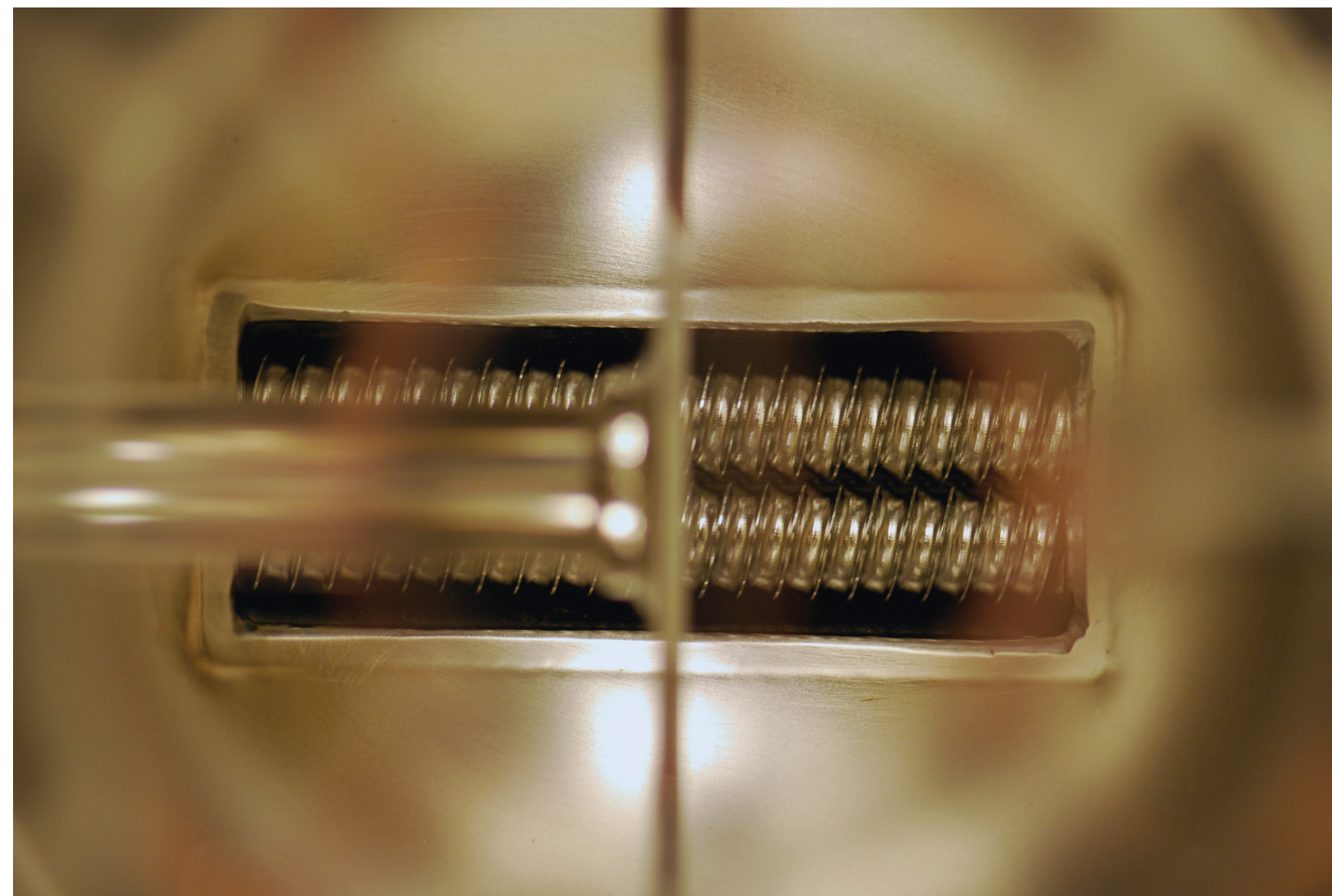




FOI är en huvudsakligen uppdragsfinansierad myndighet under Försvarsdepartementet. Kärnverksamheten är forskning, metod- och teknikutveckling till nytta för försvar och säkerhet. Organisationen har cirka 1000 anställda varav ungefär 800 är forskare. Detta gör organisationen till Sveriges största forskningsinstitut. FOI ger kunderna tillgång till ledande expertis inom ett stort antal tillämpningsområden såsom säkerhetspolitiska studier och analyser inom försvar och säkerhet, bedömning av olika typer av hot, system för ledning och hantering av kriser, skydd mot och hantering av farliga ämnen, IT-säkerhet och nya sensorers möjligheter.

Janis Ritums

Extrudering av ADN

Från fast till flytande under kontrollerade former

Titel	Extrudering av ADN
Title	Extrusion of ADN

Rapportnr/Report no	FOI-R--3203--SE
Rapporttyp Report Type	Teknisk rapport Technical report
Sidor/Pages	22 p
Månad/Month	Maj / May
Utgivningsår/Year	2011
ISSN	1650-1942
Kund/Customer	FOI
Projektnr/Project no	I280091
Godkänd av/Approved by	Patrick Goede

FOI, Totalförsvarets Forskningsinstitut	FOI, Swedish Defence Research Agency
Avdelningen för Försvars- och säkerhetssystem	Defence & Security, Systems and Technology
164 90 Stockholm	SE-164 90 Stockholm

Detta verk är skyddat enligt lagen (1960:729) om upphovsrätt till litterära och konstnärliga verk. All form av kopiering, översättning eller bearbetning utan medgivande är förbjuden

Sammanfattning

Tillverkningen av prillad ammonium dinitramide (ADN) är idag en satsviss process med stor manuell arbetsinsats. Genom att kontinuerligt smälta och transportera ADN kan prillningen förenklas avsevärt. Då ADN är ett mycket energirikt salt men med ett snävt processfönster ställs hårda säkerhetskrav på all utrustning som är i kontakt med saltet. Att använda en extruder, alt strängspruta, till att smälta och transportera ADN är fullt möjligt. Speciella krav ställs dock på lösningen, såsom:

- Kompatibilitet med valda konstruktionsmaterial
- Sönderfall av ADN i smälta
- Energitillförsel till extruder
- Kontroll av processparametrar
- Arbets säkerhet (avgasning, nödkylning & tryckavlastning)

Några konstruktionsmaterial är fullt kompatibla med ADN i smälta. Exempelvis rostfritt stål (SS2344, V4A, AISI316), aluminium, polytetrafluoretylen (PTFE) tex Teflon & perfluorerat gummi tex Viton. Konstruktionsmaterial som strängeligen bör undvikas är bla järn-, nickel-, koppar & silverlegeringar samt dess föreningar, cyanoakrylatlim & polyacetal tex Delrin.

ADN och dess speciella fysikaliska egenskaper har studerats och testats i litteraturen. Nämnvärd information som summeras i denna rapport är bla:

- Saltet ADN skapar ett stabilt komplex tillsammans med vatten (inom ett koncentrationsintervall) såväl i fast fas som i smälta
- Vid kemiskt sönderfall av ADN bildas bla nitrosa gaser
- Sönderfallet katalyseras av extremt torra miljöer, RH<1%, och i smält tillstånd i mer än 1h
- Sönderfallsreaktionen av ADN i smälta kan inhiberas genom tillsats av MgO
- Skjuvviskositeten hos ADN varierar med skjuvfrekvensen vilket tyder på ett icke-newtonskt flytbeteende

Nyckelord: ammonium dinitramid (ADN), smälta, extrudering, process, säkerhet

Summary

Today, the manufacturing of prilled Ammonium Dinitramide (ADN) is a batch process with vast manual effort. Through continuous melting and transportation of ADN, the prilling process would be greatly improved. Since ADN is a highly energetic salt with a small process window great measure of precaution has to be met on process equipment in contact with the salt. The usage of an extruder to melt and transport ADN is definitely a feasible solution. Although, certain demands have to be met, like:

- Compatibility with the chosen process equipment materials
- Decomposition of ADN in the molten phase
- Power to the extruder
- Control of the process parameters
- A safe working environment (degassing, emergency cooling, pressure release)

A few process equipment materials are fully compatible with molten ADN. Examples include Stainless Steel (SS2344, V4A, AIS1316), Aluminum, Polytetrafluoroethylene (PTFE), e g Teflon & Perfluorinated Rubber e g Viton. A few types of materials should under no circumstance be in contact with ADN. Examples include Iron, Nickel, Copper and Silver compounds as well as their alloys, Cyanoacrylate resin & Polyacetals e g Delrin.

ADN and its extraordinary physical properties have been studied and tested extensively. Some of that information is summarized in this report, e g:

- ADN will create a stable complex with water in the solid- as well as the molten state, within a certain concentration interval
- ADN will create nitrous gases upon decomposition
- The decomposition is catalyzed by extremely dry environments, RH<1%, and if kept in molten state for more than an hour
- The decomposition rate of molten ADN can be decreased by addition of MgO
- The shear viscosity of ADN change with shear rate which implies a non-newtonian flow behavior

Keywords: Ammonium Dinitramide (ADN), melt, extrusion, process, safety

Innehållsförteckning

1	Inledning	7
2	Prillning	8
3	ADN – Energirikt och besvärligt	9
3.1	Fysikaliska parametrar	9
3.2	Vatten och ADN	9
3.3	ADN och kompatibilitet med konstruktionsmaterial	10
3.4	Sönderfall av ADN	10
4	Strängsprutning - Extrudering	12
4.1	Teori	12
4.2	Extrudering av ADN	12
4.2.1	Temperaturkontroll under extruderingen	13
4.2.2	Uppehållstid i extrudern	14
4.2.3	Säkerhetsaspekter under drift.....	14
4.2.4	Processfönster för extrudering av ADN	16
5	Experimentella resultat	17
5.1	Viskositet hos ADN i smälta	17
5.1.1	Reometer	17
5.1.2	Metod	17
5.1.3	Utförande	17
5.1.4	Resultat.....	17
5.1.5	Diskussion.....	19
6	Slutsatser	20
7	Referenser	21

1 Inledning

Ammonium Dinitramid (ADN) är ett energetiskt salt med snävt intervall mellan smält- och starttemperatur för sönderfall[1]. Saltet reagerar lätt och dess sönderfall katalyseras av en mängd faktorer, till exempel:

- Kontakt med dessa metaller i ren form och i legeringar[2]:
 - Järn
 - Nickel
 - Koppar
- Kontakt med rost[2]
- Förvaring i kontakt med kiselgel (blå typ)
- Förvaring i smält tillstånd 100°C i mer än 1h[3]
- Hög relativ luftfuktighet(RH)[3]
- Förhöjda temperaturer (under smältpunkten) i kombination med RH<1%[3]

Då ADN reagerar frigörs stora mängder energi, se Tabell 1. Detta måste noggrant beaktas då mekaniska och kemiska processer med ADN utformas och provas ut.

2 Prillning

Prillning är en process där ADN (säljs av Eurenco AB) omkristalliserar från stavformat till en mer okänslig sfärisk form. Cunliffe et al [4] visade t.ex. att stötkänsligheten hos prillat jämfört med stavformat ADN kan minska med så mycket som 70 %. Genom prillning fås en sfärisk partikel med så liten yta per viktsenhet som möjligt. Den sfäriska geometrin är den optimala för formulering av krut med polymermatris. På FOI vid Grindsjön sprayprillas idag ADN satsvis med 250g per sats genom 15 minuters smältning följt av 5 sekunders sprayning. Smältningen av ADN är därför en utmaning både processtekniskt och kemiskt. En möjlig lösning för att minimera graden av sönderfall av det smälta saltet och därigenom både öka produktiviteten och kvaliteten på de sprayprillade partiklarna kan vara kontinuerlig smältning av ADN via extrudering.

3 ADN – Energirikt och besvärligt

ADN är ett energetiskt material med högt energiinnehåll. Vid design av en kontinuerlig process för smältning av ADN måste ett antal parametrar tas i beaktande för att skapa ett säkert, effektivt och fungerande system.

3.1 Fysikaliska parametrar

Generella fysikaliska indata kan hämtas från Tabell 1.

Tabell 1. Fysikaliska parametrar för ADN[2, 5, 6]

Egenskap	Värde
Densitet (vid 293K)	1,81831 ¹ g/cm ³ 1,81392 ² g/cm ³
Molekylvikt	124,06 g/mol
Smältpunkt	91,5-93,53 ³ °C
Viskositet	Låg
Nedbrytningstemperatur	100 °C (påtaglig gasbildning)[2] 160°C (20°/min)[5] 150°C (start) -230°C (slutet av exotermen från DSC)[2]
Syrebilans[6, 7]	+25,79 %
Värmebildningsentalpi[6]	-148 kJ/mol
Förbränningsentalpi[6]	424 kJ/mol
Ljuskänslighet	Ja
Stötkänslighet	Medel
Friktionskänslighet	Låg
Partikelform	Nålformad eller sfärisk
Inkompatibiliteter	Bland annat Koppar, blå kiselgel, isocyanater
Förvaring	Förvaring vid max 15% relativ luftfuktighet (RH) och handhavande vid 20-25°C och 15-25%RH)

¹Mätning utförd genom röntgendiffraktion på en kristall

²Mätning utförd genom röntgendiffraktion på pulver

³Toppvärde från mätning utförd på DSC

3.2 Vatten och ADN

Wingborg [6] studerade interaktionen mellan ADN och vatten. Hygroskopiciteten vid 20°C hos ADN, 78,1%, jämfördes med Ammonium Nitrat (AN), 65,5%. Den kritiska relativa fuktigheten är det värde där ämnet ifråga börjar absorbera vatten ur den omgivande luften. Vid 25°C uppmättes detta värde till 55,2% för ADN och 61,9% för AN. Wingborg sammanfattade att förvaring, handhavande och processning av ADN i fast fas bör ske i en miljö där RH inte överstiger 55 %.

I en jämförelse mellan ADN och AP visade Cui et al[8] att den höga hygroscopiciteten hos ADN beror av den energetiskt gynnsamma 3-D strukturen hos kristallint ADN. Den speciella tätpackningen möjliggör följande:

- Intra- och intermolekylära vätebindningar som är kortare och därmed starkare än hos AP
- Intermolekylära vätebindningar till vatten som ger en starkare interaktion än den för vatten till AP
- Att vatten är bundet till ADN även i smälta

3.3 ADN och kompatibilitet med konstruktionsmaterial

Hahma et al[2] har tabellerat ett antal material som är intressanta som konstruktionsmaterial. Många av dem är icke-kompatibla med ADN. ADN i kontakt med följande material kommer att självantända inom spannet minuter till timmar:

- Järn och dess legeringar samt föreningar t.ex. rost
- Nickel och dess legeringar samt föreningar
- Koppar och dess legeringar samt föreningar
- Silver och dess legeringar samt föreningar
- Cyanoakrylatlim
- Polyacetal t.ex. Delrin

I samma studie listades också ett antal konstruktionsmaterial, metaller och föreningar som är fullt kompatibla med ADN:

- Rostfritt stål (SS2344, V4A, AISI316)
- Aluminium
- Magnesium
- Guld
- Polytetrafluoretylen (PTFE) t.ex. Teflon
- Perfluorerat gummi t.ex. Viton
- Polyeten utan (infärgningsmedel)
- RDX
- HMX
- Zinkoxid
- Magnesiumoxid
- Silikongummi (Dow Sylgard 170 tvåkomponents)
- Plexiglas (endast som uthärdad polymer)

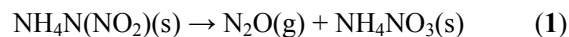
3.4 Sönderfall av ADN

Det har även visat sig att ADN uppvisar ett egendomligt sönderfallsbeteende. Manelis [3] studerade sönderfallshastigheten hos fast ADN under temperaturhöjning vid extremt låga halter relativ luftfuktighet ($RH < 0.2\%$). Det visade sig att sönderfallshastigheten hos ADN

var större vid 60 grader än vid 80. Detta konfirmerades även av Cunliffe et al [4]. Manelis visade också på att sönderfallet endast sker i defekter inuti partikeln alternativt på dess yta.

Detta ger slutsatsen att ADN är stabilt i fast fas vid 25°C då RH<55%. Skulle temperaturen närma sig 60°C är det viktigt att RH inte är mindre än 0.5% för att inte riskera sönderfall. Vatten är bundet till ADN även vid temperaturer över 80°C. Det verkar som om ADN-kristallerna tillsammans med vatten skapar en symbios som borgar för stabilitet och minskat sönderfall, detta har också noterats av både Pavlov et al[9] och Manelis[3].

Pettersson et al [10] studerade biprodukterna vid sönderfall av ADN i fast fas vid mycket torra miljöer mha masspektrometri (MS) och föreslog att ADN vid 60-65°C sönderfaller via följande reaktion:



ADN sönderfaller till icke-reaktiv lustgas och stabilt ammoniumnitrat samt att reaktionen är avklingande. ADN:s sönderfall under 30min vid 100°C studerades också, där detekterades N₂O, isopropanol (C₃H₈O från tillverkningsprocessen), kvävgas (N₂) och en liten mängd vatten (H₂O). Efter 15 timmar ökades temperaturen till 120°C, därefter kylades smältan tillbaka till 100°C. Vid 36h mätningen var H₂O den dominerande sönderfallsprodukten men även kväveoxid (NO) kunde nu detekteras. Slutligen föreslogs två möjliga reaktionsvägar för ADN i smälta varav den ena är (1).

Hahma et al[2] studerade storskalig smältgjutning av ADN (flera kg). Ett antal former med ADN och ADN/Al producerades. Genom att tillsätta ca 1 vikts-% MgO kunde ADN i smält form gjutas med nästintill teoretisk medeldensitet till skillnad mot den rikliga produktionen av bubblor som uppkom vid gjutning av ADN utan MgO.

4 Strängsprutning - Extrudering

Strängsprutning, alt extrudering, är idag en mycket vanlig processteknisk metod för att homogenisera eller blanda polymerer med ett eller flera fyllmedel. Extrudering av energetiska material i produktionsmiljöer förekommer idag vid tillverkning av Nitrocellulosakrut (NC-krut) i alla dess former, enkel-, dubbel-[11] och trippelbas hos t.ex. Eurenco AB samt i laboratoriemiljö för både NC-krut och PBX:er[12-17]

4.1 Teori

Extruderskruvar är längsledes indelade i olika zoner för olika skeden i processandet av det energetiska materialet. Varje zon har sin speciella stigning och stighöjd på skruven. Några vanliga zoner är:

- Frammatningszon
- Smältzon
- Skjuvzon
- Blandzon
- Återcirkuleringszon
- Förångningszon/Avluftningszon
- Komprimeringszon
- Utmatningszon

Skruvarna kan beställas antingen i ett stycke, med färdig indelning i zoner, eller i moduler där zonernas individuella placering kan ändras och zonens längd varieras. Modulbaserade skruvar är dyrare och mer flexibla än konventionella skruvar i ett stycke. De modulbaserade skruvarna är mer lämpade för experimentellt arbete.

Smältning och frammatning av ADN är en processteknisk utmaning då ADN är både termiskt och kemiskt instabilt och lätt sönderfaller. Idag existerar endast satsvisa processer för smältning av ADN[5, 18-20].

I teorin fungerar smältning och frammatning av ADN i en extruder enligt följande:

- Stavformade ADN-kristaller matas in i extrudern via en matningstratt, också benämnt hopper
- Inuti extrudern finns ett rör, också benämnt skruvhus och i skruvhuset en roterande skruv
- Skruvens stigning gör att kristallerna transporteras framåt i skruvhuset in i den tempererade zonen där det smälter
- Smältan förs vidare mot skruvens slut, utmatningszonen
- ADN i smält fas lämnar utmatningszonen för att omgående omvandlas till sfäriska partiklar via sprayprillning[21]

4.2 Extrudering av ADN

Möjligheten att kontinuerligt smälta och mata fram ADN är beroende av följande punkters realiserande.

1. Kontrollerad temperatur hos ADN under hela processen
 - a. Smältning av ADN genom värmeledning via:

- i. Flödande vätska, ej elektriskt ledande
 - ii. Friktionsvärme
 - 1. Materialval
 - 2. Viskositet hos ADN
- b. Kylning av ADN genom värmeledning via
 - i. Flödande vätska, ej elektriskt ledande
 - ii. Varvtalsreglering
- 2. Kontrollerad uppehållstid i smält fas under hela processen
- 3. Adekvat arbetssäkerhet
 - a. Kontroll av arbetstryck
 - i. Avlastning vid okontrollerad tryckökning
 - b. Avluftningszon-adiabatisk expansion

4.2.1 Temperaturkontroll under extruderingen

I en kontinuerlig process är mängden energetiskt material i kontakt med skruven eller skruvkammarens väggar tiopotenser högre jämfört med i en satsvis process[12]. Detta möjliggör en god temperaturkontroll över skruvens och extruderns alla temperaturzoner. Detta är extra viktigt för ADN då temperaturkontrollen måste vara precis för att inte temperaturen på smältan skall bli för hög och sönderfallet signifikant.

4.2.1.1 Energitillförsel

På grund av säkerhetsskäl måste den primära kraftkällan samt styrning av processutrustning befinna sig i ett till processen angränsande rum. Energi kan tillföras processutrustningen genom ett flödande media och genom att använda tryckluft från en källa i ett angränsande rum. Tryckluftsenergin omvandlas sedan till mekanisk energi för att driva runt skruven.

Energi tillförs systemet ADN genom:

- Uppvärmning via värmeledning genom ett flödande media
- Uppvärmning via friktionsvärme

4.2.1.2 Flödande media

Vatten är det naturliga valet för att processtemperaturen skall hamna inom det temperaturintervall som krävs för att smälta ADN. Vatten vid atmosfärstryck fungerar som en extra säkerhetsspärr i och med att temperaturen aldrig kommer att överstiga vattnets kokpunkt, 100°C. Om högre temperaturer av någon anledning skulle behövas kan andra medier användas, t.ex. olja eller trycksatt vattenånga.

4.2.1.3 Friktionsvärme

Då ADN i smälta är icke-kompatibelt med ett antal material bör dessa undvikas som skruv eller skruvhusmaterial i en extruder, se tidigare kapitel i denna rapport. Metaller har en mycket god värmeledningskoefficient vilket underlättar kontrollen av bulktemperatur hos ADN. Genom ett smart materialval på skruv och skruvhus kan det bildade friktionsvärmnet mellan ADN och skruv/skruvhusmaterial minimeras[12].

Fluorpolymerer används idag inom krut och PBX processning av energetiska material tack vare dess låga friktionskoefficient. En form ytbehandlas med fluorpolymer via blästring

vilket förenklar ”formsläppning” då den färdiga produkten skall tas ur formen. Några nackdelar med fluorpolymererna är att de har dåliga mekaniska nötningsbeständighet och, jmf med metaller, låg värmeledningskoefficient.

Kowalszyk et al [12] har beskrivit och diskuterat vikten av att kunna kontrollera och styra temperaturen hos det energetiska materialet mellan skruven och skruvhuset. Författarna beskriver hur viktigt det är att beakta både bulktemperaturen hos ADN och de lokala temperaturökningarna, eller hot spots, som kan uppkomma från det bildade friktionsvärmets då ADN skjutas mot sig självt respektive mot skruv och skruvhuset. Tyvärr är dessa lokala temperaturökningar mycket svåra att mäta upp. Det enda sättet att komma åt dem är genom simulering av energiflöden i kombination med noggrann skruv- och skruvhusdesign.

4.2.1.4 Energibortförel

Energi kan tas bort från systemet ADN genom två vägar:

- Avkylning via värmeledning genom ett flödande media
- Avkylning via varvtalsreglering

4.2.1.5 Flödande media

På samma sätt som vid uppvärmning av ADN kan också värmeledning användas vid avkylning. Då vatten redan finns i systemet är valet naturligt. Kyleffekten är inte den bästa men den lilla investering det krävs för att möjliggöra kylning genom kallvatten kan snabbt räknas hem. Att detta skall vara den enda flödande mediet låter jag vara osagt. Flytande kväve kan vara ett bra alternativ, kostsamt men med hög kyleffekt. Tryckavlastning diskuteras på annan plats i denna rapport.

4.2.1.6 Varvtalsreglering

Då energin in i systemet beror av det varvtal som den roterande skruven har är en minskad effekt genom att minska varvtalet ett sätt att kyla smältan. Alternativet att helt stanna skruven kan tyckas vara det mest effektiva för att minimera den tillförda energin. Betänk då att den energi som redan finns i systemet skall ledas bort genom värmeledning mellan ADN's kontakt med skruv/skrivhus och mellan smält ADN's kontakt med smält ADN. Detta är inte det mest effektiva. Den högsta kyleffekten erhålles om en viss omblandning sker i smältan tillsammans med en snabb avkylning av systemet.

4.2.2 Uppehållstid i extrudern

Genom att kontinuerligt smälta och transportera ADN till munstycket erhålles en likvärdig uppehållstid i smälta för varje ADN-molekyl. Detta borgar för god kvalitet på prillsen, jämn teoretisk medel densitet (TMD), då nedbrytningsförloppet är likvärdigt genom hela processen. Uppehållstiden i skruven bör vara så kort som möjligt för att minimera graden av nedbrytning.

4.2.3 Säkerhetsaspekter under drift

Om en okontrollerad reaktion sker och trycket snabbt ökar inuti skruvhuset kan, i lindrigaste fall, själva skruven knäckas och, i värsta fall, en detonation ske. Att ersätta en skruv är en kostsam reparation, att ersätta en hel extruder är en investering. För att minimera risken för någotdera av scenarierna ovan byggs säkerhetsspärrar in i extrudern. Det finns reglertekniska lösningar för att snabbt kyla delar av extrudern men dessa är långsamma (flera sekunder) i förhållande till de reaktionshastigheter energetiska material kan uppnå (från 1 sekund ned till 0,001 sekunder). En fördel med en kontinuerlig smältning jämfört med en satsvis smältning är att mängden energetiskt material i smält fas

är liten jämfört med den satsvisa där hela satsen smälter på en gång. Säkerhetsmässigt är detta positivt, mindre mängd = lägre åverkan om det går fel.

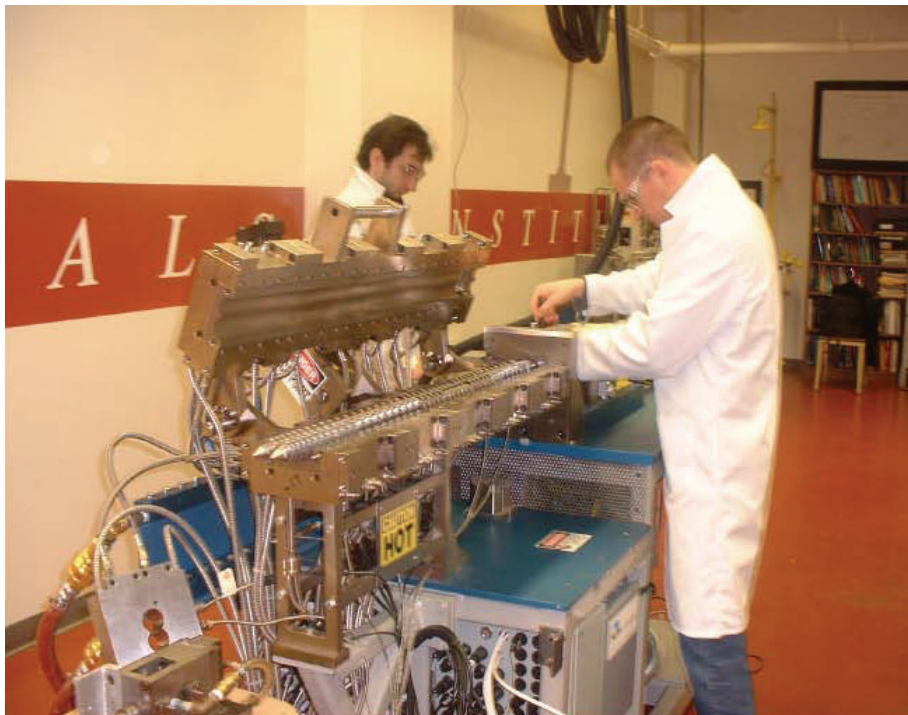
4.2.3.1 Arbetsstryck

Arbetsstrycket måste zonvis kunna kontrolleras då det kommer att variera inom de olika zonerna. Initialt kommer det att vara runt latm då matningen av ADN sker öppet i rummet och vid rumstemperatur. När ADN transporteras igenom skruven kommer trycket att sakta öka för att vara som störst just innan munstycket i slutet av skruven. Tryckuppbyggnaden måste kunna följas och kontrolleras så att den inte ökar okontrollerat.

Det som är av största vikt vid en okontrollerad reaktion är att minimera tryckökningen genom att snabbt evakuera systemet. Idag finns det två olika sätt att åstadkomma en snabb tryckavlastning[12, 22]:

- Snäckskals- eller krokodilavlastning
- Sektionsavlastning

Figur 1 visar en snäckskalsavlastad dubbelskruv för NC-kruttillverkning. Det som kännetecknar denna typ är en momentan friläggning av hela skruvens längd.



Figur 1. Snäckskalsavlastad dubbelskruv för tillverkning av NC-krut[12]

Sektionsavlastningen fungerar som ett dragspel. Då tryckets gränsvärde överskrids delas skruvhuset upp i ett antal bitar som glider ifrån varandra i skruvens längdriktning likt ett dragspel och frilägger större delar av (inte hela) skruvens längd. Denna teknik är lite långsammare än snäckskalsavlastningen och här friläggs inte heller hela skruven. Ett annat riskmoment är den friktionsvärme/gnistbildning som kan uppstå när skruvhusets delar glider över/ovanpå skruven.

4.2.3.2 Avluftningszon

Under smältningen kommer sönderfallet av ADN att bl.a. generera nitrösa gaser[2, 10]. Det finns också vatten löst i smält ADN[8]. Genom en avluftningszon i extrudern kan dessa gaser tas bort från smältan. Om så inte sker kan dessa gaser under tryck lösas in i smältan under tryckuppbyggnadsfasen. När smältan sedan tryckutjämnas utanför extrudern

kan gaserna expandera och skapa bubblor i prillsen vilket ökar känsligheten och minskar prestandan hos prillsen. En annan aspekt om avluftningszon saknas är att gasfickor i kontakt med ADN då kan bildas och risken för adiabatisk kompression ökar.

4.2.4 Processfönster för extrudering av ADN

Ett processfönster kan kort förklaras som gränsvärdena hos de parametrar som påverkar hur bra den färdiga produkten blir.

Ett exempel:

Vi börjar med varvtalet hos skruven i extrudern. Det finns en brytpunkt där varvtalet på blir så högt att materialet inte hinner smälta innan det lämnar extrudern. OK, detta tar ju bort själva meningen med att använda en extruder över huvud taget. Om vi istället minskar på varvtalet så att vi just precis får ut smält ADN ur extrudern är ju allt bra, eller inte? Här kommer nästa parameter in. Vi måste betänka säkerhetsaspekten noggrant. Ju högre varvtal (effekt) vi har på skruven desto mer energi kommer att finnas inbyggt i systemet per tidsenhet. Följaktligen måste kyleffekten dimensioneras därefter vilket kanske inte alltid är det lättaste. Nu har vi två parametrar som vi måste ta hänsyn till för att få en bra produkt, i detta fall smält ADN så säkert som möjligt. På detta sätt kan processfönstret byggas ut med fler parametrar. Följande parametrar bör ingå i processfönstret för smältextrudering av ADN:

- Varvtal (effekt in i systemet via skruv)
- Kyleffekt
- Värmeledning (effekt in i systemet via värmeledning)
- Uppehållstid
- Halt nedbrytningsprodukter
- Arbetsstryck

5 Experimentella resultat

De experimentella försöken i denna studie var få. Reologiska försök utfördes för att bestämma skjuvviskositeten, härnå benämnd viskositeten, hos ADN vid 95°C.

5.1 Viskositet hos ADN i smälta

Några litteratordata på viskositeten hos smält ADN kunde inte hittas. Då sådana data bedömdes vara av intresse för fortsatta studier genomfördes mätningarna under våren 2011.

5.1.1 Reometer

Viskositet bestämdes mha en rotationsviskosimeter benämnd StressTech Melt RH reometer (Reologica AB, Sverige). Reometern, som är en så kallad platta-konviskosimeter, använder ett system där två parallella plattor separeras med ett avstånd på 1mm var i provet placeras. Skjuvhastigheten hos den övre roterande plattan kan varieras (1/s). Den undre plattan är fixerad och dess temperatur kan varieras. En isolerad ugn kan placeras så att den omsluter plattorna. Den uppmätta skjuvspänningen registreras och används för att beräkna viskositeten.

5.1.2 Metod

Viskositeten hos smält ADN bestämdes genom att köra ett program som mäter upp skjuvspänningen på provet vid konstant temperatur av 95°C emedan skjuvhastigheten varieras från 80 till 350Hz. Vid varje frekvenssteg beräknades viskositeten som medelvärdet av 40st mätningar.

Vid 1, 10 och 100Hz bestämdes viskositeten genom att vid konstant temperatur och skjuvhastighet under 20st tillfällen mäta upp skjuvspänningen.

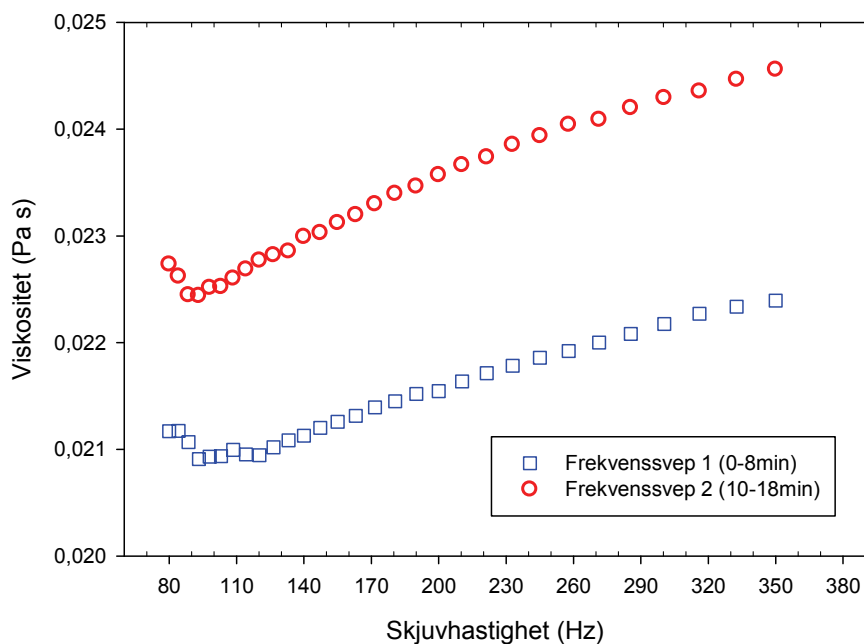
5.1.3 Utförande

1g ADN(s) vägs in i en glasbägare och placeras i varmluftsugn vid 95°C. Den övre, rörliga reometerplattan, förvärms vid samma temperatur. Då ADN är i smält fas monteras den övre reometerplattan i reometern så att reometerugnen omsluter både övre och undre platta. Under kontrollerade former appliceras smält ADN på den undre plattan varefter den övre plattan sänks ned till startläget för mätningen och eventuellt överskott tas bort. Så snabbt som möjligt startas mätningen för att minimera felkällor.

5.1.4 Resultat

Figur 2 visar de två frekvenssvep som utfördes närmast efter applicering av ADN i reometern. Svep 1 och 2 utfördes under 8min med start vid minut 0 och 10. Plottarna visar att viskositeten hos smält ADN uppvisar samma trend vid ökning av skjuvfrekvensen. De visar likaså att spridningen är stor mellan två på varandra identiskt utförda mätningar på samma prov.

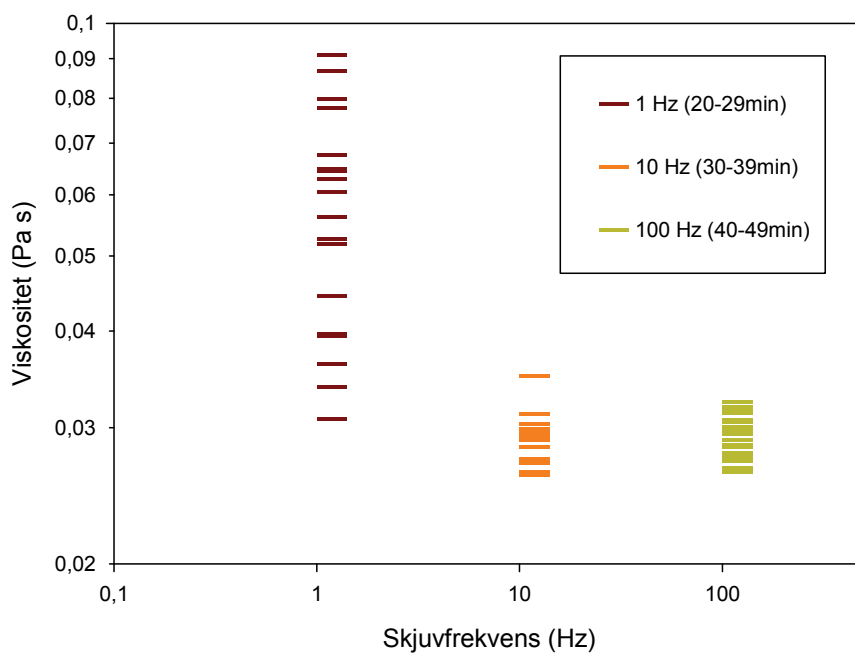
Viskositet hos ADN i smälta Frekvenssvep mellan 80 och 350Hz



Figur 2. Viskositet hos ADN i smälta (80-350Hz)

Figur 3 visar viskositeten hos ADN vid de tre mätningar som utfördes vid skjuvhastigheterna 1, 10 & 100Hz. Mätningarna utfördes under vardera 9min med start vid minut 20, 30 och 40.

Viskositet hos ADN i smälta 20 mätningar / frekvens



Figur 3. Viskositet hos ADN i smälta (1, 10 och 100Hz)

Spridningen hos mätdata vid 1 Hz är stor. Spridningen hos mätdata minskar med ökad skjuvfrekvens.

5.1.5 Diskussion

Det är tydligt att ngn eller några parametrar som mätmetoden inte tar hänsyn till påverkar resultatet. Detta gäller för både Figur 2 och Figur 3. Den typiska kurvformen i Figur 2 visar på ett icke-newtonskt beteende. Dessa vätskor uppvisar en viskositet som beror av skjuvhastighet och/eller tiden (hur snabbt molekylerna hinner ordna in sig innan ordningen återigen bryts). Figur 2 visar på ett så kallat flytgränsbeteende hos smält ADN. Under flytspänningsvärdet beter sig det ADN i smälta som ett fast material/mycket trögflytande vätska. Med långsamt ökad skjuvfrekvens minskar viskositeten initialt (skjuvförtunning) för att öka då flytspänningsvärdet passerats (skjuvförtjockning). Figur 3 visar på en väldigt stor spridning hos viskositeten runt 1 Hz. Detta kan förklaras med att dessa mätpunkter, enligt resonemanget ovan är tagna under flytspänningsvärdet där ADN i smälta beter sig som ett fast material.

Det är också tydligt att uppehållstiden i reometern påverkar viskositeten hos smält ADN. Genom att jämföra Viskositeten hos ADN i smälta vid 100 Hz i svep1, svep 2 (Figur 2) och 20 punktmätningen (Figur 3) kan en tydlig trend ses. Vid en given frekvens och med en ökande uppehållstid i reometern ökar också viskositeten. En möjlig förklaring till detta kan vara att ADN i smält fas inte är stabilt, det sönderfaller bl.a. till nitrösa gaser[2, 10]. Koncentrationen av gaserna ökar sedan sakta, små bubblor bildas och ökar i storlek med tiden. Tillslut kommer bubblorna att påverka smältans reologiska egenskaper. Vi har då inte längre ett enfasssystem med smält ADN att bestämma viskositeten på. Systemet består då av två faser, smält ADN och ADN's sönderfallsprodukter i form av bubblor. Detta är förstås spekulationer och några faktaunderbyggda slutsatser kan idag inte dras. I denna studie har heller inga jämförelser med andra ammonium- eller dinitramidsalter kunnat göras. Möjligheten till vidare studier är därför stor inom detta område. De vetenskapliga publikationerna är få och det experimentella arbetet förhållandevis okomplicerat.

6 Slutsatser

Det är fullt möjligt att smälta ADN kontinuerligt i en extruder eller strängspruta. ADN i smälta kan därefter prillas för att senare användas i tillverkning av krut eller PBX:er. Vid realiserandet av denna kontinuerliga smältning av ADN måste ett antal aspekter beaktas, bl.a.

1. ADN's (i fast fas och smälta) kompatibilitet med möjliga konstruktionsmaterial
2. ADN's sönderfall och handhavande av dess sönderfallsprodukter
3. Extruderutformning
 - a. Skruvdesign (minimera hot spots)
 - b. Skruvzonuppbyggnad (zonernas inbördes ordning)
 - c. Konstruktionsmaterial
 - d. Energitillförsel
4. Extruderdrift
 - a. Temperaturkontroll
 - b. Arbetsstryckskontroll
 - c. Varvtalskontroll
 - d. Processfönster
5. Säkerhetsaspekter
 - a. Avgasning
 - b. Nödkylning
 - c. Tryckavlastning

Alla aspekter är av största vikt men är det något som det skall läggas extra fokus på är det säkerheten. Att tumma på säkerheten kan kosta liv.

7 Referenser

1. Ostmark, H., et al., *The properties of ammonium dinitramide (ADN): part 1, basic properties and spectroscopic data*. J. Energ. Mater., 2000. **18**(Copyright (C) 2011 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.): p. 123-138.
2. Hahma, A., H. Edvinsson, and H. Ostmark, *The Properties of Ammonium Dinitramide (ADN): Part 2: Melt Casting*. J. Energ. Mater., 2010. **28**(Copyright (C) 2011 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.): p. 114-138.
3. Manelis, G.B., *Thermal decomposition of dinitramide ammonium salt*. Int. Annu. Conf. ICT, 1995. **26th**(Copyright (C) 2011 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.): p. 15/1-15/17.
4. Cunliffe, A., et al. *UK&SWE Collaboration on ADN and PolyNIMMO&PolyGLYN Formulation Assessment*. 2002.
5. Highsmith, T.K., et al., *ADN manufacturing technology*. Int. Annu. Conf. ICT, 1998. **29th**(Copyright (C) 2011 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.): p. 20.1-20.14.
6. Wingborg, N., *Ammonium Dinitramide-Water: Interaction and Properties*. J. Chem. Eng. Data, 2006. **51**(Copyright (C) 2011 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.): p. 1582-1586.
7. Akhavan, J., *The Chemistry of Explosives*. 1998: Royal Soc. Chem. 173 pp.
8. Cui, J., et al., *Study on the Crystal Structure and Hygroscopicity of Ammonium Dinitramide*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2010.
9. Pavlov, A.M. and G.M. Nazin, *Decomposition mechanism of dinitramide salts. Anomalous decomposition of dinitramid metal salts and ammonium salt in the solid phase*. Int. Annu. Conf. ICT, 1998. **29th**(Copyright (C) 2011 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.): p. 25.1-25.14.
10. Pettersson, A., B. Brandner, and H. Åstmark. *Decomposition Studies: Solid and Liquid Phase Decomposition of ADN*. 2006; September 2006:[31].
11. Tucker, J., P.P. Gill, and J. Hand, *Effect of manufacturing processes on nitrocellulose in extruded double based propellant*. Int. Annu. Conf. ICT, 2010. **41st**(Copyright (C) 2011 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.): p. tucker1/1-tucker1/12.
12. Kowalczyk, J.E., et al. *"Novel extrusion platforms for the continuous processing of energetics"*. 2004: American Institute of Chemical Engineers.
13. Sabel, H.W.R. and E. Schonewille, *Extrusion trials with a TSK045 twin screw extruder*. Int. Annu. Conf. ICT, 1998. **29th**(Copyright (C) 2011 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.): p. 96.1-96.11.
14. Hordijk, A.C., R.H.B. Bouma, and E. Schonewille, *Rheological characterization of castable and extrudable energetic compositions*. Int. Annu. Conf. ICT, 1998. **29th**(Copyright (C) 2011 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.): p. 21.1-21.9.
15. Giraud, E., et al., *Continuous processing of composite propellants (CPOCP), a joint project between SNPE and Indian Head Division, Naval Surface Warfare Center (IHDIV, NSWC)*. Int. Annu. Conf. ICT, 1998. **29th**(Copyright (C) 2011 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.): p. 44.1-44.23.
16. Busby, A.J., K. Morris, and P.Q. Flower, *Twin-screw extrusion of gun propellants based on energetic binders*. Int. Annu. Conf. ICT, 2008. **39th**(Copyright (C) 2011 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.): p. V1/1-V1/13.
17. Fuhr, I., et al., *Incorporation of CNTs in extrusion molded gas generator propellants*. Int. Annu. Conf. ICT, 2010. **41st**(Copyright (C) 2011 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.): p. fuhr1/1-fuhr1/9.
18. Heintz, T., et al., *ADN - prilling, coating and characterization*. Int. Annu. Conf. ICT, 2008. **39th**(Copyright (C) 2011 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.): p. V11/1-V11/14.
19. Heintz, T., et al., *Ammonium Dinitramide (ADN)-Prilling, Coating, and Characterization*. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2009. **34**(3): p. 231-238.

20. Johansson, M., et al., *Spray prilling of ADN, and testing of ADN-based solid propellants*. Eur. Space Agency, [Spec. Publ.] SP, 2006. **SP-635**(Copyright (C) 2011 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.): p. johanssn/1-johanssn/6.
21. Wingborg, N., et al. *Development of ADN-based Minimum Smoke Propellants*. in *AIAA*. 2010. Nashville, TN, USA: The American Institute of Aeronautics and Astronautics.
22. Flower, P.Q., et al., *Twin screw extrusion compounding of energetic materials. A small scale laboratory facility*. Int. Annu. Conf. ICT, 1998. **29th**(Copyright (C) 2011 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.): p. 97.1-97.9.