Contract nr. 668PED/2022 ÎNCĂRCĂTURI DE PULBERE DE AZVÂRLIRE/PROPERGOL SOLID DE MARE ENERGIE OBȚINUTE PRIN FABRICAȚIE ADITIVĂ

Etapa 1 Identificare materiale energetice candidate pentru fabricație aditivă și definire formă încărcături de pulbere de azvârlire/propergol solid

Activitatea 1.1 – Identificare materiale energetice candidate pentru fabricația aditivă

Dezvoltarea materialelor energetice se concentrează, în principal, pe sinteza de substanțe noi și modificarea formulărilor existente. Totodată, un element foarte important în acest proces este dezvoltarea de noi tehnici de punere în formă a materialelor energetice, ținând cont și de tendința modernă de reducere a dimensiunilor și costurilor, sporind în același timp siguranța și menținând performanța materialelor energetice. Cu toate acestea, un lucru esențial de care trebuie ținut cont este siguranța în timpul manipulării, deoarece aceste materiale sunt uneori deosebit de sensibile.

Există mai multe materiale polimerice disponibile pentru imprimarea 3D prin intermediul tehnologiei de extrudare termoplastică cu depunere de material topit (FDM), ale căror proprietăți nu prezintă prea multe asemănări. Însă, toți acești polimeri trebuie să aibă câteva caracteristici comune, respectiv să fie termoplastici, să aibă un punct de topire scăzut și o vâscozitate redusă, pentru a curge prin duză și o aderență foarte bună între straturile depuse succesiv.

Astfel, elementul esențial în obținerea unui prototip de cercetare corespunzător este reglarea temperaturii de extrudare pentru a obține vâscozitatea optimă necesară curgerii.

În vederea definirii unui amestec compozit, format din materiale energetice, este necesară o succintă trecere în revistă a tuturor compușilor candidați la obținerea unor pulberi de azvârlire și propergoli solizi prin fabricație aditivă.

Materiale energetice candidate pentru fabricația aditivă

Dintre materiale energetice candidate pentru obținerea încărcăturilor de pulbere de azvârlire/propergoli solizi prin fabricație aditivă, au fost identificați explozivii secundari (brizanți) și agenții oxidanți.

În cazul pulberilor compozite reactive sau propulsive, explozivii secundari (brizanți) sunt folosiți în amestec cu polimeri pentru a le diminua acestora tendința de a intra în detonație, în acest caz transformarea explozivă dezirabilă fiind deflagrația sau combustia rapidă. Suplimentar, pentru a putea utiliza explozivi secundari (brizanți) în scop propulsiv sau pentru motoare-rachetă cu propergol solid este necesar ca aceștia să fie amorsați corespunzător cu mijloace de aprindere care induc, exclusiv, transformarea explozivă prin deflagrație.

Explozivii secundari (brizanți) identificați și analizați sunt enumerați în cele ce urmează:

- ✓ tetrilul (C7H5O8N5);
- pentrita ($C_5H_8O_{12}N_4$), PETN;
- hexogenul ($C_3H_6O_6N_6$), RDX;
- \checkmark octogenul (C₄H₈O₈N₈), HMX;
- ✓ trotilul (C7H5O6N3), TNT;
- ✓ hexanitrohexaazaizowutzitanul (C₆H₆O₁₂N₁₂), CL-20
- ✓ nitrotriazolona (C₂H₂O₃N₄), NTO;
- ✓ triamino-trinitrobenzenul ($C_6H_6O_6N_6$), TATB.

Agenții oxidanți (oxidanții) sunt specii chimice care se utilizează, de regulă, la obținerea compozițiilor pirotehnice și propergolilor solizi compoziți (eterogeni) pentru motoare-rachetă. Rolul oxidantului este de a furniza oxigenul necesar reacției redox, mărind astfel viteza de ardere a calupului combustibil. Agenții oxidanți identificați și analizați sunt următorii:

✓ azotatul de potasiu (KNO₃);

- ✓ cloratul de potasiu (KClO₃);
- ✓ percloratul de potasiu (KClO₄);
- ✓ percloratul de amoniu (NH₄ClO₄).

Lianți utilizați la imprimarea 3D prin extrudare termoplastică cu depunere de material topit (FDM)

Principala caracteristică a polimerilor utilizați la imprimarea 3D cu procedeul FDM este termoplasticitatea.

Din acest motiv, cei mai utilizați polimeri sunt:

- ✓ acrilonitril butadien stirenul (ABS);
- ✓ acidul polilactic (PLA);
- ✓ policaprolactona (PCL);
- ✓ policarbonatul (PC);
- ✓ polistirenul (PS);
- ✓ polieter-eter-cetona (PEEK);
- ✓ polieterimida (PEI);
- ✓ polietilena (PE)
 - polietilena de joasă densitate (LDPE)
 - polietilena liniară de joasă densitate (LLDPE)
 - polietilena de înaltă densitate (HDPE)
- ✓ polietilen-tereftalatul (PET);
- ✓ polihidroxialcanoatul (PHA);
- ✓ alcoolul polivinilic (PVA).

Analizând polimerii termoplastici disponibili în literatură, observăm o gama largă de temperaturi pentru imprimarea materialului și un domeniu cert privind temperaturile de utilizare a materialului obținut. Din perspectiva utilizării în domeniul militar, se impune ca materialul să își păstreze proprietățile în domeniul de temperaturi de la -32 °C până la +49 °C.

Este de asemenea important ca materialul obținut să nu fie higroscopic și să fie compatibil cu oxidanții/materialele energetice. În Figura 1 sunt prezentate temperaturile folosite la imprimarea fiecărui tip de polimer cât și domeniul de temperaturi de utilizare al acestora. După cum se poate observa, cu excepția acrilonitril butadien stirenului (ABS) și acidului polilactic (PLA), toți polimerii considerați pot fi utilizați cu certitudine în gama de temperaturi de la -32 °C până la +49 °C.



Fig. 1 Proprietățile termice ale polimerilor termoplastici folosiți la fabricația aditivă

Analiza comparativă a substanțelor care pot fi utilizate pentru obținerea încărcăturilor de pulbere de azvârlire/propergoli solizi prin fabricație aditivă se va realiza, în primul rând, din punct de vedere al compatibilității termice, respectiv diferența de temperatură dintre temperatura de descompunere/autoinflamare a materialului energetic și temperatura de imprimare a polimerului să fie cât mai mare.

	Materiale energetice	Tetril	PETN	RDX	HMX	TNT	CL20	NTO	TATB	KNO3	KCIO3	KCLO4	NH4CLO4
	Ttopire (°C)	129	141	204	282	80	195	273	350	334	356	610	200
	Taprindere (°C)	185	202	213	330	300	242	258	384	400	200	400	200
Tdescompunere (°C)		100	210	204	330	400	242	258	350	550	200	400	200
	Tmaxprint (°C)	100	202	204	330	300	242	258	350	400	200	400	200
Polimeri	Print temp (°C)	Explozivi secundari					Oxidanti						
ABS	220	×	×	×	v	v	Į	8	v	v	×	a	×
PLA	200	×	×	×	a	v	Į	a	v	v	×	2	×
PCL	90	Į	v	a	v	v	a	a	v	~	a	\checkmark	 Image: A set of the set of the
PC	260	×	×	×	a	Į	×	×	v	a	×	a	×
PS	270	×	×	×	a	Į	×	×	v	v	×	a	×
PEEK	370	**	×	×	×	×	×	×	×	Į	×	Į	*
PEI	370	**	*	*	×	×	*	×	×	Į	×	Į	*
PE	160	×	Į	Į	a	\checkmark	v	a	v	v	Į	<i></i>	Į
PET	220	*	*	*	a	~	8	8	~	v	*	<i></i>	×
PHA	195	*	×	×	a	v	Į	v	v	v	×	2	×
PVA	215	×	×	×	a	v	Į	Į	 Image: A set of the set of the	 Image: A set of the set of the	×	\checkmark	×

Fig. 2 Compatibilitatea termică a unor materiale energetice cu polimeri termoplastici

Se poate observa din Fig. 1 și 2 că policaprolactona (PCL) se pretează cel mai bine scopului fabricării pulberilor de azvârlire și propergolilor compoziți. Punctul de topire relativ redus al acesteia permite imprimarea unor compozite cu aproape toate tipurile de materiale energetice. Singura excepție o constituie tetrilului, care începe să se descompună la 100 °C, în timp ce fabricarea cu policaprolactonă (PCL) se poate realiza începând cu 90 °C. În egală măsură, policaprolactona (PCL) are o bună rezistență mecanică la temperaturi joase, ceea ce îi permite utilizarea în domeniul materialelor energetice.

Dintre explozivii secundari, octogenul (HMX), trotilul (TNT) și triamino-trinitrobenzenul (TATB) se pretează a fi utilizați în compozite cu toate tipurile de polimeri, cu excepția PEEK și PEI, din cauza temperaturii de topire ridicată a acestora.

Dintre oxidanți, azotatul de potasiu (KNO₃) și percloratul de potasiu (KClO₄) sunt compatibili cu toți polimerii termoplastici. În ceea ce privește cloratul de potasiu (KClO₃), acesta din urmă este în general sensibil la frecare la temperaturi ridicate, motiv pentru care nu se recomandă utilizarea acestuia.

Percloratul de amoniu (NH₄ClO₄), oxidantul utilizat cu preponderență în propergolii de tip compozit, este pe deplin compatibil cu policaprolactona (PCL).

O atenție deosebită trebuie acordată amestecurilor polimer-material energetic în cazul în care sub temperatura de imprimare a polimerului apare topirea materialului energetic. Acest aspect poate constitui un avantaj (omogenizare mai bună, curgere mai bună) sau un dezavantaj (formarea de vapori, separarea amestecului) pentru procesul tehnologic de imprimare.

Pentru etapa următoare, este propusă obținerea și analiza unor materiale compozite bazate pe policaprolactonă (PCL) și următorii explozivi secundari și oxidanți: hexogen (RDX), octogen (HMX), trotil (TNT), nitrotriazolonă (NTO), azotat de potasiu (KNO₃), perclorat de potasiu (KClO₄) și perclorat de amoniu (NH₄ClO₄).

În cazul în care se va observa pe parcursul cercetărilor experimentale că policaprolactona (PCL) este necorespunzătoare, se va continua studiul cu un alt polimer termoplastic – polietilen-tereftalat (PET), polihidroxialcanoat (PHA) și alcool polivinilic (PVA) – și materiale energetice stabile termic – octogen (HMX) și perclorat de potasiu (KClO₄).

Activitatea 1.2 – Definire formă încărcături de pulbere de azvârlire/propergol solid

Relațiile analitice de calcul al caracteristicilor geometrice necesare obținerii unui platou de presiune maximă în țeavă

Cercetările din domeniul balisticii interioare au fost întotdeauna impulsionate de ideea obținerii unui ciclu balistic ideal, caracterizat de o presiune constantă în țeavă pe durata deplasării proiectilului. Majoritatea cercetărilor desfășurate de-a lungul timpului pe acest subiect au fost legate de forma elementelor de pulbere (pulberile cu mai multe canale) și de viteza de ardere (flegmatizarea).

În ciuda interesului manifestat de comunitate pentru noile tehnologii capabile să optimizeze ciclul balistic, nu există referințe bibliografice deschise care să trateze modul de determinare a caracteristicilor geometrice ale pulberii necesare obținerii unei presiuni maxime constante.

Determinarea caracteristicile geometrice pentru platoul de presiune

Dacă se admite că după atingerea presiunii maxime p_{max} există un interval de timp în care presiunea rămâne constantă, atunci, pentru respectivul interval de timp, se verifică relația

$$\frac{dp}{dt} = 0. \tag{1}$$

Aplicând derivata de timp în relația fundamentală a balistici interioare și cunoscând expresia volumului liber, pentru intervalul de timp cu presiune constantă se obține

$$p_{max}\left(s\upsilon + \frac{\omega}{\delta}\frac{d\psi}{dt} - \alpha\omega\frac{d\psi}{dt}\right) = f\omega\frac{d\psi}{dt} - \theta\varphi q\upsilon\frac{d\upsilon}{dt},$$
(2)

unde *s* este aria secțiunii transversale a țevii, v viteza proiectilului, ω masa de pulbere, δ densitatea pulberii, ψ fracțiunea de pulbere arsă, α covolumul gazelor de pulbere, *f* forța pulberii, γ coeficientul adiabatic al gazelor de pulbere (de unde, indicele derivat din exponentul adiabatic $\theta = \gamma - 1$), φ coeficientul supraunitar folosit pentru cuantificarea lucrurilor mecanice

secundare proporționale cu energia cinetică a proiectilului $\frac{qv^2}{2}$, iar q masa proiectilului.

În același timp, accelerația la care este supus proiectilul este dată de relația care ține cont de coeficientul de masă fictivă φ , particularizată pentru condițiile existente

$$\frac{d\upsilon}{dt} = \frac{sp_{max}}{\omega a}.$$
(3)

Se poate introduce ecuația (3) în relația (2) și se obține

$$p_{max}s\upsilon(1+\theta) = \omega \frac{d\psi}{dt} \left[f + p_{max} \left(\alpha - \frac{1}{\delta} \right) \right].$$
(4)

Produsul $\omega \frac{d\psi}{dt}$ reprezintă viteza de formare a gazelor de ardere și în baza relației

$$\frac{d\psi}{dt} = \frac{S_0}{\Lambda_0} \frac{S}{S_0} A p^{\nu}$$
(5)

se obține

$$p_{max}s\upsilon(1+\theta) = \omega \frac{S_0}{A_0} \sigma A p_{max}^{\nu} \left[f + p_{max} \left(\alpha - \frac{1}{\delta} \right) \right], \tag{6}$$

unde S_0 reprezintă suprafața inițială de ardere a elementului de pulbere, S suprafața de ardere curentă a elementului de pulbere, Λ_0 volumul inițial al elementului de pulbere, $\sigma = S/S_0$ coeficientul de progresivitate al formei elementului de pulbere, iar A și v sunt coeficienții experimentali din expresia lui Saint Robert (legea Vieille), care depind de compoziția pulberii și de condițiile de ardere.

Ecuația (6) se poate rearanja ca

$$\frac{\nu}{\sigma} = \frac{\omega \frac{S_0}{A_0} A p_{max}^{\nu}}{s(1+\theta) p_{max}} \left[f + p_{max} \left(\alpha - \frac{1}{\delta} \right) \right].$$
(7)

Întrucât toți parametrii din membrul drept sunt constanți cât timp presiunea se păstrează constantă, raportul $\frac{\nu}{\sigma}$ va fi la rândul său constant pe acest interval de timp.

Se admite că la momentul atingerii presiunii maxime p_{max} avem o valoare pentru grosimea relativă arsă notată cu $z_{p_{max}}$ și că presiunea rămâne constantă până la sfârșitul arderii, respectiv când z = 1. Se definesc $v_{p_{max}}$ și v_k ca fiind vitezele proiectilului la începutul, respectiv la sfârșitul perioadei în care presiunea rămâne constantă. Valorile caracteristicii σ pentru cele două momente de timp sunt date de relația dintre acest parametru, grosimea relativă a pulberii arse z și coeficienții de formă ai elementului de pulbere λ și μ . Pe baza relației (7) avem egalitatea

$$\frac{\nu_{p_{max}}}{1 + 2\lambda_c z_{p_{max}} + 2\mu_c z_{p_{max}}^2} = \frac{\nu_k}{1 + 2\lambda_c + 2\mu_c}.$$
(8)

Este evident faptul că în condițiile unei presiuni constante viteza proiectilului va varia liniar în raport cu timpul, a se vedea ecuația (3). Aceasta înseamnă că și σ va avea o evoluție liniară în timp. Dar, în același timp, viteza de ardere este constantă, motiv pentru care grosimea relativă z are la rândul său o evoluție liniară în timp, așa cum se observă din relația de mai jos

$$\frac{dz}{dt} = \frac{1}{e_1}\frac{de}{dt} = \frac{1}{e_1}u = \frac{1}{e_1}Ap_{max}^{\nu},$$
(9)

unde *e* reprezintă grosimea pulberii arse (spațiul parcurs de frontul de ardere), iar $2e_1$ grosimea elementului de pulbere.

O evoluție liniară în timp concomitent pentru ambii parametri σ și z nu poate fi posibilă decât în situația în care caracteristica de formă μ_c este nulă. Astfel, ecuația (8) devine

$$\frac{\upsilon_{p_{max}}}{1+2\lambda_c z_{p_{max}}} = \frac{\upsilon_k}{1+2\lambda_c} \,. \tag{10}$$

Se admite că perioada de timp cu presiune constantă are durata finită $\Delta t = t_k - t_{p_{max}}$. Atunci v_k este

$$\upsilon_k = \upsilon_{p_{max}} + \frac{sp_{max}}{\varphi q} \Delta t .$$
⁽¹¹⁾

Pentru aceeași perioadă de timp frontul de ardere parcurge distanța

$$e_1\left(1-z_{p_{max}}\right) = \Delta t A p_{max}^{\nu}.$$
(12)

Exploatând aceste relații se poate demonstra că

$$\chi_c \lambda_c = \frac{\gamma}{2\varphi q} \frac{e_1^2}{\omega} \left(\frac{s p_{max}^{1-\nu}}{A} \right)^2 \left[f + p_{max} \left(\alpha - \frac{1}{\delta} \right) \right]^{-1}.$$
(13)

Relația de mai sus exprimă valoarea necesară a produsului $\chi_c \lambda_c$ pentru obținerea unei presiuni constante la valoarea p_{max} , dacă se folosește cantitatea de pulbere ω caracterizată de forța f, covolumul α , coeficientul adiabatic γ și densitatea δ , cu o grosime a elementelor de $2e_1$ și care arde respectând legea vitezei de ardere Ap^{ν} , pentru propulsia unui proiectil de masă q printr-o țeavă cu aria transversală s, în condițiile în care coeficientul de masă fictivă este φ . Așa cum se observă, valoarea produsului $\chi_c \lambda_c$ nu depinde de volumul camerei de încărcare W_0 sau de presiunea de forțare în ghinturi p_0 .

Decarece $\chi_c + \chi_c \lambda_c = 1$, avem

$$\chi_{c} = 1 - \frac{\gamma}{2\varphi q} \frac{e_{l}^{2}}{\omega} \left(\frac{sp_{max}^{1-\nu}}{A}\right)^{2} \left[f + p_{max}\left(\alpha - \frac{1}{\delta}\right)\right]^{-1}.$$
(14)

şi

$$\lambda_{c} = \frac{\frac{\gamma}{2\varphi q} \frac{e_{l}^{2}}{\omega} \left(\frac{sp_{max}^{1-\nu}}{A}\right)^{2} \left[f + p_{max}\left(\alpha - \frac{1}{\delta}\right)\right]^{-1}}{1 - \frac{\gamma}{2\varphi q} \frac{e_{l}^{2}}{\omega} \left(\frac{sp_{max}^{1-\nu}}{A}\right)^{2} \left[f + p_{max}\left(\alpha - \frac{1}{\delta}\right)\right]^{-1}}.$$
(15)

Un al doilea set de formule pentru aceleași două caracteristici de formă poate fi scris pornind de la procentele de pulbere consumate pentru a atinge presiunea de forțare și presiunea maximă și de la spațiile parcurse de frontul de ardere până la atingerea presiunii maxime, respectiv pe durata păstrării presiunii maxime

$$\chi = \frac{\psi_{p_{max}} \left(e_1 - \Delta e_{p_0} \right)^2 - \psi_{p_0} \left(e_1 - \Delta e_{p_{max}} \right)^2}{\psi_{p_0} \left(e_1 - \Delta e_{p_{max}} \right) \Delta e_{p_{max}} - \psi_{p_{max}} \left(e_1 - \Delta e_{p_0} \right) \Delta e_{p_0}}$$
(16)

$$\lambda = e_{1} \frac{\psi_{p_{0}} \left(e_{1} - \varDelta e_{p_{max}} \right) - \psi_{p_{max}} \left(e_{1} - \varDelta e_{p_{0}} \right)}{\psi_{p_{max}} \left(e_{1} - \varDelta e_{p_{0}} \right)^{2} - \psi_{p_{0}} \left(e_{1} - \varDelta e_{p_{max}} \right)^{2}}.$$
(17)

Aplicarea relațiilor pentru un sistem balistic real

Dacă se pornește de la un sistem balistic dat, caracterizat de masa proiectilului, volumul camerei de încărcare și presiunea necesară forțării proiectilului în țeavă, determinarea cantității de pulbere, a semigrosimii de ardere și a caracteristicilor de formă necesare obținerii unei presiuni maxime constante, cât timp proiectilul se deplasează în țeavă pe intervalul $[l_{p_{max}}, l_k]$, atunci când se cunosc proprietățile balistice ale pulberii, se reduce la determinarea perechii de valori $(v_{p_{max}}, \Delta e_{p_{max}})$ care produce rezultate identice sau aproape identice, când se folosesc cele două sisteme de ecuații, (14)-(15) și (16)-(17), cu care se calculează caracteristicile de formă.

Algoritmul de căutare bazat pe generarea de perechi de valori $(v_{p_{max}}, \Delta e_{p_{max}})$ a fost aplicat pentru un sistem balistic calibru 76 mm, ale cărui date caracteristice sunt prezentate în Tabelul 1.

Tabel 1. Date inițiale privind tunul, proiectilul și pulberea

Caracteristici tun/proiectil				Caracteristici pulbere					
W ₀	S	φq	p_0	δ	f	α	Α	V	
[m ³]	[m ²]	[kg]	[Pa]	$[kg/m^3]$	[J/kg]	[m ³ /kg]	$[m/s/Pa^{v}]$	[-]	
1,391.10-3	$4,35 \cdot 10^{-3}$	6,677	5.10^{7}	1650	935000	10-3	$1,1.10^{-7}$	0,724	

Căutările pentru sistemul balistic analizat au arătat că nu este posibil să se obțină un platou de presiune maximă constantă atunci când se folosește o pulbere caracterizată de un singur set de caracteristici de formă (χ, λ) pe toată semigrosimea de ardere e_1 .

Chiar dacă în acest studiu s-a folosit un singur sistem balistic, pare a fi rezonabilă extinderea concluziilor la toate sistemele balistice, indiferent de calibru sau de alte date constructive, stabilite în limite rezonabile din punct de vedere tehnic.

Tipuri de elemente de pulbere cu mai multe seturi de caracteristici de formă/legi de ardere

Elemente multicanal

În practică, pe lângă elementele de pulbere de formă simplă se folosesc și elemente cu o formă complicată, de tip multicanal. Datorită configurației, în condițiile arderii pe întreaga configurație a elementului, elementele multicanal ard cu fragmentare. Pe timpul arderii, are loc pe de o parte reducerea diametrului exterior iar pe de altă parte lărgirea canalelor interioare. Fragmentarea are loc atunci când suprafețele generate prin lărgirea canalelor interioare și reducerea diametrului interior devin tangente. Astfel, se poate spune că pulberile multicanal ard în două etape, fiecare dintre etape având un set propriu de valori pentru caracteristicile de formă.

Elemente multistrat

Ca o alternativă la pulberile flegmatizate, au apărut pulberile multistrat, elementele fiind realizate din două substanțe distincte, care diferă din punct de vedere al proprietăților balistice, în special în ceea ce privește viteza de ardere. Într-un astfel de element stratul exterior, expus aprinderii, este realizat din substanța care arde mai lent iar la interior se află substanța care arde mai repede. Atunci când are loc trecerea de la un strat la celălalt, chiar daca nu este obligatorie creșterea suprafeței de ardere, prin creșterea vitezei de ardere crește și debitul de gaze format, deci efectul este unul similar creșterii suprafeței de ardere.

Elemente cu fante interne

Studiile privind multiplicarea suprafeței de ardere prin fragmentare au avut la bază existența unor fante interne ce se expun arderii prin consumul stratului exterior al elementului. Aprinderea noilor suprafețe se consideră a fi bruscă, motiv pentru care, ca și în cazul elementelor din categoria anterioară există posibilitatea ca în curba de presiune să apară un al doilea maxim. Dacă sunt judicios concepute aceste fante interne pot conduce la o fragmentare a elementului în mai mulți pași cu mai multe puncte de maxim.



Fig. 3 Element multicanal (stânga), elemente multistrat (centru) și element cu fante interne (dreapta)

Conceptul propus pentru studiu

Având în vedere posibilitățile tehnologiei de fabricație aditivă se ia în calcul combinarea caracteristicilor elementelor multistrat cu cele ale elementelor cu fante interne în vederea obținerii unei curbe de presiune cu multiple puncte de maxim.

Rezolvarea problemei directe a balisticii interioare pentru conceptul propus

Problema directă a balisticii interioare constă în stabilirea modului de variație a presiunii și a vitezei în funcție de spațiul parcurs de proiectil în țeavă și în funcție de timp.

Pentru rezolvarea acestei probleme este nevoie de cunoașterea modului în care evoluează principalele procese care au loc pe durata fenomenului tragerii:

- procesul de ardere a pulberii şi formarea gazelor de pulbere;
- procesul de transformare a energiei termice a pulberii în energie cinetică de mișcare a sistemului (gaze proiectil, încărcătură, ţeavă).

Orice rezolvare a problemei directe a balisticii interioare pornește de la definirea unui set de date inițiale și ecuații algebrice sau diferențiale ce caracterizează fenomenul tragerii cu sistemul de armament studiat. Ecuațiile corespund unor ipoteze de lucru simplificatoare și modelează fenomenul în conformitate cu enunțul ipotezelor.

Rezolvarea problemei fundamentale prin integrare numerică cu ajutorul calculatoarelor reprezintă ca metodă un pas înainte față de metodele analitice și tabelare, întrucât permite renunțarea la anumite ipoteze simplificatoare și obținerea unui model care reprezintă cu mai multă fidelitate fenomenul tragerii. În primul rând abordarea facilitează luarea în calcul a lucrurilor mecanice secundare și a pierderilor de căldură care nu sunt proporționale cu lucrul mecanic principal. De asemenea, se poate renunța la ipotezele legii geometrice și se pot înlocui expresiile specifice fracțiunii de pulbere arsă și coeficientului de progresivitate cu expresii polinomiale de grad superior determinate prin prelucrarea datelor obținute în bomba manometrică.

Următorul sistem de ecuații reprezintă setul de ecuații necesare rezolvări problemei fundamentale pentru o țeavă ghintuită a cărei cameră de încărcare nu prezintă lărgire, în condițiile neglijării rezistenței pe care o opune aerul din țeavă și a gazelor generate de amorsă.

Sistemul s-a definit prin trecerea tuturor ecuațiilor în formă de ecuație diferențială de ordinul întâi. Ultimele două ecuații ale sistemului au fost adăugate pentru a furniza sistemului o mărime virtuală p_{ct} , presiunea la volum constant în condițiile în care deplasarea proiectilului este blocată, folosită în ecuația diferențială a vitezei în funcția discontinuă $f_+(p_{ct}, p_0)$. Această presiune virtuală este monoton crescătoare și este folosită întrucât presiunea reală evoluează și în sens descrescător, existând posibilitatea ca la poziții ale proiectilului aproape de gura țevii să coboare din nou sub pragul p_0 de anulare a vitezei din expresia $\frac{dv}{dt}$. Mărimea W_{ct} , volumul liber pentru arderea la volum constant este folosit pentru calculul p_{ct} .

Valorile inițiale pentru presiunea și temperatura gazelor se calculează pornind de la datele privind amorsa sistemului:

$$\frac{dl}{dt} = \upsilon \tag{18}$$

$$\frac{d\upsilon}{dt} = \frac{s}{\varphi q} \Big[p_{pr} - p_0 f_-(l, l_0) \Big] f_+(p_{ct}, p_0)$$
(19)

$$\frac{de}{dt} = Ap^{V}f_{+}(\psi, 1)$$
(20)

$$\frac{d\psi}{dt} = \frac{\chi}{e_1} \frac{de}{dt} \left[1 + 2\lambda \frac{\chi}{e_1} + 3\mu z \left(\frac{\chi}{e_1}\right)^2 \right]$$
(21)

$$\frac{dW}{dt} = s\upsilon + \left(\frac{\omega}{\delta} - \alpha\omega\right)\frac{d\psi}{dt}$$
(22)

$$\frac{dp}{dt} = \frac{f\omega\frac{d\psi}{dt} - \theta\left[\varphi q\upsilon\frac{d\upsilon}{dt} + sp_0\frac{dl}{dt}f_-(l,l_0) + \frac{dQ}{dt}\right]}{W} - \frac{\left\{f\omega\psi - \theta\left[\frac{\varphi q\upsilon^2}{2} + sp_0lf_-(l,l_0) + Q\right]\right\}\frac{dW}{dt}}{W^2}$$
(23)

$$\frac{dp_{pr}}{dt} = \frac{3\varphi q}{3\varphi q + \omega} \frac{dp}{dt}$$
(24)

$$\frac{dT_g}{dt} = \frac{W\frac{dp}{dt} + p\frac{dW}{dt}}{\frac{f\omega\psi}{T_c}} - \frac{pW\frac{f\omega}{T_c}\frac{d\psi}{dt}}{\left(\frac{f\omega\psi}{T_c}\right)^2}$$
(25)

$$\frac{dT_p}{dt} = \frac{\frac{dQ}{dt}}{c_{p_t}\rho_t \left(\frac{W}{s}\pi d_t + 2s\right)\delta_t} - \frac{Qc_{p_t}\rho_t \frac{\pi d_t}{s}\frac{dW}{dt}\delta_t}{\left[c_{p_t}\rho_t \left(\frac{W}{s}\pi d_t + 2s\right)\delta_t\right]^2}$$
(26)

$$\frac{dQ}{dt} = \left\{ \left[13, 2 + 4\log\left(100d_t\right) \right]^{-2} \frac{f\gamma}{\theta T_p} \frac{\omega\psi}{W + \alpha\omega\psi} \frac{\upsilon}{2} + h_0 \right\} \left(\frac{W}{s} \pi d_t + 2s \right) \left(T_g - T_t \right)$$
(27)

$$\frac{dW_{ct}}{dt} = \left(\frac{\omega}{\delta} - \alpha\omega\right) \frac{d\psi}{dt}$$
(28)

$$\frac{dp_{ct}}{dt} = \frac{f\omega\frac{d\psi}{dt} - \theta\frac{dQ}{dt}}{W_{ct}} - \frac{(f\omega\psi - \theta Q)\frac{dW_{ct}}{dt}}{W_{ct}^2},$$
(29)

unde l este spațiul parcurs de fundul proiectilului în țeavă, p_{pr} presiunea în spatele proiectilului, p_0 presiunea de forțare în ghinturi, l_0 distanță tăiere brâu forțator, Q căldura cedată, T_g temperatura gazelor, T_c temperatura de ardere la volum constant a încărcăturii de pulbere, T_p temperatura peretelui țevii, c_{p_t} capacitatea calorică a materialului din care este confecționată țeava, ρ_t densitatea materialului țevii, d_t calibrul țevii, δ_t grosimea peretelui țevii și h_0 coeficientul de convecție termică a aerului din țeavă.

Elementele de pulbere utilizate sunt elemente de pulbere cu interstiții care prezintă două sau mai multe faze distincte de ardere. Pentru trecerea de la o fază la alta s-a folosit funcția $f_+(e, e_1)$, unde e_1 reprezintă semigrosimea elementului de pulbere.



Fig. 4 Graficul presiunii medii (roșu) în funcție de spațiu – elemente cu 7 canale



Fig. 5 Graficul presiunii medii (roșu) în funcție de spațiu – elemente cu fante pe un nivel



Fig. 6 Graficul presiunii medii (roșu) în funcție de spațiu – elemente cu fante pe două nivele



Fig. 7 Graficul presiunii medii (roșu) în funcție de spațiu – elemente cu fante pe două nivele și cu strat interior cu ardere rapidă (30 % mai multă pulbere de azvârlire)

S-a demonstrat că nu este posibilă obținerea unui platou de presiune constant atunci când se folosesc elemente de pulbere de azvârlire cu geometrie simplă pentru care există singur set de caracteristici de formă.

Astfel, a fost definit un concept de element de pulbere de azvârlire ce combină caracteristici ale elementelor multistrat cu cele ale elementelor cu fante interne.

Modelul de balistică interioară adaptat pentru un astfel de element de pulbere de azvârlire a permis efectuarea calculelor și evidențierea posibilității obținerii unei curbe de presiune în care apar 4 puncte de maxim și care aproximează într-o foarte bună măsură ciclul balistic ideal.

Calcul numeric pentru balistica interioară a motoarelor-rachetă cu propergol solid

În cazul încărcăturilor de propulsie cu ardere frontală și al acelora cu ardere laterală și lungime mică, când suprafața de combustie se menține practic cvasiconstantă în timpul funcționării motorului-rachetă cu propergol solid, se poate considera că presiunea gazelor nu se modifică de-a lungul camerei de ardere. Implicit, viteza de ardere (lege Vieille) este constantă pe toată suprafața de ardere a încărcăturii de propulsie cu o asemenea geometrie. Într-o primă aproximație, se poate considera că arderea propergolului solid se produce în straturi paralele. Se adoptă ipoteza regimului de "*stagnare*", produsele de ardere fiind considerate gaze ideale. Compoziția chimică a amestecului produșilor de ardere se presupune "*înghețată*". De asemenea, se prezumă că dispozitivul de amorsare a realizat o aprindere sigură și se neglijează masa și energia termică a produșilor de ardere rămași în cameră după terminarea fazei de amorsare.

Ecuația diferențială a presiunii de stagnare în camera de ardere (la intrarea în ajutaj) are următoarea formă

$$\frac{dp_0}{dt} = \frac{RT_0}{V_l} \left[A_a u_a \left(\rho_{prop} - \frac{p_0}{RT_0} \right) - C_D A_{cr} p_0 \right], \tag{30}$$

unde R este constanta amestecului gazos, T_0 temperatura de ardere din camera de ardere a motorului-rachetă, V_l volumul liber, A_a aria de ardere, u_a legea vitezei de ardere,

$$\rho_{prop}$$
 densitatea propergolului, $C_D = \sqrt{\frac{\gamma}{RT_0}} \left(\frac{2}{\gamma+1}\right)^{\frac{\gamma+1}{2(\gamma-1)}} = \frac{\Gamma(\gamma)}{\sqrt{RT_0}}$ coeficientul de debit masic,

 γ coeficientul adiabatic (indicele izentropic) și A_{cr} aria secțiunii critice a ajutajului.

Ecuația (29) și relația evidentă a vitezei de ardere

$$\frac{dw}{dt} = u_a \tag{31}$$

sunt rezolvate concomitent, sistemul de ecuații diferențiale de ordinul întâi astfel format având condițiile inițiale

$$p_0(t_0) = p_{amorsare} \tag{32}$$

şi

 $w(t_0) = 0, \tag{33}$

unde *w* este grosimea arsă din combustibil.

Influența fenomenului de eroziune asupra vitezei de ardere este considerată prin utilizarea unei variante modificate a modelului Lenoir și Robillard. Acesta propune o descriere a fenomenului eroziv în care creșterea vitezei de ardere se datorează măririi transferului termic la nivelul suprafeței în combustie. Viteza totală de ardere, u_a , conține componenta vitezei de ardere în absența fenomenului de eroziune, u_{a0} , și u_{ae} , creșterea datorată efectului eroziv:

$$u_a = u_{a\ 0} + u_{a\ e} \,. \tag{34}$$

Aportul datorat arderii erozive este de definit de următorul termen:

$$u_{a\ e} = \alpha \left(\rho_{prop} \, u_a \, \frac{A_a}{A_p} \right)^{0,8} L^{-0,2} \, e^{-\beta \, A_p / A_a} \,, \tag{35}$$

unde L este lungimea caracteristică a calupului de propergol solid și β constantă empirică a cărei valoare este 270 pentru un propergol solid eterogen.

Expresia coeficientului de transfer termic α este determinată în baza analogiei Chilton-Colburn:

$$\alpha = \frac{0.0288 c_p \,\mu^{0.2} \,\mathrm{Pr}^{-2/3}}{\rho_{prop} \,c_{prop}} \frac{T_0 - T_s}{T_s - T_0}.$$
(36)

Aici, c_p este căldura specifică a amestecului produșilor de combustie, μ vâscozitatea dinamică a amestecului produșilor de combustie, $\Pr = c_p \mu / k$ numărul Prandtl a amestecului produșilor de combustie, k conductibilitatea termică a amestecului produșilor de combustie, c_{prop} puterea calorică a propergolului solid și T_s este temperatura suprafeței de ardere.

Elementul de propergol solid propus are o geometrie tubulară și caracteristici de material multistrat. Studiul de caz efectuat a fost realizat pentru motorul-rachetă al muniției nedirijate S-5K, în condițiile substituirii propergolului coloidal cu bază dublă PRTF-100 existent cu un propergol obținut, ipotetic, prin fabricație aditivă și a cărui compoziție este formată în fracție masică din 89,08 % dinitramidă de amoniu (ADN) și 10,92 % policaprolactonă (PCL).

Rezultatele de interes furnizate de calculul termochimic la presiune constantă realizat cu aplicația CEA2 (Chemical Equilibrium with Applications), în ipotezele echilibrului "*înghețat*" sunt următoarele: $T_0 = 3018,97$ K, R = 337,13 J/(kg·K), $\gamma = 1,2064$, $c_p = 1970,5$ J/(kg·K), $\mu = 0,9947 \cdot 10^{-4}$ N·s/m² și Pr = 0,699, pentru $p_0 = 10$ MPa.

Coeficienții legii vitezei de ardere sunt, pentru presiunea exprimată în MPa și viteza de ardere în mm/s:

- dacă masa molară a PCL din amestec este M = 1250 g/mol, atunci A = 8,74 și v = 0,7;
 - dacă masa molară a PCL din amestec este M = 10000 g/mol, atunci A = 3,79 și v = 1.



Fig. 8 Graficul presiunii de stagnare în timpul funcționării motorului rachetă, ardere neutră (calup tubular, PCL cu masa molară M = 1250 g/mol) ardere progresivă (calup tubular multistrat, la exterior PCL cu masa molară M = 10000 g/mol şi la interior PCL cu masa molară M = 1250 g/mol)

Activitatea 1.3 – Definire și selectare concept de imprimantă 3D pe tehnologie FDM utilizabilă în prelucrarea materialelor energetice

Tehnologia de extrudare termoplastică cu depunere de material topit (FDM)

Modelarea prin Fused Deposition Modeling (FDM) cunoscută și sub denumirea de Melting Extrusion Modeling (MEM), Thermoplastic Extrusion (TPE) sau Fused Filament Fabrication (FFF), a fost dezvoltată în 1988 și patentată în 1989 de către Steven Scott Crump, co-fondator al companiei Stratasys (Minnesota, USA), actualmente fiind cea mai utilizată tehnologie de fabricație aditivă datorită simplității și a accesibilității acesteia.

Tehnologia de imprimare FDM constă în trecerea unui filament continuu (alimentat dintr-un mosor/bobină) din material termoplastic printr-un cap de extrudat ce îl încălzește până la punctul de topire, aplicându-l apoi uniform (prin extrudare) strat peste strat, cu mare acuratețe pentru a imprima fizic modelul 3D conform fișierului CAD "feliat" inițial în secțiuni transversale numite straturi (en. *layer*) cu ajutorul unei aplicații software dedicate.

Capul de extrudat (duza, extrudorul), se deplasează atât pe orizontală unde are loc depunerea stratului cât și pe verticală unde are loc avansul pentru a începe un nou strat sub coordonarea unui mecanism de comandă numerică, controlat direct de aplicația CAM a imprimantei (codul G). În deplasare, capul depune (extrudează) un șir (fir) subțire de material termoplastic (între 0,2 mm și 1 mm) care, la răcire, se întărește imediat, lipindu-se de stratul precedent pentru a forma modelul 3D dorit.

Viteza capului extruderului, grosimea statului depus, precum și temperatura platformei ori a materialului termoplastic pot fi controlate în funcție de materialul utilizat. În unele cazuri pe platforma echipamentului sunt lipite benzi de adeziv din hârtie sau material plastic ori sunt construiți suporți (en. *raft* ori *brim*) pentru o mai bună aderență a stratului inițial sau a elementelor aflate în consolă.

Pentru a preveni deformarea reperelor cauzată de răcirea bruscă a materialului plastic, unele modele profesionale de imprimante 3D includ o cameră închisă de construcție, încălzită la temperatură ridicată.



Fig. 9 Schema de principiu a procesului de extrudare termoplastică cu depunere de material topit (FDM)

Imprimarea reperelor 3D prin această tehnologie într-o atmosferă controlată cu gaz inert, cum ar fi azotul sau argonul, poate mări semnificativ aderența straturilor și conduce la îmbunătățirea proprietăților mecanice ale obiectelor tipărite 3D.

În ultimii ani, după expirarea patentelor din domeniul tehnologiei FDM (2009) a fost înregistrată apariția a zeci de mici producători de imprimante 3D de dimensiuni mici, de tip hobby, cu kit-uri de asamblare care pornesc de la 500-600 euro, și complet asamblate și funcționale, ajung până la 1000 euro. O imprimantă 3D profesională cu aplicabilitate în industrie poate depăși 30.000 euro.

Avantaje	Dezavantaje
 tehnologie office-friendly; silențioasă și sigură; pot fi produse repere utilizabile (nu numai machete); paletă largă de materiale care pot fi schimbate cu uşurință; materiale netoxice; preț accesibil al imprimantelor 3D (kit-uri și modele asamblate); preț accesibil al consumabilelor (role cu filamente termoplastice); tehnologie simplă de producție; echipamentele pot fi prevăzute cu două sau mai multe capete (duze) de imprimare; costuri de întreținere mici; soft-uri gratuite pentru aplicația CAM a imprimantei (de exemplu: CURA); uşurință în utilizare. 	 viteză mică de imprimare în cazul unor repere cu geometrii mai complexe; posibilitatea existenței unor zone neuniform imprimate (straturi nelipite ori delaminate); necesitatea suporților pentru elementele aflate în consolă; rezistență mică perpendicular pe axa de imprimare; rezoluție și acuratețe slabă pentru reperele mici cu detalii fine; durată mare de asamblare și calibrare a kit-ului; repere limitate ca dimensiuni datorită deformărilor în imprimare.

Tabel 2. Avantajele și dezavantajele tehnologiei FDM

Realizarea unui reper prin intermediul procedeului de prototipare rapidă (en. *Rapid Prototyping*) cu tehnologia FDM implică parcurgerea următorilor cinci pași:

- 1. *Crearea modelului CAD* al reperului reprezintă modelarea tridimensională sau construcția acestuia utilizând un mediu de proiectare CAD (de exemplu: Siemens NX, Inventor, Catia, SolidEdge, TopSolid, ProEngineer, Onshape, AutoCAD etc.).
- Transformarea modelului CAD constă în exportarea reperului din mediul de proiectare CAD într-un format de tipul *.stl (stereolithography – model stereolitografic) sau *.obj (object – model de geometrie 3D) care reprezintă o suprafață tridimensională de triunghiuri plane în care sunt reprezentate coordonatele vârfurilor și direcția normalei spre exterior a fiecărui triunghi.
- 3. *"Felierea"* presupune convertirea formatului *.*stl* sau *.*obj* în straturi utilizând un soft de preprocesare specializat ce permite construcția în straturi a reperului. În cadrul acestei etape are loc ajustarea reperului (scalarea), localizarea, orientarea construcției, stabilirea numărului de straturi sau înălțimea acestora, gradul de umplere, cât și stabilirea (setarea) condițiilor de imprimare (temperaturi, viteze, etc).
- 4. *Prototiparea rapidă* propriu-zisă constă în ridicarea edificiului auxiliar de suport (*"rafts", "skirts"* și/sau *"brims"*, dacă este cazul) necesar susținerii elementelor aflate în consolă (protuberanțelor), pentru susținerea formelor delicate, a cavităților interne și a secțiunilor cu pereți subțiri și construcția efectivă a reperului.
- 5. *Curățarea și finisarea reperului (postprocesarea)* implică îndepărtarea reperului de pe masa mașinii de imprimat, îndepărtarea suporților de formare, curățarea de resturile de material (filament, pulbere, rășină etc.) și tratarea (*,, curing*", sinterizarea și/sau infiltrarea) pentru îmbunătățirea proprietăților și a durabilității. În cadrul acestei etape reperele pot suferi și operații suplimentare precum cele de sablare ori vopsire.

Fabricația aditivă prin extrudare termoplastică cu depunere de material topit (FDM) a amestecurilor energetice

Fabricația aditivă prin tehnologia FDM este foarte puțin aplicată în obținerea amestecurilor energetice deoarece procesul de imprimare presupune extrudarea termică a filamentelor formate din pulbere de înaltă energie și materiale termoplastice. Din cauza faptului că tehnologia FDM necesită topirea materialului, numai anumite materiale energetice sunt compatibile cu procesul de extrudare, preponderent polimerii cu temperatură scăzută de topire.

În general, materialele energetice sunt susceptibile la aprindere, deflagrație sau detonație atunci când sunt supuse la forfecare și frecare în timpul extrudării prin duză. Din acest motiv, punctul critic este reprezentat de controlul temperaturii de extrudare (atât în timpul procesului de extrudare a filamentului cât și în timpul procesului de imprimare) care trebuie să atingă temperatura de topire a polimerului, dar care trebuie sa fie mai mică decât temperatura de decrepitație a materialului energetic oxidant.

Pe de o parte, tehnologia FDM necesită încorporarea unor concentrații mari de particule din materialul energetic oxidant în filamentul de polimer pentru a obține viteze crescute de combustie. Pe de altă parte, pentru a asigura omogenitatea filamentului de polimer și o vâscozitate redusă, se recomandă introducerea unor concentrații cât mai mici de particule din materialul energetic oxidant.

Singurele exemple documentate privind utilizarea unor elemente de tehnologie FDM în scopul obținerii de amestecuri energetice sunt constituite de următoarele brevete:

- Spence şi Williams, în anul 2018, când a fost demonstrată şi documentată fezabilitatea extrudării filamentului cu diametrul de 3 mm pentru o compoziție formată în proporție masică de 90 % din octogen (HMX) şi un elastomer termoplastic, cel mai probabil poliuretan NinjaFlex;
- ✓ Fleck şi colab, în anul 2019, când a fost demonstrată şi documentată fezabilitatea imprimării 3D cu echipamentul FDM Makerbot Replicator 2X a unor compoziţii energetice prin extrudarea filamentului format din polimerul fluorură de poliviniliden (PVDF) şi pulbere de aluminiu.

Echipament pentru imprimarea 3D prin extrudare termoplastică cu depunere de material topit (FDM) a amestecurilor energetice

Flexibilitatea în proiectare și fabricație, precum și costul redus al imprimantelor (*Tabelul 3*) și echipamentelor de extrudare sunt principalele avantaje ale tehnologiei FDM.

Model echipament	Preț estimat de achiziție [lei]
Prusa i3 MK3S	4.600
Lulzbot Taz Workhorse	16.700
YHZ	

Tabel 3. Echipament imprimare3D prin tehnologia FDM

Model echipament	Preț estimat de achiziție [lei]				
ZMorph VX	17.300				
Zortrax M300 3D Printer	18.785				
Raise3D Pro 2	20.500				
Modix Big 60	23.000				
Ultimaker S3	27.000				

Pe baza stadiului actual se poate concluziona că imprimarea 3D prin tehnologie FDM poate fi aplicată pentru fabricarea unor amestecuri energetice folosind filamente obținute prin extrudare. În acest moment, cele mai utilizate materiale în scopul obținerii unor amestecuri energetice prin imprimare 3D cu tehnologia FDM sunt aluminiul și fluoropolimerii.

Prin optimizarea parametrilor de imprimare (viteza de imprimare, infill, grosimea stratului de depunere, direcția de depunere, diametrul duzei, forma și structura internă, etc), precum și a concentrației materialului energetic oxidant, se pot controla și îmbunătăți performanțele de ardere (combustie). De asemenea, existența unor imprimante cu două capete de printare permite imprimarea unor structuri bi-component cu rezistență mecanică foarte bună și performanțe energetice controlabile. Un alt avantaj important al tehnologiei FDM este legat de posibilitatea de fabricație on-site, în funcție de necesitate.

Activitatea 1.4 – Diseminare rezultate de cercetare-dezvoltare

În perioada 19-22.09.2022 o delegație comună a Agenției de Cercetare pentru Tehnică și Tehnologii Militare și Academiei Tehnice Militare "Ferdinand I" a participat la lucrările conferinței "14th International Armament Conference on Scientific Aspects of Armament and Safety Technology", Ryn, Polonia, unde s-au prezentat rezultate ale cercetării desfășurate în cadrul proiectului în lucrarea intitulată **Theoretical and experimental research on gun propellant burning** (autori: Gabriel-Flavius Noja, Adrian-Nicolae Rotariu, Marius-Ionuț Mărmureanu și Adrian Malciu), care a fost acceptată și pentru publicarea în revista indexată BDI "Problem of Mechatronics. Armament, Aviation, Safety Engineering", ISSN: 2081-5891.



Fig. 10 Copertă față proceeding conferință (stânga) și copertă față revistă indexată BDI (dreapta)

Merită menționat faptul că în cadrul conferinței au fost inițiate discuții tehnice cu reprezentanții Institutului Militar de Tehnologie a Armamentului din Zielonka (WITU) privind implicarea acestei instituții ca partener în proiectul "Additive Manufacturing Technique for Energetic Materials (AMTEM)", derulat sub egida Agenției Europene de Apărare (EDA) în perioada 2019-2022.

*

La baza întocmirii documentației tehnice corespunzătoare Etapei 1 a Contractului nr. 668PED/2022 au stat aspecte științifice diseminate într-o serie de lucrări publicate în fluxul internațional principal, precum:

- ROTARIU T. Chimia explozivilor, Editura Academiei Tehnice Militare, București, 2010.
- GOGA D.A. *Pirotehnie. Principii de bază și aplicații*, Editura Academiei Tehnice Militare, București, 2007.
- BRINCK T. Green Energetic Materials, Wiley, London, 2014.
- KUBOTA N. Propellants and Explosives. Thermochemical Aspects of Combustion, Third Edition, Wiley-VCH, Weinheim, 2015.
- RAHIM T.N.A.T., ABDULLAH A.M., AKIL H.M. Recent Developments in Fused Deposition Modeling-Based 3D Printing of Polymers and Their Composites, Polymer Reviews 59 (4), 2019, pp. 589-624.
- PETRIŞOR E., VASILE T. Manual de balistică interioară, Editura Academiei Militare, Bucureşti, 1975.

- ROTARIU A.N., MATACHE L.C. *Metode de calcul în balistica interioară*, Editura Academiei Tehnice Militare, București, 2015.
- ROTARIU A.N., BUCUR F., CÎRMACI-MATEI M.V., MATACHE L.C., TRANA E. Development of the analytic relations for the propellant grain geometrical characteristics required for a maximum pressure plateau feature, Journal of Physics: Conference Series, Vol. 1507, No. 2, July 2020.
- GREATRIX D.R. Powered Flight. The Engineering of Aerospace Propulsion, Springer, London, 2012.
- MĂRMUREANU M.I. Solid Rocket Motor Internal Ballistics Simulation Using Different Burning Rate Models, U.P.B. Sci. Bull., Series D, Vol. 76, Iss. 4, 2014, pp. 49-56.
- KOROBEINICHEV O.P., PALETSKY A.A., TERESCHENKO A.G., VOLKOV E.N. Study of Combustion Characteristics of Ammonium Dinitramide/Polycaprolactone Propellants, Journal of Propulsion and Power, Vol. 19, No. 2, March-April 2003, pp. 203-212.
- MURAVYEV N.V., MONOGAROV K.A., SCHALLER U., FOMENKOV I.V., PIVKINA A.N. – Progress in Additive Manufacturing of Energetic Materials: Creating the Reactive Microstructures with High Potential of Applications, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol. 44, Iss. 8, August 2019, pp. 941-969.
- KUDRYASHOVA O., LERNER M., VOROZHTSOV A., SOKOLOV S., PROMAKHOV V. – Review of the Problems of Additive Manufacturing of Nanostructured High-Energy Materials, Materials 2021, 14, 7394.
- ZHANG J.-c., HE K., ZHANG D.-w., DONG J.-d., LI B., LIU Y.-j., GAO G.-l., JIANG Z.-x. – *Three-dimensional printing of energetic materials: A review*, Energetic Materials Frontiers 3, 2022, pp. 97-108.
- SPENCE T.R., WILLIAMS C.F. Energetic thermoplastic filaments for additive manufacturing and methods for their fabrication, U.S. Patent No. 2018/0370119 A1, December 27, 2018.
- FLECK T.J., MURRAY A.K., GUNDUZ I.E., SON S.F., CHIU G., RHOADS J.F. Additive manufacturing of multifunctional reactive materials, Additive Manufacturing 17, 2017, pp. 176-182.
- RHOADS J.F., CHIU G., GUNDUZ I.E., FLECK T.J., MURRAY A.K., SON S.F. 3D Printed Fluoropolymer – Based Energetic Compositions, U.S. Patent No. US 2019/0030789 A1, January 31, 2019.