

# بررسی تأثیر آمونیوم اگزالات / استرانسیم کربنات بر حساسیت دمایی سرعت سوزش پیشراندهای جامد مرکب

نواب فتحی<sup>۱</sup>، محمدعلی دهنوی<sup>۲\*</sup>

تهران - دانشگاه جامع امام حسین (ع)

(تاریخ وصول: ۹۱/۰۹/۱۱، تاریخ پذیرش: ۹۱/۱۲/۱۶)

## چکیده

در این تحقیق تأثیر افزودنی‌هایی از قبیل آمونیوم اگزالات (AO) و مخلوط آمونیوم اگزالات/استرانسیم کربنات (SC) بر پیشراندهای مرکب بر پایه AP/HTPB با آزمایش‌های سرعت سوزش، DTA، چگالی و دمای خود اشتعالی مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج به دست آمده نشان داد که با افزودن این مواد، سرعت سوزش این پیشراندها به طور ویژه‌ای کاهش می‌یابد. نتایج آنالیز حرارتی تفاضلی (DTA) و دمای خود اشتعالی نشان داد که دمای تجزیه AP و دمای خود اشتعالی به ترتیب با این افزودنی‌ها افزایش یافته است. حساسیت دمایی سرعت سوزش پیشراندهای مرکب بر پایه AP/HTPB، به میزان قابل توجهی با افزودن آمونیوم اگزالات یا مخلوط آمونیوم اگزالات/استرانسیم کربنات کاهش می‌یابد. اثر آمونیوم اگزالات نسبت به مخلوط آمونیوم اگزالات/استرانسیم کربنات کمتر می‌باشد. در پیشراندهای AP/HTPB/AO، کاهش میزان حرارت آزاد شده در سطح سوزش سبب کاهش حساسیت دمایی می‌شود. در پیشراندهای AP/HTPB/SC/AO اثر دوجانبه میان AO و SC، سبب کاهش حرارت آزاد شده و افزایش دمای سطح سوزش و کاهش حساسیت دمایی سرعت سوزش می‌شود. مقایسه نتایج این تحقیق با آنچه قبلاً گزارش شده نشان داد که فرمولاسیون پیشراندها با ۴٪ آمونیوم اگزالات حساسیت دمایی را به مقدار ۴/۸ درصد بیشتر کاهش داده است.

واژه‌های کلیدی: پیشراندهای مرکب، سرعت سوزش، DTA، حساسیت دمایی، آمونیوم اگزالات، استرانسیم کربنات.

## ۱- مقدمه

حساسیت دمایی<sup>۳</sup> سرعت سوزش به دمای اولیه پیشراندها به صورت درصد تغییر سرعت سوزش به ازای درجه تغییرات دمای پیشراندها در یک محدوده دمایی از فشار ثابت محفظه احتراق تعریف می‌شود و با علامت  $\sigma_p$  نمایش داده می‌شود.  $\sigma_p$  نتیجه اثرات فرمولاسیون پیشراندها و وابستگی دمایی سرعت سوزش را اندازه می‌گیرد که مستقل از

طراحی موتور است [۴-۱]. ضریب حساسیت دمایی سرعت سوزش در فشار ثابت محفظه احتراق به صورت زیر نمایش داده می‌شود [۷-۵]:

$$\sigma_p = \frac{1}{r} \left[ \frac{\partial r}{\partial T_0} \right]_p = \left[ \frac{\partial \ln r}{\partial T_0} \right]_p \quad (1)$$

که در اینجا  $r$  (m/s) سرعت سوزش پیشراندها جامد،  $T_0$  (K) دمای اولیه

\* E-mail: mdehnavi@iust.ac.ir

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد

۲- استادیار

پیشرانده و (MPa) فشار تعادلی محفظه احتراق می‌باشد. در این معادله  $\sigma_p$  دارای واحد (1/K) می‌باشد.

حساسیت دمایی سرعت سوزش یک پارامتر مهم برای تولیدکنندگان پیشرانده و طراحان موشک می‌باشد، چرا که مستقیماً بر دقت و عملکرد و هزینه سیستم پیشرانده تأثیر می‌گذارد. مشخص شده است که مقادیر پایین حساسیت دمایی علاوه بر اینکه باعث عملکرد مطلوب موشک‌ها و راکت‌ها در محدوده وسیعی از دماها می‌شود، در کاهش هزینه سیستم‌های تسلیحاتی و موشکی بسیار مؤثر می‌باشد. بررسی‌ها نشان می‌دهد که حساسیت دمایی سرعت سوزش در مکانیسم احتراق و نیز متناسب کردن ویژگی‌های بالستیکی پیشرانده نقش کلیدی ایفاء می‌کند چرا که کاهش حساسیت دمایی سرعت سوزش، پایداری احتراق در موتورهای راکت را افزایش داده که نتیجه آن بهبود خواص بالستیکی می‌باشد [۳، ۵-۸].

کوبوتا و آکوهارا [۹] حساسیت دمایی پیشرانده‌های دوپایه مرکب اصلاح شده حاوی سیکلوتترامیلین تترانیترا آمین (CMDDB-HMX) را مورد مطالعه قرار دادند. نتایج آزمایشات آن‌ها نشان داد، هنگامی که کسر جرمی HMX در فشار ثابت افزایش یابد، حساسیت دمایی سرعت سوزش کاهش می‌یابد.

همچنین کوبوتا و میازاکی [۱۰] اثر اندازه ذرات AP و کاتالیست بر حساسیت دمایی سرعت سوزش پیشرانده‌های مرکب AP/HTPB را مورد مطالعه قرار دادند و مشخص کردند که حساسیت دمایی با ریزتر شدن اندازه ذرات AP کاهش می‌یابد و از طرف دیگر، حساسیت دمایی سرعت سوزش با افزودن ۲،۲- بیس (اتیل فروسنیل) پروپان (BEFP) در AP نیز کاهش می‌یابد. شواهد حاکی از آن است که حساسیت دمایی با افزودن BEFP در مقایسه با افزودن ذرات ریز AP، به طور مؤثرتری کاهش می‌یابد.

کوبوتا و میاتا [۱۱] اثر افزودن استرانسیم کربنات بر حساسیت دمایی سرعت سوزش پیشرانده‌های AP/HTPB را مورد مطالعه قرار دادند. آن‌ها مشاهده کردند که با افزودن ۲٪ استرانسیم کربنات در فشار ۱ MPa دمای سطح سوزش افزایش یافته و مقدار  $\sigma_p$  کاهش می‌یابد.

نگوین [۳]، تأثیر متغیرهای فرمولاسیون پیشرانده از قبیل دما و فشار، درصد و توزیع اندازه ذرات AP، اندازه و درصد سوخت فلزی، بایندر و افزودنی‌ها بر حساسیت دمایی سرعت سوزش را در پیشرانده‌های آلومینیوم‌دار و بدون آلومینیوم و همچنین در پیشرانده‌های GAP مورد مطالعه قرار داد. همین محقق [۱۲] تأثیر افزودن ترکیبات فروسنی (کاتوسن و بوتاسن) بر حساسیت دمایی سرعت سوزش پیشرانده‌های AP/HTPB را بررسی کرد و نشان داد که افزودن ترکیبات فروسنی

منجر به کاهش حساسیت دمایی می‌شود.

آتوود و همکارانش [۱۳]، اثر فشار بر حساسیت دمایی سرعت سوزش  $AP^1$ ،  $HMX^2$ ،  $ADN^3$ ،  $RDX^4$ ،  $CL-20^5$  و  $HNF^6$  را مورد مطالعه قرار دادند. نتایج آزمایشات آن‌ها نشان داد، هنگامی که فشار افزایش یابد حساسیت دمایی سرعت سوزش کاهش می‌یابد و این مورد اغلب برای CL-20 مشاهده می‌شود و AP تنها استثناء برای این مشاهدات بود. نتایج آن‌ها نشان داد که RDX در فشارهای زیر ۴ MPa کم‌ترین مقدار حساسیت دمایی را دارا می‌باشد.

کولکارنی<sup>۷</sup> و همکارانش [۶]، تأثیر برخی افزودنی‌های فلزی از قبیل لیتیوم فلوراید، استرانسیم کربنات، کرومیت مس و اکسید آهن و همچنین تأثیر درصد این افزودنی‌ها بر حساسیت دمایی را بررسی کردند. نتایج آزمایشات آن‌ها نشان داد که اکسید آهن می‌تواند به طور هم‌زمان سبب افزایش سرعت سوزش و کاهش حساسیت دمایی شود. لی<sup>۸</sup> و همکارانش [۷]، تأثیر افزودن آمونیوم اگزالات و مخلوط آمونیوم اگزالات / استرانسیم کربنات بر حساسیت دمایی سرعت سوزش پیشرانده‌های مرکب بر پایه AP/HTPB را مورد مطالعه قرار دادند. نتایج آزمایشات آن‌ها نشان داد که در حضور آمونیوم اگزالات یا مخلوط آمونیوم اگزالات / استرانسیم کربنات، حساسیت دمایی سرعت سوزش به میزان قابل توجهی کاهش می‌یابد. شواهد حاکی از آن است که حساسیت دمایی با افزودن مخلوط آمونیوم اگزالات / استرانسیم کربنات در مقایسه با آمونیوم اگزالات، به میزان بیشتری کاهش می‌یابد.

به طور معمول برای متغیرهای مؤثر بر حساسیت دمایی توافق عمومی وجود ندارد، اما تجربه نشان داده است که حساسیت دمایی با دمای اولیه تغییر می‌کند. حساسیت دمایی سرعت سوزش به وسیله برخی عوامل نظیر دمای اولیه پیشرانده، فشار، درصد و اندازه ذرات اکسیدکننده، درصد و اندازه ذرات سوخت فلزی، نوع بایندر و افزودنی‌ها تحت تأثیر قرار می‌گیرد.

سرعت سوزش پیشرانده‌های جامد به دمای اولیه پیشرانده بستگی دارد. از آنجا که سرعت سوزش از طریق میزان حرارت منتقل شده از فاز گازی به سطح سوزش و حرارت تولید شده در سطح سوزش تعیین می‌شود، در نتیجه اثرات تغییرات دمای اولیه پیشرانده بر سطح سوزش به تعادل حرارتی در سطح سوزش پیشرانده بستگی دارد. به طور کلی سرعت واکنش‌های شیمیایی با افزایش دما افزایش می‌یابد و نشان دهنده این است که سرعت واکنش موج احتراق پیشرانده جامد با افزایش دمای اولیه پیشرانده افزایش می‌یابد [۱۴، ۱۰، ۳، ۲]. تأثیر دمای اولیه بر سرعت سوزش می‌تواند به صورت‌های زیر باشد [۷]:

- 1- Ammonium Perchlorate
- 2- Cyclotetramethylene Tetranitramine
- 3- Ammonium Dinitramide
- 4- Cyclotrimethylene Trinitramine
- 5- Hexanitrohexaazatetracyclododecane
- 6- Hydrazinium Nitroformate
- 7- Kulkarni
- 8- Li

هدف از این تحقیق بررسی تأثیر آمونیوم اگزالات و مخلوط آمونیوم اگزالات/استرانسیم کربنات بر حساسیت دمایی سرعت سوزش پیشراندهای جامد مرکب بر پایه AP/HTPB می‌باشد.

## ۲- بخش تجربی

در این تحقیق برای تولید فرمولاسیون‌های پیشرانده از آمونیوم پرکلرات به عنوان اکسیدکننده، HTPB به عنوان بایندر و از آلومینیوم با اندازه ذره  $14 \mu\text{m}$  به عنوان سوخت فلزی استفاده گردید. ذرات آمونیوم پرکلرات استفاده شده در این تحقیق در دو اندازه ذره  $400 \mu\text{m}$  و  $80 \mu\text{m}$  و نسبت درشت به ریز ذرات آمونیوم پرکلرات ۸۰ به ۲۰ بود. آمونیوم اگزالات و مخلوط آمونیوم اگزالات/استرانسیم کربنات با بخشی از آمونیوم پرکلرات جایگزین گردیدند. بایستی به این نکته توجه داشت که نسبت آمونیوم اگزالات به استرانسیم کربنات در مخلوط آمونیوم اگزالات/استرانسیم کربنات، ۱ به ۳ می‌باشد. در جدول ۱، اجزاء، ترکیب درصد، چگالی نهایی و دمایی خود اشتعالی پیشراندهای مرکب تهیه شده در این تحقیق آمده است.

جدول ۱- اجزاء، ترکیب درصد، چگالی نهایی و دمایی خود اشتعالی پیشراندهای مرکب تهیه شده.

دمای خود اشتعالی (C)	چگالی نهایی (g/cm <sup>3</sup> )	اجزاء فرمولاسیون (%)					رقم فرمولاسیون
		اگزالات/استرانسیم	آلومینیوم	اگزالات	آلومینیوم	بایندر (HTPB)	
۳۰۲/۱	۱/۷۱۲	--	--	۱۷	۱۵	۶۸	پایه
۳۰۳/۱	۱/۷۰۸	--	۴	۱۷	۱۵	۶۴	A-2
۳۰۵/۸	۱/۷۱۵	۴	-	۱۷	۱۵	۶۴	S-2

فرمولاسیون‌های پیشرانده تولید شده در معرض آزمون‌های سرعت سوزش، چگالی، دمایی خود اشتعالی و آنالیز حرارتی دیفرانسیلی (DTA) قرار گرفتند. آزمون سرعت سوزش با دستگاه بمب کرافورد بر اساس استاندارد MIL-STD-286C Rev:2010 در فشار ثابت ۷۰ bar و در سه دمایی ۲۵-، ۲۵+ و ۶۰+ انجام گردید. جهت انجام آزمون خود اشتعالی از فرمولاسیون‌های نیم گرمی استفاده شد و نرخ حرارت‌دهی  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  بود. آزمایش‌های آنالیز حرارتی دیفرانسیلی (DTA) با دستگاه آنالیز کننده‌ی TG/DTA 6300، ساخت شرکت ژاپنی SII نانوتکنولوژی انجام شدند. وزن فرمولاسیون مورد استفاده در این دستگاه حداکثر ۲۰۰ mg بوده و محدوده‌ی دمایی عملکردی دستگاه از دمایی اتاق تا  $1300^\circ\text{C}$  می‌باشد. آنالیز حرارتی دیفرانسیلی (DTA) به منظور درک اثر بازدارندگی آمونیوم اگزالات و مخلوط آمونیوم اگزالات/استرانسیم کربنات بر سرعت سوزش پیشراندهای مرکب AP/HTPB به

الف) هنگامی که دمایی اولیه تغییر می‌کند، میزان حرارت جذب شده توسط پیشرانده نیز تغییر کرده که این امر به علت تغییر در حرارت خالص آزاد شده از فاز متراکم و تغییر سرعت سوزش می‌باشد.

ب) هنگامی که دمایی اولیه کاهش می‌یابد، دمایی شعله نهایی و همچنین شار حرارتی از فاز گازی به سطح سوزش نیز کاهش یافته و در نتیجه سرعت سوزش کاهش می‌یابد.

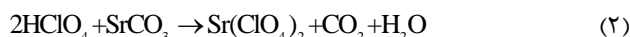
ج) هنگامی که دمایی اولیه پیشرانده کاهش می‌یابد، درصد تجزیه AP از طریق واکنش گرماگیر افزایش یافته و در نتیجه سرعت سوزش کاهش می‌یابد.

د) هنگامی که دمایی اولیه پیشرانده کاهش می‌یابد، ذرات اکسیدکننده حرارت داده شده، در مدت زمان کوتاه به سختی ذوب می‌شوند. این کاهش در کسر AP تجزیه شده در لایه زیرسطحی<sup>۱</sup> و همچنین کسر AP واکنش دهنده با بایندر باعث می‌شود، حرارت آزاد شده از واکنش فاز متراکم کاهش یابد که نتیجه آن کاهش سرعت سوزش می‌باشد.

تحقیقات انجام شده نشان می‌دهد که با افزایش درصد AP، کاهش اندازه ذرات AP و کاهش فشار می‌توان حساسیت دمایی را کاهش داد. این موضوع به ساختار شعله نفوذی ایجاد شده در سطح سوزش نسبت داده می‌شود. از آنجا که شعله نفوذی اولیه برپایه برهم‌کنش میان گازهای حاصل از تجزیه اکسیدکننده و سوخت تشکیل می‌شود، بنابراین اندازه ذره اکسیدکننده مستقیماً بر میزان حرارت برگشتی و همچنین سرعت سوزش تأثیرگذار می‌باشد. در صورتی که درصد AP در فرمولاسیون پیشرانده ثابت بماند، سرعت سوزش با کاهش اندازه ذرات AP افزایش می‌یابد، هر چند که اثر اندازه ذرات در فشارهای بالاتر کاهش می‌یابد. افزایش در درصد AP و کاهش اندازه ذرات AP، علاوه بر افزایش سرعت سوزش، سبب افزایش دمایی سطح و دمایی شعله نیز می‌شود [۱۸-۱۵ و ۳، ۱].

جایگزینی AP با آلومینیوم، سبب افزایش  $\sigma_p$  می‌شود، چرا که دمایی شعله نفوذی، سرعت سوزش و دمایی سطح همگی کاهش می‌یابند که نتیجه کلی آن‌ها افزایش حساسیت دمایی می‌باشد. با این وجود تأثیر درصد آلومینیوم به شدت به توزیع اندازه ذرات AP بستگی دارد [۱۶ و ۱۵، ۳]. حساسیت دمایی سرعت سوزش پیشراندهای AP/HTPB، با افزودن آمونیوم اگزالات یا مخلوط آمونیوم اگزالات/استرانسیم کربنات کاهش می‌یابد. با توجه به مطالعات گسترده مشخص شده است که تعدیل کننده‌های بالستیکی عمدتاً در فاز متراکم فعالیت می‌کنند. بنابراین حساسیت دمایی واکنش فاز متراکم نقش برجسته‌تری را در  $\sigma_p$  نسبت به واکنش‌های فاز گازی ایفا می‌کند. حساسیت دمایی واکنش فاز گازی نسبتاً مستقل از خواص فیزیکی و شیمیایی اجزای ترکیبی پیشرانده می‌باشد و در نتیجه اثر کمتری بر  $\sigma_p$  دارد [۱۱ و ۷].

خود اشتعالی فرمولاسیون پایه (۳۰۲/۱ °C) است. با توجه به اینکه فرمولاسیون «S-2» دارای آمونیوم اگزالات و استرانسیم کربنات می‌باشد، تأثیر آمونیوم اگزالات بر دمای خود اشتعالی در بالا توضیح داده شد. حال تأثیر استرانسیم کربنات بر دمای خود اشتعالی را مورد بررسی قرار می‌دهیم. استرانسیم کربنات ماده‌ای است که دمای تجزیه بالایی داشته و در واکنش تجزیه AP به صورت زیر واکنش می‌دهد:

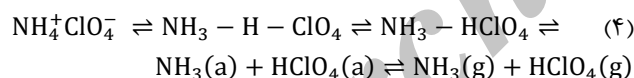


SrCl<sub>2</sub> حاصل از تجزیه Sr(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>، سطح سوزش را پوشانده و از تجزیه AP در فاز متراکم جلوگیری می‌کند. در نتیجه سبب افزایش دمای اشتعال، دمای تجزیه و انرژی فعال سازی AP می‌شوند.

### ۳-۳- آنالیز حرارتی تفاضلی<sup>۱</sup> (DTA)

آنالیز حرارتی تفاضلی به منظور درک اثر افزودن آمونیوم اگزالات یا مخلوط آمونیوم اگزالات/ استرانسیم کربنات بر دمای تجزیه آمونیوم پرکلرات و همچنین برای بررسی تأثیر افزودنی‌های مذکور بر سرعت سوزش پیشرانده‌های مرکب بر پایه AP/HTPB به کار می‌رود.

در مورد فرمولاسیون پایه، در محدوده دمایی ۲۰۰ الی ۲۵۰ °C پیک گرمایی مشاهده می‌شود (شکل ۱) که مربوط به تغییر شکل فازی از ساختمان کریستالی ارتورومبیک به مکعبی می‌باشد. در محدوده دمایی ۲۵۰ الی ۳۵۰ °C پیک گرمایی مشاهده شده متناظر با تجزیه جزئی AP و تشکیل حدواسط NH<sub>3</sub>:HClO<sub>4</sub> می‌باشد. در واکنش (۴) مکانیسم انتقال پروتون تجزیه مرحله اول آمونیوم پرکلرات نشان داده شده است [۲۱ و ۲۲].



مطابق مکانیسم گزارش شده به وسیله محققین، مرحله اول شامل جفت شدن یون‌ها در شبکه آمونیوم پرکلرات می‌باشد. مرحله دوم مرحله‌ای است که انتقال پروتون از کاتیون NH<sub>4</sub><sup>+</sup> به آنیون ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> شروع شده و یک کمپلکس مولکولی تشکیل می‌شود. در مرحله بعد این کمپلکس به آمونیاک و پرکلریک اسید تجزیه می‌شود. مولکول‌های NH<sub>3</sub> و HClO<sub>4</sub> هر کدام در لایه‌ی جذبی روی سطح پرکلرات واکنش داده یا دفع شده و برهم‌کنش تصعید در فاز گازی صورت می‌گیرد [۲۳]. پیک گرمایی مشاهده شده در دماهای بالای ۳۵۰ °C، مربوط به تجزیه کامل ترکیبات حدواسط به محصولات فرآری از قبیل CO<sub>2</sub>، CO و N<sub>2</sub> می‌باشد که در معادله واکنش (۵) نشان داده شده است که در اینجا C<sub>۳</sub>H<sub>۳</sub>، پلیمر هیدروکربنی (HTPB) می‌باشد [۲۴].

کار می‌رود. در این تحقیق، رفتار تجزیه حرارتی فرمولاسیون‌های پیشرانده تهیه شده با استفاده از آزمایش DTA، در محدوده‌ی دمایی ۳۰ الی ۶۰۰ °C تحت اتمسفر نیتروژن (۲۰ ml/min) و با نرخ حرارت ۵ °C/min مورد بررسی قرار گرفت.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- چگالی

چگالی مربوط به فرمولاسیون «A-2» (ρ=۱/۷۰۸ g/cm<sup>3</sup>) از چگالی فرمولاسیون پایه (ρ=۱/۷۱۲ g/cm<sup>3</sup>) کمتر می‌باشد (جدول ۱). این مسئله می‌تواند ناشی از جایگزینی ذرات آمونیوم پرکلرات با چگالی بالاتر (ρ= ۱/۹۵۰ g/cm<sup>3</sup>) از ذرات آمونیوم اگزالات (ρ= ۱/۵۷۷ g/cm<sup>3</sup>) باشد که سبب کاهش چگالی نهایی می‌شود. چگالی فرمولاسیون «S-2»، (ρ= ۱/۷۱۵ g/cm<sup>3</sup>) به مقدار جزئی از چگالی فرمولاسیون پایه (ρ= ۱/۷۱۲ g/cm<sup>3</sup>) بیشتر است. این افزایش جزئی به این دلیل است که از یک طرف، جایگزینی ذرات آمونیوم پرکلرات با چگالی پایین‌تر (ρ= ۱/۹۵ g/cm<sup>3</sup>) نسبت به ذرات استرانسیم کربنات (ρ= ۳/۷۴ g/cm<sup>3</sup>) سبب افزایش چگالی نهایی می‌شود ولی از طرفی دیگر چون فرمولاسیون «S-2» دارای ذرات آمونیوم اگزالات است، جایگزینی ذرات آمونیوم پرکلرات با چگالی بالاتر نسبت به ذرات آمونیوم اگزالات سبب کاهش چگالی می‌شود. نتیجه این دو اثر متقابل، به دلیل درصد بالاتر استرانسیم کربنات نسبت به آمونیوم اگزالات در فرمولاسیون «S-2»، افزایش جزئی چگالی نهایی می‌باشد.

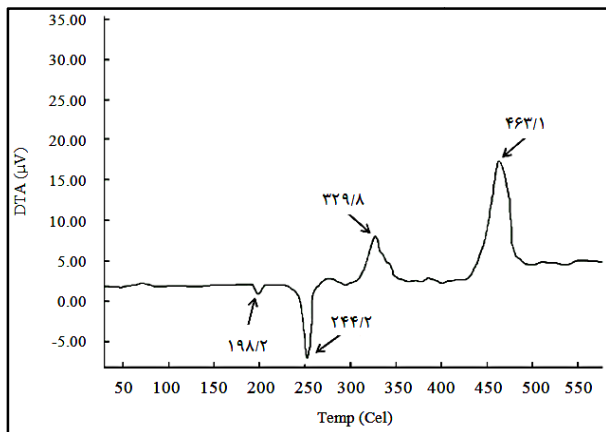
#### ۳-۲- دمای خود اشتعالی

این آزمون جهت اندازه‌گیری دمای آتش‌گیری خود به خود پیشرانده به دو طریق حرارت دادن منظم و ناگهانی صورت می‌گیرد. این آزمون‌ها حداکثر دمایی را که پیشرانده حین تولید یا مصرف می‌تواند در معرض آن قرار گیرد، مشخص می‌کند. نتایج دمای خود اشتعالی فرمولاسیون‌های پیشرانده تولید شده در جدول (۳) آمده است

دمای خود اشتعالی فرمولاسیون «A-2»، (۳۰۳/۱ °C)، بالاتر از دمای خود اشتعالی فرمولاسیون پایه (۳۰۲/۱ °C) می‌باشد (جدول ۱). با توجه به اینکه دمای تجزیه آمونیوم اگزالات (۱۹۸/۲ °C) پایین می‌باشد، محصولات تجزیه آمونیوم اگزالات (NH<sub>3</sub>، H<sub>2</sub>O، CO<sub>2</sub> و CO) باعث جابجایی موازنه واکنش شیمیایی تجزیه AP به سمت چپ می‌شوند و بدین ترتیب از تجزیه AP جلوگیری می‌کنند، در نتیجه سبب افزایش دمای اشتعال، دمای تجزیه و انرژی فعال سازی AP می‌شوند و این‌ها همگی مؤید این مطلب هستند که سرعت سوزش با افزودن آمونیوم اگزالات کاهش می‌یابد [۲۰ و ۱۹].

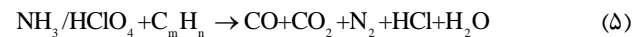
دمای خود اشتعالی فرمولاسیون «S-2» (۳۰۵/۸ °C) نیز بالاتر از دمای

ترکیبات حدواسط به محصولات گازی فرار از قبیل  $\text{CO}$  و  $\text{CO}_2$  می‌باشد. در اینجا نیز مشهود است که افزودن آمونیوم اگزالات در فرمولاسیون پیشرانه «A-2» سبب افزایش دمای این پیک گرمزا به میزان  $10^\circ\text{C}$  در مقایسه با فرمولاسیون پایه شده است. به طور کلی دمای پیک گرمزای بالایی آمونیوم پرکلرات به واکنش‌های فاز گازی بستگی دارد. محصولات تجزیه آمونیوم اگزالات مانند  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{O}$  سبب کاهش غلظت  $\text{HClO}_4$  شده و از طرفی سبب کاهش میزان انتقال حرارت از فاز گازی به سطح سوزش می‌شوند که نتیجه کلی آن‌ها افزایش دمای پیک گرمزای بالایی آمونیوم پرکلرات می‌باشد.

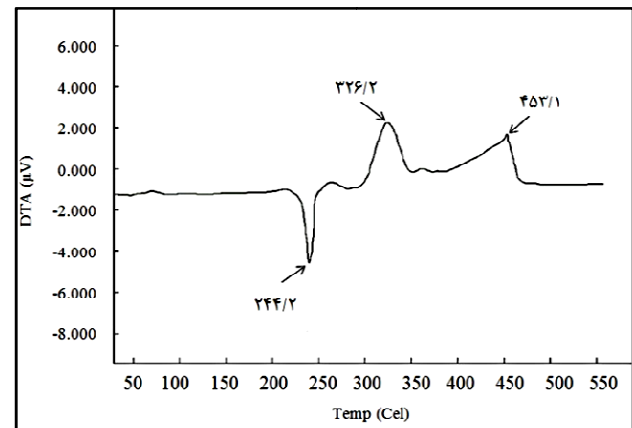
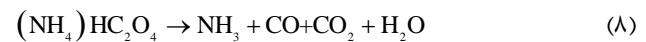
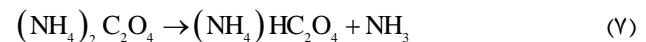
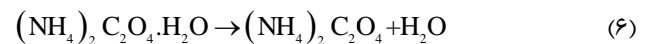


شکل ۲- منحنی DTA برای فرمولاسیون پیشرانه «A-2».

از آنجا که فرآیند تجزیه حرارتی مرحله اول AP فرآیند انتقال پروتون می‌باشد، لذا اثر بازدارندگی آمونیوم اگزالات به طور عمده در دماهای تجزیه بالا مشاهده می‌شود و بر مرحله اول گرمگیر مشاهده شده در  $244/2^\circ\text{C}$  مربوط به تغییر شکل فازی آمونیوم پرکلرات از ساختمان کریستالی آرتورومبیک به مکعبی می‌باشد. پیک گرمزای مشاهده شده در  $229/8^\circ\text{C}$  مربوط به تجزیه جزئی AP و تشکیل حدواسط می‌باشد. افزودن آمونیوم اگزالات در فرمولاسیون «A-2» سبب افزایش دمای پیک گرمزا به میزان  $3/6^\circ\text{C}$  در مقایسه با فرمولاسیون پایه شده است. دلیل این مشاهدات آن است که محصولات تجزیه آمونیوم اگزالات ( $\text{CO}$  و  $\text{CO}_2$ ،  $\text{H}_2\text{O}$ ،  $\text{NH}_3$ ) باعث جابجایی موازنه واکنش شیمیایی تجزیه AP به سمت چپ می‌شوند و بدین ترتیب از تجزیه AP جلوگیری می‌کنند. از دید ترمودینامیکی مطابق معادله تغییر انرژی آزاد گیبس در سیستم،  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ، برای آنکه واکنشی به صورت خود به خود انجام شود بایستی  $\Delta G < 0$  باشد.  $\Delta H$  و  $\Delta S$  هر دو با دما تغییر می‌کنند، ولی میزان تغییرات  $\Delta H$  با دما کمتر می‌باشد. از طرفی  $\Delta S$  نسبت به  $\Delta H$  کوچک تر می‌باشد. از این رو با افزایش دمای تجزیه، عبارت  $(-T\Delta S)$  به تدریج در تعیین علامت و مقدار  $\Delta G$  حائز اهمیت می‌شود و این نشان دهنده آن است که چرا دمای پیک گرمزای پایینی تجزیه آمونیوم پرکلرات با افزودن آمونیوم اگزالات افزایش می‌یابد.



در مورد فرمولاسیون پیشرانه «A-2» پیک گرمگیر مشاهده شده در  $198/2^\circ\text{C}$  (شکل ۲) مربوط به تجزیه آمونیوم اگزالات مطابق معادله واکنش‌های (۶) تا (۸) می‌باشد.



شکل ۱- منحنی DTA برای فرمولاسیون پایه.

از آنجا که فرآیند تجزیه حرارتی مرحله اول AP فرآیند انتقال پروتون می‌باشد، لذا اثر بازدارندگی آمونیوم اگزالات به طور عمده در دماهای تجزیه بالا مشاهده می‌شود و بر مرحله اول تأثیر گذار نمی‌باشد. پیک گرمگیر مشاهده شده در  $244/2^\circ\text{C}$  مربوط به تغییر شکل فازی آمونیوم پرکلرات از ساختمان کریستالی آرتورومبیک به مکعبی می‌باشد. پیک گرمزای مشاهده شده در  $229/8^\circ\text{C}$  مربوط به تجزیه جزئی AP و تشکیل حدواسط می‌باشد. افزودن آمونیوم اگزالات در فرمولاسیون «A-2» سبب افزایش دمای پیک گرمزا به میزان  $3/6^\circ\text{C}$  در مقایسه با فرمولاسیون پایه شده است. دلیل این مشاهدات آن است که محصولات تجزیه آمونیوم اگزالات ( $\text{CO}$  و  $\text{CO}_2$ ،  $\text{H}_2\text{O}$ ،  $\text{NH}_3$ ) باعث جابجایی موازنه واکنش شیمیایی تجزیه AP به سمت چپ می‌شوند و بدین ترتیب از تجزیه AP جلوگیری می‌کنند. از دید ترمودینامیکی مطابق معادله تغییر انرژی آزاد گیبس در سیستم،  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ، برای آنکه واکنشی به صورت خود به خود انجام شود بایستی  $\Delta G < 0$  باشد.  $\Delta H$  و  $\Delta S$  هر دو با دما تغییر می‌کنند، ولی میزان تغییرات  $\Delta H$  با دما کمتر می‌باشد. از طرفی  $\Delta S$  نسبت به  $\Delta H$  کوچک تر می‌باشد. از این رو با افزایش دمای تجزیه، عبارت  $(-T\Delta S)$  به تدریج در تعیین علامت و مقدار  $\Delta G$  حائز اهمیت می‌شود و این نشان دهنده آن است که چرا دمای پیک گرمزای پایینی تجزیه آمونیوم پرکلرات با افزودن آمونیوم اگزالات افزایش می‌یابد.

پیک گرمزای مشاهده شده در  $463/1^\circ\text{C}$  مربوط به تجزیه کامل

مشاهده شده در  $461/2^{\circ}\text{C}$  مربوط به تجزیه کامل ترکیبات حدواسط به محصولات فرآری از قبیل  $\text{CO}_2$ ،  $\text{CO}$ ،  $\text{N}_2$  می‌باشد. در اینجا نیز مشهود است که افزودن مخلوط آمونیوم اگزالات/ استرانسیم کربنات در فرمولاسیون «S-2» سبب افزایش دمای این پیک گرمازا به میزان  $8/1^{\circ}\text{C}$  در مقایسه با فرمولاسیون پایه شده است. دلیل این مشاهدات آن است که  $\text{CO}_2$  حاصل از واکنش بالا سطح سوزش را به طور کامل پوشانده و از پیشرفت واکنش‌ها جلوگیری می‌کند. در نتیجه سبب کاهش انتقال حرارت از فاز گازی به سطح سوزش شده، که در نهایت منجر به افزایش دمای پیک گرمازا بالایی AP می‌شود. همان‌طور که در بالا ذکر شد پیک گرمازا مشاهده شده در  $534/3^{\circ}\text{C}$  مربوط به تجزیه  $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$  می‌باشد.

### ۳-۴- حساسیت دمایی

به طور کلی سرعت سوزش مواد پراثری با مشخص بودن دو پارامتر تعیین می‌گردد. یکی پارامتر فاز گازی  $\phi$  است که با خواص فیزیکی و شیمیایی در فاز گازی تعیین شده و دیگری پارامتر فاز متراکم  $\psi$  می‌باشد که با خواص فیزیکی و شیمیایی در فاز متراکم تعیین می‌گردد [۷، ۱۰ و ۲۱].

$$r = \alpha_s \phi / \psi \quad (11)$$

$$\phi = (dT/dx)_{s,g} \quad (12)$$

$$\psi = T_s - T_0 - Q_s / c_p \quad (13)$$

$$\alpha_s = \lambda_g / \rho_p c_p \quad (14)$$

که در اینجا  $\alpha_s$  ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) نفوذپذیری حرارتی در سطح سوزش،  $T_s$  (K)  $\phi$  گرادیان دمایی در منطقه گازی در سطح سوزش،  $T_0$  (K) دما در سطح سوزش،  $\psi$  (K) دما در فاز جامد،  $Q_s$  (kJ/kg) گرمای واکنش در سطح سوزش،  $c_p$  (kJ/kgK) ظرفیت گرمایی در فاز متراکم،  $\rho_p$  ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ) چگالی فاز متراکم و  $\lambda_g$  ( $\text{kJ}/\text{msK}$ ) هدایت حرارتی در فاز گازی می‌باشد [۷، ۱۰ و ۲۴].

وقتی از شکل لگاریتمی معادله سرعت سوزش داده شده در معادله (۱۱) نسبت به دمای اولیه در فشار ثابت مشتق‌گیری شود، معادله حساسیت دمایی به صورت زیر به دست می‌آید.

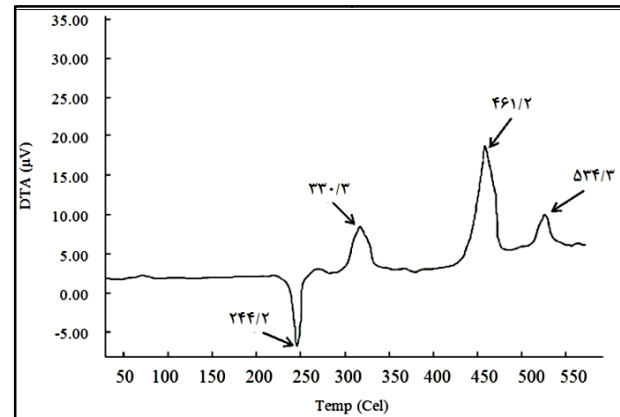
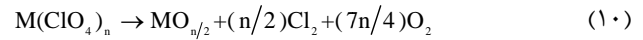
$$\sigma_p = (\partial \ln \phi / \partial T_0)_p - (\partial \ln \psi / \partial T_0)_p = \Phi + \Psi \quad (15)$$

که در اینجا

$$\Phi = (\partial \ln \phi / \partial T_0)_p \quad (16)$$

$$\Psi = -(\partial \ln \psi / \partial T_0)_p = \frac{1 - (\partial T_s / \partial T_0)_p}{T_s - T_0 - Q_s / c_p} \quad (17)$$

به طور کلی پرکلرات‌های فلزی با توجه به ویژگی‌های یون مثبت (فلز) به اکسیدها یا کلریدهای فلزی تجزیه می‌شوند که نحوه این تجزیه در معادلات واکنش (۹) و (۱۰) آمده است.



شکل ۳- منحنی DTA برای فرمولاسیون «S-2».

واکنش‌ها در معادلات (۹) و (۱۰) مطابق قانون انرژی آزاد گیبس محصولات، به صورت خود به خودی می‌باشد. با استفاده از داده‌های ترمودینامیکی، انرژی آزاد گیبس برای استرانسیم کلرید  $\text{kJ}/\text{mol}$  (-۸۶۴/۲۰) و برای استرانسیم اکسید  $\text{kJ}/\text{mol}$  (-۶۰۸/۳۷) به دست می‌آید. از این رو استرانسیم پرکلرات با توجه به انرژی آزاد گیبس محصولات، مطابق معادله واکنش (۳) ترجیحاً به استرانسیم کلرید تجزیه می‌شود (به دلیل  $\Delta G_f^0 < 0$  و انجام واکنش به صورت خود به خود). با توجه به شکل (۳) مشاهده می‌شود که  $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$  در مقایسه با  $\text{HClO}_4$  پایدارتر می‌باشد چرا که دمای پیک تجزیه  $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$  برابر با  $534/3^{\circ}\text{C}$  می‌باشد که از دمای پیک تجزیه  $\text{HClO}_4$  بالاتر می‌باشد. بنابراین مشخص می‌شود که افزودن استرانسیم کربنات سبب افزایش دمای پیک گرمازا بالایی تجزیه AP می‌شود. از طرفی تجزیه  $\text{SrCl}_2$  حاصل از تجزیه  $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$  بسیار سخت بوده و از این رو سطح سوزش را پوشانده و از تجزیه AP در فاز متراکم جلوگیری می‌کند. در نتیجه سبب افزایش دمای پیک گرمازا پایینی AP می‌شود. پیک گرمازا مشاهده شده در  $330/3^{\circ}\text{C}$  مربوط به تجزیه جزئی AP و تشکیل حدواسط می‌باشد. با توجه به شکل (۳) مشاهده می‌شود که افزودن مخلوط آمونیوم اگزالات/ استرانسیم کربنات در فرمولاسیون «S-2» سبب افزایش دمای پیک گرمازا به میزان  $4/1^{\circ}\text{C}$  در مقایسه با فرمولاسیون پایه شده است. دلیل این مشاهدات آن است که  $\text{CO}$  حاصل از تجزیه آمونیوم اگزالات با  $\text{O}_2$  حاصل از تجزیه  $\text{HClO}_4$  واکنش داده و از طرفی واکنش  $\text{CO}$  با  $\text{O}_2$ ، تجزیه  $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$  را کاتالیز کرده و از بازدارندگی آن برای تجزیه AP می‌کاهد. پیک گرمازا

کاهش می‌یابد. کاهش  $\Psi$  مطابق معادله (۱۵) منجر به کاهش حساسیت دمایی ( $\sigma_p$ ) پیشرانه‌های AP/HTPB می‌شود. برای فرمولاسیون «S-2» افزودن مخلوط آمونیوم اگزالات/استرانسیم کربنات در پیشرانه‌های مرکب AP/HTPB، منجر به کاهش  $\sigma_p$  می‌شود که احتمالاً به دلیل اثر دوجانبه‌ی آمونیوم اگزالات و استرانسیم کربنات باشد، به عبارت دیگر مخلوط آمونیوم اگزالات/استرانسیم کربنات باعث کاهش حرارت آزاد شده در سطح سوزش و همچنین افزایش دمای سطح سوزش می‌شود. علاوه بر این اثر مخلوط آمونیوم اگزالات/استرانسیم کربنات می‌تواند به دلیل وقوع واکنش گرمازا در فاز متراکم باشد که وابستگی کمی به دمای اولیه دارد. با توجه به معادله (۱۷) مشاهده می‌شود که مقدار  $\Psi$  با افزایش دمای سطح سوزش و همچنین کاهش حرارت آزاد شده در سطح سوزش کاهش یافته و در نهایت (مطابق معادله (۱۵)) منجر به کاهش حساسیت دمایی پیشرانه‌های AP/HTPB می‌شود.

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق نتایج آزمون دمای خود اشتعالی نشان داد که افزودن آمونیوم اگزالات یا مخلوط آمونیوم اگزالات/استرانسیم کربنات، باعث افزایش دمای تجزیه آمونیوم پرکلرات شده و در نتیجه سبب کاهش سرعت سوزش در پیشرانه‌های مرکب AP/HTPB می‌شود. همچنین افزودن آمونیوم اگزالات در فرمولاسیون پیشرانه‌های مرکب AP/HTPB سبب کاهش چگالی و افزودن مخلوط آمونیوم اگزالات/استرانسیم کربنات سبب افزایش جزئی چگالی می‌شود. نتایج آزمون سرعت سوزش و حساسیت دمایی نشان داد که حساسیت دمایی سرعت سوزش پیشرانه‌های مرکب AP/HTPB با افزودن آمونیوم اگزالات یا مخلوط آمونیوم اگزالات/استرانسیم کربنات کاهش می‌یابد. حساسیت دمایی سرعت سوزش فاز متراکم نقش برجسته‌تری را در  $\sigma_p$  ایفا می‌کند. با افزودن آمونیوم اگزالات حرارت آزاد شده در سطح سوزش کاهش می‌یابد. مطابق معادله (۱۷)،  $\Psi$  با کاهش حرارت آزاد شده سطح  $(Q_s)$  کاهش می‌یابد. کاهش  $\Psi$  مطابق معادله (۱۵) منجر به کاهش حساسیت دمایی ( $\sigma_p$ ) پیشرانه‌های AP/HTPB می‌شود. افزودن مخلوط آمونیوم اگزالات/استرانسیم کربنات باعث کاهش حرارت آزاد شده در سطح سوزش و همچنین افزایش دمای سطح سوزش می‌شود. مقدار  $\Psi$  با افزایش دمای سطح سوزش و همچنین کاهش حرارت آزاد شده در سطح سوزش کاهش یافته و در نهایت (مطابق معادله (۱۵)) منجر به کاهش حساسیت دمایی پیشرانه‌های AP/HTPB می‌شود که احتمالاً به دلیل اثر دوجانبه‌ی آمونیوم اگزالات و استرانسیم کربنات می‌باشد.

#### ۵- تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از مرکز تحقیقات موسم دانشکده و پژوهشکده فنی و

از معادله (۱۵) مشخص می‌شود که حساسیت دمایی شامل دو پارامتر  $\Phi$  و  $\Psi$  می‌باشد. در اینجا  $\Phi$  حساسیت دمایی فاز گازی نامیده شده که با پارامترهای فاز گازی تعیین می‌شود و  $\Psi$  حساسیت دمایی فاز متراکم نامیده شده که با پارامترهای فاز متراکم تعیین می‌شود و در مقایسه با حساسیت دمایی فاز گازی نقش برجسته‌تری را در  $\sigma_p$  ایفا می‌کند. هر دو این پارامترها دارای واحد  $(1/K)$  می‌باشند [۲۵ و ۲۴، ۱۰، ۷].

**جدول ۲-** سرعت سوزش و حساسیت دمایی سرعت سوزش فرمولاسیون‌های مختلف.

فرمولاسیون پیشرانه	پایه	S-2	A-2
درصد استرانسیم کربنات	۰	۳	۰
درصد آمونیوم اگزالات	۰	۱	۴
سرعت سوزش، mm/s، در فشار ۷۰ bar	+۶۰°C	۵/۹۲۹	۵/۳۵۳
	+۲۵°C	۵/۴۹۶	۵/۰۰۹
	-۲۵°C	۴/۹۶۰	۴/۷۱۲
$\sigma_p$ (۱/K)	۰/۰۰۲۱	۰/۰۰۱۱	۰/۰۰۱۵
درصد کاهش حساسیت دمایی	%۴۷/۶		%۲۸/۶

افزودن مخلوط آمونیوم اگزالات/استرانسیم کربنات در فرمولاسیون «S-2»، سبب کاهش حساسیت دمایی سرعت سوزش ( $\sigma_p$ ) به میزان %۴۷/۶ در مقایسه با فرمولاسیون پایه می‌شود در حالی که افزودن %۴ آمونیوم اگزالات در فرمولاسیون «A-2»، سبب کاهش حساسیت دمایی سرعت سوزش ( $\sigma_p$ ) به میزان %۲۸/۶ در مقایسه با فرمولاسیون پایه می‌شود (جدول ۲). در واقع افزودن مخلوط آمونیوم اگزالات/استرانسیم کربنات در فرمولاسیون «S-2» نسبت به فرمولاسیون «A-2» که فقط دارای آمونیوم اگزالات می‌باشد، حساسیت دمایی را به میزان %۱۹ بیشتر در مقایسه با فرمولاسیون پایه کاهش می‌دهد. از این رو مخلوط آمونیوم اگزالات/استرانسیم کربنات افزودنی بهتری برای کاهش حساسیت دمایی ( $\sigma_p$ ) در پیشرانه‌های مرکب AP/HTPB در مقایسه با آمونیوم اگزالات می‌باشد.

مقایسه این نتایج با آنچه لی و همکاران گزارش کرده اند نشان از کاهش بیشتر حساسیت دمایی (%۲۸/۶ در مقابل %۲۳/۸) در اثر افزایش آمونیوم اگزالات به پیشرانه مرکب AP/HTPB/Al دارد در حالیکه نتایج مشابهی در مورد تأثیر افزایش مخلوط آمونیوم اگزالات/استرانسیم کربنات به همین پیشرانه مرکب به دست آمد [۷].

#### ۳-۵- تحلیل حساسیت دمایی

برای فرمولاسیون «A-2» محصولات تجزیه آمونیوم اگزالات ( $NH_3$ ،  $H_2O$ ،  $CO_2$  و  $CO$ ) باعث جابجایی موازنه واکنش شیمیایی تجزیه AP به سمت چپ می‌شوند و بدین ترتیب از تجزیه AP جلوگیری می‌کنند. علاوه بر این باعث می‌شوند حرارت آزاد شده در سطح سوزش کاهش یابد. مطابق معادله (۱۷)،  $\Psi$  با کاهش حرارت آزاد شده سطح ( $Q_s$ )

- [13] Atwood, A. I.; Boggs, T. L.; Curran, P. O.; Parr, T. P.; Hanson-Parr, D. M.; Price, C. F.; Wiknich, J. "Burning Rate of Solid Propellant Ingredients, Part 2: Determination of Burning Rate Temperature Sensitivity"; *J. Propul. Power* 1999, 15, 748-752.
- [14] Kubota, N.; Uchiyama, K.; Hirata, N. "Combustion Wave Structure of Ammonium Perchlorate Composite Propellants"; *J. Propul.* 1986, 2, 296-300.
- [15] Cohen, N. S.; Flanigan, D. A. "Mechanisms and Models of Solid-Propellant Burn Rate Temperature Sensitivity: A Review"; *AIAA* 1985, 23, 1538-1547.
- [16] Yang, V.; Brill, T. B.; Ren, W. Z. "Solid Propellant Chemistry, Combustion, and Motor Interior Ballistics", Published by the American Institute of Aeronautics, Inc, 1801 Alexander Bell Drive, Reston, Virginia 20191-4344, 2000, 185.
- [17] Manship, T. D. "High Burn Rate Solid Composite Propellants"; A Thesis, Master of Science in Aeronautics and Astronautics, Purdue University, West Lafayette, Indiana, 2010.
- [18] Kohga, M. "Burning Characteristics and Thermochemical Behavior of AP/HTPB Composite Propellant Using Coarse and Fine AP Particles", *Propellants, Explos., Pyrotech.* 2011, 36, 57-64.
- [19] Iqbal, M. M.; Liang, W. "Modeling the Moisture Effects of Solid Ingredients on Composite Propellant Properties", *Aerospace Sci. Technol.* 2006, 10, 695-699.
- [20] Ghorpade, V. G.; Dey, A.; Jawale, L. S.; Kotbagi, A. M.; Kumar, A.; Gupta, M. "Study of Burn Rate Suppressants in AP-Based Composite Propellants", *Propellants, Explos., Pyrotech.* 2010, 35, 53-56.
- [21] Kuo, K. K.; Summerfield, M. "Fundamentals of Solid Propellant Combustion"; Published by the American Institute of Aeronautics and Astronautics, Inc, 1633 Broadway, New York, N.Y. 10019, 1984, 90.
- [22] Kishore, K.; Sunitha, M. R., "Effect of Transition Metal Oxides on Decomposition and Deflagration of Composite Solid Propellant Systems: A Survey"; *AIAA* 1979, 17, 1118-1125.
- [23] Joshi, S. S.; Patil, P. R.; Krishnamurthy, V. N. "Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate in the Presence of Nanosized Ferric Oxide"; *Def. Sci. J.* 2008, 58, 721-727.
- [24] Kubota, N. "Propellants and Explosives: Thermochemical Aspects of Combustion"; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002.
- [25] Cohen-Nir, E. "Temperature Sensitivity of the Burning Rate of Composite Solid Propellants"; *Combust. Sci. Technol.* 1974, 9, 183-194.
- مهندسی دانشگاه جامع امام حسین (ع) به خاطر حمایت‌های مالی برای انجام این تحقیق قدردانی و تشکر می‌نماید.
- ### مراجع
- [1] Thakre, P.; Yang, V. "Solid Propellants"; *Encyclopedia of Aerospace Engineering* 2010, 1-10.
- [2] Gaunce, M. T.; Osborn, J. R. "Temperature Sensitivity Coefficients of Solid Propellant Burning Rate"; *Acta Astronautica* 1986, 13, 127-130.
- [3] Nguyen, T. T. "Burn Rate Temperature Sensitivity of Solid Rocket Propellants: an Overview of Current Status of Experimental Results"; 22nd Int. Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 1991, 41/1-18.
- [4] Kishore, K.; Sridhara, K. "Effect of Temperature on the Burning Rate of Solid Propellants : A Review"; *J. Propul.* 1986, 2, 193-194.
- [5] Agrawal, J. P. "High Energy Materials Propellants, Explosives and Pyrotechnics"; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2010.
- [6] Kulkarni, V. V.; Kulkarni, A. R.; Phawade, P. A.; Agrawal, J. P. "A Study on the Effect of Additives on Temperature Sensitivity in Composite Propellants"; *Propellants, Explos., Pyrotech.* 2001, 26, 125-129.
- [7] Sun, Y. L.; Li, S. F.; Ding, D. H. "Effect of Ammonium Oxalate/Strontium Carbonate on the Burning Rate Characteristics of Composite Propellants"; *J. Therm. Anal. Calorim.* 2006, 86, 497-503.
- [8] Hamke, R. E.; Gaunce, M. T.; Osborn, J. R. "The Effect of Pressure Exponent on Temperature Sensitivity"; *Acta Astronautica* 1987, 15, 377-382.
- [9] Kubota, N.; Okuhara, H. "Burning Rate Temperature Sensitivity of HMX Propellants"; *J. Propul.* 1986, 5, 406-410.
- [10] Kubota N.; Miyazaki, S. "Temperature Sensitivity of Burning Rate of Ammonium Perchlorate Propellants"; *Propellants, Explo., Pyrotech.* 1987, 12, 183-187.
- [11] Kubota, N.; Miyata, K. "Inhibition Reaction of SrCO<sub>3</sub> on the Burning Rate of Ammonium Perchlorate Propellants"; *Propellants, Explos., Pyrotech.* 1990, 15, 127-131.
- [12] Nguyen, T. T. "New Insights into the Combustion of AP/HTPB Rocket Propellants: The Catalyst Active Sites and a Combustion Flame Model for the Ferrocene-Catalysed Combustion"; *Defense Science & Technology Organisation (DSTO)*, 1996, 679-692.