

POLITECNICO DI MILANO

Facoltà di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea Specialistica
in
Ingegneria Aeronautica



Indagine Teorica e Sperimentale dei Processi di Combustione Eterogenea in
Endoreattore Ibrido

Relatore: Prof. Luciano GALFETTI

Tesi di Laurea di:

Alessandro MAZZETTI Matr. 711773

Anno Accademico 2009 - 2010

*I believe in intuition and inspiration.
Imagination is more important than knowledge.
For knowledge is limited,
whereas imagination embraces the entire world,
stimulating progress,
giving birth to evolution.
It is, strictly speaking, a real factor in scientific research.*

A. Einstein

Ringraziamenti

Il primo ringraziamento va ancora una volta e sempre ai miei genitori, senza il continuo supporto e l'assoluta dedizione dei quali il mio percorso formativo non avrebbe potuto compiersi e completarsi.

Desidero anche ringraziare il Professor Luciano Galfetti, in cui ripongo grandissima stima, sia per la persona sia per il docente, grazie alla volontà del quale mi è stata fornita una possibilità grandissima di arricchimento culturale, personale e professionale.

Non certamente per ordine di importanza, desidero ringraziare anche i miei tutor di tesi, gli ingegneri Laura Merotto e Matteo Boiocchi, per il supporto, la vicinanza, l'amicizia e per avermi mostrato che anche in questo Paese è possibile dare un contributo significativo alla ricerca mantenendo integrità morale ed onestà intellettuale.

E ringrazio l'attività di tesi con tutti i suoi annessi e connessi: le tempeste, i transitori, la vaniglia, i fururi... perché mi ha reso quel che sono oggi, vivo più che mai.

Indice Generale

Introduzione

1	Motivazioni e Obiettivi	1
1.1	Motivazioni.....	1
1.2	Obiettivi.....	2
1.3	Piano di Presentazione della Tesi.....	2
2	Sistemi di Propulsione Ibrida per Applicazioni Spaziali	3
2.1	Introduzione.....	3
2.2	Cenni Storici.....	5
2.3	Modelli per la Combustione Ibrida.....	7
2.3.1	Meccanismi di Combustione: Combustibili Tradizionali.....	8
2.3.2	Meccanismi di Combustione: Combustibili Bassofondenti.....	10
2.4	Metodi per l'Incremento della Velocità di Regressione.....	13
2.4.1	Parametri che Influenzano la Velocità di Regressione.....	13
3	Formulazioni dei Combustibili Investigati	19
3.1	Ingredienti.....	19
3.1.1	HTPB – Polibutadiene a Terminazione Idrossilica.....	19
3.1.2	IPDI – Isoforone Di-Isocianato.....	20
3.1.3	TIN – Diacetato di Stagno Dibutile in Acetato di Etile.....	21
3.1.4	DOA – Di-Octil Adipato.....	21
3.1.5	Cere Paraffiniche.....	22
3.2	Additivi Energetici.....	23
3.2.1	MgH ₂ – Idruro di Magnesio.....	26
3.3	Manifattura.....	27
3.3.1	Combustibili a base HTPB.....	27
3.3.2	Combustibili a base paraffina.....	29
3.4	Combustibili Studiati.....	30
4	Descrizione della Linea Sperimentale	32
4.1	Descrizione Generale.....	32
4.1.1	Set-up Sperimentale.....	38
4.2	Strumentazione.....	39
4.2.1	Sistema di misurazione del flusso di ossidante.....	39
4.2.2	Sistema di misurazione della pressione.....	40
4.3	Misura della Velocità di Regressione.....	41
5	Risultati dell'Indagine Sperimentale	44
5.1	Formulazioni a Base HTPB.....	44
5.1.1	HTPB Puro.....	44
5.1.2	HTPB Additivato con Idruro di Magnesio.....	46
5.2	Formulazioni a Base Paraffinica.....	49
5.3	Analisi Critica dei Risultati.....	53
6	Conclusioni e Sviluppi Futuri	58

Nomenclatura e Lista degli Acronimi	60
Bibliografia	62

Sommario

La propulsione aerospaziale di tipo ibrido offre numerosi vantaggi rispetto a sistemi di propulsione termochimica più tradizionale, tra i quali: modulabilità della spinta, sicurezza intrinseca, riduzione dei costi e basso impatto ambientale.

Al fine di poter sfruttare appieno questi numerosi aspetti positivi, è necessario superare il principale limite della propulsione ibrida: la bassa velocità di regressione.

Il presente lavoro si pone l'obiettivo di misurare, attraverso un'estesa campagna sperimentale, la velocità di regressione media di formulazioni innovative di combustibili per la propulsione ibrida.

Le formulazioni indagate sono HTPB e cere paraffiniche additivate con idruro di magnesio. Il confronto delle prestazioni balistiche di tali combustibili permette di quantificare il peso relativo, in termini di prestazioni propulsive, di alcuni tra i principali fenomeni chimico/fisici caratterizzanti la combustione delle formulazioni più innovative (additivazione con idruri metallici; effetto dell'*entrainment*)

A tal fine è in atto una specifica ed estesa indagine sperimentale volta a fornire i dati per l'elaborazione ed il confronto critico conclusivo.

Parole chiave: Combustibili ibridi, propulsione ibrida, *entrainment*, idruri metallici

Abstract

Hybrid propulsion for rocket applications shows a large number of advantages with respect to traditional thermochemical propulsion systems, which are: thrust modulation, inherent safety, low cost and environmental friendliness.

In order to achieve full exploitation of these beneficial aspects, it is necessary to overcome the main disadvantage of hybrid propulsion: low regression rate.

This thesis work has the objective to measure, through an extensive experimental campaign, the average regression rate of innovative fuel formulations for hybrid propulsion.

The fuel formulations tested are HTPB and paraffin waxes filled with magnesium hydride. The comparison of such formulations in terms of ballistic performance allows to quantify the relative importance, in terms of specifically propulsive performances, of the main chemical and physical phenomena characterizing the combustion processes of the most advanced fuel formulations (e.g. metal hydrides filling; entrainment effect).

An extensive and specific experimental campaign is realized, in order to obtain useful data for analysis and final discussion.

Keywords: hybrid fuels, hybrid propulsion, *entrainment*, metal hydrides

Capitolo 1

Motivazioni e Obiettivi

1.1 Motivazioni

La propulsione aerospaziale di tipo ibrido offre numerosi vantaggi rispetto a sistemi di propulsione termochimica più tradizionale (endoreattori a solido e a liquido), tra i quali, particolarmente significativi, la modulabilità della spinta, la sicurezza intrinseca, la riduzione dei costi e il basso impatto ambientale.

Al fine di poter sfruttare appieno questi numerosi aspetti positivi, è necessario superare il principale limite della propulsione ibrida: la bassa velocità di regressione.

Numerosi studi internazionali hanno indagato e indagano i fenomeni chimico-fisici in gioco nella propulsione ibrida, con lo specifico obiettivo di aumentare la velocità di regressione del combustibile solido. L'indagine si concentra sull'obiettivo di aumentare la velocità di regressione, mantenendo nel contempo i vantaggi peculiari della tecnologia ibrida, al fine di renderla competitiva rispetto alle soluzioni propulsive più tradizionali.

Nonostante questo sforzo di indagine, numerosi aspetti connessi alla propulsione ibrida rimangono, allo stato attuale, non pienamente compresi, e ulteriori indagini sono necessarie al fine di perfezionare la comprensione dei numerosi fenomeni chimico-fisici, complessi e interdipendenti, che entrano in gioco nella propulsione ibrida.

I filoni di indagine attualmente più promettenti per l'incremento della velocità di regressione comprendono un approccio chimico (additivazione con materiali energetici, tra cui idruri metallici), uno fisico (sfruttamento del fenomeno dell'entrainment di combustibili bassofondenti), ed uno fluidodinamico (incremento del coefficiente di scambio termico tramite l'impiego di dispositivi atti ad incrementare il livello di turbolenza).

1.2 Obiettivi

Il presente lavoro si inserisce nell'ambito di ricerca brevemente delineato, e si pone l'obiettivo di indagare le prestazioni balistiche di combustibili innovativi per la propulsione ibrida.

In particolare, l'impiego di idruro di magnesio come additivo energetico, e l'impiego di cere paraffiniche in grado di dare luogo al fenomeno dell'*entrainment* di gocce di combustibile nel flusso di ossidante, permettono di quantificare i relativi contributi alla velocità di regressione del combustibile. Il confronto tra le prestazioni delle formulazioni innovative di combustibile indagate in questo lavoro si propone di dare un contributo alla comprensione dei fenomeni che governano la combustione in un endoreattore di tipo ibrido. Tale comprensione è essenziale ai fini di un ulteriore sviluppo della tecnologia ibrida, e a un pieno sfruttamento delle sue numerose potenzialità.

1.3 Piano di Presentazione della Tesi

Dopo la descrizione delle motivazioni del lavoro di tesi e degli obiettivi perseguiti, si illustra il piano di presentazione suddiviso per capitoli.

Il **capitolo 2** introduce le caratteristiche della propulsione ibrida per applicazioni spaziali, descrivendone gli aspetti essenziali, delineandone con precisione vantaggi e svantaggi. Si prosegue con una panoramica storica che delinea le principali fasi di sviluppo di tale tecnologia. Nel seguito del capitolo si approfondiscono i modelli di combustione per combustibili tradizionali e bassofondenti.

Il **capitolo 3** tratta delle formulazioni di combustibile investigate durante la campagna sperimentale. Vengono descritti in dettaglio gli ingredienti utilizzati, le tecniche di manifattura e si riporta l'elenco dei combustibili caratterizzati.

Il **capitolo 4** descrive l'apparato sperimentale utilizzato, soffermandosi sulla strumentazione del banco e sulla tecnica di misura della velocità di regressione media.

Nel **capitolo 5** vengono presentati e discussi i risultati ottenuti durante il lavoro di tesi. Le prestazioni balistiche dei combustibili a base paraffinica vengono confrontate con quelle dei combustibili a base HTPB. Il contributo dell'additivazione con idruro di magnesio alla velocità di regressione viene analizzato criticamente per ciascuna delle tipologie di combustibile oggetto di caratterizzazione.

Nel **capitolo 6** si traggono le conclusioni del lavoro di tesi, conseguenti all'analisi critica, cercando anche di proporre alcuni utili sviluppi futuri.

Capitolo 2

Sistemi di Propulsione Ibrida per Applicazioni Spaziali

2.1 Introduzione

Il propulsore ibrido per applicazioni spaziali si caratterizza e definisce per la presenza di combustibile ossidante in diverse fasi di aggregazione. Tipicamente si ha un combustibile solido a geometria cilindrica con il quale viene fatta reagire la specie ossidante in fase gassosa o di *spray* liquido: questa configurazione prende il nome di *ibrido diretto*.

Il motore risultante mostra caratteristiche miste tra quelle tipiche della propulsione a propellente solido e quelle della propulsione a combustibile/ossidante liquido, cosa che garantisce potenzialmente una maggiore versatilità sia in fase di progetto sia in fase operativa.

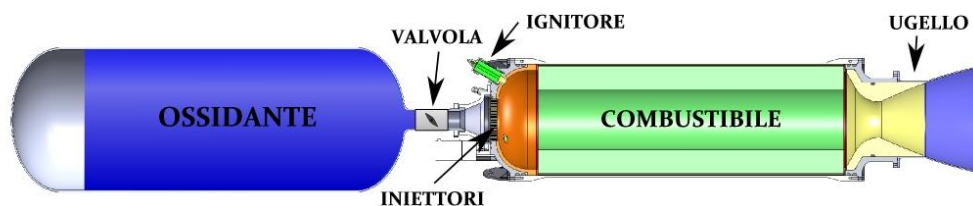


Figura 2.1 Schema di propulsore ibrido.

La figura 2.1 rappresenta lo schema classico di un propulsore ibrido diretto, con ossidante liquido (o gassoso) iniettato su combustibile in fase solida tramite un sistema valvola-iniettore.

Nella figura, per semplicità, viene omissa il sistema di pressurizzazione della specie ossidante, che può variare a seconda della sua natura e delle specifiche richieste di missione, così come la geometria della perforazione del combustibile, al fine di mostrare uno schema a validità generale.

Le caratteristiche principali di un propulsore ibrido sono riassumibili come segue.

Vantaggi

- Sicurezza intrinseca
 - La separazione fisica di combustibile e ossidante elimina i rischi di esplosione e la possibilità di accensioni accidentali causate da vibrazioni o urti;
 - è possibile lo spegnimento d'emergenza tramite chiusura del flusso di ossidante.
- Flessibilità operativa
 - Sono possibili spegnimento ed eventuale riaccensione agendo solamente sulla valvola di controllo dell'ossidante.
- Affidabilità operativa
 - Il sistema è caratterizzato da notevole semplicità di realizzazione (rispetto alla propulsione a liquido);
 - La fiamma di tipo diffusivo garantisce elevata tolleranza alle imperfezioni o a danneggiamenti (minori) del grano combustibile, eliminando i rischi di frattura catastrofica presenti nella propulsione a solido.
- Ampia scelta di combustibili ed ossidanti
 - Virtualmente ogni sostanza combustibile ed ogni specie altamente ossidante possono essere impiegate in propulsione ibrida.
- Ridotti costi ed impatto ambientale
 - La maggiore semplicità costruttiva rispetto alla propulsione a liquido e l'ampia gamma di scelta per la coppia combustibile/ossidante consentono una riduzione dei costi operativi e di progetto;
 - un'opportuna scelta della coppia combustibile ossidante consente di limitare l'impatto ambientale.
- Buone prestazioni propulsive
 - la propulsione ibrida permette un livello energetico paragonabile a quella a liquido a causa dell'uso dei medesimi ossidanti e un impulso specifico paragonabile superiore a quello tipico della propulsione a solido, e paragonabile a quello della propulsione a liquido.

Svantaggi

- Bassa velocità di regressione
 - la lenta pirolisi del grano solido per combustibili ibridi tradizionali determina una bassa velocità di regressione.

- Bassa sensibilità della velocità di regressione alle condizioni operative
 - La pressione e le altre condizioni operative sono poco influenti sulla velocità di regressione (r_f) e ciò conduce alla necessità di realizzare ampie superfici di regressione.
- Bassa qualità di combustione
 - La combustione è inefficiente e generalmente più ruvida rispetto alle soluzioni a solido e a liquido, con presenza di instabilità anche longitudinali.
- Difficoltà di realizzazione su grandi scale
 - Per contrastare la bassa velocità di regressione che deriva dalla caratteristica struttura della fiamma, i combustibili ibridi richiedono elevate aree di combustione, le quali rendono necessario adottare volumi maggiori, con il conseguente aumento delle masse inerti.

2.2 Cenni Storici

In questa sezione verrà presentata una breve rassegna storica relativa alla propulsione ibrida, al fine di poter inquadrare nel modo migliore l'evoluzione di tale tecnologia e poterne desumere le prospettive future d'applicazione. Verranno inoltre brevemente delineati alcuni esempi di propulsori spaziali ad alte prestazioni, *booster* di elevate dimensioni, e unità ausiliarie di generazione di potenza (APU) [1].

La concezione dei primi propulsori ibridi risale agli anni '30 del XX secolo, con i primi test pressoché contemporanei negli USA (*California Rocket Society*) ed in Germania (razzo ibrido a LOx-Grafite, *Oberth*). Tuttavia i risultati più significativi si ebbero negli anni '40, utilizzando combustibili come: legno, cera caricata con polvere di carbone ed anche, infine, combustibili a base di gomme.

Le prime indagini sperimentali di tipo analitico (da parte di G. Koore e K. Berman, presso *General Electric*), alla fine degli anni '40, permisero di verificare alcune importanti caratteristiche di questo tipo di propulsione: uniformità longitudinale nella combustione, trascurabilità di eventuali cricche o fessurazioni del grano combustibile, assenza o rarità di accensioni brusche, stabilità di combustione, facilità di regolazione.

Con gli anni '50 e '60 iniziarono a svilupparsi interessanti studi sugli ibridi inversi, ovvero propulsori in cui l'ossidante fosse in fase solida mentre il combustibile in fase liquida o gassosa.

Successivamente alle prime scarse prestazioni di motori basati su idrazina e differenti tipologie di perclorati (d'ammonio, nitronio), una serie di studi NASA

basati sull'uso di combustibile HTPB additivato con litio e FLOX come ossidante (miscela di fluoro e ossigeno) diedero risultati promettenti in termini di impulso specifico (380 – 400 s) e di regolarità ed efficienza della combustione, con tuttavia significativi problemi di conducibilità dovuti all'alto contenuto di litio.

Sempre a seguito di ricerche NASA, un altro approccio mirato ad ottenere prestazioni elevate prevedeva lo sfruttamento della reazione tra ossigeno, idrogeno e berillio. Sebbene l'impulso specifico teorico stimato fosse dell'ordine di 500 s, il più alto calcolato per la propulsione di tipo chimico, questa possibile strada fu abbandonata a causa dei significativi problemi di tossicità derivanti dall'utilizzo del berillio.

Un altro filone storico particolarmente interessante per la propulsione ibrida si caratterizza per il tentativo di utilizzare rifiuti di vario genere come combustibile solido: dagli pneumatici usati (opportunamente sminuzzati e legati tramite collante), ai rifiuti organici dei veicoli spaziali con equipaggio umano (tessuti, carta, scarti di cibo, ecc.). Il motivo per cui è stato possibile indagare la possibilità di utilizzare rifiuti come combustibile risiede nella tolleranza ai difetti tipica del combustibile solido; infatti, per un combustibile per propulsore ibrido, a differenza di quanto avviene per un propellente solido, non sono richieste elevate proprietà meccaniche.

Negli anni '80 furono principalmente due i filoni di sviluppo che diedero nuovo impulso alla ricerca sulla propulsione ibrida: la volontà delle nazioni industrializzate di garantirsi un accesso autonomo per la messa in orbita di satelliti commerciali ed alcuni catastrofici episodi che coinvolsero la propulsione a solido (il disastro dello *Shuttle Challenger* e del vettore *Titan III*).

Uno dei più interessanti tentativi di sviluppare la propulsione ibrida è stato attuato a metà degli anni '80 dalla società AMROC Inc., basati sulla coppia HTPB e LOx, con spinte nel vuoto dell'ordine di 1500 kN [2].

Questa applicazione si è configurata come una pietra miliare nella storia dello sviluppo della propulsione spaziale ibrida, in quanto ha dimostrato la possibilità di sviluppare con successo questo genere di motori anche su grandi scale, e ad una frazione del costo di propulsori tradizionali a propellente solido.

Nel 1999 un consorzio formato da NASA/MSFC e Lockheed-Martin ha avviato un programma di ricerca ibrido, utilizzando la combinazione LOx-HTPB: nonostante il successo del programma con il raggiungimento della quota di 42 km da parte di un razzo di prova, propulsori ibridi ad elevate spinte basate sulla suddetta coppia combustibile ossidante sono ancora lontani dalla piena maturità operativa [3].

Un altro impulso alla propulsione ibrida è stato dato da una nuova applicazione: il turismo spaziale. La società SpaceDev, fondata nel 1997 da James W. Benson, ha sviluppato il motore ibrido basato su HTPB e tetrossido d'azoto, per il veicolo dimostratore suborbitale SpaceShip One proprio con il fine di

verificare la fattibilità nella realizzazione di un vettore sicuro ed affidabile per applicazioni turistiche civili.

Un risvolto ancor più recente per gli ibridi è costituito dall'introduzione e dall'investigazione delle paraffine, da parte di Arif Karabeyoglu, presso la Stanford University [4] – dimostrando come sia possibile incrementare da 3 a 5 volte la velocità di regressione rispetto all'HTPB usando paraffina come combustibile.

L'ibrido sembra quindi sempre più promettente in un mercato che richiede versatilità, sicurezza e riduzione dei costi.

2.3 Modelli per la Combustione Ibrida

Alcune delle proprietà desiderabili dei combustibili ibridi, come la scarsa sensibilità a difetti meccanici del grano, dipendono direttamente dalla struttura della fiamma che si instaura quando il combustibile e l'ossidante, mantenuti in fasi distinte, vengono a contatto. Risulta quindi necessario, al fine di comprendere appieno le peculiarità di funzionamento di un propulsore di tipo ibrido, studiarne il modello di fiamma.

Il processo reale di combustione è estremamente complesso, perché coinvolge trasferimenti di calore e di massa accoppiati reciprocamente. Tale accoppiamento determina una forte influenza delle caratteristiche del flusso sull'intero processo di combustione.

Anche la scelta della formulazione di combustibile gioca un ruolo fondamentale nel determinare le caratteristiche della combustione e, di conseguenza, le prestazioni finali del motore.

Come precedentemente accennato, teoricamente qualunque sostanza combustibile può essere utilizzata per la propulsione termochimica di tipo ibrido. Tuttavia vi sono particolari famiglie di polimeri che si sono affermate per lungo tempo come buona soluzione di compromesso tra prestazioni balistiche e proprietà meccaniche. Tra queste, si citano i combustibili a base di polibutadiene a terminazione idrossilica (HTPB), il cui meccanismo di combustione è stato studiato in alcuni lavori fondamentali [5].

Una delle più recenti frontiere della ricerca propulsiva è costituita dai materiali cosiddetti *bassofondenti*, facenti parte della famiglia delle paraffine, in grado di generare uno strato superficiale liquido e aventi ottime potenzialità in termini di aumento della velocità di regressione (si veda [6]). Tali combustibili presentano meccanismi di combustione diversi da quelli tipici di combustibili solidi tradizionali, che includono la determinazione delle condizioni necessarie per lo sviluppo del fenomeno di *entrainment* (si veda il paragrafo 2.3.2).

Nel seguito si esamineranno nel dettaglio i meccanismi di combustione in combustibili tradizionali e bassofondenti, mettendo in evidenza le caratteristiche peculiari di ciascuna delle due famiglie.

2.3.1 Meccanismi di Combustione: Combustibili Tradizionali

Il meccanismo di combustione in combustibili a base HTPB può essere schematizzato come segue: si considera la presenza di uno strato limite fluidodinamico al di sopra della superficie del combustibile, generato dal flusso di ossidante gassoso che scorre sopra il grano solido.

All'interno dello strato limite si trova il fronte di fiamma, come schematizzato in figura 2.3.

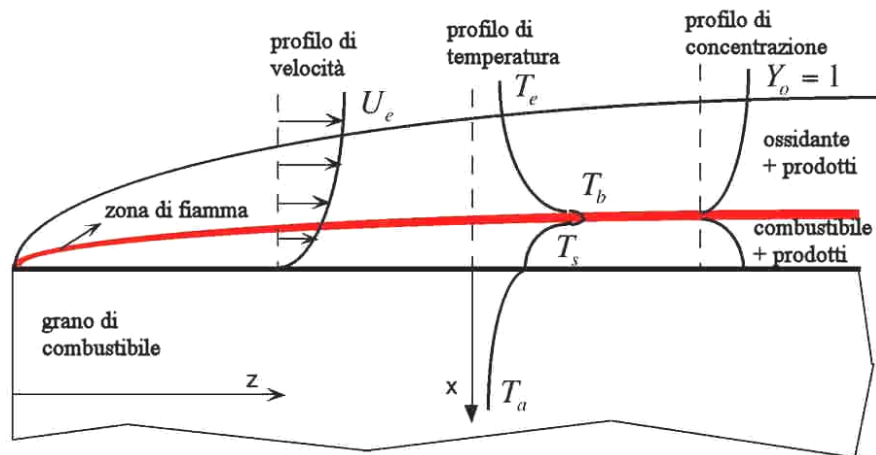


Figura 2.4. Schema del meccanismo di combustione per ibridi diretti.

A seguito dell'ignizione, il combustibile sublima progressivamente per effetto degli scambi termici radiativo e convettivo tra zona di fiamma e superficie. La massa vaporizzata di combustibile si mescola con l'ossidante gassoso all'interno dello strato limite, dando origine a una sottile zona di fiamma in corrispondenza delle condizioni stechiometriche. Lo scambio di calore tra la zona di fiamma e la superficie alimenta la vaporizzazione di ulteriore massa di combustibile, dando luogo ad una fiamma auto-sostenuta.

La fiamma risulta quindi tipicamente diffusiva, con un fronte posizionato in corrispondenza della regione (sempre interna allo strato limite) in cui ossidante e combustibile si trovano in rapporto stechiometrico.

E' ben noto come fiamme dominate da processi di diffusione e non dai processi tipici della cinetica chimica, che caratterizzano fiamme di tipo premiscelato, siano intrinsecamente più lente.

E' quindi evidente come i meccanismi presenti siano estremamente numerosi, interdipendenti ed eterogenei: la sublimazione del combustibile, la sua diffusione all'interno dello strato limite, il miscelamento con l'ossidante, le reazioni chimiche di combustione nella fiamma, l'onda termica di ritorno alla superficie (con contributi convettivi e radiativi).

Inoltre, il gas più freddo che si genera dal combustibile in sublimazione, crea un effetto di *blowing* o "soffiamento", caratteristico della propulsione ibrida, il quale raffredda la superficie, sfavorendo il ritorno termico ad essa – effetto noto con il nome di "bloccaggio", cui si aggiunge un'allontanamento del fronte di fiamma dovuto proprio alla presenza di questa massa di gas soffiati.

E' evidente quindi come i processi di combustione in un propulsore ibrido siano decisamente più complessi e articolati rispetto a quelli che avvengono in presenza di propellenti solidi o in coppie combustibile/ossidante nella medesima fase liquida – risulta fondamentale comprendere questi processi, che governano la velocità di combustione, con l'obiettivo da un lato di predire e dall'altro di poter sviluppare propulsori dalle prestazioni sempre migliori.

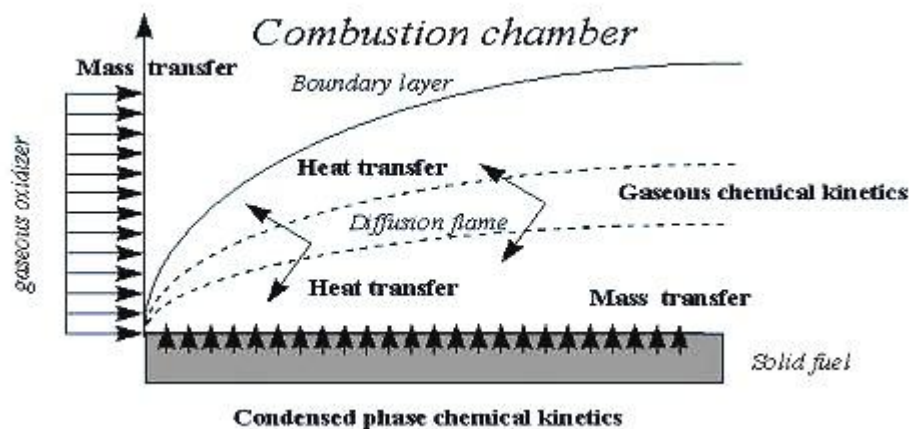


Figura 2.5. Schema del meccanismo di combustione per ibridi diretti.

Di conseguenza, per poter stimare la velocità di regressione stessa, è necessario modellare l'accoppiamento di tutti i processi in atto. Questo può però avvenire, come noto, con differenti livelli di approssimazione.

Una delle teorie più influenti in merito al comportamento della velocità di regressione fu elaborata da Marxman et al. [7] attorno al 1960, tramite un approccio basato sullo studio di combustione turbolenta su di una superficie piana.

Il risultato di questi studi individuò il trasferimento convettivo, dalla fiamma alla superficie del combustibile, come elemento primario dominante sulla velocità di regressione del combustibile solido stesso. Il flusso di massa locale, G , fu individuato come parametro operativo principale per governare la velocità di regressione.

Studi più recenti, svolti da Chiaverini et al. [8], hanno studiato approfonditamente la velocità di regressione ed il comportamento delle onde termiche in motori ibridi di piccola scala, basati su HTPB (polibutadiene a terminazione idrossilica) come combustibile e ossigeno come ossidante, ricavando leggi semi-empiriche per correlare le velocità di regressione misurate ai processi di trasferimento termico.

2.3.2 Meccanismi di Combustione: Combustibili Bassofondenti

Una delle famiglie di sostanze potenzialmente più promettenti per l'utilizzo come combustibile in endoreattori di tipo ibrido è costituita dai materiali definiti "bassofondenti". Questa tipologia di combustibile si caratterizza per la generazione di un sottile strato liquido superficiale a bassa viscosità durante la pirolisi: l'interazione con il flusso gassoso di ossidante in arrivo instabilizza la superficie, con la conseguente formazione di gocce a partire dalle estremità delle onde risultanti dall'instabilizzazione stessa.



Figura 2.6. Schema del meccanismo di instabilizzazione di combustibili bassofondenti.

Le gocce quindi danno luogo al fenomeno di *entrainment*, ovvero al trascinarsi delle gocce nella corrente di ossidante, all'interno della quale avviene la combustione.

È proprio questo effetto di atomizzazione, sostituito al processo di sublimazione precedentemente descritto, che garantisce una velocità di regressione più elevata, per due ordini principali di motivi:

1. le gocce assorbono una quantità minore di energia (calore di evaporazione e non di sublimazione);

2. l'effetto di bloccaggio è minore, con conseguenze meno negative sulla trasmissione di calore per convezione.

Questi effetti vantaggiosi sono ormai ampiamente studiati e documentati, si vedano infatti i lavori di Karabeyogu et al. [6], i quali hanno approfondito la teoria relativa a combustibili solidi in grado di formare uno strato liquido sulla loro superficie di combustione.

La tendenza all'instabilizzazione di questo strato superficiale, che porta all'effetto di *entrainment*, dipende fortemente da alcune delle sue caratteristiche fisiche, essendo inversamente proporzionale a viscosità ed a tensione superficiale.

È dimostrato che lo strato superficiale liquido può essere instabile a causa di numerosi e differenti parametri. In [9] è possibile individuare relazioni empiriche che correlano i parametri d'instabilità al fenomeno dell'*entrainment* di gocce in un flusso gassoso.

Si identifica infatti un trasferimento di massa dovuto all'*entrainment* pari a:

$$\dot{m}_{ent} = -13.3 \ln(1 - e_0) \dot{m}_l$$

Dove:

$$e_0 = \tilde{e}_0(X_e)$$

È una funzione di proporzionalità dimensionale dipendente da pressione dinamica P_d , tensione superficiale S e da un rapporto di temperature:

$$X_e = \frac{P_d^{0.5}}{S(T_g/T_v)^{0.25}}$$

Tramite un bilancio delle forze di taglio all'interfaccia liquido-gas è possibile inoltre ricavare la seguente scrittura:

$$\dot{m}_l = \frac{P_d c_f H^2 \rho_l}{2\mu_l S}$$

ottenuta in condizioni sperimentali in cui non vi era iniezione di liquido in direzione assiale: ciò potrebbe essere fonte di errore per elevati trasferimenti di massa in cui la riduzione di spessore dello strato liquido fosse significativa.

L'equazione che esprime il trasferimento di massa per *entrainment* è però valida esclusivamente per valori di X_e maggiori di 2109. Ciò indica l'esistenza di un valore critico al di sotto del quale non si verifica tale fenomeno.

Dalle equazioni appena mostrate risulta immediato vedere come la pressione gasdinamica risulti instabilizzante al contrario di tensione e viscosità superficiale, che invece hanno effetto opposto.

Per tenere conto dell'instabilizzazione dello strato superficiale con conseguente effetto di *entrainment* delle goccioline liquide si rende quindi necessario modificare la teoria classica della combustione ibrida come segue:

1. Il calore di gasificazione effettivo deve essere ridotto per via dell'effetto meccanico di *entrainment* delle goccioline liquide nel flusso gassoso, che riducono parzialmente l'energia di evaporazione richiesta per il trasferimento di massa dalla superficie al flusso; vi è anche una differenza entalpica tra la fiamma e la superficie, tuttavia essa risulta trascurabile rispetto all'altro fenomeno appena descritto.
2. Il fattore di bloccaggio deve essere modificato per tenere in considerazione il flusso bifase, data la presenza di goccioline liquide. Un possibile approccio consiste, in prima approssimazione, nel considerare un fattore di bloccaggio di evaporazione, dipendente esclusivamente dal trasferimento di massa della fase gas. L'assunzione è ragionevole se si considera che la combustione ibrida è generalmente caratterizzata da ratei elevate velocità di soffiamento, che a loro volta danno luogo a ridotti tempi di residenza delle goccioline al di sotto del *flame sheet* diffusivo.
3. Le increspature date dall'instabilità dello strato liquido aumentano la rugosità superficiale, cui è direttamente proporzionale il trasferimento termico dal fronte di fiamma alla superficie del combustibile.

Pertanto è possibile scrivere la velocità di regressione di un combustibile ibrido come somma di due contributi: il primo derivante dalla vaporizzazione del liquido nel flusso gassoso ed il secondo derivante dal fenomeno di *entrainment*, correlato al trasferimento di massa estratto meccanicamente dalla superficie del liquido.

Per quanto originariamente elaborata per combustibili solidi criogenici, la teoria dell'*entrainment* di goccioline liquide è stata dimostrata come valida dagli studi citati di Karabeyoglu et al. anche per alcani con numero di atomi di carbonio compreso tra 16 e 50, tra cui si evidenziano cere paraffiniche e polietileniche.

È possibile quindi comprendere come combustibili in grado di produrre effetto di *entrainment* risultino estremamente interessanti dal punto di vista delle prestazioni propulsive, in quanto la teoria dello strato liquido superficiale sottile (anche in grado quindi di spiegare la bassa velocità di regressione di combustibili ad alta viscosità) afferma che essi si caratterizzano per il ridotto calore effettivo di gasificazione, il ridotto fattore di bloccaggio e la maggiore rugosità superficiale: tre peculiarità che, unite, potrebbero consentire di ottenere velocità di regressione di un ordine di grandezza superiori rispetto a quelle ipotizzabili attraverso la teoria classica.

Di contro, i combustibili bassofondenti presentano proprietà meccaniche insufficienti, tali da renderli scarsamente utilizzabili in pratica. Al fine di ovviare a questa limitazione, sono in corso ricerche [10] volte a rinforzare i combustibili paraffinici con una schiuma poliuretanica, con lo scopo di ottenere buone proprietà meccaniche mantenendo nel contempo prestazioni balistiche più elevate di quelle tipiche dei combustibili tradizionali.

2.4 Metodi per l'Incremento della Velocità di Regressione

Si è visto come la velocità di regressione in propulsori ibridi sia intrinsecamente bassa a causa della struttura di fiamma tipica di questi endoreattori. Di conseguenza, in ambito internazionale, sono in corso ricerche volte a incrementare i valori di velocità di regressione. Il superamento del limite intrinseco della propulsione ibrida permetterebbe infatti di rendere tale tecnologia estremamente competitiva rispetto alle soluzioni più tradizionali, in quanto più versatile e più sicura dei propulsori concorrenti.

I filoni di indagine più promettenti, attualmente, per l'incremento della velocità di regressione, sono tre:

1. un approccio chimico, che consiste nell'introduzione di additivi energetici (polveri metalliche nanometriche, idruri metallici) nel grano di combustibile [8], [11], [12], [13];
2. un approccio chimico/fisico, che utilizza combustibili a base di paraffine, sfruttando il processo di *entrainment*, per cui si vedano [4], [5], [6], [14], [15];
3. un approccio fluidodinamico, basato sulla generazione di turbolenza per accrescere lo scambio termico, come in [16], [17], [18].

I parametri che influenzano la velocità di regressione del combustibile solido sono diversi e intercorrelati in modo complesso. Nel seguito si analizzano brevemente i parametri di maggior rilievo nella determinazione della velocità di regressione del combustibile solido, evidenziandone il ruolo e l'importanza relativa.

2.4.1 Parametri che influenzano la velocità di regressione

Complessivamente, i fenomeni che hanno un ruolo di rilievo nella combustione in endoreattore di tipo ibrido, e in particolare sulla velocità di regressione del combustibile, risultano essere ([19]):

1. lo scambio termico conduttivo, convettivo e per irraggiamento;
2. il soffiamento dello strato limite;

3. l'effetto della pressione sulla velocità di regressione;
 4. l'effetto del flusso di ossidante sulla velocità di regressione;
 5. la presenza di additivi energetici (polveri metalliche, idruri).
1. Un'analisi approssimata dello scambio termico alla superficie di regressione può essere svolta come in [6] e [8], tramite l'applicazione di un bilancio del tipo:

$$\dot{q}_s = \rho_f r_f h_f = h \Delta T = k \left. \frac{dT}{dy} \right|_{s,g} = \dot{q}_{gs}$$

in cui sono confrontate le potenze scambiate per convezione e per conduzione, le quali a loro volta sono legate alla velocità di regressione del combustibile.

Tramite l'ipotesi ulteriore di considerare di uguale entità i parametri di diffusione della quantità di moto e dell'energia, è possibile procedere secondo l'analogia di Reynolds (soluzione approssimata dello strato limite su lastra piana), secondo cui:

$$Nu_x = \frac{Cf}{2} Re_x$$

In particolare, dato che è di interesse il parametro di velocità di regressione, è possibile esprimere i seguenti legami:

$$St = \frac{Nu}{Re \cdot Pr}$$

$$St = \frac{\dot{q}_{gs}}{\rho_e v_e \Delta h} = \frac{1}{2} C_f Pr^{-2/3}$$

$$\Delta h = c_p (T_f - T_s)$$

Arrivando quindi alla scrittura:

$$r_f = \frac{\dot{q}_{gs}}{\rho_f h_f} = \frac{1}{2} C_f Pr^{-2/3} \cdot \frac{\rho_e v_e \Delta h}{\rho_f h_f}$$

Il contributo dello scambio termico per irraggiamento, in accoppiamento a scambio convettivo, d'altro canto, può essere espresso tramite estensione

dell'equazione di conservazione dell'energia alla superficie, come da [7] e [20]:

$$\dot{q}_s = \rho_f r_f h_f = \dot{q}_{conv} \exp\left(-\frac{\dot{q}_{rad}}{\dot{q}_{conv}}\right) + \dot{q}_{rad}$$

Ove sia:

$$\dot{q}_{rad} = \sigma \varepsilon_s [\varepsilon_g T_f^4 - T_s^4] = \sigma \varepsilon_s [(1 - e^{-\alpha N z}) T_f^4 - T_s^4]$$

2. Inoltre è fondamentale considerare la correzione da apportare ai coefficienti a causa dell'iniezione di massa dovuta alla gasificazione del combustibile stesso:

$$B(x) = \frac{1}{C_f / 2} \frac{\dot{m}_f}{\dot{m}_{ox} + \dot{m}_f(x)}$$

Pervenendo, come da [8] ad una formula approssimata della r_f , per numeri di Reynolds (basati sulla distanza x) dell'ordine di 10^6 , pari a:

$$r_f \approx \text{Re}_x^{-0.2} B^{0.23} \frac{\rho_e v_e}{\rho_f}$$

3. Per quanto riguarda l'influenza della pressione, essa non è indipendente dagli effetti di scambio termico per convezione e per irraggiamento ([13], [21]).

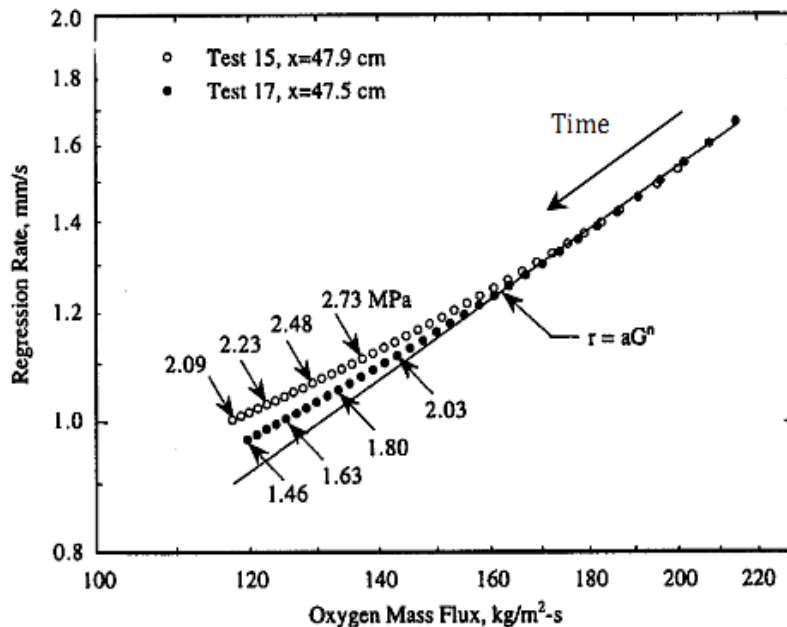


Figura 2.7 Andamento della velocità di regressione in funzione del flusso di ossidante[13].

In presenza di scambi termici per pura convezione, il legame tra velocità di regressione e flusso di ossidante è lineare su scale logaritmiche per entrambi i parametri.

A flussi inferiori ai $140 \text{ kg/m}^2\text{-s}$ la pressione ha effetto di aumentare la velocità di regressione a causa del maggior flusso termico globale alla superficie.

Gli scambi termici radiativi hanno da parte loro l'effetto di ridurre la pendenza della curva r_f/G_{ox} ai flussi più bassi, a causa del fatto che l'esponente della relazione r_f-G_{ox} stessa si riduce a causa della minore importanza della convezione qualora si considerino anche gli scambi termici per irraggiamento.

4. L'effetto del flusso di ossidante è generalmente di aumentare il tasso di pirolisi del combustibile, inducendo un aumento della velocità di regressione. In figura 2.8 è riportato, a titolo di esempio, un classico risultato di Karabeyoglu ([5]), in cui sono confrontate le prestazioni di un combustibile paraffinico e di HTPB.

La figura permette due osservazioni:

- combustibili a base paraffinica presentano valori della velocità di regressione nettamente superiori a quelli relativi a combustibili a maggiore viscosità (HTPB), come anticipato nella trattazione teorica precedentemente descritta;

- sia combustibili bassofondenti sia combustibili tradizionali presentano un incremento della velocità di regressione direttamente proporzionale al flusso di ossidante.

Si sottolinea come i risultati presentati nella figura 2.8 siano relativi alla relazione empirica [16]:

$$\bar{r} = 0.488 \bar{G}_{ox}^{0.62}$$

che è in grado di fornire generalmente un buon grado di approssimazione, sebbene in alcuni casi possa essere sostituita dalle formule più precise presentate precedentemente nel capitolo.

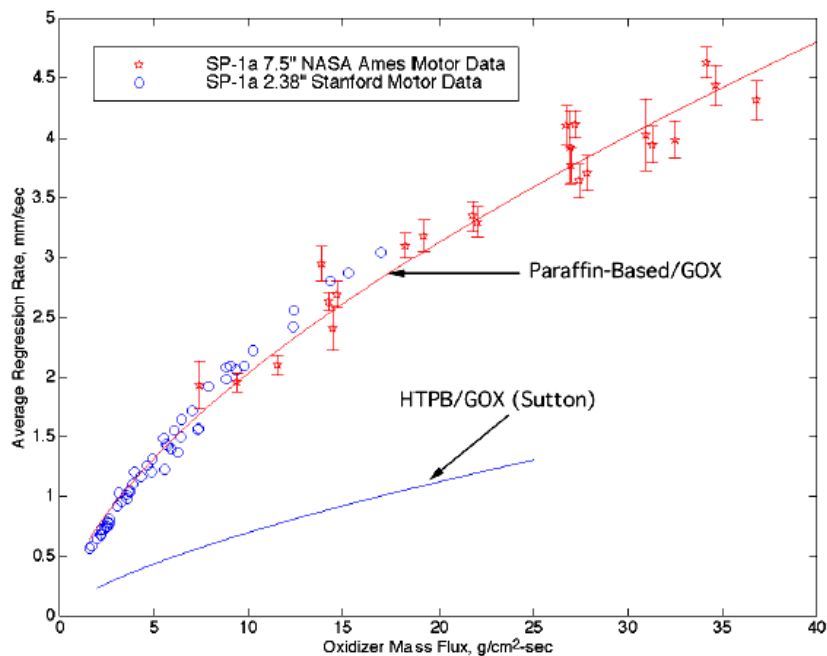


Figura 2.8 Andamento della velocità di regressione in funzione del flusso di ossidante per HTPB e paraffina [5].

5. Infine, per quanto riguarda la presenza di additivi energetici quali polveri o idruri metallici, è immediatamente intuibile come parte del calore di combustione venga assorbito dal particolato stesso. E' possibile quindi considerare la modificazione di densità ed entalpia di evaporazione del combustibile dovuta alla presenza di particelle addizionate. Per un particolato che raggiunga la temperatura T_s , è possibile scrivere:

$$h_{f,eff} = (1-z)h_{f,legante} + zC_{p,met}(T_s - T_i)$$

$$\rho_f = \left(\frac{z}{\rho_{met}} + \frac{1-z}{\rho_{legante}} \right)^{-1}$$

La combustione in presenza di particolato può avvenire per reazioni omogenee nella fase gas o per reazioni eterogenee sulla superficie delle particelle a seconda della dimensione tipica del particolato. Per definire il regime di combustione in atto è possibile confrontare le scale temporali proprie dei processi di diffusione della quantità di moto e dell'energia con la scala temporale della cinetica chimica.

Tramite il numero di Damköhler

$$Da = \frac{t_{b,diff}}{t_{b,ch}}$$

è possibile identificare immediatamente se il processo di combustione dominante sia controllato dalla diffusione ($Da \gg 1$) o dalla cinetica chimica ($Da \ll 1$). In tabella 2.1 sono riassunte le caratteristiche salienti dei regimi di combustione tipici delle particelle nanometriche e micrometriche.

	NUMERO DI DAMKÖHLER	
	Da » 1	Da « 1
REGIME DI COMBUSTIONE	Controllato da DIFFUSIONE	Controllato da CINETICA CHIMICA
SCALE TEMPORALI	$t_b \approx D^2$	$t_b \approx D^1$
TIPO DI REAZIONE	reazione omogenea in fase gas	reazione eterogenea alla superficie
TEMPERATURA DI COMBUSTIONE	indipendente dalla pressione	$T_{comb} \approx p^{-1}$
DIMENSIONI DEL PARTICOLATO	micrometrico	nanometrico

Il presente lavoro di tesi si concentra sull'investigazione relativa ai primi due aspetti precedentemente elencati, tramite una campagna sperimentale volta all'indagine degli effetti sulla velocità di regressione sia dell'additivazione di combustibili tradizionali con idruri metallici (MgH_2 , $LiAlH_4$) sia dell'utilizzo di combustibili bassofondenti a base di cere paraffiniche.

Capitolo 3

Formulazioni dei Combustibili Investigati

Il presente capitolo fornisce una descrizione degli ingredienti utilizzati per la manifattura dei combustibili studiati durante la campagna sperimentale. Un paragrafo è riservato alla descrizione degli additivi energetici utilizzati in questo lavoro. Vengono poi descritte le tecniche di manifattura impiegate per la preparazione dei combustibili a base HTPB e di quelli a base paraffinica. L'ultimo paragrafo riporta infine le tabelle che descrivono le formulazioni investigate nel presente lavoro.

3.1 Ingredienti

I combustibili investigati in questo lavoro di tesi si dividono in due famiglie: combustibili a base HTPB e combustibili a base paraffinica.

Il presente paragrafo descrive nel dettaglio gli ingredienti utilizzati e le relative proprietà.

3.1.1 HTPB – Polibutadiene a Terminazione Idrossilica

L'HTPB è un materiale polimerico comunemente utilizzato in applicazioni propulsive spaziali: risultato della polimerizzazione del monomero butadiene (C_4H_6), la molecola presenta ai suoi estremi dei gruppi funzionali del tipo ossidrilico (-OH).

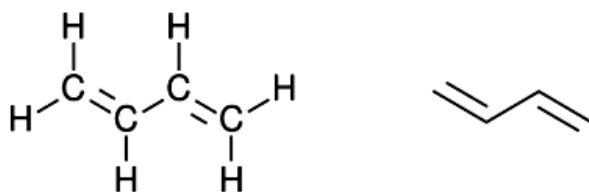


Figura 3.1. Struttura atomica del butadiene.

Poiché le sue proprietà sono strettamente dipendenti dalla specifica miscela e dalle procedure di *curing*, valori standard non sono disponibili, ma devono essere determinati caso per caso.

Il suo utilizzo per applicazioni propulsive deriva dal buon compromesso che questo polimero è in grado di fornire tra esigenze di reattività con la specie

ossidante per sostenere la combustione e necessità di garantire buone proprietà meccaniche al grano combustibile.

Durante la campagna sperimentale condotta nel presente lavoro di tesi, si è fatto uso di un polimero di HTPB caratterizzato da una catena polimerica costituita da 45 monomeri (HTPB-R45), le cui caratteristiche sono illustrate nella tabella 3.1.

Tabella 3.1. Proprietà dell'HTPB R-45.

HTPB R-45	
Stato di aggregazione (in condizioni ambiente)	Liquido (viscoso)
Peso molecolare [g/mol]	1200
Densità (in condizioni ambiente) [g/cm ³]	0,913
Calore di combustione [J/kg]	1·10 ⁶

3.1.2 IPDI – Isoforone Di-Isocianato

L'IPDI (C₁₂N₁₈H₂O₂) è un agente reticolante utilizzato per la sua capacità di indurre legami reticolari tridimensionali permanenti tra le molecole di HTPB, rendendolo un solido stabile ed elastico a temperatura ambiente. Le proprietà di questa sostanza vengono elencate nella tabella 3.2.

Tabella 3.2. Proprietà dell'IPDI.

IPDI	
Stato di aggregazione (in condizioni ambiente)	Liquido
Peso molecolare [g/mol]	222
Densità (in condizioni ambiente) [g/cm ³]	1,062
Temperatura di Fusione [K]	213
Punto di Infiammabilità [K]	428

3.1.3 TIN – Diacetato di Stagno Dibutile in Acetato di Etile

Per quanto la reazione di reticolazione sia spontanea, essa risulta tanto lenta da rendere necessario l'impiego di un catalizzatore chimico, il TIN.

Esso è costituito da una soluzione al 2% in volume di di-acetato di stagno dibutile (DBTA, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Sn}(\text{OCOCH}_3)_2$) in acetato di etile (TIN, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$).

Le proprietà significative di questa sostanza sono elencate nella tabella 3.3.

Tabella 3.3. Proprietà di DBTA e TIN.

DBTA	
Peso molecolare [g/mol]	351
Densità (in condizioni ambiente) [g/cm ³]	1,320
TIN	
Peso molecolare [g/mol]	88
Densità (in condizioni ambiente) [g/cm ³]	0,902

3.1.4 DOA – Di-Octil Adipato

Il DOA è una sostanza plasticizzante utilizzata per aumentare la flessibilità del polimero di HTPB reticolato, migliorando quindi le proprietà meccaniche del combustibile risultante. Inoltre questa sostanza riduce la viscosità dell'HTPB stesso, rendendo più agevole la procedura di manifattura.

Le sue proprietà sono descritte nella tabella 3.4.

Tabella 3.4. Proprietà del DOA.

DOA	
Stato di aggregazione (in condizioni ambiente)	Liquido
Peso molecolare [g/mol]	370
Densità (in condizioni ambiente) [g/cm ³]	0,927
Temperatura di Fusione [K]	206
Punto di Infiammabilità [K]	454

4.1.5 Cere Paraffiniche

Le cere paraffiniche (C_nH_{2n+2}) sono idrocarburi caratterizzati dalla presenza di n atomi di carbonio. Sono sostanze insolubili in acqua e facilmente infiammabili. Inoltre, come precedentemente indicato, fanno parte della famiglia dei combustibili denominati *bassofondenti*, in grado di dare luogo, sotto certe condizioni, all'insorgere del fenomeno di *entrainment*, benefico ai fini delle prestazioni propulsive.

In tabella 3.5 vengono elencate le proprietà di questa famiglia di sostanze; in tabella 3.6 vengono mostrate le proprietà caratterizzanti le due famiglie di cere paraffiniche utilizzate nel corso del presente lavoro di tesi, indicate nel seguito come paraffina solida (SW) e paraffina in gel (GW).

Tabella 3.5. Proprietà delle cere paraffiniche.

Cere Paraffiniche	
Calore Specifico [J/g·K]	2,14 – 2,90
Calore di Fusione [J/g]	200 - 220
Temperatura di Fusione [°C]	50 ÷ 70

Tabella 3.6. Proprietà delle cere paraffiniche utilizzate in questo lavoro di tesi.

Paraffina in Gel (GW)	
Densità (in condizioni ambiente) [g/cm ³]	0,880
Temperatura di Fusione [°C]	50
Paraffina Solida (SW)	
Densità (in condizioni ambiente) [g/cm ³]	0,890
Temperatura di Fusione [°C]	58 ÷ 62

3.2 Additivi Energetici

Il presente paragrafo offre una panoramica generale degli idruri metallici più promettenti per l'incremento delle prestazioni propulsive di combustibili per propulsione ibrida. Tali idruri si dividono in due gruppi: gli idruri metallici singoli e gli idruri metallici doppi.

Per quanto estremamente interessanti a causa delle loro caratteristiche chimico-fisiche, gli idruri metallici non sono stati utilizzati come additivo energetico in combustibili e propellenti per lungo tempo a causa di due ragioni principali: la ridotta efficienza di combustione e l'elevata reattività.

La prima ragione è collegata ai meccanismi di combustione propri di questa categoria di sostanze, che è possibile descrivere come una sequenza di due fasi distinte:

1. una reazione iniziale di pirolisi, con una temperatura di fiamma relativamente bassa;
2. e la successiva combustione del substrato metallico con sviluppo di alte temperature.

A causa del ritardo temporale tra le due fasi successive, l'efficienza di combustione risulta ridotta rispetto a quella di particolato metallico semplice, specialmente se i tempi di residenza sono brevi.

La seconda ragione consiste nell'elevata reattività degli idruri metallici, sia con i gas atmosferici, sia con l'umidità ambientale, sia con i leganti maggiormente

diffusi nella manifattura di propellenti. Tale elevata reattività rende necessario maneggiare e immagazzinare queste sostanze con estrema cura, e ne rende pericoloso l'utilizzo.

Nonostante queste difficoltà, sono state identificate alcune sostanze polimeriche (si veda [19]) in grado di fornire una matrice sufficientemente stabile e robusta all'uso di idruri metallici per la propulsione termochimica.

La tabella 3.7 presenta una panoramica delle caratteristiche chimico-fisiche di alcuni tra gli idruri maggiormente significativi.

Tabella 3.7. Proprietà fisico-chimiche relative a idruri di interesse per applicazioni propulsive.

Idruro	Massa Molare MM (g/mol)	Densità ρ (g/cm ³)	Entalpia di Formazione ΔH_f (kJ/mol)	Temperatura di Decomposizione T_{dec} (°C)
AlH ₃	30.00	1.48	- 11.4	~ 180
LiH	7.95	0.80	- 90.7	~ 972
LiBH ₄	21.79	0.66	- 194.0	~ 280
B ₁₀ H ₁₄	122.31	0.94	- 28.9	~ 219
Mg(BH ₄) ₂	53.99	-	- 152.8	-
NaBH ₄	37.84	1.07	- 192.1	400
Mg(AlH ₄) ₂	86.84	1.05	- 152.7	140
MgH ₂	26.34	1.45	- 74.5	~ 270
LiAlH ₄	37.95	0.92	- 113.4	~ 137

AlH₃

L'idruro di alluminio (AlH₃), noto con il nome di *alano*, sembra essere uno degli idruri più promettenti per l'additivazione di combustibili e propellenti impiegabili in campo aerospaziale.

Esso presenta un elevato calore di combustione e produce un gas dal ridotto peso molecolare.

L'utilizzo di *alano* come additivo in luogo della carica di alluminio più tradizionalmente impiegata ha sempre mostrato un incremento di I_s rispetto alle stime teoriche.

Questo additivo tuttavia presenta alcuni problemi in termini di complessità nella manifattura, stabilità termica e ridotto tempo di vita ([22][23][24]).

LiH

L'idruro di litio (LiH) si presenta come una sostanza solida cristallina, stabile in atmosfera anidra ([25], [26]).

È estremamente reattivo a contatto con l'acqua, dà luogo ad una reazione fortemente esotermica, che rilascia idrogeno gassoso (H₂) e induce la formazione di idrossido di litio (LiOH). Se l'idruro è in polvere sufficientemente fine, a contatto con acqua si può avere ignizione della sostanza.

Per LiH si riscontra comportamento ipergolico in presenza di ossidanti a base di fluoro.

LiBH₄

Il boroidruro di litio (LiBH₄) è un cristallo bianco a geometria ortorombica, altamente riducente ed ipergolico, caratterizzato da elevata stabilità (si vedano [27] e [28]) e da una considerevole frazione di idrogeno nella molecola (18,55%).

A temperatura ambiente si ha decomposizione della sostanza anche con la sola umidità atmosferica, mentre in ambiente anidro la decomposizione termica ha luogo approssimativamente a 275°C. Anche in questo caso la reazione con acqua si presenta come estremamente vigorosa, dando luogo a ignizione della sostanza.

B₁₀H₁₄

Il decaborano (B₁₀H₁₄) si presenta come un cristallo bianco di struttura rombica. È caratterizzato da una temperatura di fusione pari a 99°C ed ha punto di ebollizione in corrispondenza di 219°C ([29], [30]). Il decaborano è molto stabile se riscaldato: la decomposizione si presenta discretamente lenta fino a 300°C. Ha una temperatura di ignizione in aria pari a 147°C e in ossigeno pari a 100°C. È poco solubile in acqua, mentre è efficacemente sciolto in benzene.

NaBH₄

Il boroidruro di sodio (NaBH₄) è un agente riducente che a temperatura ambiente presenta morfologia cubica del suo cristallo. Ha una temperatura di decomposizione pari a 300°C e di fusione pari a 497°C.

Mg(AlH₄)₂

L'idruro di magnesio-alluminio (Mg(AlH₄)₂) è un idruro doppio con temperatura di decomposizione pari a 140°C.

Conclusa questa panoramica generale, si presenta un paragrafo specificamente dedicato alla descrizione dell'idruro di magnesio (MgH₂), additivo prescelto per il presente lavoro di tesi per la sue caratteristiche favorevoli e la sua reperibilità.

3.2.1 MgH₂ – Idruro di Magnesio

L'idruro di magnesio è una sostanza solida, stabile fino a 125°C ([31], [32]), la cui decomposizione avviene, in condizioni di vuoto, a temperature comprese tra 250 e 300 °C.

Le figure 3.1 e 3.2 mostrano delle micrografie SEM della polvere di idruro di magnesio utilizzata come additivo nella campagna sperimentale oggetto di questo lavoro di tesi.

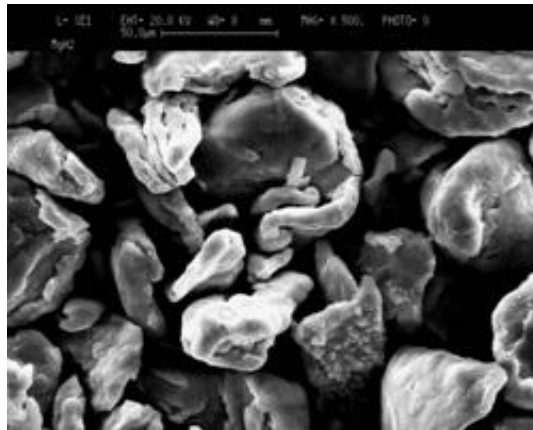


Figura 3.1. Micrografia SEM, polvere di MgH₂ – ingrandimento 500X.

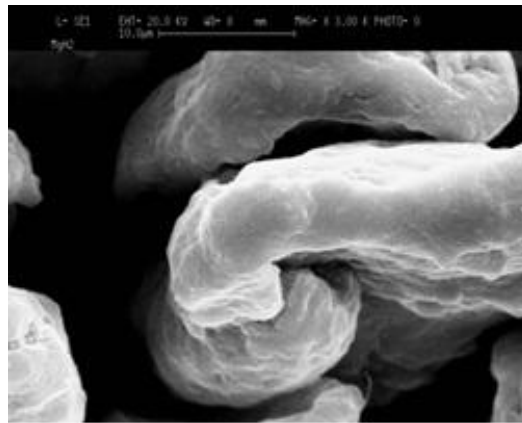


Figura 3.2. Micrografia SEM, polvere di MgH₂ – ingrandimento 3000X.

Si può notare come sia presente una distribuzione bimodale delle particelle, di forma irregolare, con diametro medio compreso tra i 50 ed i 150 µm.

3.3 Manifattura

Nel presente paragrafo vengono illustrate le tecniche di manifattura relative ai combustibili investigati: permane la distinzione relativa alle formulazioni a base di HTPB, a base di cere paraffiniche e secondo la presenza o meno di additivi metallici.

3.3.1 Combustibili a base HTPB

La tecnica di manifattura per combustibili a base HTPB, può essere schematizzata in sei passi distinti, elencati di seguito:

1. miscelazione e mescolamento automatico fino all'ottenimento di un composto omogeneo di HTPB ed il 40% di DOA;
2. additivazione con polveri metalliche, con particolare attenzione nel caso di utilizzo di idruri, in quanto, data la loro alta igroscopicità, è necessario operare in atmosfera inerte e ad umidità controllata;
3. prima degassificazione, avente lo scopo di eliminare eventuali bolle gassose intrappolate nel composto;
4. miscelazione con l'agente di reticolazione IPDI e con la restante parte di catalizzatore DOA;
5. seconda fase di miscelazione automatica e degassificazione;
6. colatura nello stampo a geometria opportuna e reticolazione in ambiente termoregolato (24 ore a 36°C e successivamente un'ora a 60°C).

La tabella 3.8 mostra le frazioni massiche ottenute nella formulazione di HTPB puro, formulazione utilizzata come baseline.

Tabella 3.8. Frazioni massiche nella formulazione HTPB puro.

Frazioni massiche (percentuale sul totale)	
HTPB	78,86 %
DOA	13,04 %
IPDI	7,67 %
TIN	0,43 %

In figura 3.3 è mostrato lo schema della procedura di manifattura per i combustibili a base HTPB investigati.

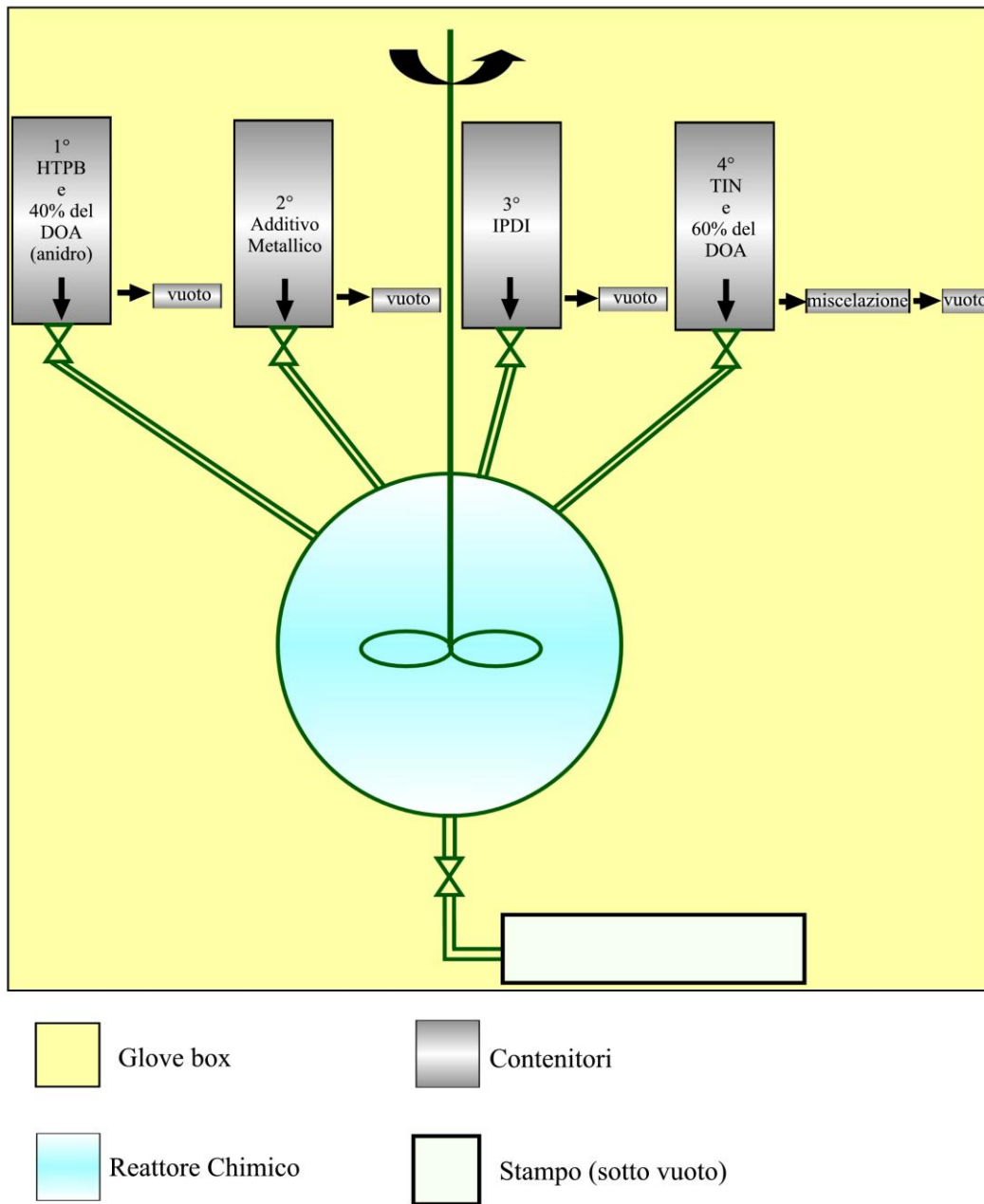


Figura 3.3. Schematizzazione della procedura di manifattura per combustibili a base HTPB.

3.3.2 Combustibili a base paraffinica

La tecnica di manifattura per combustibili a base paraffinica è divisa in due fasi. La prima fase, in cui si opera in *glove box* ad atmosfera controllata, consiste nella miscelazione della cera paraffinica, sia essa di tipo solido o gel, con l'additivo metallico (quando presente). Durante questa fase è fondamentale mantenere una temperatura prossima a quella di fusione della cera, affinché sia garantita un'adeguata viscosità del composto. Tale viscosità non deve essere eccessiva, al fine di garantire un'adeguata facilità di mescolamento, ma non deve nemmeno essere troppo bassa, per evitare la precipitazione della specie metallica.

Successivamente si provvede ad impregnare una struttura di rinforzo in schiuma poliuretanic a celle aperte (PUF) con la miscela ottenuta attraverso l'utilizzo di una pompa a vuoto.

La procedura è stata sviluppata dall'ingegner M. Boiocchi, ed è tutt'ora oggetto di elaborazione nella relativa attività di tesi di dottorato di ricerca [10].

La figura 3.4 rappresenta una schematizzazione tridimensionale della struttura poliuretanic di supporto.

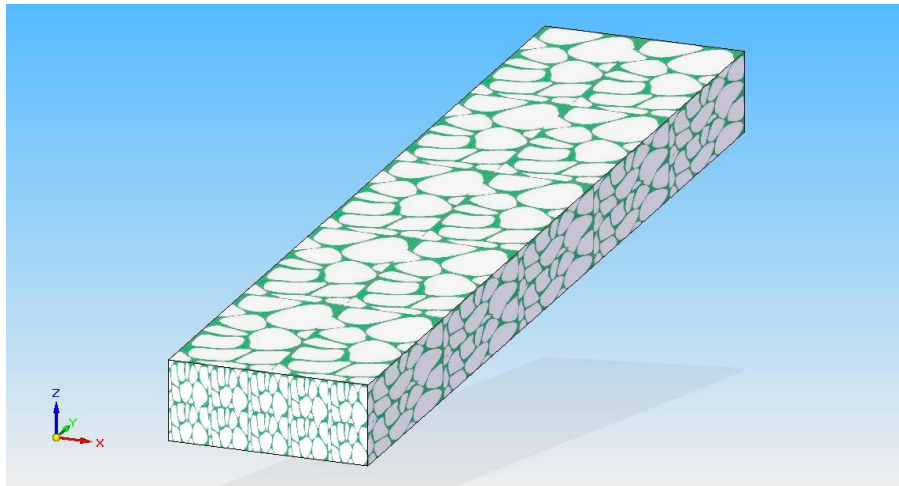


Figura 3.4. Schematizzazione struttura poliuretanic di sostegno per *slab* a base paraffinica (dimensioni non in scala).

La figura 3.5 invece mostra il dettaglio della distribuzione degli ingredienti nello *slab* di combustibile. In figura è mostrato un ingrandimento virtuale di una delle celle, in cui viene a trovarsi, a seguito dell'impregnazione, la cera paraffinica. All'interno della cera è disperso il particolato metallico di additivazione.

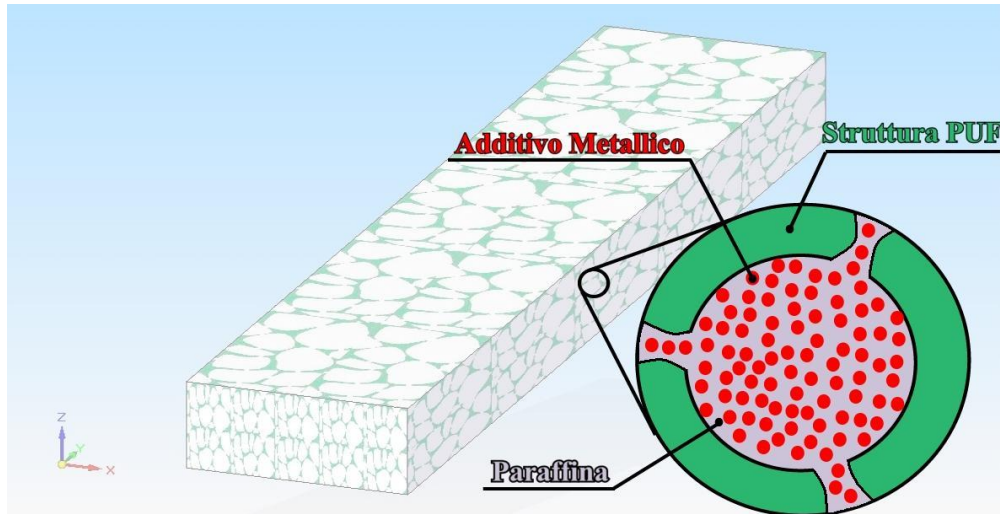


Figura 3.5. Dettaglio della suddivisione delle specie chimiche all'interno del provino *slab* (dimensioni non in scala).

3.4 Combustibili Studiati

Di seguito viene presentato in forma di tabella l'elenco delle formulazioni investigate durante questo lavoro.

Le formulazioni vengono suddivise in combustibili a base HTPB (tabella 3.9) e combustibili a base paraffinica (tabella 3.10). Le tabelle riportano la percentuale in massa degli ingredienti, il diametro medio nominale delle particelle di additivo impiegato, e la densità teorica del combustibile.

Tabella 3.9. Elenco formulazioni a base HTPB e loro caratteristiche.

Formulazioni a base HTPB				
Formulazione	Percentuale in massa degli ingredienti		Diametro particelle [μm]	Densità del combustibile [g/cm^3]
HTPB puro	100% HTPB	-	-	0,929
HTPB + MgH_2	98,75% HTPB	1,25% MgH_2	50 ÷ 100	0,933
HTPB + MgH_2	97,5% HTPB	2,5% MgH_2	50 ÷ 100	0,937
HTPB + MgH_2	95% HTPB	5% MgH_2	50 ÷ 100	0,946
HTPB + MgH_2	90% HTPB	10% MgH_2	50 ÷ 100	0,964
HTPB + MgH_2	85% HTPB	15% MgH_2	50 ÷ 100	0,982

Tabella 3.10. Elenco formulazioni a base paraffina e loro caratteristiche.

Formulazioni a base paraffina				
Formulazione	Percentuale in massa degli ingredienti		Diametro particelle [μm]	Densità del combustibile [g/cm^3]
GW	100% GW	-	-	0,880
SW	100% SW	-	-	0,800
GW + MgH_2	95% GW	5% MgH_2	50 ÷ 100	0,870
SW + MgH_2	95% SW	5% MgH_2	50 ÷ 100	0,870

Capitolo 4

Descrizione della Linea Sperimentale

Il presente capitolo ha lo scopo di descrivere le principali caratteristiche dell'apparato sperimentale utilizzato per la caratterizzazione balistica dei combustibili investigati nel presente lavoro di tesi.

Particolare attenzione sarà dedicata a:

- caratteristiche e geometria della camera di combustione, utilizzabile sia per prove in configurazione *single slab* che in configurazione *double slab*;
- strumentazione utilizzata per l'ottenimento dei dati sperimentali;
- metodo di misurazione e calcolo della velocità di regressione;
- sistema di raccolta dei residui condensati della combustione.

4.1 Descrizione Generale

L'insieme delle componenti della linea sperimentale ha subito nel tempo una certa evoluzione volta a mantenere e ad ottimizzare le caratteristiche fondamentali richieste per il sistema nel suo complesso, ovvero:

- semplicità e flessibilità operativa;
- resistenza alla corrosione, alle alte temperature e a pressioni operative massime nominali pari a 30 bar;
- possibilità di effettuare misurazioni contemporanee di pressione, di temperatura e di flusso in ingresso;
- possibilità di effettuare visualizzazioni della struttura di fiamma tramite cinematografia ad alta velocità.

Si descrivono di seguito le caratteristiche finali del sistema così come è stato impiegato per la campagna di caratterizzazione sperimentale qui presentata.

Camera di combustione

Principale caratteristica della camera di combustione è quella di essere costituita da una struttura modulare.

La parte più esterna, a sezione quadrata, è realizzata tramite saldatura di quattro piastre d'acciaio inossidabile AISI 316-L e costituisce l'involucro protettivo del combustore, responsabile della tenuta in pressione del sistema; in essa sono

ricavati i fori per il sistema di alimentazione dell'ossidante, per l'introduzione della strumentazione di misura, per il sistema d'accensione, per l'ugello di scarico e per le viti di chiusura. La camera di combustione presenta inoltre quattro alloggiamenti per altrettante finestre termoresistenti in vetro boro-silicato. Nei lati interni di questo involucro sono realizzate quattro guide aventi la funzione di sostenere e mantenere in posizione un involucro più interno, la cui funzione specifica viene descritta di seguito.

Uno schema del progetto della camera di combustione è mostrato in figura 4.1.

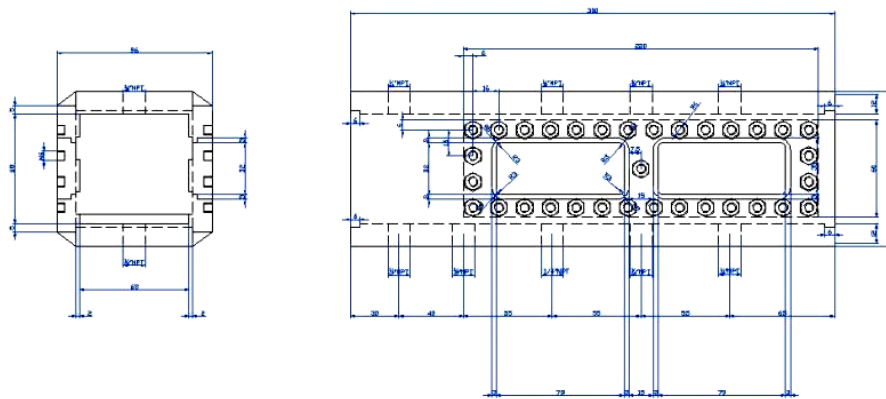


Figura 4.1. Involucro esterno della camera di combustione – progetto originale.

Al fine di ottenere un buon livello di protezione ed un adeguato raffreddamento delle finestre ottiche senza rendere necessario l'utilizzo di un sistema di iniezione diverso da quello relativo alla specie ossidante, è presente un involucro più interno, costituito da piastre in alluminio sovrapposte e vincolabili tramite un sistema a viti. All'interno di tale involucro è ricavato l'alloggiamento per i contatti elettrici del sistema di accensione.

Un'immagine della camera, in cui è visibile chiaramente l'involucro interno, è mostrata in figura 4.2.

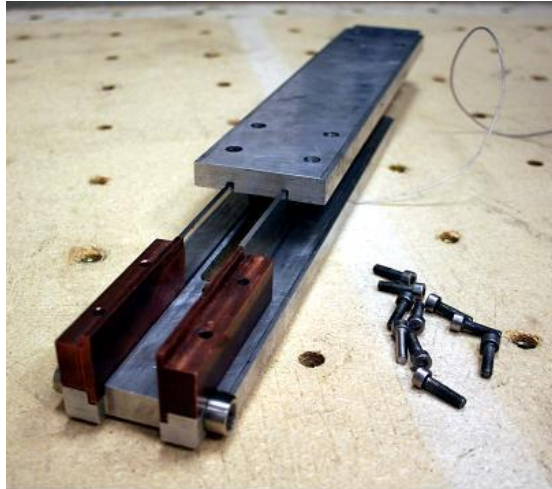


Figura 4.2. Involucro interno della camera di combustione.

Racchiuso all'interno dei precedenti involucri descritti vi è l'alloggiamento per i provini di combustibile, dove ha luogo la combustione vera e propria; esso è costituito da una coppia di piastre in ottone opportunamente sagomate e scanalate affinché sia possibile introdurvi i combustibili in configurazione *single* o *double slab* e le cariche pirotecniche d'accensione.

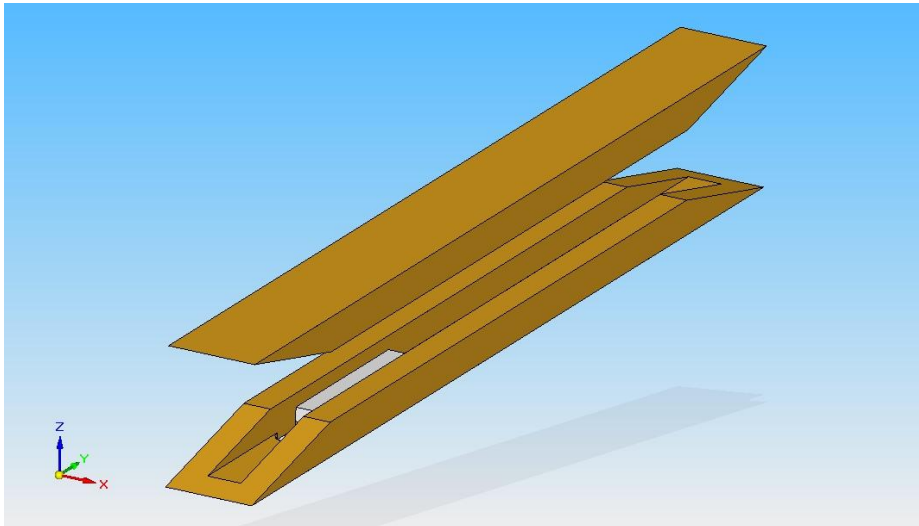


Figura 4.3. Elementi interni portaprovino.

I due porta-provini, superiore ed inferiore, sono geometricamente simili (si veda la figura 4.3): l'unica differenza sostanziale è costituita dalla profondità dell'incavo centrale e dalla presenza di un foro nell'elemento inferiore,

necessario affinché il sistema di accensione svolga efficacemente il proprio compito.

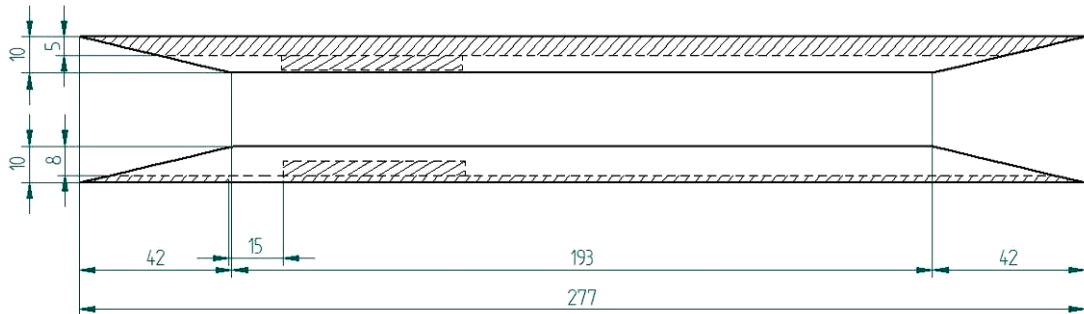


Figura 4.4. Sezione degli elementi porta-provino, configurazione *double slab*.

Dalla figura 4.4, che presenta il dettaglio della sezione degli elementi porta-provino, è immediatamente possibile comprendere come questa coppia di componenti costituisca un sistema semplice ed efficace per garantire una minimizzazione delle interferenze fluidodinamiche al flusso di ossidante in ingresso e contemporaneamente permetta di affacciare i due provini di combustibile, per realizzare la configurazione *double slab*.

Sistema di alimentazione

Al fine di garantire il flusso di ossidante necessario alla combustione, la linea sperimentale presenta un sistema atto a prelevare ossigeno gassoso e ad iniettarlo assialmente nella zona di combustione.

Sono presenti due valvole di regolazione: la prima consente di fissare la pressione di alimentazione nominale (pari a 20 bar) e la seconda di regolare finemente la portata, tramite lettura del livello di pressione su un sistema a colonna d'acqua collegato ad un orifizio tarato.

Opportuni manometri consentono di verificare costantemente il livello di riempimento della bombola e la pressione di alimentazione del sistema.

Oltre al sistema di iniezione dell'ossidante, è stato realizzato un sistema di iniezione di azoto, con il duplice scopo di permettere una rapida estinzione della combustione, e di raffreddare la camera di prova prima dell'apertura a conclusione delle prove.

La figura 4.5 mostra un dettaglio del riduttore della bombola di ossigeno, con i relativi manometri.



Figura 4.5. Dettaglio del riduttore della bombola di ossigeno. Sono visibili i manometri e la valvola di regolazione del flusso.

Una vista complessiva della camera di combustione è mostrata in figura 4.6. Nella parte sinistra dell'immagine è visibile il tubo di alimentazione dell'ossigeno, con la valvola di non ritorno che assicura la sicurezza del sistema. L'ingresso dell'azoto di estinzione è indicato da una freccia gialla.

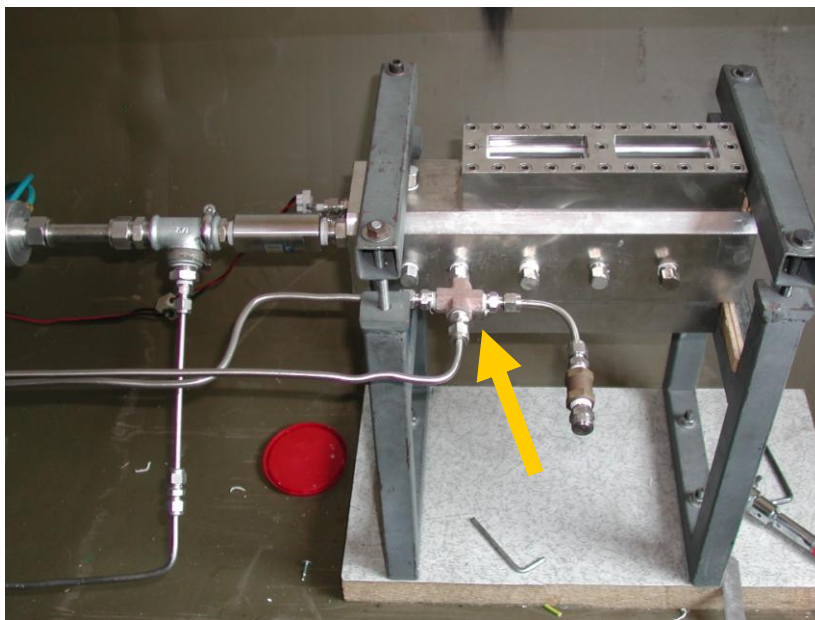


Figura 4.6. Vista complessiva della camera di combustione. Il tubo di alimentazione dell'ossigeno è visibile sul lato sinistro dell'immagine. L'ingresso dell'azoto è indicato da una freccia gialla.

Sistema di accensione

Il sistema più efficace per l'ignizione dei combustibili sperimentati si è rivelato essere quello di tipo pirotecnico.

Nello specifico, si realizzano cariche primarie e secondarie a base di propellente solido le quali vanno incontro ad accensione tramite il contatto con un filo caldo reso incandescente per effetto Joule. I gas caldi generati dalle cariche di accensione danno luogo all'ignizione dei provini una volta che il flusso di ossidante sia già presente in camera di combustione.

Un dettaglio del sistema di accensione è mostrato in figura 4.7.

È evidente quindi l'importanza di minimizzare la quantità di propellente necessaria all'ignizione per non inquinare i combustibili investigati ed allo stesso tempo è fondamentale che tali cariche siano posizionate nel modo più efficace possibile ai fini dell'ignizione stessa.

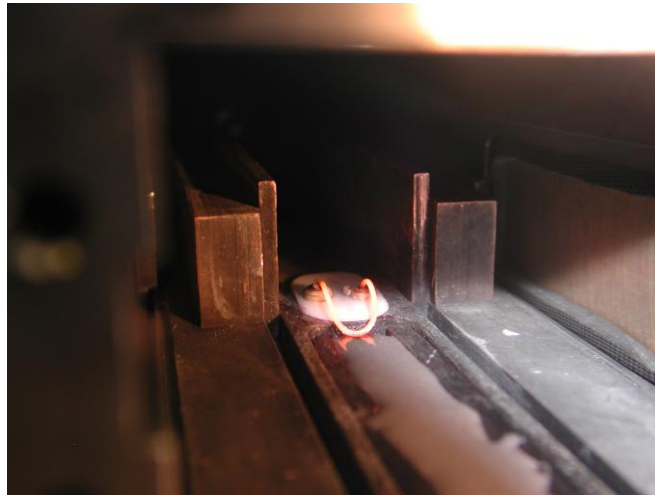


Figura 4.7. Dettaglio del sistema di ignizione a filo incandescente.

Ugello di scarico

La camera di combustione presenta, allo scarico, un ugello di tipo convergente-divergente utilizzato per la pressurizzazione della camera.

La tabella 4.1 mostra le caratteristiche geometriche dell'ugello utilizzato:

Tabella 4.1. Dimensioni caratteristiche dell'ugello di scarico.

UGELLO	AREA DI GOLA [mm ²]	DIAMETRO DI GOLA [mm]
Piccolo	3,98	2,25

4.1.1 Set-Up Sperimentale

I porta-provini precedentemente descritti sono in grado di garantire una elevata flessibilità di lavoro, che si concretizza nella possibilità di variare alcuni parametri geometrici della camera e dei provini. In particolare:

- si possono condurre prove di combustione in configurazione *single slab* o *double slab*;
- è possibile effettuare prove di combustione con provini di combustibile di lunghezza diversa;
- l'altezza della camera può essere variata (entro i limiti dettati dall'esigenza di lasciare, nel caso di configurazione *double slab* una minima luce di passaggio affinché si eviti una combustione del tipo a sigaretta);
- si può variare il posizionamento longitudinale del provino nella camera (e quindi la distanza dall'accenditore).

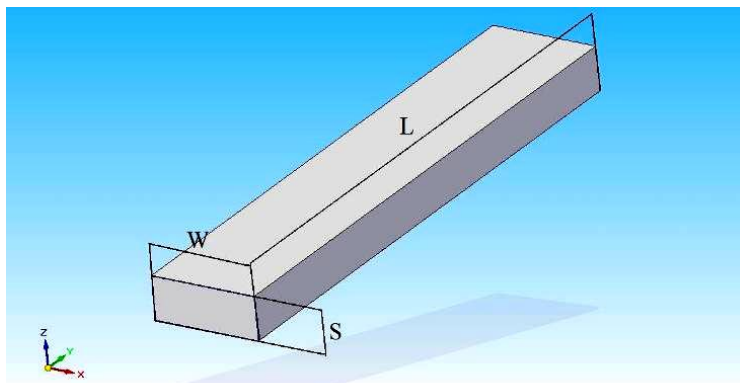


Figura 4.8. Esempio di provino *slab*.

La figura 4.8 mostra un esempio di slab di combustibile.

La campagna sperimentale svolta durante il presente lavoro di tesi ha previsto una configurazione delle prove di combustione a doppio *slab*, ovvero con due provini affacciati.

La geometria della coppia di provini viene riportata in tabella 4.2.

Tabella 4.2. Dimensioni nominali del provino di combustibile.

DIMENSIONI NOMINALI DEL PROVINO DI COMBUSTIBILE		
SPESSORE S [mm]	LUNGHEZZA L [mm]	LARGHEZZA W[mm]
5	50	9,6

4.2 Strumentazione del banco prova

4.2.1 Sistema di misurazione del flusso di ossidante

La misurazione del flusso di ossidante avviene attraverso l'utilizzo di un orifizio tarato. La presenza di tale diminuzione nell'area di passaggio del flusso si configura come una perdita di carico concentrata. La lettura della variazione di pressione tra monte e valle di questa strizione è effettuata leggendo il livello di una colonna d'acqua collegata alle estremità della strizione stessa (si veda la figura 4.9).

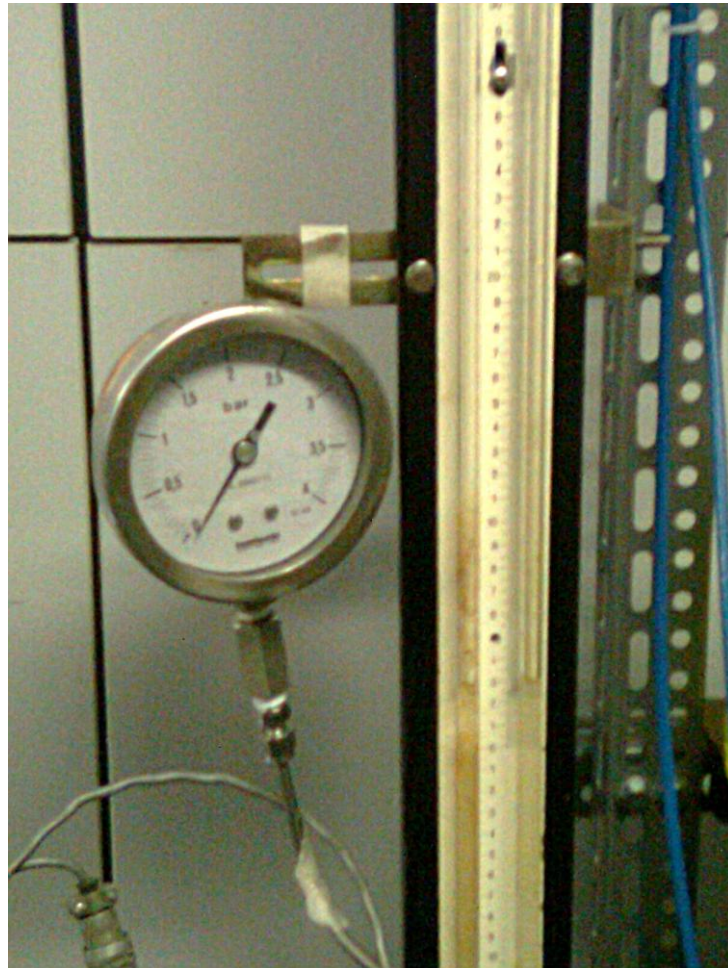


Figura 4.9. Colonna d'acqua per la lettura della differenza di pressione tra monte e valle dell'ugello calibrato.

Il valore del salto di pressione tra monte e valle dell'ugello calibrato permette di determinare il flusso in ingresso tramite la relazione seguente:

$$Q = CA_0 \sqrt{2 \frac{\Delta p}{\rho}}$$

dove:

C è il coefficiente di efflusso per l'orificio in questione, ricavato dalla letteratura (si veda la figura 4.10);

A_0 è l'area della strozzatura, nota;

Δp è la differenza di pressione tra monte e valle della strozzatura;

ρ è la densità del fluido.

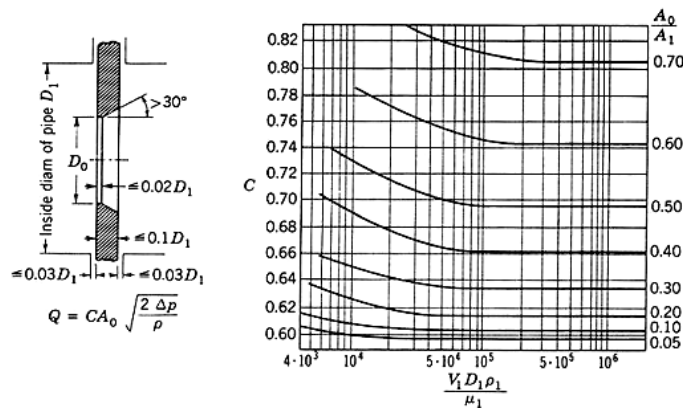


Figura 4.10. Coefficiente di efflusso per orificio tarato in funzione del Re_D .

La variazione di pressione viene ottenuta mediante un trasduttore a colonna d'acqua la cui lettura *a freddo* consente di stimare (e regolare) a priori il flusso di ossidante per la prova in oggetto ed a posteriori, *a caldo*, di ricavarne il preciso valore durante la combustione.

4.2.2 Sistema di misurazione della pressione in camera di combustione

Di fondamentale importanza per la determinazione della velocità di regressione media è la misura della pressione durante le prove di combustione.

Questa è ottenuta per via digitale tramite un trasduttore di pressione collegato ad un sistema di amplificazione della tensione, con successiva acquisizione e visualizzazione tramite oscilloscopio (mostrato in figura 4.11). In questo modo è possibile, attraverso opportuna taratura, convertire il segnale originariamente in tensione nel corrispondente valore di pressione.

L'oscilloscopio utilizzato è un LDS-Nicolet Sigma-100-4 le cui caratteristiche salienti sono schematizzate in tabella 4.3:

Tabella 4.3. Caratteristiche oscilloscopio LDS-Nicolet Sigma-100-4

Oscilloscopio LDS-Nicolet Sigma-100	
Banda	25 MHz
Numero Canali	4
Velocità di Campionamento	100 MS/s a 12 bit 1 MS/s a 16 bit



Figura 4.11. Oscilloscopio LDS Nicolet Sigma-100-4

Completata l'acquisizione del segnale è possibile trasferire i dati ad un elaboratore per effettuare la stima vera e propria della velocità di regressione, con le modalità descritte nel paragrafo successivo.

4.3 Misura della Velocità di Regressione

Una volta acquisito il tracciato di pressione, utilizzato per determinare il flusso di ossidante con cui confrontare la velocità di regressione, si rende necessario calcolare quest'ultima come valore medio, secondo la formula:

$$r_f = \frac{\Delta m}{t_b \rho_f A_b}$$

La velocità è determinata dunque come rapporto tra la massa di combustibile consumata durante la combustione ed il prodotto tra il tempo della combustione stessa, la densità del combustibile e l'area di combustione.

Δm

La differenza tra massa iniziale e finale viene determinata pesando il portaprovino con una bilancia di precisione, prima e dopo la prova di combustione.

ρ_f

La densità del combustibile viene calcolata a partire dai valori noti degli ingredienti e pesata secondo le percentuali presenti nelle diverse formulazioni.

t_b

Il tempo di combustione effettivo viene determinato a partire dal tracciato di pressione acquisito, scegliendo come istante di inizio della combustione il tempo corrispondente al raggiungimento dell'80% del livello di pressione massima durante il transitorio iniziale e come istante di fine della combustione il tempo corrispondente al raggiungimento del 50% del livello di pressione massima durante il transitorio finale.

In figura 4.12 è riportato il tipico andamento della traccia di pressione acquisita dall'oscilloscopio durante una prova di combustione.

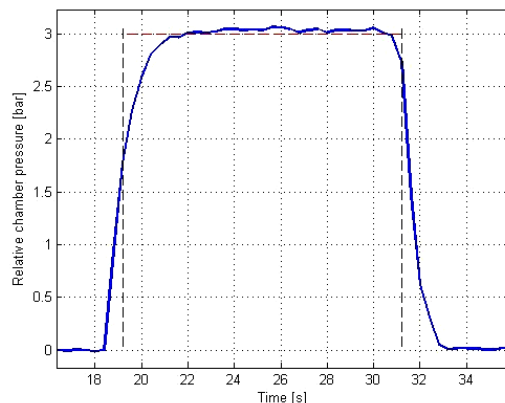


Figura 4.12. Andamento tipico della traccia di pressione acquisita durante le prove di combustione per HTPB puro con flusso totale pari a $150 \text{ kg/m}^2\text{s}$.

A_b

L'area di combustione viene considerata come corrispondente ad una superficie specifica del provino, quella che nelle prove in configurazione *double slab* si trova ad essere affacciata tra i due elementi combustibili. La figura 4.13 evidenzia il lato considerato:

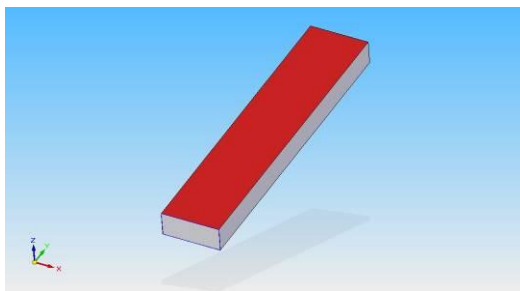


Figura 4.13. Lato considerato per la misura della superficie di combustione.

Capitolo 5

Risultati dell'Indagine Sperimentale

Nel presente capitolo si presentano i risultati ottenuti attraverso la campagna sperimentale svolta nel corso del presente lavoro di tesi.

In primo luogo viene presentato un confronto, in termini di velocità di regressione al variare del flusso di ossidante, tra le prestazioni della formulazione HTPB puro in configurazione *single slab* e *double slab*. Tale formulazione costituisce il riferimento per un confronto delle velocità di regressione misurate nella campagna di prove condotta sulle altre formulazioni indagate.

Si è quindi condotta un'indagine volta alla determinazione delle prestazioni di combustibili a base HTPB additivati con diverse percentuali di idruro di magnesio.

La formulazione di combustibile che ha mostrato le prestazioni balistiche migliori è stata quindi messa a confronto con le prestazioni di formulazioni a base paraffinica (GW e SW), additate con la stessa percentuale di idruro.

L'elenco completo delle formulazioni indagate e delle relative proprietà è riportato nel capitolo 3.

Nell'ultima parte del capitolo viene presentata un'analisi critica dei risultati ottenuti.

5.1 Formulazioni a Base HTPB

5.1.1 HTPB Puro

Sono state condotte diverse prove di combustione su provini di HTPB puro, al fine di determinare la legge della velocità di regressione in funzione del flusso di ossidante per la formulazione da usare come base di confronto per le successive caratterizzazioni.

La figura 5.1 riporta la caratterizzazione della formulazione baseline HTPB sia in configurazione *single slab* sia in configurazione *double slab*.

Le prove sono state condotte a pressione ambiente (1-1,5 bar), per flussi di ossidante fino a circa $420 \text{ kg/m}^2\text{s}$. L'ossidante utilizzato per tutte le prove è ossigeno puro.

Per ogni prova di combustione è stata calcolata la velocità di regressione media del combustibile.

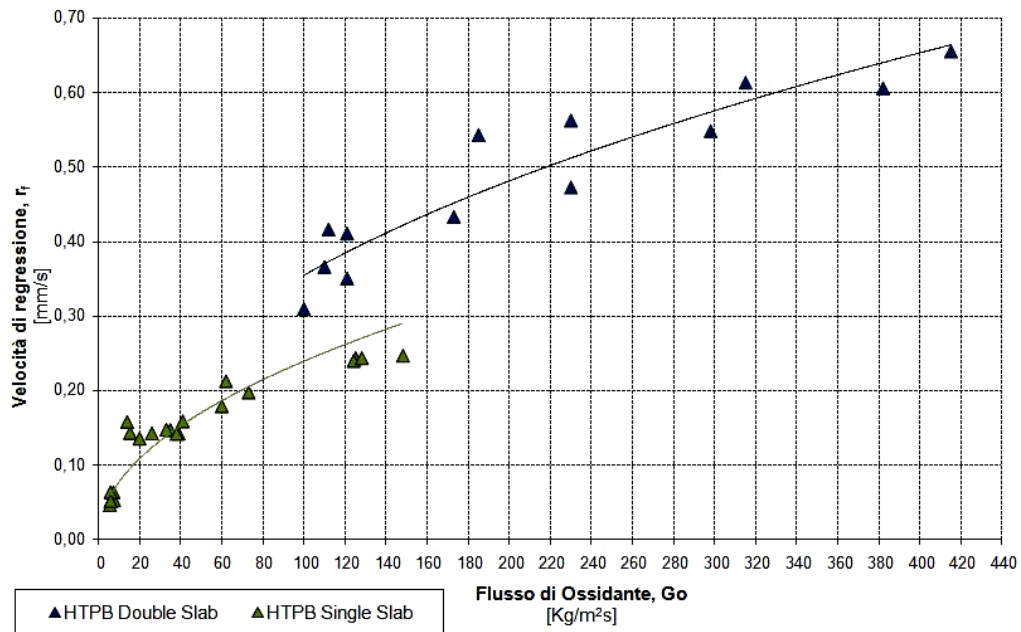


Figura 5.1. Caratterizzazione della baseline HTPB *single slab* e *double slab*.

Come evidenziato dalla figura 5.1, flussi di ossidante elevati hanno effetto positivo sulle prestazioni in termini di velocità di regressione. Questo risultato è coerente con quanto noto dalla letteratura.

È possibile osservare inoltre come la configurazione *double slab* presenti velocità di regressione significativamente maggiori rispetto alla configurazione *single slab*. Ad esempio, a flussi di ossidante pari a circa $120 \text{ kg/m}^2\text{s}$, la velocità di regressione per la configurazione *single slab* si attesta intorno a valori di circa $0,25 \text{ mm/s}$, mentre per la configurazione *double slab* si ottengono velocità di regressione di circa $0,40 \text{ mm/s}$, pari ad un incremento del $37,5\%$.

L'incremento di velocità di regressione ottenuto con la configurazione *double slab* può essere attribuito al maggiore scambio termico tra superficie del provino e zona di fiamma, dovuto all'interazione dei due strati limite affacciati.

Sono state calcolate le curve di velocità di regressione in funzione del flusso di ossidante, per entrambe le configurazioni indagate. I dati sperimentali sono stati interpolati con una curva di potenza, del tipo

$$r_f = a\overline{G}_o^b$$

e i risultati sono riportati in tabella 5.1. Come si può osservare dalla tabella, l'esponente della curva risulta simile per le due configurazioni (0,47 per configurazione *single slab*, 0,44 per *double slab*).

Tabella 5.1. Coefficienti della curva r_f/Gox per la formulazione HTPB puro.

Formulazione	Coefficiente a	Esponente b
HTPB single slab	0,03 ± 0,02	0,47 ± 0,02
HTPB double slab	0,05 ± 0,02	0,44 ± 0,02

5.1.2 HTPB Additivato con Idruro di Magnesio

Sono state effettuate delle prove di combustione con formulazioni di combustibile a base HTPB, additivato con diverse percentuali di idruro di magnesio.

Anche in questo caso, le prove sono state condotte a pressione ambiente (1-1,5 bar), con ossigeno puro, a diversi flussi di ossidante. Tutte le prove di combustione sono state condotte in configurazione *double slab*.

I risultati, in termini di velocità di regressione media, sono stati messi a confronto con i risultati ottenuti per la formulazione *baseline* (HTPB puro). L'istogramma in figura 5.2 riporta i risultati ottenuti per le diverse formulazioni, per un flusso di ossidante di 120 kg/m²s, scelto come valore di flusso di riferimento. In figura è anche riportata, per ciascuna delle formulazioni indagate, la variazione percentuale di velocità di regressione rispetto alla formulazione di riferimento (HTPB puro). Tali percentuali sono riportate anche in tabella 5.2, dalla quale si evince la presenza di un massimo, corrispondente ad una percentuale di idruro approssimativamente del 5%, superata la quale la velocità di regressione progressivamente diminuisce.

I dati ottenuti mostrano come l'idruro di magnesio abbia un effetto positivo sulle prestazioni in termini di velocità di regressione per ognuna delle percentuali testate.

I risultati migliori sono stati ottenuti con la formulazione contenente il 5% di idruro di magnesio, consentendo di ottenere incrementi di velocità di regressione rispetto alla *baseline* pari a circa il 45-48%.

Vantaggi inferiori si ottengono con le altre formulazioni indagate. In particolare, un incremento di velocità di regressione del 37% è ottenuto con la formulazione contenente il 10% di idruro di magnesio; +19% è ottenuto con la formulazione

contenente 1,25% di idruro di magnesio, e +11% è ottenuto con la formulazione contenente 15% di idruro di magnesio.

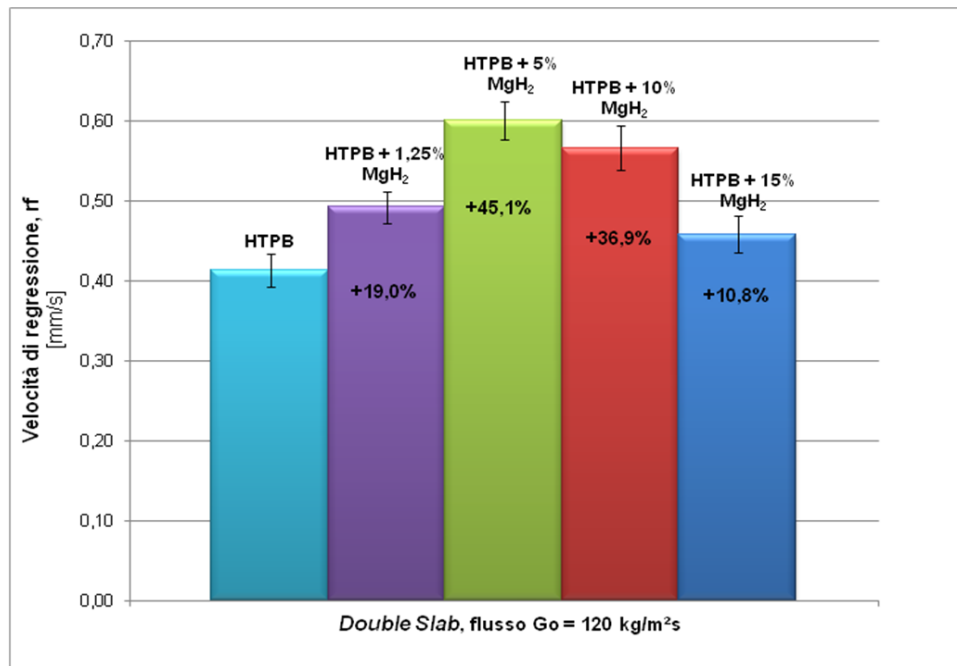


Figura 5.2. Istogramma di confronto tra le velocità di regressione di differenti formulazioni additivate con MgH₂. Flusso di ossidante: 120 kg/m²s. Configurazione *double slab*.

Tabella 5.2. Formulazioni a base HTPB additivate con idruro di magnesio: percentuali di incremento di r_f rispetto alla formulazione HTPB puro.

Formulazione	Variazione % di r _f rispetto HTPB puro
1,25% MgH ₂	+19,0%
5% MgH ₂	+45,1%
10% MgH ₂	+36,9%
15% MgH ₂	+10,8%

La figura 5.3 rappresenta l'andamento delle curve di regressione per formulazioni a base HTPB additivate con idruro di magnesio e confrontate con la relativa *baseline*.

Si sono caratterizzate le formulazioni additivate con 2,5%, 5%, 10% e 15% di MgH_2 per flussi compresi tra $80 \text{ kg/m}^2\text{s}$ e $180 \text{ kg/m}^2\text{s}$. La formulazione additivata con 1,25% di MgH_2 e *baseline* HTPB sono state caratterizzate per flussi fino a oltre $300 \text{ kg/m}^2\text{s}$.

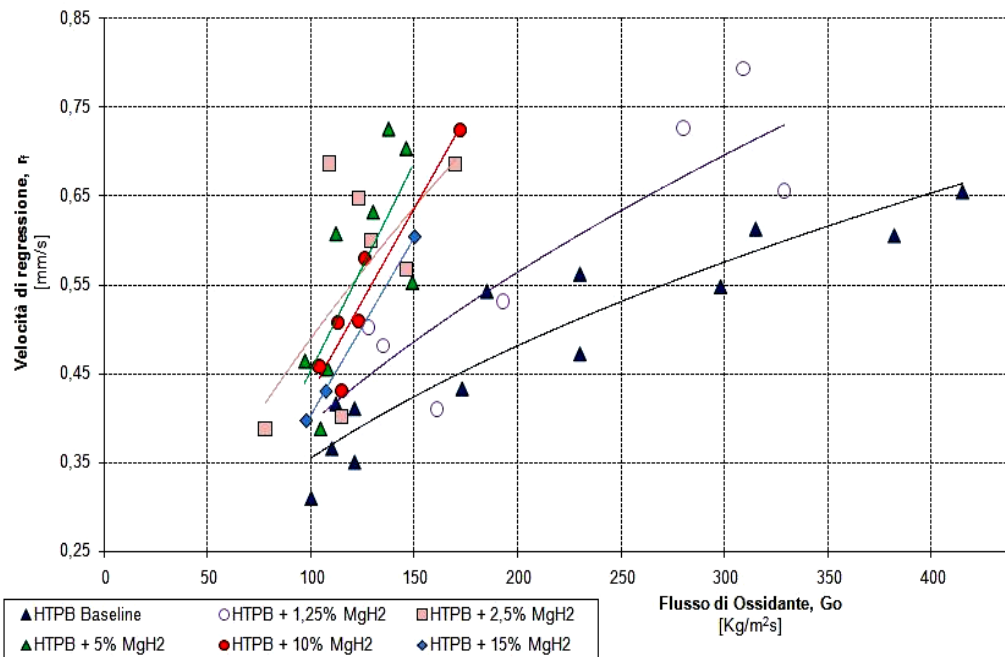


Figura 5.3. Caratterizzazione delle formulazioni additivate con idruro di magnesio, con confronto *baseline* HTPB. Velocità di regressione in funzione del flusso di ossidante.

In conclusione, i risultati ottenuti suggeriscono che le prestazioni di combustibili a base HTPB siano incrementate dall'aggiunta di idruro di magnesio. Un massimo di incremento è stato ottenuto per percentuali di idruro di magnesio attorno al 5% della frazione massica.

La formulazione al 5% di MgH_2 è stata pertanto scelta come riferimento per il successivo confronto con le prestazioni delle formulazioni a base paraffinica.

5.2 Formulazioni a Base Paraffinica

L'esigenza, indotta dall'allargamento delle possibili applicazioni a cui guardare nell'impiego di endoreattori ibridi, ha portato allo studio di formulazioni a base paraffinica, con le quali raggiungere più elevati valori della velocità di regressione. A tale scopo sono state condotte prove di combustione su combustibili a base paraffinica, additate con idruro di magnesio 5% e non additate (*baseline*).

Le prove sono condotte a pressione ambiente (1-1,5 bar), con ossidante ossigeno puro, per flussi di ossidante fino a circa $300 \text{ kg/m}^2\text{s}$. Tutte le prove sono condotte in configurazione *double slab*.

La caratterizzazione delle formulazioni di riferimento, cera gel (GW) e cera solida (SW) non additate, ha permesso di ottenere i coefficienti delle curve di regressione e di confrontarli con quelli ottenuti per HTPB puro.

La figura 5.4 mostra il confronto tra le curve r_f/Gox ottenute per GW, SW e HTPB puro. In tabella 5.3 sono riportati i valori dei coefficienti delle leggi di velocità di regressione ottenute.

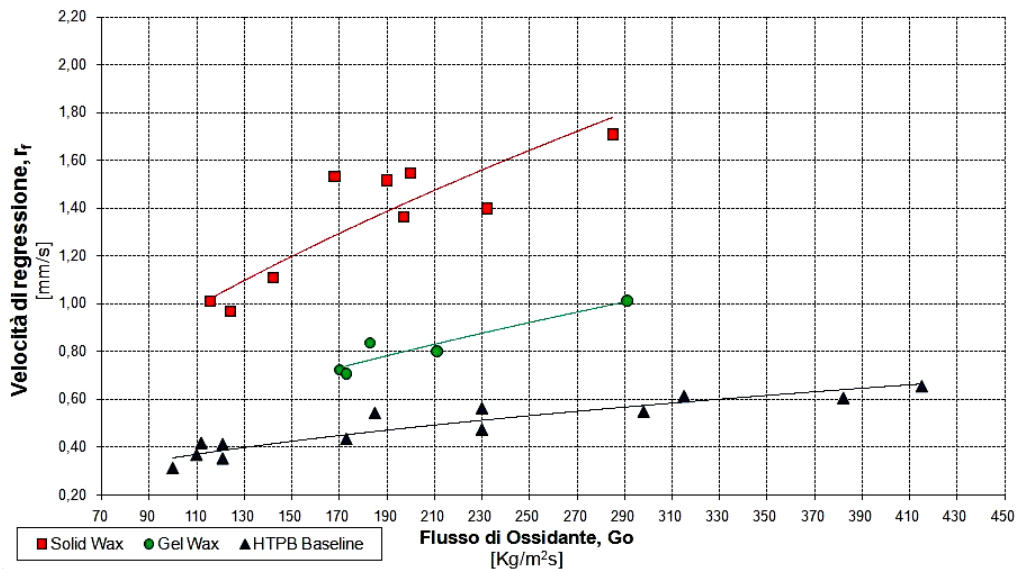


Figura 5.4. Caratterizzazione delle formulazioni *baseline*. Velocità di regressione in funzione del flusso di ossidante.

Tabella 5.3. Coefficienti della curva r_f/Gox per le formulazioni di riferimento.

Formulazione	Coefficiente a	Esponente b
HTPB	$0,05 \pm 0,02$	$0,44 \pm 0,02$
GW	$0,03 \pm 0,02$	$0,60 \pm 0,02$
SW	$0,06 \pm 0,02$	$0,62 \pm 0,03$

Si nota, dai risultati presentati, come la formulazione GW permetta di ottenere velocità di regressione maggiori rispetto alla formulazione HTPB puro. Risultati ancora migliori si ottengono con la formulazione SW. In particolare, per flussi di ossidante intorno a $120 \text{ kg/m}^2\text{s}$, l'utilizzo di GW o di SW permette di ottenere incrementi rispettivamente intorno al 55% e al 170% (si veda il paragrafo 5.3). Per quanto riguarda le curve di regressione, si nota che gli esponenti delle curve sono simili per le formulazioni GW e SW, attestandosi entrambi intorno a 0,6. Confrontando tale valore con quello ottenuto per HTPB puro (0,44), si deduce che l'utilizzo di cere paraffiniche induce un incremento più rapido di velocità di regressione con l'aumento del flusso di ossidante. Questo risultato può essere interpretato come una conseguenza dell'instaurarsi del fenomeno dell'*entrainment*, che ha riflessi positivi sulla prestazione del combustibile.

Prove di combustione analoghe sono state condotte per formulazioni a base paraffinica contenenti il 5% in massa di idruro di magnesio.

Anche in questo caso, le prove sono condotte in configurazione double slab, a pressione ambiente, e con ossidante ossigeno puro. I risultati ottenuti per le formulazioni additivate con idruro di magnesio sono stati messi a confronto con quelli relativi alle formulazioni di riferimento, e sono riportati in figura 5.4, in termini di velocità di regressione in funzione del flusso di ossidante.

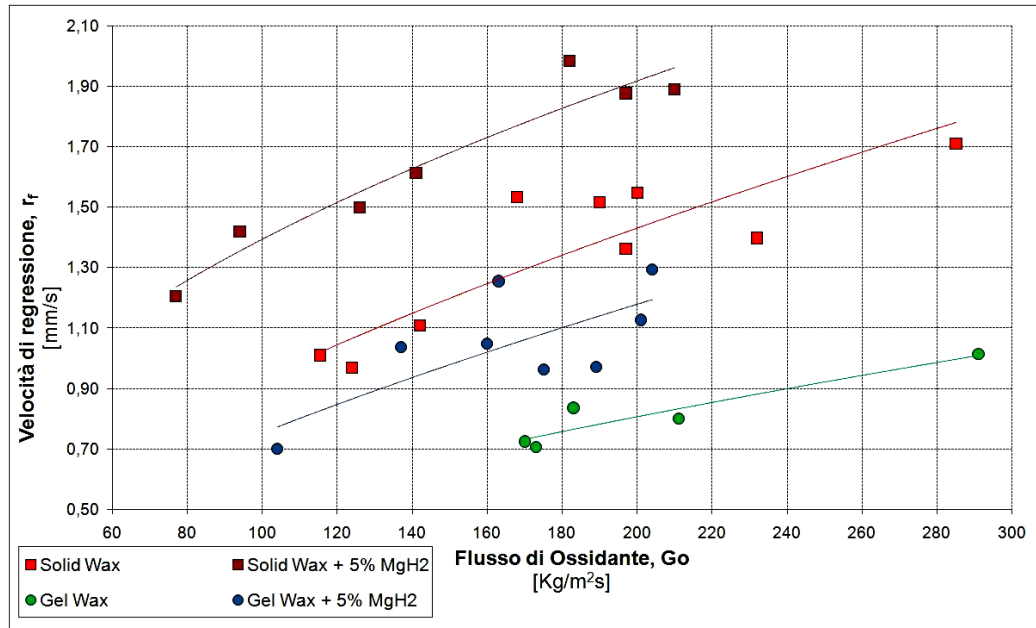


Figura 5.5. Andamento della velocità di regressione per combustibili a base di paraffina.

Dalla figura 5.5 è possibile trarre una serie di significative conclusioni.

In primo luogo, si può osservare che l'additivazione con il 5% di MgH₂ induce un miglioramento delle prestazioni delle formulazioni a base paraffinica. In particolare, a flussi di ossidante di circa 120 kg/m²s, la formulazione GW additivata mostra un incremento di velocità di regressione pari a circa il 42% rispetto alla *baseline* di riferimento. La formulazione SW additivata permette di ottenere, nelle stesse condizioni di flusso, un incremento di velocità di regressione intorno al 53% rispetto alla sua *baseline*, e intorno al 170% rispetto alla formulazione GW non additivata.

Se ne conclude quindi che l'additivazione risulta più efficace nell'incrementare le prestazioni delle paraffine solide. Anche questo risultato è verosimilmente imputabile all'effetto *entrainment*.

I risultati di velocità di regressione per il flusso di riferimento di 120 kg/m²s sono presentati nell'istogramma di figura 5.6, in cui sono riportate le variazioni percentuali di velocità di regressione delle formulazioni a base paraffinica rispetto a GW.

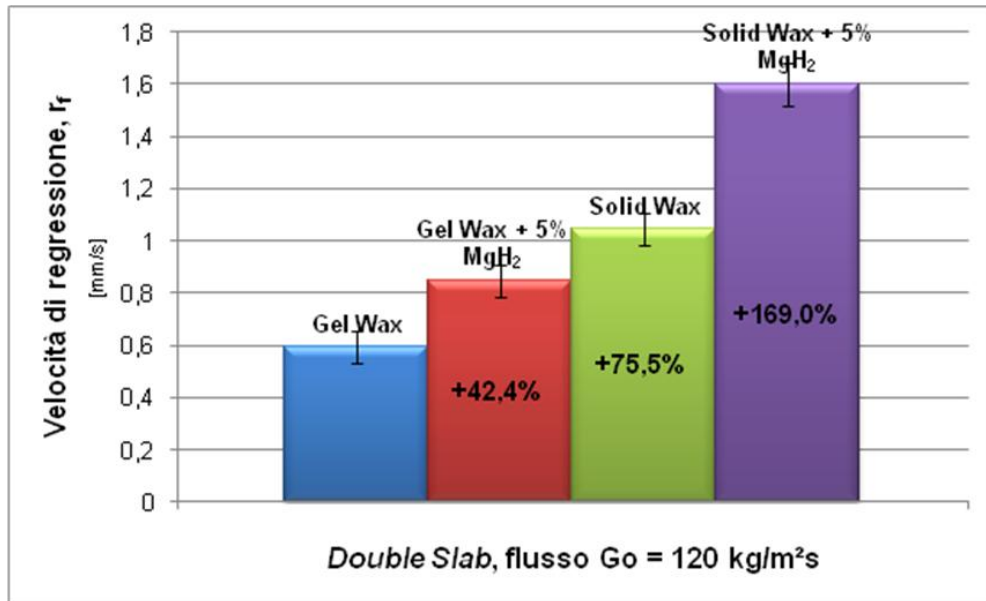


Figura 5.6. Istogramma di confronto dell'incremento nella velocità di regressione rispetto alla baseline GW, flusso $G_o=120 \text{ kg/m}^2\text{s}$.

5.3 Analisi Critica dei Risultati

Il grafico in figura 5.7 riporta il confronto, in termini di velocità di regressione in funzione del flusso di ossidante, tra le formulazioni di riferimento e le formulazioni additivate con il 5% di idruro di magnesio.

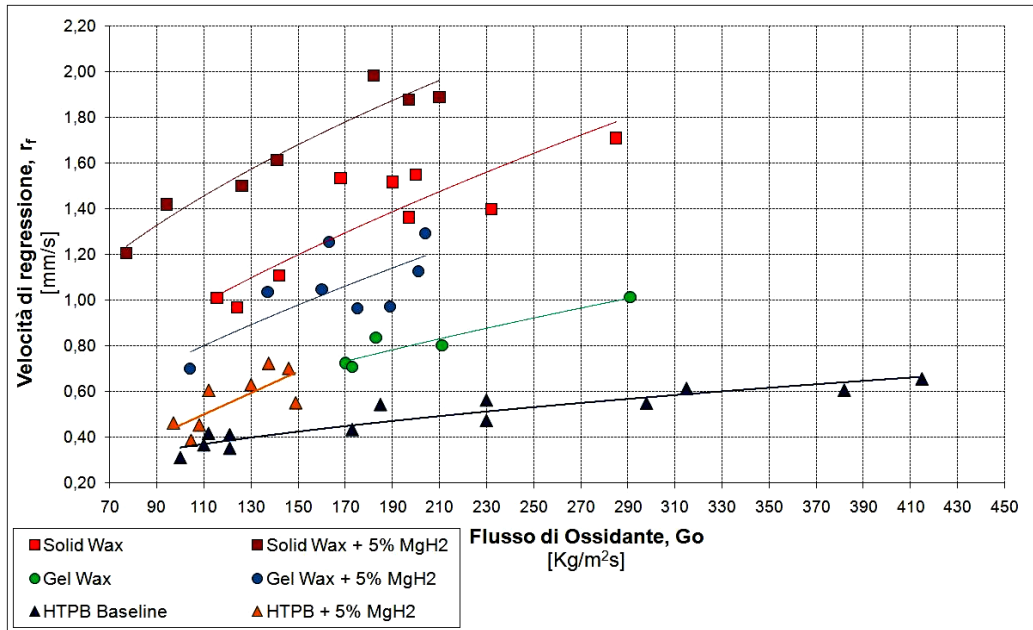


Figura 5.7. Andamento delle velocità di regressione per le *baseline* HTPB, GW e SW e per i corrispettivi additivati al 5% di MgH₂.

I dati di velocità di regressione ottenuti per flussi di ossidante di 120 kg/m²s sono mostrati nell'istogramma di figura 5.8. Al fine di agevolare il confronto, l'istogramma riporta anche le variazioni percentuali della velocità di regressione rispetto alla formulazione HTPB puro, scelta come riferimento.

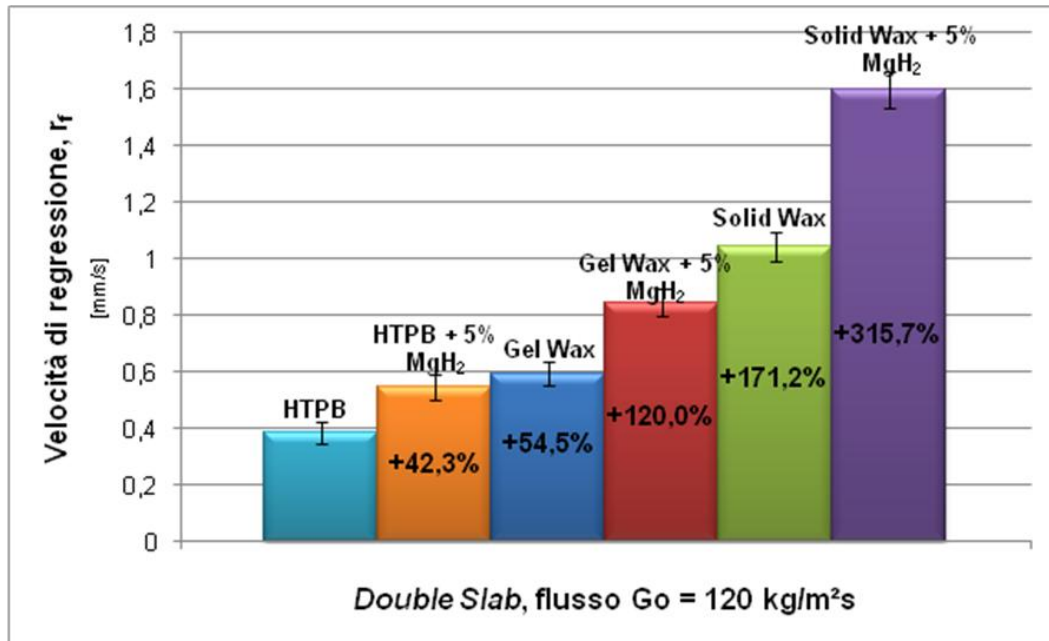


Figura 5.8. Istogramma di confronto dell'incremento nella velocità di regressione rispetto alla baseline HTPB e con confronto HTPB + 5% MgH₂, flusso Go=120 kg/m²s.

Dal confronto dei dati presentati si possono trarre le seguenti conclusioni:

- l'additivazione di HTPB con 5% MgH₂ è in grado di fornire, al flusso di riferimento, un incremento della velocità di regressione pari a circa il 42% rispetto ad HTPB puro;
- l'utilizzo di combustibili a base paraffinica non additivati permette incrementi del 55% in caso di utilizzo di GW, e fino a oltre il 170% se si usa SW;
- additivando le cere paraffiniche con la stessa percentuale di idruro, l'incremento nella prestazione balistica raggiunge il +120% utilizzando GW, e oltre il 315% utilizzando SW.

La tabella 5.4 riporta le variazioni percentuali di velocità di regressione, rispetto a HTPB puro, per le formulazioni confrontate in figura 5.7. I risultati sono riferiti a un flusso di ossidante pari a 120 kg/m²s.

Tabella 5.4. Formulazioni a base HTPB e a base paraffinica additivate con idruro di magnesio: percentuali di incremento di r_f rispetto alla formulazione HTPB puro. $G_{ox} = 120 \text{ kg/m}^2\text{s}$.

Formulazione	Variation % di r_f rispetto HTPB puro
HTPB + 5% MgH_2	+ 42,3%
GW	+ 54,5%
GW +5% MgH_2	+ 120,0%
SW	+ 171,2%
SW +5% MgH_2	+ 315,7%

Il medesimo tipo di confronto è stato effettuato per un flusso di ossidante superiore, pari a $180 \text{ kg/m}^2\text{s}$, allo scopo di quantificare il vantaggio a flussi di ossidante superiori.

La figura 5.9 mostra tale confronto, nel quale non è stata riportata la colonna relativa a HTPB additivato con MgH_2 , in quanto si è preferito evitare l'estrapolazione di valori non direttamente derivanti dall'esperienza sperimentale.

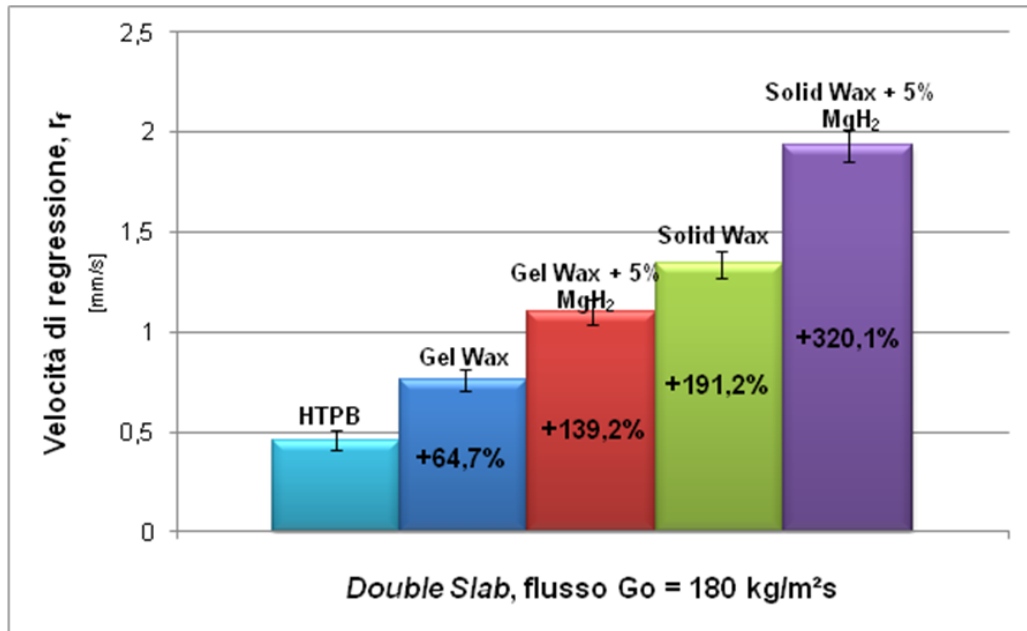


Figura 5.9. Istogramma di confronto dell'incremento nella velocità di regressione rispetto alla baseline HTPB, flusso $G_o=180 \text{ kg/m}^2\text{s}$.

La figura 5.8 si presta ad un confronto diretto con la precedente figura 5.7 per le prestazioni delle formulazioni a base paraffinica.

Si può notare che, per ognuna delle formulazioni investigate, all'aumentare del flusso di ossidante l'incremento percentuale di velocità di regressione aumenta, se comparato con lo stesso incremento riferito a un flusso inferiore.

In particolare, l'aumento di $60 \text{ kg/m}^2\text{s}$ di flusso di ossidante permette di guadagnare, rispetto a HTPB puro, approssimativamente il 10% per GW non additivato; circa il 20% per GW additivato con MgH_2 e per SW non additivato; circa 5% per la formulazione SW + MgH_2 .

La tabella 5.5 riporta le variazioni percentuali di velocità di regressione, rispetto a HTPB puro, per le formulazioni confrontate in figura 5.8. I risultati sono riferiti a un flusso di ossidante pari a $180 \text{ kg/m}^2\text{s}$.

Tabella 5.5. Formulazioni a base HTPB e a base paraffinica additivate con idruro di magnesio: percentuali di incremento di r_f rispetto alla formulazione HTPB puro. $G_{ox} = 180 \text{ kg/m}^2\text{s}$.

Formulazione	Variazione % di r_f rispetto HTPB puro
GW	+ 64,7%
GW +5% MgH_2	+ 139,2%
SW	+ 191,2%
SW +5% MgH_2	+ 320,1%

Le conclusioni generali che si possono trarre dal lavoro sperimentale condotto sono dunque le seguenti:

- l'aggiunta di idruro di magnesio risulta favorevole per le prestazioni balistiche del combustibile, sia esso a base HTPB o a base paraffinica. Il vantaggio è verosimilmente da imputarsi all'elevata reattività dell'idruro, che permette di incrementare lo scambio di energia tra la superficie del combustibile e la zona di fiamma, dando luogo a una combustione del provino complessivamente più rapida;
- l'utilizzo di cere paraffiniche risulta essere vantaggioso rispetto al combustibile tradizionale a base HTPB. In particolare, la cera solida mostra prestazioni più elevate della cera gel, grazie al maggiore contributo di *entrainment*;
- il maggior contributo all'*entrainment* da parte della cera solida è probabilmente da attribuire alla minore viscosità dello strato fuso

- superficiale generato da questa famiglia di combustibili (si veda la trattazione di Karabeyoglu [6] riportata nel capitolo 2);
- all'aumentare del flusso di ossidante, l'incremento di prestazione ottenuto tende ad aumentare, per tutte le formulazioni indagate.

I risultati ottenuti risultano estremamente significativi, in quanto permettono di quantificare l'incremento di prestazione balistica ottenibile grazie all'aggiunta di idruro di magnesio alle formulazioni di riferimento.

Hanno permesso inoltre di individuare nella cera solida la base più promettente per formulazioni di combustibile ad alte prestazioni, aprendo la strada a successivi sviluppi della tecnologia propulsiva ibrida. Questo è stato possibile anche grazie all'introduzione di una struttura di rinforzo in schiuma poliuretana, che viene impregnata con la paraffina scelta. Questa soluzione permette di superare uno dei limiti intrinseci di questo tipo di combustibili, ovvero proprietà meccaniche non adeguate a consentirne l'uso per applicazioni di tipo commerciale. Tale superamento è stato verificato per prove in scala di laboratorio, si veda [10]. Ulteriori ricerche dovranno verificare la fattibilità d'impiego di tale tipologia di combustibile su scale adeguate all'uso commerciale.

Capitolo 6

Conclusioni e Sviluppi Futuri

Il presente lavoro di tesi è stato dedicato all'indagine sperimentale di formulazioni di combustibile solido per propulsione ibrida. In particolare, sono state condotte prove di combustione su provini di combustibile di geometria slab, in configurazione *single slab* e *double slab*. Tali prove hanno permesso di misurare la velocità di regressione del combustibile al variare del flusso di ossidante.

L'analisi è stata condotta per combustibili a base HTPB e a base paraffinica, e i risultati sono stati messi a confronto allo scopo di quantificare il vantaggio, in termini di incremento della velocità di regressione, imputabile all'utilizzo di paraffine e all'utilizzo di idruro di magnesio.

I risultati ottenuti hanno permesso di concludere che l'aggiunta di idruro di magnesio incrementa le prestazioni balistiche del combustibile, sia esso a base HTPB o a base paraffinica. Il vantaggio è da imputarsi all'elevata reattività dell'idruro che, a seguito di deidrogenazione e della successiva combustione dell'idrogeno in prossimità della superficie del grano che delimita la camera di combustione, permette di incrementare lo scambio di energia tra la superficie del combustibile e la zona di fiamma, dando luogo a una regressione del provino complessivamente e significativamente più rapida.

L'utilizzo di cere paraffiniche risulta essere vantaggioso rispetto al combustibile tradizionale a base HTPB. In particolare, la cera solida mostra prestazioni più elevate della cera gel, grazie al maggiore contributo di *entrainment*. I risultati ottenuti confermano pertanto una acquisizione ormai consolidata in letteratura, relativa al positivo apporto dei fenomeni di *entrainment*, evidenziando ulteriormente l'influenza delle proprietà dello strato fuso superficiale. La minore viscosità dello strato fuso della cera solida consente apprezzabili incrementi della velocità di regressione, dell'ordine del 50%, rispetto ad altri materiali basso-fondenti caratterizzati da valori di viscosità dello strato fuso di combustibile che risultano superiori rispetto a quello della cera solida.

All'aumentare del flusso di ossidante, l'incremento di prestazione ottenuto tende ad aumentare, per tutte le formulazioni indagate. L'intervallo di flussi indagato, per i quali l'ossidante è costituito da ossigeno gassoso, va da 70 ad oltre 400 kg/(m²s).

Tra gli sviluppi futuri che si possono suggerire per questo lavoro, tre appaiono particolarmente promettenti:

- i risultati estremamente interessanti ottenuti impiegando idruro di magnesio aprono l'orizzonte all'utilizzo di altri tipi di idruri, come ad esempio gli idruri doppi, dei quali sono state riportate proprietà ed essenziali caratteristiche nel capitolo 3;
- la misura delle temperature in camera di combustione, accompagnata dallo sviluppo di modelli del trasferimento di calore, per un approfondimento della comprensione di base dei fenomeni in gioco, ancora carente in questo specifico settore, in particolare per quanto concerne i processi di combustione;
- l'indagine delle proprietà meccaniche dei combustibili a base paraffinica, notoriamente penalizzati dalle scarse proprietà meccaniche che li caratterizzano, per una completa caratterizzazione balistico-meccanica di questa promettente classe di combustibili atta a supportare lo sviluppo della propulsione ibrida.

Nomenclatura e Lista degli Acronimi

Acronimi

DBTA	=	Diacetato di Stagno Dibutile
DOA	=	Diocetil-Adipato
GW	=	<i>Gel Wax</i> , paraffina in gel
HTPB	=	Polibutadiene a terminazione idrossilica
IPDI	=	Isoforone di-isocianato
LOx	=	<i>Liquid Oxygen</i> , ossigeno liquido
PUF	=	<i>Poly-Urethane Foam</i> , schiuma di poliuretano
SEM	=	<i>Scanning Electron Microscope</i> , microscopio a scansione elettronica
SW	=	<i>Solid Wax</i> , paraffina solida
TIN	=	Acetato di Etile

Simboli Latini

c_f	=	Coefficiente di attrito
c_p	=	Calore specifico a pressione costante, J/kgK
h	=	Coefficiente di scambio termico convettivo, W/m^2K
h_f	=	Entalpia di fusione, J/kg
k	=	Coefficiente di scambio termico conduttivo, W/mK
\dot{m}_{ent}	=	Componente dovuta all'entrainment del flusso di massa dalla superficie del combustibile, kg/m^2s
\dot{m}_l	=	Portata massica di liquido attraverso lo strato fuso, per unità di larghezza, kg/ms
\dot{q}	=	Potenza termica scambiata per unità di superficie, W/m^2
r_f	=	Velocità di regressione, mm/s
t_b	=	Tempo di combustione, s
z	=	Frazione molare
A_b	=	Area di combustione, mm^2
A_o	=	Area di passaggio orifizio tarato, m^2
B	=	Fattore di bloccaggio
C	=	Coefficiente d'efflusso
D	=	Diametro delle particelle di additivo
Da	=	Numero di Damköhler
Go	=	Flusso di massa di ossidante, kg/m^2s

H	=	Spessore dello strato fuso, mm
Nu	=	Numero di Nusselt
P_d	=	Pressione dinamica nella perforazione, Pa
Pr	=	Numero di Prandtl
Q	=	Portata volumetrica, m^3/s
Re	=	Numero di Reynolds
S	=	Tensione superficiale, mN/m
St	=	Numero di Stanton
T_g	=	Temperatura media della fase gas, K
T_v	=	Temperatura di vaporizzazione, K
X_e	=	Parametro di entrainment, $N^{-1/2}$

Simboli Greci

ε	=	Emissività, m^2/s^3
μ	=	Viscosità dinamica, $Pa \cdot s$
ρ	=	Densità, g/mm^3
Δm	=	Massa di combustibile combusta, g
Δp	=	Differenza di pressione tra monte e valle dell'orifizio tarato, Pa
ΔT	=	Differenza di temperatura tra fiamma e superficie, K

Pedici

b	=	<i>Burning</i> , di combustione
f	=	<i>Fuel</i> , combustibile
g	=	Gas
l	=	Liquido
rad	=	Radiativo
s	=	Solido

Bibliografia

- [1] D. Altman, *Hybrid Rocket Development History*, 1991. AIAA 91-2515.
- [2] R.J. Kniffen, B. McKinney, and P. Estey, *Hybrid Rocket Development at the American Rocket Company*, 1990. AIAA 90-2762.
- [3] C. Oiknine, *New Perspectives for Hybrid Propulsion*, 2006. AIAA 2006-4674.
- [4] M.A. Karabeyoglu, B.J. Cantwell, and D. Altman, *Development and Testing of Paraffin-based Hybrid Rocket Fuels*, 2001. AIAA 2001-4503.
- [5] M.A. Karabeyoglu, G. Ziliac, B. J. Cantwell, S. De Zilwa and P. Castelluci, *Scale-up Tests of High Regression Rate Liquefying Hybrid Rocket Fuels*, 2003. AIAA 2003-1162.
- [6] M.A. Karabeyoglu, D. Altman and B.J. Cantwell, *Combustion of Liquefying Hybrid Propellants: part I, General Theory*, *Journal of Propulsion and Power*, 18(3): 610-620, 2002.
- [7] G.A. Marxman, C.E. Wooldridge and R.J. Muzzy, *Fundamentals of Hybrid Boundary Layer Combustion*, 1963. AIAA 63-505.
- [8] M.J. Chiaverini, K.K. Kuo, A. Peretz and G.C. Harting, *Regression-Rate and Heat-Transfer Correlations for Hybrid Rocket Combustion*, *AIAA Journal*, 17(1): 99-110, 2001.
- [9] R.A. Gater, and M.R.L. L'Ecuyer, *A Fundamental Investigation of the Phenomena that Characterize Liquid Film Cooling*, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 13(3): 1925-1939, 1970.
- [10] M. Boiocchi, *Formulazioni innovative di combustibili per endoreattori ibridi: caratterizzazione balistica e meccanica*, tesi di Dottorato in corso presso il Dipartimento di Ingegneria Aerospaziale del Politecnico di Milano.
- [11] G.A. Risha, E. Boyer, R.B. Wehrman, and K.K. Kuo, *Performance Comparison of HTPB-based Solid Fuels Containing Nano-sized Energetic Powder in a Cylindrical Hybrid Rocket Motor*, 2002. AIAA 2002-3576.
- [12] G.A. Risha, B.J. Evans, E. Boyer, R.B. Wehrman, and K.K. Kuo, *Nano-sized Aluminum- and Boron-based Solid Fuel Characterization in a Hybrid Rocket Engine*, 2003. AIAA 2003-4593.
- [13] B. Evans, et. al., *Hybrid Rocket Investigations at Penn State University's High Pressure Combustion Laboratory: Overview and Recent Results*, 2009. AIAA 2009-5349.
- [14] B.J. Evans, N.A. Favorito, and K.K. Kuo, *Oxidizer-Type and Aluminum-Particle Addition Effects on Solid-Fuel Burning Behavior*, 2006. AIAA 2006-4676.
- [15] C. Carmicino, and A. Russo Sorge, *Investigation of the Fuel Regression Rate Dependence on Oxidizer Injection and Chamber Pressure in a Hybrid Rocket*, 2003. AIAA 2003-4591.
- [16] C. Carmicino, and A. Russo Sorge, *Role of Injection in Hybrid Rockets Regression Rate Behavior*, *Journal of Propulsion and Power*, Vol. 21, No. 4, 2005.
- [17] C. Carmicino, and A. Russo Sorge, *The Effects of Oxidizer Injection Design on Hybrid Rockets Combustion Stability*, 2006. AIAA 2006-4677.
- [18] C. Carmicino, and A. Russo Sorge, *Influence of a Conical Axial Injector on Hybrid Rocket Performance*, *Journal of Propulsion and Power*, Vol.22, No.5, 2006.
- [19] L.T. De Luca, *Problemi energetici in propulsione aerospaziale*, Politecnico di Milano, Prima Edizione, 1997.
- [20] R.W. Humble, G.N. Henry, and W.J. Larson, *Space Propulsion Analysis and Design*, McGraw-Hill, 1995.
- [21] L.D. Smoot, C.F. Price, and C.M. Mihlfeith, *The Pressure Dependence of Hybrid Fuels Regression Rates*, 1966. AIAA 66-113.

- [22] J.W. Turley, and H.W. Rinn, *The crystal structure of aluminum hydride*, Inorganic Chemistry, 8(1):18-22, 1969.
- [23] G.C. Sinke, L.C. Walker, F.L. Oetting, and D.R. Stull, *Thermodynamic properties of aluminum hydride*, The Journal of Chemical Physics, 47(8):2759-2761, 1967.
- [24] O.M. Lovvik, S.M. Opalka, H.W. Brinks, and B.C. Hauback, *Crystal structure and thermodynamic stability of the lithium alanates $LiAlH_4$ and Li_3AlH_6* , Physical Review B, 69(134117):1-9,2004.
- [25] C.E. Messer, *A survey report on Lithium hydride*, Technical Report NYO-9470, Atomic Energy Commission (USA), 1960.
- [26] S.R. Gunn, and L.G. Green, *The heats of formation at 25 of the crystalline hydrides and deuterides and aqueous hydroxides of Lithium, Sodium and Potassium*, Journal of the Chemical Society, 80(18):4782-4786, September 1958.
- [27] A. Zuttel, P. Wenger, S. Rentsch, P. Sudan, Ph. Mauron, and C. Emmenegger, *$LiBH_4$ a new hydrogen storage material*, Journal of Power Sources, 118:1-7, 2003.
- [28] S. Orimo, Y. Nakamori, J.R. Eliseo, A. Zuttel, and C.M. Jensen, *Complex hydrides for Hydrogen storage*, Chem. Rev., 107:4111-4132, 2007.
- [29] J.S. Kasper, C.M. Lucht, and D. Harker, *The crystal structure of decaborane, $B_{10}H_{14}$* , Acta Crystallographica, 3(6):436-455, Nov. 1950.
- [30] M.W. Chase Jr., NIST-JANAF *Thermochemical Tables*, J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph, 9, 1988.
- [31] F.H. Ellinger, C.E. Holley Jr., B.B. McInteer, D. Pavone, R.M. Potter, E. Staritzky, and W.H. Zachariasen, *The preparation and some properties of Magnesium Hydride*, Journal of American Chemical Society, 77:2647-2648, 1955.
- [32] B. Bogdanovic, K. Bohmhammel, B. Christ, A. Reiser, K. Schlichte, R. Vehlen, and U. Wolf, *Thermodynamic investigation of the Magnesium Hydrogen system*, Journal of Alloys and Compounds, 282:84-92, 1999.