



**BADANIA WŁAŚCIWOŚCI TERMICZNO-MECHANICZNYCH
HOMOGENICZNEGO PALIWA RAKIETOWEGO PODDANEGO
STARZENIU ZGODNIE Z WYMAGANIAMI STANAG**

***STUDY OF THERMO-MECHANICAL PROPERTIES OF AGED
HOMOGENEOUS SOLID ROCKET PROPELLANT
ACCORDING TO STANAG REQUIREMENTS***

Piotr PRASUŁA, Magdalena CZERWIŃSKA

Wojskowy Instytut Techniczny Uzbrojenia, ul. Wyszyńskiego 7, 05-220 Zielonka
Military Institute of Armament Technology, 7 Wyszyński St., 05-220 Zielonka, Poland
Auhtor's e-mail address: czerwinskam@witu.mil.pl

DOI 10.5604/01.3001.0012.1325

Streszczenie: Znaczący wpływ na prawidłowe działanie silnika raketowego mają właściwości termiczno-mechaniczne zastosowanego w nim paliwa raketowego. Stąd też ważne jest opracowanie obszernej charakterystyki danego paliwa w funkcji czasu i temperatury w celu oceny jego zachowania w różnych warunkach eksploatacji. W ramach niniejszej pracy przeprowadzono badania wpływu procesu starzenia na właściwości termiczno-mechaniczne homogenicznego paliwa raketowego. Wybrane paliwo raketowe poddano przyspieszonemu starzeniu w warunkach określonych w dokumencie AOP-48, a następnie wyznaczano jego parametry termiczne i mechaniczne (m.in. temperaturę zeszklenia, temperaturę rozkładu). Starzenie miotających materiałów wybuchowych powoduje ubytek stabilizatora, który ma wpływ na właściwości termiczno-mechaniczne paliwa, dlatego wykonano również oznaczenia ilości efektywnego stabilizatora i jego ubytku stosując chromatografię ciekłą HPLC. Do badania właściwości termicznych zastosowano różnicową kalorymetrię skaningową (DSC). Analizy termiczne prowadzono zgodnie ze STANAG 4515. Badania właściwości mechanicznych przeprowadzono za pomocą dynamicznej analizy mechanicznej (DMA) w oparciu o porozumienie STANAG 4540.

Słowa kluczowe: stałe paliwo raketowe, DMA, DSC, przyspieszone starzenie

Abstract: Proper operation of rocket motor depends significantly on thermo-mechanical properties of propellant used. For this reason it is important that characteristics of a particular propellant versus the time and temperature pass a thorough investigation to assess its operation at different conditions. The paper illustrates investigations of ageing process influencing thermo-mechanical properties of homogeneous rocket propellant. A selected type of rocket propellant was subjected to accelerated ageing in conditions specified in AOP-48 document to establish in the next step its thermal and mechanical characteristics (between all the temperature of glass transition and decomposition). The ageing of propelling explosives causes the reduction of stabiliser content deciding about thermo-mechanical properties of propellant and for that the percentage of effective stabiliser and its loss were identified by liquid chromatography HPLC. Thermal properties were investigated by differential scanning calorimetry. Thermal analyses were carried out according to STANAG 4515. Mechanical characteristics were tested by dynamic mechanical analysis (DMA) in line with STANAG 4540.

Keywords: solid rocket propellant, DMA, DSC, accelerated ageing

1. Wstę

Naturalne procesy starzeniowe zachodzące w paliwach raketowych podczas wieloletniego przechowywania mają znaczący wpływ na ich właściwości. Może nastąpić spadek masy cząsteczkowej nitrocelulozy, spadek zawartości stabilizatora, zmiana właściwości mechanicznych lub termicznych itp. W celu zmniejszenia ryzyka wadliwego zadziałania paliwa raketowego należy dokonywać oceny zachowania paliwa narażonego na różne czynniki mogące imitować warunki przechowywania lub eksploatacji. Niezwykle ważne jest opracowanie obszernej charakterystyki paliwa w funkcji temperatury oraz czasu składowania. Główny wpływ na poprawne zadziałanie silnika raketowego mają właściwości termiczno-mechaniczne znajdującego się w nim paliwa. Uzasadnione zatem staje się znalezienie metody badania wpływu naturalnego procesu starzenia na właściwości termiczno-mechaniczne paliw raketowych.

Efektywną i bezpieczną metodą badania właściwości mechanicznych stałych paliw raketowych jest dynamiczna analiza mechaniczna (DMA). Metoda ta pozwala na wyznaczenie takich parametrów jak: dynamiczny moduł sprężystości (E'), dynamiczny moduł stratności (E''), współczynnik tłumienia ($\tan \delta$) oraz temperatura zeszklenia i mięknięcia materiału. Metoda DMA umożliwia badanie materiałów w szerokim zakresie temperatur z wykorzystaniem próbek o niewielkich rozmiarach, co jest szczególnie ważne w przypadku materiałów wysokoenergetycznych [1].

Głównym dokumentem stanowiącym swego rodzaju standardową procedurę badania właściwości mechanicznych stałych paliw raketowych jest porozumienie normalizacyjne STANAG 4540 [2]. Znajdują się w nim szczegółowo opisane wymagania, zgodnie z którymi należy badać stałe paliwa raketowe i inne materiały wybuchowe ulegające deformacji wykorzystując metodę DMA. Norma STANAG 4540 wskazuje DMA jako najdokładniejszą metodę określania temperatury zeszklenia (T_g) paliw raketowych. Zgodnie z porozumieniem STANAG 4540 temperaturę zeszklenia stałych paliw raketowych należy określać na podstawie maksimum krzywej

1. Introduction

Natural processes of ageing at long term storing of rocket propellants affect significantly their properties. A depletion of nitrocellulose molecular mass and stabiliser may happen both with changes of thermal or mechanical or other properties. In order to diminish any risk of faulty operation of a rocket propellant the assessments of its performance when exposed against various factors imitating the conditions of storing or using have to be carried out. It is especially important to check thoroughly characteristics of the propellant in function of temperature and storing time. Proper operation of rocket motor depends mainly on thermo-mechanical properties of propellant used. Therefore it is reasonable to find out a method investigating the impact of natural ageing processes on thermo-mechanical properties of rocket propellants.

The Dynamic Mechanical Analysis (DMA) is an effective and safe method for testing mechanical properties of solid rocket propellants. This method can be used to identify such parameters as: dynamic module of elasticity (E'), dynamic module of losses (E''), coefficient of absorption $\tan \delta$ and temperatures of material glassing and softening. DMA provides testing the materials within a wide range of temperatures by exploiting small size samples what especially matters for high energetic materials [1].

STANAG 4540 [2] is a main document of standard testing procedures on mechanical properties for rocket solid propellants. It includes detail requirements to follow at testing solid rocket propellants and other explosives vulnerable to deformation by DMA method. STANAG 4540 indicates that DMA is the most accurate method identifying the temperature of glass transition (T_g) for rocket propellants. According to STANAG 4540 the glass transition temperature of solid rocket propellants has to be established basing on the maximum of the curve describing the module of losses E'' . Glass transition tem-

modułu stratności E". Temperatura zeszklenia stałych paliw raketowych, badana metodą DMA, jest szczególnie przydatnym parametrem w określaniu odporności paliwa na dynamiczne obciążenia podczas zapłonu w niskich temperaturach [3,4].

Wśród najczęściej stosowanych metod termicznych wykorzystywanych do badań stałych paliw raketowych należy wymienić różnicową kalorymetrię skaningową (DSC). Na krzywych DSC obserwuje się piki odpowiadające procesom egzo- lub endotermicznym, opisane za pomocą parametrów takich jak: temperatura początku przemiany (T_{onset}), temperatura maksimum piku (T_{max}) odpowiadająca największej szybkości zachodzącego procesu oraz pole powierzchni pod pikiem, czyli ciepło pobrane lub wydzielone podczas pomiaru. Metody analizy termicznej są szczególnie przydatne do określenia parametrów kinetycznych rozkładu termicznego materiałów wybuchowych, istotnych z punktu widzenia bezpieczeństwa eksploatacji środków bojowych. Energię aktywacji (E_a) stałych paliw raketowych wyznacza się najczęściej metodami Kissingera [5] i Ozawy [6]. Pierwsza z wymienionych metod określa liniową zależność E_a od szybkości wzrostu temperatury oraz temperatury, w której szybkość rozkładu jest największa. W obliczeniach wykorzystuje się dane uzyskane na podstawie krzywych termicznych, zakładając, że jest to reakcja I rzędu, zachodząca w warunkach nieizotermicznych oraz przy różnych szybkościach wzrostu temperatury. Szybkość rozkładu może być zatem opisana za pomocą następującej zależności:

perature of solid rocket propellants investigated by DMA method is an especially useful parameter for determining the resistance of propellant against dynamic loads during ignition at low temperatures [3,4].

The differential scanning calorimetry (DSC) is one of most often used methods for testing solid rocket propellants. In the DSC graphs some surges may be observed which correspond to exothermic or endothermic processes that are described by such parameters as: temperature of setting on the transition (T_{onset}), maximal peak temperature (T_{max}) corresponding to the highest rate of the process and the area below the peak reflecting the amount of heat that was generated or absorbed at the measurement. The methods of thermal analysis are especially useful for establishing kinetic parameters of thermal decomposition for explosive materials essential for the safety of munitions use. Energy of activation (E_a) for solid rocket propellants is most often established by using the methods of Kissinger [5] and Ozawa [6]. The first method [5] establishes the linear dependence of E_a on the rate of temperature increase and a temperature of a highest rate of decomposition. Plots of thermal dependencies provide data for calculations. It is assumed that it is the I-st order reaction running at non-isothermal conditions and at various rates of temperature increase. Rate of decomposition may be then described by using the following formula:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{max}^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT_{max}} \quad (1)$$

gdzie: β - szybkość wzrostu temperatury [K],

A - czynnik przedwykładniczy.

Równanie (1) można przedstawić graficznie, jako wykres zależności $\ln(\beta/T_{max}^2) = f(T_{max}^{-1})$, a korzystając z regresji liniowej wyznaczyć E_a .

W przypadku metody Ozawy przy wyznaczaniu parametrów kinetyki rozkładu nie trzeba zakładać konkretnego modelu kinetycznego. Podstawą obliczeń parametrów kine-

where: β - the rate of temperature increase [K],

A - the exponential factor.

Equation (1) may be presented as a graph of dependence $\ln(\beta/T_{max}^2) = f(T_{max}^{-1})$ to identify E_a by using the linear regression.

No specific kinetic model has to be assumed in case of Ozawa method to establish the parameters of decomposition kinetics.

tycznych jest zjawisko przesunięcia maksimum piku rozkładu (DSC) lub punktu przegięcia krzywej termogravimetrycznej w kierunku wyższych temperatur wraz ze wzrostem szybkości ogrzewania badanej próbki [6]. Powyższe założenia mogą być opisane za pomocą zależności:

$$\log(\beta) = -0,4567 \frac{E_a}{RT_{max}} \quad (2)$$

którą można przedstawić jako wykres $\ln(\beta) = f(T_{max}^{-1})$, a następnie z wykorzystaniem regresji liniowej obliczyć E_a .

Autorzy artykułów [7-9] przedstawili wyniki analizy mechanicznej (DMA) paliw raketowych oraz wyznaczyli ich temperatury zeszklenia. Wyznaczono wartości modułu zachowawczego i modułu stratności w zależności od temperatury. Temperatura zeszklenia badanych paliw raketowych została określona zgodnie z STANAG 4540 i wyniosła - 41,2°C. Badania za pomocą DMA były prowadzone w zakresie temperatur od -120°C do 90°C przy częstotliwości obciążenia 1 Hz, z szybkością ogrzewania 1°C/min i 2°C/min oraz stosując amplitudę całkowitej deformacji 30 μm.

Musanic i in. [10-14] przedstawili w swoich publikacjach wyniki badań właściwości mechanicznych dwubazowych paliw raketowych po przyspieszonym starzeniu. W artykule omówili badania dynamicznych właściwości mechanicznych i cieplnych paliw raketowych poddanych przyspieszonemu starzeniu w temperaturze 90°C w różnych okresach czasu, w celu oceny stabilności paliw. Dynamiczne właściwości mechaniczne badane były za pomocą DMA, zaś właściwości termiczne za pomocą analiz DSC oraz TG. Uzyskane wyniki wykazały, że starzenie stałych paliw raketowych spowodowało znaczne zmiany, które można zaobserwować po kształcie krzywych DMA, DSC oraz TGA w ich charakterystycznych punktach.

W niniejszym artykule przedstawione zostały wyniki badań właściwości termiczno-mechanicznych wybranego homogenicznego stałego paliwa raketowego. Właściwości mechaniczne badano zgodnie z porozumieniem STANAG 4540, natomiast właściwości termiczne określono w oparciu o STANAG 4515.

The calculation of kinetic parameters is based on a shifting effect of the decomposition peak maximum (DSC) or the thermogravimetric graph bend towards higher temperatures when the heating rate of tested sample increases [6]. The above dependencies may be illustrated by formula:

which may be presented as a graph of $\ln(\beta) = f(T_{max}^{-1})$ and next the value E_a may be calculated by using linear regression.

Authors of papers [7-9] presented the results of mechanical analysis (DMA) for rocket propellants and identified their temperatures of glass transition. The values of modules of conservation and losses were identified in function of temperature. Glass transition temperature of tested rocket propellants determined according to STANAG 4540 equals to - 41.2°C. DMA tests were carried out at temperatures from -120°C to 90°C and rates of loads 1 Hz, heating 1°C/min and 2°C/min and by using the amplitude of 30 μm for overall strain.

Musanic and al. have presented the results of tests on mechanical properties for double-base rocket propellants after the accelerated ageing [10-14]. The paper describes investigations of dynamical mechanical and thermal properties for rocket propellants subjected to accelerated ageing at temperature of 90°C and at different periods of time allowing the assessment of their stability. The dynamical mechanical properties were tested by DMA and thermal properties by DSC and TG analyses. Received results show that the ageing of solid rocket propellants has caused significant changes reflected in curves of DMA, DSC and TGA at their specific points.

Present paper shows the results of tests of thermo-mechanical properties of a particular homogeneous solid rocket propellant. Mechanical properties were tested according to STANAG 4540 and thermal properties according to STANAG 4515.

2. Warunki eksperymentalne

2.1. Badania właściwości mechanicznych

Badane próbki stałych paliw raketowych pochodziły z produkcji z roku 1982 oraz z 1989. W artykule stosowano oznaczenie próbka '82 i próbka '89. Pobrane do badań plastry stałych paliw raketowych obrobiono za pomocą tokarki z frezem piłkowym z materiału nieiskrzącego oraz z głowicą frezarską do frezowania płaszczyzn, w celu uzyskania próbek do badań w kształcie prostopadłościanów o wymiarach :

- długość 60 mm,
- szerokość w zakresie 12-13 mm,
- grubość w zakresie 3-3,5 mm.

Prostopadłościennne próbki paliw badano za pomocą aparatury DMA Q800 firmy TA Instruments.

Badania właściwości mechanicznych próbek stałego paliwa raketowego prowadzono zgodnie z porozumieniem STANAG 4540 w następujących warunkach:

- uchwyt typu dual-cantilever,
- zakres temperatury od -100°C do $+120^{\circ}\text{C}$,
- czas termostatowania próbki w temperaturze -100°C : 3 minuty,
- szybkość ogrzewania: $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$,
- amplituda siły wymuszającej odkształcenie: $20\ \mu\text{m}$,
- częstotliwość drgań: 1 Hz.

2.2. Badania właściwości termicznych

Badania właściwości termicznych wykonywano za pomocą różnicowego kalorymetru skaningowego DSC Q100 firmy TA Instruments. Pomiary wyznaczenia temperatury zeszklenia prowadzono zgodnie ze STANAG 4515 w następujących warunkach:

- zakres temperatury od -80°C do 50°C ,
- szybkość wzrostu temperatury: $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$,
- gaz przepływający – azot,
- hermetyczne naczynka aluminiowe.

Wyznaczenie energii aktywacji wymagało analiz w zakresie temperatur od 20°C do 300°C i zastosowania szybkości wzrostu temperatury $\beta = 2, 4, 8$ i $16^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

2. Conditions of Experiments

2.1. Tests of Mechanical Properties

Tested samples of solid rocket propellants were taken for 1982 and 1989 years of manufacture. They are marked in the paper by sample '82 and sample '89. The slabs of solid rocket propellant were taken for testing by using a lathe with saw type sparkless milling cutter and a face milling machine to get the samples in form of rectangular prisms with dimensions:

- length – 60.0 mm,
- width 12.0-13.0 mm,
- thickness 3.0-3.5 mm.

Rectangular prisms of propellant samples were tested by DMA Q800 of TA Instruments.

Mechanical properties of solid rocket propellant samples were tested according to STANAG 4540 at following conditions:

- type of mounting: dual-cantilever,
- range of temperature from -100°C to $+120^{\circ}\text{C}$,
- time for sample conditioning at temperature of -100°C - 3 min.,
- rate of heating: $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$,
- amplitude of driving force enforcing the strain: $20\ \mu\text{m}$,
- frequency of vibrations – 1 Hz.

2.2. Tests of Thermal Properties

Differential scanning calorimeter DSC Q100 of TA Instruments was used to test thermal characteristics. The temperature of glass transition was measured according to STANAG 4515 in following conditions:

- scope of temperatures: -80°C to 50°C ,
- temperature build-up rate: $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$,
- washing out gas – nitrogen,
- airtight aluminium vessels.

To identify the energy of activation the analyses were performed within the range of temperatures from 20°C to 300°C for rates of build-up $\beta = 2, 4, 8$ and $16^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

2.3. Przyspieszone starzenie próbek

Wybrane paliwa raketowe poddawano przyspieszonemu starzeniu zgodnie z porozumieniem AOP-48 [15]. Próbki paliw były starzone w postaci gotowych do badań prostopadłościów oraz w postaci okrągłego plastra (rys. 1a i 1b). Warunki przyspieszonego starzenia próbek stałych paliw raketowych przedstawiono w tabeli 1.

2.3. Accelerated Ageing of Samples

Selected rocket propellants were aged according with agreement AOP-48 [15]. The samples of propellant were aged in the form of rectangular prisms ready for testing and in the form of a round slice (Fig. 1a and 1b). Conditions of accelerated ageing for solid rocket propellant samples are presented in Table 1.

Tabela 1. Warunki przyspieszonego starzenia próbek stałych paliw raketowych
Table 1. Conditions of accelerated ageing for solid rocket propellant samples

Parametr / Parameter	Czas [dni] / Time [days]
5 lat w temperaturze / years in temperature 75°C	9,5
10 lat w temperaturze / years in temperature 75°C	19
5 lat w temperaturze / years in temperature 90°C	1,72
10 lat w temperaturze / years in temperature 90°C	3,43

3. Wyniki badań

3.1. Badania stabilności chemicznej

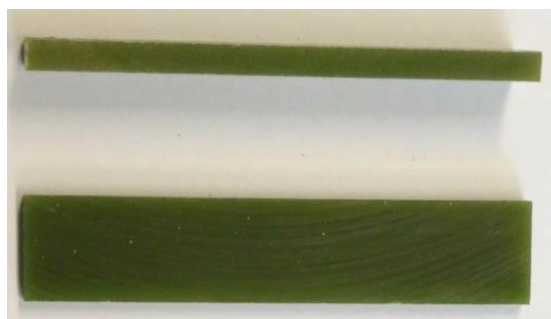
Badania wytypowanego stałego paliwa raketowego rozpoczęto od określenia jego składu i stabilności chemicznej. Do oznaczania składu paliwa zastosowano wysokosprawny chromatograf cieczowy firmy Waters (Alliance 2690/2695) z detektorem UV-VIS (PDA 2998).

3. Test Results

3.1. Testing Chemical Stability

Tests of selected solid rocket propellant were started by establishing its composition and chemical stability. Highly efficient liquid chromatograph made by Waters (Alliance 2690/2695) with detector UV-VIS (PDA 2998) was used to identify the propellant composition.

a)



b)



Rys. 1. Próbki paliwa raketowego poddane przyspieszonemu starzeniu:

a) prostopadłościan, b) plaster

Fig. 1. Samples of rocket propellant subjected to accelerated ageing:

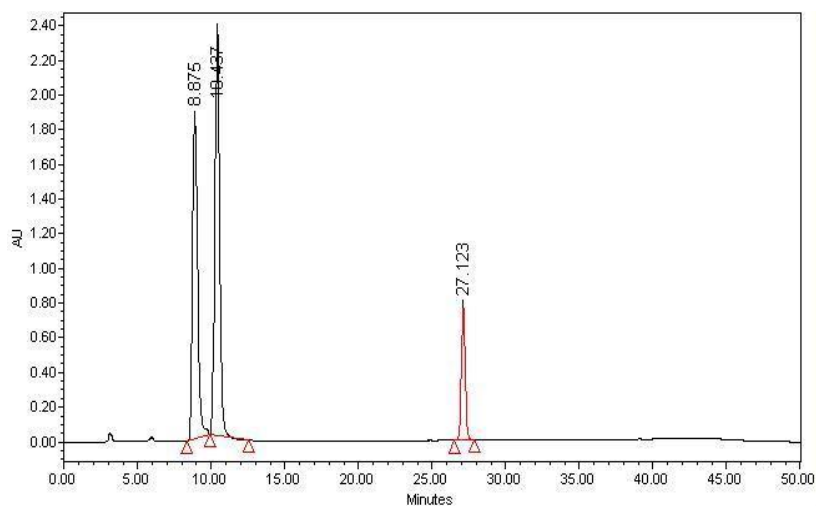
a) rectangular prism, b) slice

Rozdział składników przeprowadzono stosując kolumnę C18 (250 x 4,6 mm, o średnicy ziaren 5 µm w temperaturze 25°C. Detekcji badanych składników dokonywano przy długości fali 220 nm. W celu uzyskania odpowiedniego rozdziału składników paliwa zastosowano jako fazę ruchomą mieszaninę wody i metanolu, stosując elucję gradientową.

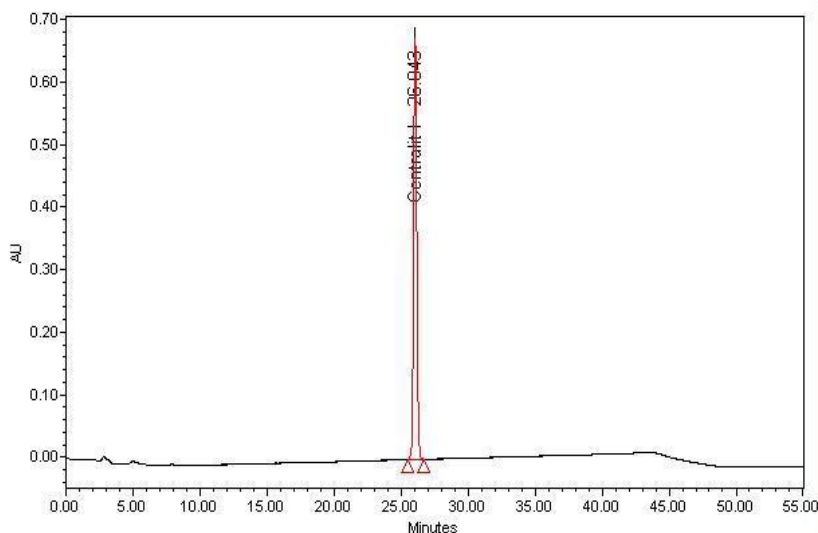
Chromatogram wytypowanego paliwa raketowego przedstawiono na rysunku 2. Na rysunku 3 zamieszczono chromatogram wzorca centralitu I (stabilizator badanego paliwa raketowego). Rysunek 4 przedstawia widma UV składników badanego paliwa raketowego. W tabeli 2 zamieszczono czasy retencji składników stałego paliwa raketowego.

Column C18 (250 x 4.6 mm, with diameter of grains 5.0 µm) was used to separate components at temperature of 25°C. The fractions were detected on 220 nm wavelength. To get suitable separation of propellant compounds a mixture of water and methanol was used as a moving phase for gradient elution.

A chromatogram of selected rocket propellant is shown in Fig. 2. Fig. 3 shows a reference chromatogram of bi-phenyl-carbamide (stabiliser of tested rocket propellant). Figure 4 shows the UV spectrum of investigated rocket propellant components. Table 2 includes the retention times of solid rocket propellant components.



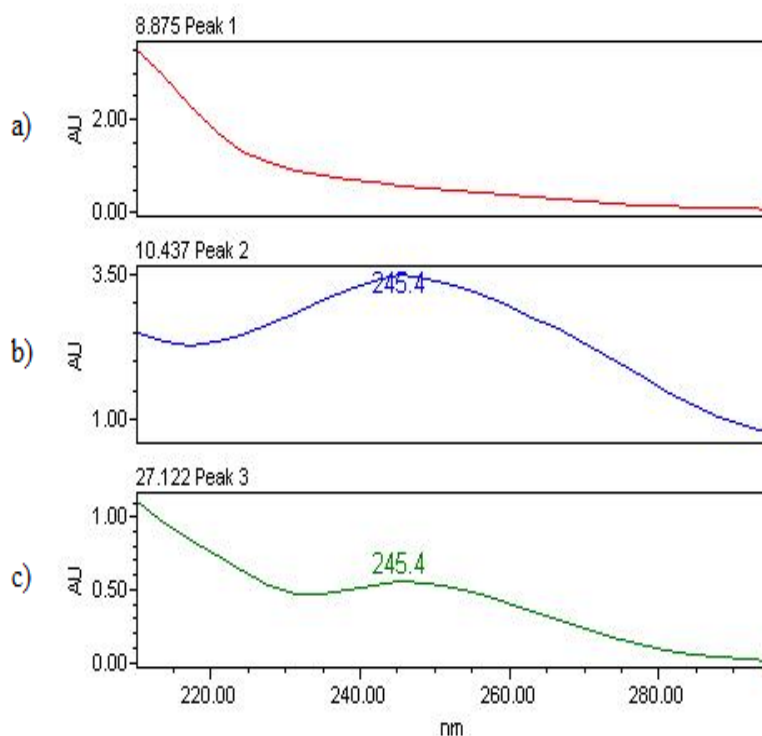
Rys. 2. Chromatogram badanej próbki stałego paliwa raketowego
Fig. 2. Chromatogram of a solid rocket propellant tested sample



Rys. 3. Chromatogram wzorca centralitu I
Fig. 3. Chromatogram of bi-phenyl-carbamide reference

Tabela 2. Czasy retencji składników badanego paliwa raketowego
 Table 2. Retention times of tested rocket propellant components

Składnik paliwa raketowego/ <i>Rocket fuel component</i>	Czas retencji/ <i>Retention time [min]</i>
Nitrogliceryna / <i>Nitro-glycerine</i>	8,88
Trinitrotoluen / <i>Tri-nitro-toluene</i>	10,44
centralit I / <i>Bi-phenyl-carbamide</i>	27,12



Rys. 4. Widma UV składników badanego paliwa raketowego:
 a) nitrogliceryna, b) trinitrotoluen, c) centralit I

Fig. 4. UV spectra of tested rocket propellant components:
 a) nitro-glycerine, b) tri-nitro-toluene, c) bi-phenyl-carbamide

Wykonano również badania stabilności chemicznej oznaczając ubytek stabilizatora oraz ilość efektywnego stabilizatora, który pozostał w stałych paliwach raketowych po przyspieszonym starzeniu. Wyniki analiz przedstawiono w tabeli 3.

Oznaczanie ubytku stabilizatora oraz ilości efektywnego stabilizatora wykazały, że następuje wzrost ubytku stabilizatora wraz ze wzrostem czasu przyspieszonego starzenia.

Na podstawie przeprowadzonych analiz HPLC można jednoznacznie stwierdzić, że rodzaj i wielkość próbek paliw poddanych starzeniu, nie mają dużego wpływu na uzyska-

Chemical stability has been also investigated by the loss of stabiliser and the contents of effective stabiliser left in the solid rocket propellants after the accelerated ageing. The results are presented in table 3.

The identification of stabiliser loss and quantity of effective stabiliser has indicated that stabiliser depletion increases with the time of accelerated ageing.

On the basis of conducted HPLC analyses it may be clearly stated that the type and size of propellant samples subjected to ageing have no significant im-

ne wyniki. Warto zauważyć, że próbki do badań wykonywano w postaci prostopadłościanu, który był bezpośrednio analizowany za pomocą aparatu DMA oraz plastra, który był następnie przycinany do odpowiednich rozmiarów. Stwierdzono, że możliwe jest przeprowadzenie procesu przyspieszonego starzenia (zgodnie ze STANAG AOP-48) dla badanych paliw w wyższej temperaturze tj. w temp. 90°C, co w efekcie wpływa na skrócenie czasu badania. Uzyskane wyniki stabilności chemicznej dla próbek starzonych w temp. 75°C oraz 90°C nie wykazują znaczących różnic i są porównywalne.

on received results. It is worth to note that tested samples had the form of a rectangular prism which was directly tested by DMA apparatus, and a slice that was next cut to suitable sizes. It was found out that it is possible to run the process of accelerated ageing (according to STANAG AOP-48) for tested propellants at the higher temperature of 90°C what shortens the time of testing. Received results of chemical stability for samples aged at 75°C and 90°C do not show significant differences and are comparable.

Tabela 3. Wyniki badań stabilności chemicznej badanego paliwa raketowego metodą HPLC

Paliwo raketowe	Parametr	Warunki starzeniowe					
		prostopadłościan				plaster	
		5 lat w temp. 75°C	10 lat w temp. 75°C	5 lat w temp. 90°C	10 lat w temp. 90°C	5 lat w temp. 90°C	10 lat w temp. 90°C
Próbka '82	ubytek stabilizatora [%]	39,90	50,44	38,37	45,19	34,56	45,03
	ilość efektywnego stabilizatora [%]	2,32	1,92	2,38	2,12	2,53	2,12
Próbka '89	ubytek stabilizatora [%]	28,12	35,09	30,79	38,76	26,78	40,35
	ilość efektywnego stabilizatora [%]	2,74	2,48	2,64	2,34	2,79	2,28

Table 3. Test results on chemical stability of investigated rocket fuel received by HPLC method

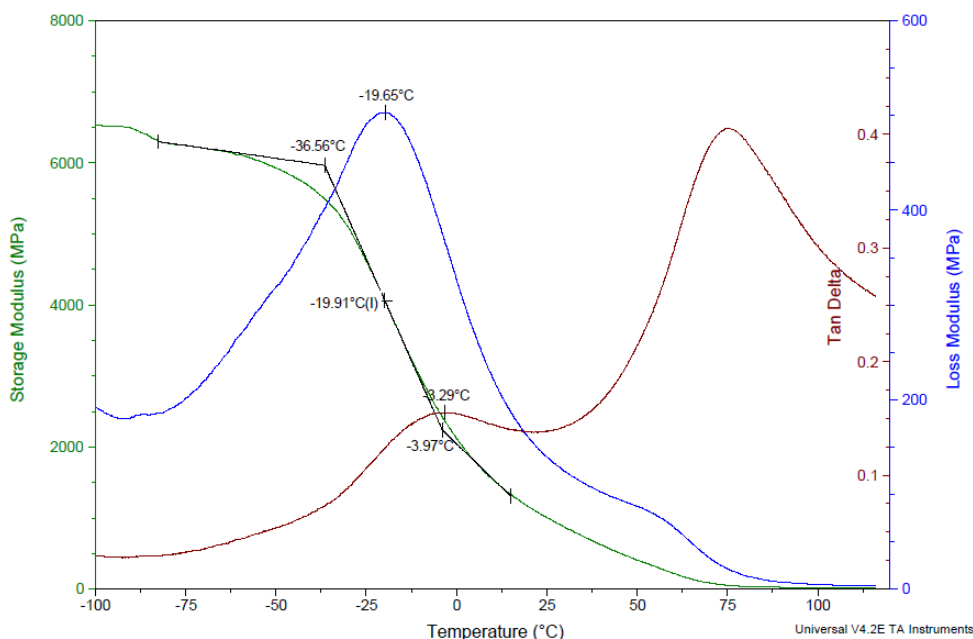
Rocket propellant	Parametr	Conditions of ageing					
		Perpendicular prism				Slice	
		5 years at 75°C	10 years at 75°C	5 years at 90°C	10 years at 90°C	5 years at 90°C	10 years at 90°C
Sample '82	Loss of stabiliser [%]	39,90	50,44	38,37	45,19	34,56	45,03
	Portion of effective stabiliser [%]	2,32	1,92	2,38	2,12	2,53	2,12
Sample '89	Loss of stabiliser [%]	28,12	35,09	30,79	38,76	26,78	40,35
	Portion of effective stabiliser [%]	2,74	2,48	2,64	2,34	2,79	2,28

3.2. Wyniki badań mechanicznych

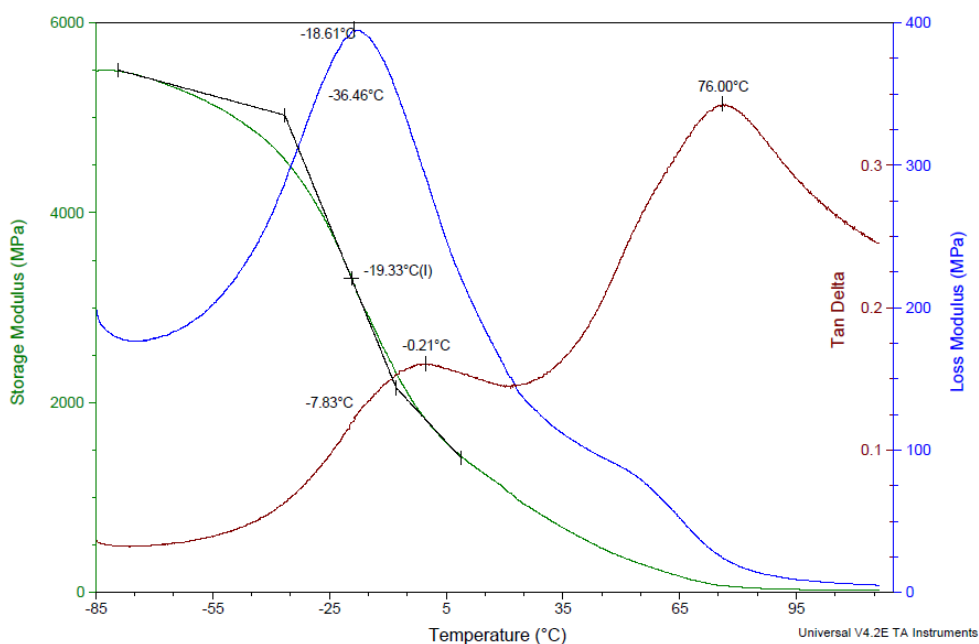
Rysunki 5-6 przedstawiają termogramy DMA, odpowiednio próbki '82 i próbki '89 niestarczonych paliw raketowych – z krzywymi: dynamicznego modułu sprężystości (E'), dynamicznego modułu stratności (E'') oraz współczynnika tłumienia ($\tan \delta$) w funkcji temperatury.

3.2. Results of Mechanical Tests

Figures 5-6 show DMA thermograms for samples '82 and '89 respectively of not aged rocket propellants with the plots of: dynamic module of elasticity (E'), dynamic module of losses (E'') and damping coefficient ($\tan \delta$) versus temperature.



Rys. 5. Termogram DMA próbki '82 niestarczonego paliwa raketowego
Fig. 5. Thermogram DMA for sample '82 of not aged rocket propellant



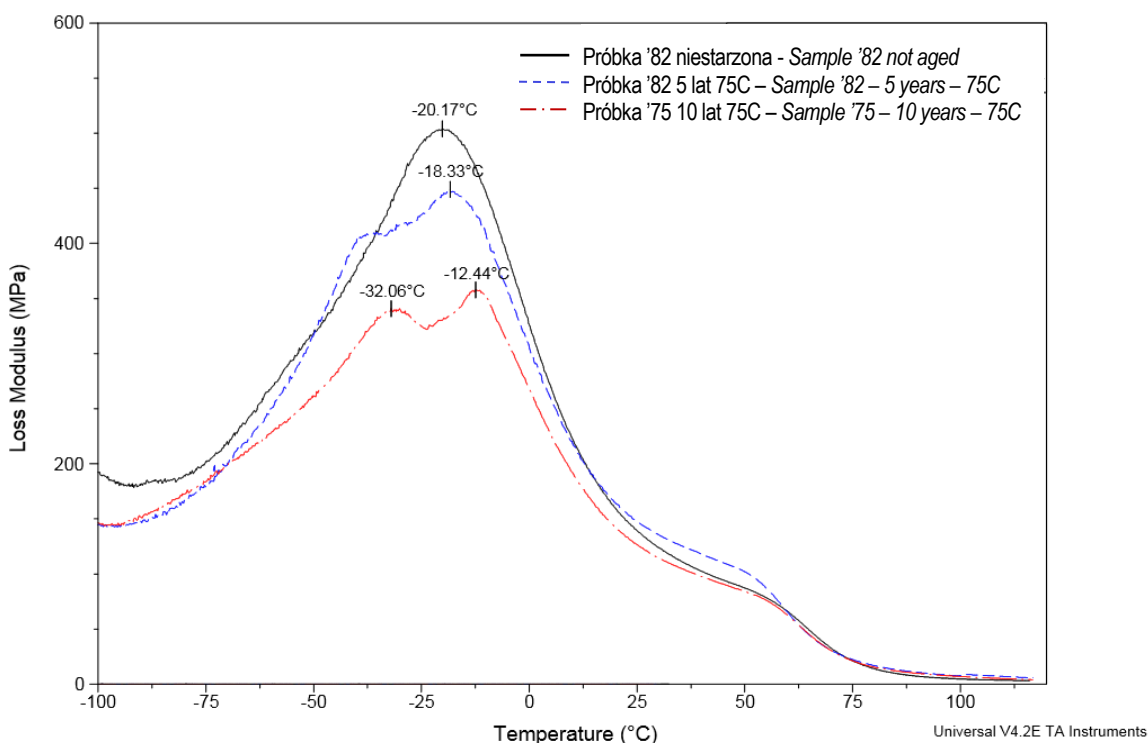
Rys. 6. Termogram DMA próbki '89 niestarczonego paliwa raketowego
Fig. 6. Thermogram DMA for sample '89 of not aged rocket propellant

Metoda DMA pozwala na uzyskanie największej liczby informacji o materiale podczas pojedynczego pomiaru, czyli przeprowadzenie jednoczesnej analizy temperaturowej, częstotliwościowej i strukturalnej. W przypadku termogramu niestarzanej próbki '82 początek obszaru zaszklania paliwa znajduje się po osiągnięciu temperatury $-36,56^{\circ}\text{C}$ na krzywej modułu sprężystości. Temperatura zeszklenia paliwa to maksimum w temperaturze $-19,65^{\circ}\text{C}$ na krzywej stratności E'' . Obszary zeszklenia i mięknienia badanego paliwa mają maksima $-3,29^{\circ}\text{C}$ i $75,82^{\circ}\text{C}$ na krzywej $\tan \delta$. W przypadku termogramu niestarzanej próbki '89 wartość modułu sprężystości spada gwałtownie po osiągnięciu temperatury $-36,46^{\circ}\text{C}$ (punkt onset), oznaczając obszar zeszklenia paliwa. Temperatura zeszklenia paliwa to maksimum w temperaturze $-18,61^{\circ}\text{C}$ na krzywej stratności E'' . Krzywa $\tan \delta$ osiąga dwa maksima, $-0,21^{\circ}\text{C}$ i 76°C , które odpowiadają obszarom zeszklenia i mięknienia badanego paliwa.

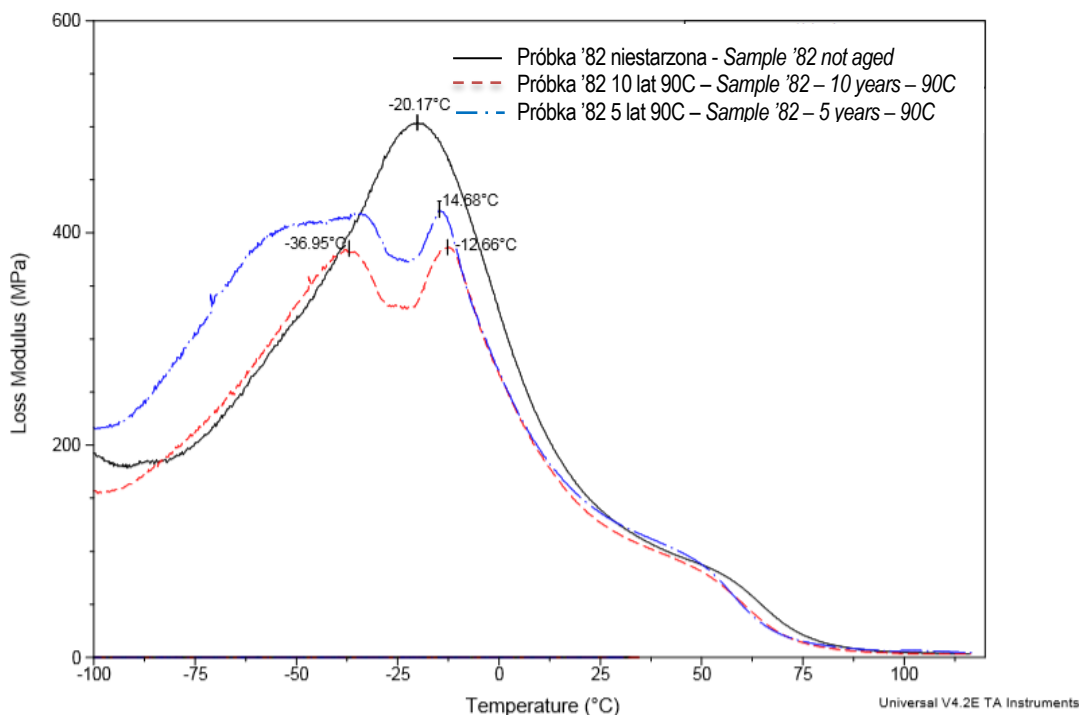
Rysunki 7-8 przedstawiają krzywe modułów stratności (E'') w funkcji temperatury przykładowej próbki '82 starzonej w 75°C i 90°C .

DMA method provides the greatest amount of data on the material under a single measurement as it performs simultaneously a temperature, frequency and structural analysis. Thermogram shows the start of glass transition process of not aged sample '82 at temperature $-36,56^{\circ}\text{C}$ on the graph of elasticity module. Propellant glassing temperature is a maximum on the graph of losses E'' at $-19,65^{\circ}\text{C}$. Regions of glass transition and softening for tested propellant have maximal values $-3,29^{\circ}\text{C}$ and $75,82^{\circ}\text{C}$ on $\tan \delta$ graph. In the case of not aged sample '89 the value of elasticity module falls rapidly after reaching temperature $-36,46^{\circ}\text{C}$ (onset point) what marks a region of propellant glassing. Propellant glassing temperature is a maximum at temperature of $-18,61^{\circ}\text{C}$ on the graph of losses E'' . The graph of $\tan \delta$ has two maximal values: $-0,21^{\circ}\text{C}$ and 76°C which correspond to regions of glassing and softening for tested propellant.

Figures 7-8 include graphs of losses modules (E'') versus temperature for exemplary sample '82 aged at 75°C and 90°C .



Rys. 7. Moduł stratności próbki '82 paliwa raketowego po przyspieszonym starzeniu (75°C)
Fig. 7. Module of losses for rocket propellant sample '82 after accelerated ageing (75°C)



Rys. 8. Moduł stratności próbki '82 paliwa raketowego po przyspieszonym starzeniu (90°C)

Fig. 8. Module of losses for rocket propellant sample '82 after accelerated ageing (90°C)

W tabelach 4 i 5 przedstawiono wyniki pomiarów temperatury zeszklenia odczytane z krzywych stratności E''.

Tables 4 and 5 include measurement results for glassing temperatures which were read out from the graph of losses E''.

Tabela 4. Temperatury zeszklenia próbek '82 uzyskane za pomocą analiz DMA

Table 4. Temperatures of glassing for samples '82 received by DMA analyses

Stałe paliwo raketowe/ Solid rocket propellant	Temperatura zeszklenia/ Temperature of glassing [°C]
	Odczyt z krzywej/ Reading from the graph E''
próbka '82, niestarzona / Sample '82 - not aged	-20,26
próbka '82, 5 lat w 75°C / Sample '82 - 5 years at 75°C	-18,34
próbka '82, 10 lat w 75°C / Sample '82 - 10 years at 75°C	-12,40
próbka '82, 5 lat w 90°C / Sample '82 - 5 years at 90°C	-14,75
próbka '82, 10 lat w 90°C / Sample '82 - 10 years at 90°C	-12,60

W przypadku przyspieszonego starzenia prowadzonego w temp. 75°C stwierdzono, że temperatura zeszklenia wyznaczana z krzywych E'' maleje dla badanych próbek paliwa raketowego wraz z długością starzenia.

In case of accelerated ageing at 75°C it was stated for the tested samples of rocket propellant that the glassing temperature established from the plots of E'' decreases with the time of ageing.

Tabela 5. Temperatury zeszklenia próbek '89 uzyskane za pomocą analiz DMA
 Table 5. Temperatures of glassing for samples '89 received by DMA analyses

Stałe paliwo raketowe/ Solid rocket propellant	Temperatura zeszklenia/ Temperature of glassing [°C]
	Odczyt z krzywej/ Reading from the graph E''
próbka '89, niestarzona / Sample '89 - not aged	-18,61
próbka '89, 5 lat w 75°C / Sample '89 - 5 years at 75°C	-18,39
próbka '89, 10 lat w 75°C / Sample '89 - 10 years at 75°C	-12,17
próbka '89, 5 lat w 90°C / Sample '89 - 5 years at 90°C	-14,58
próbka '89, 10 lat w 90°C / Sample '89 - 10 years at 90°C	-11,33

Wyniki uzyskane dla próbek '82 i '89, które poddane zostały starzeniu w temp. 90°C, wymagają szczegółowej analizy, tj. badania degradacji łańcucha nitrocelulozowego, badania zawartości plastyfikatora, które pomogą wyjaśnić przyczynę zachodzących zmian.

3.3. Wyniki badań termicznych

Wyniki analiz termicznych DSC pozwalają na wyznaczenie temperatury zeszklenia oraz energii aktywacji rozkładu termicznego badanej próbki, co przedstawiono w tabelach 6-9. Przykładowe krzywe DSC uzyskane podczas wyznaczania energii aktywacji zamieszczono na rys. 9.

Results received for samples '82 and '89 aged at 90°C need a deeper analysis concerning degradation of nitrocellulose chain and content of the plasticiser to explain the reasons of the changes.

3.3. Results of Thermal Tests

Results of DSC thermal tests can be used for identification of the glassing temperature and the activation energy of sample thermal decomposition which are illustrated in tables 6-9. Exemplary DSC plots received at identification of the activation energy are shown in Fig. 9.

Tabela 6. Temperatury zeszklenia próbek '82 uzyskane za pomocą analiz DSC
 Table 6. Temperatures of glassing for samples '82 received by DSC analyses

Stałe paliwo raketowe/ Solid rocket propellant	Temperatura zeszklenia/ Temperature of glassing [°C]		
	Początek/ Onset	Środek/ Midpoint	Koniec/ Endset
próbka '82, niestarzona / Sample '82 - not aged	-4 1	-32,2	-25,1
próbka '82, 5 lat w 75°C / Sample '82 - 5 years at 75°C	-50,3	-33,7	-27,8
próbka '82, 10 lat w 75°C / Sample '82 - 10 years at 75°C	-50,2	-31,7	-26,4
próbka '82, 5 lat w 90°C / Sample '82 - 5 years at 90°C	-49,2	-32,0	-24,8
próbka '82, 10 lat w 90°C / Sample '82 - 10 years at 90°C	-48,5	-30,8	-23,9

Tabela 7. Temperatury zeszklenia próbek '89 uzyskane za pomocą analiz DSC

Table 7. Temperatures of glassing for samples '89 received by DSC analyses

Stałe paliwo raketowe/ Solid rocket propellant	Temperatura zeszklenia/ Temperature of glassing [°C]		
	Początek/ Onset	Środek/ Midpoint	Koniec/ Endset
próbka '89, niestarzona / <i>Sample '89 - not aged</i>	-53,7	-32,0	-22,5
próbka '89, 5 lat w 75°C / <i>Sample '89 - 5 years at 75°C</i>	-53,8	-33,4	-23,7
próbka '89, 10 lat w 75°C / <i>Sample '89 - 10 years at 75°C</i>	-51,0	-30,8	-24,3
próbka '89, 5 lat w 90°C / <i>Sample '89 - 5 years at 90°C</i>	-53,5	-30,7	-23,0
próbka '89, 10 lat w 90°C / <i>Sample '82 - 10 years at 90°C</i>	-52,6	-35,5	-25,6

Wartości temperatur charakterystycznych dla procesu zeszklenia uzyskane dla próbek paliw raketowych '82 oraz '89 nie pozwalają na jednoznaczne określenie czy podczas procesu starzeniowego doszło do zmian w badanym materiale. Proces zeszklenia jest przemianą charakteryzującą się niską energetycznością, co utrudnia proces rejestracji metodą analizy DSC. Z uwagi na ograniczoną pojemność zastosowanych naczynek pomiarowych masa próbki wynosiła około 10 mg, dlatego uzasadnione jest użycie tygeli o większej pojemności w dalszych badaniach.

Values of temperatures which are characteristic for the process of glass transition and which were obtained for samples of rocket propellant '82 and '89 do not lead to a definite conclusion if the process of ageing has triggered any changes within tested material. Process of glassing is a low energy level transition what harms its recording by DSC method of analysis. The mass of the sample was limited to ca. 10 mg by the capacity of measurement vessels so the use of greater melting pots is justified for future tests.

Tabela 8. Energia aktywacji próbek '82 uzyskane za pomocą analiz DSC

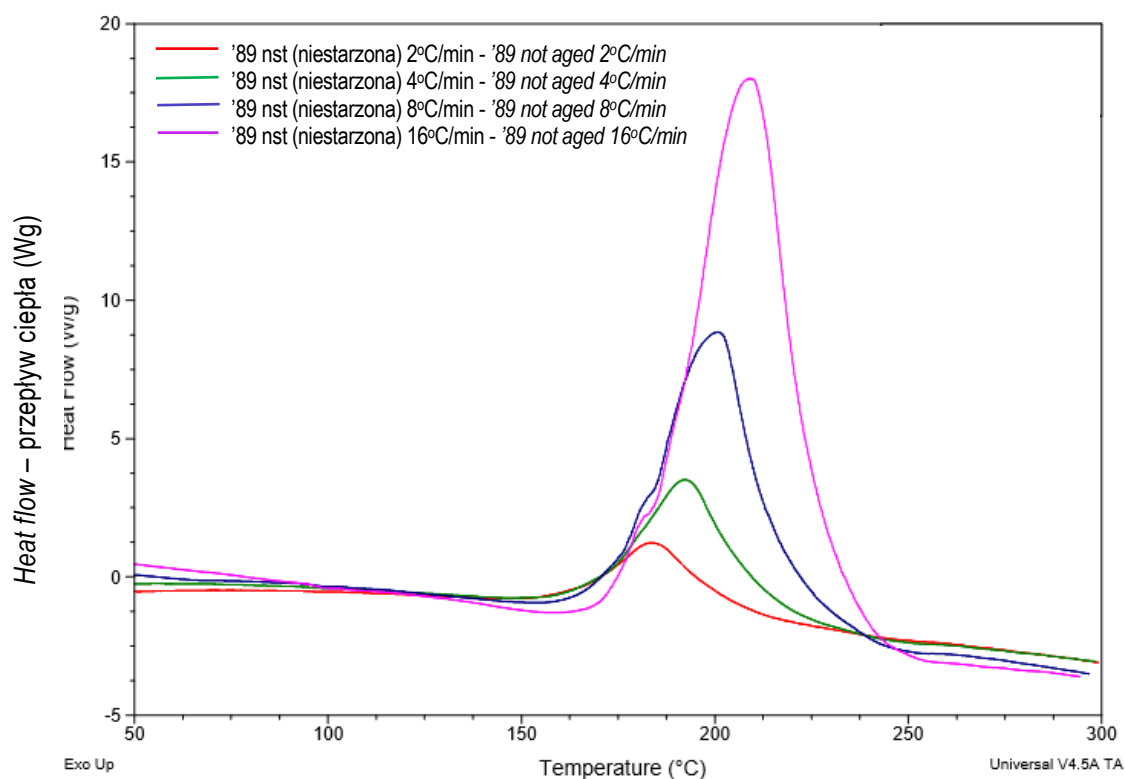
Table 8. Energies of activation for samples '82 received by DSC analyses

Próbka paliwa '82 / Sample of propellant '82	E _a [kJ/mol]	
	Kissinger	Ozawa
próbka '82, niestarzona / <i>Sample '82 - not aged</i>	141,7±1,8	142,1±1,7
próbka '82, 5 lat w 75°C / <i>Sample '82 - 5 years at 75°C</i>	148,9±5,8	149,0±5,5
próbka '82, 10 lat w 75°C / <i>Sample '82 - 10 years at 75°C</i>	149,9±6,0	150,0±5,8
próbka '82, 5 lat w 90°C / <i>Sample '82 - 5 years at 90°C</i>	142,7±2,5	143,1±2,4
próbka '82, 10 lat w 90°C / <i>Sample '82 - 10 years at 90°C</i>	141,5±5,5	142,0±5,3

Tabela 9. Energia aktywacji próbek '89 uzyskana za pomocą analiz DSC

Table 9. Energies of activation for samples '89 received by DSC analyses

Próbka paliwa '89 / Sample of propellant '89	E _a [kJ/mol]	
	Kissinger	Ozawa
próbka '89, niestarzona / Sample '89 - not aged	139,4±7,3	140,0±6,9
próbka '89, 5 lat w 75°C / Sample '89 - 5 years at 75°C	142,2±1,2	143,2±1,1
próbka '89, 10 lat w 75°C / Sample '89 - 10 years at 75°C	146,5±4,8	146,7±4,6
próbka '89, 5 lat w 90°C / Sample '89 - 5 years at 90°C	146,8±4,0	147,1±3,8
próbka '89, 10 lat w 90°C / Sample '89 - 10 years at 90°C	139,4±9,0	140,0±8,7



Rys. 9. Krzywe DSC uzyskane dla próbki '89 niestarzonego ($\beta = 2, 4, 8$ oraz $16^\circ\text{C}/\text{min}$)

Fig. 9. DSC graphs received for not aged sample '89 ($\beta = 2, 4, 8$ and $16^\circ\text{C}/\text{min}$)

Uzyskane wartości energii aktywacji podobnie jak parametry procesu zeszklenia nie pozwalają jednoznacznie stwierdzić wpływu procesu starzeniowego. Próbka '89 (10 lat w 90°C) charakteryzuje się największą niepewnością pomiarową. Wynika to z faktu, że próbka ta była bardzo niejednorodna lub też zaszły w niej pewne zmiany będące konsekwencją kondycjonowania termicznego.

Received values of activation energies, like the parameters of glassing process, cannot indicate definitely on any impact of the ageing process. The sample '89 (10 years at 90°C) is characterised by the greatest measurement uncertainty. It may be caused by the fact of its low homogeneity or the changes it suffered under the process of thermal conditioning.

4. Wnioski

W pracy przeprowadzono analizy mające na celu określenie wpływu przyspieszonego starzenia na właściwości termiczno-mechaniczne homogenicznych stałych paliw raketowych. Z punktu widzenia eksploatacji paliw raketowych oraz sprawdzania zachowania właściwości użytkowych podczas wieloletniego przechowywania, uzasadnione było określenie parametrów procesu zeszklenia oraz kinetyki rozkładu w/w próbek.

Uzyskane wyniki pokazują zmiany właściwości mechanicznych określonych metodą DMA. Wskutek przyspieszonego starzenia następuje przesunięcie pików odpowiadających procesowi zeszklenia badanych próbek paliw raketowych w kierunku wyższych temperatur, w stosunku do próbki niestarzonej. Zmiany te mogą być spowodowane degradacją łańcucha nitrocelulozowego lub procesami starzeniowymi plastyfikatora, co wpływa na zachowanie się próbek paliw podczas badań termiczno-mechanicznych.

Analizując wyniki badań można również stwierdzić, że metoda DMA jest bardziej wiarygodna, w przypadku oznaczania parametrów procesu zeszklenia, niż DSC. Wynika to z faktu, iż w badaniach kalorymetrycznych wykorzystuje się zdecydowanie mniejsze ilości próbki, co znacząco wpływa na jednorodność materiału użytego do analiz.

Konieczne są dalsze prace związane z badaniem wpływu przyspieszonego starzenia na właściwości termiczno-mechaniczne stałych paliw raketowych. Planowane jest wykorzystanie chromatografii żelowej celem oceny stopnia degradacji łańcucha nitrocelulozowego oraz badania właściwości fizykochemicznych plastyfikatora.

Literatura / Literature

- [1] Cegła Marcin, Borkowki Jacek, Zmywaczyk Janusz, Koniorczyk Piotr, Florczak Bogdan, Miszczak Maciej, *Determination of Glass Transition Temperature of Double-base Rocket Propellants with the Use of Dynamic Mechanical Analysis*, Problemy Mechatroniki. Uzbrojenie, lotnictwo, inżynieria bezpieczeństwa, 61 (19), 2015, p. 11-18,
- [2] Standardization Agreement STANAG NATO 4540 (Edition 1), Explosives, Procedures for Dynamic Mechanical Analysis (DMA) and Determination of Glass Transition Temperature, 2002,

4. Conclusions

The paper describes the analyses aimed to assess the impact of accelerated ageing on thermo-mechanical properties of homogeneous solid rocket propellants. The identification of parameters of glass transition and kinetics of decomposition for the samples was an essential question for rocket propellant use at service lifetime and preservation of technical efficiency at long term storing.

Received results show the changes of mechanical characteristics identified by DMA method. The accelerated ageing makes the peaks corresponding to glass transition of tested rocket propellant samples shift towards the higher temperatures comparing to not aged samples. These changes may be caused by degradation of a nitrocellulose chain or by the ageing processes of plasticiser what is reflected in behaviour of propellant samples at thermo-mechanical tests.

Moreover the results of investigations show that the DMA method is more reliable for identification of glass transition process parameters than DSC method. It is caused by the fact of using smaller sizes of samples in calorimetric tests what significantly affects the homogeneity of material used for analyses.

Further investigations on influence of the accelerated ageing onto thermo-mechanical characteristics of solid rocket propellants have to be continued. Gelatine chromatography is planned to be used for evaluation of degradation of nitrocellulose chain and investigation of physical-chemical characteristics of plasticiser.

- [3] Maciej Miszczak, Jacek Borkowski, Henryk Terenowski, *An Aanalysis of Test Methods on Physicochemical Properties of Solid Rocket Propellants on the Basis of the Polish Standards*, Problemy Techniki Uzbrojenia, zeszyt 110, 2009, str. 133-141,
- [4] Kevin Menard, *Dynamic Mechanical Analysis. A Practical Introduction*, CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton, London, New York, 2008,
- [5] Homer Kissinger, *Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis*, *Analytical Chemistry*, 29, p. 1702-1706, 1957,
- [6] Takeo Ozawa, *Kinetic Analysis of Derivative Curves in Thermal Analysis*, *Journal of Thermal Analysis*, 2, p. 301-324, 1970,
- [7] Marcin Cegła, Janusz Zmywaczyk, Piotr Koniorczyk, *Badania dwu-bazowego paliwa raketowego za pomocą dynamicznej analizy mechanicznej*, *Problemy Techniki Uzbrojenia*, 130 (2), 2014, p. 49-55,
- [8] Marcin Cegła, Jacek Borkowki, Janusz Zmywaczyk, Piotr Koniorczyk, Bogdan Florczak, *Zastosowanie porozumienia normalizacyjnego STANAG 4540 w badaniu stałych paliw raketowych*, *Problemy Techniki Uzbrojenia*, 133 (1), 2015, p. 7-19,
- [9] Marcin Cegła, Jacek Borkowki, Janusz Zmywaczyk, Piotr Koniorczyk, Kamil Prusak, *Thermo-mechanical Analysis of Homo- and Heterogeneous Solid Rocket Propellants*, *Advanced Materials Research*, 1126, 2015, p. 194-200,
- [10] Sanja Matečić Musanic, Muhamed Suceska, Rajic Linaric, Bakija Sanko, Ruzica Culjak, *Changes of Dynamic Mechanical Properties of Double Based Rocket Propellant During Artificial Ageing*, *Proceedings of 7th International Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials*, p. 570-583, Pardubice, Czech Republic, 2004,
- [11] Sanja Matečić Musanic, Muhamed Suceska, Bakija Sanko, *Influence of Testing Conditions on Results of Dynamic Mechanical Analysis of Double Based Rocket Propellant*, *Proceedings of 5th International Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials*, p. 223-233, Pardubice, Czech Republic, 2002,
- [12] Sanja Matečić Musanic, Muhamed Suceska, *Artificial Ageing of Double Base Rocket Propellant, Effect on Dynamic Mechanical Properties*, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 96 (2), 2009, p. 523-529,
- [13] Sanja Matečić Musanic, Muhamed Suceska, Ivona Fiamengo, *Study of Mechanical Properties of Naturally Ageing Double Base Rocket Propellants*, *Central European Journal of Energetic Materials*, 7(1), 2010, p. 47-60,
- [14] Sanja Matečić Musanic, Muhamed Suceska, *Dynamic Mechanical Properties of Artificially Aged Double Base Rocket Propellants and the Possibilities for the Prediction of their Service Lifetime*, *Central European Journal of Energetic Materials*, 10(2), 2013, p. 225-244,
- [15] Standardization Agreement STANAG NATO AOP-48, *Explosives, Nitrocellulose-based Propellants, Stability Test Procedures and Requirements Using Stabilizer Depletion*, Edition 2, 2008.

Literatura / Literature

- [1] <http://ais.pansa.pl/aip/aip/> (dostęp: 25.04.2017)
- [2] Praca zbiorowa, Zbiór Informacji Lotniczych (AIP) Polska, Polska Agencja Żeglugi Powietrznej. Warszawa, 2017
- [3] <http://antyweb.pl/czy-drony-kradna-nasza-prywatnosc/> (dostęp:25.04.2017)
- [4] Ogłoszenie Nr 10 Prezesa Urzędu Lotnictwa Cywilnego z dnia 18 grudnia 2013 r. w sprawie programów szkoleń do uzyskania świadectw kwalifikacji członków personelu lotniczego oraz wpisywanych do nich uprawnień prowadzonych przez podmioty szkolące.

