



WŁAŚCIWOŚCI CIEPLNO-MECHANICZNE HETEROGENICZNEGO STAŁEGO PALIWA RAKIETOWEGO

THERMO-MECHANICAL ANALYSIS OF HETEROGENEOUS SOLID ROCKET PROPELLANT

Marcin CEĞŁA

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: ceglam@witu.mil.pl,

Janusz ZMYWACZYK, Piotr KONIORCZYK

Wojskowa Akademia Techniczna, ul. Gen. Witolda Urbanowicza 2, 00-908 Warszawa
Military University of Technology, 2 Gen. Witolda Urbanowicza Street, 00-908 Warszawa, Poland
Author's e-mail address: janusz.zmywaczyk@wat.edu.pl, piotr.koniorczyk@wat.edu.pl

DOI 10.5604/01.3001.0012.8315

Streszczenie: W artykule przedstawiono wyniki analizy cieplno-mechanicznej heterogenicznego paliwa raketowego H2, ze szczególnym uwzględnieniem wyznaczenia temperatury zeszklenia i mięknięcia. Właściwości mechaniczne, takie jak dynamiczny moduł sprężystości (E'), dynamiczny moduł stratności (E'') i $\tan(\delta)$ zostały zmierzone przy użyciu aparatury NETZSCH DMA 242C w zakresie temperatur od -120°C do $+80^{\circ}\text{C}$ przy szybkości ogrzewania 2 K/min przy częstotliwości przyłożonej siły $f = 1$ Hz. Względną rozszerzalność termiczną oraz współczynnik liniowej rozszerzalności termicznej ($CLTE$) próbki H2 określono przy użyciu dylatomtru NETZSCH DIL 402C w zakresie temperatur od 30°C do 80°C przy szybkości ogrzewania/chłodzenia wynoszącej 1 K/min. Właściwości termofizyczne, w tym przewodność cieplną, dyfuzyjność cieplną i ciepło właściwe, określono w zakresie temperatur od -20°C do $+80^{\circ}\text{C}$, stosując aparat KD2 Pro.

Słowa kluczowe: dynamiczna analiza mechaniczna, stałe paliwa raketowe, właściwości cieplne

1. Wstęp

Stałe paliwa raketowe stanowią grupę materiałów wysokoenergetycznych zawierających substancje palne i utleniające, dzięki czemu mogą ulegać spalaniu w otoczeniu at-

Abstract: The article presents results of thermo-mechanical analysis of heterogeneous solid rocket propellant H2, with special attention devoted to determining the glass transition temperature and softening temperature. Mechanical properties such as storage modulus (E'), loss modulus (E'') and $\tan(\delta)$ were measured using NETZSCH DMA 242C analyzer within temperature range from -120°C to $+80^{\circ}\text{C}$ at 2 K/min of heating rate and frequency of applied force $f = 1$ Hz. Relative thermal expansion as well as the Coefficient of Linear Thermal Expansion ($CLTE$) of H2 sample were determined using NETZSCH DIL 402C dilatometer within temperature range from 30°C to 80°C at 1 K/min of heating/cooling rate. The thermophysical properties including thermal conductivity, thermal diffusivity, and specific heat were determined within temperature range from -20°C to $+80^{\circ}\text{C}$ using KD2 Pro apparatus.

Keywords: Dynamic mechanical analysis, solid rocket propellants, thermal properties

1. Introduction

Solid rocket propellants belong to the group of high energetic materials containing combustible and oxidising compounds enabling them to burn in no-oxide envi-

mosfery beztlenowej. Współczesne stałe paliwa raketowe posiadają szereg właściwości pożądaných z punktu widzenia wydajnego i bezpiecznego użytkowania. Do najważniejszych należą: duża trwałość chemiczna, dobre właściwości mechaniczne, wysokie ciepło spalania, niska wrażliwość na zapłon i detonacje, niski współczynnik rozszerzalności cieplnej, mała masa cząsteczkowa produktów spalania. Istotną jest także łatwa i bezpieczna obróbka mechaniczna oraz eksploatacja tego rodzaju paliw, a także dobra powtarzalność ich właściwości cieplno-mechanicznych [1,2]. Ze względu na skład chemiczny oraz sposób połączenia składników możemy wyróżnić paliwa homogeniczne, w których pomiędzy substancją palną i utleniaczem występuje wiązanie chemiczne oraz paliwa heterogeniczne stanowiące zasadniczo mieszaninę nie-związanych chemicznie substancji palnych i utleniaczy. Typowym przedstawicielem stałych paliw homogenicznych są paliwa dwubazowe, których dwa główne składniki - nitroceluloza (NC) i nitrogliceryna (NG), występują w ilościach odpowiednio: 50-60% oraz 30-49% [3]. Paliwa heterogeniczne, oprócz składników palnych i utleniaczy zawierają lepiszcza oraz dodatki modyfikujące szybkość spalania. Najczęściej występującymi utleniaczami są: chloran (VII) amonu NH_4ClO_4 , (skr. ang. AP) lub azotan (V) amonu NH_4NO_3 (skr. ang. AN). Do istotnych, eksploatacyjnych dodatków stałych raketowych paliw heterogenicznych, należą wysokoenergetyczne metale takie jak aluminium, magnez i bor zwiększające temperaturę gazowych produktów spalinowych, a co za tym idzie, siłę ciągu silnika raketowego. Materiały wiążące, których zawartość w paliwie waha się w granicach 10-15%, determinują właściwości mechaniczne paliwa raketowego oraz pozwalają na zachowanie kształtu ziarna paliwa raketowego. Są to substancje na bazie ciekłego kauczuku z grupami funkcyjnymi, takie jak: polibutadien zakończony grupami hydroksylowymi (HTPB), polibutadien zakończony grupami karboksylowymi (CTPB), oraz kauczuk butadieno-karboksylowo-nitrylowy (PBAN) [1,4].

Ze względu na stosowanie stałych paliw raketowych, ważne jest poznanie ich właściwości termicznych i mechanicznych, które

environment. Solid rocket propellants possess number of properties desirable from the point of view of efficient and safe usage. The most important are: high chemical stability, suitable mechanical properties, high calorific value, low sensitivity to ignition and detonation, low coefficient of thermal expansion, low molecular mass of combustion products. Moreover a simple and safe mechanical processing and use of such propellants together with a good repeatability of thermal-mechanical characteristics is also essential [1, 2]. Considering chemical composition as well as connection between ingredients, two main groups of solid propellants can be distinguished. The homogeneous propellants where the combusting and oxidising components are combined through chemical bonds, and the heterogeneous propellants which in general consist of a mixture of combustible substances and oxidisers. Typical representatives of the solid homogeneous propellants are double-base propellants containing two main components of nitrocellulose (NC) and nitroglycerine (NG) in respective ratio: 50-60% and 30-49 % [3]. The heterogeneous propellants beside the combustive and oxidising components also contain binding agents and additives modifying the rate of burning. Most common oxidisers are in that case: ammonium chlorate NH_4ClO_4 -(AP) or ammonium nitrate NH_4NO_3 -(AN). Highly energetic metals as aluminium, magnesium and boron are essential additives deployed in the solid rocket heterogeneous propellants to increase the temperature of gaseous combustion products and in consequence the thrust of a rocket motor. The binding agents stand for 10-15% of rocket propellant volume and define its mechanical properties and finally allow the preservation of propellant's grain. These compounds are based on liquid rubber comprising the functional groups such as: polybutadiene with hydroxyl groups (HTPB), polybutadiene with carboxyl groups (CTPB), and butadiene-carboxyl-nitril rubber (PBAN) [1,4].

Application of solid rocket propellants developed a need for identification of their thermal and mechanical properties which

warunkują prawidłową pracę silników raketowych. Metodą pozwalającą na badanie właściwości mechanicznych stałych paliw raketowych w szerokim zakresie temperatury, bez konieczności częstej wymiany próbek jest dynamiczna analiza mechaniczna (DMA). W metodzie DMA siła o niewielkiej amplitudzie działająca na badaną próbkę w sposób okresowy z częstością ω wywołuje w niej naprężenia $\sigma(t)$, które generują odkształcenia $\varepsilon(t)$. W przypadku materiału lepkosprężystego odkształcenia są przesunięte w fazie w stosunku do naprężeń o kąt δ , tym bardziej, im materiał jest mniej sprężysty [5]. Jako wynik pomiaru rejestrowane są wartości dynamicznego modułu sprężystości E' , dynamicznego modułu stratności E'' oraz tłumienia $\tan\delta$. Moduł E' odpowiada za sprężyste właściwości materiału, moduł E'' natomiast za właściwości lepkościowe. Tangens kąta przesunięcia fazowego odzwierciedla zdolność materiału do rozpraszania energii mechanicznej na drodze przegrupowania cząsteczek i tarcia wewnętrznego [5, 6]. Mierzone techniką DMA własności mechaniczne paliw pozwalają na ocenę zachowania paliwa raketowego podczas eksploatacji w ramach układu napędowego narażonego na okresowe obciążenia dynamiczne podczas transportu, zabiegów obsługowych, konserwacyjnych oraz podczas spalania w komorze silnika raketowego [7]. Odpowiedź materiału na okresowe obciążenie podczas badań DMA, jest szczególnie wrażliwa na zmiany fizykochemiczne, w tym przemiany fazowe, takie jak zeszklenie oraz miękniecie. Temperatura zeszklenia jest kluczowym parametrem z punktu widzenia eksploatacji stałych paliw raketowych i stanowi dolną granicę ich użytkowania. Temperatura zeszklenia stałych paliw raketowych, wyznaczana metodą DMA, jest szczególnie przydatnym parametrem w określaniu odporności paliwa na dynamiczne obciążenia podczas zapłonu w niskich temperaturach. Wzrost sztywności materiału paliwa spowodowany przejściem szklistym, może prowadzić do pojawienia się pęknięć, a w konsekwencji do niekontrolowanego wzrostu powierzchni spalania paliwa, co może być przyczyną zaburzeń pracy silnika raketowego lub jego eksplozji

effect efficient operation of rocket motors. Dynamic mechanical analysis (DMA) is a method used for investigation of mechanical properties of solid rocket propellants within a wide temperature range without a necessity for frequent replacement of samples. In DMA method a mechanical force of low amplitude is applied to a tested sample in a periodical way at frequency ω to cause the stresses $\sigma(t)$ which generate the strains $\varepsilon(t)$. The lower the level of elasticity is represented by a viscoelastic material the more the strains are shifted by phase angle δ in relation to the stresses [5]. Dynamic modulus of elasticity (storage module) E' , loss modulus E'' and damping $\tan\delta$ are recorder as the results of measurement. Module E' stands for elastic properties of material and module E'' describes the viscous properties. The tangent of the phase shift angle reflects the material ability for dissipation of mechanical energy through displacement of particles and internal friction [5, 6]. The mechanical characteristics of propellants measured by DMA technique provide the assessment of behaviour for the rocket propellant when used in a propulsion system subjected to periodical dynamical loads at transporting, maintenance and preventive servicing as well as during combustion in the rocket motor chamber [7]. Reaction of the material to periodical loads during DMA tests is especially sensitive to physicochemical changes that occur during phase transitions such as glass transition and softening. The glass transition temperature is a key parameter for the evaluation of solid rocket propellants and sets the bottom limit of their use. The glass transition of solid rocket propellants measured by DMA method is an especially useful parameter for identification of propellant's resistance against dynamical loads for ignitions at low temperatures. Increased stiffness of propellant caused by the glass transition may generate the creation of cracks, what in consequence leads to an uncontrolled increase of propellant burning surface which can lead to rocket motor malfunction and in the worst case explosion [8,9]. According

[8, 9]. Zgodnie z wytycznymi zawartymi w porozumieniu STANAG 4540, temperaturę zeszklenia T_g należy wyznaczać w punkcie maksimum krzywej E'' [10].

Innym zagadnieniem istotnym z punktu widzenia bezpiecznego użytkowania rakietowych wkładów napędowych na paliwo stałe, jest taki dobór materiałów obudowy oraz warstwy izolacyjnej, aby różnica wartości współczynnika rozszerzalności cieplnej w stosunku do zastosowanego paliwa raketowego była niewielka. W przypadku, gdy materiałem obudowy silnika raketowego jest stal, rozszerzalność cieplna obudowy jest dziesięciokrotnie mniejsza niż paliwa. Moduł Younga z kolei jest pięć rzędów wielkości większy dla stali niż dla paliwa. Efekt tych różnic jest szczególnie widoczny podczas obniżania temperatury silnika raketowego. Sztywna obudowa powstrzymuje skurcz paliwa, co prowadzi do powstania znacznych naprężeń, skierowanych promieniowo do wewnątrz ziarna, które w konsekwencji mogą doprowadzić do spękania paliwa lub rozwarstwień na granicy paliwo/obudowa [11, 12, 13]. W przypadku ładunków związanych z obudową komory spalania silnika raketowego tj. wklejonych do obudowy (z ang. case-bonded motor charges), połączenie między obudową, a paliwem przeciwdziała kurczeniu wzdłużnemu, powodując powstanie naprężeń ścinających na granicy połączenia [14]. W paliwach heterogenicznych występuje dodatkowo, różnica w wartościach współczynnika rozszerzalności cieplnej pomiędzy utleniaczem (AP), a substancją wiążącą (HTPB). W skrajnym przypadku naprężenia rozciągające na granicy AP/HTPB mogą prowadzić do powstania rozwarstwień między utleniaczem a lepiszczem i awarii silnika raketowego [15].

W pracy przedstawiono wyniki badań DMA stałego heterogenicznego paliwa raketowego H2. Podstawowymi składnikami paliwa są chloran (VII) amonu, proszek aluminium oraz kauczuk PBAN w ilościach odpowiednio 70%, 15% i 15%. Uzyskane wyniki porównano z przeprowadzonymi wcześniej badaniami stałego paliwa homogenicznego [16]. Dodatkowo określono współczynnik rozszerzalności cieplnej, a także parametry termofizyczne, takie jak przewodność cieplna k , dyfuzyjność cieplna D i

to the guidelines included in STANAG 4540 the glass transition temperature T_g has to be measured for the peak value of curve E'' [10].

Another essential subject in case of safe usage of solid rocket propellants is choosing the propellant, casing and insulating materials in a way to achieve similar values of thermal expansion coefficients. For instances when steel is used as the casing of the rocket motor the thermal expansion of the casing is ten times lower than for the rocket propellant. At the same time the Young modulus for steel is by five orders greater than for the propellant. An effect of these differences is especially visible when the temperature of rocket motor drops. The rigid casing prevents the contraction of the propellant which generates significant stresses acting in radial direction towards inside of the grain. In consequence it may lead to propellant fractures or delamination defects at the propellant and casing border [11, 12, 13]. When the charges are rigidly connected with the casing of a rocket motor combustion chamber, i.e. for the case-bonded motor charges, the connection between the casing and propellant acts against the longitude contraction what generates the tangential stresses in the bonding zone [14]. Additionally in heterogeneous propellants a difference between the values of thermal expansion coefficients for the oxidiser (AP) and the binder (HTPB) occurs. In the worst case, the tensile stresses at AP/HTPB border may generate delamination effects between the oxidiser and binder, and finally failure of the rocket motor [15].

The paper presents results of DMA tests for heterogeneous solid rocket propellant H2. Main components of the propellant include ammonium chlorate, aluminium powder and PBAN rubber in respective percentages 70%, 15% and 15%. Received results are compared with previously tested solid homogeneous propellant [16]. Additionally the coefficient of thermal expansion was identified together with thermophysical parameters as thermal conductivity k , thermal diffusivity D , and spe-

ciepło właściwe C_p przy użyciu analizatora KD2 Pro. Celem przeprowadzonych badań DMA była próba określenia, w oparciu o zmiany właściwości mechanicznych wraz z temperaturą, zakresu bezpiecznej eksploatacji paliwa H2. Wyznaczenie parametrów termofizycznych za pomocą urządzenia KD2 Pro jest próbą znalezienia łatwej i bezpiecznej metody badania materiałów wysokoenergetycznych.

2. Procedura eksperymentalna

2.1. Badania właściwości mechanicznych

Badania właściwości mechanicznych heterogenicznego paliwa raketowego H2 przeprowadzono przy użyciu analizatora NETZSCH DMA 242C w zakresie temperatur od -120°C do $+80^{\circ}\text{C}$, dla częstotliwości z pozostałymi parametrami, podanymi w Tabeli 1, zalecanymi przez normę NATO STANAG 4540. Wybrano tryb testowy typu podwójny wspornik i zastosowano ciekły azot w celu uzyskania temperatur poniżej 0°C . Wyniki porównano z poprzednio badanym homogenicznym paliwem raketowym S4 [16]. Parametry eksperymentalne DMA dla obu paliw przedstawiono w tabeli 1.

cific heat C_p with the use of KD2 Pro analyser. The aim of the DMA analysis was to find out the limits for safe use of H2 propellant on the basis of mechanical properties changes with temperature. Identification of thermophysical parameters by KD2 Pro apparatus is an attempt for finding a simple and safe method for testing high energetic materials.

2. Procedure of Experiments

2.1. Mechanical Properties Testing

Mechanical properties of heterogeneous rocket propellant H2 were examined by using NETZSCH DMA 242C analyser in the range of temperatures from -120°C to $+80^{\circ}\text{C}$ at the heating rates and other conditions recommended by NATO STANAG 4540 given in Table 1. The double cantilever testing mode was selected and the liquid nitrogen was used to obtain temperatures below 0°C . The results are compared to previously tested homogeneous rocket propellant S4 [16]. DMA experimental parameters for both propellants are given in Table 1.

Tabela 1. Parametry badań DMA / Table 1. Parameters of DMA tests

Próbka / Sample	Gęstość*/ Density* g/cm ³	Grubość, szerokość, długość / Thickness, width, length mm	Zakres tem- peratur /Temp. range °C	Szybkość zmian temp. / Heating rate K/min	Amplituda / Amplitude µm
H2	1,77	1.52, 9.0, 54.0	$-120 \div +80$	2	30.0
S4	1,55	1.15, 10.0, 60.0	$-120 \div +90$	1	50.0

*Gęstość próbek zmierzono za pomocą wagi analitycznej RADWAG XA 60/220/X / Density of samples was measured by analytical balance RADWAG XA 60/220/X.

2.2. Badania rozszerzalności cieplnej

Rozszerzalność termiczną próbki paliwa H2 ($d = 5,00 \text{ mm}$, $L_0 = 25,00 \text{ mm}$) zmierzono za pomocą poziomego dylatometu kontaktowego NETZSCH DIL 402 C w zakresie temperatur od 30°C do 80°C i szybkości ogrzewania/chłodzenia 1 K/min . Pomiar rozszerzalności cieplnej paliwa przeprowadzono zgodnie

2.2. Thermal Expansion Testing

Thermal expansion of H2 propellant samples ($d = 5.00 \text{ mm}$, $L_0 = 25.00 \text{ mm}$) was measured by horizontal contact dilatometer NETZSCH DIL 402 C for the temperature range from 30°C to 80°C at heating/cooling rate 1 K/min . The measurements of propellant thermal expansion were performed acc.

z procedurą NETZSCH z wykorzystaniem próbki referencyjnej wykonanej z polikrystalicznego Al_2O_3 . Zarówno próbka odniesienia, jak i paliwo były badane w następującym programie temperaturowym: termostatowanie w temperaturze 25°C przez 5 min, ogrzewanie do 120°C , termostatowanie przez 5 min, ochłodzenie do 25°C i końcowe termostatowanie próbki przez 5 min. W obu przypadkach jako gaz obojętny zastosowano argon o wysokiej czystości z szybkością przepływu 60 ml/min, zastosowany do uzyskania wysokiej dokładności pomiaru współczynnika linowej rozszerzalności cieplnej (*CLTE*, ang. *coefficient of linear thermal expansion*). Wspomniana korekcja przyrostu długości badanej próbki (ΔL_{sample}) jest sumą pomiarowej zmiany długości próbki ($\Delta L_{\text{sample_meas}}$) oraz zmiany długości systemowej (ΔL_{sys}), która z kolei związana jest ze zmianą długości wzorca ceramicznego i wykonanego z tego samego materiału popychacza w zakresie temperatury od T_0 do T . Zmiana ta (korekcja systemowa ΔL_{sys}) jest różnicą pomiędzy zmierzonym sygnałem dla wzorca przetworzonym na jego zmianę długości ($\Delta L_{\text{std_meas}}$), a odpowiadającą mu wartością literaturową ($\Delta L_{\text{std_table}}$). Opisaną powyżej korekcję przyrostu długości badanej próbki można wyrazić za pomocą wzoru (1).

to NETZSCH procedure by using a reference sample made of polycrystal Al_2O_3 . Both the reference sample and the propellant were tested at the following temperature sequences: stabilizing at 25°C for 5 min., heating up to 120°C , stabilizing for 5 min., cooling down to 25°C and final stabilizing for 5 min. In both cases the high purity argon was used as an inert gas at the flowing rate of 60 ml/min, applied to acquire high accuracy measurements for the coefficient of linear thermal expansion (CLTE). The mentioned correction of an incremented length for tested sample (ΔL_{sample}) is a sum of sample's measured change of the length ($\Delta L_{\text{sample_meas}}$) and the system's change of the length (ΔL_{sys}) which depends directly on the change of the length for the ceramic reference sample and the push rod made of the same material within the temperatures from T_0 to T . This change (system's correction ΔL_{sys}) equals to a difference between the measured signal for the reference gauge converted into its change of the length ($\Delta L_{\text{std_meas}}$) and its respective nominal (literature) value ($\Delta L_{\text{std_table}}$). The length increment correction of tested sample described above may be expressed by formula (1).

$$\Delta L_{\text{sys}} = \Delta L_{\text{std_table}} - \Delta L_{\text{std_meas}} \quad (1a)$$

$$\Delta L_{\text{sample}} = \Delta L_{\text{sample_meas}} + \Delta L_{\text{sys}} \quad (1b)$$

Wartości literaturowe przyrostu długości wzorca ceramicznego $\Delta L_{\text{std_table}}$ zawarte są w oprogramowaniu NETZSCHA. Względna rozszerzalność cieplna badanej próbki $\varepsilon(T)$ wyrażona jest wzorem (2).

The literature data for ceramic reference sample length increments $\Delta L_{\text{std_table}}$ are included in NETZSCHA software. The relative thermal expansion $\varepsilon(T)$ for the tested sample is expressed by formula (2).

$$\varepsilon(T) = \frac{\Delta L(T)}{L_0} = \frac{L(T) - L(T_0)}{L(T_0)} \quad (2)$$

gdzie $L_0=L(T_0)$ jest początkową długością próbki w temperaturze odniesienia T_0 .

Wyniki pomiaru rozszerzalności cieplnej są przedstawiane w postaci zmiany długości ciała $\Delta L(T)$ oraz w postaci współczynnika liniowej rozszerzalności cieplnej α , który przy wykorzystaniu oprogramowania NETZSCHA obliczany jako fizyczny współczynnik α^* lub techniczny współczynnik α_{tech} . Definicje fizycznego oraz technicznego liniowego współczynnika rozszerzalności cieplnej wyrażają wzory (3a, 3b), a zależność pomiędzy tymi współczynnikami dana jest wzorem 3c [17, 18].

where $L_0=L(T_0)$ is an initial length of the sample at the reference temperature T_0 .

Results of measurements for thermal expansion are presented in the form of a length change $\Delta L(T)$ of a body and in the form of the linear coefficient of thermal expansion α which is calculated by NETZSCHA software as a physical coefficient α^* or technical coefficient α_{tech} . Definitions for physical and technical linear coefficients of thermal expansion are expressed by formulae (3a, 3b) and the dependence between these coefficients is given by formula 3c [17, 18].

$$\alpha^*(T) = \frac{1}{L_0} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_p \quad (3a)$$

$$\alpha_{tech}(T) = \frac{1}{L_0} \frac{L(T) - L_0}{T - T_0} = \frac{\varepsilon(T)}{T - T_0} \quad (3b)$$

$$\alpha^*(T) = \alpha_{tech} + \left(\frac{\partial \alpha_{tech}}{\partial T} \right)_p (T - T_0) \quad (3c)$$

2.3. Wyznaczenie parametrów termofizycznych

Temperaturowe charakterystyki przewodności cieplnej, dyfuzyjności cieplnej oraz ciepła właściwego zostały wyznaczone za pomocą przenośnego urządzenia KD2 Pro, bazującego na metodzie chwilowego źródła ciepła. Urządzenie zbudowane jest z jednostki sterującej oraz dwuigłowego czujnika SH-1, w którym jedna z igieł pełni rolę grzejnika, a druga jest czujnikiem temperatury (rysunek 1). Znając odczyty temperatury czujnika oraz wartość ciepła przypadającą na jednostkę długości, q , wynikowe dane T^* są dopasowane do następujących równań z zastosowaniem nieliniowej procedury najmniejszych kwadratów.

2.2. Identification of Thermophysical Parameters

The characteristics of thermal conductivity, thermal diffusivity and specific heat versus temperature were measured with the use of KD2 Pro portable apparatus operating on the basis of instantaneous heat source method. The device is made from a controlling unit and a two-probe sensor SH-1, whereas one probe is a heater and the second is a temperature sensor (Fig. 1). Knowing the readings from the temperature sensor and the heat value q per unit of length, the resultant data T^* is matched to the following equations by using the non-linear least squares procedure.

$$T^*(t) = b_0 t + b_1 Ei \left(\frac{b_2}{t} \right) \quad (4)$$

gdzie b_0 , b_1 and b_2 są stałymi, $Ei(x)$ jest całką wykładniczą, natomiast dla $T^*=4\pi(T-T_0)/q$, T_0

where b_0 , b_1 and b_2 are the constants, $Ei(x)$ is the exponential integral, and T_0 is the ini-

stanowi temperaturę początkową. Parametry termofizyczne wyznacza się z następujących zależności:

$$k=1/b_1, \quad D=r^2/4b_2, \quad C=\rho c_p=k/D \quad (5)$$

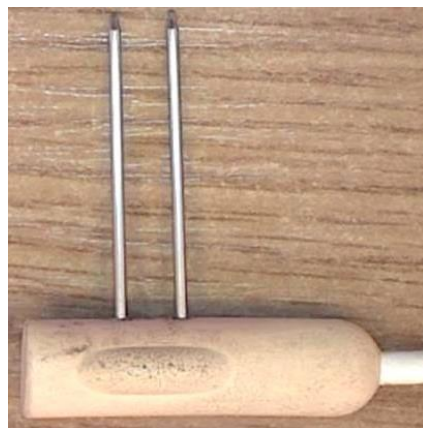
gdzie k oznacza przewodność cieplną, D oznacza dyfuzyjność cieplną, a C oznacza ciepło właściwe badanego paliwa.

tial temperature for $T^*=4\pi(T-T_0)/q$. Thermophysical parameters are calculated by following dependencies:

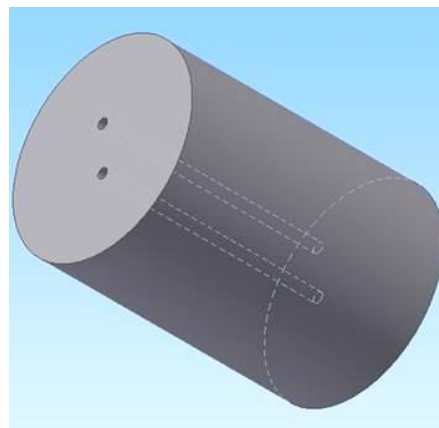
where k is the thermal conductivity, D is the thermal diffusivity and C is the specific heat of the tested propellant.



Jednostka sterująca
Control unit



Czujnik SH-1
SH-1 sensor



Próbka
Sample

Rys. 1. Elementy urządzenia KD2 Pro

Fig 1. Components of KD2 Pro meter

Uzyskanie prawidłowych wyników za pomocą urządzenia KD2 Pro wymaga bardzo dokładnego przygotowania próbki. Próbka badanego heterogenicznego paliwa raketowego H2 wykonana została w formie cylindra o wysokości 35 mm, średnicy 25 mm, z nawierconymi dwoma otworami o głębokości 30 mm i średnicy 1,3 mm, odpowiadającej długości i średnicy igieł czujnika SH-1. Parametry termofizyczne wyznaczono w zakresie od -20°C do $+80^{\circ}\text{C}$, co 10°C . Próbka paliwa była termostatowana za pomocą grzejnika laboratoryjnego SWL 115 STD przez czas 2-3 godzin dla każdego kroku pomiarowego.

3. Wyniki badań

3.1. Wyniki badań DMA

Głównym celem prowadzenia badań stałego heterogenicznego paliwa raketowego H2, było określenie temperaturowego zakre-

In order to receive correct and reliable test from the KD2 Pro device, the sample must be very carefully processed. The sample of tested rocket heterogeneous propellant H2 was prepared in the form of a cylinder with 35 mm height and 25 mm diameter and two holes of 1.3 mm diameter bored down to 30 mm for matching the length and diameter of probes of SH-1 sensor. Thermophysical parameters were established in the temperature range from -20°C to $+80^{\circ}\text{C}$ with the step of 10°C . At each measurement step, the sample of the propellant has been kept for 2-3 hours in the thermostatic conditions by using the laboratory heater SWL 115 STD.

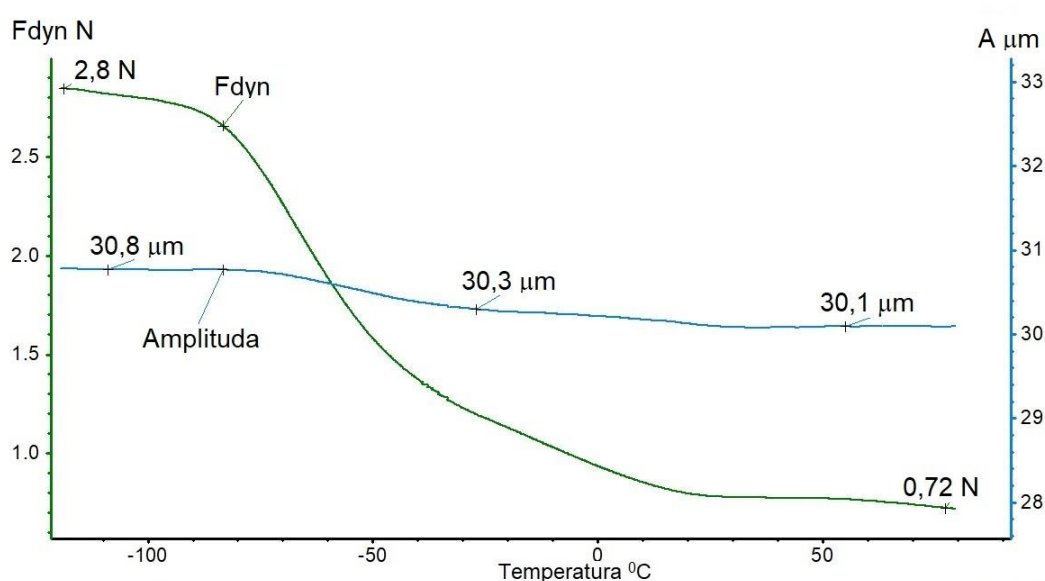
3. Test Results

3.1. Results of DMA Tests

The tests carried out for the solid heterogeneous rocket propellant H2 were aimed to establish the temperature range for its

su jego bezpiecznej eksploatacji w oparciu o wyznaczone wartości temperatury zeszklenia (T_g) i mięknięcia (T_m). Aby wyniki badań DMA mogły być uznane za wiarygodne w całym założonym zakresie temperatury, założona wartość amplitudy przyłożonej siły musi być osiągnięta w całym zakresie, a dynamiczna siła potrzebna do ugięcia próbki nie może osiągnąć wartości maksymalnej. Zależność dynamicznej siły i amplitudy w założonym zakresie temperatury dla paliwa raketowego H2 przedstawiono na rysunku 2.

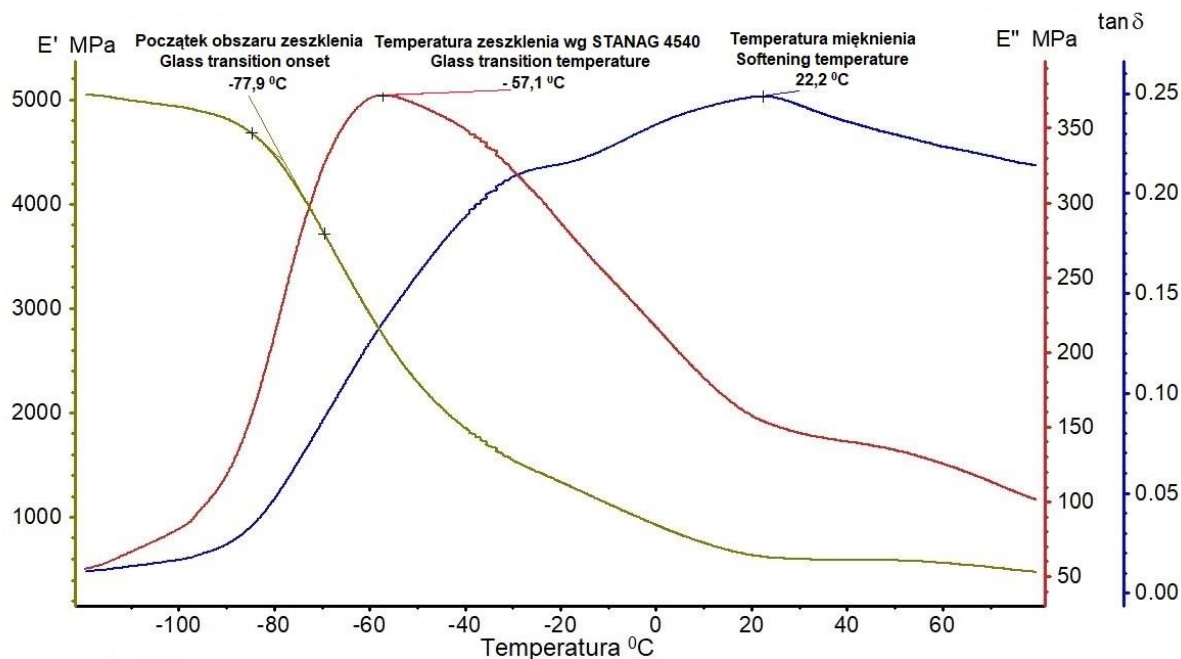
safe use on the basis of the identified values of glass transition (T_g) and softening (T_m) temperatures. In order to secure the reliability of DMA test results on the whole assumed range of temperatures, the accepted value of amplitude of applied force has to be maintained on the whole range and the dynamic force needed to cause deformation of the sample cannot reach the maximal value. The dependence of dynamic force and amplitude within the accepted range of temperatures for the rocket propellant H2 is shown in Fig. 2.



Rys. 2. Wyniki badań DMA heterogenicznego paliwa H2 - siła dynamiczna oraz amplituda
Fig. 2. Results of DMA tests for heterogeneous propellant H2 – dynamic force and amplitude

Temperatura zeszklenia została wyznaczona zgodnie z wytycznymi porozumienia normalizacyjnego STANAG 4540 w punkcie maksimum krzywej dynamicznego modułu stratności [10]. Należy mieć na uwadze, że wyznaczona w ten sposób wartość dotyczy zakresu temperatury, a nie jednej określonej wartości. Obszar mięknięcia z kolei wyznaczony jest przez drugie maksimum krzywej dynamicznego modułu stratności w dodatnim zakresie temperatury oraz przez wyraźny pik krzywej tangensa kąta przesunięcia fazowego [7, 19]. W przypadku badanego paliwa H2 wspomniany drugi pik dynamicznego modułu stratności nie jest widoczny. Wyniki badań DMA przedstawiono na rysunku 3.

The glass transition temperature was determined according to guidelines of STANAG 4540 for the peak value of the dynamic loss modulus curve [10]. It has to be noted that the glass transition of materials is referred to a temperature range and not one specific value. For practical reasons however it is determined from the peak of the loss modulus curve. On the other hand the zone of softening is determined by the second peak of the dynamic loss modulus curve for temperatures above 0° C and by the clear peak of the tangent of the phase shift angle [7, 19]. The second peak for the dynamic loss module is not visible for the tested propellant H2.



Rys. 3. Wyniki badań DMA heterogenicznego paliwa H2 – dynamiczne moduły
Fig.3. Results of DMA tests for heterogenous propellant H2 – dynamic modules

Badania DMA heterogenicznego stałego paliwa raketowego H2 potwierdziły skuteczność metody w wykrywaniu zmian właściwości lepkosprężystych materiału oraz przejścia szklistego. Wartości temperatury zeszklenia i mięknięcia wraz z uzyskanymi we wcześniejszej pracy [16] wynikami badań paliwa homogenicznego przedstawiono w tabeli 2.

Przeprowadzone badania DMA heterogenicznego stałego paliwa raketowego H2, a także wcześniejsze badania homogenicznego paliwa S4 pozwoliły na określenie dolnej granicy bezpiecznej eksploatacji tych paliw w oparciu o wyznaczone temperatury zeszklenia.

DMA tests for heterogeneous solid rocket propellant H2 have confirmed the effectiveness of the method for detection of changes of viscoelastic properties and determination of the glass transition temperatures. The values of glass transition and softening temperatures along with the previously obtained results [16] for the homogeneous propellant are presented in table 2.

The DMA tests for heterogeneous solid rocket propellant H2 and previous tests for homogeneous propellant S4 allowed determination of the bottom limit for their safe storage and operation on the basis of the identified glass transitions temperatures.

Tabela 2. Wyniki badań DMA heterogenicznego paliwa H2 i homogenicznego paliwa S4

Table 2. Results of DMA tests for heterogeneous propellant H2 and homogeneous propellant S4

Paliwo / Propellant	Temperatura zeszklenia Glass transition temperature	Temperatura mięknięcia Softening temperature
Heterogeniczne H2 Heterogeneous	-57,1°C	22,2°C
Homogeniczne S4 Homogeneous	-45,0°C	71,5°C

Z kolei zakres stosowalności w dodatnim zakresie temperatury można uznać za wiarygodny jedynie dla paliwa homogenicznego. Wartość temperatury, wynosząca 22°C, nie może być traktowana jako temperatura mięknięcia heterogenicznego paliwa H2, a co za tym idzie jako górna granica jego stosowalności. Paliwa złożone są szeroko stosowane w wyrobach wojskowych i w czasie ich użytkowania poddawane są działaniu dużo wyższych temperatur, zachowując stabilność fizykochemiczną.

3.2. Wyniki badań dylatometrycznych

Wyniki pomiarów rozszerzalności cieplnej dla stałego paliwa raketowego H2 widoczne są na rysunkach 4 i 5. Aby dodatkowo uwiarygodnić wyniki, zastosowano próbkę referencyjną miedzi, a wstępne badanie liniowego współczynnika rozszerzalności cieplnej - CLTE (α^*) potwierdziło dobrą zgodność z danymi literaturowymi [20]. W zakresie temperatur od 30°C do 80°C względna rozszerzalność termiczna ($\Delta L/L_0$) i średni liniowy współczynniki rozszerzalności cieplnej paliwa H2 uzyskane podczas ogrzewania i chłodzenia różnią się znacznie między sobą. W zakresie temperatur od 40°C do 50°C obserwuje się niewielki skurcz materiału, który nie występuje podczas chłodzenia.

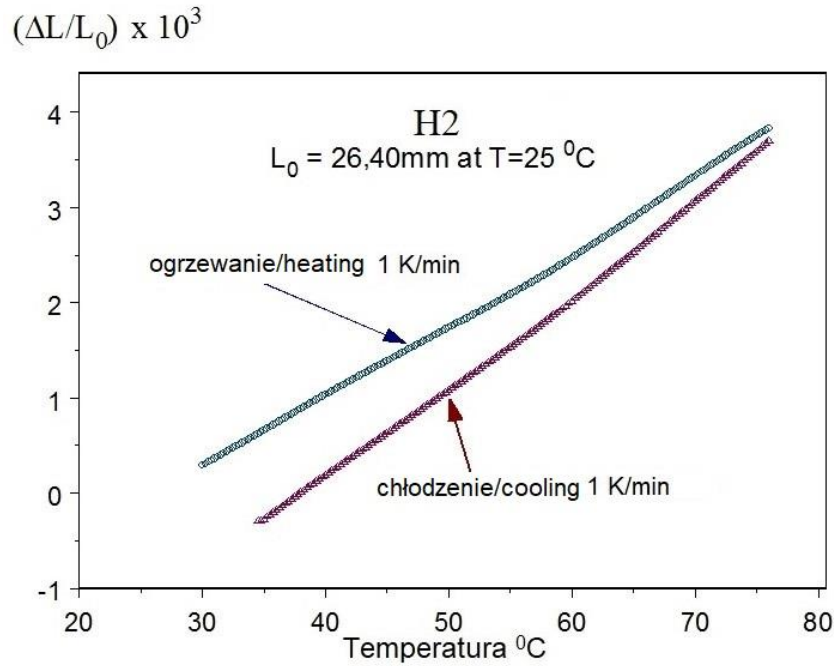
Badania współczynnika rozszerzalności cieplnej stałych paliw raketowych powinny być prowadzone w całym zakresie temperatury na jaką może być wystawione paliwo w trakcie długotrwałego przechowywania i użytkowania. Ocena wpływu temperatury na właściwości mechaniczne paliwa raketowego wymaga, poza wspomnianym współczynnikiem liniowej rozszerzalności cieplnej, znajomości parametrów termofizycznych, takich jak: ciepło właściwe, przewodność oraz dyfuzyjność cieplna [11].

The results in temperatures above 0° C are only reliable for the homogeneous propellant. Temperature of 22°C cannot be treated as the softening temperature for the heterogeneous propellant H2 and in consequence as the upper limit of its use. Heterogeneous propellants are widely used in military applications and they are subjected to much higher temperatures at the service life preserving the physicochemical stability.

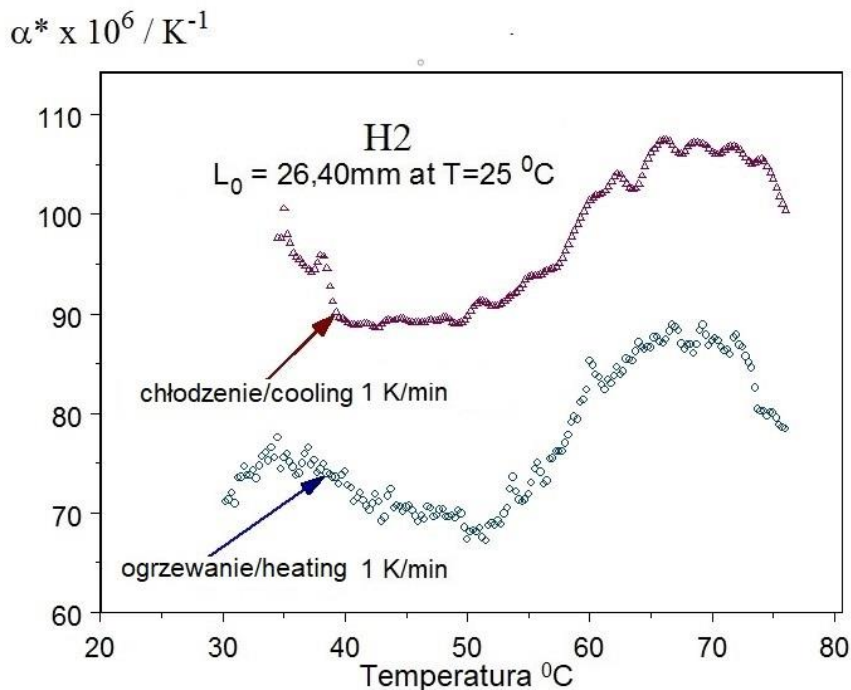
3.2. Results of Dilatometric Tests

Results of measurements of thermal expansion for the solid rocket propellant H2 are shown in Fig. 4 and 5. To make the results more reliable a reference sample made of copper was used and the first tests of the linear coefficient of thermal expansion - CLTE (α^*) have been confirmed by literature data [20]. For temperatures between 30°C and 80°C the relative thermal expansion ($\Delta L/L_0$) and the average linear coefficient of thermal expansion for H2 propellant received at heating and cooling are significantly different. For temperatures from 40°C to 50°C an insignificant contraction of material is observed which does not occur at the cooling.

The coefficient of thermal expansion for solid rocket propellants has to be tested over the whole range of temperatures to which the propellant may be exposed at long time storage and use. Beside the mentioned coefficient of linear thermal expansion thermophysical parameters such as the specific heat, and thermal conductivity and diffusivity should also be determined [11].



Rys. 4. Względna rozszerzalność termiczna raketowego paliwa H2
 Fig. 4. Relative thermal expansion for rocket propellant H2



Rys. 5. Liniowy współczynnik rozszerzalności termicznej raketowego paliwa H2
 Fig. 5. Linear coefficient of thermal expansion for rocket propellant H2

3.3. Wyznaczenie parametrów termofizycznych

Wyniki badań przewodnictwa cieplnego oraz dyfuzyjności cieplnej, wyznaczonych za pomocą przenośnego analizatora KD2 Pro

3.3. Identification of Thermophysical Parameters

Experimental results for thermal conductivity and diffusivity obtained with the use of KD2 Pro analyser are shown in Fig.

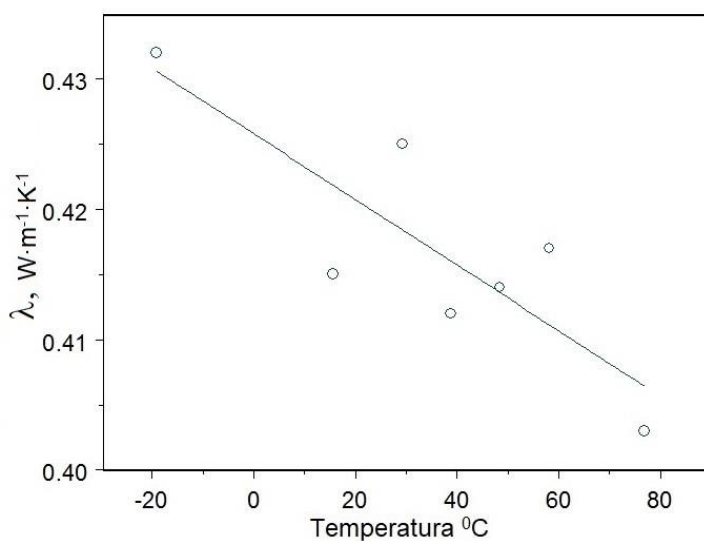
pokazano na rysunkach 6 i 7.

Wartości ciepła właściwego zostały obliczone z otrzymanych z KD2 Pro wyników objętościowej pojemności cieplnej, biorąc pod uwagę zmienność gęstości wraz ze zmianami temperatury z zależności (6). Wyniki pokazano na rysunku 8.

6 and 7.

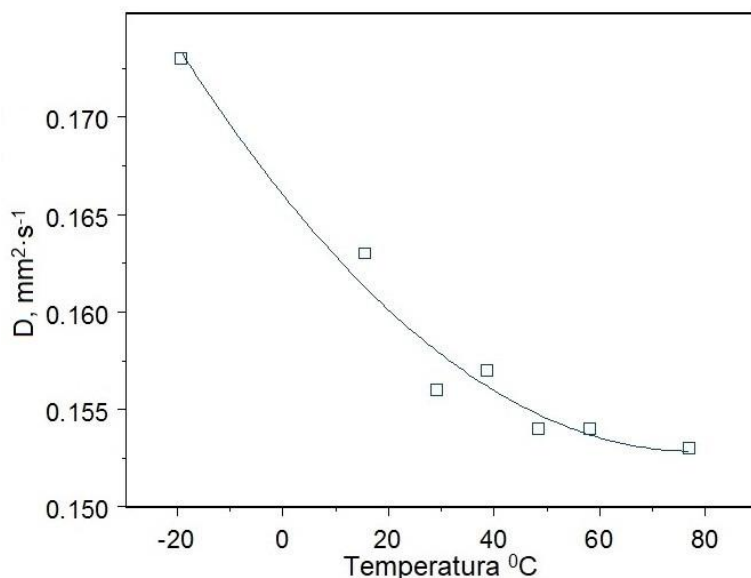
The values of specific heat were calculated from the results of volumetric heat capacity measured by KD2 Pro and the changes of density versus the temperature were obtained from dependence (6). The results are shown in Fig. 8.

$$\rho(T) \cong \frac{\rho(T_0)}{1 + 3\alpha^*(T)(T - T_0)} \quad (6)$$



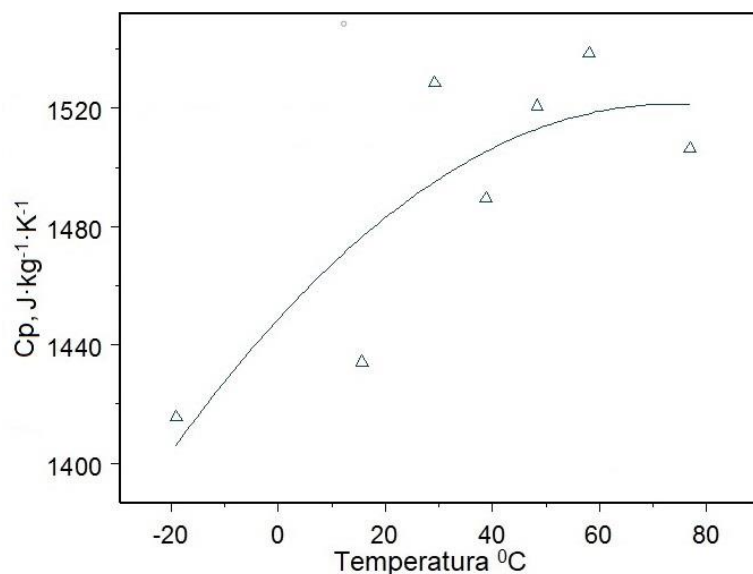
Rys. 6. Przewodność cieplna raketowego paliwa H2

Fig. 6. Thermal conductivity for rocket propellant H2



Rys. 7. Dyfuzyjność cieplna raketowego paliwa H2

Fig. 7. Thermal diffusivity for rocket propellant H2



Rys. 8. Ciepło właściwe raketowego paliwa H2

Fig. 8. Specific heat for rocket propellant H2

Zastosowanie analizatora KD2 Pro stanowi alternatywną metodę wyznaczenia parametrów termofizycznych wybranych stałych paliw raketowych; ciepła właściwego, przewodności cieplnej czy dyfuzyjności cieplnej. Wyznaczenie ostatniego parametru techniką LFA (Laser Flash Apparatus) nie było możliwe, ze względu na ryzyko inicjacji reakcji spalania wywołanej impulsem laserowym o stosunkowo dużej gęstości mocy. Wartości liczbowe wyników pomiarów parametrów termofizycznych oraz liniowego współczynnika rozszerzalności cieplnej heterogenicznego stałego paliwa raketowego H2 zestawiono w tabeli 3.

The application of KD2 Pro analyser is an alternative method for identification of thermophysical parameters of selected solid rocket propellants such as the specific heat, thermal conductivity and thermal diffusivity. It was not possible to identify the last parameter by Laser Flash Apparatus (LFA) technique because of a risk for initiation of combustion process triggered by the laser pulse of relatively high power density. Results of thermophysical parameters and the linear coefficient of thermal expansion for the heterogeneous solid rocket propellant H2 are presented in Table 3.

Tabela 3. Wyniki badań parametrów termofizycznych raketowego paliwa H2

Table 3. Test results for H2 rocket propellant thermophysical parameters

Temperatura Temperature °C	Przewodność cieplna Thermal conductivity $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	Dyfuzyjność cieplna Thermal diffusivity $mm^2 \cdot s^{-1}$	Ciepło właściwe Specific heat $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$	$\alpha^* \cdot 10^6$ K^{-1}
-19,08	0,432	0,173	1416	-
15,68	0,415	0,163	1434	-
29,23	0,425	0,156	1529	66,5
38,78	0,412	0,157	1489	73,9
48,40	0,414	0,154	1521	69,8
58,11	0,417	0,154	1539	77,7
76,92	0,403	0,153	1506	76,5

4. Podsumowanie

Przeprowadzono badania właściwości cieplno-mechanicznych stałego heterogenicznego paliwa H2. W oparciu o badania DMA wykonane za pomocą aparatury NETZSCH DMA 242C oraz wytyczne normy STANAG 4540 wyznaczono temperaturę zeszklenia paliwa. Jej wartość odczytana w punkcie maksimum krzywej dynamicznego modułu stratności wynosi $-57,1^{\circ}\text{C}$. Otrzymane wartości temperatury porównano z wynikami dla paliwa homogenicznego z poprzedniej pracy. Temperatury zeszklenia oraz mięknięcia wyznaczają temperaturowy zakres bezpiecznej eksploatacji paliwa, jednak tylko w przypadku homogenicznego paliwa S4 uzyskaną wartość temperatury mięknięcia można uznać za wiarygodną. Badania rozszerzalności cieplnej paliwa prowadzono za pomocą urządzenia NETZSCH DIL 402C, natomiast przewodność cieplną dyfuzyjność cieplną oraz ciepło właściwe wyznaczono za pomocą przenośnego analizatora KD2 Pro. Badania za pomocą KD2 Pro są alternatywną i bezpieczną metodą wyznaczenia parametrów termofizycznych stałych paliw raketowych. W przypadku pomiaru dyfuzyjności cieplnej, zastosowanie analizatora KD2 Pro zostało podyktowane względami bezpieczeństwa, ponieważ dyfuzometr LFA 467, stosowany powszechnie do badań dyfuzyjności cieplnej ciał stałych, wytwarza impuls cieplny o energii wystarczającej do zainicjowania procesu spalania paliwa raketowego. Ograniczeniem metody jest konieczność bardzo precyzyjnego przygotowania próbek wymagającego biegłości w obróbce materiałów wysokoenergetycznych. W przyszłości zasadne byłoby przeprowadzenie badań rozszerzalności cieplnej paliwa w ujemnym zakresie temperatury, a także wyznaczenie parametrów termofizycznych dla innych rodzajów paliw raketowych. Zasadne jest także kontynuowanie badań różnych rodzajów stałych paliw raketowych, za pomocą dynamicznej analizy mechanicznej.

4. Summary

Thermo-mechanical properties of solid heterogeneous propellant H2 were investigated. Glass transition temperature for the propellant was determined on the basis of STANAG 4540 guidelines with the use of NETZSCH DMA 242C apparatus. Its value received for the peak of the dynamic loss modulus curve is -57.1°C . The results were compared with the results of homogeneous propellant from a previous project. The glass transition temperatures and softening temperatures set the temperature interwall of safe use of the propellants, but the temperature of softening may be considered reliable only for the homogeneous propellant S4. Thermal expansion of the propellant was tested by NETZSCH DIL 402C instrument and thermal conductivity by portable analyser KD2 Pro. Deployment of KD2 Pro is an alternative and safe method for identification of thermophysical parameters for solid rocket propellants. The application of KD2 Pro analyser for measurement of thermal diffusivity was dictated by the safety reasons as the diffusion meter LFA 467 commonly used for measurements of thermal diffusivity for solid state materials generates a thermal pulse with the energy sufficient for triggering the combustion process of the rocket propellant. The method is limited by a necessity for precise sample preparation requiring experience in processing the high energetic materials. It seems to be reasonable in the future to investigate the thermal expansion of propellant for negative temperatures and to identify the thermophysical parameters for other types of rocket propellants. Application of dynamic mechanical analysis seems to be also a sensible approach to testing different types of solid rocket propellants.

*The work was financed by the European Regional Development Fund
in the operational program for innovative economies
2007-2013, POIG.02.02.00-14-022/09.*

Literatura / Literature

- [1] Rarata G., Surmacz P., Współczesne stałe rakietowe materiały pędne, *Prace Instytutu Lotnictwa*, nr 7(2009), 112-124.
- [2] Kuo K. K., Acharya R., Applications of Turbulent and Multiphase Combustions, *Solid Propellants and Their Combustion Characteristics*, 4-15, Wiley, 2012.
- [3] Folly P. Mäder P., Propellant Chemistry, *Chimia* 58, pp. 374-382, 2004.
- [4] A. Bailey A., Murray S.G., Explosives, Prop. and Pyrotechnics, *Brassey's* (UK), Wydanie I, 1989.
- [5] Menard K., Dynamic Mechanical Analysis – A Practical Introduction, Second Edition, *CRC Press, Taylor & Francis Group*, 2012.
- [6] Netzsch DMA 242 C Manual, 2013.
- [7] Florczak B., Miszczak M., Borkowski J., Badania dynamiczno-mechaniczno-termiczne stałych homogenicznych paliw rakietowych, *Problemy Techniki Uzbrojenia*, R38, z. 111(2009), 91-95.
- [8] Herder G., Weterings F.P., Klerk W.P.C., Mechanical Analysis on Rocket Propellants, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 72 (2003), 921-929.
- [9] Miszczak M., Borkowski J., Terenowski H., Analiza metod badania fizykochemicznych właściwości stałych paliw rakietowych na podstawie polskich standardów, *Problemy Techniki Uzbrojenia*, z. 110 (2009), 133-141.
- [10] NATO Standardization Agreement 4540, Explosives, Procedures for Dynamic Mechanical Analysis (DMA) and Determination of Glass Transition Temperature, Edition 1, 2002.
- [11] Solid Propellant Grain Structural Integrity Analysis, *National Aeronautics and Space Administration*, 1973.
- [12] Yilmaz O., Service Life Assessment of Solid Rocket Propellants Considering Random Thermal and Vibratory Loads, *Middle East Technical University*, 2012.
- [13] Biggs G.L., Forecasting Structural Reliability of Rocket Solid Propellants over Time, *RTO AVT Specialists' Meeting on "Advances in Rocket Performance Life and Disposal"*, Dania, 23-26 Wrzesień 2002.
- [14] Tussiwand G., Eineder L., Mussbach G., Bohn M. A., Non-destructive Ageing State Determination of Solid Rocket Motors Charge, *8th European Workshop On Structural Health Monitoring (EWSHM 2016)*, 5-8 Lipca 2016, Bilbao, Hiszpania.
- [15] Srinivasan K.R., Matouš K., Geubelle P.H., Jackson T.L., Thermomechanical Modeling of Regressing Heterogeneous Solid Propellants, *Journal of Computational Physics*, 228 (2009) 7883–7901.
- [16] Cegła M., Zmywaczyk J., Koniorczyk P., Dynamic Mechanical Analysis of Double Base Solid Rocket Propellant with Addition of Soot, *Thermophysics 2013 Conference Proceedings*, 13-15 Nov. 2013, Podkylava, Slovak Republic, pp. 208-215, ISBN: 978-80-214-4801-8.

- [17] *DIL 402 C* Operating instructions, 2010.
- [18] Pieczonka T., Dylatometryczna metoda wyznaczania liniowego współczynnika rozszerzalności cieplnej ciał stałych. *Wydział Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej, Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie*, Kraków, 2010.
- [19] Musanic S.M., Suceška M., Dynamic Mechanical Properties of Artificially Aged Double Base Rocket Propellant and the Possibilities for the Prediction of their Service Lifetime, *Central European Journal of Energetic Materials*, 2013, 10(2), pp. 225-244.
- [20] Ślęzak T., Zmywaczyk J., Koniorczyk P., Śmieżek L., Dilatometric Investigation of the Phase Transition in the High Strength Steel S960QL, *Thermophysics 2014 Conference Proceedings*, 8-10 Oct. 2014, Podkylava, Slovak Republic.

