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

Etapa 2 Obținere și analiză compoziții de pulbere de azvârlire/propergol solid. Fabricație aditivă cu tehnologie FDM a elementelor de pulbere de azvârlire/propergol solid și caracterizare balistică a acestora

Activitatea 2.1 – Sinteză materiale energetice compatibile cu tehnologia de fabricație aditivă

Sinteză exploziv brizant (EB)

Materialul energetic luat în considerare pentru a fi produs și utilizat ca principal component energetic al rețetei de pulbere de azvârlire/propergol solid compatibilă cu tehnologia de fabricație aditivă cu tehnologie FDM este un exploziv brizant: trimetilentrinitramina.

Trimetilentrinitramina (hexogenul, RDX) se obține prin nitrarea oxidativă a urotropinei. Ecuația globală a reacțiilor ce au loc în cadrul acestui proces este prezentată mai jos:

$$(CH_2)_6 N_4 + 10HNO_3 \rightarrow (CH_2)_3 (N - NO_2)_3 + NH_4NO_3 + 3CH_2O + 6HNO_3.$$

Procesul de sinteză nu asigură însă o dimensiune redusă a cristalelor, motiv pentru care se impune o etapă suplimentară de prelucrare a substanței.

De-a lungul timpului au fost încercate diferite metode pentru a obține pulberi fine, precum: măcinarea mecanică, precipitarea utilizând antisolvenți adecvați, uscarea prin pulverizare, recristalizarea în lichid supercritic, sol-gel și micelizarea inversă. În tehnica de măcinare, particulele sunt supuse unui stres mecanic, ceea ce este destul de periculos, motiv pentru care procesul este restricționat la măcinarea umedă. Precipitarea RDX din soluție de acetonă folosind apă ca antisolvent produce particule fine (10-20 μ m). Procesul de antisolvent cu gaz și procesul de expansiune rapidă a soluției supercritice, utilizând dioxid de carbon supercritic, precipită RDX în formă de particule ultrafine (maximum 5 μ m) și, respectiv, submicrometrice (maximum 0,5 μ m). Cu toate acestea, procesele menționate anterior prezintă mai multe dezavantaje, cum ar fi funcționarea la presiuni ridicate (minimum 70 bar), dificultăți în colectarea particulelor și prelucrarea fluidului supercritic în aval. Tehnica sol-gel (precipitarea RDX într-o matrice de siliciu) implică impurități de siliciu în produs, iar procesul are limite în extinderea la scară mare.

Procedura de recristalizare aleasă pentru prelucrarea suplimentară a substanței, cuprinsă în *Procedura pentru sinteza și recristalizarea hexogenului*, cod PO-LTCEX-21, se bazează pe precipitarea bruscă, la temperatură scăzută (maximum 5 °C), care permite obținerea unor cristale de RDX ultrafine (minimum 5 µm).

Pentru recristalizarea RDX, acesta este precipitat dintr-o soluție de dimetilformamidă (DMF) prin reducerea puterii solventului folosind un antisolvent, respectiv apă conținând polietilen glicol (PEG) cu masa moleculară de 400 g/mol. În acest sens, se parcurg următoarele etape principale:

- I. Se realizează amestecul de antisolvent, prin amestecarea apei distilate reci (0,5 l) și a PEG (1,5 g) și se trece într-un pahar Berzelius de 1 l.
- II. Se dizolvă 1 g RDX în 10 ml DMF.
- III. Precipitarea are loc prin adăugarea (în picătură, cu ajutorul unei pipete) a soluției de RDX și DMF în soluția de apă distilată cu PEG, prin aplicarea agitării magnetice și a ultrasunetelor (*Fig. 1*). Viteza de adăugare a fost de aproximativ o picătură la 10 secunde.
- IV. Agitarea este continuată până când este precipitată întreaga soluție de RDX și DMF.
- V. Produsul (Fig. 2) este filtrat cu ajutorul pompei de vacuum, lăsat la uscat și, la final, cântărit.



Fig. 1. Agitarea suspensiei cu ajutorul ultrasunetelor



Fig. 2. Mostră de RDX recristalizat

Materialul energetic de tip exploziv brizant EB (RDX), obținut prin sinteză și recristalizat, a fost caracterizat prin microscopie SEM (*Fig. 3*) și spectroscopie FTIR și HPLC-UV-VIS PDA, pentru determinarea purității, iar aceasta este minimum 99,5 %.



Fig. 3. Analiza SEM a explozivului brizant EB (RDX)

Sinteză liant inert (LI)

A fost realizată sinteza unui liant inert (LI) de tip polimer termoplastic, cu următoarele roluri în compoziție:

- constituie matricea polimerică care asigură consistența materialului compozit;
- protejează cristalele de exploziv brizant EB (RDX) împotriva oxidării, umezelii și a agresiunilor de tip frecare, impact și descărcări electrostatice.
 - Liantul inert (LI) obținut prezintă următoarele proprietăți specifice:
- temperatura de topire de maximum 110 °C;
- solubilitate în solvenți organici;
- compatibilitate chimică cu explozivul brizant EB (RDX).

Puritatea materialului (*Fig. 4*) a fost determinată prin analiză calorimetrică de baleiaj (DSC) și prin analiză FTIR-ATR, prin compararea cu baza de date.



Fig. 4. Liant inert (LI) de tip polimer termoplastic

Sinteză liant energetic (LE)

A fost realizată sinteza unui liant energetic (LE), cu următoarele roluri în compoziție:

- modifică proprietățile liantului inert (LI), în vederea îmbunătățirii flexibilității acestuia;
- manifestă aport energetic, având rol de component energetic secundar, complementar explozivului brizant EB (RDX).

Liantul energetic (LE) obținut prezintă următoarele proprietăți specifice:

- volatilitate scăzută;
- stabilitate termică până la temperaturi relativ ridicate (aproximativ 170 °C);
- compatibilitate chimică cu explozivul brizant EB (RDX) și liantul inert (LI).



Fig. 5. Liant energetic (LE)

Activitatea 2.2 – Realizare compoziții de pulbere de azvârlire/propergol solid și obtinere filamente din materiale energetice

Activitatea în sine a presupus o serie de intense cercetări experimentale, până a fost identificată reteta care se pretează pentru extrudarea în fir, cât și pentru stabilirea condițiilor optime de extrudare. Din aceste motive au fost realizate, până în prezent, patru compoziții de pulbere de azvârlire/propergol solid (Fig. 6), astfel:

- compoziția C1 (EB-LI); _
- compoziția C2 (EB-LE-LI); -
- compoziția C3 (EB-LE-LI); _
- compoziția C4 (EB-LE-LI). -



compoziția C1







compoziția C2



compoziția C4

Fig. 6. Compoziții pulbere de azvârlire/propergol solid obținute

Procesul tehnologic de fabricație presupune parcurgerea operațiilor pregătitoare pentru materia primă, omogenizarea amestecului, eliminarea solvenților și uscarea materiei prime, temperarea materialului și extrudarea în fir a acestuia. Filamentul obținut este debitat la dimensiuni prestabilite, ambalat și etichetat. Se urmărește calitatea produsului obținut prin verificarea unor parametrii pe fluxul de fabricație. Schema completă fluxului de fabricație se regăsește în *Fig. 7*.



Fig. 7. Schema fluxului tehnologic de fabricare a materialului energetic compozit de tip EB-LE-LI

Activitatea 2.3 – Efectuare calcul termochimic și caracterizare proprietăți fizicochimice pentru compozițiile de pulbere de azvârlire/propergol solid

Efectuare calcul termochimic pentru compozițiile de pulbere de azvârlire/propergol solid obținute

Aplicația informatică utilizată pentru efectuarea calculului termochimic la volum constant este NASA CEA, iar rezultatele privind compoziția de echilibru a produșilor de ardere pentru pulberea de azvârlire sunt obținute după rularea unui algoritm de minimizare a energiei libere Helmholtz.

Cea mai importantă caracteristică de performanță a unei pulberi de azvârlire este forța pulberii f și reprezintă lucrul mecanic pe care îl pot efectua gazele rezultate în urma arderii unui kilogram de pulbere dacă se destind până la presiunea de 101325 Pa și se răcesc până la temperatura de 273 K.

Valorile estimate pentru forța pulberii f în funcție de temperatura de ardere a pulberii T_f sunt reprezentate grafic în *Fig. 8*, relativ la pulberile de azvârlire martor: pulberea cu bază simplă M10, pulberea cu bază dublă JA-2, precum și pulberile compozite LOVA XM39 și M43.



Fig. 8. Estimarea forței pulberii de azvârlire f, pentru densitatea de încărcare $\Delta = 0,2$ g/cm³

Aceiași aplicație informatică – NASA CEA – a fost utilizată pentru efectuarea calculului termochimic la presiune constantă, cu mențiunea că rezultatele privind compoziția de echilibru a produșilor de ardere pentru propergolul solid sunt obținute după rularea unui algoritm de minimizare a energiei libere Gibbs.

Caracteristica de performanță relevantă a unui propergol solid este impulsul specific I_{sp} și reprezintă, în sistemul tehnic, impulsul total al forței de tracțiune pentru unitatea de greutate din propergol solid.

Valorile estimate pentru impulsul specific I_{sp} în funcție de temperatura din camera de ardere a motorului-rachetă T_0 sunt reprezentate grafic în *Fig. 9*, relativ la propergolii solizi martor: combustibilul omogen (coloidal) PRTF-100, combustibilul eterogen metalizat MRCS PHENIX (Roxel), precum și combustibilii compoziți RDX-GAP și RDX-BAMO.



Fig. 9. Estimarea impulsului specific I_{sp} , pentru presiunea din camera de ardere $p_0=10$ MPa și funcționarea ajutajului motorului-rachetă în regim nominal de lucru (regim optim)

Estimările realizate în urma efectuării calculului termochimic indică bune proprietăți balistice pentru compozițiile C1, C2 și C4, ceea ce impune prezumtiva utilizare a acestora ca pulberi de azvârlire/propergoli solizi.

Caracterizare proprietăți fizico-chimice pentru compozițiile de pulbere de azvârlire/ propergol solid obținute

Din cauza faptului că unele dintre rețetele produse nu au putut fi extrudate (compoziția C1), supuse cu succes procesului de imprimare 3D prin tehnologie FDM cu metoda FFF (compoziția C2) sau nu au corespuns din punct de vedere energetic (compoziția C3), în cazul acestora nu s-a parcurs întregul program de testare și evaluare de dezvoltare vizând caracterizarea proprietăților fizico-chimice.

Pentru evaluarea conformității materialului energetic compozit în formă de granule (compoziția C4), au fost stabilite următoarele cerințe de performanță și specifice, în valoare prag:

- <u>temperatura de tranziție vitroasă</u>: maximum –32 °C;
- temperatura de curgere: maximum 150 °C;
- temperatura de descompunere: minimum 160 °C;
- temperatura de autoaprindere: minimum 200 °C;
- <u>căldura de explozie</u>: minimum 3000 kJ/kg;
- volum specific: minimum 1000 l/kg;
- <u>stabilitate chimică</u>: minimum 10 ani.

Activitatea de testare și evaluare a fost executată în conformitate cu prevederile *Planului de testare și evaluare de dezvoltare "Material energetic compozit HNP"*, cod PT-668PED-HNP, acordurilor de standardizare aplicabile (STANAG), a procedurilor operaționale și instrucțiunilor de lucru specifice. Sinteza rezultatelor obținute este materializată în cadrul *Tab. 1*.

Nr. crt.	Cerință de performanță	Valoare prag	Metodă de verificare	Rezultate obținute
1	Densitate	minimum 1,3 g/cm ³	PS-02512C-14.00-066	1,42 g/cm ³ CORESPUNDE
2	Temperatura de tranziție vitroasă	maximum –32 °C	STANAG 4515 Ed. 2	–42,67 °C CORESPUNDE
3	Indice de curgere	minimum 2 g/min la 150°C, pentru o masă de 2,16 kg	SR EN ISO 1133- 1:2022	4,54 g/10 min CORESPUNDE

Tab. 1 Extras din Raportul de testare și evaluare de dezvoltare "Material energetic compozit HNP"

Nr. crt.	Cerință de performanță	Valoare prag	Metodă de verificare	Rezultate obținute
4	Temperatură de descompunere	minimum 160 °C	STANAG 4515 Ed. 2	196,9 °C CORESPUNDE
5	Temperatură de autoaprindere	minimum 200 °C	STANAG 4515 Ed. 2	206,29 °C CORESPUNDE
6	Căldură de explozie	minimum 3000 kJ/kg	PS-02512C-14.00-059	3104 kJ/kg CORESPUNDE
7	Volum specific	minimum 1000 l/kg	PS-02512C-14.00-059	1205 l/kg CORESPUNDE
8	Stabilitate chimică	 minimum 10 ani (fluxul termic generat de probă la 90 °C nu trebuie să depăşească 350 μW/g, pentru o perioadă de evaluare de 3,43 zile) 	PS-02512C-14.00-070	minimum 10 ani CORESPUNDE



Fig. 10. Termograma DSC pentru compoziția EB-LE-LI (autoaprindere)



Fig. 11. Graficul fluxului termic normalizat înregistrat de diferite formulații de pulbere tip EB-LE-LI pe parcursul analizei izoterme la 90°C, timp de 3,43 zile

Activitatea 2.4 – Adaptare echipament comercial de tip imprimantă 3D pentru fabricație aditivă materiale energetice și realizare loturi experimentale de pulbere de azvârlire/propergol solid

Adaptare echipament comercial de tip imprimantă 3D pentru fabricație aditivă materiale energetice

Având în vedere faptul că nu s-a reușit, în bune condiții, imprimarea 3D prin extrudare termoplastică cu depunere de material topit (FDM) cu metoda FFF pentru compoziția C2 care, în prealabil, a fost extrudată cu succes sub formă de filament, a fost investigată obținerea elementelor geometrice/încărcăturilor de pulbere de azvârlire/propergol solid de mare energie prin fabricație aditivă prin intermediul soluției FGF (imprimare 3D prin tehnologie FDM, cu granule/peleți). În acest sens, a fost proiectat un sistem de imprimare cu granule (cap de imprimare) care să poată fi montat pe o imprimantă comercială (produsul Prusa i3 MK3S), folosind sistemele hardware și software existente.

În acest sens, *Fig. 12* prezintă modelul 3D pentru sistemul de imprimare cu granule. Sistemul a fost proiectat și modelat în Autodesk Fusion 360, iar *Fig. 13* prezintă elementele care intră în componența capului de imprimare.



Fig. 12. Modelul 3D pentru capul de imprimare cu granule



Fig. 13 Elementele componente ale capului de imprimare
1 – suporturi motor pas cu pas; 2 – motor pas cu pas; 3 – fulie cu alezaj; 4 – ghidaje axa X;
5 – şurub elicoidal (melc); 6 – carcasă superioară; 7 – suport ventilator; 8 – pâlnie;
9 – cameră de alimentare; 10 – bloc de încălzire (cilindru de plastifiere); 11 – ventilator de răcire radial;
12 – suport ventilator radial; 13 – Suport bloc de încălzire; 14 – Ventilator bloc de încălzire

Sistemul de extrudare are la bază trei elemente principale: sistemul de alimentare, cilindrul cu melc și capul de extrudare, așa cum se prezintă în *Fig. 14*. Granulele sunt alimentate gravimetric prin pâlnia (1) și sunt antrenate de melc (2) în cilindrul de plastifiere încălzit (3). Pe măsură ce melcul (2) se rotește, și implicit datorită frecării, granulele trec din stare solidă în stare de topitură omogenizată. Rotirea șurubului forțează materialul topit să curgă prin duza (15) pentru a fi depus, strat cu strat, pe platforma încălzită a imprimantei 3D.



Fig. 14. Sistemul de imprimare cu granule: Secțiune 2D 5 – șurub elicoidal (melc); 8 – pâlnie; 10 – bloc de încălzire (cilindru de plastifiere); 5 – duză de extrudare

Realizare loturi experimentale de pulbere de azvârlire/propergol solid

Concomitent, pentru fabricarea aditivă cu tehnologie FDM a loturilor experimentale de pulbere de azvârlire/propergol solid s-a utilizat sistemul comercial de tip imprimantă 3D Piocreat G5Pro FGF (*Fig. 15*).



Fig. 15. Compunere sistem imprimantă 3D Piocreat G5Pro FGF
1 – cadru metalic; 2 – rezervor pentru alimentare peleți; 3 – tub de alimentare;
4 – extruder cu sistem încălzire și melc pentru alimentare; 5 – platformă
de lucru cu sistem de încălzire; 6 – subsistem de operare cu tehnologie touch screen.

În vederea realizării loturilor experimentale de pulbere de azvârlire/propergol solid, sistemul imprimantă 3D Piocreat G5Pro FGF trebuie fixat pe o suprafață plană și rigidă astfel încât mișcările realizate de platforma de lucru să nu producă vibrații/trepidații ale sistemului (*Fig. 16*). Totodată, suprafața pe care aceasta este fixată trebuie să fie realizată din materiale ignifuge sau cel puțin greu inflamabile.



Fig. 16. Sistem imprimantă 3D Piocreat G5Pro FGF dispus în amplasamentul de lucru

Metoda de operare asociată sistemului imprimantei 3D Piocreat G5Pro FGF implică inițial crearea unui fișier CAD ce descrie geometria dorită pentru obiectul ce urmează să fie materializat prin imprimare, fișier ce este ulterior salvat cu extensia ".STL". Acest fișier este supus apoi procesului de pre-procesare în cadrul software-ului dedicat, denumit "Creality Print". În această etapă, parametrii de imprimare sunt configurați, iar modelul este împărțit în straturi, conform modului în care va fi efectuat procesul de imprimare.

Versiunea finală a compoziției chimice a materialului destinat imprimării se bazează pe utilizarea unui exploziv brizant EB (RDX) ca material energetic, cu o temperatură de auto-aprindere de 219 °C, conform AOP-4491 *"Energetic Materials Thermal Sensitivness and Explosiveness Tests"*. Acesta este însoțit de un liant inert (LI), cu o temperatură maximă de topire de 110 °C, și de un liant energetic (LE) stabil din punct de vedere termic până la temperaturi de aproximativ 170 °C. Astfel, temperatura de imprimare a fost ajustată la 150 °C pentru a corespunde temperaturii de curgere a amestecului obținut. Prin urmare, utilizarea acestei temperaturi permite desfășurarea procesului în condiții de siguranță, riscurile apariției unei reacții de aprindere sau explozie fiind extrem de redus.

În vederea facilitării aderenței primului strat de material la suprafața de lucru, aceasta din urmă a fost încălzită la 80 °C, urmând ca apoi să fie aplicat un strat de aderență special constituit, care nu interacționează chimic cu materialul imprimat. Pentru a permite o adeziune corespunzătoare între straturile de material topit, procesul de răcire trebuie să fie gradual. În consecință, temperatura mediului ambiant trebuie menținută la minimum 20 °C, pentru a preveni o răcire excesiv de rapidă a straturilor de material și a asigura un proces de solidificare controlat.

De asemenea, imprimanta 3D Piocreat G5Pro FGF este echipată cu un sistem de răcire, având un ventilator cu două deschideri dispuse simetric față de duza de imprimare, menit să asigure răcirea straturilor de material imediat după ce acestea sunt depuse. În scenariul specific, în care sau folosit granule din materialul energetic, ventilatorul a fost oprit complet prin ajustarea butonului la scala "0". Funcționarea ventilatorului în concurs cu o temperatură de 20 °C a mediului ambiant a cauzat o răcire excesiv de rapidă a stratului de material abia depus, rezultând în lipsa aderenței stratului următor la cel precedent. Având în vedere că pentru procesul de modelare prin extrudare termoplastică s-a utilizat un sistem comercial, iar proprietățile de curgere ale amestecului obținut sunt inferioare celor ale polimerilor termoplastici clasici utilizați pentru imprimare 3D (PLA, ABS etc), s-a acordat o atenție deosebită distribuirii uniforme a materialului în straturi succesive. Pentru aceasta, prin încercări succesive, s-a avut în vedere setarea unui debit de curgere de 200 %, lățimea stratului de material egală cu diametrul duzei utilizate în procesul de imprimare și stabilirea înălțimii stratului de material la o valoare de 0,2 mm. Vitezele de imprimare au fost setate la o valoare de 15 mm/s, atât pentru pereții exteriori cât și pentru a umple spațiile dintre aceștia, ceea ce a permis obținerea unor corpi omogeni, straturile de material aderând unul la celălalt. De asemenea, pentru a asigura o conectare fermă între straturile depuse pentru a forma pereții și cele realizate pentru umplerea spațiului dintre pereți, s-a avut în vedere realizarea unei suprapuneri între acestea la o valoare procentuală de 40 % din lățimea stratului de umplutură. Aceste ajustări tehnice au fost fundamentale în vederea obțineri unor structuri 3D coezive și de înaltă calitate.

Imprimarea 3D a unor elemente generice de pulbere de azvârlire/propergol solid din compozițiile C3 (Fig. 17) și C4 (Fig. 18 și 19) a fost realizată prin extrudare termoplastică cu depunere de material topit (FDM) cu metoda FGF, fiind demonstrată fezabilitatea procesului.



Fig. 17. Imprimarea 3D a unui element de pulbere de azvârlire/propergol solid din compoziția C3, cu duză de extrudare de 0,8 mm



Fig. 18. Imprimarea 3D a unui element de pulbere de azvârlire/propergol solid din compoziția C4, cu duză de extrudare de 1 mm



Fig. 19. Imprimarea 3D a unui element de pulbere de azvârlire/propergol solid din compoziția C4, cu duză de extrudare de 0,8 mm

În cadrul activității 2.4, au fost realizate loturile experimentale de pulbere de azvârlire/ propergol solid din compoziția C4 care au fost deja supuse solicitărilor mecanice dinamice (DMA) sau care vor fi testate prin încercări mecanice la îndoire (Fig. 20), tracțiune (Fig. 21) și forfecare.



Fig. 20. Loturi experimentale de elemente de pulbere de azvârlire/propergol solid din compoziția C4, cu dimensiunile 45×8×3 mm, destinate pentru executarea încercării mecanice la încovoiere



Fig. 21. Lot experimental de elemente de pulbere de azvârlire/propergol solid din compoziția C4, cu dimensiunile 30×8×1 mm, destinate pentru executarea încercării mecanice la tracțiune

Activitatea 2.5 – Caracterizare proprietăți balistice pentru elementele de pulbere de azvârlire/propergol solid

Pentru evaluarea conformității elementelor de pulbere de azvârlire/propergol din punct de vedere balistic, corelat cu siguranța și susceptibilitatea în utilizare, au fost stabilite și verificate/evaluate următoarele cerințe de performanță și specifice, în valoare prag:

- i) <u>comportarea la solicitări mecanice dinamice (DMA)</u>: temperatura de tranziție vitroasă trebuie să fie mai mică de -30 °C (procedură de verificare conform STANAG 4540 Ed. 1);
- ii) <u>sensibilitate la impact</u>: probele testate nu trebuie să prezinte nicio reacție explozivă (deflagrație, detonație) la un impact de maximum 2 J (procedură de verificare conform STANAG 4489 Ed. 1);
- iii) <u>sensibilitate la frecare</u>: probele testate nu trebuie să prezinte nicio reacție (descompunere, aprindere sau explozie) la o energie de maximum 100 N (procedură de verificare conform STANAG 4487 Ed. 2);
- iv) <u>sensibilitate la temperatură</u>: probele testate nu trebuie să prezinte nicio reacție (fum, flacără, explozie) la temperaturi de maximum 80 °C (procedură de verificare conform STANAG 4491 Ed. 3);
- v) <u>forță</u>: minimum 1000 kJ/kg (procedură de verificare prin trageri în bomba manometrică conform PO-LTECAM-15);
- vi) <u>covolum</u>: 0,0008-0,0012 m³/kg (procedură de verificare prin trageri în bomba manometrică conform PO-LTECAM-15);
- vii) <u>lege viteză de ardere</u>: indicele legii vitezei de ardere trebuie să fie mai mic sau egal cu 1 (procedură de evaluare prin procesarea datelor obținute după trageri în bomba manometrică conform PO-LTECAM-15).



Fig. 22 Etape în realizarea încărcăturilor pentru bomba manometrică: dispunerea amorsei din pulbere neagră în jurul inflamatorului (stânga) și dispunerea încărcăturii de pulbere în jurul amorsei (dreapta)



Fig. 23 Bomba manometrică de 40 cm³ pregătită pentru tragere 14 din 20



Fig. 24 Exemplu de grafic presiune-timp obținut la tragerea în bomba manometrică



Fig. 25 Reziduuri solide obținute la tragerea cu 6 grame de material obținut prin procesul de imprimare 3D din rețeta nr. 3 (compoziția C3)

Pentru calculele de determinare a forței și covolumului s-au folosit valorile maxime ale presiunilor obținute la tragerile în bomba manometrică după ce în prealabil li s-a aplicat o corecție necesară pentru compensarea pierderilor de căldură care au loc pe durata arderii pulberii de azvârlire. Pentru determinarea valorilor Δp_{max} s-a folosit curba propusă de Murarour care ține seama de valoarea timpului de ardere. În calculele de corecție s-a ținut cont și de densitatea de încărcare și de raportul dintre suprafața interioară S_b și volumul bombei W_0 :

$$\Delta p_{max} = \frac{C_M}{0.7774} \times \frac{S_b}{W_0} \times \frac{f}{1 - \alpha \Delta} [\%].$$

Cu noile valori calculate ale presiunilor maxime, obținute pentru două densități de încărcare diferite Δ_1 și Δ_2 , se calculează covolumul și forța pulberii:

$$\alpha = \frac{\Delta_1 p_{max 2} - \Delta_2 p_{max 1}}{\Delta_1 \Delta_2 \left(p_{max 2} - p_{max 1} \right)}$$
$$f = \frac{p_{max 1} p_{max 2} \left(\Delta_2 - \Delta_1 \right)}{\Delta_1 \Delta_2 \left(p_{max 2} - p_{max 1} \right)}.$$

În calcule efectuate s-a ținut cont de existența unei amorse formată din pulbere neagră fină, cu o masă de zece ori mai mică decât masa pulberii de azvârlire testate, care dezvoltă o forță de 274 kJ/kg și un covolum de 0.55 m^3 /kg.

Tabelul următor prezintă o sinteză cu valorile calculate pentru forța și covolumul a trei dintre rețetele testate (compozițiile C1, C2 și C4).

Nr. rețetă/ tip granule	Cantitatea de pulbere [g]	Presiune maximă măsurată [bar]	Presiune maximă calculată [bar]	Forța pulberii [kJ/kg]	Covolumul pulberii [m ³ /kg]
1 - poroasa	4	1085	1172	1040	0,833·10 ⁻³
1 - poroasa	6	1780	1848		
2 - granule	4	912	1062	922	$1,003 \cdot 10^{-3}$
2 - granule	6	1570	1695		
2 - granule	8	2300	2410		
2 - granule	9	2704	2807		
4 - granule	6	1706	1860	1007	1,029·10 ⁻³
4 - granule	8	2504	2642		
4 - granule	9	2983	3078		
4 - fulgi	6	1783	1890	1031	$1,013 \cdot 10^{-3}$
4 - fulgi	8	2590	2691		

Tab. 2 Valorile pentru forța și covolumul pulberii calculate după tragerea în bomba manometrică

Pentru stabilirea legii vitezei de ardere de tip $u = Ap^{\nu}$ s-a folosit legea vitezei de formare a gazelor care este exprimată prin:

$$\frac{d\Psi}{dt} = \frac{S}{\Lambda_0} A p^{\upsilon}$$

unde $\frac{S}{\Lambda_0}$ este raportul dintre suprafața de ardere și volumul inițial al unei granule.

Dacă se admite faptul că suprafața de ardere a încărcăturii de pulbere de azvârlire are o valoare identică pentru aceeași valoare a fracției de pulbere arsă, la trageri cu două densități de încărcare diferite, atunci pentru orice valoare a fracțiunii de pulbere arsă prezumăm relația echivalentă:



Fig. 26 Variația d Ψ /dt în funcție de Ψ pentru rețeta nr. 2, în cazul tragerile cu 6 și 9 grame de pulbere



Fig. 27 Variația d Ψ /dt în funcție de Ψ pentru rețeta nr. 4, în cazul tragerile cu 8 și 9 grame de pulbere

Astfel se calculează valoarea indicelui (coeficientului) de putere v pentru fiecare valoare a fracției de pulbere arsă ca fiind:

$$\upsilon = \frac{\ln\left(\left(\frac{d\Psi}{dt}\right)_{\varDelta_2}\right) - \ln\left(\left(\frac{d\Psi}{dt}\right)_{\varDelta_3}\right)}{\ln\left(p_{\varDelta_2}\right) - \ln\left(p_{\varDelta_3}\right)}.$$

După determinarea unei valori medii pentru coeficientul de putere v, se poate calcula și caracteristica A folosind relația:

$$A = \frac{e_1}{\int_0^{t_k} p_{\Delta_k}^{\upsilon} dt}$$

În tabelul următor este realizată o sinteză cu valorile estimate privind coeficienții υ și A pentru cele două rețete, fiind necesară explorarea introducerii în compoziția C4 a unui aditiv balistic (CuO sau PbO) pentru diminuarea considerabilă a valorii coeficientului de putere υ .

Tab. 3 Valorile estimate pentru coeficienții legii vitezei de ardere

Nr. rețetă/tip granule	Coeficientul de putere v	Coeficientul A [mm/Pa ^v s]
2 - granule	1,13	$0,224 \cdot 10^{-9}$
4 - granule	1,016	1,322.10-9

Pentru înțelegerea modului în care procesul de fabricație aditivă afectează performanța pulberii, pentru rețeta nr. 4 (compoziția C4) s-au efectuat teste în bomba manometrică cu granule din firul obținut prin supunerea materialului la procesul de imprimare 3D. Presiunea maximă obținută este ușor superioară celei măsurate în tragerile executate cu granule obținute din materialul ce nu a fost supus procesului de imprimare 3D, motiv pentru care s-a concluzionat că procesul de imprimare 3D care presupune încălzirea pulberii de azvârlire la 150 °C nu afectează negativ proprietățile balistice ale acesteia din urmă.



Fig. 28 Presiunile măsurate pentru rețeta nr. 4 la tragerile cu 6 grame de pulbere de azvârlire 17 din 20

Activitatea 2.6 – Diseminare rezultate activitate de cercetare-dezvoltare

Toți partenerii implicați în realizarea temei de cercetare-dezvoltare au diseminat o parte din informațiile derulate în realizarea prezentei etape:

- MĂRMUREANU M.I., NOJA G.F., MATACHE L.C., Solid Propellant Grain Configuration with Progressive Burning Obtained Through Additive Manufacturing, International Conference KNOWLEDGE-BASED ORGANIZATION, Vol. 29, No. 3, 2023, pp. 38-42, DOI: 10.2478/kbo-2023-0073;
- NOJA G.F., MĂRMUREANU M.I., MALCIU A., ROTARIU A.N., Improving the Interior Ballistics Process by Using Charges of Propellant Grains Obtained Through Additive Manufacturing, International Conference KNOWLEDGE-BASED ORGANIZATION, Vol. 29, No. 3, 2023, pp. 47-55, DOI: 10.2478/kbo-2023-0075;
- iii) EPURE C., IORGA O., ROTARIU A.N., MUNTEANU M., MARIN A., Experimental research regarding the potential use of 1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazinane (RDX) and (1,7)-Polyoxepan-2-one (PCL) mixture as a composite energetic material fabricated by fused filament fabrication (FFF) additive manufacturing technology, 11th International Conference on Times of Polymers (TOP) and Composites, June 11-15, 2023, Ischia, Italy;



Experimental research regarding the potential use of 1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazinane (RDX) and (1,7)-Polyoxepan-2-one (PCL) mixture as a composite energetic material fabricated by fused filament fabrication (FFF) additive manufacturing technology

Cristiana Epure, Ovidiu lorga, Adrian Rotariu, Mihail Munteanu, Alexandru Marin

CBRN Defence and Ecology Research and Innovation Center, Bucharest, 225 Ottenitei Av. Military Technical Academy, Romania, Bucharest, 39-49 George Cosbuc Av.

METHOD

The PCL used was a commercial spool of 1.75 mm filament (eMorph/eMate PCL Natural) cut into small pieces and dissolved at room temperature in 1:4 (w:w) non polar solvent (solvent A). After dissolution, the MIL-DTL-398D standard RDX powder was added in small fractions while continuing the stirring. Several batches of 30 g of composite material PCL (35%) – RDX (65%) in 42 g of solvent was prepared this way.

The precipitation media was a polar liquid (sovent B) in which both PCL and RDX are insoluble. The solvent B was loaded in a beaker and heated to the boiling point of solvent A. Mechanical stirring was applied in the beaker.

The RDX/PCL solvent A solution was continuously poured in the beaker resulting in a spheroidal shaped RDX-PCL grains suspended in solvent B. The suspension was left to cool while the mechanical stirring was maintained. The grains were separated from the solvent using a 30 μ m sieve and washed three times with cold, double distilled water. The material was dried for 48h at 40°C in order to eliminate any moisture or solvent remains.

RESULTS

□ The formulation technology produces solvent free spheroidal shaped grains, porous and homogenous in structure, with 0.5-3 mm dimension.

□ The polymer fully covers the RDX crystals, which reduces the friction sensitivity of the neat explosive.

□ Other than melting, no other process or interaction has been observed in the composite material under 200°C, thus enabling the setup of extruder temperature up to 130°C and still have a safety temperature interval for the developed material.

This work was supported by a grant of the Ministry of Research, Innovation and Digitization (in Romania), CNCS/CCCDI – UEFISCDI, project number PN-III-P2-2.1-PED2021-1890, within PNCDI III.



iv) ROTARIU A.N., DÎRLOMAN F., EPURE C., IORGA O., MUNTEANU M., MARIN A., Closed vessel testing of a PCL-RDX energetic composite material, 25th International Conference on Materials, Methods & Technologies, August 17-20, 2023, Burgas, Bulgaria;



Closed vessel testing of a PCL-RDX energetic composite material

Adrian Rotariu, Florin Dirloman, Cristiana Epure, Ovidiu lorga, Mihail Munteanu, Alexandru Marin

Military Technical Academy, Romania, Bucharest, 39-49 George Cosbuc Av. CBRN Defence and Ecology Research and Innovation Center, Bucharest, 225 Oltenitei Av.

MANUFACTURING METHOD

The PCL used was a commercial spool of 1.75 mm filament (eMorph/eMate PCL Natural) cut into small pieces and dissolved at room temperature in 1:4 (w.w) non polar solvent (solvent A). After dissolution, the MIL-DTL-398D standard RDX powder was added in small fractions while continuing the stirring. Several batches of 30 g of composite material PCL (35%) – RDX (65%) in 42 g of solvent was prepared this way.

The precipitation media was a polar liquid (solvent B) in which both PCL and RDX are insoluble. The solvent B was loaded in a beaker and heated to the boiling point of solvent A. Mechanical stirring was applied in the beaker.

The RDX/PCL solvent A solution was continuously poured in the beaker resulting in a spheroidal shaped RDX-PCL grains suspended in solvent B. The suspension was left to cool while the mechanical stirring was maintained. The grains were separated from the solvent using a 30 µm sieve and washed three times with cold, double distilled water. The material was dried for 48h at 40°C in order to eliminate any moisture or solvent remains.



The dried PCL-RDX composite obtained by precipitation - SEM analysis - whole **RE SULTS** grain (x57), surface (x220)

□ The formulation technology produces solvent free spheroidal shaped grains, homogenous in structure, with 0.5-3 mm dimension.

□ The polymer fully covers the RDX crystals, which reduces the friction sensitivity of the neat explosive. The grains are insensitive.

The grains porosity affects the pressure rising time in ballistic tests

□ The propellant impetus (1.040 *MJ/kg*) and the covolume (0.833 *m3/kg*) are determined experimentally based on the values of the maximum pressures obtained in closed vessel at different loading densities. Heat losses and primer mass were take in account.

This work was supported by a grant of the Ministry of Research, Innovation and Digitization (in Romania), CNCS/CCCDI – UEFISCDI, project number PN-III-P2-2.1-PED2021-1890, within PNCDI III.



 v) NĂSTASE M., FETECĂU C., STAN F., Design of a 3D Printing Head for Fused Particle Fabrication Technology, Salonului Inovării și Cercetării UGAL INVENT 2023, 9-10 Noiembrie 2023, Galați, România (Medalie de aur).



În egală măsură, trebuie menționat faptul că a fost înaintată ierarhic către Direcția generală pentru armamente o cerere de brevet pentru compoziția de tip EB-LE-LI, în vederea depunerii la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci.