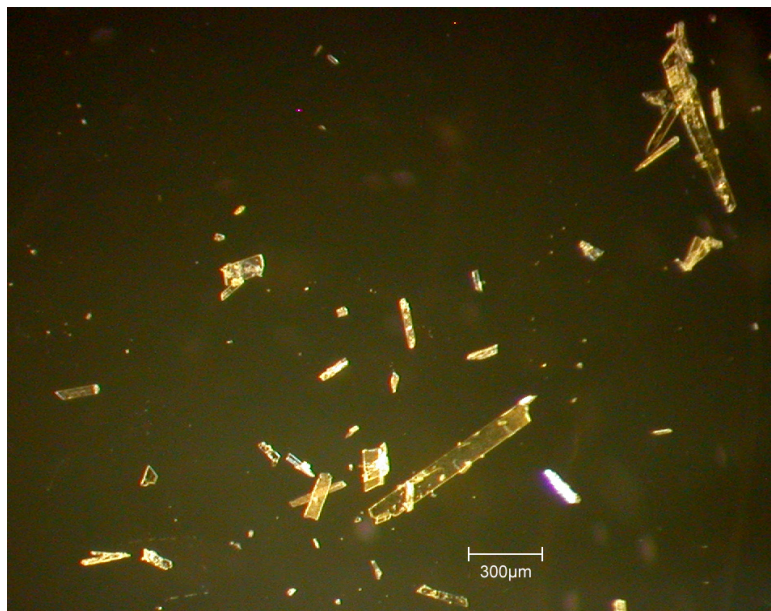


Elisabeth Bemm, Dennis Menning, Marita Wanhatalo

Kanonkrutsformuleringar med FOX-7 samt formulering av ETK-anpassade krut



Elisabeth Bemm, Dennis Menning, Marita Wanhatalo

Kanonkrutsformuleringar med FOX-7 samt formulering av ETK-anpassade krut

Utgivare Totalförsvarets Forskningsinstitut - FOI Vapen och skydd 147 25 Tumba	Rapportnummer, ISRN FOI-R--0945--SE	Klassificering Underlagsrapport
	Forskningsområde 5. Bekämpning	
	Månad, år September 2003	Projektnummer E2005
	Verksamhetsgren 5. Uppdragsfinansierad verksamhet	
	Delområde 51 VVS med styrda vapen	
Författare/redaktör Elisabeth Bemm Dennis Menning Marita Wanhatalo	Projektledare Elisabeth Bemm	
	Godkänd av Henric Östmark	
	Uppdragsgivare/kundbeteckning FM	
	Tekniskt och/eller vetenskapligt ansvarig	
Rapportens titel Kanonkrutsformuleringar med FOX-7 samt formulering av ETK-anpassade krut		
Sammanfattning (högst 200 ord) I rapporten presenteras arbete med att formulera kanonkrut baserat på 1,1-diamino-2,2-dinitroetylen (FOX-7) samt ETK-anpassade krut. HMX/GAP-krut dopade med 5% KNO₃ har testats i ETK-experiment. Resultaten från dessa experiment tyder på att detta krut ger en flamma med för låg ledningsförmåga. I syfte att försöka öka ledningsförmågan i flammen hos HMX/GAP-krutet har möjligheten att byta ut alkalitillsatsen i form av KNO₃ mot kaliumsaltet av FOX-7 (KFOX-7) undersökts. KFOX-7 har framställts, karaktäriserats och prestandaberäkningar har gjorts för möjliga krutkompositioner. FOX-7 är ett explosivämne som tagits fram på FOI, Grindsjön. Det har visat sig vara lågkänsligt och skulle därför kunna vara lämpligt som energetiskt fyllmedel i LOVA-krut. Prestandaberäkningar har gjorts på ett antal möjliga formuleringar. Några gjutningar har gjorts med blandningar av FOX-7, polyGlyn, GAP och HMX. Prestandan för krut med enbart FOX-7 blev för dålig och en liten mängd HMX (ca 14 %) tillsattes därför. En optimering av partikelstorleksfördelningen av HMX har gjorts m h a viskositetsmätningar.		
Nyckelord ETK, alkalidopning, kanonkrut, FOX-7, LOVA-krut		
Övriga bibliografiska uppgifter	Språk Svenska	
ISSN 1650-1942	Antal sidor: 22 s.	
Distribution enligt missiv	Pris: Enligt prislista	

Issuing organization FOI – Swedish Defence Research Agency Weapons and Protection SE-147 25 Tumba	Report number, ISRN FOI-R--0945--SE	Report type Base data report
	Programme Areas 5. Combat	
	Month year September 2003	Project no. E2005
	General Research Areas 5. Commissioned Research	
	Subcategories 51 Weapons and Protection	
Author/s (editor/s) Elisabeth Bemm Dennis Menning Marita Wanhatalo	Project manager Elisabeth Bemm	
	Approved by Henric Östmark	
	Sponsoring agency FM	
	Scientifically and technically responsible	
Report title (In translation) Gun propellant formulations with FOX-7 and formulations of ETC adapted propellants		
Abstract (not more than 200 words) Experiments have been performed with the aim to prepare gun propellants based on 1,1-diamino-2,2-dinitroetylen (FOX-7) and propellants adapted for ETC. HMX/GAP propellants doped with 5% KNO₃ have been tested in ETC experiments. The results from these experiments indicate that the conductivity of the flame is too low. With the objective to increase the flame conductivity of the HMX/GAP propellants, the possibilities of exchanging KNO₃ for the potassium salt of FOX-7 (KFOX-7) as a dopant has been examined. KFOX-7 has been prepared, characterized and performance calculations has been performed on possible propellants formulations. FOX-7 is an explosive with low sensitivity and has therefore been considered as an ingredient in LOVA propellants. Thermochemical calculations has been performed on a number of possible propellant formulations. Some propellant formulations has also been prepared with FOX-7, polyGlyn, GAP and HMX as major ingredients. HMX (14 %) has been added to increase the performance of the formulation.		
Keywords ETC, alkali doping, gun propellant, FOX-7, LOVA propellant		
Further bibliographic information	Language Swedish	
ISSN 1650-1942	Pages 22 p.	
Price acc. to pricelist		

Innehåll

Inledning	7
Framställning av ETK-anpassade krut	8
ETK-experiment med HMX/GAP-krut	8
Nytt dopämne för ETK-anpassade krut	8
Termokemiska beräkningar	9
Framställning	10
Känslighetstest	10
Karaktärisering	11
Bestämning av bildningsentalpin	13
Kanonkrutsformuleringar med FOX-7	13
Framställning	14
Karaktärisering	15
Partikeloptimering	16
Prestandaberäkningar	18
Slutsatser	19
Tillkännagivande	19
Referenser	20

Inledning

För att möta framtida behov av utökad projektilhastighet för eldrörsvapen, som kan ge en högre penetrationsförmåga och träffsannolikhet samt längre räckvidd, är det viktigt att både försöka hitta nya effektivare utskjutningsprinciper samt öka prestandan hos konventionella kanonkrut. Elektrotermisk-kemisk utskjutning (ETK) är en sådan möjlig ny utskjutningsteknik. ETK innebär att den kemiska energin från krutförbränning är den huvudsakliga energikällan för acceleration av projektilen ur eldröret medan en betydligt mindre mängd elektrisk energi används för att påverka hur och när denna energi frigörs. Avsikten med tekniken är att förbättra prestandan för befintliga konventionella eldrörsvapen genom att erbjuda snabbare och säkrare initiering, stimulera krutförbränning för att modulera tryck-tidkurvan och/eller kompensera för krutets temperaturkänslighet.

Vid arbete med ETK på FOI^[1-4] undersöks i vilken utsträckning det är möjligt att stimulera krutförbränningen genom att leda ström genom krutflamman. För att kunna leda ström genom flamman, krävs att den är elektriskt ledande. Arbete har därför gjorts med att hitta krutformuleringar för ETK-anpassade krut som ger en flamma med hög konduktivitet. Vi har valt att dopa kruten med lättjoniserade alkalimetallföreningar för att öka tätheten av fria elektroner i flamman^[1,5]. Ett nytt tänkbart dopmedel, KFOX-7, har framställts och prestandaberäkningar har utförts på tänkbara krutformuleringar.

För både konventionell utskjutning och ETK är krutets egenskaper av stor betydelse för kanonprestandan. Konventionellt kanonkrut baseras idag främst på nitrocellulosa (NC) och nitroglycerin. Nitrocellulosa har dock en rad nackdelar varav kanske den främsta är dess dåliga termiska stabilitet som resulterar i autokatalytisk nedbrytning redan vid relativt låga temperaturer. Stabilisatorer som hämmar denna process tillsätts därför men eftersom stabilisatorerna kontinuerligt förbrukas kan dess halt bli för låg och därmed självantändning vid lagring av krutet uppkomma. Det är därför viktigt att försöka ersätta dessa krut med termiskt stabila sammansättningar som dessutom har låg känslighet (LOVA-krut) och bättre eller åtminstone likvärdig prestanda. Dessa kompositioner består av ett högenergetiskt explosivämne som flegmatiseras av en polymer som bindemedel. Fyllnadsgraden av explosivämne påverkar energiinnehållet i det färdiga krutet. För att öka energiinnehållet hos krutet kan energetiska mjukgörare tillsättas och för ytterligare förbättring kan en kraftfullare oxidator eller en energetisk polymer användas. I denna rapport beskrivs arbete med att framställa kanonkrutsformuleringar med det lågkänsliga explosivämnet FOX-7 som oxidator.

Framställning av ETK-anpassade krut

Vid arbete med ETK på FOI^[1-4] undersöks i vilken utsträckning det är möjligt att stimulera krutförbränningen genom att leda ström genom krutflamman. När strömmen leds genom flamman, värms den upp genom resistiv uppvärmning. Delar av denna värmeenergi överförs till det oförbrända krutet, vilket leder till en snabbare förbränning och ökning av brinnhastigheten. För att kunna leda ström genom flamman, krävs att den är elektriskt ledande och innehåller en stor mängd fria laddningsbärare. Vi har valt att dopa kruten med lättjoniserade alkalimetallföreningar för att öka tätheten av fria elektroner i flamman^[1,5]. Eftersom elektroner har en högre mobilitet än joner, ger de ett större bidrag till flammans konduktivitet.

ETK-experiment med HMX/GAP-krut

Vid dessa ETK-experiment har både HMX-krut baserade på de energetiska polymererna GAP och polyNIMMO samt traditionella dubbelbaskrut testats^[1-4]. Det har tidigare varit svårt att uppnå en tillräckligt hög fyllnadsgrad samt att erhålla tillräckligt jämntjocka krutplattor vid gjutningar av HMX/GAP-kruten. En gjutning har nu gjorts med en fyllnadsgrad av HMX på 65% samt en tillräckligt jämn krutytta för att möjliggöra test i ETK-experiment. Sammansättning för detta krut kan ses i tabell 1.

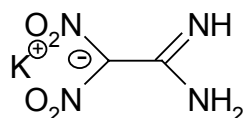
Tabell 1. Sammansättning för HMX/GAP/KNO₃ krut.

Komponent	Mängd (vikts%)
HMX (stor fraktion) NSO 131	35.0
HMX (liten fraktion) NSO 504	30.0
KNO ₃	5.0
GAP S92	26.0
TMP	0.26
DOS	0.26
H ₁₂ MDI	3.45
DBTDL	0.03

Resultaten från de ETK-experiment som utfördes med detta HMX/GAP-krut, tyder på att ledningsförmågan i flamman var för låg, trots den ökade fyllnadsgraden.

Nytt dopämne för ETK-anpassade krut

I syfte att försöka öka ledningsförmågan i flamman hos HMX/GAP-krutet undersöktes möjligheten att byta ut alkalitillsatsen i form av KNO₃ mot en annan förening. 1,1-diamino-2,2-dinitroetylen (FOX-7) är ett lågkänsligt explosivämne som tagits fram på FOI, Grindsjön. Kaliumsaltet av detta explosivämne (KFOX-7) skulle kunna vara en tänkbar kandidat som nytt dopmedel för HMX/GAP-krutet (se figur 1).



Figur 1. Molekylstrukturen av kaliumsaltet av FOX-7 (KFOX-7). ($M.v. = 186,175 \text{ g/mol}$).

Termokemiska beräkningar

Före framställningen av saltet gjordes termokemiska beräkningar^[2] för att undersöka främst prestanda samt ledningsförmåga hos flammen för olika tänkbara sammansättningar. I tabell 2 redovisas beteckningar för de olika sammansättningar som använts vid beräkningarna.

Tabell 2. Beteckningar för olika krut sammansättningar som används i rapporten. Krut sammansättningarna anges i viktprocent. De förkortningar som används i tabellen är DB (dubbelbaskrut), NC (nitrocellulosa med 13.15% nitregrad), NG (nitroglycerin) och PN (polyNIMMO). Den nedsänkta siffran längst till höger i förkortningen för krutsorten anger tillsatsen av kaliumnitrat.

Krutsort	Huvud-komponenter	Tillsatser	
DB ₀	NC 50.0 %, NG 44.0 %	-	-
DB ₁	NC 49.5 %, NG 43.6 %	KNO ₃ 1 %	-
DB ₅	NC 47.6 %, NG 41.9 %	KNO ₃ 5 %	-
GAP2/HMX65 ₅	GAP2 30 %, HMX 65 %	KNO ₃ 5 %	-
PN/HMX55 ₅	PN 40 %, HMX 55 %	KNO ₃ 5 %	-
PN/HMX65 ₅	PN 30 %, HMX 65 %	KNO ₃ 5 %	-
KFOX7/HMX65	GAP2 30 %, HMX 65 %	-	KFOX-7 5 %
KFOX7/HMX60	GAP2 30 %, HMX 60 %	-	KFOX-7 10 %

I tabell 3 redovisas resultatet från beräkningarna. Vid en halt av KFOX-7 på 5% är den beräknade konduktiviteten något lägre och prestandan något högre än vid en motsvarande KNO₃- tillsats. Då halten KFOX-7 höjs till 10% (60% HMX) ökar konduktiviteten men samtidigt minskar prestandan.

Tabell 3. Konduktivitet och termodynamiska tillståndsstorheter vid ett tryck på 100 MPa. Force (arbetsvärde), det maximala tryck-/volymarbetet gasen kan uträtta, används som prestandamått för krutet.

Krutsort	Konduk- tivitet [1/Ωm]	Temp. [K]	Force [kJ/kg]	Medel- molekylvikt [g/mol]	Gastäthet [kg/m ³]
DB ₀	0.00098	3593	1162	25.7	79.2
DB ₁	0.42	3589	1153	25.9	79.8
DB ₅	0.84	3576	1115	26.7	82.4
PN/HMX55 ₅	0.015	2239	942	19.8	93.0
PN/HMX65 ₅	0.19	2693	1078	20.8	83.1
GAP2/HMX65 ₅	0.51	2827	1140	20.6	78.7
KFOX7/HMX65	0.43	2843	1171	20.2	76.6
KFOX7/HMX60	0.48	2800	1143	20.4	78.4

Framställning

Eftersom inga känslighetstester tidigare gjorts för ämnet, framställdes endast små mängder enligt följande recept. 0,74g (5,0 mmol) FOX-7 hölls i 4mL H₂O. 1,0 ml 10 M KOH-lösning i H₂O tillsattes dropvis vid rumstemperatur och under omrörning för att lösa FOX-7. Lösningen späddes därefter med 30mL metanol och FOX-7-saltet fälldes ut. KFOX-7 saltet tvättades med 2 × 5 ml metanol och filtrerades. Till sist torkades saltet under 2 dygn i varmluftsugn vid 40°C.

Känslighetstest

Fall- och rivprov genomfördes av framställt kaliumsalt av FOX-7 för att fastställa känsligheten vid vidare hantering av föreningen. Resultaten är sammanfattade i tabell 4 och 5 och visar att KFOX-7 är känsligare än FOX-7. Dock har formen på kristallerna stark inverkan på känsligheten. Kristallformen för det framställda saltet har inte optimerats, vilket skulle kunna vara en förklaring till den högre känsligheten.

Tabell 4. Preliminära resultat av fallhammaprov på KFOX-7 enligt ERL typ 12B (50% utfall).

Provrnr.	Fallhöjd [cm]	Fallvikt [kg]	Rumstemp [°C]	Fuktighet [%RH]
001	50	2,5	20	46
002	50	2,5	20	47
003	32	2,5	20	48

Tabell 5. Preliminära resultat av rivprov för KFOX-7 enligt BAM 2000 (50% utfall).

Provnr.	Friktionstryck [kp]	Rumstemp [°C]	Fuktighet [%RH]
001	14	21	51
002	14	21	50
003	16	22	43

Karaktärisering

För att undersöka renheten på det salt som framställts genomfördes en elementaranalys. Elementaranalysen utfördes av H.Kolbe Mikroanalytisches Laboratorium, Höhenweg 17, D-45470 Mülheim an der Ruhr. Resultaten från elementaranalysen (se tabell 6) visar att summaformlerna inte stämmer överens med det teoretiska värdet på hemihydratet av KFOX-7- $\text{KC}_2\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_4 \times 0,5 \text{ H}_2\text{O}$. Detta kan bero på att KFOX-7 till viss del hydrolyserats och att därmed FOX-7 återbildats. De analyserade proven innehåller uppskattningsvis 10 vikt-% FOX-7.

Tabell 6. Resultaten av elementaranalys av KFOX-7, olika syntesomgångar.

Provnr.	C [vikt-%]	H [vikt-%]	N [vikt-%]	O [vikt-%]	K [vikt-%]	Summaformel (molfraktion)
001	13,02	1,82	30,27	35,87	18,84	$\text{KC}_{2,25}\text{H}_{3,75}\text{N}_{4,50}\text{O}_{4,65}$
002	13,08	1,82	30,28	35,95	18,60	$\text{KC}_{2,29}\text{H}_{3,80}\text{N}_{4,54}\text{O}_{4,72}$
003	13,01	1,86	30,31	35,98	18,60	$\text{KC}_{2,28}\text{H}_{3,88}\text{N}_{4,55}\text{O}_{4,73}$
(teor.) ¹	12,31	2,05	28,72	36,85	20,07	$\text{KC}_2\text{H}_{3,96}\text{N}_{3,99}\text{O}_{4,48}$

¹Teoretiskt värde på KFOX-7 $\times 0,5\text{H}_2\text{O}$. Ref: N. Latypov, FOI, Grindsjön.

Densiteten för KFOX-7 bestämdes med hjälp av en pyknometer. Samtliga densitetsanalyser av KFOX-7 genomfördes från ett stickprov på grund av brist på framtaget material. För att kompensera för en eventuell spridning i densitet i olika delar av provet, genomfördes ett utökat antal mätningar för att erhålla ett bättre statistiskt underlag (se tabell 7).

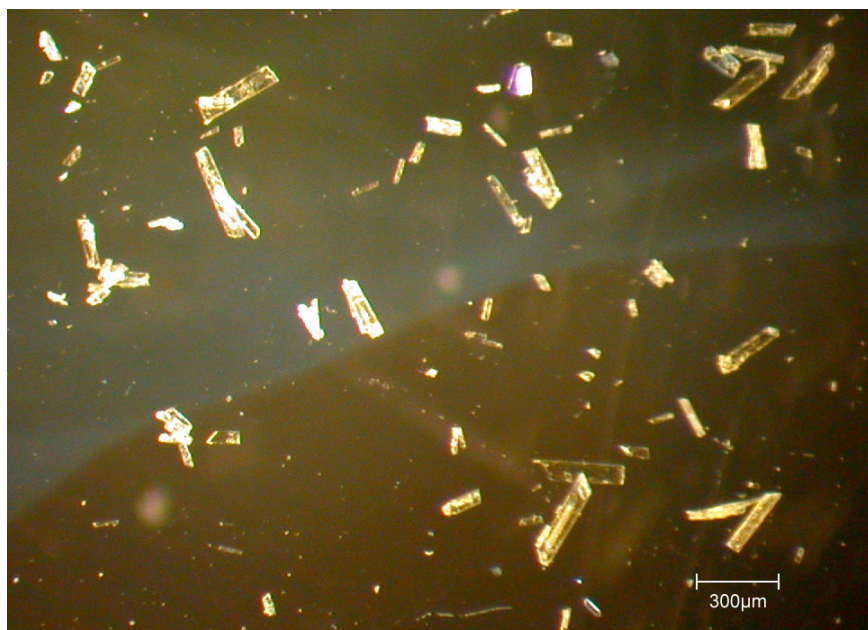
Tabell 7. Preliminära resultat av densitetsmätningar av KFOX-7 med Micromeritics 1330 pyknometer.

Provnr.	Densitet ² [g/cm ³]	Standardavvikelse ³ [g/cm ³]	Provvikt [g]	Rumstemp [°C]
001	2,22	0,001	0,32	27,0
KFOX - 002	2,25	0,001	0,32	27,1
003	2,25	0,001	0,32	27,2
004	2,25	0,001	0,32	27,5
Ref.prov NaCl ¹	2,16	0,001	4,43	27,3

¹KeboLab(puriss), 99%+. Jämför litteraturreferens: 2,17g/cm³. Källa: Merck Index, 13th Ed. (2000).

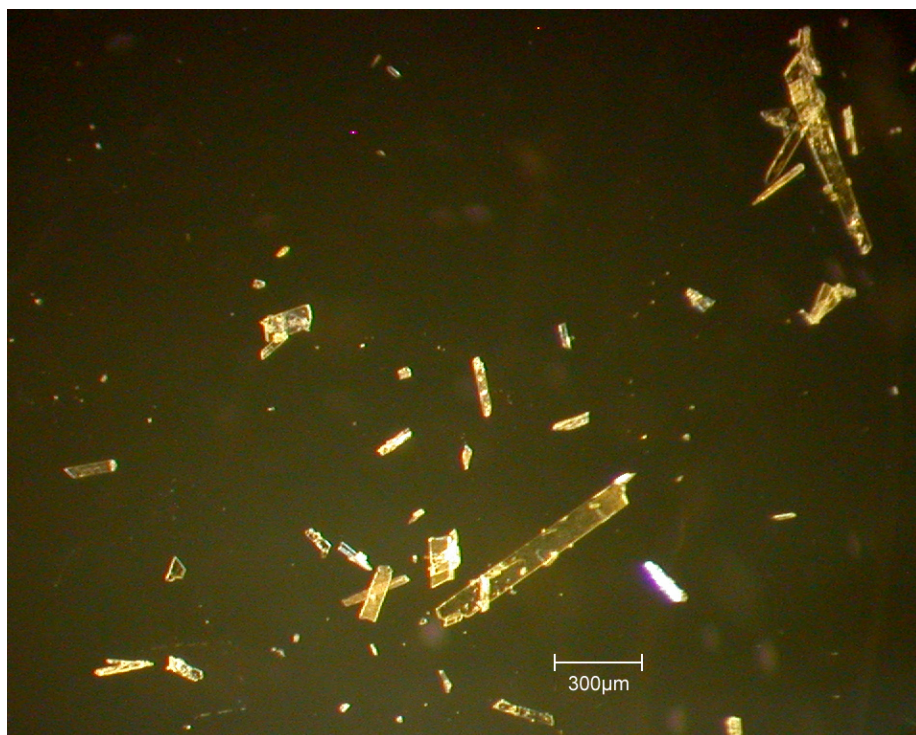
²Medelvärde av sex mätningar.

De erhållna kristallerna av KFOX-7 undersöktes genom analys i standardmikroskop (se figur 2 och 3). Avlånga, platta kristaller av saltet kunde observeras. Medelstorleken på kristallerna var i intervallet 100-300 μ m avseende längd och 10-100 μ m avseende bredd.



Figur 2. Kristaller av KFOX-7 kort efter framställning.

Storleksfördelningen var dock vid, vilket tydligt illustreras i figur 3, där kristallstorlekar upp till 700 μ m i längd och 100 μ m i bredd kunde observeras.



Figur 3. En mycket vid storleksfördelning med i huvudsak avlånga kristaller karakteriserade saltet som framställts.

Bestämning av bildningsentalpin

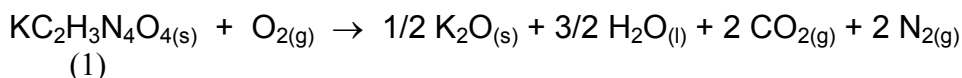
För att bestämma bildningsentalpin uppmättes förbränningsentalpin för KFOX-7 med en IKA bombkalorimeter 4000 Adiabatic (se tabell 8).

Tabell 8. Utgångsdata för beräkning av bildningsentalpin hos KFOX-7.

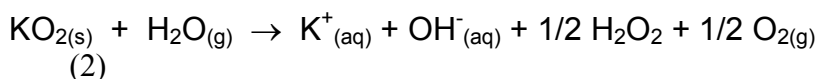
Förening	Summaformel	Bildningsentalpi, ΔH_f [kJ/mol]	Förbränningsentalpi, ΔH_c [kJ/mol]
Dikaliumoxid	K ₂ O	-361,5 ^a	-
Kaliumhydroxid	KOH	-425,85 ^a	-
Vatten (l)	H ₂ O	-285,84 ^a	-
Koldioxid	CO ₂	-393,51 ^a	-
KFOX-7	KC ₂ H ₃ N ₄ O ₄	-	-1320,73

^aRef: Chemical Thermodynamical Properties, July 1, 1953, D.D. Wagman, National Bureau of Standards, USA

Följande förbränningsreaktion valdes som huvudreaktion och blev därmed utgångspunkt för beräkningar av bildningsentalpin för KFOX-7:



Vid syreöverskott är denna reaktion troligtvis den mest förekommande, då fullständig förbränning antas äga rum. Troligtvis bildas även K₂O₂ (kaliumperoxid) och KO₂ (kaliumhyperperoxid). Vid det experimentella arbetet kunde en vit beläggning observeras i bombkalorimeterbomben, samt i stålprovkopp, vilket tyder på att valet av huvudreaktion är riktigt, då kaliumhyperperoxid är orange till färgen och sönderdelas till väteperoxid och syrgas i närvaro av vatten enligt:



$$\Delta H_f (\text{KFOX-7}) = 2 \times \Delta H_f (\text{CO}_2) + 3/2 \times \Delta H_f (\text{H}_2\text{O}) + 1/2 \times \Delta H_f (\text{K}_2\text{O}) - 1 \times \Delta H_c (\text{KFOX-7})$$

$$\Delta H_f (\text{KFOX-7}) = -75,8 \text{ kJ/mol} = -407 \text{ J/g}$$

Kanonkrutsformuleringar med FOX-7

1,1-diamino-2,2-dinitroetylen (FOX-7) är ett explosivämne som tagits fram på FOI, Grindsjön. Det har visat sig vara lågkänsligt och skulle därför kunna vara lämpligt som energetiskt fyllmedel i LOVA-krut. Stötvågs-, slag- och rivkänsligheten är mycket lägre för FOX-7 jämfört med RDX medan prestandan hos FOX-7 dock är något lägre. Andra attraktiva egenskaper med FOX-7 är termisk stabilitet samt kemisk kompatibilitet med vanliga bindemedelsingredienser^[6-7]. Termokemiska beräkningar har också visat att hög prestanda kan uppnås med formuleringar baserade på FOX-7 och energetiska bindemedel.

FOI har tagit fram en komposition (FOF-2) med 70 vikts% FOX-7 och 30 vikts% av ett energetiskt bindemedel som huvudsakligen bestod av polyGLYN och butyl-NENA (energetisk mjukgörare)^[8]. Två olika partikelstorlekar av FOX-7 tillsattes; 50 vikts% av

en stor fraktion (250-355µm) och 20 vikts% av en liten fraktion (<70µm). FOF-2 visade sig vara lågkänslig men hade däremot dåliga mekaniska egenskaper. En trolig orsak till de dåliga mekaniska egenskaperna är att polyGLYN är en trifunktionell polymer. Detta kan leda till en hög grad av tvärbindning i matrisen som därmed blir hård och oelastisk. För att minska tvärbindningsgraden finns möjligheten att blanda polyGLYN med en difunktionell prepolymer, som exempelvis GAP eller polyNIMMO. Den difunktionella polymeren gör att det blir längre mellan tvärbindningsställena och man får därmed en mer elastisk matris. Dessutom sjunker viskositeten för formuleringen vilket gör att krutet blir mer lättgjutet. Kompositioner innehållande GAP och polyGLYN i förhållandet 1:1 har tidigare gjorts (FOF-3)^[9]. Undersökningar av dessa blandningar visar dels att elasticiteten förbättras men även att en sänkning av glastransitions-temperaturen från -32°C till -42°C kunde uppnås. Genom att byta ut en del av polyGLYN mot GAP sänks tyvärr den teoretiskt beräknade prestandan. Syftet med detta arbete har därför varit att gjuta FOX-7 krut, med en tillsats av HMX för att höja prestandan, samt undersöka hur känsligheten hos formuleringen eventuellt varierar i och med denna tillsats. En optimering av partikelsammansättningen mellan två olika storlekar av FOX-7 har även gjorts.

Framställning

Vid samtliga formuleringar användes följande utgångsmaterial

- FOX-7, D(50)=238µm, partinr. 0311144, (Nexplo Bofors AB, Sweden).
- FOX-7, D(50)=32µm, partinr. 0311147, (Nexplo Bofors AB, Sweden).
- HMX, D(50)=22µm, NSO-155, (Nexplo Bofors AB, Sweden).
- GAP, poly (glycidyl azid), 502 S96, (SME, Frankrike).
- polyGLYN, poly(glycidyl nitrat), Bx45, (Nobel Enterprises, Storbritanien).
- Bu-NENA, N-n-butyl-N-(2-nitroxy-etyl)nitramin, (DYNO Industrier ASA, Norge).
- H₁₂MDI (Desmodur W), 4,4'-dicyklohexylmetan diisocyanat, (Bayer, Tyskland).
- DBTDL, dibutyl tenn dilaurat, (Merck, Tyskland).

Följande ekvation användes för att beräkna mängden diisocyanat som krävs för att reagera polymeren med H₁₂MDI.

$$\frac{f_{NCO}}{M_{NCO}} \cdot m_{NCO} = \left(\frac{HOV_{polymer}}{56100} \cdot m_{polymer(di)} + \frac{HOV_{polymer(tri)}}{56100} \cdot m_{polymer(tri)} \right) \cdot \left(\frac{NCO}{OH} \right) \quad (3)$$

f står här för funktionaliteten, M för molekylvikten och m är mängden av den aktuella komponenten. OH and NCO betecknar diolen respektive isocyanaten. Molförhållandet mellan antalet isocyanatgrupper och hydroxylgrupper betecknas av

$$\left(\frac{NCO}{OH} \right)$$

Två olika gjutningar med ingredienserna GAP/polyGLYN/FOX-7/HMX har gjorts på vardera ca 650 g i en 1 liters IKA-blandare. Vid den första gjutningen fanns endast en partikelstorlek av FOX-7, med relativt bred storleksfördelning (350-800 µm), tillgänglig. Avsikten med gjutningen var att tillverka ett krut med 64 vikts% FOX-7 och 16 vikts% HMX, som enligt beräkningar skulle ge bra prestanda (Force = 1136 kJ/kg). Blandningen visade sig dock vara mycket svärgjuten och på grund av den höga

viskositeten var det inte möjligt att få i den önskvärda mängden HMX. Den slutliga sammansättningen hos blandningen (FOF-4) ses i tabell 8.

Tabell 8. Sammansättning hos FOF-4, FOF = FOI Formulation.

Komponent	Mängd [vikts%]
FOX-7 (350-800µm)	65,5
HMX (22µm)	14
polyGlyn	7,4
GAP	7,4
Butyl-Nena	3,7
Desmodur W	2,0
DBTDL	0,1

Efter att ha fått tillgång till två olika storlekar på FOX-7 (238 µm och 32 µm) kunde en partikeloptimering göras för att ta reda på det optimala viktsförhållandet mellan de två, detta för att uppnå en så bra packning av partiklarna som möjligt (se beskrivning nedan). Efter partikeloptimeringen gjordes ytterligare en gjutning (FOF-5), denna gång med två storlekar FOX-7 och en storlek HMX. Denna sammansättning var betydligt mer lättgjuten och det gick att tillföra 16,5% HMX så att den eftersträvade fyllnadsgraden på 80 vikts% explosivämne kunde uppnås (tabell 9).

Tabell 9. Sammansättning hos FOF-5, FOF = FOI Formulation.

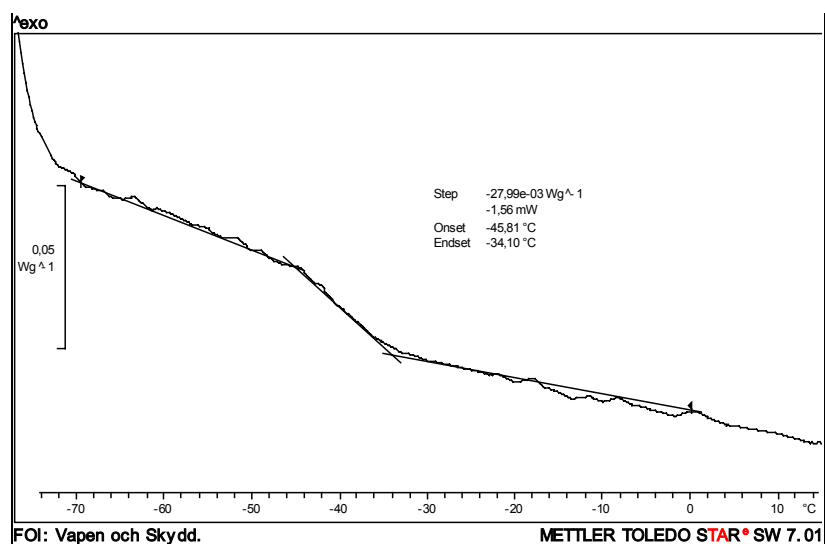
Komponent	Mängd [vikts%]
FOX-7 (mediumkristallin, D(50)=238µm, 0311144)	38,1
FOX-7 (finkristallin, D(50)= 32µm, 0311147)	25,4
HMX (22µm)	16,5
polyGlyn	7,2
GAP	7,2
Butyl-Nena	3,6
Desmodur W	2,0
DBTDL	0,1

Karaktärisering

DSC (Differential Scanning Calorimetry) mätningar utfördes med en Mettler DSC 30. Uppvärmning och kylning skedde med en hastighet av 10°C/min. Experimenten utfördes i kvävgasatmosfär med ett kvävgasflöde på ca 50 ml/min. Glastransitions-temperaturen, T_g , beräknades enligt ekvation 3,

$$T_g = \frac{T_{gOn} + T_{gEnd}}{2} \quad (4)$$

där temperaturen vid onset, T_{gOn} , och endset, T_{gEnd} , definieras som skärningspunkten mellan de extrapolerade tangenterna på DSC-kurvan (figur 4).

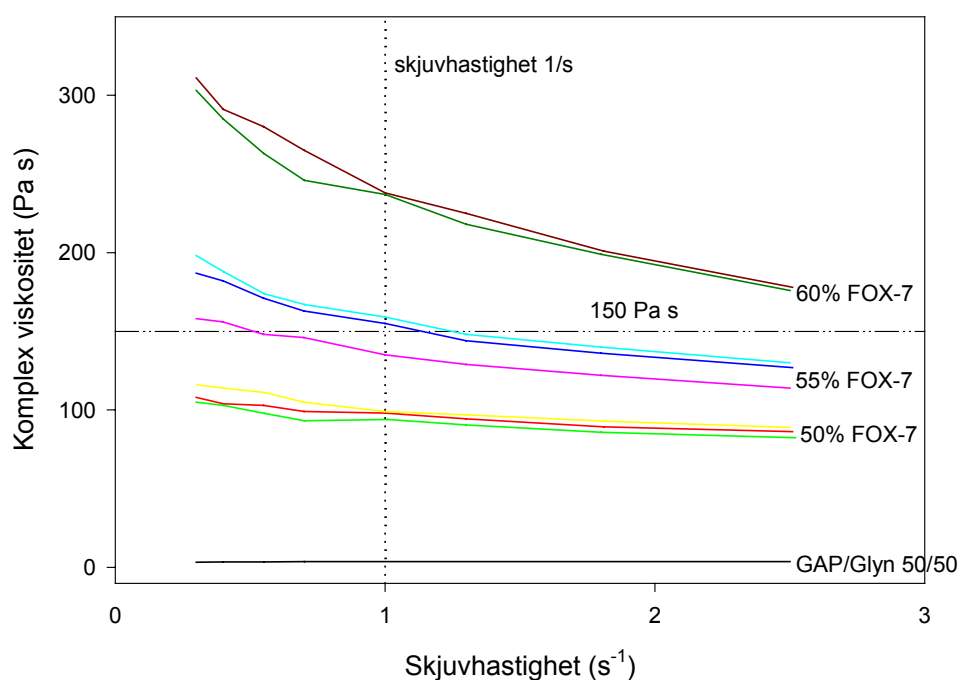


Figur 4. DSC-mätning av glastransitionstemperaturen för FOF-3.

T_g för det härdade materialet av FOF-4 uppmättes till -39°C .

Partikeloptimering

Vid formulering är viskositeten en begränsande faktor för hur hög halt av energetiskt fyllmedel som går att blanda med bindemedlet. Om viskositeten för systemet blir för hög, kan det även vara svårt att blanda de ingående ingredienserna till en homogen massa. Genom att använda olika partikelstorlekar på fyllmedlet kan en bättre tät-packning av partiklarna och därmed en lägre viskositet hos formuleringen uppnås. Två olika partikelstorlekar på FOX-7 har använts och för att hitta det rätta viktsförhållandet mellan de två har en partikeloptimering i reometer gjorts.

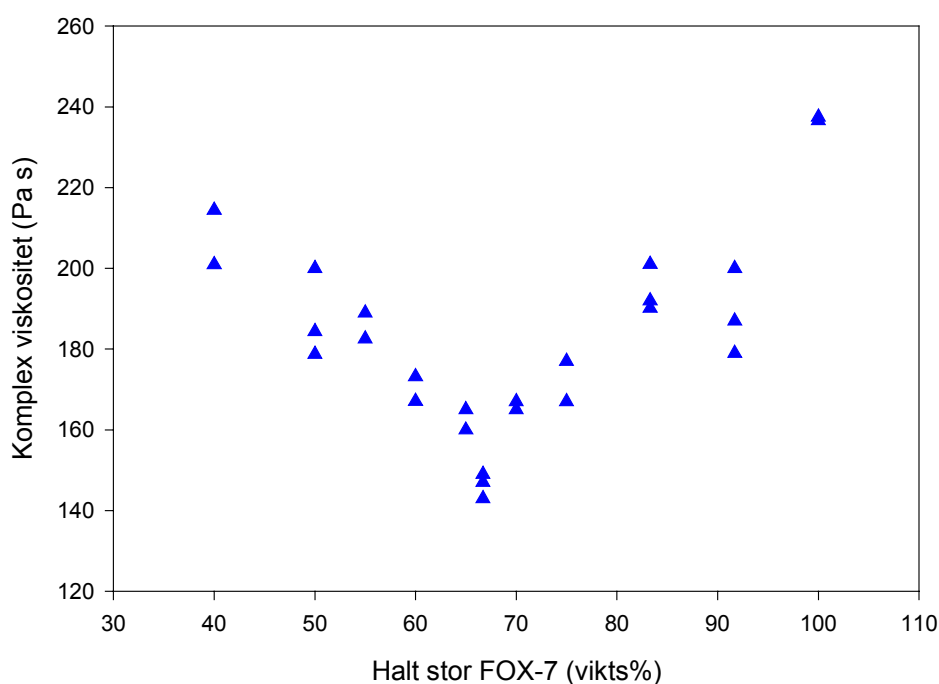


Figur 5. Viskositet hos 1/1 blandningar av GAP/polyGLYN med olika vikts% FOX-7 ($D(50)=238\mu\text{m}$).

Vid partikeloptimeringarna har viskositeten uppmätts med en StressTech Melt Reometer från Reologica. Mätningarna har utförts vid 40°C med programmet Control Rate där viskositeten har bestämts som en funktion av skjuvhastigheten i intervallet 0.2-2.5 s⁻¹. De registrerade värdena motsvarar viskositeten vid en skjuvhastighet på 1 s⁻¹[10].

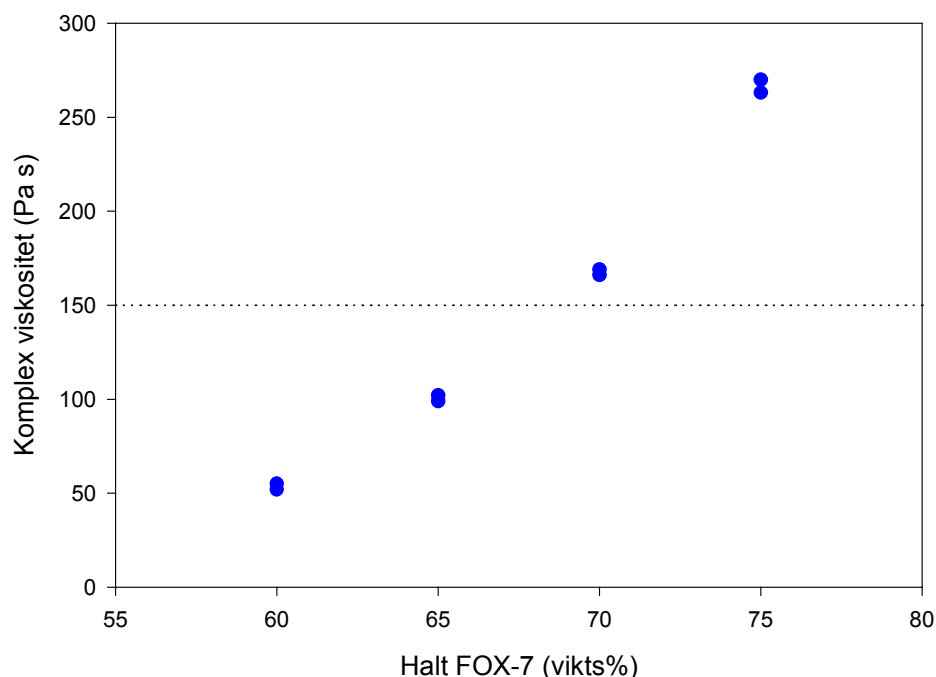
Först gjordes blandningar med den största storleken FOX-7 (238µm) och ett bindemedel bestående av GAP/polyGLYN i förhållande 1:1. Viskositeten hos blandningarna uppmättes i reometern. Vid 60 vikts% FOX-7 ansågs blandningen fortfarande ha en acceptabel viskositet för att få en bra omblandning och därför användes denna viktshalt i de följande formuleringarna (figur 5).

Den stora fraktionen ersattes därefter successivt av den lilla fraktionen (32µm) tills en minimipunkt på viskositeten uppmättes. Vid en första preliminär undersökning erhöles ett minimum vid viktsförhållandet 60:40 mellan den stora och lilla fraktionen FOX-7 och detta förhållande användes också vid efterföljande storskaliga formulering (se ovan). En noggrannare undersökning visade dock på en minimipunkt vid viktsförhållandet 67:33 mellan den stora och lilla fraktionen FOX-7 (figur 6).



Figur 6. Viskositeten vid olika viktsfördelning mellan stor och liten FOX-7, konstant halt FOX-7 på 60 vikts%. Bindemedlet bestående av GAP/polyGlyn i förhållandet 1/1.

För att hitta maximal fyllnadsgrad hos blandningen vid en gjutviskositet på 150 Pa·s^[10] utfördes ytterligare mätningar med förhållandet 67:33 (stor/liten fraktion). Här användes en bindemedelsblandning bestående av GAP/polyGlyn/Butyl-NENA i förhållandet 40/40/20. Vid en fyllnadsgrad på 75 vikt% var viskositeten ca 270 Pa·s (figur 7). Detta är dock lågt jämfört med ett av FOI:s gjutbara standardkrut HA80 (AP/HTPB med 80 vikt% AP) som har en viskositet på 450 Pa·s. Inga mätningar gjordes vid 80 vikt% FOX-7 eftersom det är svårt att få ett homogent material vid blandning för hand. Det har dock visat sig (se tidigare i rapporten) att det går bra att gjuta en formulering med 80 vikt% FOX-7 när en effektiv blandare används.



Figur 7. Viskositet hos blandningar av GAP/polyGlyn/Butyl-NENA med olika vikts% FOX-7. Konstant förhållande mellan stora och små FOX-7 partiklar på 67/33. Bindemedlet bestående av GAP/polyGlyn/Bu-NENA i förhållandet 40/40/20.

Prestandaberäkningar

Prestandan hos de FOX-7 baserade kanonkruten har beräknats och jämförts med dagens kommersiella kanonkrut (tabell 10). Jämför man dessa ser man att dubbelbaskrut har en högre force men också en högre flamtemperatur vilket innebär ett ökat slitage på eldröret. Flamtemperaturen bör inte ligga över 3500K för ett kanonkrut. Jämför man däremot med ett RDX-baserat LOVA-krut har de FOX-7 baserade kruten (FOF-2 och FOF-3) liknande force men lite högre flamtemperatur. Flamtemperaturen ligger dock fortfarande lägre än 3000K. Kanonkrutet baserat på både FOX-7 och HMX (FOF-4) har en högre force än LOVA-krutet och dessutom en flamtemperatur klart lägre än 3500K.

Tabell 10. Termokemisk beräkning av prestanda hos olika kommersiella krut och FOX-7 baserade krut gjorda på FOI.

	Force	Temperatur	Medel- molekylvikt
	[kJ/kg]	[K]	[g/mol]
Dubbelbaskrut ^[11] (NC/NG 61/38)	1168	3751	26.7
LOVA ^[11] (CAB/RDX/NC 12/76/4)		2688	20.6
FOF-2 ^[8] (FOX7/GLYN 70/21)	1054	2782	21.9
FOF-3 ^[9] (FOX7/GLYN/GAP 70/11/11)	1034	2630	21.1
FOF-4 (FOX7/HMX/GLYN/GAP 65/14/7/7)	1129	2999	22.1

11) FOA-R--00-01610-310--SE

8) FOI-R--0379--SE

9) FOI-R--0668--SE

Slutsatser

Enligt termokemiberäkningarna för formuleringarna av ETK-anpassade krut med KFOX-7 kan både en likvärdig prestanda och konduktivitet erhållas som för motsvarande formuleringar med KNO_3 som dopmedel. Formuleringarna med KFOX-7 som dopmedel uppvisade dock vid beräkningarna en mera gynnsam effekt på konduktivitet vid en temperaturhöjning över jämviktstemperaturen, vilket skulle kunna erhållas genom tillsats av någon brinnmodifikator. En nackdel med föreningen är dock att den hydrolyseras vid kontakt med vatten och FOX-7 återbildas. Det är oklart i vilken grad detta sker vid normal luftfuktighet och måste därför utredas vidare. Beroende på resultaten från dessa hydrolysundersökningar skulle det kunna vara intressant att använda detta salt vid tillverkning av ett ETK-anpassat krut för att sedan testa vid ETK-experiment. Kaliumsaltet av dinitroguanidin (DNG) har låg hygroskopicitet och skulle kunna vara en annan tänkbar kandidat som dopmedel.

Vid framställning av kanonkrutsformuleringar av FOX-7 gjordes en optimering av partikelsammansättning för två olika FOX-7 storlekar. Ett minimum på viskositeten uppmättes vid ett förhållande mellan de två partikelstorlekarna på 67/33 mellan den stora respektive lilla fraktionen. Två storskaliga formuleringar på vardera 650 gram har gjorts. I den första (FOF-4) användes FOX-7 med en bred storleksfördelning. Genom användandet av två olika partikelstorlekar på FOX-7 samt en storlek HMX har det varit möjligt att gjuta ett krut (FOF-5) med en fyllnadsgrad på 80 vikts% explosivämne.

Prestandan hos de FOX-7 baserade kanonkruten har beräknats och jämförts med dagens kommersiella kanonkrut. Vid en sådan jämförelse framkommer att force för blandningen FOF-4 endast är något lägre än för dubbelbaskrutet medan flamtemperaturen och medelmolekylvikten är väsentligt lägre. Eftersom FOX-7 visat sig ha låg känslighet är det rimligt att anta att även blandningen FOF-4 har låg känslighet. Resultat av detonationsprov som gjorts på kompositionen visar också att den ej detonerar^[12]. Denna blandning skulle därför kunna vara användbara som LOVA-krut där dessutom prestandan är högre än för kommersiella LOVA-krut som CAB/RDX/NC.

Tillkännagivande

Författarna vill tacka Sten Andreasson som har utfört termokemiberäkningarna.

Referenser

1. S. Andreasson och S.E. Nyholm, "*Alkalidopat krut för ETK. Försök i sluten bomb.*", FOA-R—00- 01691-310--SE , 1-24.
2. S. Andreasson, E. Bemm och S.E. Nyholm, "*Resultat och erfarenheter från forskningen inom ETK-området*", FOI-R—0299—SE (2001) 1-18.
3. S. Andreasson, E. Bemm och M. Skoglund, "*Stimulering av krutförbränning genom tillförsel av elektrisk energi i flaman*", FOI-R—0640—SE (2002) 1-32.
4. S. Andreasson, E.Bemm and S.E. Nyholm, "*ETC Closed Vessel Experiments with Alkali-Doped Propellants*", IEEE Trans. Magn. 39 (2003) 202-206.
5. R. Sandén och S. Andreasson, "*Kaliumföreningar som tillsats för att erhålla krut med elektriskt ledande reaktionsprodukter-tillverkning och termokemiska beräkningar*", FOA-R—99- 01084-310,612--SE , 1-26.
6. H. Östmark, H. Bergman, U. Bemm, P. Goede, E. Holmgren, M. Johansson, A. Langlet, N. Latypov, A. Pettersson, M.-L. Pettersson, N. Wingborg, C. Vörde, H. Stenmark, L. Karlsson, M. Hihkiö, "*2,2-dinitro-ethene-1,1-diamine (FOX-7) - Properties, analysis and scale-up*", 32nd International Annual Conference of ICT, July 3-6, 2001, Karlsruhe, Germany 2001.
7. I. Lochert, "*FOX-7 - A New Insensitive Explosive*", Report DSTO-TR-1238, 2001, DSTO.
8. H. Edvinsson, C. Eldsäter, M. Johansson, Å. Pettersson, "*Formulering och karakterisering av ett lågkänsligt sprängämne baserat på FOX-7*", FOI-R—0379—SE (2002)
9. R. Adolfsson, L. Bodin, C. Eldsäter, Å. Pettersson, N. Roman, M. Wanhatalo, "*Optimisation and characterisation of compositions with low sensitivity based on FOX-7 and energetic binders. Large-scale GAP test of pure FOX-7*", FOI-R—0668—SE (2002)
10. H. L. J. Keizers, A. C. Hordijk, L. D. van Vliet, B. F, "*Modelling of composite propellant properties*", 36th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, 2000-07-17--19, Huntsville, Alabama 2000.
11. C. Eldsäter, N. Wingborg, R. Sandén, Energetic binders for high performance propellants, FOA-R—00-01610-310—SE (2000).
12. R. Adolfsson, L. Bodin, C. Eldsäter, A. Kjellström, Å. Pettersson, M. Wanhatalo, "*Formulering av FOX-7 baserade sprängämnena*", FOI MEMO 03:272-8, FOI 2003