$  do  $+110^{\circ}\text{C}$ , przy prędkości ogrzewania wynoszącej  $1\text{K}/\text{min}$ . Zastosowano trzy częstotliwości uginania próbki wynoszące  $0,1\text{ Hz}$ ,  $1\text{ Hz}$  oraz  $10\text{ Hz}$ . Szczególną uwagę poświęcono określeniu temperatury zeszklenia badanego paliwa.

Słowa kluczowe: dwubazowe stałe paliwo raketowe, dynamiczna analiza mechaniczna, temperatura zeszklenia

### 1. Wstęp

#### 1.1. Dynamiczna analiza mechaniczna

Dynamiczna analiza mechaniczna (DMA) jest zaawansowaną metodą badania materiałów kompozytowych oraz polimerowych. DMA pozwala na wyznaczenie wytrzymałości materiału poddanego dynamicznym obciążeniom oraz jego zdolności do nieodwracalnego rozpraszania energii podczas cyklicznego obciążenia [1]. W metodzie DMA, działająca cyklicznie siła o niewielkiej amplitudzie przyłożona jest do próbki w wyniku czego generowane są zgodne oraz przesunięte w fazie odkształcenia. Przesunięcie fazowe pomiędzy przyłożonym naprężeniem, a powstającym odkształceniem określa kąt fazowy  $\delta$ . Właściwości materiału, do których należą: dynamiczny moduł zachowawczy  $E'$ , dynamiczny moduł stratności  $E''$ , oraz  $\text{tg}\delta$  mierzone są jednocześnie w funkcji czasu, temperatury i częstotliwości [1, 2]. Moduł zachowawczy odpowiada za sprężyste właściwości materiału natomiast moduł stratności za właściwości lepkościowe [1]. W odniesieniu do cykli pomiarowych moduły te są odpowiednio proporcjonalne do energii przechowywanej i rozpraszanej w czasie pomiaru [3]. Moduł  $E'$  jest zgodny z generowanym odkształceniem, moduł  $E''$  jest natomiast przesunięty w fazie

o 90 stopni [4]. Stosunek obu modułów ( $E''/E'$ ) nazywany tłumieniem materiału, równy jest  $\tan \delta$  i odzwierciedla zdolność materiału do utraty energii w wyniku przegrupowywania się cząsteczek i tarcia wewnętrznego [1]. Głównymi zaletami metody DMA, w porównaniu z innymi technikami pomiarowymi jest możliwość wielokrotnego badania próbki oraz uzyskanie wyników dynamicznych właściwości mechanicznych w zależności od temperatury i częstotliwości w jednym pomiarze. Dynamiczna analiza mechaniczna uznawana jest za najdokładniejszą metodę wyznaczania temperatury zeszklenia, w której w materiale następuje przemiana fazowa skutkująca znaczącą zmianą właściwości mechanicznych [5].

## 1.2. Badania stałych paliw raketowych

Ze względu na skład chemiczny i sposób połączenia składników możemy wyróżnić paliwa homogeniczne jedno- dwu- i trójbazowe oraz paliwa heterogeniczne dwu- i wielobazowe. Do najczęściej spotykanych paliw raketowych należą homogeniczne (dwubazowe) posiadające jednolitą strukturę zbudowaną ze związanych chemicznie składników. Typowe dwubazowe paliwa raketowe składają się głównie z nitrocelulozy (NC) o zawartości 50-60% oraz nitrogliceryny (NG) o zawartości 30-49 %, a także ze stabilizatorów, plastyfikatorów i nieorganicznych katalizatorów [6]. Paliwa heterogeniczne natomiast stanowią mieszaninę stałego utleniacza, którym najczęściej jest chloran(VII) amonu lub azotan(V) amonu, oraz ciekłych substancji wiążących [6,7].

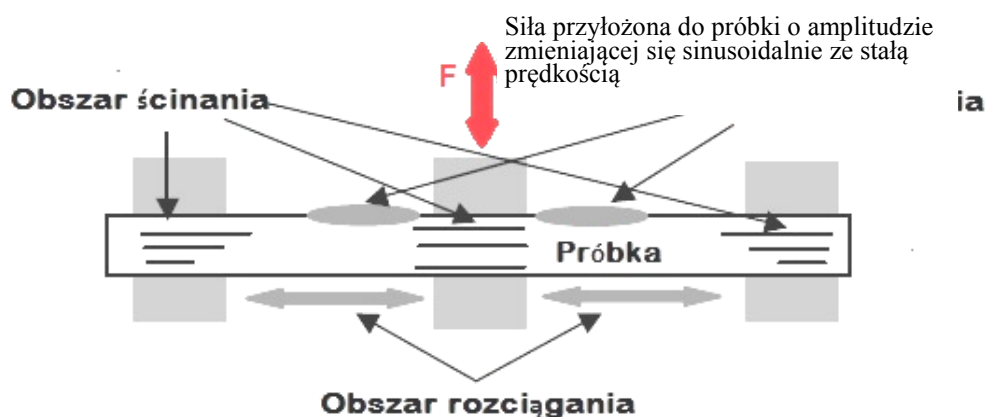
Właściwości cieplno-mechaniczne stałych paliw raketowych wpływają na prawidłowe działanie silników raketowych. Właściwości te mogą ulec zmianie podczas długotrwałego przechowywania [8]. Dynamiczna analiza mechaniczna stanowi narzędzie pozwalające na badania stałych paliw raketowych oraz określania ich przydatności. Metoda pozwala na badania materiałów w szerokim zakresie temperatur z wykorzystaniem próbek o niewielkich rozmiarach, co jest szczególnie ważne w przypadku materiałów wybuchowych [5]. Norma STANAG 4540 wskazuje DMA jako najdokładniejszą metodę określania temperatury zeszklenia ( $T_g$ ) paliw raketowych. Zeszklenie jest przemianą fazową zachodzącą w materiale i mającą istotny wpływ na jego właściwości mechaniczne, dlatego do określania temperatury  $T_g$  stosowana powinna być metoda dynamiczna [4]. Dane literaturowe wskazują kilka sposobów wyznaczania temperatury zeszklenia w oparciu o charakterystyczne punkty na krzywej DMA. Należą do nich: początek krzywej modułu zachowawczego  $E'$ , maksimum krzywej modułu stratności  $E''$  oraz maksimum krzywej  $\tan \delta$  [1].

Zgodnie z cytowanym wcześniej porozumieniem STANAG 4540 [4], temperaturę zeszklenia stałych paliw raketowych należy określać na podstawie maksimum krzywej  $E''$ . Należy brać pod uwagę wpływ zadanych warunków pomiaru, takich jak częstotliwość, amplituda oraz szybkość grzania/chłodzenia, na wyniki badań. Stosowane urządzenie DMA powinno mieć także możliwość równoważenia wpływu rozszerzalności cieplnej materiału [4]. Temperatura zeszklenia stałych paliw raketowych, badana metodą DMA, jest szczególnie przydatnym parametrem w określaniu odporności paliwa na dynamiczne obciążenia podczas zapłonu w niskich temperaturach [9]. Zmiana właściwości mechanicznych spowodowana przemianą fazową może prowadzić do pojawienia się pęknięć, a to z kolei do niekontrolowanego wzrostu powierzchni spalania paliwa, co może być przyczyną rozerwania silnika raketowego [10]. W artykule przedstawiono wyniki badań DMA stałego homogenicznego paliwa prowadzone na podstawie normy STANAG 4540.

## 2. Procedura eksperymentalna

Próbka dwubazowego paliwa raketowego zawierającego, jako główne składniki nitrocelulozę i nitroglicerynę stanowiące odpowiednio 47,5% oraz 28,3% masy paliwa, badana była

za pomocą urządzenia Netzsch DMA 242C z wykorzystaniem uchwytów typu *dual-cantilever* w zakresie temperatury od  $-120^{\circ}\text{C}$  do  $+110^{\circ}\text{C}$ . Próbkę została poddana obróbce papierem ściernym w celu uzyskania grubości około 1,5 mm. Wcześniejsze badania autorów wykazały, że wyniki pomiarów dla próbek grubszych nie mogą być wiarygodne w obszarze zeszklenia ze względu na zbyt dużą sztywność uniemożliwiającą ugięcie próbki do założonej amplitudy. Badaniom poddana została próbka paliwa o wymiarach:  $59,5 \times 7,55 \times 1,53$  mm. Należy zaznaczyć, że w przypadku stosowania uchwytów typu *dual-cantilever* przekroczenie zalecanej wartości długości próbki nie wpływa na jakość wyników ponieważ do pomiarów wykorzystywana jest stała odległość pomiędzy uchwytami wynosząca  $2 \times 16$  mm [2]. Porozumienie STANAG 4540 określa wymiary typowej próbki (tabela 1), ale dopuszcza odstępstwa podyktowane wymaganiami stosowanej aparatury [4]. Stosowano trzy częstotliwości przyłożonej siły równe: 0,1Hz, 1Hz i 10Hz zgodnie z zaleceniami porozumienia STANAG 4540 [4]. Na podstawie danych literaturowych oraz wcześniejszych badań autorów szybkość ogrzewania/chłodzenia wyniosła 1K/min [2]. Przed rozpoczęciem pomiaru próbka była przetrzymywana w temperaturze  $-120^{\circ}\text{C}$  przez 20 minut. Naprężenia występujące w próbce w przypadku stosowania uchwytów typu *dual-cantilever* pokazano na rysunku 1.



Rys. 1. Obszary naprężeń ściskających, ścinających i rozciągających występujących w próbce [1]

Pokazane uchwyty powodują pojawienie się składowej ścinania i zwiększają siłę wymaganą do odkształcenia próbki. Należy zwrócić uwagę na równomierne zaciśnięcie uchwytów w celu uniknięcia skręcania próbki [1]. Ze względu na potrzebę zastosowania większej siły wymuszającej odkształcenie próbki wartości modułów uzyskane za pomocą uchwytów *dual-cantilever* będą różnić od tych uzyskanych w przypadku innych metod mocowania próbki w tym 3-punktowego zginania [1]. W tabeli 1 przedstawiono warunki eksperymentu.

Tabela 1. Parametry eksperymentalne - stosowane i normatywne

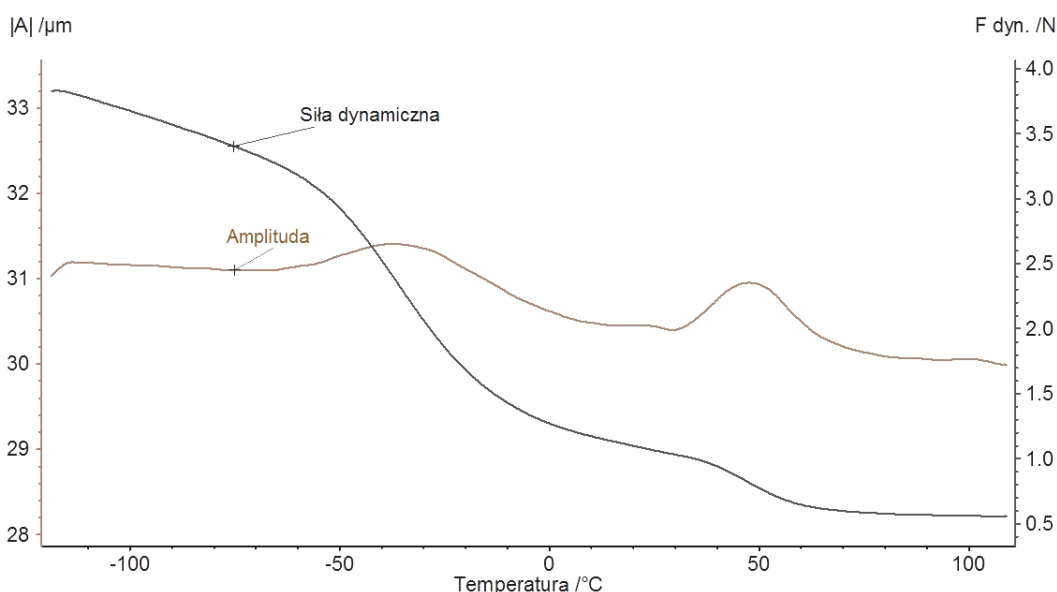
Parametr	Stosowane	Zalecane przez STANAG 4540
Wymiary próbki	Prostopadłościan $59,5 \times 7,55 \times 1,53$ mm	Prostopadłościan $50 \times 10 \times 6$ mm
Zakres temperatury	$-120^{\circ}\text{C}$ do $+110^{\circ}\text{C}$	$-120^{\circ}\text{C}$ do $+100^{\circ}\text{C}$
Częstotliwość	0,1Hz, 1Hz, 10Hz	0,1Hz, 1Hz, 10Hz
Kondycjonowanie próbki	20 min	Co najmniej 15 min
Szybkość ogrzewania/chłodzenia	1K/min	Nie więcej niż 5K/min

W literaturze znaleźć można szczegółowe informacje dotyczące wpływu parametrów wejściowych na wyniki badań DMA [2,7]. Zwiększenie częstotliwości przyłożonej siły powoduje wzrost wartości dynamicznych modułów zachowawczego i stratności [2]

Zwiększenie szybkości ogrzewania/chłodzenia również prowadzi do zwiększenia wartości  $E'$ ,  $E''$ , a także temperatury zeszklenia. W celu uzyskania dokładnych wyników badań zaleca się stosowanie niższych szybkości ogrzewania/chłodzenia [7].

### 3. Wyniki badań

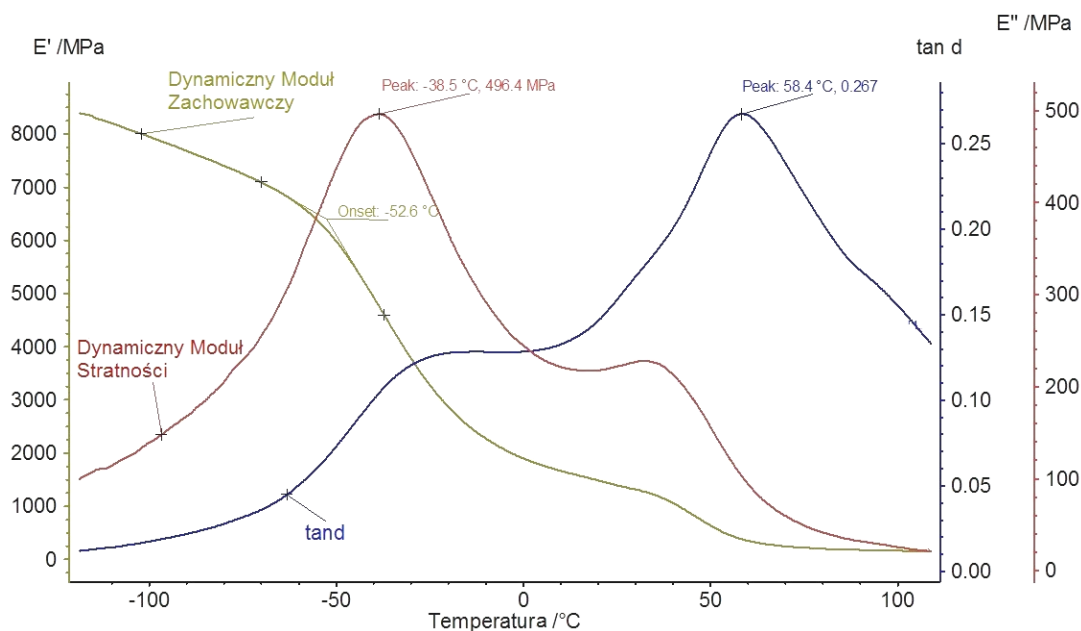
Wyniki badań DMA mogą być traktowane, jako wiarygodne po spełnieniu kilku warunków. Założona wartość dynamicznej siły wymuszającej odkształcenie próbki nie może zostać przekroczona, a wartość amplitudy musi być zachowana w pełnym zakresie temperatury. Na rysunku 2 przedstawiono zależność dynamicznej siły wymuszającej oraz amplitudy odkształcenia próbki od temperatury. Statyczna siła nastawiona została na wartość 0N, natomiast siła dynamiczna na dopuszczalną wartość maksymalną, wynoszącą 7,5N zgodnie z zaleceniami producenta urządzenia [2]. Amplituda odkształcenia próbki wynosiła 30 $\mu$ m.



Rys. 2. Zależności siły dynamicznej i amplitudy odkształcenia próbki od temperatury

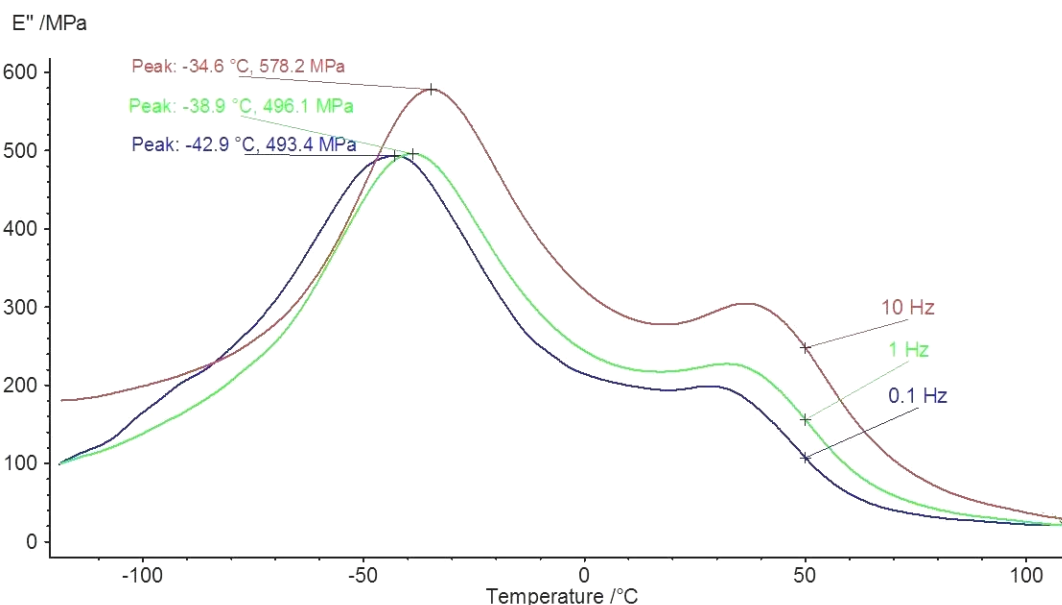
Zależność dynamicznego modułu zachowawczego, dynamicznego modułu stratności oraz  $\text{tg}\delta$  od temperatury dla częstotliwości odkształcenia równej 1Hz pokazano na rysunku 3.

Granice obszaru zeszklenia można określić w punktach początku krzywej  $E'$  oraz słabo widocznego pierwszego maksimum krzywej  $\text{tg}\delta$ . Drugie wyraźne maksimum krzywej  $\text{tg}\delta$  określa punkt mięknięcia materiału. Wartość temperatury zeszklenia wynoszącą  $-38,5^{\circ}\text{C}$  wyznaczono z maksimum krzywej  $E''$  zgodnie z zaleceniami porozumienia normalizacyjnego STANAG 4569 [4]. Na podstawie zależności modułów  $E'$ ,  $E''$  oraz  $\text{tg}\delta$  od temperatury można określić temperaturowy zakres bezpiecznego stosowania paliw raketowych pomiędzy temperaturą zeszklenia, a temperaturą mięknięcia materiału. W punkcie zeszklenia, w wyniku wzrostu sztywności materiału może dojść do jego spękania, a co za tym idzie do niekontrolowanego wzrostu powierzchni spalania. Może to doprowadzić do przecięcia silnika rakiety w chwili odpalenia.



**Rys. 3. Zależność dynamicznych modułów zachowawczego i stratności oraz  $\text{tg}\delta$  badanej próbki od temperatury**

Po przekroczeniu górnej granicy stosowalności wyznaczonej przez temperaturę mięknięcia, wkład paliwa raketowego nie będzie zachowywał wymaganego kształtu podczas długotrwałego przechowywania, a także pod wpływem dynamicznych obciążeń występujących w chwili startu [5]. Zależność modułu stratności od temperatury dla trzech wybranych częstotliwości pokazano na rysunku 4.



**Rys. 4. Zależność modułu stratności od temperatury dla trzech wybranych częstotliwości**

Porozumienie normalizacyjne STANAG 4569 zaleca stosowanie w badaniach trzech częstotliwości przyłożonej siły oraz określenie wpływu zmiany częstotliwości na wyniki [4]. Wzrost częstotliwości przyłożonej siły powoduje wzrost wartości modułu  $E''$  oraz temperatury zeszklenia. Możliwą przyczyną tego zjawiska może być zanikanie ruchu łańcuchów cząsteczkowych prowadzące do wzrostu sztywności materiału z jednoczesnym wzrostem wartości modułów [7]. Większe częstotliwości wywołują sprężyste zachowanie materiału, czyli

wzrost  $E'$ , podczas gdy stosowanie niższych częstotliwości zapewnia próbkę czas na mięknienie i spadek sprężystości [1]. W celu uproszczenia wyników zalecane jest podawanie wartości temperatury zeszklenia z zależności modułu stratności od temperatury dla częstotliwości 1 Hz [4].

#### 4. Wnioski

1. Próbkę dwubazowego paliwa raketowego została przebadana za pomocą urządzenia DMA dla trzech częstotliwości wynoszących: 0,1 Hz, 1 Hz i 10 Hz. Założona amplituda odkształcenia próbki została osiągnięta w całym zakresie temperatury, dlatego wyniki mogą być uznane za wiarygodne. Badania prowadzono w oparciu o porozumienie normalizacyjne STANAG 4540 wskazujące DMA, jako najlepszą metodę badania materiałów wybuchowych i określaniu temperatury zeszklenia.
2. Wartość temperatury zeszklenia badanego paliwa została odczytana z punktu maksimum krzywej modułu stratności dla częstotliwości 1 Hz i wyniosła  $-38,5^{\circ}\text{C}$ .
3. Zależność wartości modułu stratności i temperatury zeszklenia od stosowanej częstotliwości jest zgodna z danymi literaturowymi. Wraz ze wzrostem częstotliwości zaobserwowano wzrost wartości modułu oraz  $T_g$ .
4. Dynamiczna analiza mechaniczna jest skuteczną i bezpieczną metodą badania stałych paliw raketowych oraz wiarygodnym narzędziem określającym temperaturę zeszklenia tego rodzaju materiałów.

#### Literatura

- [1] Menard K., *Dynamic Mechanical Analysis – A Practical Introduction*, Second Edition, CRC Press, Taylor & Francis Group, 2012.
- [2] Netzsch DMA 242 C Manual.
- [3] PN-EN-ISO 6721-1, *Determination of dynamic mechanical properties - part 1 general principles*, 2011.
- [4] NATO Standardization agreement 4540, *Explosives, procedures for dynamic mechanical analysis (DMA) and determination of glass transition temperature*, Edition 1, 2002.
- [5] Cegła M., Zmywaczyk J., Koniorczyk P., Miszczak M., Borkowski J., Florczak B., *Determination of Glass Transition Temperature of Double-Base Rocket Propellants with the Use of Dynamic Mechanical Analysis*, *Problemy Mechatroniki*, 6, 1 (19), 2015, 11-18.
- [6] P. Folly, P. Mader, *Propellant Chemistry*, *Chimia*, 2004, 58, No.6, p. 374-382.
- [7] V. Wani, V.W. Mehival, S.Jain. P. P. Singh B. Bhattacharya, *Studies of the influence of testing parameters on dynamic and transient properties of composite solid rocket propellants using a dynamic mechanical analyzer*, *J. Aerosp. Technol. Manag.*, Sao Jose dos Campos, 2012, Vol. 4, No 4, p.443-452. DOI: 10.5028/jatm.2012.04044012
- [8] Suceska M., Musanic M., Fiamengo I., *Study of mechanical properties of naturally aged double base rocket propellants*, *Central European Journal of Energetic Materials*, 20110, 7(1), 47-60.
- [9] Miszczak M., Borkowski J., Terenowski H., *An analysis of test methods on physico-chemical properties of solid rocket propellants on the basis of the Polish standards*, *Problemy Techniki Uzbrojenia*, 110, str. 133-141, 2009.

- [10] Herder, , F.P. Weterings, W.P.C. de Klerk, Mechanical Analysis on Rocket Propellants, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2003, Vol. 72, p. 921-929.

# AN APPLICATION OF STANDARDIZATION AGREEMENT 4540 IN SOLID ROCKET PROPELLANT TESTING

Jacek BORKOWSKI, Marcin CEĞŁA  
Military Institute of Armament Technology  
Piotr KONIORCZYK, Janusz ZMYWACZYK  
Military University of Technology  
Bogdan FLORCZAK  
Institute of Organic Industry

**Abstract:** The article describes dynamic mechanical analysis (DMA) test procedure of solid rocket propellants on the basis of STANAG Agreement 4540. DMA principle of operation and proper experimental conditions recommended by the STANAG and DMA manual are described. A sample of solid rocket propellant was tested by using Netzsch DMA 242C analyzer. Dynamic mechanical properties such as the storage modulus ( $E'$ ), loss modulus ( $E''$ ) and  $\tan\delta$  were measured within temperature range from  $-120^{\circ}\text{C}$  to  $+110^{\circ}\text{C}$  at heating rate of  $1\text{K}/\text{min}$ . The sample was tested at three bending frequencies of 0.1, 1.0 and 10.0 Hz. Special attention was paid to the determination of tested propellant glass transition temperature.

Keywords: double base solid rocket propellant, dynamic mechanical analysis, glass transition temperature

## 1. Introduction

### 1.1. Dynamic Mechanical Analysis

Dynamic mechanical analysis is a powerful tool for testing composite and polymeric materials. DMA technique allows specification of the strength of the material under dynamic loads and its ability to irreversible dissipation of mechanical energy supplied during the periodic loads [1]. In DMA technique the input signal is an oscillating force with small amplitude applied to a sample that generates in-phase and out-of-phase strains. The phase shift between the applied stress and the resultant strain is determined by a phase angle  $\delta$ . The values of dynamic storage modulus  $E'$ , dynamic loss modulus  $E''$  and  $\tan\delta$  are measured simultaneously as a function of time, frequency of oscillation and temperature [1, 2] to describe the material properties. Dynamic storage modulus  $E'$  represents the elastic properties of the material, while dynamic loss modulus  $E''$  represents its viscous properties [1]. In relation to the measurement cycles these modules are respectively proportional to energies stored and dissipated during measurement [3]. The  $E'$  modulus is in phase with the resultant strain and the  $E''$  modulus phase is shifted ninety degrees [4]. The ration of both modules ( $E''/E'$ ) is given by the  $\tan(\delta)$  and is called the material absorption and indicates the efficiency of the material in losing energy due to molecular rearrangements and internal friction [1]. The main advantage of DMA method compared to other measurement techniques is a possibility of carrying out multiple tests for a sample and receiving results of dynamic characteristics at different temperatures and applied extortion frequencies within one measurement session. Dynamic mechanical analysis is considered to be the most accurate method for determination of glass transition temperature at which a phase transition and significant change of mechanical properties happen [5].

### 1.2. Testing of solid rocket propellants



Single-, double- or triple-base homogeneous propellants and double or multi-base heterogeneous propellants can be distinguished considering chemical content and the connection

between ingredients. The homogeneous (double-based) rocket propellants with a uniform structure consisting of chemically bonded ingredients are usually used. Typical double-based rocket propellants consist mainly of nitrocellulose (NC) with 50-60% content and nitroglycerine (NG) with 30-49% content plus stabilizers, plasticizers, and nonorganic catalysers [6]. The heterogeneous propellants are the mixtures of a solid oxidizer, in most cases ammonium perchlorate (VII) or ammonium nitrate (V), and liquid binders [6, 7].

Thermal and mechanical properties of solid rocket propellants affect the proper operation of rocket motors. These properties may be subjected to changes during long time storage [8]. The dynamic mechanical analysis is a suitable tool for testing and evaluating the usability of solid rocket propellants. It allows measurement of material properties in wide temperature range and with relatively small samples which is particularly important at testing explosive materials [5].

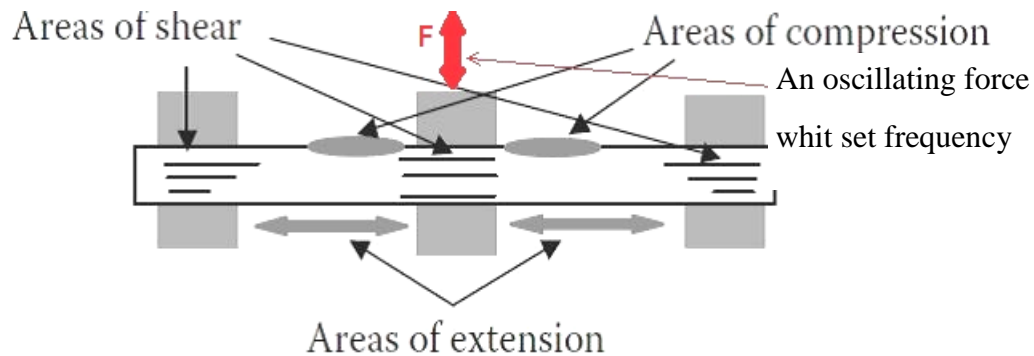
The standardization agreement STANAG 4540 indicates DMA as the most accurate method for the determination of glass transition temperature ( $T_g$ ) of solid rocket propellants. The glass transition phase takes place in the material and decides about its mechanical properties and for this reason for the determination of  $T_g$  temperature the dynamic method should be used [4]. The literature data points out a few ways of determining the glass transition temperature from the DMA plot characteristic points. This can be done by the start of the  $E'$  curve, peak of the  $E''$  and peak of the  $\tan(\delta)$  [1]. According to mentioned earlier STANAG agreement 4540 the  $T_g$  of solid rocket propellants should be obtained from curve  $E''$  maximum peak. It is important to consider the influence of testing conditions such as frequency, amplitude and heating/cooling rate on test results.

The used DMA instrument should provide possibilities to compensate thermal expansion of material [4]. The glass transition temperature of solid rocket propellants, tested by DMA, is a particularly useful characteristic in determining their resistance to dynamic loads at low temperatures [9]. The change of mechanical properties due to phase transition can result in the formation of cracks, leading to an uncontrolled increase of propellant burning surface, and in the bursting of the rocket motor [10]. This paper presents DMA experimental results of solid homogeneous propellant. The experiments were carried out on the base of NATO Standardization Agreement 4540.

## 2. Experimental Procedure

A sample of double base rocket propellant consisting mainly of 47,5% nitrocellulose and 28,3% nitro-glycerine was tested within temperature range from  $-120^{\circ}\text{C}$  to  $+110^{\circ}\text{C}$  by using Netzsch DMA 242C analyzer with a dual cantilever holder. The sample was treated by abrasive paper to get the thickness of about 1.5 mm. There have been some earlier tests carried out by the authors which proved that glass transition measurement results of thicker samples are not reliable because of sample high stiffness preventing it to be bent within required amplitudes. The size of tested propellant sample is 59.5 x 7.55 x 1.53 mm. It has to be mentioned that the sample length that is greater than recommended has no negative impact into measurement accuracy as the constant distance between clamps is used in measurement procedure that is equal to 2x16 mm [2]. The dimension of typical sample is specified in STANAG 4540 (Table 1) where some deviations are permitted when justified by the requirements of a used instrument. Three frequencies of stimulating force 0.1, 1.0 and 10.0 Hz recommended by STANAG 4540 [4] were applied. It was used the heating/cooling rate of 1K/min according to previous research results of authors and literature data [2]. The sample has been conditioned

in  $-120^{\circ}\text{C}$  for 20 min prior to the start of measurements. The strains existing in a sample fixed in dual cantilever clamps are explained in Figure 1.



**Fig. 1. Strain and shear regions in dual cantilever mode [1]**

Dual cantilever clamps introduce a shearing component and increase the force required for the displacement of the sample. Special attention has to be paid for the clamps to be tightened evenly with similar forces to prevent twisting of the sample [1]. As the greater force has to be applied to deform the sample the results of modulus obtained from dual cantilever clamps may differ from the results obtained at different sample fixing method including for example a three-point bending [1]. Table 1 presents the conditions of experiment.

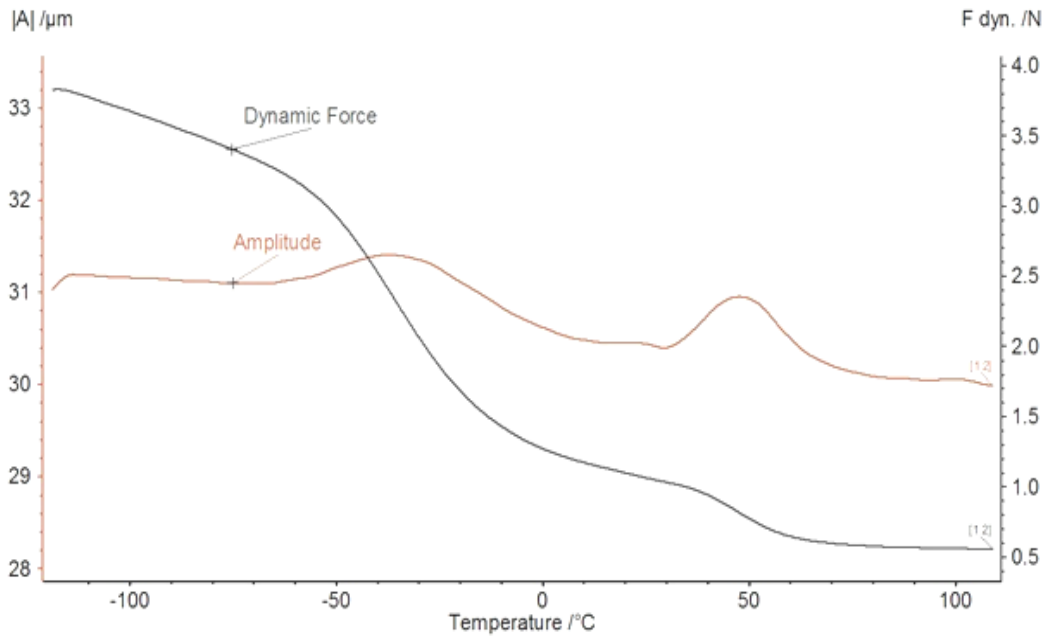
Table 1. Experimental and normative input parameters.

Parameter	Experimental	Recommended by STANAG 4540
Sample shape and size	Rectangular 59.5x7.55x1.53 mm	Rectangular 50x10x6 mm
Temperature range	$120^{\circ}\text{C}$ to $+110^{\circ}\text{C}$	$-120^{\circ}\text{C}$ to $+100^{\circ}\text{C}$
Frequency	0.1Hz, 1Hz, 10Hz	0.1Hz, 1Hz, 10Hz
Equilibrium time	20 min	At least 15 min
Heating rate	1K/min	Not higher that 5K/min

The literature provides information about the influence of input parameters on DMA test results [2, 7]. Higher frequency of the applied force results in higher values of storage and loss modulus [2]. The increase of heating rate also gives higher values of  $E'$ ,  $E''$  and glass transition temperature. It is recommended to use lower heating rates to get more accurate measurements [7].

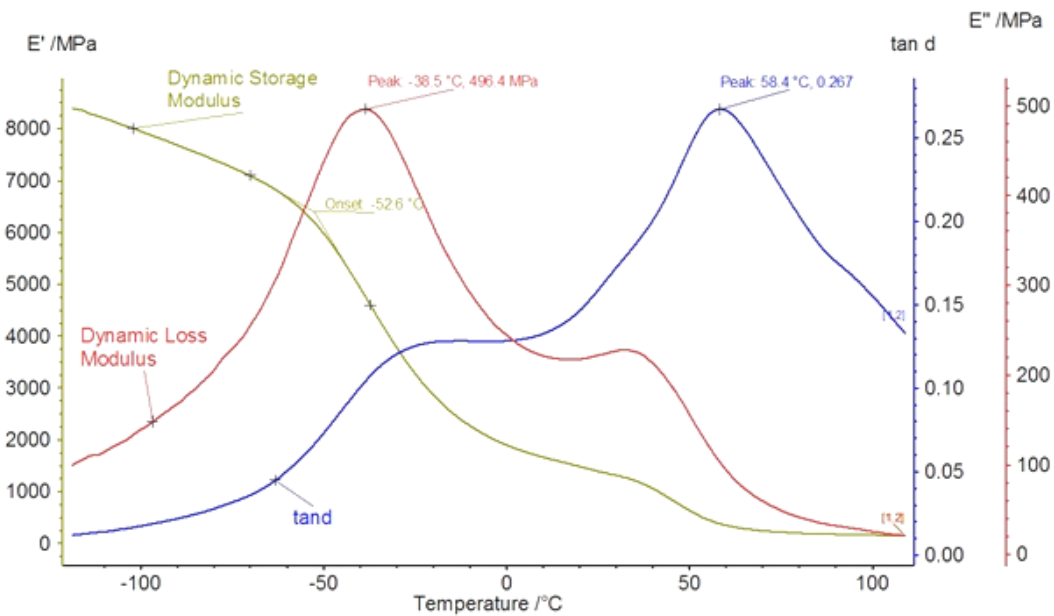
### 3. Test Results

The results of DMA tests may be considered as reliable when several conditions are fulfilled. The value of an assumed dynamic force enforcing deformation of the sample cannot be exceeded and the value of amplitude should be maintained throughout the temperature range. Figure 2 presents sample dynamic enforcing force and sample deformation amplitude dependences on temperature. The static force was set to 0 N and the dynamic force to maximum value that equals to 7.5 N according to recommendations of instrument manufacturer [2]. The amplitude of sample deformation was 30  $\mu\text{m}$ .



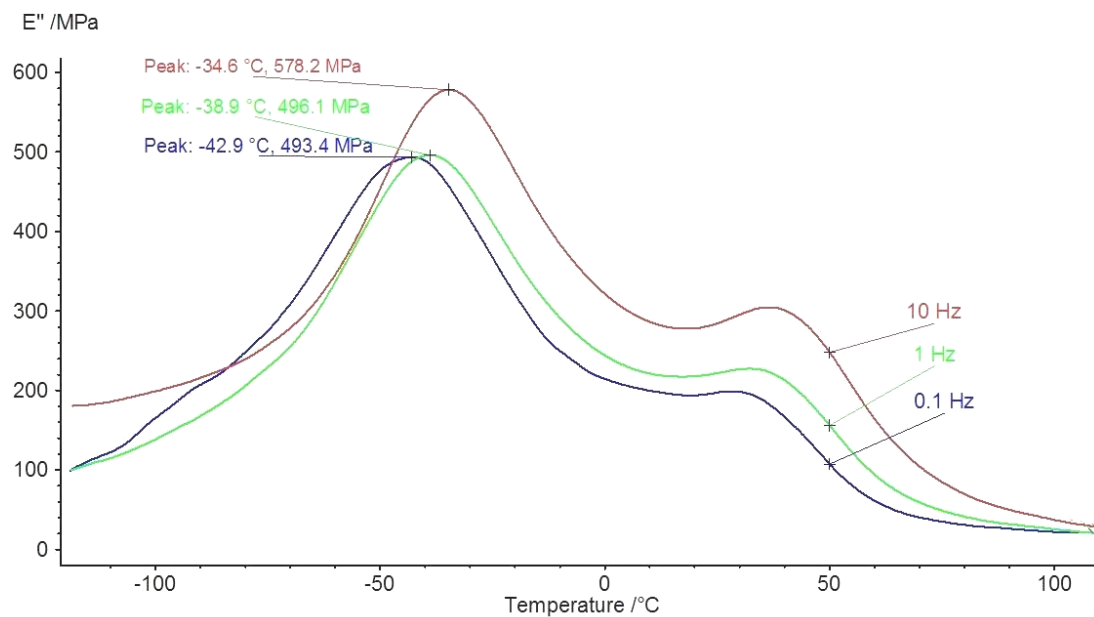
**Fig. 2. Sample dynamic force and deformation amplitude dependence on temperature**

The resulting dependence of dynamic storage modulus, dynamic loss modulus and  $\tan(\delta)$  on temperature for the deformation frequency of 1 Hz is shown in Figure 3.



**Fig. 3. Tested sample dynamic storage and loss modulus, and  $\tan(\delta)$  dependence on temperature**

The region of glass transition may be determined at onset point of  $E'$  curve and at the first peak of  $\tan(\delta)$  that is weakly discerned. The second clearly visible peak on the  $\tan(\delta)$  marks the beginning of the softening of the material. The glass transition temperature value of  $-38.5^{\circ}\text{C}$  is obtained from the peak of  $E''$  curve according to recommendations of STANAG 4569 [4]. Basing on temperature dependencies of  $\tan(\delta)$  and  $E'$ ,  $E''$  modules it can be specified a safe temperature range for using rocket propellants between glass transition and softening temperatures of the material. In the point of glass transition the stiffness of the material increases and it may lead to creation of cracks resulting in uncontrolled increase of burning surface. It can cause the overload of the rocket motor at the launching. After crossing the upper limit of usability which is determined by temperature of softening the rocket propellant loses its shape during the long term storage and dynamic loads existing at launching phase [5]. The loss modulus dependence on temperature at three selected frequencies is shown in figure 4.



**Fig. 4. The loss modulus dependence on temperature for three selected frequencies**

STANAG 4569 recommends using in tests three frequencies of applied force and determination of an impact the change of frequency may have on the results [4]. The values of the glass transition and loss modulus are different for three set frequencies. Increase of frequency makes modulus  $E''$  and glass transition temperature values grow. The possible cause of this phenomenon may be the fact of freezing the chain movements which leads to the increase of material stiffness and the modulus values [7]. The higher frequencies cause the elastic behavior of material i.e. an increase of  $E'$  whereas at lower frequencies the material has some time for softening and decrease of elasticity [1]. For data reduction purposes it is recommended to present the results of  $T_g$  value from the loss modulus curve determined at frequency of 1Hz [4].

## 4. Conclusions

1. A sample of solid double-base rocket propellant was tested with the use of DMA at three fixed frequencies of 0.1 Hz, 1.0 Hz, 10.0 Hz. The assumed amplitude for sample deformation was achieved on the whole range of temperatures and for this reason the results can be considered as reliable. The tests were carried out on the base of STANAG 4540 that recommends DMA as the most reliable method for testing explosive materials and measuring the glass transition temperature.

2. The glass transition temperature was determined at the peak of the loss modulus curve at frequency of 1.0 Hz and was equal to  $-38.5^{\circ}\text{C}$ .
3. Influence of frequency on the results of loss modulus and glass transition temperature is confirmed by the literature data. The increase of  $T_g$  and modulus value was observed with the growth of frequency.
4. Dynamic mechanical analysis is an effective and safe method for testing solid rocket propellants and a reliable tool for determination the glass transition temperature for such materials.

## Literature

- [1] Menard K., *Dynamic Mechanical Analysis – A Practical Introduction*, Second Edition, CRC Press, Taylor & Francis Group, 2012.
- [2] Netzsch DMA 242 C Manual.
- [3] PN-EN-ISO 6721-1, *Determination of dynamic mechanical properties - part 1 general principles*, 2011.
- [4] NATO Standardization agreement 4540, *Explosives, procedures for dynamic mechanical analysis (DMA) and determination of glass transition temperature*, Edition 1, 2002.
- [5] Cegła M., Zmywaczyk J., Koniorczyk P., Miszczak M., Borkowski J., Florczak B., *Determination of Glass Transition Temperature of Double-Base Rocket Propellants with the Use of Dynamic Mechanical Analysis*, Problems of mechatronics, 6, 1 (19), 2015, 11-18.
- [6] P. Folly, P. Mader, Propellant Chemistry, *Chimia*, 2004, 58, No.6, p. 374-382.
- [7] V. Wani, V.W. Mehival, S.Jain. P. P. Singh B. Bhattacharya, *Studies of the influence of testing parameters on dynamic and transient properties of composite solid rocket propellants using a dynamic mechanical analyzer*, J. Aerosp. Technol. Manag., Sao Jose dos Campos, 2012, Vol. 4, No 4, p.443-452. DOI: 10.5028/jatm.2012.04044012
- [8] Suceška M., Musanic M., Fiamengo I., *Study of mechanical properties of naturally aged double base rocket propellants*, Central European Journal of Energetic Materials, 20110, 7(1), 47-60.
- [9] Miszczak M., Borkowski J., Terenowski H., An analysis of test methods on physico-chemical properties of solid rocket propellants on the basis of the Polish standards, *Issues of Armament Technology*, 110, pp. 133-141, 2009.
- [10] Herder, F.P. Weterings, W.P.C. de Klerk, Mechanical Analysis on Rocket Propellants, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2003, Vol. 72, p. 921-929.