



**BADANIE WPŁYWU MATERIAŁÓW WYBUCHOWYCH
NA WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI HETEROGENICZNEGO STAŁEGO
PALIWA RAKIETOWEGO O ZMNIJSZONEJ ZAWARTOŚCI
HCL W PRODUKTACH SPALANIA**

***STUDIES OF HIGH EXPLOSIVES IMPACT ON REDUCTION OF HCL IN
HETEROGENEOUS SOLID ROCKET PROPELLANTS***

Rafał BOGUSZ, Paulina MAGNUSZEWSKA, Bogdan FLORCZAK
Instytut Przemysłu Organicznego
Institute of Organic Industry

DOI 10.5604/01.3001.0010.6308

Streszczenie: W pracy przedstawiono wpływ kruszących materiałów wybuchowych: heksogenu (RDX), oktogenu (HMX), oraz dinitro diaminoetenu (FOX-7), na właściwości heterogenicznego stałego paliwa raketowego (HSPR) na bazie HTPB, w którym chloran(VII) amonu (NA) został częściowo zastąpiony azotanem(V) sodu (AS). W wyniku wprowadzenia azotanu(V) sodu zawartość HCl w produktach spalania paliw zmniejszyła się. W programie ICT-Code wyznaczono teoretyczne wartości właściwości termodynamicznych i termodynamicznych paliw, takie jak izochoryczne ciepło spalania (Q), impuls właściwy (I_{sp}) i skład produktów spalania w komorze oraz dyszy silnika. Zbadano właściwości reologiczne (lepkość pozorną) zawieszin paliw podczas procesu ich utwardzania, wrażliwość utwardzonych paliw na bodźce mechaniczne (uderzenie, tarcie), temperaturę rozkładu, kaloryczność, twardość oraz właściwości balistyczne paliw zawierających materiały wybuchowe za pomocą laboratoryjnego silnika raketowego (LSR).

Słowa kluczowe: HSPR, HTPB, LSR, szybkość spalania

1. Wstęp

Technologiczny proces otrzymywania heterogenicznych stałych paliw raketowych (HSPR) polega na równomiernym rozmiesz-

Abstract: The paper describes an influence of high explosives: hexogene (RDX), octogene (HMX), and dinitro-diaminoethene (FOX-7) on the properties of heterogeneous solid rocket propellant (HSPR) prepared on the base of Hydroxy Terminated Polybutadiene (HTPB) in which ammonium perchlorate (AP) was partially replaced by sodium nitrate (SN). It reduced the content of HCl in combustion products. Theoretical values of thermochemical and thermodynamic properties such as isochoric combustion heat (Q), specific impulse (I_{sp}) and contents of combustion products in motor combustion chamber and nozzle have been identified by using the ICT-Code program. The rheological properties (virtual viscosity) of the propellant slurry during curing process, the sensitivity to mechanical stimuli (impact, friction), decomposition temperature, calorific value and hardness of propellants containing explosive materials were tested by instruments and ballistic properties were investigated by laboratory rocket motor (LRM).

Keywords: HSRP, HTPB, LRM, burning rate

1. Introduction

Technological process for receiving heterogeneous solid rocket propellants (HSPR) is based on equal distribution of

czeniu cząstek frakcji stałych (utleniacza, zazwyczaj chloranu(VII) amonu (ammonium perchlorate – AP)), dodatków metalicznych, zazwyczaj w postaci proszku glinu (Al) w lepiszczu tworzonym przez ciekłe komponenty, takie jak syntetyczny kauczuk z grupami funkcyjnymi (HTPB, PBAN (kopolimer butadienu, kwasu akrylowego i akrylonitrylu)), GAP (poli(azydek glicydyli)) [1], plastyfikator oraz w końcowym etapie utwardzacz. W trakcie powyższego procesu przygotowywana masa paliwowa przechodzi od postaci wysokonapełnionej zawiesiny o specyficznych właściwościach reologicznych do formy kompozytowego ciała stałego, powstałego na skutek chemoutwardzania głównego składnika lepiszcza przez środki utwardzające – w przypadku HTPB - diizocyjaniany. Tak uzyskane heterogeniczne stałe paliwa raketowe są zdolne do wykonywania pracy na skutek gwałtownej emisji strumienia gazów pod wpływem impulsu ogniowego. Prostota oraz bezpieczeństwo prowadzenia procesu technologicznego HSPR, a także szeroka możliwość modyfikowania składu stanowi o szerokim zakresie zastosowań tego typu materiałów miotających (napędowych). Jednakże wymogi stawiane nowoczesnemu polu walki sprawiają, że HSPR posiadają istotną wadę jaką jest wysoka emisja HCl w produktach spalania, spowodowana obecnością AP w składzie paliwa. W trakcie pracy silnika raketowego emitowany w trakcie spalania HCl ulega solwatacji przez parę wodną z powietrza, co skutkuje pozostawianiem białego śladu za lecącą raketą. Zjawisko to niesie ze sobą w konsekwencji możliwość wykrycia stanowiska bojowego, z którego został odpalony pocisk raketowy oraz zniszczenia znajdującej się w nim wyrzutni, a także unieszkodliwienie jej obsługi. W związku z powyższym istnieje konieczność modyfikacji dotychczasowych składów HSPR celem obniżenia zawartości HCl w produktach spalania, która dla typowej kompozycji HTPB/Al/AP 14/16/68 (% wag.) wynosi aż 21% [2]. Jedną z możliwości obniżenia emisji tego gazu w trakcie procesu spalania jest zastosowanie częściowej wymiany chloranu(VII) amonu na sole kwasu azotowego(V), takie jak azotan(V) potasu czy sodu. Wymiana AP na azotan potasu (potassium ni-

particles in solid fractions (oxidiser, usually ammonium perchlorate – AP), metallic additives usually in form of aluminium (Al) powder within a bonding agent consisting of liquid components such as synthetic caoutchouc with functional groups (HTPB, PBAN (copolymer of butadiene, acrylic acid and acrylonitrile), GAP (glycidyl poly-azide) [1], plasticiser and hardener in the final stage. During the above process the prepared propellant stuff passes from a slurry form with specific rheological properties to a composite solid body created by the curing of main component of the bonding agent by the hardening agents – in the case of HTPB – the diisocyanates. Heterogeneous solid rocket propellants received in this way provide huge emission of gaseous stream initiated by a firing pulse. The simplicity and safety of HSRP technological process and a wide spectrum of possible modifications in composition make this type of propelling (driving) materials to be often used. However the presence of AP in the propellant causes a high emission of HCl in products of HSRP combustion what is unacceptable on contemporary battlefields. The moisture included in the air causes the solvation of HCl emitted by the operating rocket motor resulting in white condensation trail. This may lead to detection of a combat action station the missile was launched from and finally to its destruction. Considering the above a need arises to modify existing compositions of HSRPs to reduce the contents of HCl in combustion products which for a typical composition of HTPB/Al/AP 14/16/68 (weight %) reaches 21% [2]. One of the methods used to reduce the emission of this gas in combustion process is a partial replacement of ammonium perchlorate(VII) by the salts of nitric acid(V) such as potassium nitrate or sodium nitrate. Replacement of AP into potassium nitrate –PN or sodium nitrate – SN results in reduced emission of HCl in combustion products in effect of bonding the free chlorine

trate –PN) albo azotan sodu (sodium nitrate – SN) skutkuje obniżeniem emisji HCl w produktach spalania w wyniku wiązania wolnego chloru w trakcie procesu spalania HSPR przez kationy sodowe bądź potasowe uzyskując w strumieniu gazów za dyszą chlorki sodu i potasu zamiast chlorowodoru. Drugim rozwiązaniem przyczyniającym się do obniżenia zawartości HCl w produktach spalania jest zastosowanie klasycznych kruszących materiałów wybuchowych jako dodatków energetycznych kosztem chloranu(VII) amonu. Połączenie ww. rozwiązań obniżenia zawartości AP w składzie HSPR opisane jest w pracy [3].

Celem niniejszej pracy było określenie wpływu kruszących materiałów wybuchowych - KMW – RDX, HMX, FOX-7, na właściwości heterogenicznych stałych paliw raketowych o obniżonej zawartości HCl w produktach spalania.

2. Część teoretyczna

during the HSRP combustion process by sodium or potassium cations to produce in the stream of exit gases leaving the nozzle the sodium or potassium chlorides instead of hydrochloric acid. The second solution lowering the presence of HCl in combustion products is the application of conventional high explosive materials as energetic additions on the cost of ammonium perchlorate(VII). A combination of the above mentioned solutions for reducing the contents of AP in HSRPs is described in [3].

The aim of present work was the identification of influence of high explosive materials - HEM – RDX, HMX and FOX-7 on the properties of heterogeneous solid rocket propellants with reduced contents of HCl in products of combustion.

2. Theory

Tabela 1. Składy procentowe HSPR zastosowane do obliczeń

Table 1. Percentage contents of HSRP used for calculations

Skład/ Composition	P1	P2	P3	P4	P5
Składniki ciekłe (HTPB, ADO, IPDI, lecytyna)* / Liquid components (... , lecithin)	15,10	15,10	15,10	15,10	15,10
Al	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00
AP	68,9	39,98	34,18	34,18	34,18
SN	-	28,92	24,72	24,72	24,72
RDX	-	-	10,00	-	-
HMX	-	-	-	10,00	-
FOX-7	-	-	-	-	10,00

* ADO – adypinian dioktylu / *dioctyl adipate*, IPDI – diizocyjanian izoforonu / *isophorone diisocyanate*

W celu wytypowania składów HSPR do badań dokonano obliczeń parametrów termodynamicznych i termochemicznych za pomocą programu „The ICT-Thermodynamic-Code” (ICT-Code), przyjmując do obliczeń stechiometryczny stosunek chloranu(VII) amonu (AP) i azotanu(V) sodu (SN) dla reakcji pochłaniania wolnego chloru przez sól. SN został wybrany jako główne medium obniżające zawartość HCl

In order to select components of HSRP for testing the calculations of thermodynamical and thermo-chemical parameters were made by „The ICT-Thermodynamic-Code” (ICT-Code) at stoichiometric ratio between the ammonium perchlorate(VII) (AP) and sodium nitrate(V) (SN) for the reaction of free chlorine absorption by the sodium. The SN was selected as the medi-

w produktach spalania ze względu na mniejszą masę cząsteczki chlorku sodu względem cząsteczki chlorku potasu. Składy paliw oraz uzyskane wyniki zostały przedstawione w tabelach 1 i 2.

Wykresy przedstawiające obliczony, teoretyczny skład produktów spalania, wyrażony w procentach wagowych dla wytypowanych składów paliw P1 - P5, przedstawiono odpowiednio na rysunkach 1-5. Na wykresach kolorem zielonym oznaczono składniki produktów spalania występujące w komorze silnika, natomiast niebieskim – w dyszy.

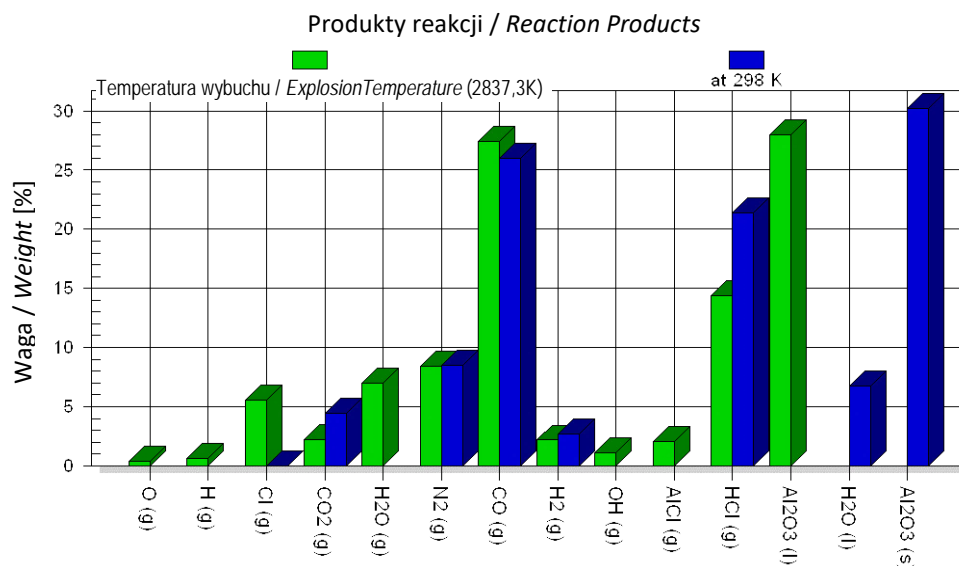
um reducing the HCl in combustion products mainly for a lower mass of sodium nitrate particle than the particle of potassium nitrate. Compositions of the propellants and received results are shown in tables 1 and 2.

The diagrams showing a theoretically calculated composition of combustion products expressed in weight percentages for selected compositions of propellants P1 - P5 are included in figures 1-5 respectively. The green colour marks components of combustion products in motor's chamber and the blue colour in the nozzle.

Tabela 2. Wyniki obliczeń w ICT-Code

Table 2. Results of calculation by ICT-Code

Parametr/ Parameter	P1	P2	P3	P4	P5
Gęstość/ Density [g/cm ³]	1,75	1,82	1,79	1,80	1,80
Kaloryczność/ Calorific value [J/g]	6146	6046	5875	5874	5723
Impuls właściwy/ Specific impulse [s]	263,6	244,0	247,6	247,5	245,3
Zawartość HCl w komorze, [% wg.] HCl contents in chamber	19,32	3,22	2,78	2,78	2,66
Zawartość HCl w dyszy, [% wg.] Contents of HCl in nozzle	21,33	0,85	0,56	0,56	0,49



Rys. 1. Teoretyczne produkty spalania paliwa P1

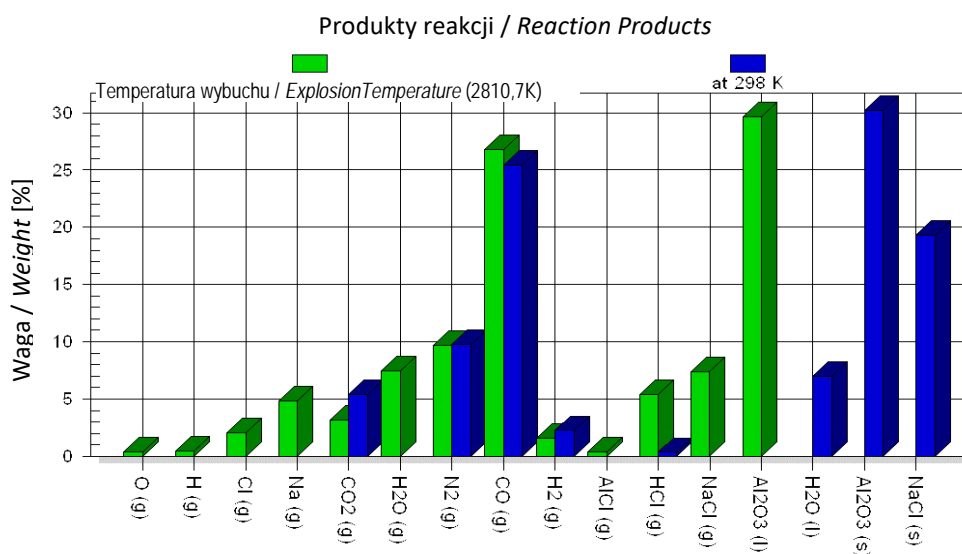
Fig. 1. Theoretical combustion products of P1 propellant

Na podstawie przeprowadzonych obliczeń stwierdzono spadek zawartości HCl w produktach spalania (zarówno w komorze spalania jak i w dyszy) dla paliw na bazie

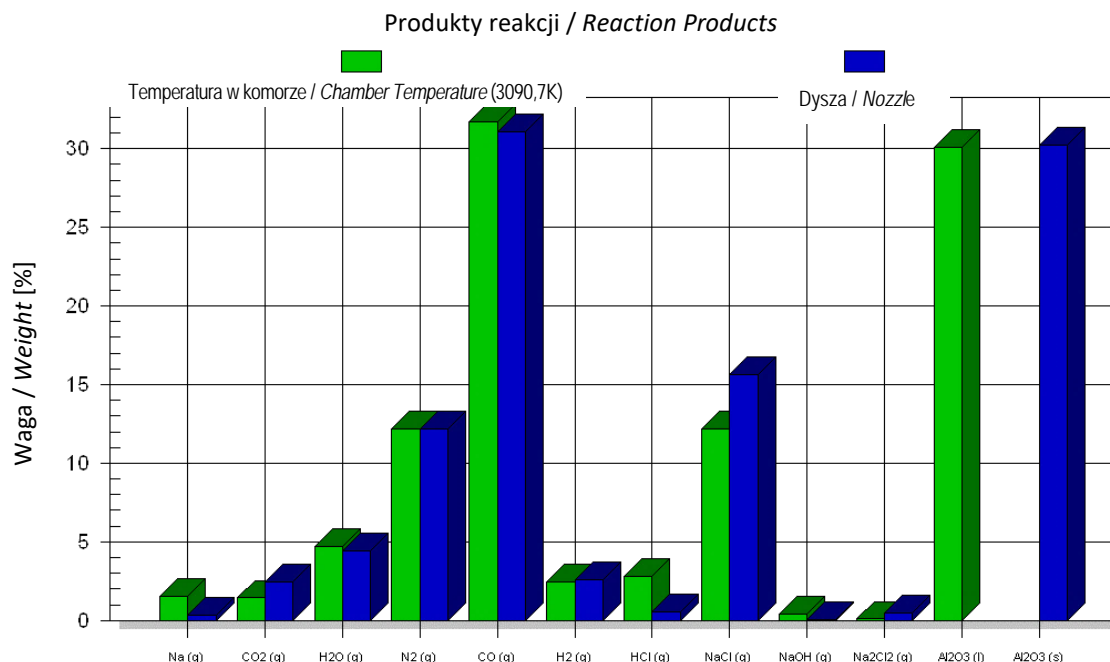
On the basis of performed calculations it has been stated that contents of HCl in combustion products decreases (both in the combustion chamber and in the nozzle) for the

SN z dodatkami KMW (P2-P5) w stosunku do klasycznego składu paliwa w układzie HTPB/Al/AP (P1). W przypadku wszystkich modyfikowanych składów paliw (P2-P5) stwierdzono spadek kaloryczności, impulsu właściwego oraz wzrost gęstości naliczanych paliw w stosunku do paliwa P1. Porównując paliwa P3-P5 (modyfikowanych KMW oraz SN) w stosunku do paliwa P2 (modyfikacja tylko z użyciem SN), stwierdzono nieznaczny wzrost impulsu właściwego oraz dalszy spadek zawartości HCl w produktach spalania nawet do poziomu 0,49% wag. dla paliwa zawierającego FOX-7 (P5). Analizując uzyskane wykresy produktów spalania stwierdzono wpływ KMW na temperaturę uzyskiwaną w komorze spalania. W przypadku paliw P1 oraz P2 widoczne są zbliżone wartości temperatur w komorze spalania w zakresie 2810 – 2840 K, natomiast w przypadku paliw P3-P5 zawierających KMW zakres temperatury w komorze spalania jest przesunięty do poziomu 3042 – 3090 K. Na uwagę zasługuje fakt, że w przypadku paliwa P2 i temperatury w komorze spalania na poziomie 2810 K, powstałe cząsteczki NaCl przechodzą ze stanu gazowego w komorze spalania do stanu stałego w dyszy silnika. Natomiast w przypadku paliw P3-P5 i przedziału temperatur 3042 – 3090 K, zjawisko to nie występuje i cząsteczki NaCl w gazach spalinowych występują nadal w stanie gazowym.

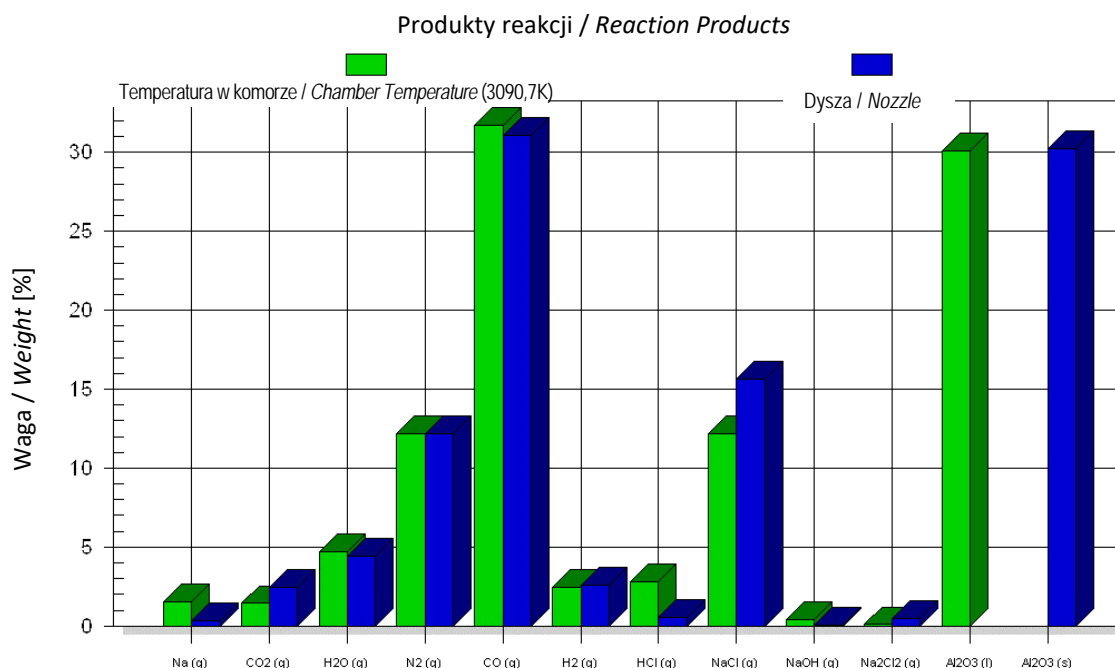
propellants based on SN with additions of HEM (P2-P5) comparing to conventional composition of propellant arranged according to HTPB/Al/AP (P1). For all modified compositions of propellants (P2-P5) it has been stated the decrease of calorific value and specific impulse and the increase of calculated densities for the propellants in reference to P1 propellant. Comparing the propellants P3-P5 (modified by HEM and SN) to propellant P2 (modified only by SN) it has been observed a slight increase of the specific impulse and further fall of HCl contents even to the level of weight 0.49 % for the propellant including FOX-7 (P5) in combustion products. Analysing the received diagrams for combustion products it has been noticed that the HEM affects the temperature existing in the combustion chamber. For propellants P1 and P2 the temperatures in combustion chamber are similar and reach 2810 – 2840 K whereas for propellants P3-P5 including HEMs the temperatures in the combustion chamber are shifted to the range 3042 – 3090 K. It is worth to note that for propellant P2 and at combustion chamber temperature 2810 K the created particles of NaCl are transferred from the gaseous state in the combustion chamber to the solid state in the motor's nozzle. This effect does not occur for propellants P3-P5 and at temperatures 3042 – 3090 K where the particles of NaCl in the exit gases still are in the gaseous state.



Rys. 2. Teoretyczne produkty spalania paliwa P2
Fig. 2. Theoretical combustion products of P2 propellant



Rys. 3. Teoretyczne produkty spalania paliwa P3
Fig. 3. Theoretical combustion products of P3 propellant



Rys. 4. Teoretyczne produkty spalania paliwa P4
Fig. 4. Theoretical combustion products of P4 propellant

3. Część eksperymentalna

Na podstawie przeprowadzonych obliczeń teoretycznych i uzyskanych wyników postanowiono o wykonaniu badań eksperymentalnych w zakresie ww. wszystkich pięciu paliw. W tym celu wykorzystano nastę-

3. Experiments

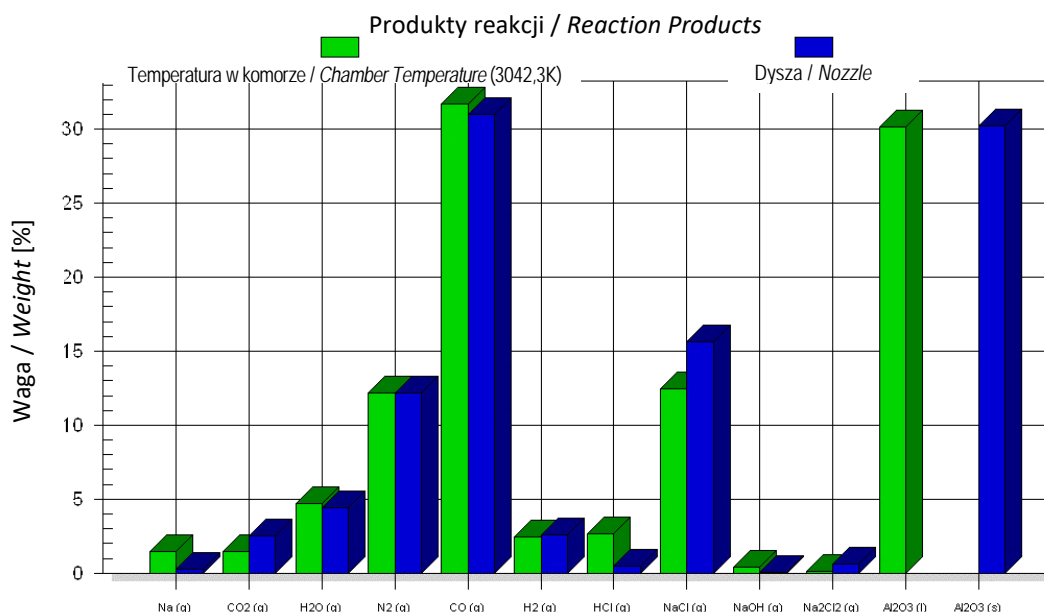
On the basis of theoretical calculations and received results it has been decided to carry out experimental investigations for the above mentioned five propellants. Following base materials were used for it: caou-

pujące surowce: kauczuk HTPB R-45M (prod. IPI - Island Pyrochemical Industries), AP (IPI prod.) w postaci drobno i gruboziarnistej, SN (prod. Stanlab SP. J.), pył aluminiowy (prod. Benda Lutz), ADO (prod. Boryszew Erg SA), IPDI (prod. IPI), RDX (prod. IPO – Instytut Przemysłu Organicznego), HMX (prod. IPO) oraz FOX-7 (prod. IPO). Przed przystąpieniem do formowania masy paliwowej wszystkie stałe produkty suszono w temperaturze 60°C. W celu sporządzenia masy paliwowej wykorzystano laboratoryjny mieszalnik planetarny firmy NETZSCH, natomiast zawiesinę paliwową wykonano zgodnie z procedurą formowania mas paliwowych stosowaną przez IPO[4].

Przygotowaną masę paliwową odlano do form zgodnie z procedurą formowania mas paliwowych stosowaną w IPO [4]. Odlane paliwa pozostawiono przez 7 dni w temperaturze 65 °C w cieplarni do utwardzenia.

tchouc HTPB R-45M (made by IPI - Island Pyrochemical Industries), AP (IPI prod.) in form of fine and rough grains, SN (produced by Stanlab SP. J.), aluminium dust (prod. by Benda Lutz), ADO (prod. by Boryszew Erg SA), IPDI (prod. by IPI), RDX (prod. by IPO – Institute of Organic Industry), HMX (prod. by IPO) and FOX-7 (prod. by IPO). Every solid product was dried at temperature 60°C before the formation of the propellant stuff has started. In order to prepare the propellant compound the laboratory mixer of NETZSCH company was used and the propellant suspension was made according with IPO[4] procedure for formation of propellant compounds.

A prepared propellant compound was cast in moulds according with the procedure for formation of propellant compounds used by IPO [4]. Moulded propellants have been left for 7 days at temperature of 65 °C in a heater for curing.



Rys. 5. Teoretyczne produkty spalania paliwa P5
Fig. 5. Theoretical combustion products of P5 propellant

4. Wyniki i dyskusja

4.1. Badania reologiczne

W celu wyznaczenia technologicznego czasu życia – (ang. „*pot life*”) - uzyskanych zawiesin paliwowych wykonano pomiar zmia-

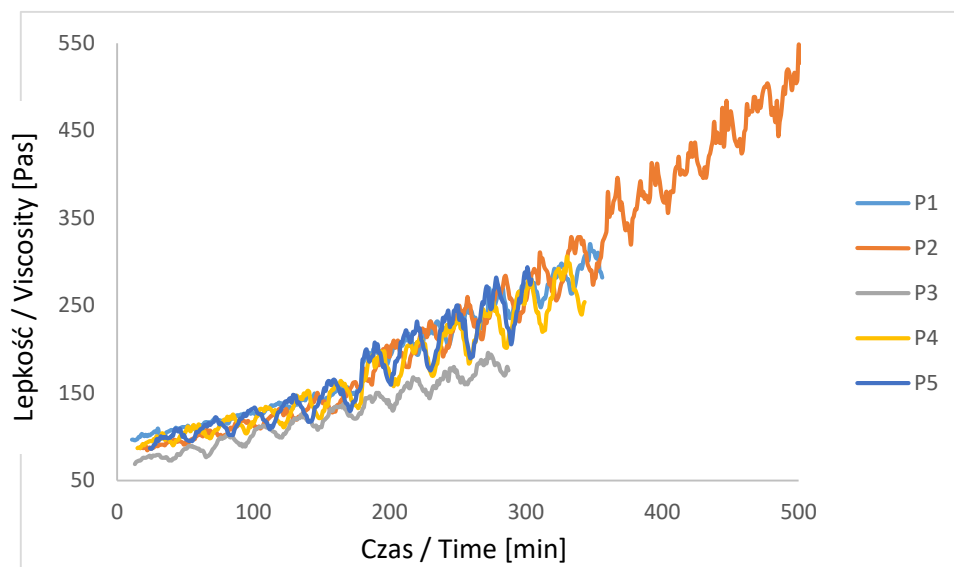
4. Results and Discussion

4.1. Rheological Tests

To establish a technological life period (*pot life*) for received suspensions of propellants the change of viscosity for the

ny lepkości zawiesiny paliwowej w trakcie procesu utwardzania. W tym celu wykorzystano reowiskozyometr HA DV-II+ Pro z przystawką Helipath, wrzecionem T -D oraz termostat TC -550 SD firmy Brookfield. Pomiar prowadzono w temperaturze utwardzania zawiesiny paliwowej, tj. 65 °C. Na rysunku 6 przedstawiono krzywe reologiczne badanych zawiesin paliwowych.

propellant's suspension during the process of curing was measured. For this purpose the rheo-viscosimeter HA DV-II+ Pro with adapter Helipath, spindle T -D and thermostat TC -550 SD of Brookfield firm were used. Measurements were carried out at propellant suspension curing temperature i.e. 65°C. Rheological curves of tested propellant slurres shows Fig. 6.



Rys. 6. Krzywe lepkościowe zawiesin paliwowych P1-P5

Fig. 6. Viscosity curves for propellant suspensions P1-P5

Na podstawie analizy uzyskanych krzywych stwierdzono zadowalający czas życia uzyskanych zawiesin paliwowych przekraczający 6h (zawiesinę paliwową uznaje się za technologiczną w przedziale lepkości mniejszym niż 1,5 kPas [5]). W przypadku zawiesiny P3 zawierającej heksogen stwierdzono dodatkowe spowolnienie procesu utwardzania, widoczne na wykresie jako uzyskane niższe wartości lepkości w przedziale czasu do 300 min. Ponadto wszystkie uzyskane zawiesiny paliwowe charakteryzowały się zadowalającą lejnością w trakcie procesu odlewania.

4.2. Kaloryczność

Pomiary izochorycznego ciepła spalania, tzw. „kaloryczności”, zostały wykonane przy użyciu kalorymetru adiabatycznego C 4000 firmy IKA. Stałą aparatu wyznaczono za pomocą prochu wzorcowego o kaloryczności 4922 J/g. Pomiary prowadzono do momentu

The analysis of received plots indicates that prepared propellant suspensions have a satisfactory life cycle above 6h (propellant suspension is considered to be technological for the levels of viscosity below 1.5 kPas [5]). For the suspension P3 containing the hexogen an additional slowing of hardening process was observed what is visible in the diagram as the lower values of viscosity within 300 min. Moreover every propellant suspension represented good pouring ability during the process of casting.

4.2. Caloricity

The measurements of isochoric combustion calorific value i.e. the caloricity were performed by using adiabatic calorimeter C 4000 of IKA company. The specific permanent value of the apparatus was identified by using a reference powder with the caloricity

uzyskania dwóch wyników nieróżniących się między sobą o maksymalnie 6 cal/g, a następnie wyciągnięto z nich uśrednioną wartość ciepła spalania. Wszystkie wykonane pomiary zostały przeprowadzone dla próbek o stałej masie 5,8 g. W tabeli 3 przedstawiono uzyskane wartości ciepła spalania dla paliw P1-P5.

Na podstawie uzyskanych danych stwierdzono, że oszacowane za pomocą programu ICT-Code wartości ciepła spalania dla wszystkich badanych paliw są zbliżone do uzyskanych danych eksperymentalnych. W przypadku wszystkich paliw na bazie azotanu(V) sodu widoczny jest znaczny spadek kaloryczności względem paliwa odniesienia (bazowego) P1. Ponadto, różnice w ciepłach spalania paliw zawierających KMW nie przekraczały 2,5% (P5 w stosunku do P4).

4922 J/g. The measurements were conducted until two results were received with values spread maximally by 6 cal/g and then an average value of the combustion calorific value was calculated. All measurements were carried out for the samples with the same weight of 5.8 g. Received combustion calorific values for propellants P1-P5 are shown in table 3.

Received data shows that the combustion calorific values estimated by computer code ICT-Code are similar to experimental values. For all propellants prepared on the base of sodium nitrate (V) there is visible a significant decrease of calorificity comparing to the reference propellant (basic) P1. Moreover the differences of combustion calorific values for propellants containing HEMs have not exceeded 2.5% (P5 against P4).

Tabela 3. Kaloryczność paliw P1-P5

Table 3. Caloricity of propellants P1-P5

Paliwo/ Propellant	Kaloryczność eksperymentalna [J/g] <i>Experimental caloricity</i>	Kaloryczność obliczona ICT-Code [J/g] <i>Calculated caloricity</i>
P1	6301	6146
P2	6096	6046
P3	5817	5775
P4	5849	5874
P5	5720	5723

4.3. Wrażliwość na bodźce mechaniczne

W celu wyznaczenia wrażliwości na bodźce mechaniczne wykorzystano standardowy młot Kasta oraz aparat Petersa zgodnie z procedurą opisaną dokładnie w [6]. W tabeli 4 zestawiono wrażliwości na bodźce mechaniczne dla paliw P1-P5.

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że zastosowanie azotanu(V) sodu jako utleniacza powoduje spadek wrażliwości na uderzenie, zaś obecność RDX, HMX i FOX-7 wpływa na wzrost wrażliwości na ww. bodźce mechaniczne, zwłaszcza na uderzenie, w stosunku do składu paliw P1 i P2.

4.3. Sensitivity to Mechanical Stimuli

Standard Kast's hammer and Peter's apparatus were used to identify the resistance against mechanical impact according to procedure detailed in [6]. In table 4 are arranged the vulnerability levels against mechanical impacts for propellants P1-P5. On the basis of received results it may be stated that sodium nitrate (V) as an oxidiser reduces the vulnerability against the impact whereas the presence of RDX, HMX and FOX-7 increases the vulnerability against mechanical stimuli, especially against impact in reference to compositions P1 and P2.

Tabela 4. Wrażliwość na tarcie i uderzenie paliw P1-P5

Table 4. Vulnerability to friction and impact for propellants P1-P5

Paliwo / <i>Propellant</i>	Wrażliwość / <i>Vulnerability</i>	
	Tarcie [N] / <i>Friction</i>	Uderzenie [J] / <i>Impact</i>
P1	160	10
P2	160	15
P3	120	7,5
P4	120	7,5
P5	160	7,5

4.4. Twardość

Pomiary twardości zostały wykonane za pomocą przenośnego twardościomierza Zwick/Roell HPE. Badanie polegało na rejestracji wartości wnikania czujnika przyrządu w przeliczeniu na °Sh A, w płaską powierzchnię badanego materiału w czasie 3 s pod naciskiem 12,5 N. Dla każdego badanego paliwa wykonano 6 pomiarów, na podstawie których obliczono średnią wartość twardości. Dokładność pomiaru wynosiła 0,01°Sh A; uzyskane wyniki zestawiono w tabeli 5.

4.4. Hardness

Measurements of hardness were carried out by portable tester Zwick/Roell HPE. During the test the depth of tester's probe penetration, recalculated to °Sh A, into a flat surface of tested material was measured within 3 s and under the pressure of 12.5 N. Each tested propellant was measured 6 times to calculate an average value of hardness. Measurements were made at the accuracy of 0.01°Sh A, and received results are shown in table 5.

Tabela 5. Twardość paliw P1-P5

Table 5. Hardness of propellants P1-P5

Paliwo/ <i>Propellant</i>	Twardość [°Sh A] / <i>Hardness</i>
P1	62,8
P2	52,3
P3	58,8
P4	17,3
P5	48,8

Na podstawie powyższych wyników stwierdzono, że dodatek azotanu(V) sodu (P2-P5) ma negatywny wpływ na twardość uzyskiwanych paliw, powodując spadek wartości tego parametru o ok. 17% dla paliwa P2 w stosunku do próbki bazowej (P1). W przypadku paliw zawierających HMX (P4) oraz FOX-7 (P5) widoczny jest efekt dalszego obniżania twardości uzyskiwanych paliw. Skrajnie niska twardość paliwa P4 wynika

On the basis of the above results it was stated that the addition of sodium nitrate (V) (P2-P5) has a negative impact into the hardness of prepared propellants as it is decreased by ca. 17% for propellant P2 in reference to the base sample (P1). In the case of propellants containing HMX (P4) and FOX-7 (P5) a further decrease of propellant harness takes place. Extremely low hardness of propellant P4 is probably

prawdopodobnie z jakości zastosowanego oktogenu. Dodatkowo można stwierdzić, że dodatek heksogenu (RDX) do paliwa P3 częściowo zniwelował negatywny wpływ azotanu(V) sodu na twardość uzyskanego paliwa, który wynika prawdopodobnie z higroskopijności tego materiału.

4.5. Oznaczanie temperatury rozkładu

Temperaturę rozkładu badanych paliw oznaczono wykorzystując dwie niezależne metody: ogrzewanie próbek w stopie Wood'a [7] oraz różnicową analizę termiczną (DTA). Do pomiarów metodą DTA wykorzystano aparat OZM Research DTA 551-Rez, naważka próbki wynosiła 30-40 mg, natomiast pomiar prowadzono w zakresie 30-450°C.

W tabeli 6 przedstawiono temperatury rozkładu badanych paliw oznaczoną powyższymi metodami, natomiast na rysunku 7 zestawiono uzyskane krzywe DTA dla paliw P1-P5.

caused by a low quality of used octogene. Moreover it has been noticed that an addition of hexogen (RDX) to propellant P3 partially eliminates the negative influence of sodium nitrate (V) on the hardness of the received propellant what is likely caused by the hygroscopicity of this material.

4.5. Identification of Decomposition Temperature

Two independent methods were used to identify decomposition temperature of investigated propellants: heating the samples in the Wood's alloy [7] and differential thermal analysis (DTA). The apparatus OZM Research DTA 551-Rez was used in DTA method with the weighed portions of the samples at 30-40 mg and the measurements were carried out for temperature range 30-450°C. Table 6 shows decomposition temperatures of tested propellants identified by the above mentioned methods and the plots received by DTA for propellants P1-P5 are shown in Fig. 7.

Tabela 6. Temperatura rozkładu paliw P1-P5

Table 6. Temperature of decomposition for propellants P1-P5

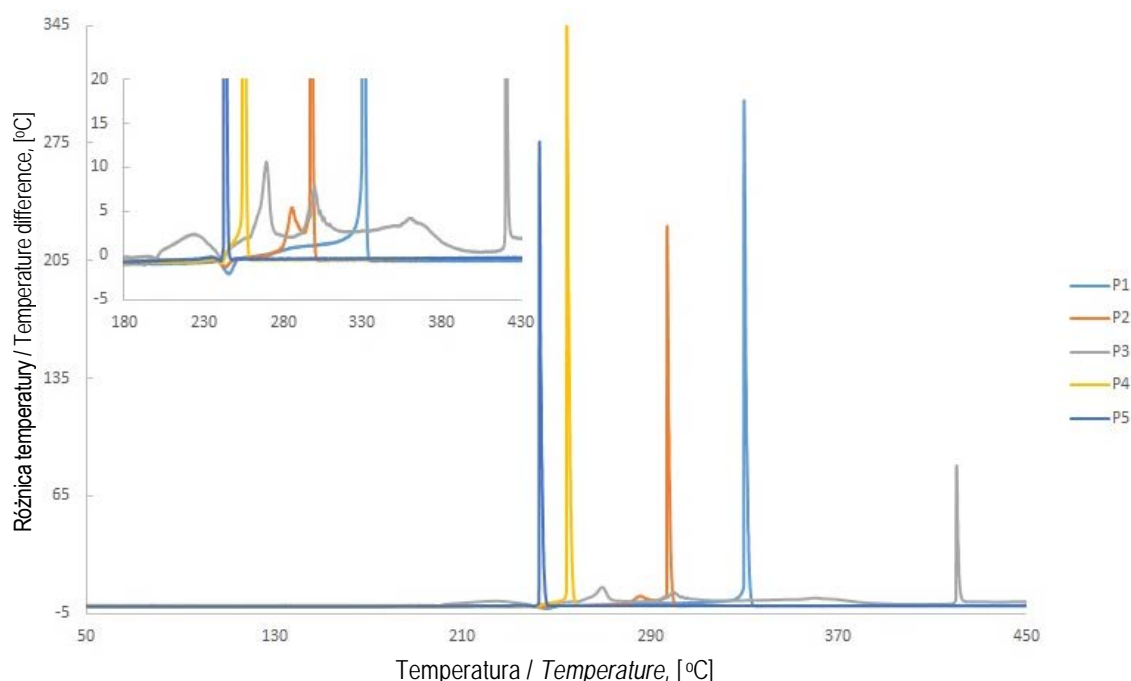
Paliwo / Propellant	Temperatura rozkładu / Decomposition temperature	
	Stop Wood'a / Wood's alloy [°C]	T _{onset} DTA [°C]
P1	270,0	328,7
P2	274,7	296,6
P3	217,4	419,9
P4	245,0	253,9
P5	245,8	242,5

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że różnice między oznaczeniami wykonanymi poszczególnymi metodami znacząco się różnią. Różnice te wynikają z rozmiaru próbek wykorzystywanych w obu metodach. W przypadku ogrzewania w stopie Wood'a naważka wynosi 500 mg, natomiast w DTA wynosi 30-40 mg. W przypadku DTA masa próbki powoduje, że energia wydzielana przez pewne przemiany np. rozkład heksogenu nie jest wystarczająca do zainicjowania roz-

On the basis of received results it may be noted that there are quite significant differences between results received by two methods. The differences are caused by the size of samples used in two methods. The weighed portion is 500 mg for Wood's alloy method and 30-40 mg for DTA method. In the case of DTA the weight of the sample makes that the energy generated at some processes e.g. by decomposition of hexogen is a bit low to initiate the decom-

kładu całej próbki tylko jest kompensowana poprzez straty z otoczeniem. W przypadku ogrzewania w stopie Wood'a energia tego samego zjawiska jest już wystarczająca w tej masie do zainicjowania rozkładu. W związku z powyższym, a także ze względów bezpieczeństwa należy przyjąć, że niższa wartość temperatury rozkładu jest wynikiem wiążącym. Dodatkowo stwierdzono, że zastosowanie azotanu(V) sodu jako utleniacza nie wywiera negatywnego wpływu na termostabilność badanych paliw.

position of the whole sample but instead it is compensated by the external losses. In the case of heating within the Wood's alloy the energy of the same process is sufficient to trigger the decomposition. Taking the above it has to be accepted that for the safety reasons the lower temperature of decomposition is valid. Moreover it was stated that the application of sodium nitrate (V) as an oxidiser has not caused any negative impact to thermo-stability of tested propellants.



Rys. 7. Krzywe DTA paliw P1-P5

Fig. 7. DTA plots for propellants P1-P5

4.6. Badania balistyczne

W celu wyznaczenia zależności szybkości spalania od ciśnienia - $r = f(p)$, próbki uzyskanych paliw o wymiarach 100 x 50 x 25 mm spalono w laboratoryjnym silniku raketowym, zgodnie z metodyką opisaną w [8]. Średnica krytyczna dyszy w trakcie spalania paliw P1 i P3 wynosiła 7 mm, natomiast w przypadku paliw P2, P4 i P5 - 6 mm. Zmiana średnicy krytycznej dyszy została podyktowana trudnościami z zapłonem paliw P2, P4 oraz P5.

Na rysunkach 8 - 12 przedstawiono uzyskane przebiegi spalania w charakterystyce $p = f(t)$, natomiast w tabeli 7 zestawienie

4.6. Ballistic Tests

In order to identify a dependence of the rate of burning on the pressure - $r = f(p)$, the samples of prepared propellants with dimensions 100 x 50 x 25 mm were burnt into the laboratory rocket motor according with the methodology described in [8]. The critical diameter of the nozzle at burning propellants P1 and P3 was 7 mm whereas for propellants P2, P4 and P5 - 6 mm. The critical diameter of the nozzle was changed to overcome difficulties with the ignition of propellants P2, P4 and P5.

The received graphs of burning in the characteristics of $p = f(t)$ are shown in fig-

czasu pracy (t_p) silnika oraz maksymalnego ciśnienia w komorze silnika (P_{max}).

ures 8 - 12 and in table 7 are arranged the times of motor operation (t_p) and maximal pressure in the motor chamber (P_{max}).

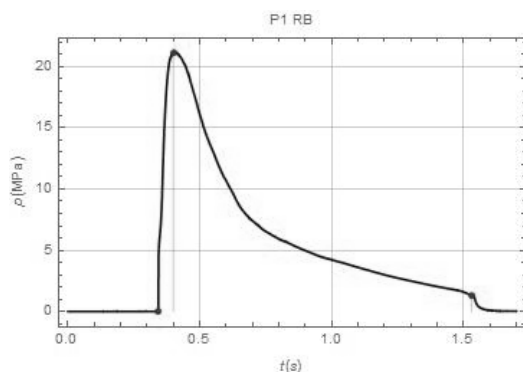
Tabela 7. Czas pracy oraz P_{max} badanych paliw

Table 7. Operation time and P_{max} for testet propellants

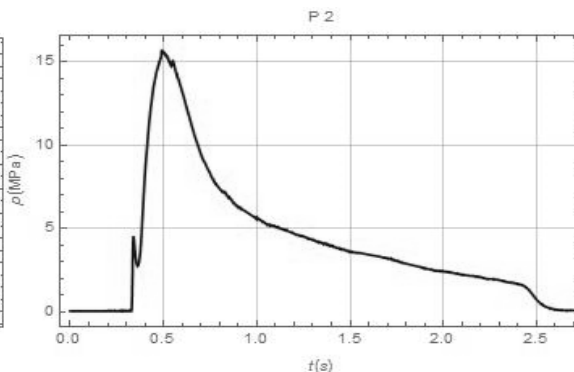
Paliwo / Propellant	Czas pracy / Operation time (t_p), [s]	P_{max} , [MPa]
P1	1,16	21,05
P2	2,08	15,70
P3	2,67	5,57
P4	2,43	10,33
P5	2,34	10,91

Na podstawie uzyskanych przebiegów spalania można stwierdzić, że wszystkie paliwa, w których składzie zastosowano azotan sodu jako utleniacz charakteryzują się wydłużonym czasem pracy w stosunku do paliwa bazowego P1. Z racji zastosowania różnych średnic krytycznych dyszy, przy których uzyskano przebiegi spalania można stwierdzić, że w przypadku paliwa modyfikowanego RDX (P3) uzyskano czterokrotny spadek maksymalnego ciśnienia w komorze spalania w stosunku do paliwa P1 oraz ponad dwukrotne wydłużenie czasu pracy silnika. Tak poważna zmiana parametrów balistycznych może być spowodowana niewłaściwym doбором dyszy przez co równowaga palenia i wypływu gazów spalinowych dla paliwa P3 została zachwiana. W przypadku pozostałych paliw można stwierdzić, że dodatek KMW skutkowałam dalszym spadkiem maksymalnego ciśnienia w komorze spalania oraz wydłużeniem czasu pracy w stosunku do paliwa P2.

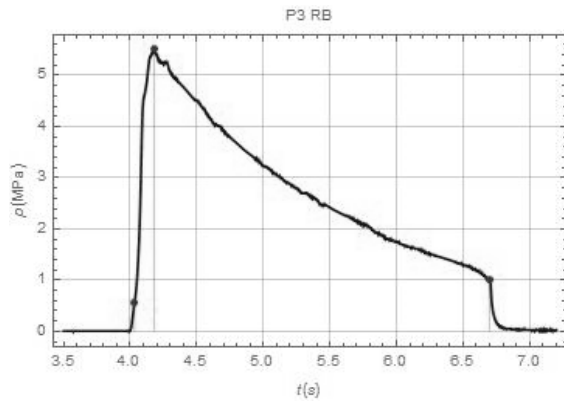
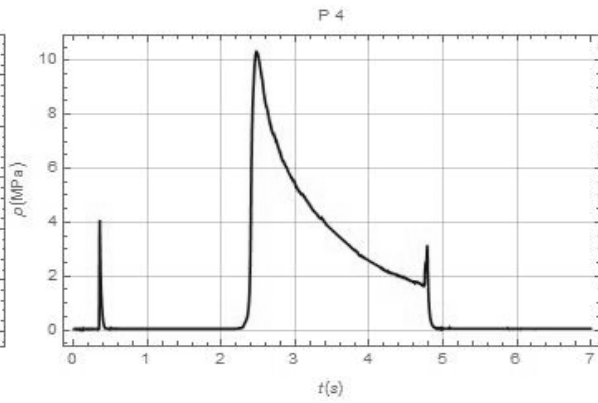
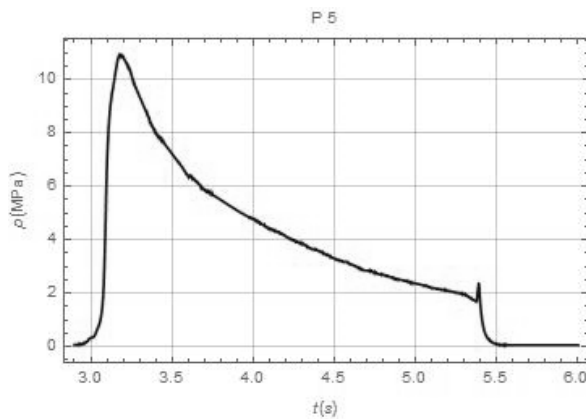
On the basis of received graphs of burning processes it may be noted that all propellants including the sodium nitrate as oxidiser are characterised by longer time of operation in reference to the basic propellant P1. As the different critical diameters of nozzles were deployed for these graphs of burning it may be stated that for the propellant modified by RDX (P3) the maximal pressure in the combustion chamber decreased four times referring to propellant P1 and the time of operation increased more than two times. Such significant change of ballistic parameters may be caused by improper selection of the nozzle resulting in unbalanced processes of burning and outflow of combustion gases for propellant P3. For the remaining propellants it may be noticed that addition of HEM results in further reduction of maximal pressure in the combustion chamber and elongation of operational time in reference to propellant P2.



Rys. 8. Zależność $p = f(t)$ paliwa P1
 Fig. 8. Dependence $p = f(t)$ for P1

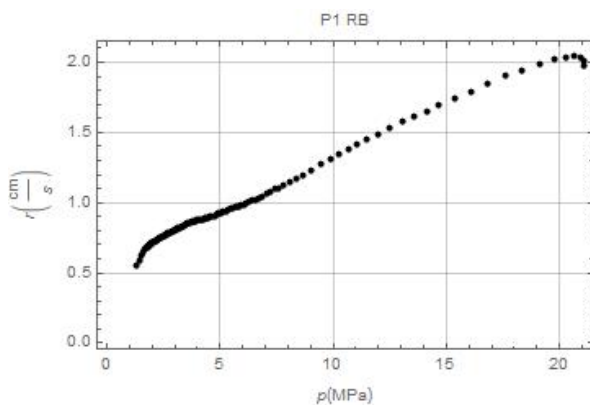
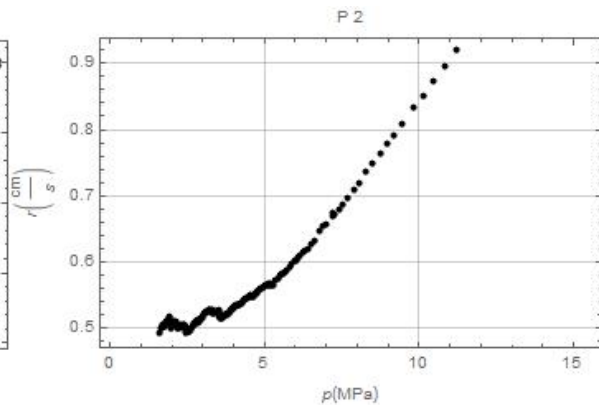


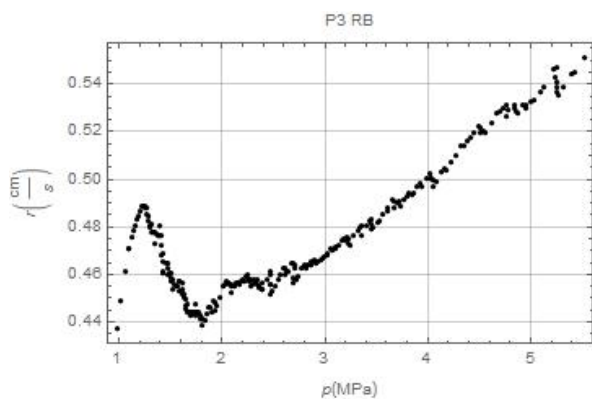
Rys. 9. Zależność $p = f(t)$ paliwa P2
 Fig. 9. Dependence $p = f(t)$ for P2

Rys. 10. Zależność $p = f(t)$ paliwa P3Fig. 10. Dependence $p = f(t)$ for P3Rys. 11. Zależność $p = f(t)$ paliwa P4Fig. 11. Dependence $p = f(t)$ for P4Rys. 12. Zależność $p = f(t)$ paliwa P5Fig. 12. Dependence $p = f(t)$ for propellant P5

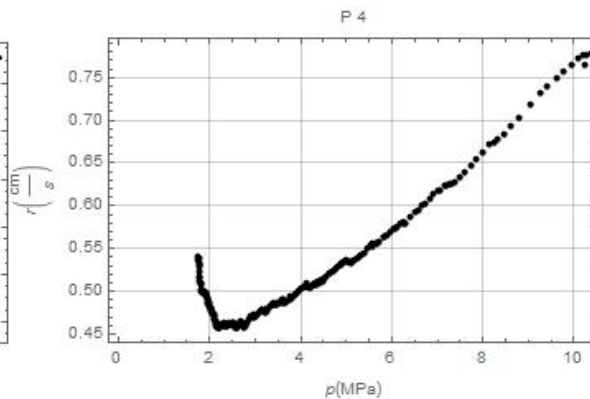
Na podstawie uzyskanych charakterystyk dokonano obliczeń zależności $r = f(p)$ zgodnie z założoną metodyką. Na rysunkach 13-17 przedstawiono zależności $r = f(p)$, natomiast w tabeli 8 zestawiono wartości liniowej szybkości spalania dla wybranych ciśnień.

On the basis of received characteristics the dependence $r = f(p)$ was calculated according with assumed methodology. The dependence $r = f(p)$ is shown in figures 13-17 and table 8 shows the values of linear burning velocities (rates) for selected pressures.

Rys. 13. Zależność $r = f(p)$ dla paliwa P1Fig. 13. Dependence $r = f(p)$ for P1Rys. 14. Zależność $r = f(p)$ dla paliwa P2Fig. 14. Dependence $r = f(p)$ for P2



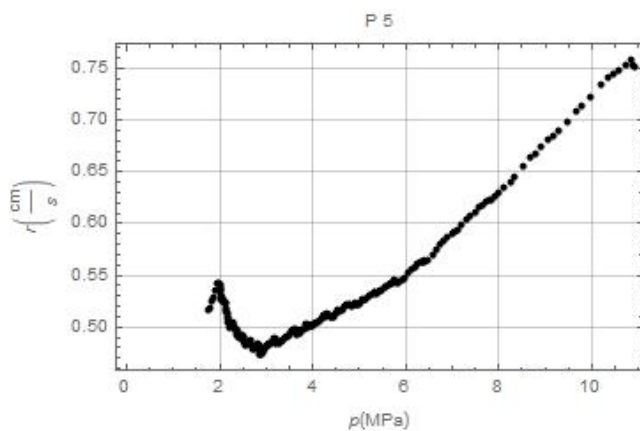
Rys. 15. Zależność $r = f(p)$ dla paliwa P3
 Fig. 15. Dependence $r = f(p)$ for P3



Rys. 16. Zależność $r = f(p)$ dla paliwa P4
 Fig. 16. Dependence $r = f(p)$ for P4

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że grupa paliw zawierająca azotan sodu jako utleniacz charakteryzuje się zdecydowanie mniejszymi wartościami liniowej szybkości spalania w porównywanym zakresie ciśnień pracy w stosunku do kompozycji bazowej. Ponadto paliwa z dodatkiem KMW w składzie charakteryzują się zbliżonymi do siebie parametrami balistycznymi.

Received results show that a group of propellants containing the sodium nitrate is characterised by significantly lower linear rates of burning for the compared pressures of operation than the basic composition. Moreover the propellants with addition of HEMs into their composition are characterised by similar ballistic parameters.



Rys. 17. Zależność $r = f(p)$ dla paliwa P5
 Fig. 17. Dependence $r = f(p)$ for propellant P5

Tabela 8. Liniowa szybkość spalania uzyskanych paliw dla wybranych ciśnień pracy

Table 8. Linear rate of burning of prepared propellants for selected pressures of operation

Liniowa szybkość spalania Linear rate of burning	P1	P2	P3	P4	P5
3 MPa, [mm/s]	8.0	5.1	4.7	4.7	4.7
5 MPa, [mm/s]	9.1	5.8	5.3	5.3	5.2
7 MPa, [mm/s]	10.8	6.5	-	6.2	5.8

5. Wnioski

Na drodze przeprowadzonych badań uzyskano heterogeniczne stałe paliwa raketowe

5. Conclusions

The heterogeneous solid rocket propellants were prepared on the base of sodium

na bazie azotanu(V) sodu. W powyższych paliwach z powodzeniem zostały wykorzystane klasyczne kruszące materiały wybuchowe takie jak RDX, HMX, FOX-7.

Na podstawie obliczeń wykonanych w programie ICT-Code stwierdzono, że teoretyczna zawartość HCl wydzielana podczas spalania dla tej grupy paliw zmniejszyła się z 21 % dla paliwa P1 do 0,5% dla paliwa P5 zawierającego FOX-7.

W przypadku uzyskanych eksperymentalnie kaloryczności badanych paliw stwierdzono, że pokrywają się one z wynikami uzyskanymi za pomocą programu ICT-Code. Również na podstawie wspomnianych wyników stwierdzono spadek kaloryczności paliwa P2 w stosunku do P1 o 3,5% wynikający z zastąpienia chloranu(VII) amonu azotanem(V) sodu. W przypadku zastosowania KMW, tj. HMX, RDX i FOX-7 w uzyskanych paliwach stwierdzono dalszy spadek kaloryczności.

Na podstawie uzyskanych wyników oznaczenia temperatury rozkładu nie stwierdzono negatywnego wpływu dodatku azotanu(V) sodu na ten parametr. W przypadku paliw P3-P5 stwierdzono spadek temperatury rozkładu uzyskanych paliw wynikający z zastosowania ww. KMW w ich składach.

Na drodze pomiaru twardości określono wpływ azotanu(V) sodu na ten parametr jako negatywny – obniżenie twardości o 17% paliwa P2 w stosunku do paliwa bazowego P1. Ponadto stwierdzono korzystny wpływ obecności RDX w składzie paliwa, polegający na wzroście jego twardości.

Na podstawie uzyskanych wyników balistycznych należy stwierdzić, że paliwa oparte na azotanie(V) sodu charakteryzują się zdecydowanie wolniejszą liniową szybkością spalania niż klasyczne kompozycje oparte na chloranie(VII) amonu. Uzyskane wyniki są interesujące ze względu na uzyskane niskie szybkości spalania w stosunku do teoretycznie wysokiego impulsu właściwego. Zjawisko narzuca zastosowanie badanej grupy paliw w układach, w których wymagany jest wysoki impuls oraz niska szybkość spalania.

nitrate (V) after the performed investigations. Conventional high explosive materials such as RDX, HMX, FOX-7 were successfully deployed in these propellants.

On the basis of calculations carried out by ICT-Code it has been stated that theoretical contents of HCl generated at burning for this group of propellants was reduced from 21 % for propellant P1 to 0.5% for propellant P5 containing FOX-7.

The experimental values of calorificity fall very close to results received by ICT-Code for tested propellants. The above mentioned results also show 3.5% decrease of calorificity for propellant P2 in reference to propellant P1 caused by the replacement of ammonium perchlorate(VII) to sodium nitrate(V). When the HEMs i.e. HMX, RDX and FOX-7 are used then the calorificity falls deeper.

The results of decomposition temperature do not indicate on any negative impact of sodium nitrate(V) into this parameter. Propellants P3-P5 show a decrease of decomposition temperature caused by additions of above mentioned HEMs in their compositions.

The measurement of hardness testifies that sodium nitrate(V) negatively affects it as the hardness of propellant P2 is reduced by 17% in reference to base propellant P1. Moreover a positive influence of RDX presence in the propellant composition was noticed for the increase of its hardness.

Results of ballistic tests show that the propellants based on the sodium nitrate (V) are characterised by significantly lower linear rate of burning than conventional compositions based on ammonium perchlorate (VII). Received results are interesting regarding the low rates of burning in relation to theoretically high specific impulse. This effect suggests the use of tested group of propellants in systems where a high impulse and low rate of burning are demanded.

Literatura / Literature

- [1] Kubota N., *Propellants and Explosives: Thermochemical Aspects of Combustion*, Wiley,

- Weinheim, pp. 84-83, 2007.
- [2] D'Andrea B., et al., A New Generation of Solid Propellants for Space Launchers, *Acta Astronautica*, 47, pp. 103-112, 2000.
- [3] De Luca L.T., et al., Low-cost and Green Solid Propellants for Space Propulsion, *Proc. of the 2nd International Conference on Green Propellants for Space Propulsion (ESA SP-557)*, pp. 143-148, 2004.
- [4] Bogusz R., Szemlińska N., Magnuszewska P., Florczak B., Maranda A., Use of Nitric Acid Salts in the Heterogeneous Solid Rocket Propellants with Low HCl Content in Combustion Products, *20TH INTERNATIONAL SEMINAR „NTREM 2017”, Proceedings of the 20th Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials*, 2017, pp. 526-537, Pardubice.
- [5] Florczak B. *Stale Heterogeniczne Paliwa Rakietowe na Bazie Kauczuku HTPB*, Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa, pp. 76-84, 2016.
- [6] Florczak B., Sałaciński T., Maranda A., Sitkiewicz-Wołodko R., Test of Sensitivity of Two-bases Solid Homogeneous Propellants (in Polish), *Przem. Chem.*, 92(8), pp. 1464-1471, 2013.
- [7] Norma Branżowa BN-76/6091-08, Materiały Górnicze. *Oznaczanie temperatury rozkładu*
- [8] Florczak B., Bogusz R., Skupiński W., Chmielarek M., Study of the Effect of Nitrated Hydroxy-terminated Polybutadiene (NHTPB) Content on the Properties of Heterogeneous Rocket Propellant, *Cent. Eur. J. Energ. Mater.*, 12(4), pp. 841-854, 2015.

