

## **Innehållsförteckning**

<b>Sammanfattning</b>	<b>2</b>
<b>Abstract</b>	<b>3</b>
<b>Innehållsförteckning</b>	<b>4</b>
<b>Inledning</b>	<b>5</b>
<b>Åtgärdsförslag enligt pos. 1</b>	<b>6</b>
Material till laddning	
Material till isolering	
Material till bottenplatta	
Metod för fastsättning av laddningen	
Tillverkningsmetod	
Provrigg	
Specifikation	
Kvalificeringsprogram	
Kvalificeringständare	
<b>Åtgärdsförslag enligt pos. 2</b>	<b>10</b>
Konstruktion av laddning och isolering	
Konstruktion av tillverkningsverktyg	
Konstruktion av provrigg	
Upprättande av tillverkningsprocess	
<b>Diskussion och slutsatser</b>	<b>12</b>
<b>Referenser</b>	<b>13</b>
<b>Bilaga 1 Ammonium nitrate/HTPB-propellants for gas generation, an overview.</b>	<b>14</b>
<b>Bilaga 2 Ritning</b>	<b>18</b>

## **Inledning**

Beställningen till FOI omfattar förslag till utbyte av krutladdningar för gasgenerator till RBS 12 Mod 6 enligt följand två punkter:

### **Pos 1 Definition**

- Val av material till: Laddning, isolering, bottenplatta
- Val av tillverkningsmetod
- Val av provrigg
- Val av metod för fastsättning av laddningen
- Upprättande av specifikation
- Upprättande av kvalificeringsprogram
- Val av kvalificeringstendare

### **Pos 2 Utveckling**

- Konstruktion av laddning och isolering
- Konstruktion av tillverkningsverktyg
- Konstruktion av provrigg
- Upprättande av tillverkningsprocess

## **Åtgärdsförslag enligt pos 1**

### **Material till laddning**

Till ny krutladdning väljs ett krut med ammoniumnitrat, AN, som oxidator.

De egenskaper hos AN som gör det lämpligt för krut till gasgeneratorer är att krutet får låg förbränningstemperatur och låg brinnhastighet.

AN avger ej heller korrosiva gaser

Valet av AN är dock förenat med vissa problem. AN volymförändras vid temperaturväxlingar beroende på kristallomvandlingar. Det är dessutom hygroskopiskt. Man kan därför efter lång lagringstid få formavvikelse och antändningsproblem, se Figur 1.

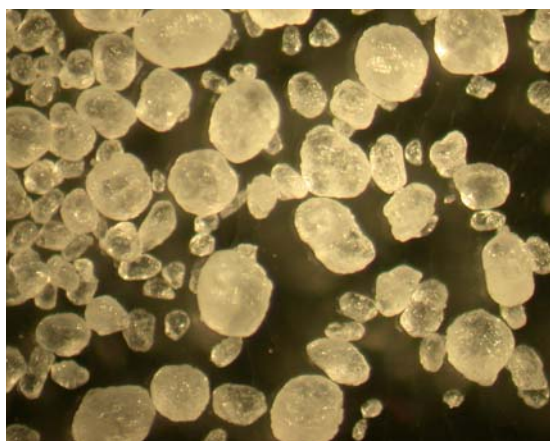


Figur 1. Krutladdning med formförändring efter snabbåldring motsvarade 5 år.

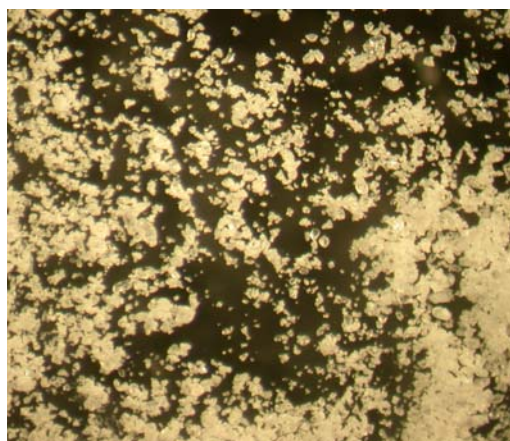
Egenskaper för ammoniumnitrat redovisas i bilaga 1: "Ammonium nitrate/ HTPB – propellant for gas generator".

Hyroskopiska egenskaper hos AN finns beskrivet i en FOA rapport /8/.

Från Hydro Chemical Technical Nitrates i Landskrona inköptes AN med beteckningen AN-Crystalline Grade, AN-K. Denna leverans hade en kornstorlek av 100 – 500  $\mu\text{m}$ , genom malning erhöles också kornstorleken 20  $\mu\text{m}$ .

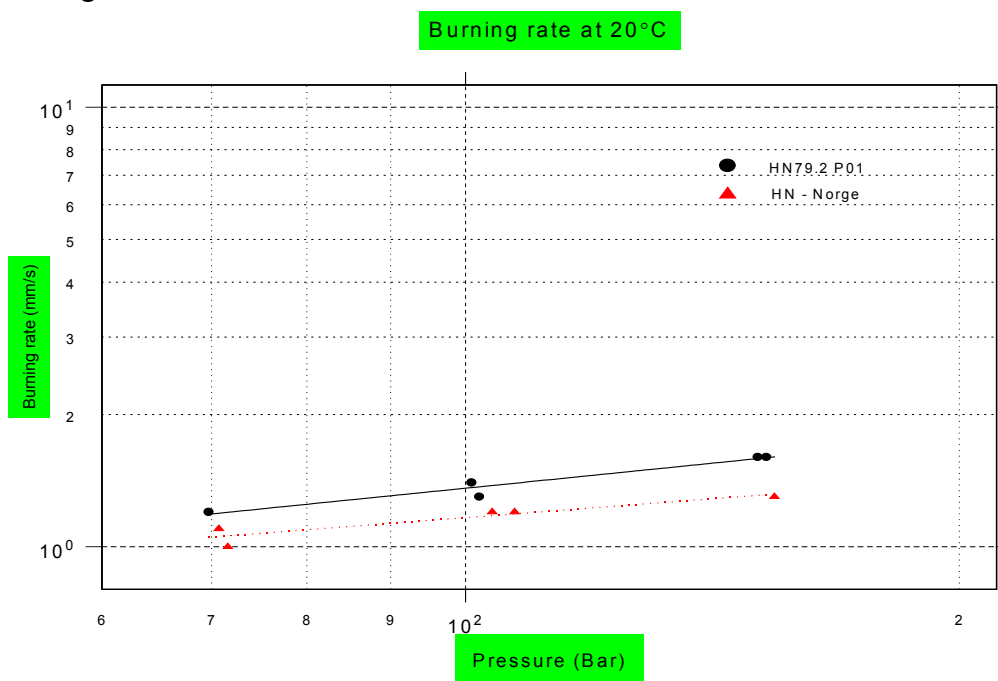


Figur 2. Grov fraktion (100-500  $\mu\text{m}$ )  
40x förstoring



Figur 3. Fin fraktion (20  $\mu\text{m}$ )  
40x förstoring

Ett provkrut av typ HTPB/AN framställdes där dessa AN-fraktioner blandades i proportionerna 50% av den grövre fraktionen och 29.2% av den finare fraktionen. Krutet innehåller därmed 79.2% AN och betecknas HN79.2. Som härdare ingår 1.47% IPDI. Förbränningshastigheten hos detta krut bestämdes genom strängförbränning. Jämförande strängförbränningsprov gjordes för HN79.2 och ett norskt HN-krut. Resultatet av dessa prov visas i Figur 4.



Figur 4. Resultat från strängförbränning av krutet HN79.2 och ett norskt HN-krut.

I tabell 1 visas resultat från termokemiberäkningar med programmen Cheeta och CEA.

	Halter			Cheeta			CEA	
	AN	HTPB	CGQ	T(°K)	ISP	Sot	T(°K)	C*
Norsk	76.50	20.00	3.50	1269.00	195.00	1.63	1269.00	1174.00
HN79.2	79.20	20.80	0.00	1293.00	197.00	0.89	1295.00	1187.00
HN78.3	78.30	21.70	0.00	1272.00	197.00	1.67	1271.00	1179.00

Tabell 1. Beräkningar vid 7.0 MPa (CGQ=cyano-guanidine alt. dicyanodiamid)

Enligt de teoretiska beräkningarna erhålls nästan identiska prestanda mellan det norska receptet och HN78.3. Däremot stiger förbränningstemperaturen för båda kruten med upp till 120 °K beroende på hur HTPB-plasten definieras (C4 H6) mot (C7.107 H10.622 O0.193 N0.06).

Analys av det befintliga krutet med SEM, svepelektronmikroskop kan påvisa förekomst av metalltillsatser (men ej kvantiteten).

SEM-EDSanalysen gav svaret att: ”Provet innehåller troligtvis: S, Cl, Al, P, Si, K och Ca och eventuellt spår av: Fe (från sågning?), Ni och Zn. Det rör sig om ganska små mängder (=föroreningar?), jag måste samla data till spektrat under lång tid för att få några toppar över huvudtaget”. Dvs det befintliga krutet kan vara fasstabiliserat.

Vissa metalloxyder som bildas vid bränning, till exempel nickeloxid ger betydande hälsorisker. Detta finns utförligare beskrivet i bilaga 1.

Bilaga 1, tabell 1 innehåller kravspecifikationer för den aktuella krutladdningen.

Bilaga 1, tabell 4 utgör en sammanställning av egenskaper för olika AN/HTPB-krut och kan vara en utgångspunkt för val av recept för det aktuella krutet. Ur tabellen fås bland annat (den teoretiska) förbränningstemperaturen och mängden avgivet sot.

### Material till isolering

För isolering av krutytor mot omgivande gods och mot heta förbränningsgaser används ofta HTPB med någon tillsats. För RBS12 gasgenerator föreslås HTPB + kimrök.

Försök med isoleringsvidhäftning finns redovisade i FOA-rapport /9/.

### Material till bottenplatta

Den befintliga bottenplattan föreslås bibehållas då den ger tillfredsställande funktion. Finns tillräckligt antal av dessa till förfogande kan de användas efter renovering, annars får nytillverkning ske av bottenplattorna av motsvarande material.

### Metod för fastsättning av laddningen

I första hand föreslås att krutladdningen limmas mot bottenplattan.

Ytan i bottenplattan förbereds med primer Desmodur R varefter laddningen limmas med HTPB-isolering.

### Tillverkningsmetod

Innan produktion av nytt krut kan startas måste krutets producerbarhet och brinnegenskaper fastställas. Av vikt för producerbarheten är viskositeten och brukstiden, där brukstiden är tiden från att härdare tillsatts till dess krutmässan ej längre är gjutbar.

Preliminära resultat från gjutningar för strängförbränning visar att krutet har tillfredställande gjutbarhet samt god brukstid!



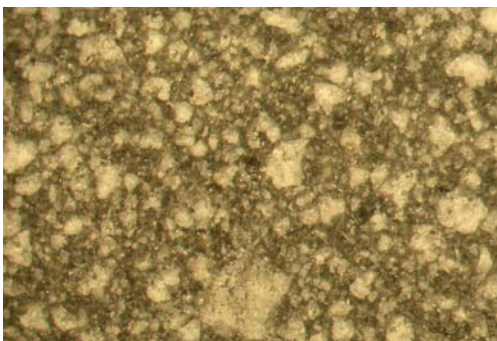
Figur 5. Krutmässans konsistens.



Figur 6. Ohärdat krut.



Figur 7. Härdat krut.



Figur 8. Norskt krut 10x förstoring (åldrat 5år)



Figur 9. HN79.2 10x förstoring

Laddningarna gjuts där såväl gjutning som efterföljande isolering sker i för ändamålen tillverkade formar.

Gjut- och isoleringsformor måste därför nytillverkas.



### Provrigg

För undersökning av det nya krutet behövs en provmotor.

De ballistiska egenskaperna hos provmotorn bör vara samma som för den befintliga gasgeneratoren. Därför föreslås att befintligt materiel utnyttjas där detta är möjligt.

Befintlig krutkammare, se Figur 10 förses därför med provdysa. En laddning i taget provbränns varvid den intilliggande krutkammaren förses med en dummyladdning.



Figur 10. Krutkammare med två utbrända krutladdningar

### Specifikation

Krutladdningarna skall uppfylla specificerade krav, se tabell 1, bilaga 1.

Specifikation av tändare erhålls från tändarleverantör.

### Kvalificeringsprogram

Bestämning av krutets brinnhastighet sker medelst strängförbränning vid trycknivåerna 5, 7, 10 och 15 MPa och temperaturerna  $-25^{\circ}\text{C}$ ,  $+20^{\circ}\text{C}$  och  $+55^{\circ}\text{C}$ . Sex eller fler provbränningar vid varje tryck och temperatur görs. Prov görs med komplett gasgenerator vid temperaturerna  $-25^{\circ}\text{C}$ ,  $+20^{\circ}\text{C}$ ,  $+55^{\circ}\text{C}$ , varav för 10 prov vid lägsta respektive högsta temperaturen samt för 5 prov vid mellantemperaturen. I varje gasgeneratorprov ingår två laddningar, dvs totalt 50 st laddningar. I dessa prov skall krutladdningar från två separata batcher ingå. Vid provbränning av nytt krut skall mängden avgivet sot mätas för att säkerställa att sotavskiljarens och filtrets kapacitet inte överskrids. I Figur 11 och 12 visas filter med kvarvarande sotmängder samt filterkammare.



Figur 11. Filter



Figur 12. Filterkammare

### **Kvalificeringst ndare**

Upphandling av ”standardt ndare” föreslås ske med preferens för den typ av tändare som använts tidigare. En studie av övertändning genomförs i anslutning till prov i provrigg varvid eventuellt behov av anfyngs- eller  verf ringsladdning klarläggs.

### **Åtgärdsförslag enligt pos 2**

#### **Konstruktion av laddning och isolering**

Tillgängligt utrymme medger inte att gasgeneratorns laddningsgeometri ändras. Den nya krutladdningen måste därför uppfylla kravspecifikationen inom given geometri. Möjlighet att tillföra torkmedel undersöks, då lämpligen placerat i sotavskiljaren.

#### **Konstruktion av tillverkningsverktyg**

Nya gjutformar tas fram för gjutning och för isolering av krutet. Principiellt utförande av en gjutform f r krutladdning visas i Figur 13 och 14.



Figur 13. Gjutform med teflonbelagd inneryta, gavlar f r ingjutning respektive utlopp.



Figur 14. Detaljvyer av gjutform

### **Konstruktion av provrigg**

Förbättring av sotavskiljarens tätning liksom tätningen av ändpluggen till filterbehållaren undersöks.

Befintlig dysgavel för provbränning, se Figur 15, är försedd med 4 st dysor av molybden. För utprovningen klarläggs behovet av antalet dysor.



Figur 15. Dysgavel för provbränning

### **Upprättande av tillverkningsprocess**

Tillverkning sker enligt vid FOI beprövat tillvägagångssätt vid krutmotortillverkning. Tillverkningen styrs av checklista vid krutlab och tillverkningsjournaler.



## Diskussion och slutsatser

### Kvarstående frågeställningar:

#### Given krutladdningsgeometri

För att den nya krutladdningen skall uppfylla gällande kravspecifikation måste laddningens avgivna gasmängd vara tillräckligt stor. I bilaga 1 tabell 4 varierar AN-komponentens (inkl tillsatser) volymfyllnad från knappt 55% till inte fullt 68% av totala krutvolymen. Den avgivna gasmängden är sålunda beroende av krutkompositionen. Det valda krutet måste alltså med given laddningsgeometri kunna avge erforderlig gasmängd.

#### Övertändningsproblematik

De krutladdningar som skall ersättas är försedda med en ringformad överförings- eller anfyringssats applicerad på krutets ändyta riktad mot tändaren, se Figur 16. Motsvarande arrangemang för att säkerställa övertändning av det nya krutet måste utprovas.



Figur 16. Överförings-/anfyringssats på krutets ändyta.

#### Val av ammoniumnitrat.

SEM-EDSanalysen gav inget definitivt svar på om de befintliga laddningarna har PSAN (fasstabiliserat ammoniumnitrat) eller ej, för att fastställa detta krävs en analys utanför FOI. Först när detta är känt kan ett beslut tillsammans med FMV tas angående PSAN för de nya laddningarna. Hälsorisker med PSAN se bilaga 1.

#### Krutkomposition.

De två krutkompositioner vi jämfört med varandra är ett norskt förslag med halterna 76.5% AP, 3.5% Cyanoguanadin, 20% HTPB och ett preliminärt förslag från FOI med halterna 78.3% AP, 21.7% HTPB. Vid termodynamiska beräkningar erhålls endast försumbara skillnader mellan de båda kompositionerna med avseende på förbränningstemperatur, avgiven sotmängd, karaktäristiks hastighet samt producerad gasmängd (se tabell 1.). Preliminära resultat från strängförbränningsprov visar att även förbränningshastigheten uppfyller kravspecifikationen. Varför det norska förslaget innehåller cyanoguanadin har vi för närvarande ingen bra förklaring till!

## Referenser

1. C. Oommen and S. R. Jain. *Ammonium nitrate: a promising rocket propellant oxidizer. Journal of Hazardous Materials*. A67 (1999) 253-281.
2. J. Li and Y. Xu. *Some Recent Investigation in Solid Propellant Technology for Gas Generator*. AIAA 90-2335 (1990).
3. R. A. H. Strecker and D. Linde. *Gas generator propellants for air-to-air missiles*. AD-A076012, (1979).
4. K. Menke and J. Böhnlein-Mauss. *Properties of AN and PSAN/GAP-Propellants*. 27<sup>th</sup> Int. Ann. Conf. ICT, Karlsruhe, 21/1-21/8, (1995).
5. Kemikalieinspektionen KIFS 1999:3
6. Arbetarskyddsstyrelsen. AFS 2000:3
7. J. R. Miedema et. al. *Some Aspects of Aging of Ammonium-Nitrate Based Composite Rocket Propellants*. 21<sup>th</sup> Int. Ann. Conf. ICT, Karlsruhe, 13/1-14, (1989).
8. B. Nilsson and R. Sandén. *Ammoniumperklorats och Ammoniumnitrats vattenhalt och fuktupptagningssegenskaper*. FOA Rapport C 20007-D1, (1974).
9. B. Nilsson and R. Sandén. *Hydroxylterminerad polybutadien (HTPB) som komponent i kompositkrut och bindeskikt för raketmotorer*. FOA Rapport C 20218-D1, (1978).

## Ammonium nitrate/ HTPB propellants for gas generation, an overview.

### List of symbols and abbreviations

HTPB	Hydroxy-terminated polybutadiene, binder
AN	Ammonium nitrate, oxidiser
HN	HTPB-AN propellant
SCAN	Spray crystallised ammonium nitrate, oxidiser
PSAN	Phase stabilised ammonium nitrate, oxidiser
Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiO	Nickel oxides, phase stabilisers
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Magnesium nitrate, phase stabiliser
JANNAF	Joint army-navy-nasa-airforce interagency propulsion committee
ICT	Fraunhofer Institut für Chemische Technologie
cgg	1-Cyanoguanidine, dicyandiamide, a coolant
nq	Nitroguanidine, a coolant
RDX	Hexogen
HMX	Octogen
RH	Relative humidity

### Introduction

This study was undertaken by order from FMV (Swedish Defence Materiel Administration). The purpose of the work was to develop a new composite propellant for the gas generator to the anti-surface ship missile Penguin (RBS 12). This propellant is meant to replace the old gas generator propellant until now used for many years in the missile. The propellant should meet the following specific requirements.

Table 1. Requirements for the gas generator propellant.

Maximum ignition delay	0.5 s
Maximum ignition pressure	18 MPa (+55°C)
Average pressure	4.0 MPa < p < 10.0 MPa
Maximum pressure variation for 8 s < t < 0.8X±2	2.0 MPa
Minimum burning time (+55°C)	125 s
Operation temperature	-25°C to +55°C
Storing temperature	-40°C to +70°C
Theoretical combustion temperature	<1300 K
Storage time	minimum 10 years

### Ammonium nitrate compared to other oxidisers

As power sources for gas generators for tactical missiles, composite propellants based on AN (ammonium nitrate) are extensively used. These propellants yield a non-toxic and non-corrosive exhaust at low flame temperature and at a low burning rate. AN is cheap, readily available and safe to handle. It is a crystalline powder with a melting point of 170°C. It has a considerably high oxygen balance (+20%). Its main problem is that it undergoes various crystalline phase transitions with large volume changes in the temperature region -40°C to +60°C. Another great problem with AN is its high hygroscopicity. At ambient temperature it

quickly absorbs water at a humidity of >55% RH. The AN propellants are particularly difficult to process and ignite after moisture have been absorbed. Further descriptions of AN as oxidiser in composite propellants for gas generators can be found in references (1, 2, 3).

Conventional composite propellants, based on ammonium perchlorate are generally not acceptable because the reaction gases are corrosive, the temperature too high and the burning rate generally too high.

Single or double base propellants are sometimes used in solid gas generators, but they often give problems in achieving low enough burning rate, low temperature and low soot formation.

### Polymorphism of ammonium nitrate

AN undergoes various phase transitions with large volume change in the temperature range  $-40^{\circ}\text{C}$  to  $+60^{\circ}\text{C}$ . Its polymorphism and hygroscopicity, leading to caking tendency and volume expansions and contractions at temperature cycling, is much disturbing for practical applications. When the temperature is raised from below  $-18^{\circ}\text{C}$  to above  $+32^{\circ}\text{C}$ , its density is changed from  $1.725\text{ g/cm}^3$  to  $1.66\text{ g/cm}^3$ . The temperature of crystal transitions is variable depending on the purity and moisture content. Table 2 shows crystal phase transitions that produce volume changes in ammonium nitrate. (1, 2)

Table 2. Transition points and volume variation ( $\Delta V/V$ ) for ammonium nitrate

Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta V/V$
-18	-0.017
+32	+0.034
+84	-0.0076
+125	+0.0135

The phase stabilisation problems can be solved by incorporating certain compounds in the AN crystals. Nickel oxide is one of them. It gives good phase stabilisation by forming nickeldiamine-dinitrate complexes. ICT has developed a process for the manufacturing of AN and different types of PSAN and SCAN by spray atomization from the melt (4). They exhibit spherical particle shape and are available with mean particle sizes of  $300\text{ }\mu\text{m}$ ,  $160\text{ }\mu\text{m}$ ,  $50\text{ }\mu\text{m}$ ,  $20\text{ }\mu\text{m}$  and  $5\text{ }\mu\text{m}$ . AN stabilised with  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  can be bought from Hydro Chemicals AB, Technical Nitrates, Landskrona. It is cheap but very hygroscopic. The stabilisation from  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  is due to its dehydrating properties. With dry AN, the phase transitions of AN are said not to occur. The SCAN and PSAN products from ICT are fairly expensive. Some qualities of ammonium nitrate are listed in table 3.

Table 3. Some different qualities of ammonium nitrate.

Additive	Cryst.stab.eff.	Hygroscopic	Notes
None, SCAN	Stable if dry	not if $\text{RH} < \text{ca } 50\%$	
Ni-oxid, PSAN	Strong	Not particularly	High toxicity of the oxide
Cu-oxid, PSAN	Some	"	Accel. curing and combust.
Zn-oxid, PSAN	Some	Very	
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	If dry	Very	Dehydr. agent

## Toxicity

For toxicity reasons nickel oxide may not be used, see ChemMSDX or references (5, 6). Nickel oxides are allergenic, poisonous, and cancerogenic. The proportion of dust of nickel compounds in air, calculated as pure nickel, must not exceed  $1 \text{ mg/m}^3$ . Therefore nickel oxides must not be let out as dust in the test station area and this makes test firing considerably more complicated.

## Ageing of HTPB/AN propellants

Aging properties of PSAN propellants with AN, stabilised with NiO, are described in reference (7). HTPB/AN propellants can not be expected to have as good chemical stability as HTPB/AP propellants, due to the lower activation energy of oxidation by the nitrate ion compared to the perchlorate ion. The chemical stability concerning oxidation of HTPB in HTPB/AN propellants should, however, be no problem. Low concentration of antioxidant should be sufficient. No doubt, the main ageing problems for HTPB/AN propellants are due to be the hygroscopicity of AN involving the crystallographic phase transitions of humid AN. In reference (7) it is said that the HTPB/PSAN propellants studied should be stored at RH <30% at room temperature. The hygroscopicity of pure AN, studied at FOA, indicates that AN can be stored at considerably higher RH. At room temperature no clear increase of weight was seen even at as high RH as 57% (8). The purity of AN is important. The higher the purity the less hygroscopic AN seems to be.

Properties of AN/HTPB gas generator propellants.

Table 4 shows some results from thermochemical calculations of AN/HTPB propellants. The Cheetah code was used and the calculations were done for a rocket engine with expansion from 10 to 0.1 MPa.

$T_{CH}$ : Temperature of the reaction products in the combustion chamber.

$C_S$ : Amount of solid carbon in the reaction products.

Table 4. Properties of AN/HTPB propellants.

Composition (Weight-%)				Vol.fill (%)	$T_{CH}$ (K)	$C_S$ (mol/kg)	Notes
AN	RDX	nq	cgq				
76.5	-	-	3.5	67.8	1292	1.91	GG MK2
60	12	3	-	60.9	1282	7.01	
60	12	-	3	61.1	1268	7.75	<sup>1)</sup>
64	16	-	-	67.4	1381	2.59	
60	15	-	-	60.8	1292	6.91	<sup>2)</sup>
56	14	-	-	54.7	1266	11.17	
75	-	-	-	61.1	1252	4.79	
-	75			59.9	1691	13.7	
78	-	-	-	65.0	1290	2.22	
78 Navy	-	-	-	65.1	1297	1.94	HTPB-Navy
80	-	-	-	67.6	1336	0.5	
AP 80%	-	-	-	64.8	2283	0	

<sup>1)</sup> With 3% oxamide in stead of cgq the values 60.9%, 1262 K and 7.5 mol/kg respectively were obtained.

<sup>2)</sup> With HMX in stead of RDX the values 60.6%, 1291 K and 6.9 mol/kg respectively were obtained.

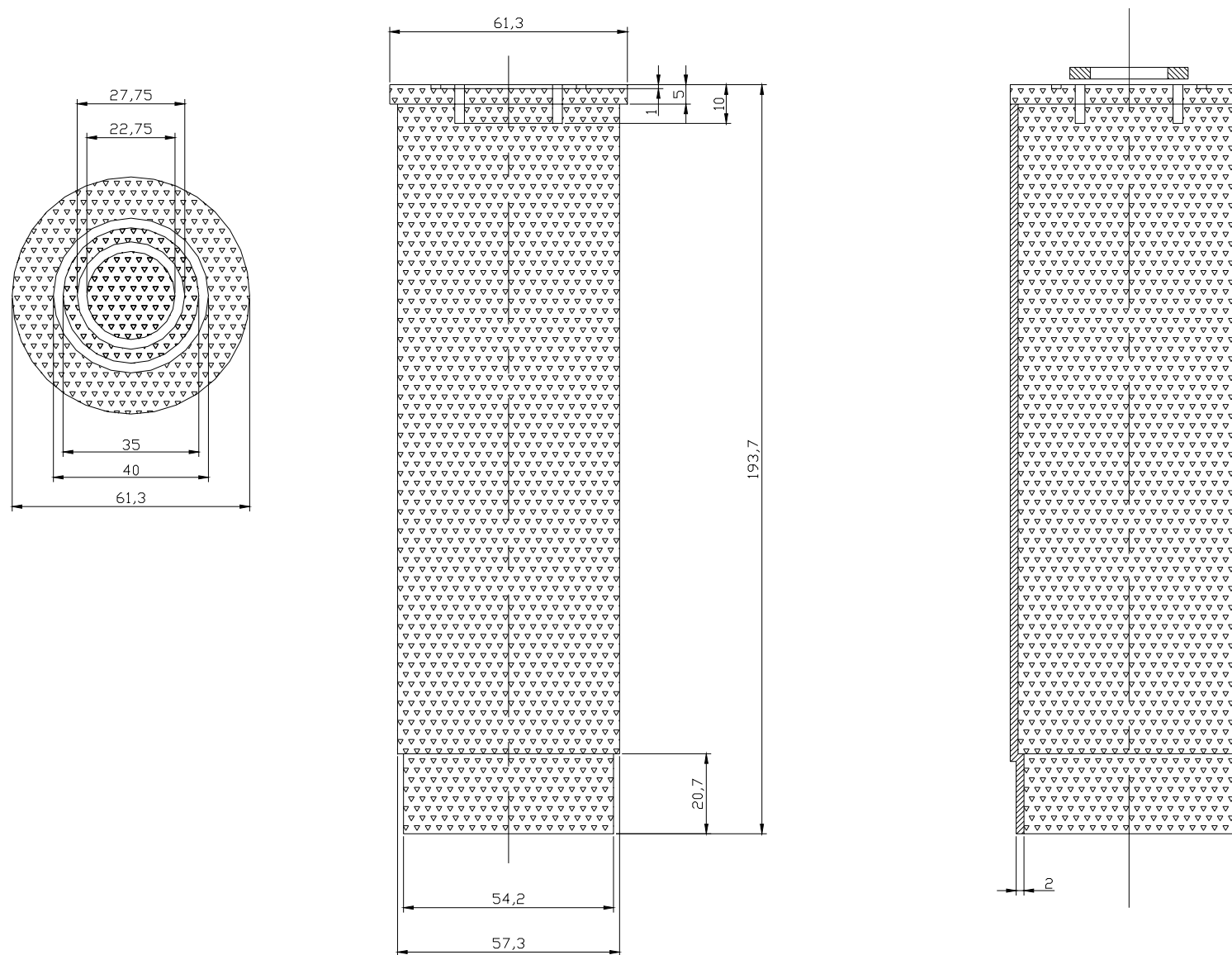
### Processability of potential AN/HTPB propellants

As can be seen from table 4, to fulfil the specifications of the propellant, the filler content in AN/HTPB (AN) propellants must be high. This may cause serious manufacturing problems. Preliminary experiments at FOA indicates that HN propellants with high amounts of AN will be very viscous and make mixing and casting difficult. The volume amount for HN propellants with 80 weight-% of AN (HN80) are 67.6 vol-%, which is less than the filler content for HTPB/AP propellants with 85 weight-% AP (HA85), which contains 72,3 vol-% filler. Still HA85 is easier to manufacture than HN80. A probable explanation FOR this is that it is much easier to make AP particles with favourable shape. Spherical AN, e. g. SCAN from ICT, is very expensive.

### Adhesion to steel

The adhesion of HN propellants to steel and to HTPB liner should be no problem. The adhesion of AN/HTPB propellants should be similar to that of AP/HTPB propellants since it is the binder polymer that is responsible for the adhesion. Good results have been found for AP/HTPB propellants (9).





Figur 17. Ritning av gasgeneratorladdning. Mått uppskattade från snabbåldrad (5år) laddning.