

POLITECHNIKA ŚLĄSKA
WYDZIAŁ CHEMICZNY
KATEDRA INŻYNIERII CHEMICZNEJ I PROJEKTOWANIA PROCESOWEGO

mgr inż. Kinga Janowska
Dyscyplina: nauki chemiczne
Dziedzina: nauki ścisłe i przyrodnicze

Rozprawa doktorska

Kompozytowe paliwa rakietowe oparte o polimery wysokoenergetyczne

Composite rocket propellants based on energetic polymers

Promotor: dr hab. inż. Agnieszka Stolarczyk, prof. PŚ

Promotor pomocniczy: dr hab. inż. Tomasz Jarosz, prof. PŚ

GLIWICE 2026

SPIS TREŚCI

Wykaz skrótów stosowanych w przewodniku	4
1 Wykaz publikacji	5
2 Wprowadzenie	7
2.1 Podstawowe informacje teoretyczne o paliwach raketowych	7
2.2 Uzasadnienie podjęcia tematyki badawczej	8
2.3 Cel i zakres rozprawy doktorskiej	9
2.4 Znaczenie pracy i wpływ otrzymanych wyników na rozwój nauki i techniki . . .	10
2.5 Aktualny stan wiedzy	11
3 Założenia i hipotezy badawcze	12
3.1 Założenia metodologiczne badań	13
4 Przedstawienie i omówienie otrzymanych wyników	15
4.1 Analiza wpływu zastosowanego lepiszcza i utleniacza na parametry SRP	15
4.2 Analiza wpływu promotorów palenia na parametry SRP	18
4.3 Analiza wpływu porowatej struktury na parametry SRP	23
4.4 Analiza wpływu metody wytwarzania na jednorodność formulacji SRP	28
5 Wnioski	37
6 Podsumowanie i perspektywy dalszego rozwoju tematyki badawczej	40
7 Bibliografia	41

WYKAZ SKRÓTÓW STOSOWANYCH W PRZEWODNIKU

AN	Azotan(V) amonu (z j. angielskiego: <i>ammonium nitrate</i>)
AP	Chloran(VII) amonu (z j. angielskiego: <i>ammonium perchlorate</i>)
CV	Współczynnik zmienności (z j. angielskiego <i>coefficient of variation</i>)
DSC	Skaningowa kalorymetria różnicowa (z j. angielskiego: <i>differential scanning calorimetry</i>)
E_a	Energia aktywacji
GAP	Polimer azydku glicydyłu (z j. angielskiego: <i>glycidyl azide polymer</i>)
HTPB	Polibutadien zakończony grupami hydroksylowymi (z j. angielskiego: <i>hydroxyl-terminated polybutadiene</i>)
LCV	Liniowa prędkość palenia (z j. angielskiego: <i>Linear combustion velocity</i>)
NQ	Nitroguanidyna
PSAN	Stabilizowany fazowo azotan(V) amonu (z j. angielskiego: <i>Phase-Stabilized Ammonium Nitrate</i>)
SRP	Stałe (kompozytowe) paliwa raketowe (z j. angielskiego: <i>solid (composite) rocket propellants</i>)
SEM/EDS	Skaningowa mikroskopia elektronowa z dyspersją energii (z j. angielskiego: <i>Scanning Electron Microscopy / (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy)</i>)
TG	Metoda termograwimetrii (z j. angielskiego: <i>thermogravimetry</i>)
XRD	Metoda dyfrakcji rentgenowskiej (z j. angielskiego <i>X-ray Diffraction</i>)

1. WYKAZ PUBLIKACJI

W publikacjach wydanych pod nazwiskiem Łysień autorka występuje pod swoim nazwiskiem panińskim.

- [T1] Lysien Kinga, Stolarczyk Agnieszka, Jarosz Tomasz, *Solid propellant formulations: a review of recent progress and utilized components*. **Materials**, 2021, **14(21)**, 6657 ; DOI:10.3390/ma14216657, 140 pkt., IF(3,748)

K.J (na czas wydania publikacji K.L) była odpowiedzialna za współuczestnictwo w wykonaniu przeglądu literaturowego oraz współuczestnictwo w przygotowaniu manuskryptu.

- [T2] Lysien Kinga, Stolarczyk Agnieszka, Jarosz Tomasz, *Energetic polyoxetanes as high-performance binders for energetic composites: a critical review*, **Polymers**, 2022, **14(21)**, 4651 ; DOI:10.3390/polym14214651, 100 pkt., IF(5)

K.J (na czas wydania publikacji K.L) była odpowiedzialna za współuczestnictwo w opracowaniu koncepcji artykułu, współuczestnictwo w wykonaniu przeglądu literaturowego oraz współuczestnictwo w przygotowaniu manuskryptu.

- [E1] Lysien Kinga, Waśkiewicz Sylwia, Stolarczyk Agnieszka, Mielańczyk Anna, Zakusyło Roman, Jarosz Tomasz, *Traditional vs. energetic and perchlorate vs, "green": a comparative study of the choice of binders and oxidising agents*, **Molecules**, 2023, **28(15)**, 5787 ; DOI:10.3390/molecules28155787, 140 pkt., IF(4,2)

K.J (na czas wydania publikacji K.L) była odpowiedzialna za współuczestniczenie w zaplanowaniu metodyki badań, wykonanie syntez, wytworzenie formułacji paliw rakietowych, określenie parametrów bezpieczeństwa, określenie liniowej prędkości spalania, wyznaczenie temperatury zapłonu/wybuchu, wykonanie wymaganych obliczeń, opracowanie wyników oraz współuczestnictwo w przygotowaniu manuskryptu.

- [E2] Janowska Kinga, Waśkiewicz Sylwia, Skóra Paweł, Hawelek Lukasz, Prasula Piotr, Jarosz, Tomasz, Stolarczyk Agnieszka, *Impact of Selected Metal Oxides on the Thermodynamics of Solid Rocket Propellant Combustion*, **Molecules**, 2026, **31(3)**, 436; DOI:10.3390/molecules31030436, 140 pkt., IF(4,6)

K.J była odpowiedzialna za współuczestniczenie w zaplanowaniu metodyki badań, wykonanie syntez, wytworzenie formułacji kompozytowych paliw rakietowych, określenie parametrów bezpieczeństwa, określenie liniowej prędkości spalania, wyznaczenie temperatury zapłonu/wybuchu, wykonanie wymaganych obliczeń, opracowanie wyników oraz współuczestnictwo w przygotowaniu manuskryptu.

-
- **[E3]** Janowska Kinga, Waśkiewicz Sylwia, Procek Marcin, Hawelek Lukasz, Prasula Piotr, Stolarczyk Agnieszka, Jarosz Tomasz, *Sustainable Alternative to Perchlorate-Based Propellants via Use of Foaming Strategies: Case Study of Porous Solid Rocket Propellants Based on Ammonium Nitrate*, **Sustainability**, 2026, **18(7)**, 3247; DOI: 10.3390/su18073247; 100 pkt., IF (3,3)

K.J była odpowiedzialna za współuczestnictwo w zaplanowaniu metodyki badań, wykonanie syntez, wytworzenie formułacji kompozytowych paliw raketowych, określenie parametrów bezpieczeństwa, wykonanie wymaganych obliczeń, opracowanie wyników oraz przygotowanie manuskryptu.

- **[E4]** Janowska Kinga, Procek Marcin, Warski Tymon, Polis Mateusz, Stolarczyk Agnieszka, Hawelek Lukasz *Novel Approach for the Fabrication of Composite Rocket Propellant: Increased Homogeneity and Its Influence on SRP Behaviour* **Materials**. 2026; **19(5)**:979 ; DOI: 10.3390/ma19050979, 140 pkt., IF(3,2)

K.J była odpowiedzialna za współuczestnictwo w zaplanowaniu metodyki badań, współuczestnictwo w opracowaniu procedury elektrorozpylania, wykonanie syntez, wytworzenie formułacji kompozytowych paliw raketowych, określenie parametrów bezpieczeństwa, wykonanie wymaganych obliczeń, opracowanie wyników oraz współuczestnictwo w przygotowaniu manuskryptu.

2. WPROWADZENIE

2.1. PODSTAWOWE INFORMACJE TEORETYCZNE O PALIWACH RAKIETOWYCH

Teoretyczne podstawy działania napędu raketowego opisują zasady dynamiki Newtona, w szczególności druga i trzecia zasada dynamiki. Zakładając, że rakietę porusza się pionowo ruchem jednostajnym prostoliniowym ze stałą prędkością, wypadkowa siły działająca w kierunku pionowym musi być, zgodnie z II zasadą dynamiki, równa zeru. W przypadku gdy siły działające na raketę nie są zrównoważone, powstaje przyspieszenie w kierunku działania siły zgodnie z równaniem:

$$\vec{F} = m \times \vec{a} \quad (1)$$

gdzie: \vec{F} oznacza wypadkowy wektor siły działającej na ciało, m jest masą ciała, natomiast \vec{a} wektorem przyspieszenia [1].

Rozpatrując to zagadnienie na przykładzie rakiety, oznacza to, że siła ciągu generowana przez raketę (na etapie napędzania rakiety) musi być co do wartości większa od sumy siły grawitacji oraz sił oporu działających na raketę (co jest warunkiem przyspieszania rakiety). Generowanie siły ciągu natomiast wyjaśnia III zasada dynamiki Newtona. Zgodnie z III zasadą dynamiki Newtona, każdej działającej sile odpowiada inna o tej samej wartości, ale w przeciwnym kierunku [1]. W wyniku spalania paliwa w silnikach raketowych powstają gorące gazy pod wysokim ciśnieniem, które opuszczając dyszę z określonym pędem, nadają rakiecie – zgodnie z zasadą zachowania pędu – pęd o tej samej wartości, lecz o przeciwnym kierunku [2].

W silnikach raketowych, źródłem egzotermicznych reakcji jest chemiczne paliwo raketowe. W zależności od stanu skupienia materiału pędnego, paliwa chemiczne można podzielić na: ciekłe paliwa raketowe, hybrydowe paliwa raketowe oraz stałe paliwa raketowe [1, 3]. Stałe paliwa raketowe posiadają liczne zastosowania, zarówno o charakterze wojskowym oraz cywilnym. Najczęściej są wykorzystywane w różnego rodzaju silnikach raketowych, m.in. raketach sondujących (suborbitalnych) oraz raketach nośnych (służących do umieszczania satelitów na orbicie) oraz, z uwagi na produkcję dużych objętości produktów gazowych, znajdują zastosowanie w poduszkach powietrznych [4–6]. W zależności od sposobu związania komponentów paliwa, stałe paliwa raketowe można podzielić na następujące rodzaje:

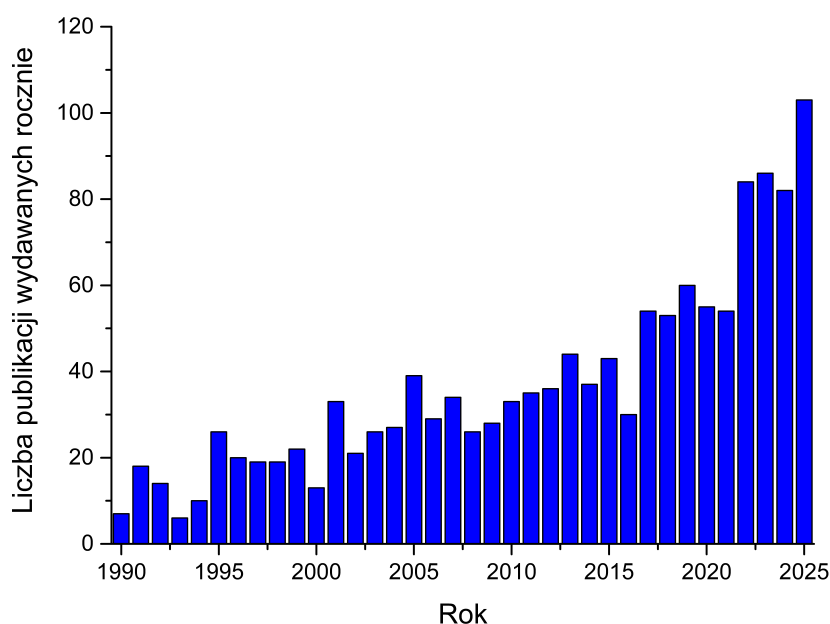
- Paliwa homogeniczne: w obrębie tej grupy wyróżniamy paliwa jedno-, dwu- oraz trójbazowe, które w zależności od rodzaju składają się z estrów kwasu azotowego(V) (w głównej mierze azotanów(V) celulozy oraz azotanu(V) gliceryny), oraz nitroamin, ze szczególnym uwzględnieniem nitroguanidyny [7].

- Paliwa heterogeniczne: składają się z utleniacza, lepiszcza pełniącego równocześnie funkcję paliwa oraz substancji dodatkowych, stosowanych w celu nadania paliwom pożądanych właściwości [7].

W obrębie paliw homogenicznych nie rozróżnia się odrębnych faz – co jest wynikiem wymieszania fizycznego wszystkich komponentów. Heterogeniczne paliwa raketowe natomiast, stanowią mieszaninę cząstek stałych, które zawieszono są w matrycy (będącej najczęściej polimerem organicznym). W obrębie paliw heterogenicznych występują paliwa kompozytowe. Kompozytowe paliwa raketowe stanowią wieloskładnikowe układy typu utleniacz/lepiszcze i substancje dodatkowe, stosowane w celu nadania paliwom pożądanych właściwości [8].

2.2. UZASADNIENIE PODJĘCIA TEMATYKI BADAWCZEJ

W ostatnich latach obserwuje się znaczący rozwój badań nad kompozytowymi paliwami raketowymi [9,10]. Tendencję tę potwierdza analiza liczby publikacji, z zakresu lat 1990-2025 (Rys. 1).



Rysunek 1: Liczba publikacji wydawanych rocznie dotyczących kompozytowych paliw raketowych w okresie 1990–2025. [Źródło: scopus.com: 03.2026]

W związku ze zmieniającymi się wymaganiami dot. m.in. osiągow, stabilności itp. kompozytowych paliw raketowych, poszukiwane są rozwiązania mogące sprostać stawianym wymaganiom. Tradycyjnie stosowane polimery nieenergetyczne coraz częściej zastępowane są polimerami wysokoenergetycznymi. Przewagą polimerów wysokoenergetycznych nad polimerami nieenergetycznymi jest obecność dodatkowych ugrupowań zawierających

heteroatomy (głównie azot oraz tlen), które przyczyniają się do podwyższenia bilansu tlenowego. W konsekwencji pełnią nie tylko rolę lepiszcza, ale również przyczyniają się do poprawy parametrów użytkowych SRP.

W porównaniu do polimerów nieenergetycznych, takich jak HTPB, polimery wysokoenergetyczne mogą przyczyniać się do zwiększenia efektywności energetycznej formułacji poprzez udział w procesach egzotermicznych zachodzących w fazie skondensowanej i gazowej.

Oprócz poszukiwania rozwiązań przyczyniających się do poprawy osiągnięć kompozytowych paliw raketowych, wciąż poważnym ograniczeniem pozostaje oddziaływanie środowiskowe gazowych produktów spalania tradycyjnych formułacji SRP. Przedmiotem licznych badań jest więc również poszukiwanie alternatywnych układów paliwo/utleniacz o znacząco mniejszym oddziaływaniu na środowisko, przy równoczesnym zachowaniu parametrów istotnych dla kompozytowych paliw raketowych. W związku z powyższym problematyka badania i modyfikowania kompozytowych paliw raketowych pozostaje aktualnym i ważnym kierunkiem badań w dziedzinie materiałów wysokoenergetycznych.

2.3. CEL I ZAKRES ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Przedmiotem rozprawy doktorskiej jest rozpoznanie możliwości wytwarzania modyfikowanych kompozytowych paliw raketowych zawierających polimer wysokoenergetyczny. W trakcie analizy istniejącego stanu wiedzy stwierdzono ponadto, że zastosowanie polimerów wysokoenergetycznych jako lepiszcz w formułacjach stałych (kompozytowych) paliw raketowych (SRP) podnosi parametry paliw zawierających azotan(V) amonu (AN) jako utleniacz [11, 12]. W związku z czym, w celu założono dodatkowo rozpoznanie właściwości modyfikowanych SRP zawierających lepiszcze wysokoenergetyczne oraz AN jako utleniacz. Zasadność podjęcia niniejszej tematyki badawczej wynika z aktualnie istotnych zagadnień w dziedzinie kompozytowych paliw raketowych:

- konieczność zminimalizowania szkodliwego oddziaływania środowiskowego produktów gazowych (chlor cząsteczkowy oraz chlorowódor), powstających w wyniku spalania paliw raketowych zawierających chloran(VII) amonu (AP) (jako tradycyjnie stosowany utleniacz w SRP),
- poszukiwania rozwiązań mogących wpłynąć na poprawę parametrów SRP zawierających AN jako utleniacz – często wskazywany jako alternatywa dla AP.

Z uwagi na znaczącą przewagę polimerów wysokoenergetycznych nad nieenergetycznymi w rozprawie zastosowano polimer azydku glicydyłu (GAP) jako lepiszcze wysokoenergetyczne. Jednocześnie należy zaznaczyć, że choć w literaturze opisano przykłady innych polimerów

wysokoenergetycznych, ich zastosowanie w formulacjach SRP jest często ograniczone przez m.in. zwiększoną wrażliwość i obniżone właściwości mechaniczne [13–15]. Obecność w strukturze GAP terminalnych grup hydroksylowych może zostać wykorzystana do nadania pożądaných właściwości mechanicznych w wyniku reakcji z izocyjanianami [14]. Kolejnym istotnym komponentem formulacji SRP jest utleniacz. Istotną zaletą GAP jest jego kompatybilność z wieloma utleniaczami stosowanymi w formulacjach SRP [16]. W rozprawie zastosowano AN jako utleniacz nie zawierający atomów chloru. Ze względu na jego mniejszą reaktywność, konieczne było zastosowanie substancji dodatkowych, poprawiających parametry pracy wytwarzanych SRP. Jako dodatkowy składnik wysokoenergetyczny, pełniący jednocześnie funkcję substancji gazotwórczej, zastosowano nitroguanidynę. Kompatybilność tej substancji z AN znajduje potwierdzenie w literaturze [17, 18].

W związku z powyższym rozprawa obejmuje opracowanie oraz wytworzenie szeregu modyfikowanych formulacji SRP zawierających AN jako utleniacz oraz GAP jako lepiszcze. Modyfikacje obejmowały zastosowanie wybranych, ze względu na różny mechanizm katalitycznego oddziaływania, tlenków metali jako dodatków katalitycznych oraz wybranych metali pełniących funkcję paliwa metalicznego. Ponadto przeprowadzono badania nad porównaniem struktury formulacji SRP. Rozpoznano również użyteczność metody elektrorozpylania do uzyskiwania struktur charakteryzujących się zwiększoną powierzchnią kontaktu pomiędzy fazami stałymi. Następnie określono wpływ zastosowanych modyfikacji na parametry użytkowe wytworzonych formulacji.

2.4. ZNACZENIE PRACY I WPŁYW OTRZYMANYCH WYNIKÓW NA ROZWÓJ NAUKI I TECHNIKI

Rozprawa doktorska stanowi wieloaspektowe opracowanie metod modyfikowania SRP zawierających lepiszcze wysokoenergetyczne oraz AN. Przedstawione w rozprawie badania pozwalają na opracowanie i charakterystykę szeregu formulacji SRP zawierających lepiszcze wysokoenergetyczne oraz AN.

W rozprawie skupiono się na określeniu zależności pomiędzy zastosowaniem poszczególnych komponentów oraz wybraną metodą wytwarzania SRP a właściwościami użytkowymi badanych formulacji. Uzyskane wyniki pozwalają w szczególności na powiązanie składu jakościowego wybranych formulacji SRP z E_a ich rozkładu, morfologią, parametrami bezpieczeństwa oraz liniową prędkością spalania. Uzyskane wyniki poszerzają zakres danych dotyczących wpływu składu i cech strukturalnych na charakterystykę termiczną, energię aktywacji rozkładu SRP oraz na parametry użytkowe modyfikowanych formulacji SRP zawierających GAP oraz AN.

2.5. AKTUALNY STAN WIEDZY

W przeważającej ilości, jako lepszycze w kompozytowych paliwach rakietyowych, stosuje się polibutadien zakończony grupami hydroksylowymi (HTPB) [19]. Polimery nieenergetyczne (jak HTPB) zbudowane są z łańcuchów węglowych i nie zawierają heteroatomów takich jak tlen i azot w swojej strukturze. Prowadzi to do wysokiego zapotrzebowania na tlen, wymaganego w procesie spalania paliwa. To z kolei przekłada się na konieczność projektowania formułcji o większym udziale masowym utleniacza. Należy przy tym zaznaczyć, że konieczność zwiększenia udziału masowego utleniacza będzie się wiązać ze zwiększeniem stopnia załadowania matrycy, a w konsekwencji ze zmniejszeniem całkowitego udziału lepszycza w kompozycji. Stanowi to istotne ograniczenie w kontekście zapewnienia odpowiedniej kohezji. Co więcej, lepszycze odpowiada za zapewnienie odpowiednich właściwości mechanicznych (odporność na pękanie pod wpływem obciążenia itp.) [20]. Opisane powyżej ograniczenia polimerów nieenergetycznych przyczyniły się do rozwoju nowej grupy polimerów, określanyc polimerami wysokoenergetycznymi, będącymi alternatywą dla nieenergetycznego HTPB [21].

W odróżnieniu od polimerów nieenergetycznych, w strukturze chemicznej polimerów wysokoenergetycznych występują ugrupowania zawierające heteroatomy jak azot i tlen [22, 23]. Obecność dodatkowych ugrupowań zwiększa bilans tlenowy polimeru.

Oprócz lepszycza, ważnym komponentem paliw rakietyowych jest utleniacz, stanowiący zazwyczaj do 80% całej kompozycji. Obecnie stosowane kompozytowe paliwa rakietyowe w przeważającej ilości zawierają AP jako utleniacz [24, 25]. Ze względu na fakt, iż zawiera on atomy chloru obecnie poszukuje się alternatywnyc utleniaczy, które mogłyby zostać zastosowane w formułcjach stałych paliw rakietyowych [26–28].

Często wskazywanym, alternatywnym wobec AP, utleniaczem jest AN [29]. Mniejsza reaktywność AN [30] względem AP przekłada się na niższe parametry użytkowe formułcji paliw rakietyowych zawierających AN niż analogicznych formułcji zawierających AP. Wymusza to stosowanie modyfikacji zwiększających parametry użytkowe paliw zawierających AN. Jedną z proponowanych modyfikacji jest porowacenie struktury paliwa [31]. Jak wykazano w literaturze, wprowadzenie porowatej struktury będzie przyczyniać się do zwiększenia niektóryc parametrów użytkowych SRP (np. prędkości spalania) [32, 33].

2.5.1 Aktualny stan wiedzy – kompozytowe paliwa rakietyowe zawierające AN jako utleniacz

Jednym z istotnych ograniczeń wykorzystania AN jako utleniacza w formułcjach SRP, jest występowanie szeregu przejść fazowych w szerokim zakresie temperatur [34]. Przejściom fazowym AN towarzyszy zmiana objętości kryształów, co w konsekwencji prowadzi do powstawania defektów mikrostruktury utleniacza (m.in. pęknięć). Obecność defektów

przyczynia się do obniżenia parametrów mechanicznych paliwa i może też prowadzić do zmian geometrii ziarna paliwa raketowego zawierającego AN [35]. Zgodnie z danymi literaturowymi zjawisko to może zostać ograniczone przez zastosowanie stabilizatorów fazowych [35, 36].

Literatura przedstawia również możliwe sposoby zwiększania parametrów użytkowych jakie uzyskują SRP zawierające AN jako utleniacz. Proponowanym kierunkiem podwyższenia parametrów paliw zawierających AN jest zastosowanie katalizatorów palenia [37, 38]. W literaturze opisano również wpływ innych substancji dodatkowych, np. paliw metalicznych, na parametry SRP [39, 40]. Kolejnym z obiecujących podejść do modyfikacji formulacji paliw raketowych na bazie AN jest zastąpienie tradycyjnego lepiszcza nieenergetycznego lepiszczem wysokoenergetycznym. Problematyka ta szerzej przedstawiona została w pracach **T1** oraz **T2**.

W literaturze zostały przedstawione doniesienia o szeregu potencjalnych podejść badawczych do ww. modyfikacji [41, 42]. Pomimo istotnego zainteresowania tą problematyką, jednakże nie osiągnięto do tej pory dla modyfikowanych formulacji paliw zawierających AN parametrów użytkowych porównywalnych z parametrami użytkowymi paliw raketowych zawierających AP.

3. ZAŁOŻENIA I HIPOTEZY BADAWCZE

Główną hipotezą pracy jest istnienie szeregu możliwych do zaimplementowania modyfikacji, wpływających na zwiększenie parametrów użytkowych SRP zawierających AN oraz lepiszcze wysokoenergetyczne. Z hipotezą główną związane są poniższe pytania badawcze, na które chciano znaleźć odpowiedź:

1. Czy zastosowanie polimerów wysokoenergetycznych pozwoli zwiększyć parametry użytkowe SRP, przy równoczesnym utrzymaniu parametrów bezpieczeństwa?
2. Czy możliwe jest zastosowanie AN jako mniej reaktywnego od AP utleniacza oraz lepiszcza wysokoenergetycznego? Jak ta modyfikacja wpłynie na parametry użytkowe SRP w porównaniu z tradycyjnym układem utleniacz–lepiszcze?
3. Czy zastosowanie tlenków metali wykazuje katalityczny wpływ na rozkład utleniacza? Czy efekt ten może przyczynić się do poprawy parametrów użytkowych SRP?
4. W jaki sposób można wpłynąć na stabilność palenia SRP?
5. W jakim stopniu zastosowanie poroforów pozwala zmieniać mikrostrukturę i przebieg rozkładu SRP?
6. Czy możliwe jest uzyskanie formulacji SRP o zwiększonej powierzchni kontaktu pomiędzy cząstkami stałymi? Czy proces ten może zostać wykorzystany w technologii wytwarzania SRP i jaki będzie jego wpływ na właściwości SRP?

3.1. ZAŁOŻENIA METODOLOGICZNE BADAŃ

W niniejszej rozprawie doktorskiej skupiono się na powiązaniu składu chemicznego SRP z właściwościami fizykochemicznymi i użytkowymi wytwarzanych formulacji. Zastosowane metody dobrano w taki sposób, aby umożliwić weryfikację stawianych hipotez.

- Każdorazowo badania nad wpływem poszczególnych modyfikacji na parametry SRP rozpoczynano od określenia parametrów bezpieczeństwa wytwarzanych formulacji (analiza wrażliwości na tarcie). Było to istotne dla stwierdzenia, czy zastosowana modyfikacja nie wywołuje znaczącego obniżenia bezpieczeństwa pracy z formulacjami SRP. Szczegółowe wyniki tych analiz zostały szerzej opisane w publikacjach **E1-E4**.
- Charakterystykę termiczną przeprowadzano z zastosowaniem metod DSC/TG i DTA/TG. Analizę DSC przeprowadzano dla różnych szybkości ogrzewania próbek, co umożliwiło wyznaczenie pozornej energii aktywacji (E_a) rozkładu SRP. Należy przy tym zaznaczyć, że wyznaczona pozorna E_a była określana jedynie poglądowo i stosowana jako wartość porównawcza dla oceny wpływu zastosowanych modyfikacji na stabilność i na przebieg rozkładu SRP. Bazując na przyjętych założeniach (zmiana szybkości grzania, liniowy wzrost temperatury, występowanie jednego piku, zbliżony stopień przereagowania w temperaturze odpowiadającej maksimum pikowi) każdorazowo do wyznaczenia pozornej E_a zastosowano równanie Kissingera. Z uwagi na złożony charakter rozkładu, obejmujący szereg równoczesnych reakcji (głównie egzotermicznych) nie było możliwe jednoznaczne określenie pełnego mechanizmu reakcji (przy przyjętej metodyce). Zgodnie z metodą Kissingera, zależność pomiędzy temperaturą maksimum efektu, a szybkością nagrzewania opisana jest równaniem:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT_p} \quad (2)$$

gdzie:

- β – szybkość grzania,
- T_p – temperatura pikowa dla danej szybkości grzania,
- A – czynnik przedwykładniczy równania Arrheniusa,
- R – uniwersalna stała gazowa,
- E_a – energia aktywacji,

E_a obliczana jest na podstawie nachylenia wykresu

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) \text{ względem } \frac{1000}{T_p},$$

gdzie współczynnik nachylenia wynosi $-\frac{E_a}{R}$, a punkt przecięcia z osią y odpowiada wartości

$$\ln\left(\frac{AR}{E_a}\right),$$

W celu uzupełnienia charakterystyki zachodzących procesów termicznych wykonano analizę termogravimetryczną (TG). Umożliwiła powiązanie za jej pomocą zmian masy próbek z obserwowanymi efektami cieplnymi, co umożliwiało przypisanie poszczególnych obserwacji do ogólnych reakcji chemicznych i przemian fazowych zachodzących podczas ogrzewania próbek. Jednocześnie, zastosowanie termogravimetrii pozwoliło na oznaczenie zawartości pozostałości stałych po ogrzewaniu próbek.

Wyznaczenie i porównanie ciepła spalania dla formulacji porowatych i nieporowatych było istotne z uwagi na spodziewaną zmianę gęstości (szczególnie dotyczy to zmiany gęstości związanej z stosunkiem masy do objętości powietrza). W przypadku formulacji porowatych spodziewano się uzyskać niższą gęstość. Postanowiono określić czy obecność porowatej struktury nie będzie wiązało się ze znaczącym obniżeniem ciepła spalania, co mogłoby w konsekwencji prowadzić do ogólnego obniżenia parametrów SRP.

- W celu określenia charakterystyki procesu spalania formulacji SRP, wyznaczano liniową prędkość spalania (LCV). Parametr ten jest jednym z podstawowych parametrów użytkowych charakteryzujących takie materiały. Porównanie wartości LCV dla formulacji modyfikowanych i referencyjnych umożliwiło ocenę, czy wprowadzona modyfikacja wpływa na propagację frontu palenia.
- W celu jakościowego określenia pozostałości stałych po spalaniu, zastosowano metodę dyfrakcji rentgenowskiej (XRD). Wykorzystanie tej metody umożliwiło określenie składu fazowego produktów stałych oraz identyfikację nieprzereagowanych składników. Uzyskane w ten sposób wyniki pozwoliły na ocenę stopnia konwersji reagentów oraz pośrednio na wnioskowanie o wstępnym postępie reakcji. W przypadku zidentyfikowania obecności fazy amorficznej (co na dyfraktogramach XRD charakteryzuje się uniesieniem linii bazowej, szczególnie zauważalnej dla niskich wartości kąta θ), uzyskane wyniki uzupełniano analizą z wykorzystaniem metody spektroskopii Ramana, będącej szczególnie czułą na występowanie struktur węglowych.

-
- Biorąc pod uwagę zastosowane modyfikacje, konieczne było zbadanie morfologii otrzymanych próbek. W tym celu zastosowano metodę skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), a w celu uzupełnienia wyników o dystrybucję pierwiastków dodatkowo wykonano analizę metodą spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii (EDS). Zastosowanie tych technik umożliwiło ocenę zarówno mikrostruktury, jak i lokalnego składu elementarnego badanych materiałów. Obrazowanie SEM/EDS było szczególnie istotne dla potwierdzenia uzyskania struktur o zwiększonej powierzchni kontaktu międzyfazowego oraz ograniczonej segregacji faz.

W publikacjach [E1]-[E4] zamieszczono szczegółowe informacje o stosowanej aparaturze badawczej.

4. PRZEDSTAWIENIE I OMÓWIENIE OTRZYMANYCH WYNIKÓW

Prezentowanym w niniejszej rozprawie oryginalnym rozwiązaniem problemu naukowego, będącym podstawą starania się o nadanie stopnia doktora zgodnie z art. 187. pkt. 2 Ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, jest wniesiony wkład w rozwój kompozytowych paliw raketowych na bazie wysokoenergetycznego polimeru GAP, wykorzystujących AN jako utleniacz. W rozprawie rozpoznano możliwość wpływania na parametry termiczne, E_a rozkładu oraz parametry użytkowe układu GAP/AN przez modyfikację struktury (porowacenie oraz zwiększanie powierzchni kontaktu pomiędzy komponentami) i wprowadzanie dodatków katalitycznych. Każdorazowo oceniono również użyteczność wprowadzanych strategii modyfikacji formulacji SRP. Wyniki uzyskane w ramach rozprawy doktorskiej, składające się na prezentowane osiągnięcie naukowe, zostały szczegółowo przedstawione w publikacjach [E1]-[E4].

4.1. ANALIZA WPŁYWU ZASTOSOWANEGO LEPISZCZA I UTLENIACZA NA PARAMETRY SRP

Modelowym układem paliwo/utleniacz w kompozytowych paliwach raketowych jest układ HTPB/AP [43]. Jednym z założeń niniejszej rozprawy doktorskiej jest stwierdzenie, że możliwe jest zastosowanie AN jako utleniacza nie zawierającego atomów chloru, w formulacjach SRP. Ze względu na ograniczenia związane z wydajnością układu HTPB/AN (m.in. niska LCV), zastosowano polimer wysokoenergetyczny GAP jako lepiszcze i porównano parametry użytkowe układu GAP/AN z układem tradycyjnym. Wyniki zaprezentowane w niniejszym podrozdziale zostały szerzej omówione w publikacji [E1].

Zasadniczym elementem analizy jest wskazanie różnic pomiędzy analizowanymi polimerami. Szczegóły dotyczące różnic w budowie chemicznej (wraz z uwzględnieniem wpływu tych różnic na właściwości paliw raketowych) zostały szczegółowo opisane w podrozdziale 2.5

niniejszej rozprawy. Analizę rozpoczęto więc od porównania charakterystyk termicznych polimeru nieenergetycznego (HTPB), z polimerem wysokoenergetycznym (GAP). W związku z czym zdecydowano się wykonać analizę DSC (Tab. 1).

Tabela 1: Analiza DSC zastosowanych lepiszcz przed procesem sieciowania, zaadaptowane z [E1].

Parametr	HTPB	GAP
Temperatura zeszklenia T_g [°C]	-76,3	-55,7
I pik egzotermiczny [°C]	204	202
Δh_{P1} [J/g]	245	610
II pik egzotermiczny [°C]	376	—
Δh_{P2} [J/g]	819	—

Przeprowadzona analiza DSC wykazała różnice w rozkładzie termicznym badanych polimerów. Z analizy termogramów wynika, że rozkład GAP zachodzi jednoetapowo i jest procesem zachodzącym w wąskim zakresie temperatur, co może świadczyć o gwałtownym przebiegu procesu. W przeciwieństwie do GAP, na termogramie HTPB obserwuje się dwa asymetryczne, rozciągnięte sygnały, co świadczy o dwuetapowym rozkładzie polimeru. Można również zaobserwować, że rozkład zachodzi w szerokim zakresie temperatury.

W związku z przedstawionymi różnicami w charakterystyce termicznej, zdecydowano się przeprowadzić analizę DSC systemów paliwo/utleniacz, w celu określenia wpływu polimerów na przebieg rozkładu formułacji SRP (Tab. 2).

Tabela 2: Energia aktywacji rozkładu badanych formułacji SRP, zaadaptowane z [E1].

Próbka	E_a [kJ/mol]
SRP-1 (GAP+AP)	149
SRP-2 (HTPB+AP)	190
SRP-3 (GAP+PSAN)	129

Najniższa E_a rozkładu SRP (Tabela 2) została wyznaczona dla próbki SRP-3 (GAP+PSAN). Z punktu widzenia paliw rakietowych, oznacza to, że bariera energetyczna jest mniejsza, w związku z czym reakcja rozkładu inicjowana jest łatwiej, co jest pożądane w przypadku rozkładu SRP. Jednakże E_a nie jest jedynym parametrem, który należy uwzględnić. Istotne również są m.in. wartość ciepła spalania, temperatura, w której dochodzi do rozpoczęcia procesu rozkładu oraz liniowa prędkość spalania.

Najniższa wartość energii aktywacji rozkładu została wyznaczona dla próbki SRP-3. Z punktu widzenia paliw rakietowych, oznacza to, że bariera energetyczna jest mniejsza, w związku z czym reakcja rozkładu inicjowana jest łatwiej, co jest pożądane w przypadku rozkładu SRP. Jednakże energia aktywacji nie jest jedynym parametrem, który należy uwzględnić.

Istotne również jest wartość ciepła spalania, temperatura, w której dochodzi do rozpoczęcia procesu rozkładu oraz m.in. liniowa prędkość spalania.

W celu zbadania wpływu wytypowanych komponentów na proces palenia wyznaczono LCV (Tab. 3). W przypadku zastosowanych lepiszczy, najwyższą wartość prędkości spalania zmierzono dla próbki zawierającej GAP oraz AP. Można powiązać to z obecnością dodatkowych ugrupowań wysokoenergetycznych (azydowych) w strukturze polimeru (w odróżnieniu do łańcucha HTPB). Obecność dodatkowych ugrupowań w strukturze polimerów wysokoenergetycznych wpływa na zwiększenie bilansu tlenowego, a w konsekwencji wpływa na parametry uzyskiwane przez SRP. W przypadku zastosowania HTPB/AP uzyskano prawie 36% niższą wartość LCV.

Tabela 3: Liniowa prędkość spalania badanych próbek, zaadaptowane z [E1].

Próbka	Liniowa prędkość spalania [mm/s]
SRP-1 (GAP+AP)	6,26
SRP-2 (HTPB+AP)	3,99
SRP-3 (GAP+PSAN)	3,49
SRP-4 (HTPB+PSAN)	2,16

Porównując formułacje SRP-2 (GAP/AP) oraz SRP-3 (GAP/PSAN), zmierzona prędkość palenia różniła się jedynie o 12% i była większa dla tradycyjnego układu. Niewielka różnica w uzyskanych wartościach LCV wskazuje, że zastosowanie PSAN nie przyczynia się do znacznego obniżenia parametrów użytkowych formułacji SRP. Uzyskane wyniki potwierdzają założenie o możliwości zastosowania AN jako utleniacza w formułacjach paliw raketowych zawierających GAP i potwierdza możliwość zastosowania tego utleniacza jako alternatywy dla AP.

4.1.1 Podsumowanie wyników przedstawionych w niniejszym podrozdziale

Z otrzymanych wyników (Tab. 2) można wnioskować, że pomimo różnic pomiędzy poszczególnymi wartościami, mieszczą się one w zakresie typowych E_a rozkładu SRP. Najniższą wartość wyznaczono dla SRP-3, czyli formułacji wytypowanej na podstawie przeglądu literaturowego. Można na tej podstawie stwierdzić, że reakcja rozkładu w przypadku tej formułacji zachodzi najłatwiej, co jest korzystne z punktu widzenia takich substancji.

Dla próbek zawierających PSAN, wyższą wartość LCV zmierzono dla próbki zawierającej GAP jako lepiszcze – co potwierdza zasadność wytypowania GAP jako lepiszcza w formułacjach SRP. Uzyskana nieznacznie wyższa LCV dla standardowego układu SRP, w porównaniu z PSAN/GAP, potwierdza dodatkowo korzystny wpływ GAP na osiągi SRP z AN jako utleniaczem. Niewielka różnica w wyznaczonej LCV wskazuje na możliwość zastosowania AN jako alternatywnego dla AP utleniacza w formułacjach SRP. Wyniki LCV wskazują na

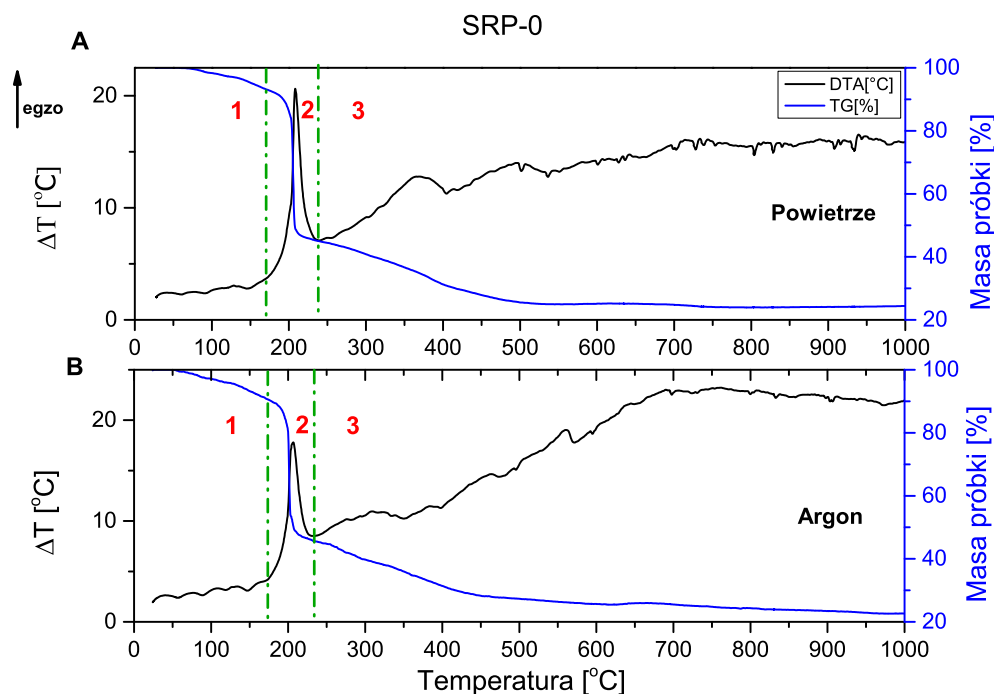
przewagę lepiszcz wysokoenergetycznych względem nieenergetycznych oraz wskazują na korzyści z zastosowania lepiszcz wysokoenergetycznych do wpływania na parametry użytkowe SRP zawierających PSAN/AN.

Uzyskane wyniki pozwalają odpowiedzieć na niektóre ze stawianych w rozprawie doktorskiej pytań badawczych. Możliwe jest zastosowanie polimerów wysokoenergetycznych jako lepiszcz w formulacjach SRP. Zastosowanie ich wraz z AN (czyli utleniaczem mniej reaktywnym od tradycyjnego AP) znacząco poprawia parametry użytkowe SRP.

4.2. ANALIZA WPŁYWU PROMOTORÓW PALENIA NA PARAMETRY SRP

W literaturze znaleziono informacje o katalitycznym wpływie tlenków metali na rozkład termiczny utleniacza [44, 45]. W związku z tym, pomimo uzyskania porównywalnych wyników dla układów AP/HTPB oraz GAP/PSAN, zdecydowano się rozeznać, czy zastosowanie wybranych tlenków metali (CuO, Cu₂O, ZnO oraz Fe₂O₃) dodatkowo poprawi osiągi SRP. Wyniki zaprezentowane w niniejszym podrozdziale zostały szerzej omówione w publikacji [E2].

Istotną obserwacją, wynikającą z analizy DTA/TG jest fakt, że rozkład wysokoenergetyczny SRP zawierających lepiszcze wysokoenergetyczne oraz AN, można podzielić na 3 etapy (oznaczone odpowiednio na Rysunku 2 cyframi od 1 do 3).



Rysunek 2: Termogram DTA/TG zarejestrowany dla SRP-0, zaadaptowane z [E2].

Można tutaj wyróżnić następujące etapy rozkładu:

1. Etap przed zapłonem (obejmujący zainicjowanie wstępnych reakcji rozkładu – obejmujący około 20% masy paliwa)
2. Etap spalania głównego (obejmuje następujące po sobie reakcje, dotyczy około 30% masy paliwa)
3. Etap dopalania (utlenieniu ulegają pozostałości komponentów niewykorzystanych w głównym etapie reakcji; etap ten obejmuje około 30% masy paliwa)

Pozostała część masy odpowiada pozostałościom stałym. Dla wszystkich termogramów poczyniono podobne obserwacje.

W celu określenia wpływu tlenków bezpośrednio na rozkład utleniacza zdecydowano się badać je wyłącznie w połączeniu z AN, w uproszczonych układach binarnych. Takie uproszczenie przyjęto ze względu na fakt, że rozkład utleniacza często stanowi etap limitujący szybkość rozkładu SRP. Natomiast zastosowanie układów binarnych umożliwia wyeliminowanie oddziaływań pozostałych składników formułacji na analizowany proces.

Porównując wpływ zastosowanych tlenków na charakterystykę termiczną AN w układach binarnych, na termogramach DSC obserwuje się serię sygnałów endotermicznych odpowiadających przejściom fazowym AN. W przypadku CuO oraz Cu₂O dodatkowo stwierdzono pojawienie się ostrego i intensywnego sygnału egzotermicznego w pobliżu maksimum rozkładu AN (ok. 280°C). Prawdopodobnie jest to związane z reakcją rozkładu tlenków miedzi oraz AN. Zjawisko to stanowi odstępstwo od mechanizmu rozkładu obserwowanego zarówno w pozostałych układach binarnych, jak i w przypadku czystego AN. Co ciekawe, to odstępstwo nie przyczynia się do wyraźnej zmiany E_a (Tab. 4).

Tabela 4: Energia aktywacji rozkładu mieszanin AN+tlenek, zaadaptowane z [E2].

Próbka	E _a [kJ/mol]
NH ₄ NO ₃	154 ± 12
NH ₄ NO ₃ + Fe ₂ O ₃	136 ± 14
NH ₄ NO ₃ + CuO	134 ± 8
NH ₄ NO ₃ + Cu ₂ O	122 ± 3
NH ₄ NO ₃ + ZnO	123 ± 7

Największy wpływ na obniżenie E_a rozkładu AN wykazały odpowiednio Cu₂O oraz ZnO (Tab. 4). Zasadność badania reakcji rozkładu w układach binarnych dodatkowo potwierdza fakt, że pomimo obniżenia E_a przez każdy tlenek, w formułacjach modyfikowanych tymi samymi tlenkami, nie zaobserwowano wpływu na temperaturę zapłonu/wybuchu.

W celu oszacowania mocy cieplnej badanych formułacji generowanej podczas spalania w silniku raketowym, wykorzystano zmierzoną liniową prędkość spalania, gęstość oraz dane

termiczne, które pochodziły z pomiarów DSC (Tab. 5). Na podstawie tych parametrów określono objętościową prędkość spalania, następnie masową prędkość spalania, a wykorzystując jednostkowe ciepło spalania z DSC oszacowano moc cieplną. Należy podkreślić, że wyznaczony parametr nie odpowiada bezpośrednio rzeczywistej mocy generowanej w silniku raketowym, ponieważ nie uwzględnia wpływu warunków pracy silnika, takich jak np. ciśnienie, i geometria ziarna paliwa. W związku z tym uzyskane wartości należy traktować jako parametr porównawczy, umożliwiający ocenę względnych różnic pomiędzy badanymi formulacjami.

Tabela 5: Zestawienie parametrów użytkowych badanych formulacji, zaadaptowane z [E2].

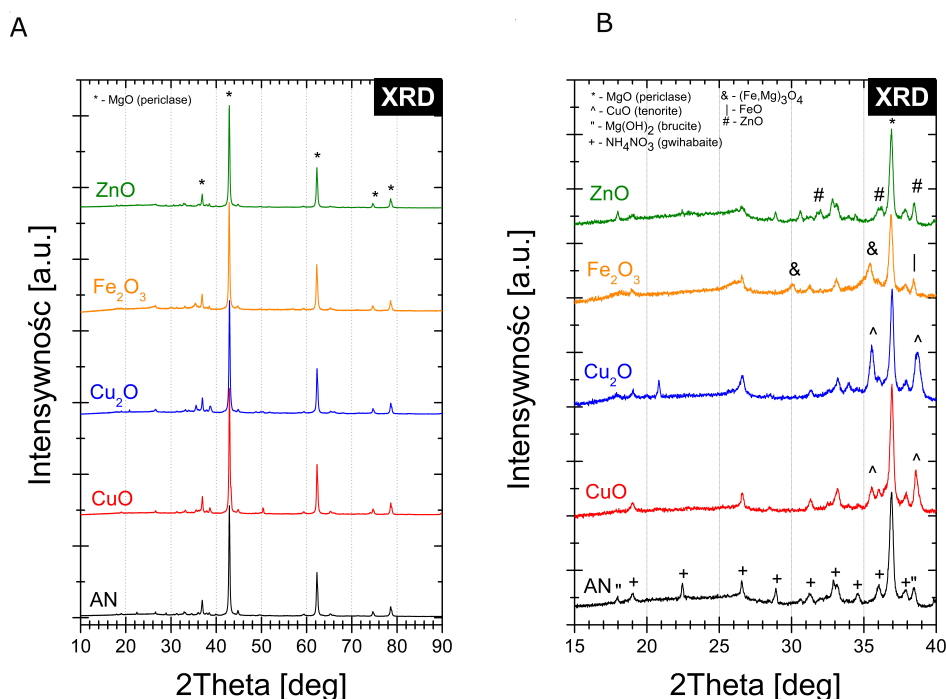
Formulacja	Gęstość [g/cm ³]	LCV [mm/s]	Moc cieplna [W]
SRP-0	1,52	1,10 ±0,19	36,5
SRP-Fe ₂ O ₃	1,59	2,39 ±0,20	108,4
SRP-CuO	1,66	1,41 ±0,10	66,3
SRP-Cu ₂ O	1,66	2,56 ±0,20	107,7
SRP-ZnO	1,62	1,68 ±0,04	55,8

Dla niemodyfikowanej formulacji (SRP-0) zarejestrowano najniższą wartość LCV oraz najniższą wartość oszacowanej mocy. Wskazuje to na ograniczoną użyteczność niemodyfikowanej formulacji i implikuje konieczność stosowania katalizatorów rozkładu, celem poprawy ogólnej charakterystyki procesu palenia. Największą wartość LCV zarejestrowano dla formulacji modyfikowanej Cu₂O, dla której zmierzona wartość była praktycznie dwukrotnie większa niż dla formulacji niemodyfikowanej. Oznacza to, że Cu₂O przyczynia się do zwiększenia szybkości propagacji frontu spalania, co najprawdopodobniej można powiązać z katalitycznym wpływem tego tlenku na rozkład AN. Z drugiej jednak strony analiza i porównywanie wyłącznie wartości LCV nie stanowią wystarczającego kryterium oceny wydajności energetycznej formulacji. Szacowana moc zależy również od ciepła spalania, wyznaczonego z pomiarów DSC. Dla formulacji modyfikowanej Fe₂O₃ uzyskano najwyższą wartość oszacowanej mocy, natomiast w przypadku Cu₂O była ona jedynie nieznacznie niższa. Na tej podstawie można stwierdzić, że Cu₂O jako modyfikator procesu spalania SRP wykazuje dwojakie działanie: po pierwsze, przyczynia się do zwiększenia szybkości propagacji płomienia, a po drugie, wpływa na efektywność uwalniania energii. W konsekwencji, Cu₂O okazuje się dodatkiem wywołującym największą ogólną poprawę parametrów użytkowych badanych formulacji SRP.

Pośredni wpływ na wartość oszacowanej mocy cieplnej wykazały ZnO oraz CuO. Pomimo niższej oszacowanej mocy cieplnej w porównaniu z SRP-Fe₂O₃ i SRP-Cu₂O, nadal pozostaje ona niemal dwukrotnie wyższa od wartości oszacowanej dla próbki referencyjnej SRP-0. Na tej podstawie można stwierdzić, że CuO i ZnO działają przede wszystkim jako katalizatory rozkładu utleniacza, natomiast ich rola jako promotorów spalania jest ograniczona.

W konsekwencji, ich zastosowanie jako stabilizatorów fazowych AN może dodatkowo przyczyniać się do poprawy charakterystyki spalania formułacji zawierających PSAN modyfikowany ZnO lub CuO.

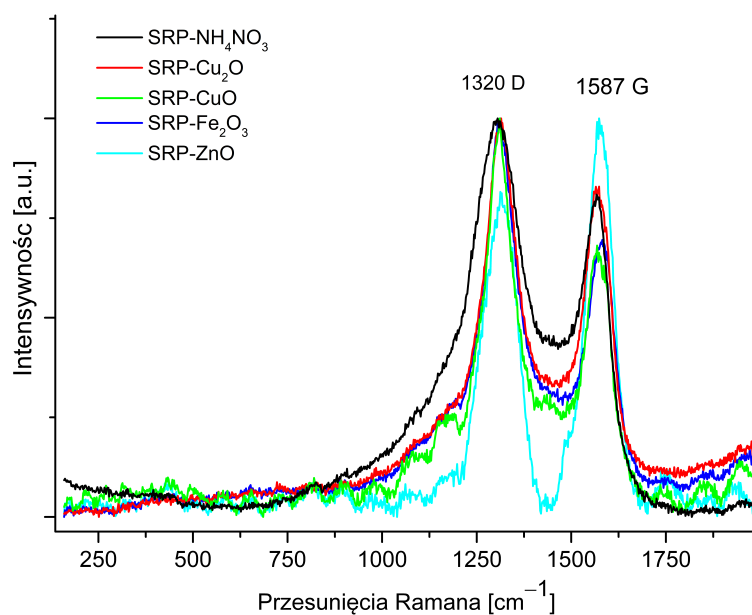
Dyfraktogramy XRD otrzymane dla pozostałości po spaleniu pięciu formułacji, wykonane w pełnym zakresie kąta 2θ , przedstawiono na Rys. 3.



Rysunek 3: Dyfraktogramy XRD zarejestrowane dla zakresów kąta 2θ wynoszących: 10-90 ° (A) oraz 15-40 ° (B) zakresu skali kąta 2θ , zaadaptowane z [E2].

We wszystkich próbkach zidentyfikowano dominującą fazę MgO (peryklaz; karta PDF nr 01-071-3631). Dla bardziej szczegółowej analizy zawartości faz o mniejszej intensywności sygnału, przedstawiono dyfraktogramy w ograniczonym zakresie $2\theta = 15-40^\circ$ (Rys. 3B). Analiza sygnałów występujących w tym zakresie wskazuje na obecność nieprzereagowanej fazy typu NH_4NO_3 (karta PDF nr 01-085-0600), szczególnie w SRP-0, a także fazy CuO (tenoryt; karta PDF nr 01-076-7800) w SRP-CuO i SRP-Cu₂O, fazy ZnO (karta PDF nr 01-078-4606) w SRP-ZnO oraz faz FeO (karta PDF nr 01-086-8051) i Fe₃O₄ (karta PDF nr 01-076-9742) w SRP-Fe₂O₃. We wszystkich próbkach stwierdzono również niewielką ilość wodorotlenku magnezu Mg(OH)₂ (brucyt; karta PDF nr 01-071-5972). Na Rys. 3B zaobserwowano nieznaczny wzrost linii bazowej, co może być związane z obecnością fazy amorficznej, co w badanym układzie może pochodzić od niecałkowicie utlenionego polimeru. Z tego względu postanowiono przeprowadzić dodatkową analizę wykorzystując spektroskopię Ramana (Rys. 4).

Uzyskane widmo spektroskopii Ramana potwierdziło obecność pozostałości węglowej, najprawdopodobniej pochodzącego od polimerowego lepszczca. Świadczą o tym charakterystyczne sygnały amorficznego węgla, składające się z dwóch pasm: pasma G (grafitowego) oraz pasma D (nieuporządkowanego). Na widmie nie zaobserwowano natomiast żadnych sygnałów pochodzących od tlenków nieorganicznych – jest to związane ze specyfiką techniki, a konkretniej z jej wysoką czułością na obecność struktur węglowych.



Rysunek 4: Widma spektroskopii Ramana zarejestrowane dla badanych pozostałości po spalaniu, zaadaptowane z [E2].

4.2.1 Podsumowanie wyników przedstawionych w niniejszym podrozdziale

Jako kolejną modyfikację, rozpoznano wpływ wybranych tlenków metali na parametry jakie uzyskują SRP. Zastosowane modyfikacje miały na celu poszerzenie uzyskanych uprzednio rezultatów, w których wykazano, że układ PSAN/GAP charakteryzuje się zbliżonymi parametrami, związanymi z wydajnością, do tradycyjnego AP/HTPB. W konsekwencji podjęto próbę określenia, jak na parametry SRP wpłynie zastosowanie tlenków metali jako katalizatorów rozkładu AN.

Przedstawione w (Tab. 5) wyniki (szczególnie zmierzonej LCV) są znacząco niższe, niż LCV przedstawiona w (Tab. 3). O ile wyniki nie mogą zostać bezpośrednio porównane, ponieważ omawiane formułacje charakteryzują się odmiennym składem jakościowym oraz ilościowym. Można wskazać natomiast istotną obserwację dotyczącą wytwarzania SRP. Zastosowanie pojedynczego komponentu będzie inaczej modyfikować parametry, niż zastosowanie

tych samych komponentów w obrębie jednej formulacji. W szczególności dotyczy to układów zawierających ZnO oraz CuO jako promotory palenia, które charakteryzowały się znacząco niższą wartością LCV, niż ta, która została zmierzona dla układu GAP/PSAN (w którym ZnO, CuO występowały jako stabilizatory fazowe). Podobne wnioski można wysunąć porównując Tab. 2 oraz Tab. 4. Okazuje się również, że istotną rolę będzie odgrywać powierzchnia kontaktu pomiędzy modyfikatorami utleniacza (zarówno stabilizatory, jak i katalizatory rozkładu).

Uzyskane rezultaty pozwalają odpowiedzieć na pytanie badawcze, dotyczące wpływu tlenków metali na poprawę parametrów SRP. Co ciekawe, okazuje się, że wpływ ten będzie zależny od konkretnego tlenku.

Pomimo, że wykazano znaczący wpływ na poprawę parametrów, jakie uzyskują SRP zawierające AN jako utleniacz, w porównaniu do niemodyfikowanych SRP, uzyskane wyniki nie były wyższe, od tych uzyskanych dla formulacji niezawierającej tlenków metali, jako promotorów palenia. Z tego powodu postanowiono porzucić koncepcję zastosowania tlenków metali jako modyfikatorów palenia.

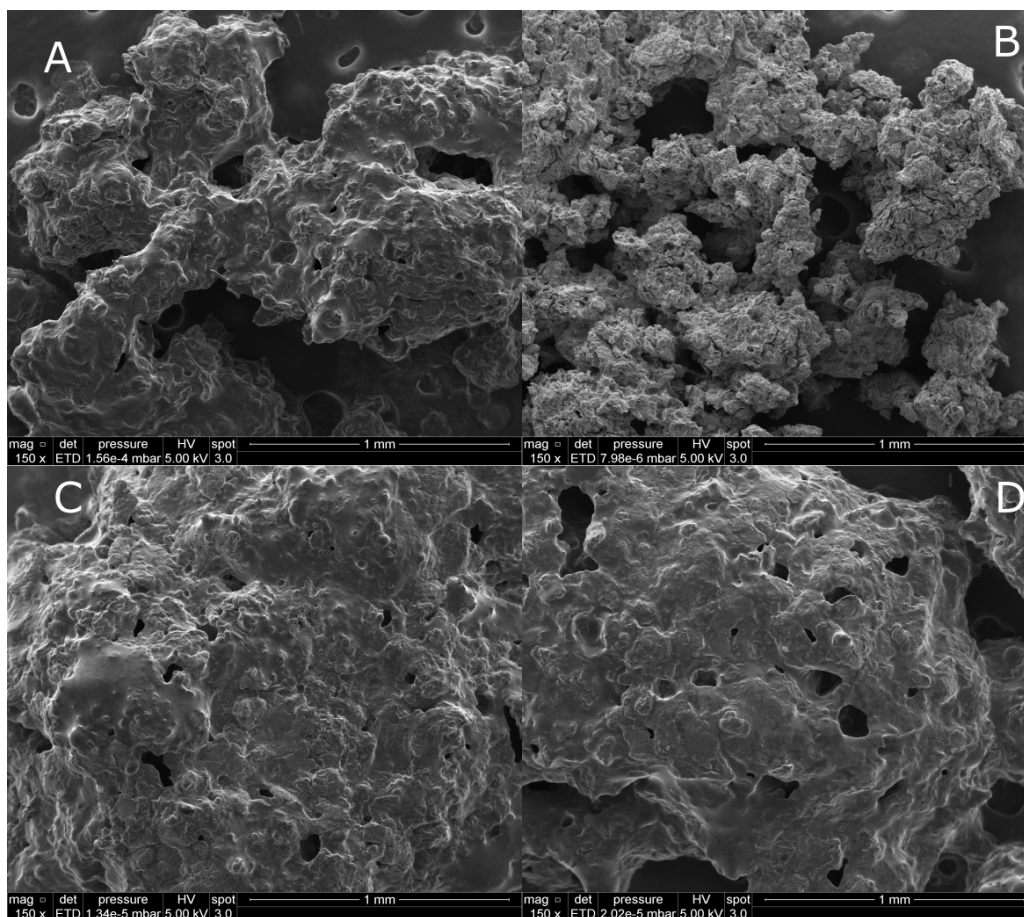
4.3. ANALIZA WPLYWU POROWATEJ STRUKTURY NA PARAMETRY SRP

W trakcie prowadzenia badań, zaobserwowano niestabilne spalanie paliw raketowych. Mogło to być spowodowane obecnością defektów, kawern itp. na powierzchni paliw [46, 47]. Z tego powodu zdecydowano się otrzymać porowate paliwa raketowe. Literatura wskazuje, że porowata struktura może wpływać na stabilizację procesu palenia [48–52].

W celu przeanalizowania morfologii badanych formulacji wykonano analizę z użyciem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM).

Analiza SEM wykazała, że otrzymane próbki charakteryzują się zróżnicowaną morfologią, co może wskazywać na odmienną efektywność procesu porowacenia paliwa (Rys. 5). Obraz 5A przedstawiający próbkę referencyjną, wskazuje że powierzchnia jest względnie gładka. Obecne są jednak pojedyncze pory o nieregularnej geometrii, które mają raczej charakter przypadkowych defektów strukturalnych niż struktury o określonej porowatości. Na tej podstawie można stwierdzić, że formulacje SRP zawierające GAP jako lepiszcze mogą wykazywać tendencję do występowania ograniczonej liczby porów. Powstawanie porów jest związane z utrudnionym całkowitym odparowaniem rozpuszczalnika pozostającego w mieszaninie poreakcyjnej po syntezie polimeru. Ograniczona liczba takich porów wskazuje jednak na konieczność dodatkowych modyfikacji w celu uzyskania porowatej struktury SRP.

Dla próbek paliw porowaconych (Rys. 5B-D) obserwuje się znacznie większą liczbę porów, przy czym zauważalne są różnice w rozmieszczeniu, średnicy oraz ogólnym rozwinięciu powierzchni. W przypadku SRP-2 (wytworzonej z zastosowaniem fizycznej metody spieniania) obserwuje się występowanie licznych porów o zróżnicowanych średnicach, z przewagą



Rysunek 5: Morfologia badanych formułacji SRP: (A: SRP-1, B: SRP-2, C: SRP-3, D: SRP-4), **E3**.

niewielkich, rozmieszczonych równomiernie w całej objętości próbki. W próbkach otrzymanych z wykorzystaniem chemicznej metody spieniania obserwuje się znacznie mniejszą liczbę porów, przy czym w SRP-3 ich liczba jest większa. Dla obu formułacji (SRP-3 oraz SRP-4) otrzymano mniej regularną (niż dla SRP-2) strukturę, z chaotycznie rozmieszczonymi porami o szerokim zakresie średnic. Ponadto, dla SRP-4 obserwuje się większą liczbę drobnych porów, natomiast w strukturze formułacji SRP-3 przeważają makropory.

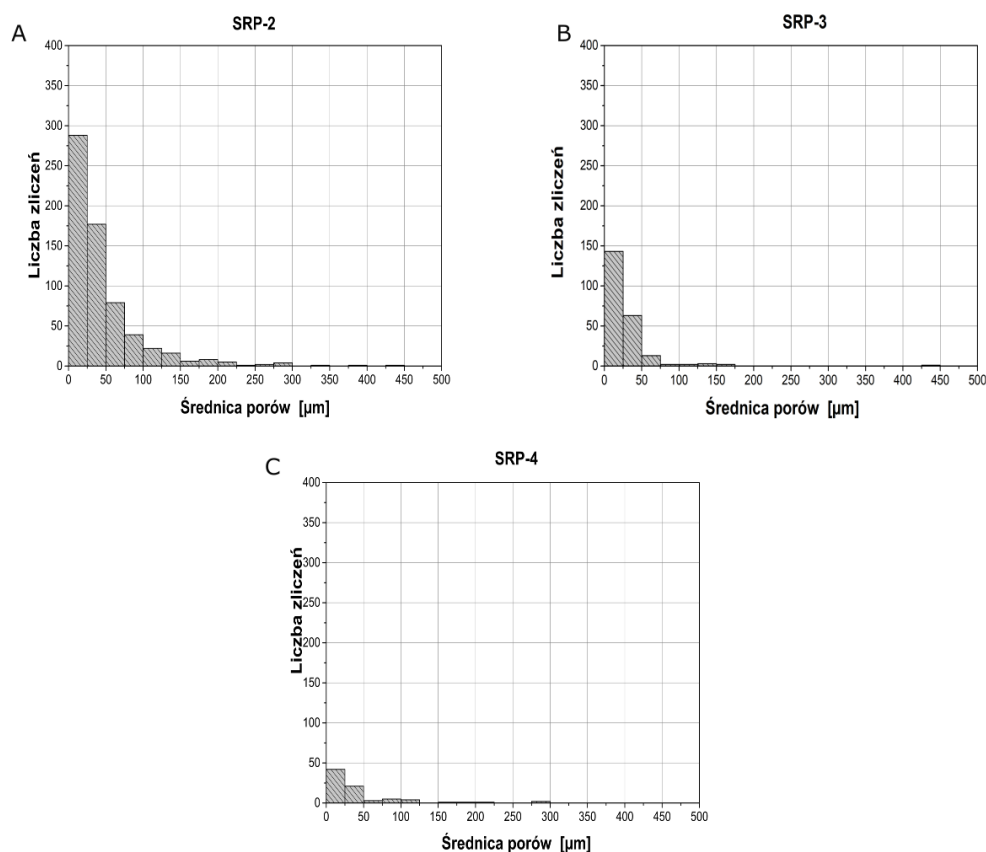
Z uwagi na zakładaną obecność porowatej struktury formułacji SRP, postanowiono wykonać analizę porozymetryczną. Jednakże, ze względu na nieudane próby zbadania porowatości metodą adsorpcji N_2 , stopień porowatości oszacowano na podstawie statystyki porów uzyskanej z analizy obrazów SEM. Obrazy zostały przetworzone przy użyciu oprogramowania ImageJ (Tab. 6). Należy zaznaczyć, że uzyskane wartości odpowiadają porowatości powierzchni materiałów, a nie całkowitej, jednakże przeprowadzona analiza dostarcza istotnych informacji na temat struktury oraz rozkładu porów w badanych formułacjach.

Tabela 6: Parametry porowatości wyznaczone na podstawie analizy obrazów SEM (n=5), zaadaptowane z [E3].

Formulacja	Oszacowana porowatość [%]
SRP-2	$40,6 \pm 13,2$
SRP-3	$25,1 \pm 19,0$
SRP-4	$20,7 \pm 16,0$

Oszacowane wartości porowatości (Tab. 6) są zgodne z wcześniej poczynionymi obserwacjami dot. zróżnicowanej morfologii analizowanych formulacji. Najwyższą średnią porowatość uzyskano dla próbki SRP-2 (40,6%), natomiast niższe wartości uzyskano dla SRP-3 oraz SRP-4 (odpowiednio 25,1% i 20,7%).

Analiza rozkładu średnic porów (Rys. 6) wykazała, że większość porów mieści się w zakresie średnic $<50 \mu\text{m}$, dla wszystkich analizowanych formulacji. Różnice odnotowano jedynie w przypadku występowania średnic o większych wymiarach. Uzyskane wyniki wskazują, że zastosowana metoda porowacenia wpływa na uzyskaną strukturę porów w formulacjach SRP.



Rysunek 6: Rozkład średnicy porów: A-SRP-2, B: SRP-3 oraz D: SRP-4, zaadaptowane z [E3].

Jako, że uzyskane formulacje znacząco różniły się między sobą morfologią postanowiono porównać wpływ uzyskanej struktury na charakterystykę termiczną formulacji.

Analiza kalorymetryczna (Tab. 7) wykazała, że porowatość formulacji wywiera jedynie niewielki

wpływ na charakterystykę spalania paliw. Formulacja referencyjna (SRP-1) wykazała najwyższe ciepło spalania. Można to powiązać z większą gęstością formulacji (najwyższy stosunek masy SRP do objętości powietrza zamkniętego w strukturze). Natomiast wszystkie formulacje porowate (SRP-2, SRP-3, SRP-4) charakteryzowały się niższym ciepłem spalania, niezależnie od zastosowanej metody porowacenia.

Tabela 7: Porównanie ciepła spalania nieporowaczonej formulacji z formulacjami porowaczonymi (Metoda I – spienianie fizyczne; Metoda II – spienianie chemiczne), zaadaptowane z [E3].

Ciepło spalania [J/g]	SRP-1	Metoda I	Metoda II	
		SRP-2	SRP-3	SRP-4
	2946,75 ± 72	2734,75 ± 13	2825,25 ± 46	2823,5 ± 47

Równocześnie do wyznaczania ciepła spalania, zmierzony został również czas zapłonu próbki (Tab. 8). Najdłuższy czas zapłonu zmierzono dla nieporowaczonej formulacji (SRP-1). Dodatkowo, należy przy tym zaznaczyć stosunkowo wysoką wartość odchylenia standardowego – co może wskazywać na niską powtarzalność procesu zapłonu. Tak duża różnica pomiędzy czasami zapłonu sugeruje utrudnioną inicjację spalania, co może prowadzić do przerywanego i niestabilnego przebiegu procesu palenia. Dla formulacji porowatych (SRP-2, SRP-3, SRP-4) czasy zapłonu były wyraźnie krótsze i bardziej zbliżone do siebie. Może to sugerować łatwiejszą inicjację spalania oraz większą stabilność procesu w porównaniu z próbką nieporowaczonej.

Tabela 8: Czas zapłonu wyznaczony podczas oznaczania ciepła spalania próbek (Metoda I – spienianie fizyczne; Metoda II – spienianie chemiczne), zaadaptowane z [E3].

Czas zapłonu [s]	SRP-1	Metoda I	Metoda II	
		SRP-2	SRP-3	SRP-4
	0,84 ± 0,13	0,80 ± 0,007	0,82 ± 0,008	0,82 ± 0,005

Uzyskane wyniki wykazują, iż obecność porowatej struktury przyczynia się do obniżenia E_a rozkładu SRP (Tab. 9), jednakże obserwowane różnice są za małe, by móc w istotny sposób wpływać na obniżenie stabilności termicznej badanych próbek.

Tabela 9: Energia aktywacji rozkładu formulacji SRP wyznaczona z wykorzystaniem równania Kissingera (Metoda I – spienianie fizyczne; Metoda II – spienianie chemiczne), zaadaptowane z [E3].

E_a [kJ/mol]	SRP-1	Metoda I	Metoda II	
		SRP-2	SRP-3	SRP-4
	128 ± 8	121 ± 7	115 ± 11	109 ± 14

Obniżenie pozornej energii aktywacji dla porowatych SRP można wytłumaczyć występowaniem porów. Pory obecne w strukturze mogą zwiększać transport ciepła do wnętrza materiału, tym samym ułatwiając i intensyfikując proces palenia i rozkładu.

Dodatkowo, wykonane analizy DSC/TG potwierdziły wcześniej poczynione obserwacje – rozkład formacji SRP ma charakter wieloetapowy i obejmuje trzy główne etapy rozkładu paliw raketowych. Można wyróżnić: etap przed zapłonem, etap spalania głównego i dalsze reakcje utleniania komponentów pozostałych po etapie spalania głównego. Krzywe TG otrzymane dla porowatych formacji wykazują na szybszy ubytek masy, w szczególności wyraźnych dla zasadniczej fazy rozkładu (głównie dla formacji uzyskanych z wykorzystaniem chemicznej metody spieniania), natomiast dla SRP-2 (fizyczna metoda spieniania) jest to szczególnie widoczne w fazie końcowej. Obecność porów może intensyfikować transport ciepła oraz masy, a w konsekwencji przyspieszać propagację reakcji rozkładu SRP. Jednocześnie dla wszystkich próbek (porowatej i nieporowatej) całkowity ubytek masy wynosił ok. 80%.

Analiza składu fazowego pozostałości po spalaniu wskazuje, że we wszystkich badanych formacjach dominującą fazą jest MgO. W próbce SRP-1 oraz w mniejszym stopniu w SRP-2 wykryto obecność nieprzereagowanego AN. We wszystkich próbkach zidentyfikowano ponadto niewielkie ilości produktów pośrednich rozkładu.

4.3.1 Podsumowanie wyników przedstawionych w niniejszym podrozdziale

W ramach rozprawy rozpoznano możliwość porowacenia struktury SRP. Zastosowano dwie różne metody (chemiczne oraz fizyczne porowacenie).

Niezależnie od uzyskanych wyników i przeprowadzonych analiz należy podkreślić, że dobór metody wytwarzania porowatych SRP determinuje parametry morfologiczne formacji (m.in. rozkład i średnice porów). Zastosowanie metody fizycznej umożliwia otrzymanie porowatej formacji o stosunkowo jednorodnej morfologii na całej powierzchni próbki. Metody chemiczne (SRP-3, SRP-4) prowadzą do uzyskania struktury z porami o większych średnicach, rozmieszczonych dość chaotycznie. Z punktu widzenia efektywności porowacenia, SRP-2 wykazuje najkorzystniejszą charakterystykę porów. Uzyskane płytkie pory o niewielkich średnicach, równomiernie rozmieszczone na całej powierzchni próbki mogą prowadzić do bardziej jednorodnego i kontrolowanego transportu ciepła. Z kolei próbki spieniane z wykorzystaniem metody chemicznej (SRP-3, SRP-4) charakteryzują się występowaniem większych, losowo rozmieszczonych porów o dość szerokim zakresie średnic. Tego typu struktury mogą zwiększać przepuszczalność gazów oraz nasilać transport ciepła na drodze konwekcji, jednak równoczesne występowanie niejednorodności struktury może przyczyniać się do powstania lokalnych gradientów temperatury. Pomimo występowania porowatej struktury, formacje SRP-3 oraz

SRP-4 cechują się mniej jednorodnym i kontrolowanym mechanizmem transportu ciepła podczas rozkładu i spalania.

Obrazy SEM formulacji nieporowaczonej, wykazały obecność pojedynczych porów, które wskazują na istnienie lokalnych defektów strukturalnych. Obecność tego typu zaburzeń struktury może prowadzić do niestabilnego spalania. Uzyskane wyniki pozwalają odpowiedzieć na część stawianych pytań badawczych. Możliwe jest modyfikowanie struktury SRP przez zastosowanie metod kontrolowanego porowacenia struktury. Otrzymana po modyfikacji struktura przyczynia się do zwiększenia stabilności palenia.

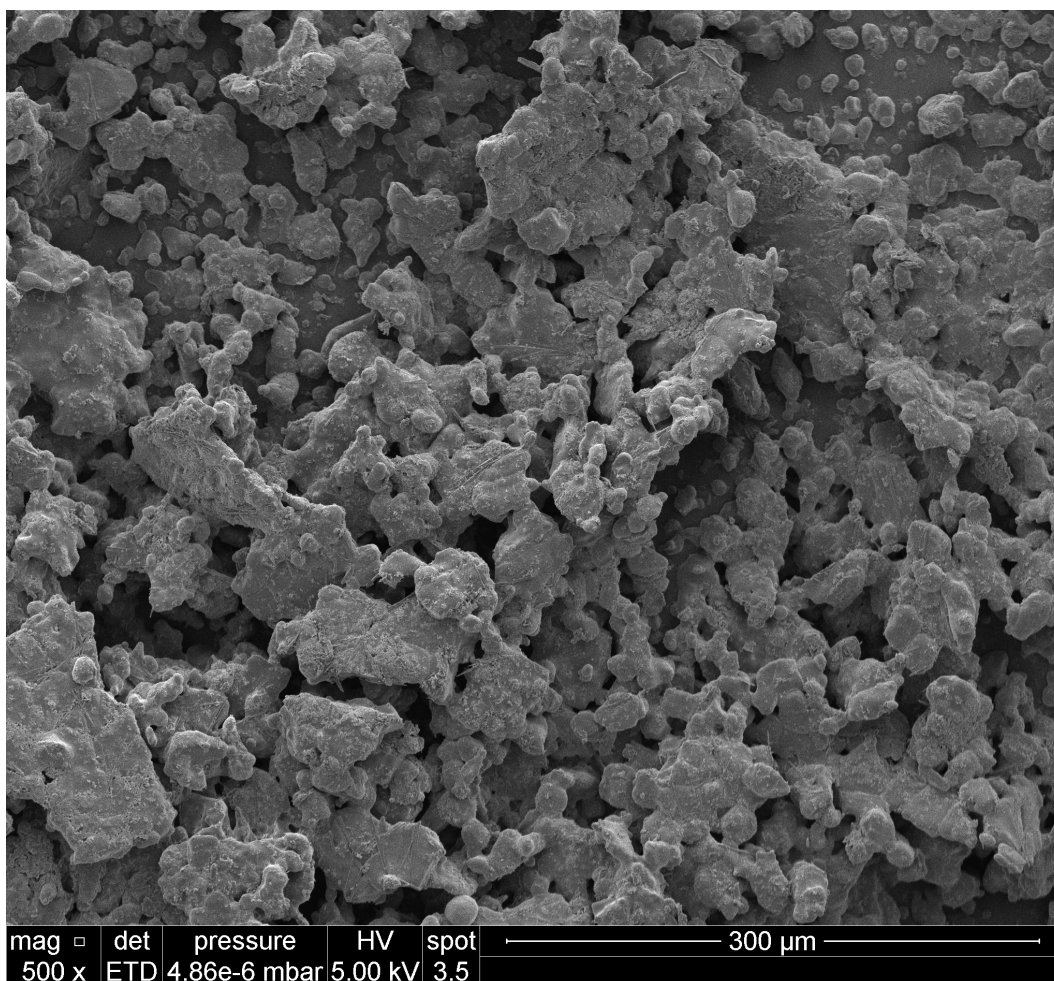
4.4. ANALIZA WPŁYWU METODY WYTWARZANIA NA JEDNORODNOŚĆ FORMULACJI SRP

Na podstawie wcześniej wykonywanych prac, zidentyfikowano problem z uzyskaniem jednorodnej mieszaniny, charakteryzującej się równomiernym rozmieszczeniem komponentów. Trudności w uzyskaniu jednorodnych formulacji SRP wynikały z morfologii NQ, która w warunkach standardowych krystalizuje w postaci wydłużonych, igiełkowych kryształów, co znacząco utrudnia jej równomierną dyspersję. Zastosowanie procesu elektrorozpylania pozwoliło na uzyskanie krystalitów NQ o innej morfologii, co znacząco wpłynęło na jednorodność kompozycji (w ujęciu jakościowym), tym samym potencjalnie wpływając na poprawę parametrów SRP. Wyniki zaprezentowane w niniejszym podrozdziale zostały szerzej omówione w publikacji [E4].

W niniejszych badaniach zrezygnowano z zastosowania ZnO oraz CuO jako stabilizatorów fazowych AN ze względu na ich ograniczoną rozpuszczalność w metanolu, stanowiącym medium w procesie elektrorozpylania. W związku z tym jako stabilizator zastosowano azotan(V) potasu.

Dotychczas stosowane paliwo metaliczne (magnez) zastąpiono tytanem. Decyzję tę podjęto z uwagi na znacząco wyższe objętościowe ciepło spalania tytanu względem magnezu (odpowiednio 43 kJ/cm^3 dla magnezu oraz 88 kJ/cm^3 dla tytanu). Wartości objętościowego ciepła spalania wyznaczono na podstawie danych literaturowych dotyczących ciepła spalania [53], gęstości oraz mas molowych analizowanych metali. Porównanie przedstawionych powyżej wartości wskazuje, że podczas spalania jednostki objętości tytanu wydziela się dwukrotnie więcej energii niż w przypadku spalania tej samej objętości magnezu. Z tego powodu podjęto próbę określenia, jak na parametry użytkowe SRP zawierających GAP oraz AN wpłynie dodatek tytanu jako paliwa metalicznego.

Opisany powyżej problem z uzyskaniem równomiernego rozmieszczenia komponentów spróbowano rozwiązać przez zastosowanie procesu elektrorozpylania mieszaniny paliwa metalicznego, utleniacza oraz dodatkowej substancji wysokoenergetycznej (tzn. wszystkich stosowanych frakcji stałych, w wytwarzanych formulacjach SRP) (Rys. 7).



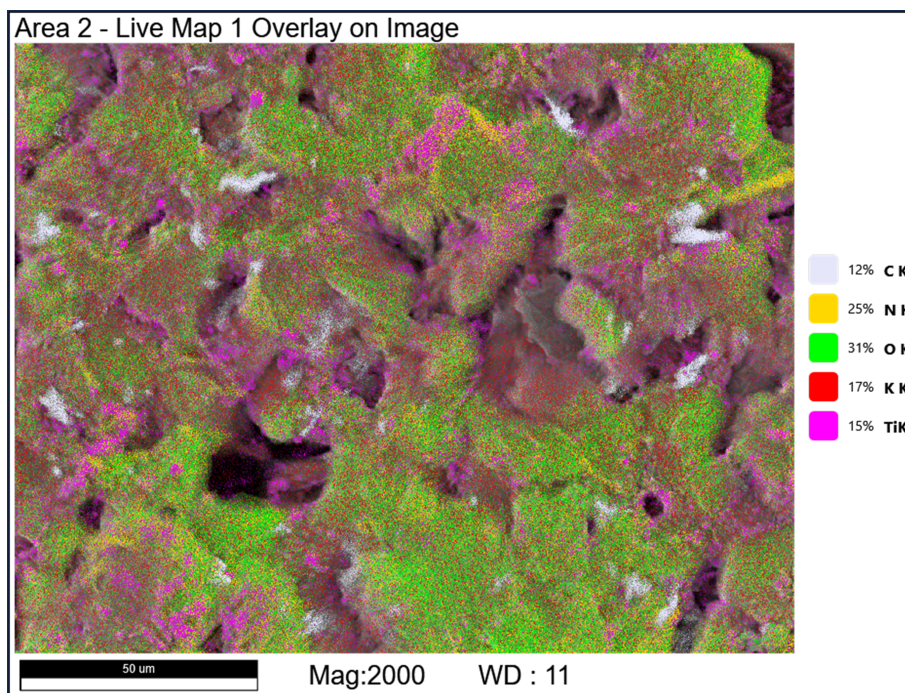
Rysunek 7: Morfologia mieszaniny uzyskanej w wyniku elektrorozpylania [E4].

W celu zbadania wpływu zastosowanej modyfikacji na morfologię otrzymanych struktur przeprowadzono analizę SEM, którą dodatkowo uzupełniono analizą składu pierwiastkowego z wykorzystaniem metody EDS (Rys. 8 oraz Rys. 9).

Analiza SEM/EDS potwierdza zwiększony kontakt międzyfazowy pomiędzy PSAN, NQ oraz tytanem. Wniosek ten znajduje potwierdzenie w obserwowanej (Rys. 8) jednorodnej dystrybucji komponentów, znacząco ograniczonej segregacji faz oraz brakiem wyraźnych "szczelin" występujących między fazami utleniacza, substancji wysokoenergetycznej oraz paliwem metalicznym.

Dodatkowo, mapy dystrybucji C, N, K, O oraz Ti wskazują na jednorodny przestrzenny rozkład wszystkich komponentów. Nie obserwuje się wyraźnej aglomeracji, a tym samym obszarów wzbogaconych o pojedynczy pierwiastek. Ze względu na pół-ilościowy charakter analizy EDS, uzyskane wyniki interpretowano w kategoriach względnego rozkładu pierwiastków, a nie ich bezwzględnego udziału ilościowego.

Uzyskane mapy dystrybucji pierwiastków (Rys. 9) sparametryzowano z wykorzystaniem programu Fiji/Image J, jako standardowego narzędzia stosowanego w analizie obrazów



Rysunek 8: Mapowanie SEM/EDS mieszaniny otrzymanej metodą elektrozroczpylania, [E4].

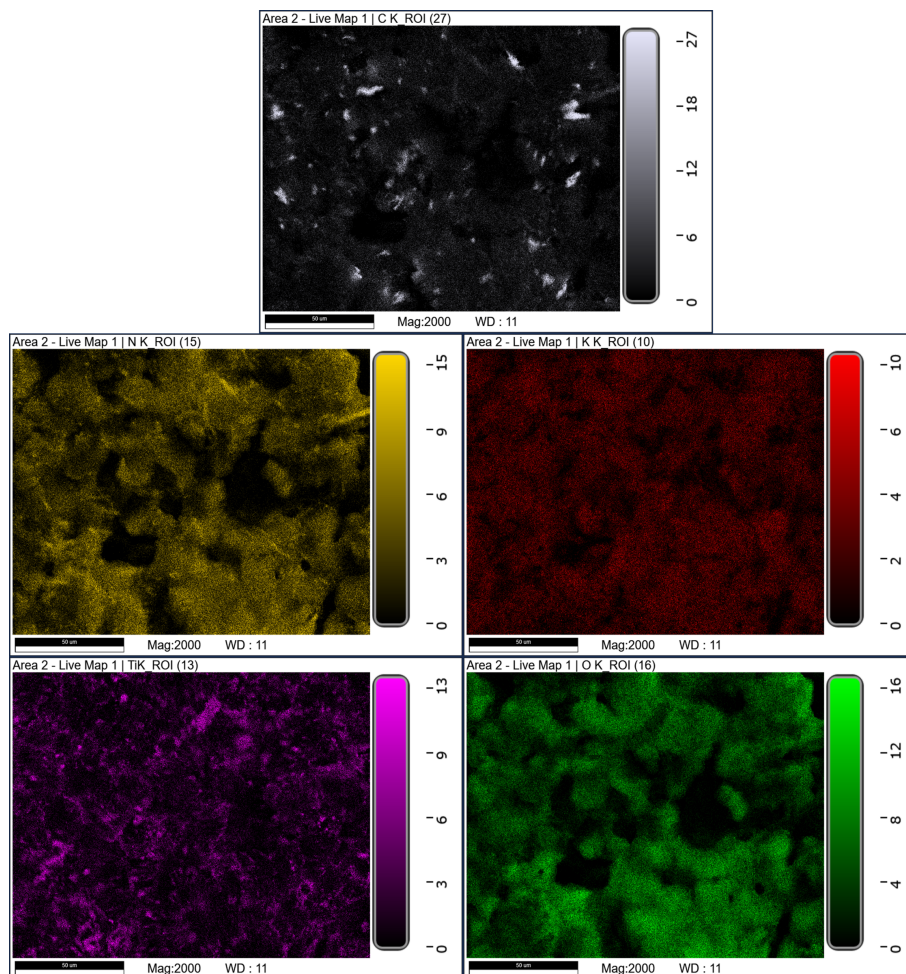
SEM/EDS [54, 55]. Pomimo, że w ostatecznej wersji publikacji E4 wyniki tej analizy nie zostały przedstawione, uwzględniono je w rozprawie w celu zachowania ciągłości wyników.

Mapy dystrybucji pierwiastków poddano ilościowej analizie w programie Fiji/ImageJ. Każdą mapę podzielono na 9 równych obszarów ROI, dla których wyznaczono średnią intensywność sygnału. Na podstawie uzyskanych wartości obliczono współczynnik zmienności (CV) (Tab. 10).

Tabela 10: Zestawienie wartości CV dla map dystrybucji analizowanych pierwiastków.

Pierwiastek	CV [%]
C	12,74
N	22,68
O	24,04
K	6,35
Ti	13,64

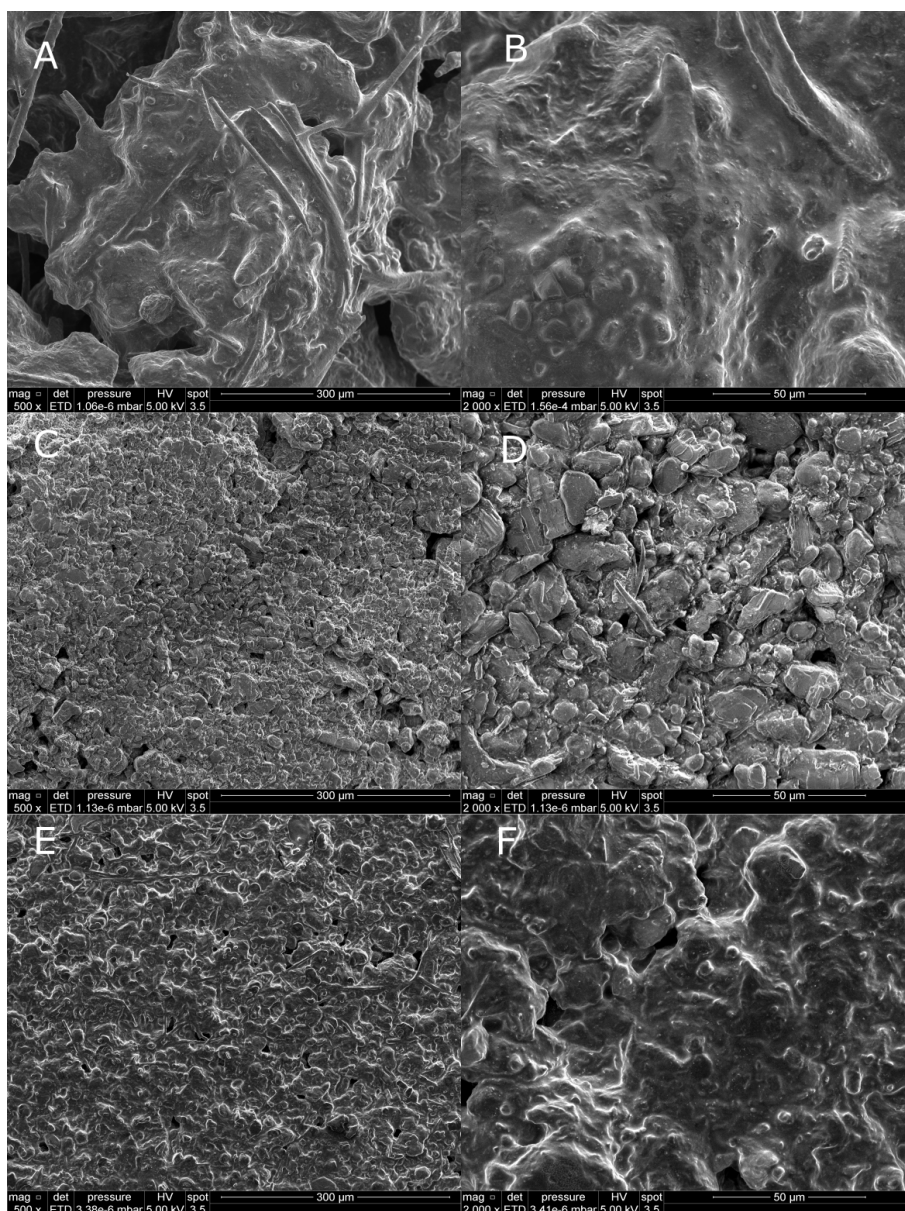
Mapa dystrybucji pierwiastków (8) wskazuje na brak wyraźnej segregacji faz, a uzyskane wartości CV potwierdzają stosunkowo równomierny rozkład pierwiastków (Tab. 10). Zakres zmienności średniej intensywności sygnału wynosił odpowiednio: 15,378–22,352 dla C, 21,115–38,565 dla N, 12,064–23,628 dla O, 13,646–16,666 dla K oraz 19,630–29,975 dla Ti. Najmniejszy zakres zmienności oraz najniższą wartość CV odnotowano dla K, co wskazuje na najbardziej równomierny rozkład tego pierwiastka. Jednakże, dla wszystkich analizowanych pierwiastków wartości CV były niższe niż 25%.



Rysunek 9: Mapowanie rozkładu pierwiastków metodą SEM/EDS mieszaniny otrzymanej metodą elektrorozpylania, [E4].

Analiza SEM wytworzonych formułacji SRP (Rys. 10) wskazuje na wpływ zastosowania elektrorozpylania na parametry morfologiczne wytworzonych formułacji.

Formułacja wytworzona z wykorzystaniem metody mieszania mechanicznego wszystkich komponentów (SRP-M) charakteryzuje się zróżnicowaną morfologią struktury (Rys. 10A-B). Na obrazach SEM widoczne są szczególnie lokalne skupiska nitroguanidyny (obserwowane jako aglomeraty igieł), co sugeruje ograniczony kontakt międzyfazowy pomiędzy poszczególnymi komponentami formułacji. Takiego rodzaju morfologia jest typowa dla mieszania ręcznego wszystkich komponentów i może w konsekwencji ograniczać transport ciepła oraz masy podczas rozkładu termicznego. Ponadto, obecność obszarów lokalnie wzbogaconych o pojedynczy komponent może przekładać się na nierównomierny rozkład temperatur. W konsekwencji może dochodzić do zaburzonego przebiegu reakcji co może przyczynić się do niecałkowitego przereagowania komponentów paliwa.



Rysunek 10: Morfologia analizowanych formułacji SRP: (A: 500× powiększenie SRP-M; B: 2000× powiększenie SRP-M; C: 500× powiększenie SRP-E; D: 2000× powiększenie SRP-E; E: 500× powiększenie SRP-EP; F: 2000× powiększenie SRP-EP), [E4].

Formulacja zawierająca składniki otrzymane metodą elektrorozpylania (SRP-E) (Rys. 10C-D) wygląda na bardziej jednorodną (w ujęciu jakościowym), ponieważ nie obserwuje się obszarów lokalnie wzbogaconych w pojedyncze komponenty.

Z uwagi na wcześniej uzyskane wyniki, postanowiono dodatkowo wytworzyć porowatą formulację SRP, z wykorzystaniem komponentów uzyskanych metodą elektrorozpylania. Do przygotowania porowaczonej formulacji zastosowano fizyczną metodę porowaczenia. Tym samym, na rysunkach 10E i 10F powierzchnia wydaje się być jednorodna (w ujęciu jakościowym), bez zauważalnych lokalnych skupisk nitroguanidyny. Widoczne są również liczne mikro- i mezopory rozmieszczone na powierzchni próbki.

Z uwagi na uzyskanie formulacji różniących się morfologią, podjęto próbę określenia wpływu takiej morfologii, na ich parametry użytkowe. Analizę rozpoczęto od określenia E_a reakcji rozkładu SRP. Obliczone wartości pozornej E_a rozkładu analizowanych materiałów wskazują na istotny wpływ metody wytwarzania paliw raketowych na jej wartość (Tab. 11).

Tabela 11: Wyznaczone wartości energii aktywacji, zaadaptowane z [E4].

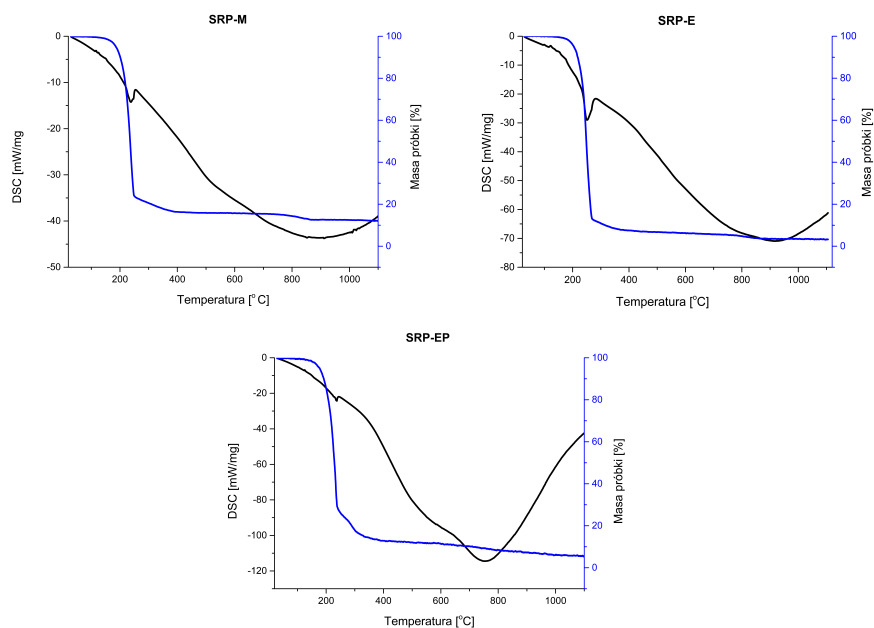
Formulacja	Wyznaczona E_a [kJ/mol]
SRP-M ¹	137
SRP-E ²	130
SRP-EP ³	120

¹ SRP otrzymana metodą mechanicznego mieszania,

² SRP wytworzone z wykorzystaniem mieszaniny uzyskanej metodą elektrorozpylania.

³ SRP porowaczone wytworzona z wykorzystaniem mieszaniny uzyskanej metodą elektrorozpylania.

Teramogramy DSC/TG (Rys. 11) wskazują iż, wszystkie formulacje ulegają zasadniczej utracie masy w zbliżonym zakresie temperatur.



Rysunek 11: Termogramy analizowanych formułacji: A: SRP-M, B: SRP-E, C: SRP-EP, zaadaptowane z [E4].

Na podstawie tej obserwacji można stwierdzić, że zastosowana modyfikacja nie będzie miała wpływu na ogólny mechanizm rozkładu analizowanych układów. Najbardziej wyraźne różnice pomiędzy analizowanymi formułacjami dotyczą ilości stałej pozostałości po procesie rozkładu. Rozkład termiczny formułacji mieszanej ręcznie (SRP-M) jest związany z najwyższym udziałem pozostałości stałej, przekraczającym 10%, co można powiązać z jej niejednorodną strukturą oraz ograniczoną powierzchnią kontaktu pomiędzy komponentami formułacji. Z kolei formułacje otrzymane metodą elektrorozpylania (zarówno SRP-E jak i SRP-EP) wykazują znacząco mniejszy udział pozostałości stałych, wynoszących ok. 5%. Obecność porowatej struktury w SRP-EP wyraźnie wpływa na przebieg rozkładu termicznego.

W związku z istotnym wpływem zastosowanej modyfikacji na przebieg reakcji rozkładu termicznego analizowanych formułacji SRP dokonano oceny ich stabilności termicznej. Określono ją na podstawie porównania temperatury odpowiadającej sumarycznej maksymalnej szybkości (T_p). Wartość T_p dla formułacji mieszanej ręcznie (SRP-M) wynosi około $T_{p,SRP-M} \approx 241^\circ\text{C}$, natomiast dla formułacji elektrorozpylanej (SRP-E) $T_{p,SRP-E} \approx 235^\circ\text{C}$. W przypadku porowatej formułacji elektrorozpylanej (SRP-EP) uzyskano $T_{p,SRP-EP} \approx 234^\circ\text{C}$. Zbliżone wartości temperatur T_p (różnice nieprzekraczające 7°C) wskazują, że zastosowane modyfikacje nie obniżają stabilności termicznej badanych paliw.

Analiza XRD pozostałości po spalaniu, podobnie jak we wcześniej omawianych wynikach tej analizy, wskazuje na dominujący udział utlenionego paliwa metalicznego, fazę TiO_2 (z uwagi na zastosowanie innego niż dotychczas paliwa metalicznego). Dla wszystkich formułacji zarejestrowano również niewielkie ilości nieprzereagowanego AN i Ti, lub inne

produkty pośrednie. We wszystkich próbkach wykryto także śladowe ilości SnO_2 (stanowiący produkt rozkładu zastosowanego katalizatora sieciowania). Jego obecność, przy jednoczesnym ograniczonym udziale innych faz stałych, może wskazywać na wysoki stopień konwersji składników formulacji. Jednocześnie wysoki ubytek masy (ok. 90–95% w zależności od formulacji) przekłada się na niewielką ilość pozostałości stałych.

Wyniki przedstawione w publikacji E4 rozszerzono o pomiar LCV 12. W omawianej publikacji porównano właściwości strukturalne, morfologiczne, oraz termiczne badanych materiałów i wyznaczoną pozorną E_a rozkładu SRP wytworzonych różnymi metodami.

Określenie liniowej prędkości spalania określono analogicznie, jak w publikacji **E1** oraz **E2**.

Tabela 12: Wyznaczone wartości LCV.

Próbka	LCV [mm/s]
SRP-M ¹	3,85 ± 0,11
SRP-E ²	3,98 ± 0,10
SRP-EP ³	4,12 ± 0,06

¹ SRP otrzymana metodą mechanicznego mieszania.

² SRP wytworzone z wykorzystaniem mieszaniny uzyskanej metodą elektrorozpylania.

³ SRP porowata wytworzona z wykorzystaniem mieszaniny uzyskanej metodą elektrorozpylania.

Przedstawione w (Tab. 12) dane wskazują na wpływ zastosowanej metody wytwarzania formulacji SRP na LCV. Zgodnie z przypuszczeniami, niemodyfikowana formulacja charakteryzowała się najniższą wartością LCV. W przypadku formulacji o zwiększonej powierzchni kontaktu obserwuje się wzrost LCV o 3%. Jednocześnie, dla SRP-EP uzyskano odpowiednio: o 4% wyższą LCV niż dla SRP-E oraz o 7% wyższą LCV od SRP-M. Analiza wariancji jednoczynnikowej wykazała istotne statystycznie różnice pomiędzy analizowanymi seriami pomiarowymi (wartość współczynnika $F=11,18$; $p=0,0095$). Jednocześnie, wykonana analiza porównań dla poszczególnych formulacji wykazała, że istotna statystycznie różnica występuje jedynie pomiędzy seriami SRP-M i SRP-EP ($p<0,05$ przy przyjętym poziomie istotności $\alpha=0,05$).

4.4.1 Podsumowanie wyników przedstawionych w niniejszym podrozdziale.

Rozpoznano możliwość zastosowania elektrorozpylania jako modyfikacji formulacji SRP mającej na celu zwiększenia jednorodności wytwarzanych paliw. Formulacje zawierające mieszaninę uzyskaną w trakcie elektrorozpylania wydają się mieć bardziej jednorodną w ujęciu jakościowym powierzchnię. Równocześnie, przeprowadzona ilościowa analiza mapy dystrybucji

pierwiastków (Tab. 10) wskazuje na równomierny rozkład cząstek stałych. Na podstawie poczynionych obserwacji można wskazać na możliwość zastosowania elektrozpylenia jako metody modyfikowania jednorodności formulacji SRP (w ujęciu jakościowym). Ponadto, na (Rys. 10), zauważalne są pojedyncze pory (szczególnie widoczne dla paneli A-D). Obserwacja ta potwierdza zasadność dalszego wytwarzania formulacji SRP charakteryzujących się kontrolowaną porowatością. Co istotne, struktura przedstawiona na (Rys. 10E-F) charakteryzuje się porami o znacznie szerszym zakresie średnic niż te obserwowane na (Rys. 5B). Wskazuje to na inny mechanizm powstawania porowatej struktury, dla formulacji zawierających tytan, co sugeruje, że rodzaj paliwa metalicznego wpływa na proces generowania i stabilizowania porów.

Przeprowadzona analiza DSC/TG potwierdziła, że zastosowana metoda wytwarzania SRP nie przyczynia do obniżenia stabilności termicznej. Niewielkie przesunięcia (w kierunku niższych temperatur) T_p wiąże się jedynie z wpływem zastosowanych metod modyfikacji na zwiększenie charakterystyki termicznej. Różnice te odzwierciedlają ułatwiony, względem formulacji niemodyfikowanej, przebieg reakcji rozkładu dla modyfikowanych układów.

Przeprowadzone badania wykazały, że zastosowanie elektrozpylenia jako metody wytwarzania formulacji SRP nie wpływa istotnie statystycznie na wartość LCV. Istotny wzrost LCV obserwuje się jedynie w przypadku formulacji dodatkowo porowaczonej.

5. WNIOSKI

Przeprowadzone badania umożliwiły weryfikację stawianej hipotezy badawczej oraz ocenę wpływu zastosowanych modyfikacji na właściwości kompozytowych paliw raketowych. Uzyskane wyniki pozwoliły na określenie zależności pomiędzy składem oraz metodą wytwarzania formułacji SRP a ich parametrami użytkowymi i termicznymi:

- Zastosowanie GAP jako polimeru wysokoenergetycznego w formułacjach SRP przyczynia się do zwiększenia parametrów użytkowych, bez istotnego pogorszenia parametrów bezpieczeństwa. W porównaniu do układu HTPB/AP, LCV dla układu GAP/AP wzrosła z 3,99 mm/s do 6,26 mm/s, co odpowiada wzrostowi o około 60%. Polimer ten przyczynia się również do zwiększenia parametrów użytkowych formułacji zawierających AN jako utleniacz. Dla układu GAP/PSAN uzyskano LCV wynoszącą 3,49, co stanowi wartość niespełna 40% wyższą niż dla HTPB/PSAN (2,16 mm/s). Uzyskanie LCV jedynie o 12% niższej dla układu GAP/PSAN od tradycyjnego układu (3,99 mm/s), wskazuje na możliwość zastosowania AN jako utleniacza niezawierającego atomów chloru w formułacjach SRP. Jednakże, uzyskanie nieznacznie niższej wartości LCV wskazuje również na konieczność dalszej optymalizacji układu. Jednocześnie pozorną E_a uległa obniżeniu z 190 kJ/mol do 129 kJ/mol (spadek o około 32%), co wskazuje na zmniejszenie bariery energetycznej oraz łatwiejsze zainicjowanie procesu rozkładu.
- Wszystkie wytypowane tlenki (CuO , Cu_2O , ZnO oraz Fe_2O_3) wykazały katalityczny wpływ na rozkład utleniacza. Z uwagi na złożony mechanizm spalania paliw raketowych, termin "promotory" jest bardziej właściwy niż "katalizatory". Wykazano jednakże, że uzyskanie niższej E_a reakcji rozkładu wyznaczonej dla układów binarnych, nie zawsze będzie przekładać się na wyższe parametry użytkowe całej kompozycji. Jest to szczególnie zauważalne dla SRP-ZnO oraz SRP- Cu_2O . Dla układów AN+ZnO oraz AN+ Cu_2O wyznaczono najniższe wartości E_a (odpowiednio 123 kJ/mol oraz 122 kJ/mol, co stanowi zmniejszenie E_a o ok. 20%, względem AN). Uzyskana oszacowana moc cieplna dla SRP-ZnO (55,8 W) jest znacząco niższa niż dla SRP- Cu_2O (107,7). W dużej mierze do znacznego obniżenia oszacowanej mocy dla SRP-ZnO przyczynia się stosunkowo niska wartość LCV. Można to powiązać z występowaniem dużej różnicy pomiędzy temperaturą odpowiadającą rozpoczęciu reakcji rozkładu SRP-ZnO ($T_{\text{onset}}=130^\circ\text{C}$ a temperaturą maksimum piku (T_p)). Z jednej strony potwierdza to silne działanie katalityczne na rozkład utleniacza, jednak z drugiej strony szybsze uwalnianie tlenu z układu ogranicza jego dostępność w reakcji spalania.
- Zastosowanie metod porównania może przyczynić się do zwiększenia stabilności procesu palenia SRP. W zależności od zastosowanej metody porównania uzyskano

formulacje o różnym stopniu rozwinięcia porowatości, różniące się zarówno rozkładem, głębokością, jak i zakresem średnic porów, co może przekładać się na zróżnicowanie parametrów transportu ciepła i przenikalności gazu. Jak wykazano na (Rys. 5) dla SRP-2 uzyskano mikroporowatą strukturę o jednorodnej morfologii całej powierzchni formulacji. Taka struktura może przyczyniać się do jednorodnego i bardziej kontrolowanego transportu ciepła wewnątrz materiału. Dla formulacji spienianych chemicznie (SRP-3 oraz SRP-4), uzyskano strukturę o znacznie większych, przypadkowo rozmieszczonych porach z szerokiego zakresu średnic. Z jednej strony, taka struktura może przyczyniać się do zwiększonego udziału konwekcyjnego transportu ciepła oraz zwiększonej przenikalności gazów, ale równocześnie może prowadzić do lokalnie niejednorodnego transportu ciepła. Pomimo obecności porów w strukturze SRP-3 oraz SRP-4, wymienione różnice wskazują na odmienny i mniej kontrolowany proces porowacenia formulacji, co w konsekwencji może zaburzać proces transportu ciepła podczas rozkładu i spalania paliw.

- Przeprowadzone badania potwierdziły użyteczność elektrorozpylania jako metody umożliwiającej uzyskanie jednorodnej powierzchni (w ujęciu jakościowym), oraz układów charakteryzujących się zwiększoną powierzchnią kontaktu pomiędzy poszczególnymi składnikami. Uzyskana po elektrorozpylaniu mieszanina frakcji stałych, charakteryzowała się jednorodnym przestrzennym rozkładem stałych komponentów. Zastosowana metoda wytwarzania umożliwiła ograniczenie separacji fazowej oraz powstawanie obszarów wzbogaconych o dany składnik. Wykazano również wpływ zastosowanej modyfikacji na wartość LCV. Zgodnie z przypuszczeniami niemodyfikowana formulacja charakteryzowała się najmniejszą wartością LCV (3,85 mm/s). Zwiększenie kontaktu międzyfazowego pomiędzy stałymi składnikami skutkowało wzrostem LCV do 3,98 mm/s, natomiast porowacenie struktury dodatkowo zwiększyło wartość LCV do 4,12 mm/s. Pomimo zaobserwowanych różnic, przeprowadzona analiza istotności statystycznej wykazała istotną różnicę jedynie pomiędzy formulacjami SRP-M oraz SRP-EP. Sugeruje to iż, w większym stopniu na parametry użytkowe SRP będzie wpływać porowacenie struktury.
- Ponadto wykazano, że zmiana paliwa metalicznego, oraz zastosowania paliwa metalicznego o innym stopniu uziarnienia, będzie mieć bezpośredni wpływ na stopień rozwinięcia porowatości na oraz mechanizm tworzenia się i dystrybucji porów (dotyczy zastosowanej metody fizycznej). Porowate formulacje, zawierające magnez charakteryzowały się mikroporowatą strukturą z porami o niewielkiej średnicy rozmieszczone równomiernie na całej powierzchni. Zastosowanie tytanu jako paliwa metalicznego doprowadziło do uzyskania struktury porowatej zawierającej głównie pory o większej średnicy (porównywalne do

tych uzyskanych z wykorzystaniem metody chemicznej), jednak o większym stopniu regularności.

Przeprowadzone modyfikacje układu AN/GAP potwierdziły stawianą hipotezę. W rozprawie potwierdzono, że modyfikując skład jakościowy i ilościowy formulacji, wpływając na porowatość struktury, stosując paliwo metaliczne o zwiększonym objętościowym cieple spalania oraz uzyskując formulacje o jednorodnej, w ujęciu jakościowym powierzchni, możliwe jest uzyskanie układów AN/GAP o zwiększonych parametrach użytkowych. W ramach przeprowadzonych modyfikacji wykazano znaczące zwiększenie tych parametrów, względem formulacji niemodyfikowanych.

6. PODSUMOWANIE I PERSPEKTYWY DALSZEGO ROZWOJU TEMATYKI BADAWCZEJ

W niniejszej rozprawie doktorskiej określono możliwość otrzymywania modyfikowanych stałych paliw raketowych zawierających lepszycze wysokoenergetyczne oraz AN jako utleniacz. Wykazano jak stosując różne promotory palenia, kontrolując stopień porowatości SRP, lub stosując różne paliwa metaliczne można modyfikować parametry użytkowe SRP. Określono możliwość zastosowania metody elektrorozpylania do uzyskiwania SRP o określonej jednorodności, co przyczynia się do uzyskiwania wyższych parametrów użytkowych.

Przedstawione w rozprawie doktorskiej wyniki wskazują możliwe kierunki dalszych badań:

- Badania porowatych paliw raketowych, zawierających GAP jako lepszycze – przedstawione w rozprawie doktorskiej wyniki wykazały, że teoretycznie nieporowatona formacja SRP (zawierająca GAP) będzie charakteryzowała się występowaniem nieregularnych, pojedynczych porów. Obecność takich defektów przyczynia się do obniżenia ogólnej charakterystyki spalania paliw. Wyniki te sugerują konieczność badań nad porowatymi paliwami raketowymi zawierającymi GAP.
- Pogłębienie badań nad otrzymywaniem porowatych formacji SRP i uwzględnienia wpływu komponentów na przebieg tego procesu-w rozprawie wykazano, że w zależności od zastosowanego paliwa metalicznego, uzyskuje się formacja różniące się efektywnością procesu porowacenia (z zastosowaniem tego samego poroforu). Sugeruje to konieczność określenia wpływu zastosowanych komponentów (z uwzględnieniem ich parametrów fizykochemicznych) na mechanizm porowacenia struktury (przy zastosowaniu jednakowego składu ilościowego dla porównywanych formacji).
- Rozwinięcie badań nad zastosowaniem elektrorozpylania jako metody wpływania na jednorodność formacji SRP. Uzyskane wyniki wskazują na możliwość rozszerzenia zastosowania tej metody, np. do wytwarzania pełnej formacji.

7. BIBLIOGRAFIA

- [1] Dwarka P Mishra. *Fundamentals of rocket propulsion*. CRC Press, 2017.
- [2] Dave Doody. *Deep space craft: an overview of interplanetary flight*. Springer, 2009.
- [3] Luigi T De Luca, Toru Shimada, Valery P Sinditskii, and Max Calabro. *Chemical rocket propulsion: A comprehensive survey of energetic materials*. Springer, 2016.
- [4] Vladica Bozic and Boris Jankovski. Some civilian applications of solid propellants. In *Chemical rocket propulsion: a comprehensive survey of energetic materials*, pages 935–962. Springer, 2016.
- [5] Laura Navarrete-Martin and Petter Krus. Sounding rockets: analysis, simulation and optimization of a solid propellant motor using hopsan. *Transportation Research Procedia*, 29:255–267, 2018.
- [6] Djalal Trache, Thomas M Klapötke, Lotfi Maiz, Mohamed Abd-Elghany, and Luigi T DeLuca. Recent advances in new oxidizers for solid rocket propulsion. *Green Chemistry*, 19(20):4711–4736, 2017.
- [7] Patrick Folly and Peter Mäder. Propellant chemistry. *Chimia*, 58(6):374–374, 2004.
- [8] Shalini Chaturvedi and Pragnesh N Dave. Solid propellants: Ap/htpb composite propellants. *Arabian Journal of Chemistry*, 12(8):2061–2068, 2019.
- [9] Alain Davenas. Development of modern solid propellants. *Journal of propulsion and power*, 19(6):1108–1128, 2003.
- [10] Kurva Ramesh, Shekhar N Jawalkar, Swati Sachdeva, and B Bhattacharya. Development of a composite propellant formulation with a high performance index using a pressure casting technique. *Central European Journal of Energetic Materials*, 9(1):49–58, 2012.
- [11] Klaus Menke, Jutta Böhnlein-Mauß, and Hiltmar Schubert. Characteristic properties of an/gap-propellants. *Propellants, explosives, pyrotechnics*, 21(3):139–145, 1996.
- [12] C Oommen and SR Jain. Ammonium nitrate: a promising rocket propellant oxidizer. *Journal of hazardous materials*, 67(3):253–281, 1999.
- [13] Arthur Provatas. Energetic polymers and plasticisers for explosive formulations. *A Review of Recent, Advances*, 2000.

-
- [14] Byoung Sun Min and Sung June Kim. Formation and mechanical characterization of gap-based polymeric networks for solid rocket propellants: A dual reactive approach using terminal-hydroxyl and pendant azide groups. *Journal of Propulsion and Energy*, 5(2):27–38, 2025.
- [15] Chi Zhang, Yun-Jun Luo, Qing-Jie Jiao, Bin Zhai, and Xue-Yong Guo. Application of the bamo-ammo alternative block energetic thermoplastic elastomer in composite propellant. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 39(5):689–693, 2014.
- [16] Anna Kasztankiewicz, Aleksandra Kogut, Martyna Jankiewicz, and Paweł Maksimowski. Synthesis of high-energy polymer–glycidyl azide polymer (gap). *Problems of Mechatronics. Armament, Aviation, Safety Engineering*, 9(2):59–72, 2018.
- [17] Ernst-Christian Koch. Insensitive high explosives: V. ballistic properties and vulnerability of nitroguanidine based propellants. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 46(2):174–206, 2021.
- [18] Anna Petrovna Glazkova. The effect of catalysts on the combustion of explosives. *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 10(3):281–290, 1974.
- [19] Javier Carlos Quagliano Amado, Pablo Germán Ross, Lidia Mattos Silva Murakami, and Jorge Carlos Narciso Dutra. Properties of hydroxyl-terminal polybutadiene (htpb) and its use as a liner and binder for composite propellants: A review of recent advances. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 47(5):e202100283, 2022.
- [20] Tomasz Jarosz, Agnieszka Stolarczyk, Agata Wawrzekiewicz-Jalowiecka, Klaudia Pawlus, and Karolina Miszczyszyn. Glycidyl azide polymer and its derivatives-versatile binders for explosives and pyrotechnics: Tutorial review of recent progress. *Molecules*, 24(24):4475, 2019.
- [21] Kinga Lysien, Agnieszka Stolarczyk, and Tomasz Jarosz. Solid propellant formulations: A review of recent progress and utilized components. *Materials*, 14(21), 2021.
- [22] Dilip M. Badgujar, Mahadev B. Talawar, Vladimir E. Zarko, and Pramod P. Mahulikar. New directions in the area of modern energetic polymers: An overview. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 53:371–387, 2017.
- [23] Warren C Lothrop and G Richard Handrick. The relationship between performance and constitution of pure organic explosive compounds. *Chemical Reviews*, 44(3):419–445, 1949.

-
- [24] Amir Bin Aziz, Rizalman Mamat, Wan Khairuddin Wan Ali, and Mohd Rozi Mohd Perang. Review on typical ingredients for ammonium perchlorate based solid propellant. *Applied Mechanics and Materials*, 773:470–475, 2015.
- [25] Daniel Velasco. *Evaluation of granular distribution and propellant grain length on tri-modal ammonium perchlorate solid rocket motors*. Oklahoma State University, 2022.
- [26] Manish Kumar Bharti and Sonia Chalia. Depletion of stratospheric ozone by chlorinated exhaust of ammonium perchlorate based composite solid propellant formulations: A review. *Int. J. Res. Adv. Eng. Technol*, 3(2):1–5, 2017.
- [27] Filippo Maggi, Stefania Carlotti, Luca Nichelini, Arianna Masini, Marco Adorno, Andrea Galavotti, Alberto Verga, Stefano Dossi, and Agostino Neri. Quantification of hcl in solid propellant combustion products. In *AIAA Scitech 2023 Forum*, page 1515, 2023.
- [28] Alvaro Cruz-Cabrera, Walter Gill, and David Surmick. Spectral measurements of hcl and alo from the burning of aluminized ammonium perchlorate solid propellant. Technical report, Sandia National Laboratories (SNL-NM), Albuquerque, NM (United States), 2019.
- [29] Florin-Marian DÎRLOMAN, Tudor-Viorel ȚIGĂNESCU, Traian ROTARIU, Mihai-Ionuț UNGUREANU, Teodora ZECHERU, and SAVA Alin-Constantin. Eco-oxidizers for composite propellants: Ammonium nitrate and ammonium dinitramide. *Journal of Military Technology Vol*, 3(2), 2020.
- [30] Zhen Zeng and Elliot R Bernstein. Ammonium perchlorate and ammonium dihydrogen phosphate as energetic materials: comparison to ammonium nitrate. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(19):12149–12153, 2019.
- [31] R Arun Chandru, Nikhil Balasubramanian, Charlie Oommen, and BN Raghunandan. Additive manufacturing of solid rocket propellant grains. *Journal of Propulsion and Power*, 34(4):1090–1093, 2018.
- [32] Jutta Böhnlein-Mauß, Angelika Eberhardt, and Thomas S Fischer. Foamed propellants. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics: An International Journal Dealing with Scientific and Technological Aspects of Energetic Materials*, 27(3):156–160, 2002.
- [33] Jutta Böhnlein-Mauß and Hartmut Kröber. Technology of foamed propellants. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics: An International Journal Dealing with Scientific and Technological Aspects of Energetic Materials*, 34(3):239–244, 2009.
- [34] John S Ingman, Gordon J Kearley, and Sidney FA Kettle. Optical and thermal studies of transitions between phases ii, iii and iv of ammonium nitrate. *Journal of the Chemical*

Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, 78(6):1817–1826, 1982.

- [35] Traian Rotariu, Bogdan-Gheorghe Pulpea, Florin-Marian Dîrloman, Aurel Diacon, Edina Rusen, Gabriela Toader, Neculai-Daniel Zvîncu, Tanța-Verona Iordache, and Răzvan Horia Botiș. The influence of potassium salts phase stabilizers and binder matrix on the properties of novel composite rocket propellants based on ammonium nitrate. *Materials*, 15(24), 2022.
- [36] Jisna Jos and Suresh Mathew. Ammonium nitrate as an eco-friendly oxidizer for composite solid propellants: promises and challenges. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 42(6):470–498, 2017.
- [37] Makoto Kohga and Saeko Nishino. Burning characteristics of ammonium nitrate-based composite propellants supplemented with ammonium dichromate. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics: An International Journal Dealing with Scientific and Technological Aspects of Energetic Materials*, 34(4):340–346, 2009.
- [38] Tomoki Naya and Makoto Kohga. Burning characteristics of ammonium nitrate-based composite propellants supplemented with mno_2 . *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 38(1):87–94, 2013.
- [39] David B Lempert, Geli N Nechiporenko, and George B Manelis. Energetic characteristics of solid composite propellants and ways of energy increasing. *Centr. Eur. J. Energ. Mater*, 3(4):73–80, 2006.
- [40] A Adharsh Unni, Rajat Kulkarni, Chanchal Singh, Vishal Singh, Vasireddi Mouli Priya Varshini, and Gopinath Shanmugaraj. Effects of adding powdered metals with the solid propellants—a review. In *Journal of Physics: Conference Series*, volume 1473, page 012048. IOP Publishing, 2020.
- [41] Sabri Toudjine, Moulai Karim Boukaidid, Djalal Trache, Samir Belkhiri, Abderrahmane Mezroua, Mohamed Islam Aleg, and Afaf Belkebiche. Preparation of ammonium nitrate-based solid composite propellants supplemented with polyurethane/nitrocellulose blends binder and their thermal decomposition behavior. *Defence Technology*, 18(11):2023–2033, 2022.
- [42] Baha I Elzaki and Yue Jun Zhang. Coating methods for surface modification of ammonium nitrate: A mini-review. *Materials*, 9(7):502, 2016.
- [43] Yu Cang and Lipo Wang. Understanding ap/htpb composite propellant combustion from new perspectives. *Combustion and Flame*, 259:113108, 2024.

-
- [44] Inder Pal Singh Kapoor, Pratibha Srivastava, and Gurdip Singh. Nanocrystalline transition metal oxides as catalysts in the thermal decomposition of ammonium perchlorate. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics: An International Journal Dealing with Scientific and Technological Aspects of Energetic Materials*, 34(4):351–356, 2009.
- [45] Jalpa A Vara and Pragnesh N Dave. Metal oxide nanoparticles as catalyst for thermal behavior of an based composite solid propellant. *Chemical Physics Letters*, 730:600–607, 2019.
- [46] Zhang Taihua, Bai Yilong, Wang Shiyong, and Liu Peide. Damage of a high-energy solid propellant and its effects on combustion. *Acta Mechanica Sinica*, 17(4):348–353, 2001.
- [47] Jianxin Nie, Jiahao Liang, Haijun Zhang, Yu Zou, Qingjie Jiao, Yingjun Li, Xueyong Guo, Shi Yan, and Yanli Zhu. Evolution of structural damage of solid composite propellants under slow heating and effect on combustion characteristics. *Journal of Materials Research and Technology*, 25:5021–5037, 2023.
- [48] Kenneth K. Kuo, Robert Vichnevetsky, and Martin Summerfield. Theory of flame front propagation in porous propellant charges under confinement. *AIAA Journal*, 11:444–451, 1973.
- [49] Yuxiang Li, Weitao Yang, and Sanjiu Ying. Burning characteristics of consolidated gun propellants. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 40(1):33–38, 2015.
- [50] Man-man Li, Rui Hu, Ming-hui Xu, Qiong-lin Wang, and Wei-tao Yang. Burning characteristics of high density foamed gap/cl-20 propellants. *Defence Technology*, 18(10):1914–1921, 2022.
- [51] M. Abdul Mujeebu, M.Z. Abdullah, M.Z. Abu Bakar, A.A. Mohamad, and M.K. Abdullah. Applications of porous media combustion technology – a review. *Applied Energy*, 86(9):1365–1375, 2009.
- [52] Dimosthenis Trimis. Stabilized combustion in porous media-applications of the porous burner technology in energy-and heat-engineering. In *Fluids 2000 conference and exhibit*, page 2298, 2000.
- [53] Malcolm W Chase. Nist-janaf thermochemical tables 4th ed. *J. of Physical and Chemical Reference Data*, 1998.
- [54] Elizabeth Herndon, Emily G Willman, Eleanor E Wetter, Hui Li, Hunter B Andrews, Ann Wymore, Madhavi Martin, and Natalie A Griffiths. Evaluating genetic and environmental

controls on silicon accumulation in populus trichocarpa leaves. *Plant and Soil*, pages 1–13, 2025.

- [55] Iris Zohar and Peleg Haruzi. Image analysis for spectroscopic elemental dot maps: P, al, and ca associations in water treatment residuals as a case study. *Frontiers in Environmental Chemistry*, 2:719300, 2021.