

Elisabeth Bemm

Betydelse av provpreparering vid mikrokalorimeteranalyser av nitrocellulosakrut



Elisabeth Bemm

Betydelse av provpreparering vid mikrokalorimeteranalyser av nitrocellulosakrut

| | | |
|---|---|-------------------------------|
| Utgivare Totalförsvarets Forskningsinstitut - FOI Vapen och skydd 147 25 Tumba | Rapportnummer, ISRN FOI-R—0763--SE | Klassificering |
| | Forskningsområde 5. Bekämpning | |
| | Månad, år December 2002 | Projektnummer E2967 |
| | Verksamhetsgren 5. Uppdragsfinansierad verksamhet | |
| | Delområde 51 VVS med styrda vapen | |
| Författare/redaktör Elisabeth Bemm | Projektledare Marja-Liisa Pettersson | |
| | Godkänd av Henric Östmark | |
| | Uppdragsgivare/kundbeteckning FMV | |
| | Tekniskt och/eller vetenskapligt ansvarig | |
| Rapportens titel Betydelse av provpreparering vid mikrokolorimeteranalyser av nitrocellulosakrut | | |
| Sammanfattning (högst 200 ord) Betydelsen av fyllnadsgrad av prov i provbehållaren samt provets fukthalt på resultaten av mikrokolorimeteranalyser (MK-analyser) av nitrocellulosakrut har studerats. Skillnaderna i den utvecklade effekten samt avgivna energin är liten mellan delprov med olika fyllnadsgrad men skillnaderna ökar med ökande analystemperatur. Fyllnadsgraden visade sig också ha större betydelse vid MK-analyser av dubbelbaskrut än av enkelbaskrut. Eftersom betydelsen av fyllnadsgraden är störst för initialeffektens storlek och mindre under den återstående analystiden rekommenderas att de gränsvärden som för närvarande används vid MK-analyser och som baseras på initialeffekternas storlek kompletteras med ett gränsvärde för avgiven energi under hela analysen. Fuktbehandling ger en klart ökad effektutveckling för alla de analyserade kruten. För att varken överdriva eller underskatta riskerna vid fortsatt lagring av analyserade krutpartier föreslås fuktconditionering av krutproverna före analys. Vidare undersökningar skulle krävas för att utreda hur en sådan fuktconditionering lämpligast skulle kunna utföras. | | |
| Nyckelord Mikrokolorimetri, nitrocellulosakrut, provpreparering, fyllnadsgrad, fukthalt | | |
| Övriga bibliografiska uppgifter | Språk Svenska | |
| ISSN 1650-1942 | Antal sidor: | |
| 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—0763--SE | Report type |
| | Research area code 5. Combat | |
| | Month year September 2002 | Project no. E2967 |
| | Customers code 5. Commissioned Research | |
| | Sub area code 51 Weapons and Protection | |
| Author/s (editor/s) Elisabeth Bemm | Project manager Marja-Liisa Pettersson | |
| | Approved by Henric Östmark | |
| | Sponsoring agency FM | |
| | Scientifically and technically responsible | |
| Report title (In translation) Importance of sample preparation at heat flow calorimeter analyses of nitrocellulose propellants | | |
| Abstract (not more than 200 words) <p>The importance of filling grade in the sample container as well as the moisture content of the sample at heat flow calorimeter analyses of nitrocellulose propellants is studied.</p> <p>The differences in heat production rate and total amount of energy released are small between samples of different filling grade but the differences increase with increasing analysis temperature. The filling grade has also shown to be more important at analyses of double base propellants than for analyses of single base propellants. Since the importance of filling grade is more pronounced for the level of the initial heat production rate than for the remaining of the analysis it is recommended that the limits based on the level of initial heat production rate that are used for heat flow calorimetry analyses at present are supplemented by a limit for the total amount of energy released.</p> <p>An increased moisture content of the propellant sample results in a markedly increased heat production rate of all propellant lots analysed. To avoid exaggerating or underestimating the risks at continued storage of propellant lots it is proposed that the samples are conditioned at a specified relative humidity before the analyses. Further studies of how such a conditioning of the samples best can be carried out are required.</p> | | |
| Keywords Heat flow calorimetry, nitrocellulose propellant, sample preparation, filling grade, moisture content | | |
| Further bibliographic information | Language Swedish | |
| ISSN 1650-1942 | Pages | |
| | Price acc. to pricelist | |

Innehåll

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Inledning | 7 |
| 2 | Provpreparering | 8 |
| 3 | Fyllnadsgradens betydelse vid mikrokalorimeteranalyser | 10 |
| 4 | Effekt av vakuumtorkning samt fuktbehandling | 21 |
| 5 | Slutsatser och rekommendationer | 23 |
| 6 | Tillkännagivande | 24 |
| 7 | Referenser | 25 |

1 Inledning

Mikrokalorimetri (MK) är en mycket känslig metod för att mäta den utvecklade effekten från pågående endoterma och exoterma processer i ett prov. Tekniken ger dock inte svar på vilka reaktioner, fasomvandlingar etc som ger den utvecklade effekten. Vid analys av nitrocellulosakrut, som innehåller en mängd olika komponenter, är det därför viktigt att beakta hur de ingående komponenternas möjliga reaktioner kan tänkas påverkas av faktorer som fukt, fyllnadsgrad i provbehållaren etc. Det är också viktigt att analysförhållandena blir så lika de verkliga lagringsförhållandena som möjligt bortsett från den förhöjda temperaturen.

I referenserna [1][2][3][4][5][6][7] beskrivs studier där olika yttre faktorer påverkan på resultaten från MK-analyser undersökts. De faktorer som undersökts i dessa studier är främst

- provets fukthalt
- fyllnadsgraden i provbehållaren
- läckage genom provbehållarnas förslutningar.

Effekten av fukt är stor och det rapporteras i flertalet av studierna att en ökad fukthalt ger en ökad effektutveckling [1][3][4][7].

Fyllnadsgradens betydelse har studerats i ref. [1][3][6][7]. I ref. [1][3][7] har ett dubbelbaskrut analyserats vid 89°C under 7 dagar. Olika fyllnadsgrad visade sig ge olika utseende på värmeutvecklingskurvan. Motsvarande studie gjordes i referens [6] vid 65.5 °C. Vid dessa analyser visade sig fyllnadsgraden ha betydelse för kurvans form först efter en veckas analys och mindre betydelse under de första 7 dagarna. Nivån på effektutvecklingen ökade dock med ökande fyllnadsgrad under största delen av analysen.

I ref. [1][3][4][6][7] har effekten av läckage genom provbehållarens förslutning studerats. I ref. [1] föreslås läckage genom provbehållarens förslutning medföra att NO_x kan lämna behållaren och därmed påverka hur snabbt autokatalysen inträffar samt vilka stabilisatorreaktioner som sker. I ref. [3] uppkom plötsliga endotermer vid vissa MK-analyser som föreslås orsakas av läckage genom provbehållarens förslutning. I ref. [4] rekommenderas att analyser sker i helt öppna provbehållare eftersom hylsan, där krutet förvaras i den verkliga ammunitionen, inte kan förväntas vara helt tätslutande. En obegränsad tillgång till luft vid analyserna ger en högre värmeutveckling och analyser i tätslutande provbehållare anses därför ge en överoptimistisk skattning av krutets stabilitet.

I ref. [2] föreslås MK-analyser kunna användas för att förutom lagringsstabiliteten även kunna förutsäga krutets aktuella prestanda. Detta skulle ske genom att studera magnituden och lutningen på värmeinflödeskurvorna.

I en Round-Robintest [8] som utfördes under -97/-98 var en av slutsatserna att förkonditionering av krutproverna inte var nödvändig. Bortsett från påverkan på initial-effekterna hade förkonditionering liten effekt på analysresultaten förutom vid låg luftfuktighet.

2 Provpreparering

Fyra olika krutsorter valdes ut för undersökning av fyllnadsgradens betydelse vid mikrokolorimeteranalyser. För att kunna undersöka hur de eventuella skillnaderna i analysresultat mellan olika fyllnadsgrader påverkas av krutets geometri och typ av stabilisator, valdes ett antal krut med olika geometrier och som stabiliserats med olika stabilisatorer. De stabilisatorer som ingår i de analyserade kruten är difenylamin (DFA) och centralit I. Data för de olika kruten redovisas i tabell 1.

Tabell 1. Data för de krut som användes vid undersökning av propvprepareringens betydelse vid mikrokolorimeteranalyser.

| <i>Krutsort</i> | <i>Dubbel-baskrut</i> | <i>Form på krutet</i> | <i>Typ av stabilisator</i> | <i>Stabilisatorhalt från början</i> |
|-----------------|-----------------------|-----------------------|----------------------------|-------------------------------------|
| NC 1066 | - | etthålskrut | DFA, centralit I | 0.75 %, 1.20 % |
| KKR XI | - | etthålskrut | DFA | 0.11 % |
| ÅKB 204 | X | bladkrut | centralit I | 1.3 % |
| NK 1255 | X | rörkrut | centralit I | 1.8 % |

Både fyllnadsgraden av prov i provbehållarna och krutkornens storlek varierades. Fyra olika delprover för mikrokolorimeteranalyser preparerades av varje krutsort. För att lättare kunna variera fyllnadsgraden maldes krutet som användes till vissa av delproven. Skillnaden mellan delproven var följande,

- delprov 1 - krutet maldes och provbehållaren fylldes med prov
- delprov 2 - krutet maldes och provbehållaren fylldes till hälften med prov
- delprov 3 - krutet delades i småbitar och så mycket prov som möjligt placerades i provbehållaren
- delprov 4 - så mycket som möjligt av hela bitar av krutet placerades i provbehållaren.



Figur 1. Provbehållare som använts vid samtliga mikrokolorimeteranalyser.

För kruten NC 1066 och KKR XI var krutkornen redan så små från början att endast analyser med delprov 1, 2 och 4 gjordes. 3 ml glasbehållare med tätslutande lock (se figur 1) har använts som provbehållare vid samtliga mikrokalorimeteranalyser som presenteras i denna rapport.

Effekten av vakuumtorkning och fuktbehandling av krutproverna före mikrokalorimeteranalyserna studerades också. Till dessa analyser användes kruten ÅKB 110 och NC-NG CEP-2. ÅKB 110 är ett enkelbaskrut som är stabiliserat med DFA och krutet NC-NG CEP-2 är ett dubbelbaskrut stabiliserat med centralit. I båda dessa krutpartier har tidigare uppvisat höga initialeffekter vid mikrokalorimeteranalyser. Även i detta fall preparerades fyra olika delprover av varje krutsort för mikrokalorimeteranalyser. Skillnaden mellan delproven var följande,

- delprov 1 - krutet var obehandlat
- delprov 2 - krutet vakuumtorkades under 2 minuter
- delprov 3 - krutet vakuumtorkades under minst 12 timmar
- delprov 4 - 2 viktsprocent vatten tillsattes i en liten mängd inert sand som placerades i provbehållaren.

De olika torkmetoderna påverkar också vilka ämnen som tas bort och vilka som finns kvar i krutet efter behandlingen. Vilka ämnen som är borttagna respektive närvarande efter de olika förbehandlingsmetoderna redovisas i tabell 2.

Tabell 2. Redovisning av förbehandlingsmetoder samt hur det påverkar vilka ämnen som är borttagna och vilka som finns kvar i krutet efter respektive behandling.

| FÖRBEHANDLING | | ÄMNEN I KRUTMATRISEN | |
|---------------|---|--------------------------------------|---|
| | | Närvarande | Borttagna |
| Metod 1 | Utan förbehandling som referens | H ₂ O och NO _x | |
| Metod 2 | Vakuumtorka länge | | H ₂ O och NO _x |
| Metod 3 | Vakuumtorka kort tid | H ₂ O | NO _x och lite H ₂ O |
| Metod 4 | Vakuumtorka länge, tillsatt 2 vikts% H ₂ O i en liten mängd inert sand som placeras i provbehållaren | H ₂ O | NO _x |

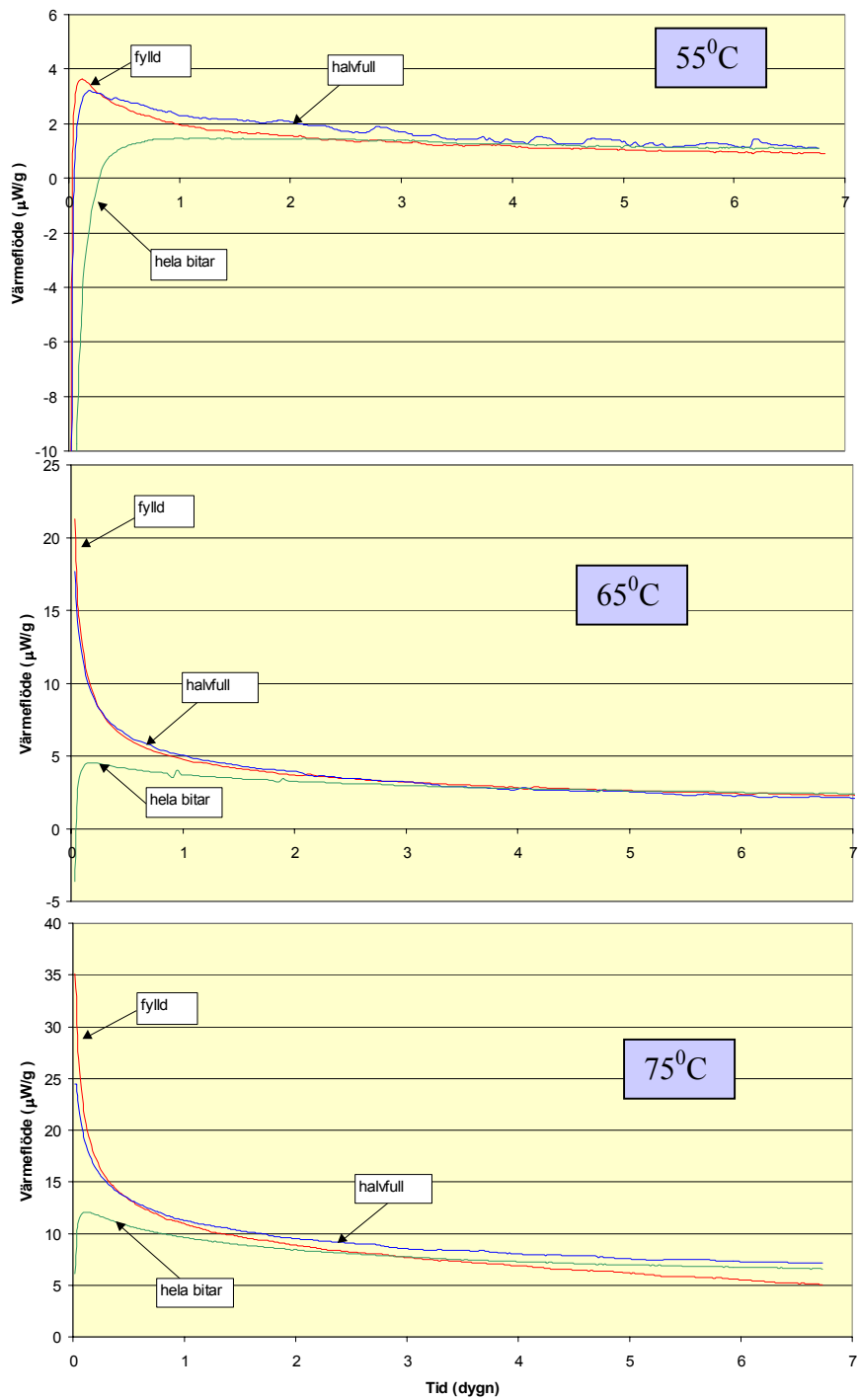
3 Fyllnadsgradens betydelse vid mikrokolorimeteranalyser

Eftersom fyllnadsgraden styr tillgången på syre i den täta provbehållaren vid analys, är det tänkbart att det sker olika reaktioner i krutet beroende på fyllnadsgrad. Mikrokolorimeteranalyser har därför gjorts på ett antal krut där fyllnadsgrad och storlek på krutkornen har varierats i olika delprover. Analyserna har skett vid tre olika temperaturer 55, 65 och 75° C. Data för de olika kruten som använts samt den exakta skillnaden mellan de olika delproverna redovisas under avsnitt 2. Den uppmätta effekten har normaliserats till 1 gram prov i samtliga analysdata som presenteras.

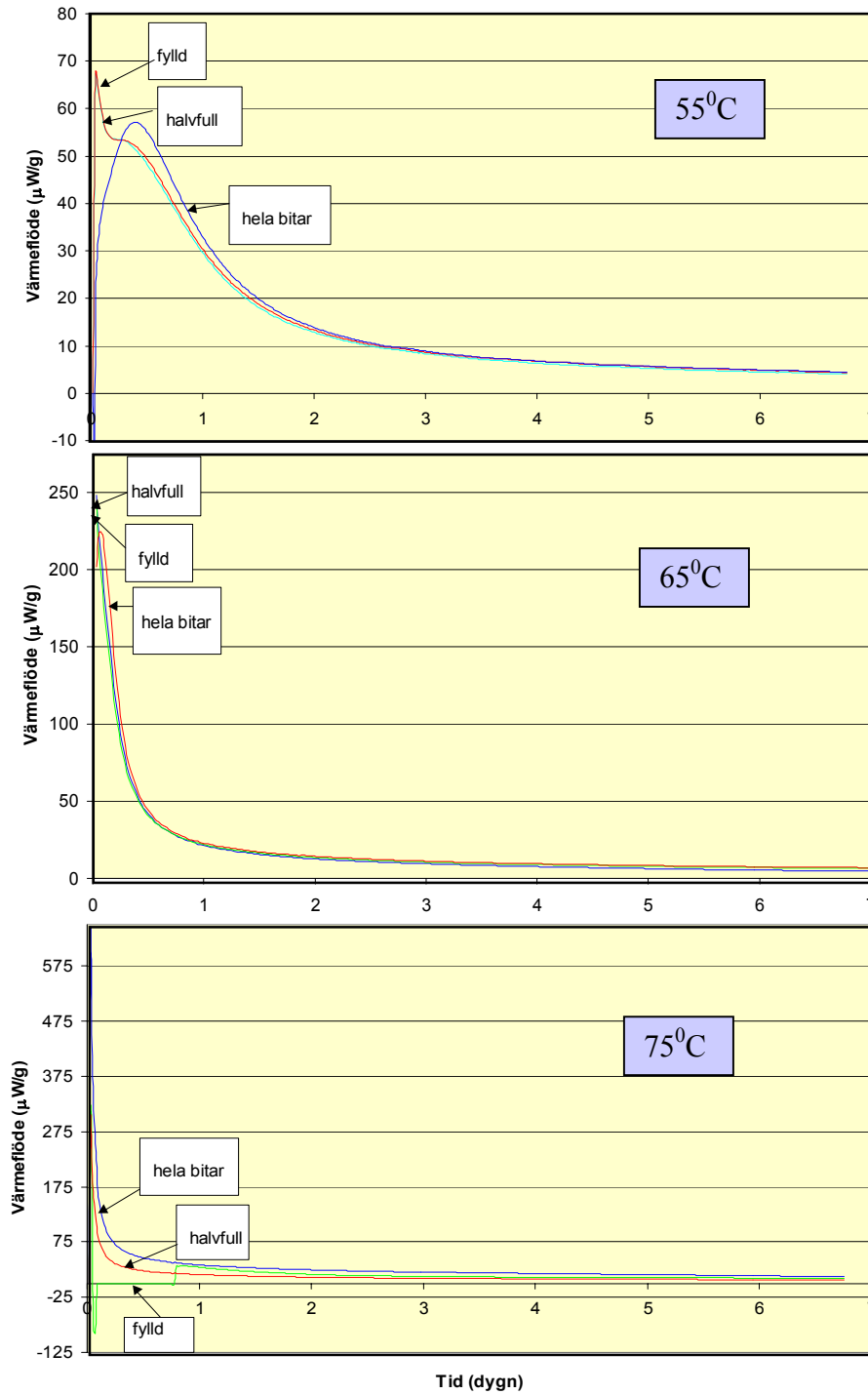
För i stort sett samtliga krutsorter har en högre effekt uppmätts under analysernas första timmar för de malda proverna än för de med hela krutbitar vid alla tre temperaturerna (se figur 2-5). För dubbelbaskruten uppkommer en kraftig minskning av effektutvecklingen efter mellan 4 till 5 dygn för de delprov med en fylld provbehållare vid temperaturen 75° C (se figur 4-5). Denna plötsliga minskning i effektutveckling antas bero på att syret i provbehållaren har tagit slut. I provbehållarna med de övriga delproven finns det fortfarande gott om syre kvar och den plötsliga minskningen i effektutveckling uteblir eller uppträder eventuellt senare. Vid de lägre temperaturerna sker reaktionerna långsammare och syret hinner inte ta slut under de cirka sju dygn analyserna pågår.

Kurvorna är nästan identiska för delproven med fyllda respektive halvfylla provbehållare för enkelbaskruten (se figur 6-7). För dubbelbaskrutet NK 1255 gäller att effektutvecklingen är något lägre för delproven med fyllda provbehållare än med halvfyllda vid samtliga temperaturer så länge det finns fri tillgång på syre (se figur 8). Det motsatta förhållandet mellan effektutvecklingen i den fyllda respektive halvfyllda provbehållaren gäller för dubbelbaskrutet ÅKB 204 (se figur 9).

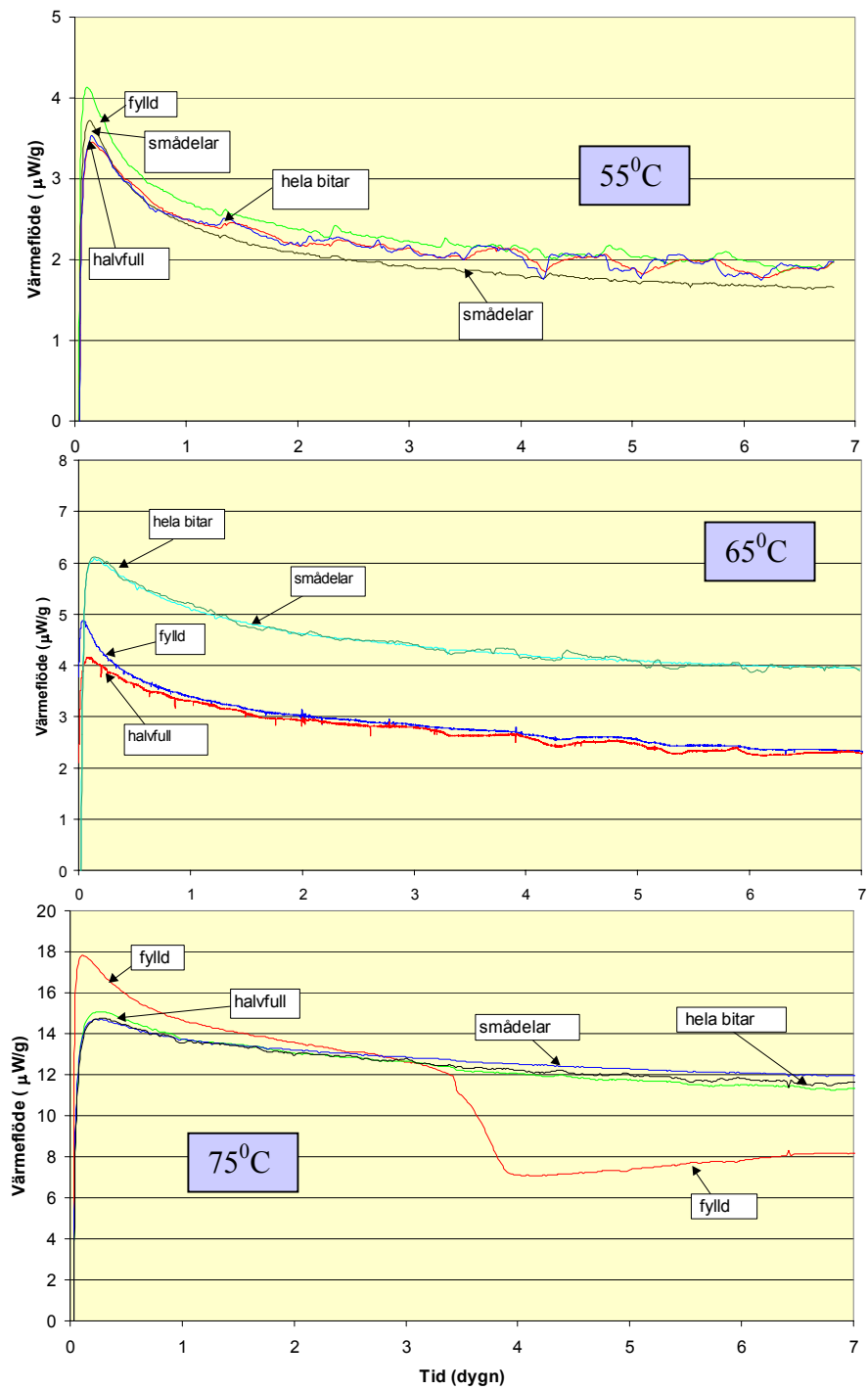
Sönderdelning av krutbitarna till mindre delar har liten inverkan på analysresultaten. Det är i stort sett ingen skillnad i effektutveckling mellan de delprov där hela krutbitar respektive sönderdelade krutbitar har använts (se figur 4-5). För enkelbaskruten gäller att det är en viss skillnad i effektutveckling mellan malda prover och de med hela bitar medan skillnaden mellan fyllda och halvfyllda provbehållare är mycket liten (se figur 2-3). Skillnaden i exponerad yta för reaktion verkar alltså i de här fallen ha större betydelse för effektutvecklingen än fyllnadsgraden. För dubbelbaskruten är det större skillnad i effektutveckling mellan delprover med halvfyllda respektive fyllda provbehållare (se figur 8-9) och både den exponerade ytan för reaktion och fyllnadsgraden har för dessa krut betydelse för analysresultaten. Skillnaden i effektutveckling mellan delprover med fylld provbehållare och där hela bitar använts ökar också med stigande temperatur för både enkelbas- och dubbelbaskrut.



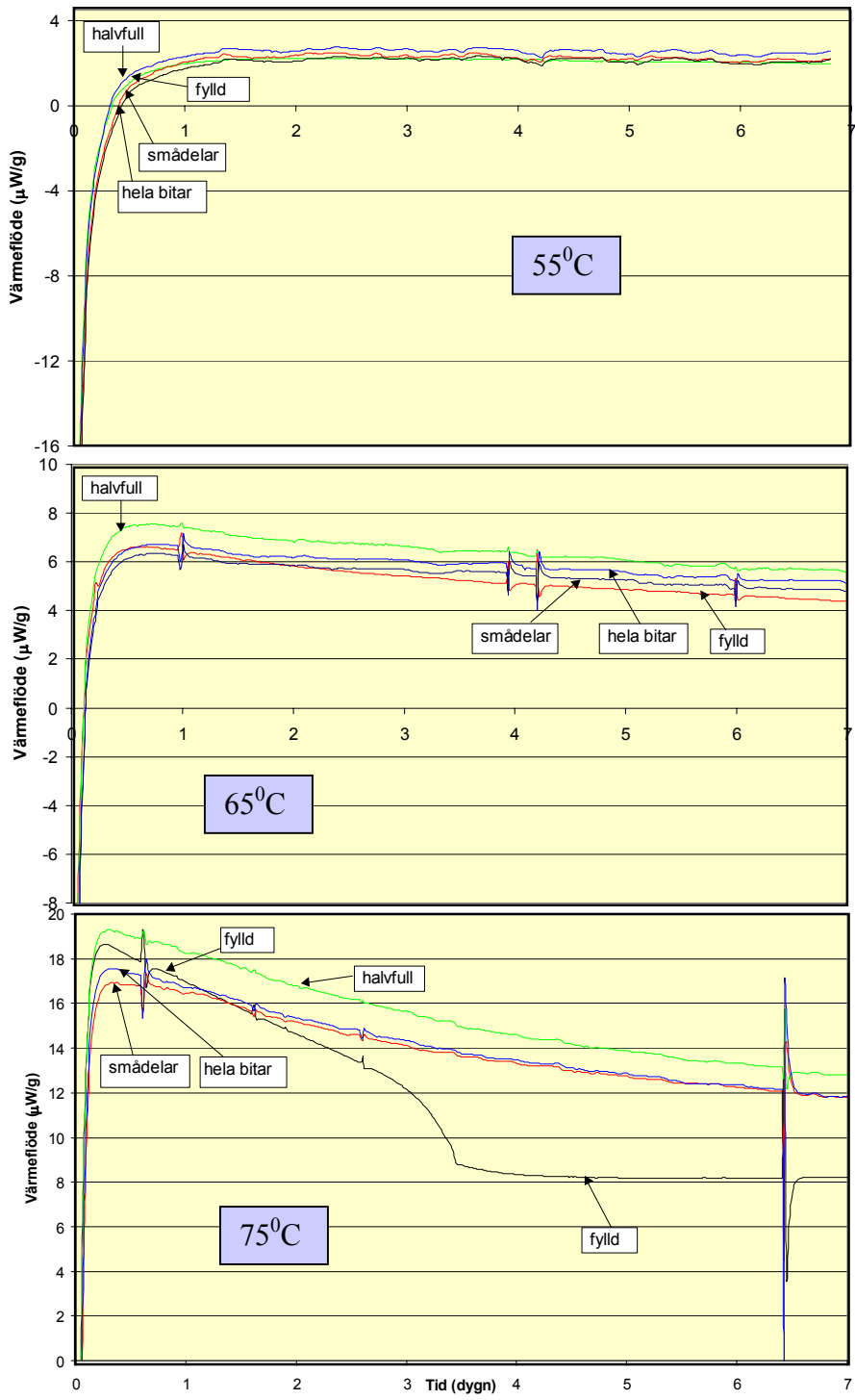
Figur 2. Undersökning av fyllnadsgradens betydelse vid mikrokolorimeteranalyser av krutet NC 1066.



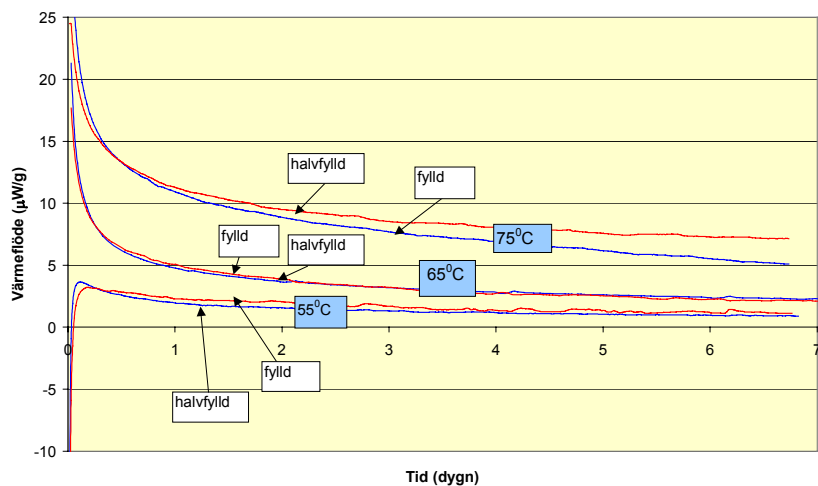
Figur 3. Undersökning av fyllnadsgradens betydelse vid mikrokolorimeteranalyser av krutet KKR XI. Vid analysen av den fyllda provbehållaren vid 75°C översteg effektutvecklingen instrumentets mätområde. Analysen avbröts då och provet ställdes istället in i värmeskåp vid samma temperatur. Efter ca 16 timmar återupptogs analysen av provet.



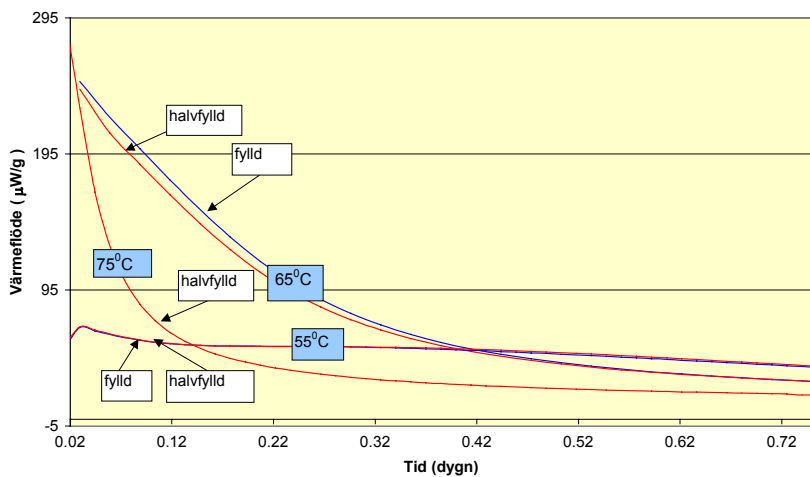
Figur 4. Undersökning av fyllnadsgradens betydelse vid mikrokalorimeteranalyser av krutet ÅKB 204. Analyserna av fyllda och halvfyllda provbehållare vid 65°C är utförda på en annan mikrokalorimeter än övriga analyser. Detta kan eventuellt förklara varför effektutvecklingen är något lägre än förväntat vid dessa analyser.



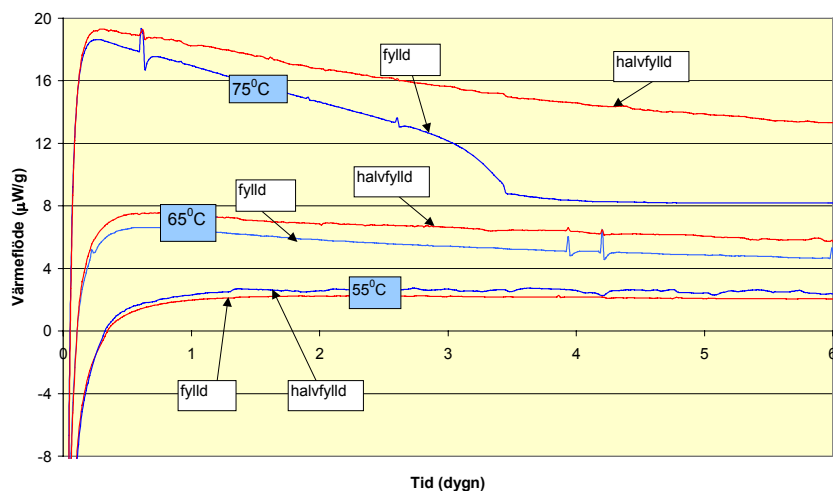
Figur 5. Undersökning av fyllnadsgradens betydelse vid mikrokolorimeteranalyser av krutet NK 1255.



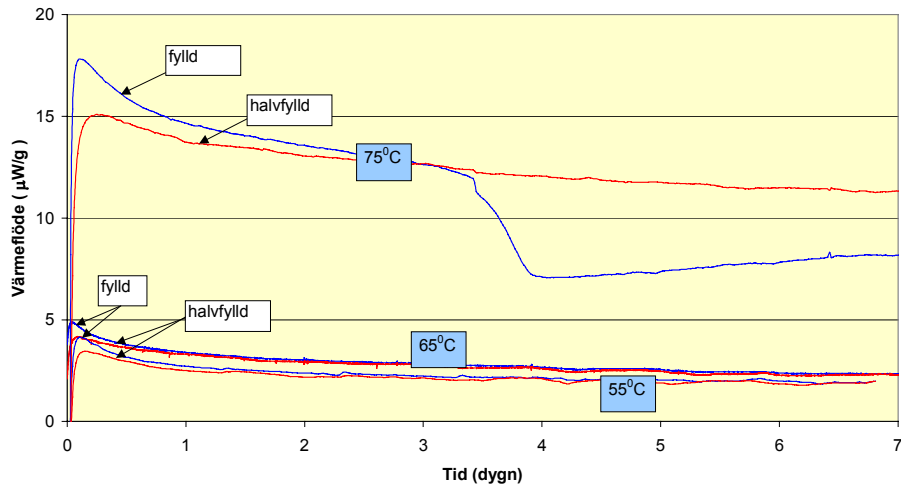
Figur 6. Skillnad i effektutveckling mellan delprov med fylld och halvfylld provbehållare vid tre olika temperaturer för krutet NC 1066.



Figur 7. Skillnad i effektutveckling mellan delprov med fylld och halvfylld provbehållare vid tre olika temperaturer för krutet KKR XI.

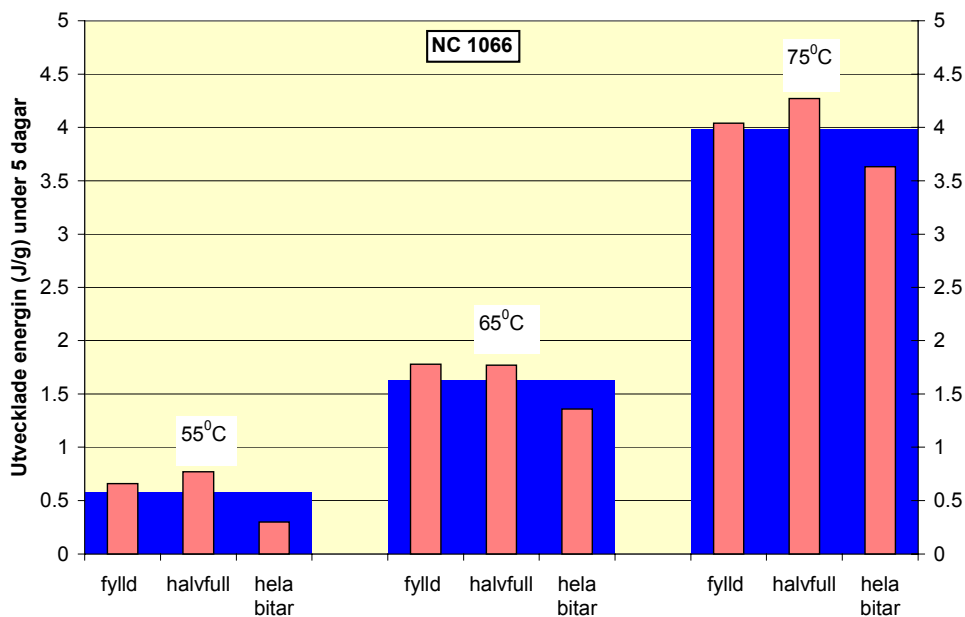


Figur 8. Skillnad i effektutveckling mellan delprov med fylld och halvfylld provbehållare vid tre olika temperaturer för krutet NK 1255.

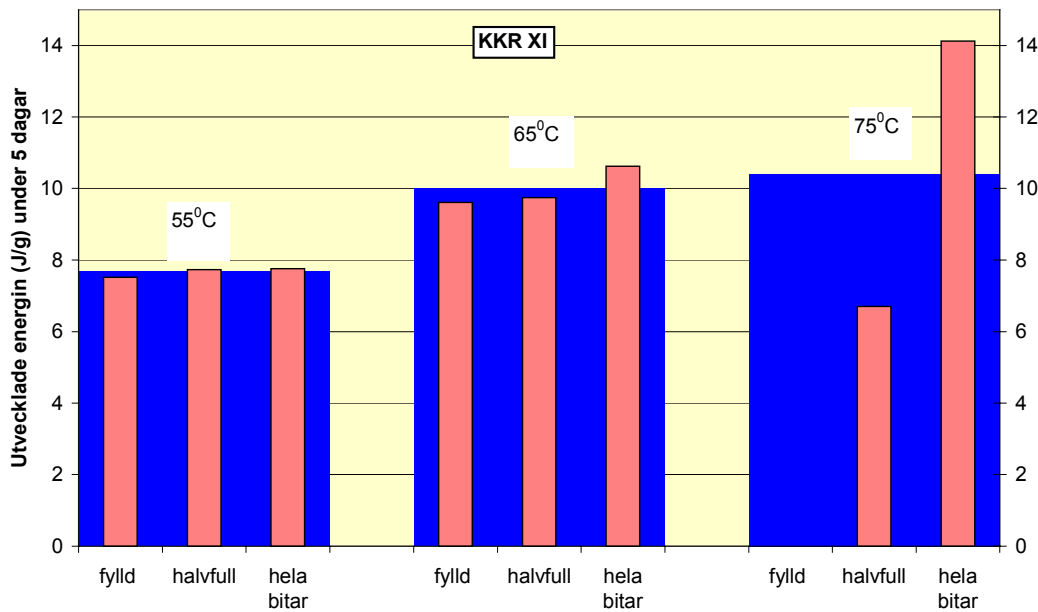


Figur 9. Skillnad i effektutveckling mellan delprov med fylld och halvfylld provbehållare vid tre olika temperaturer för krutet ÅKB 204.

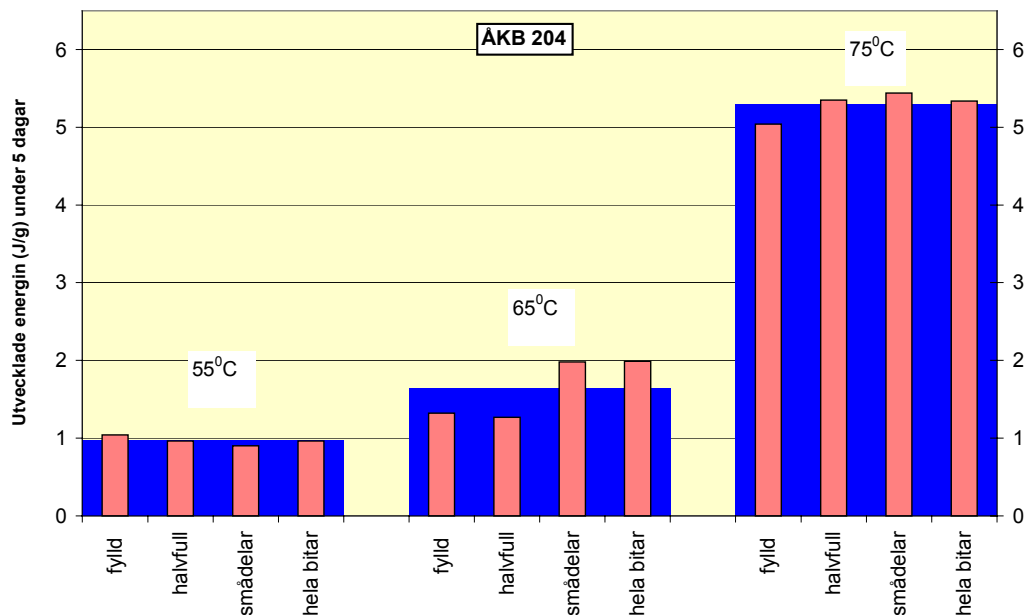
Skillnaden i effektutveckling mellan de olika delproven är störst under de allra första timmarna eller dagarna av analysen. För att undersöka skillnaderna i hur mycket energi som frigjorts under hela analyserna beräknades den totala energiavgivelsen under de första fem dyggen (se figur 10-13). Det är också lättare att jämföra ett värde på en enda parameter för de olika delproven än att jämföra utseende på en kurva.



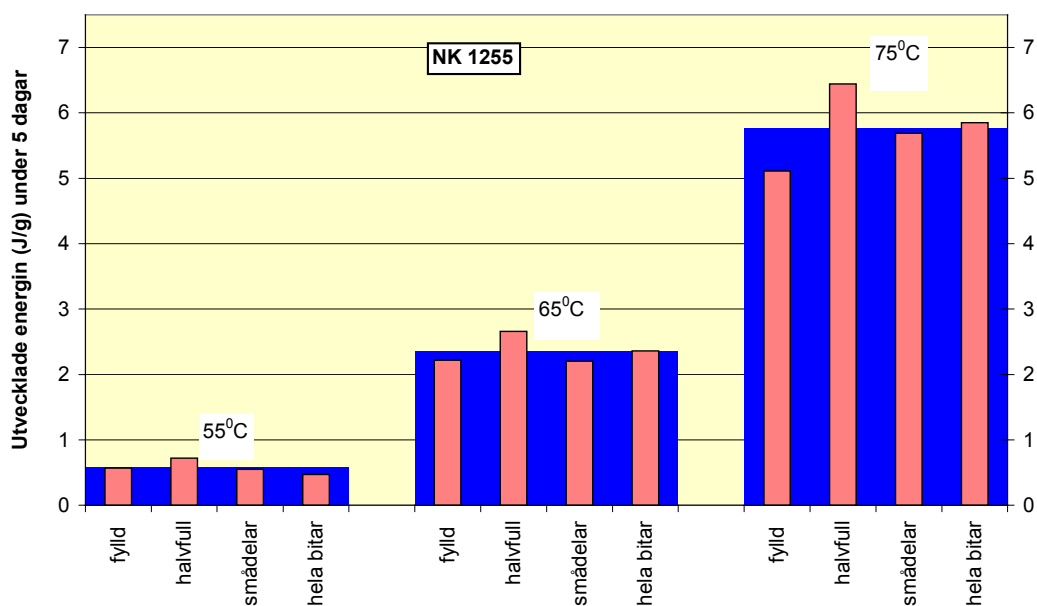
Figur 10. Totala energiavgivningen under de fem första dyggen för krutet NC 1066. De breda blå staplarna anger medelvärdet för de olika delproverna och de smala staplarna anger den totala energiavgivningen för respektive delprov.



Figur 11. Totala energiavgivningen under de fem första dyggen för krutet KKR XI. De breda blå staplarna anger medelvärdet för de olika delproverna och de smala staplarna anger den totala energiavgivningen för respektive delprov. Provet med den helt fyllda provbehållaren skulle förmodligen ha uppvisat en hög avgiven energi vid 75°C om inte provet varit tvunget att tas ut från instrumentet och placeras i en värmeugn istället under de första timmarna av analysen.



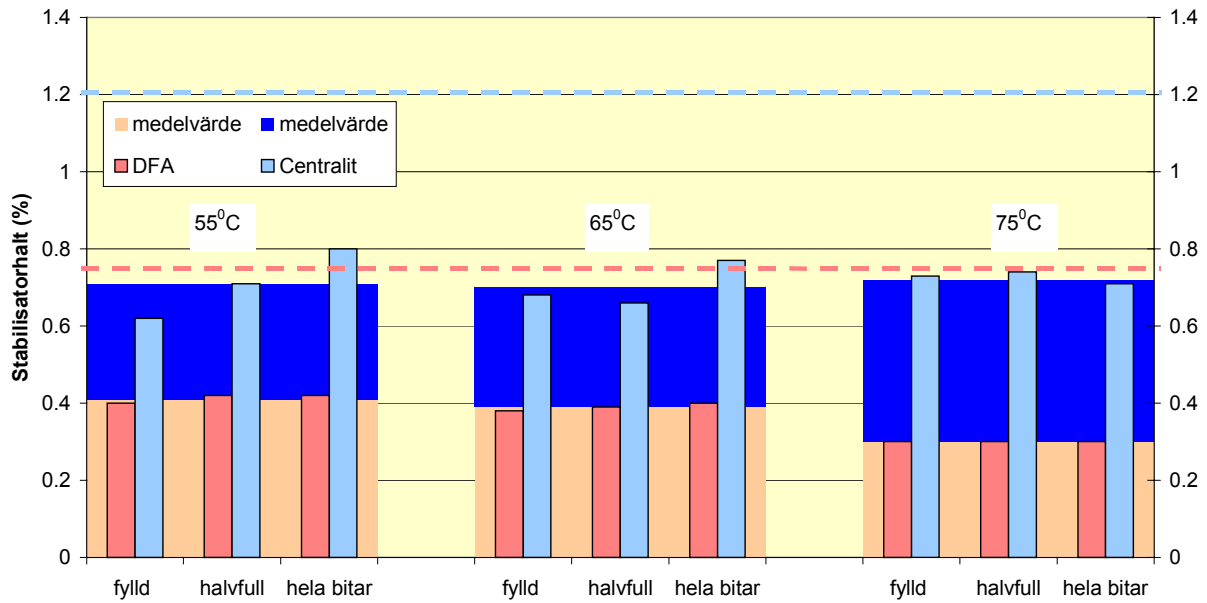
Figur 12. Totala energiavgivningen under de fem första dyggen för krutet ÅKB 204. De breda blå staplarna anger medelvärdet för de olika delproverna och de smala staplarna anger den totala energiavgivningen för respektive delprov.



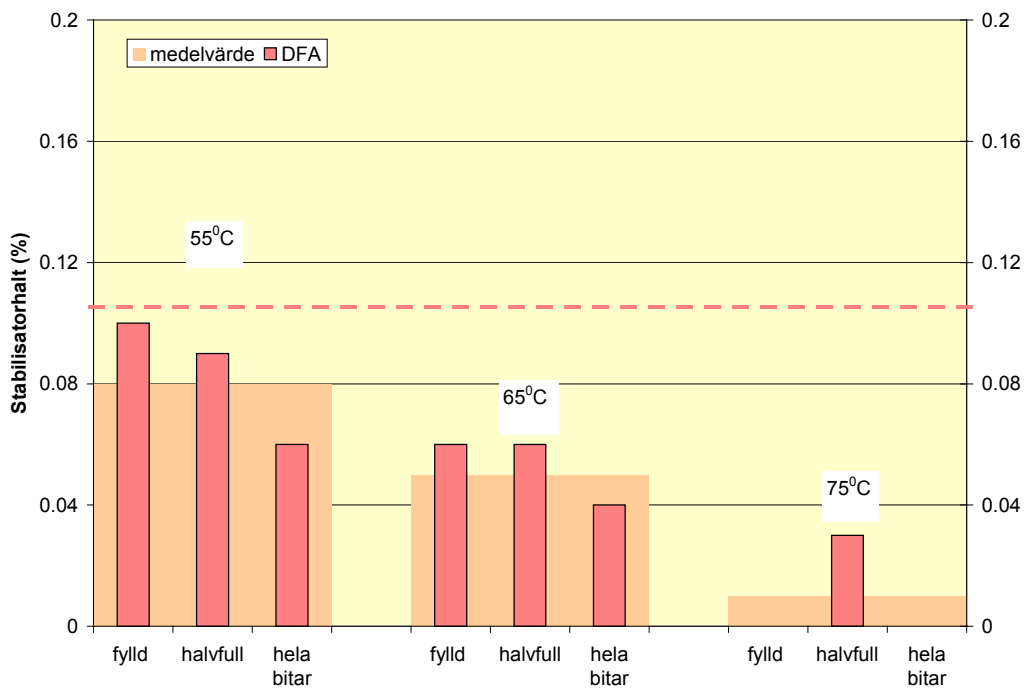
Figur 13. Totala energiavgivningen under de fem första dygnet för krutet NK 1255. De breda blå staplarna anger medelvärdet för de olika delproverna och de smala staplarna anger den totala energiavgivningen för respektive delprov.

För samtliga krutsorter gäller att skillnaden i energiavgivning mellan de olika delproverna ökar med stigande temperatur och för den lägsta temperaturen är skillnaderna mycket små (se figur 10-13). Annars är det svårt att se någon gemensam generell trend i skillnaden i avgiven energi mellan de olika delproven för de fyra krutsorterna. För krutet KKR XI gäller att delproven med hela bitar ger högre energiavgivning än övriga delprover (se figur 11). För krutet NC 1066 gäller istället det motsatta, att delproven med hela bitar ger lägre energiavgivning än övriga delprover (se figur 10). Energiavgivningen var lägre för delproven med helt fylld provbehållare än för övriga delprover för båda dubbelbaskrutorna vid 75°C (se figur 12-13). För krutet NK 1255 gäller att delprover med halvfylld provbehållare ger en större energiavgivning än de övriga delproverna för samtliga tre temperaturer.

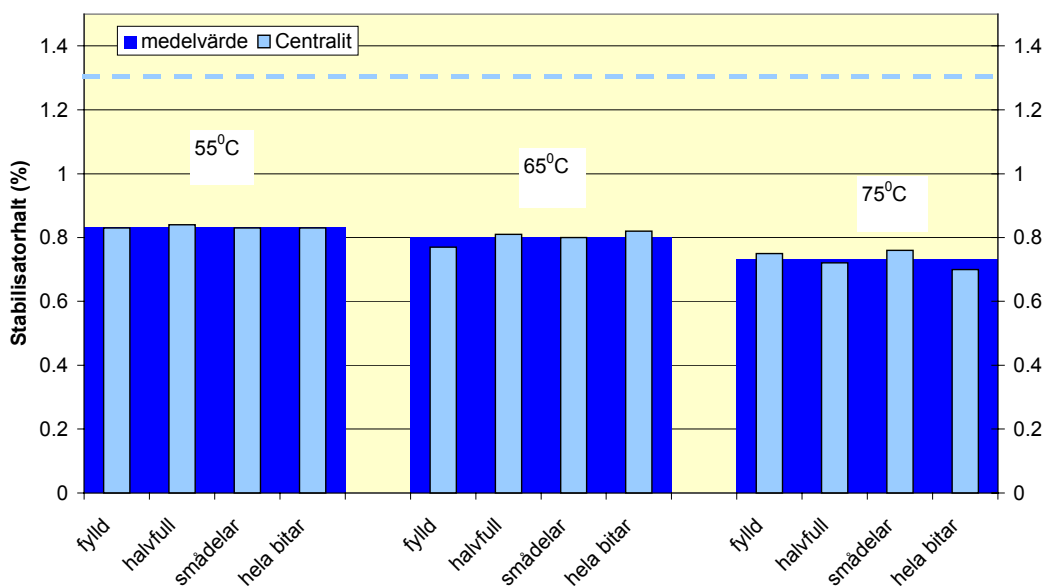
Den kvarvarande stabilisatorhalten efter att MK-analyserna utförts har uppmätts med hjälp av HPLC-analyser. Resultatet av dessa analyser redovisas i figur 14-17. Både halten av DFA och NOD har analyserats men det är endast halten av den ursprungliga stabilisatorn som redovisas i figurerna. Skillnaden i stabilisatorhalt mellan de olika delproverna är små. Halterna har dock kraftigt sjunkit för samtliga delprov jämfört med halten från början. Analystemperaturens påverkan på halten kvarvarande stabilisator är också liten förutom för krutet NC 1066 samt NK 1255 där halten DFA respektive centralit är något lägre vid 75°C (se figur 14 och 17). Det är dock anmärkningsvärt att endast halten DFA och inte halten centralit påverkats av den ökade temperaturen vid analys av krutet NC 1066. För krutet KKR XI, där stabilisatorhalten är mycket låg, uppvisar de olika delproverna olika halt NOD. Halten NOD är ungefär tre gånger högre för de malda proverna än för de med hela bitar vid samtliga analystemperaturer. Det är dock ingen nämnvärd skillnad i NOD-halt mellan prover från fyllda respektive halvfyllda provbehållare. Det är heller ingen skillnad i NOD-halt mellan delproven för krutet NC 1066.



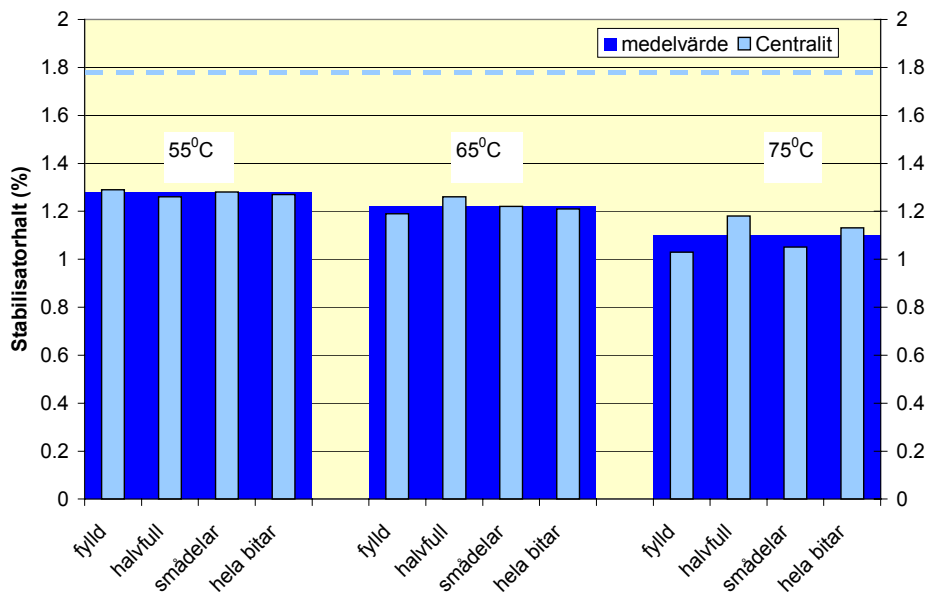
Figur 14. Skillnad i kvarvarande stabilisatorhalt mellan de olika delproven för krutet NC 1066 efter mikrokalorimeteranalyserna. De oranga smala staplarna anger halten DFA och de ljusblå smala staplarna halten centralit. De breda blå staplarna anger medelvärdet av centralithalten och de breda ljusorange staplarna medelvärdet av DFA-halten. De streckade linjerna anger halten stabilisator från början. Linjerna har samma färg som staplarna för den stabilisator som den representerar.



Figur 15. Skillnad i kvarvarande stabilisatorhalt mellan de olika delproven för krutet KKR XI efter mikrokalorimeteranalyserna. De smala staplarna anger halten DFA. De breda staplarna anger medelvärdet av DFA-halten. Den streckade linjen anger halten stabilisator från början. DFA-halten för den fyllda provbehållaren samt den med hela bitar var 0 % vid 75°C.



Figur 16. Skillnad i kvarvarande stabilisatorhalt mellan de olika delproven för krutet ÅKB 204 efter mikrokolorimeteranalyserna. De ljusblå smala staplarna anger halten centralit. De breda blå staplarna anger medelvärdet av centralithalten. Den streckade linjen anger halten stabilisator från början.



Figur 17. Skillnad i kvarvarande stabilisatorhalt mellan de olika delproven för krutet NK 1255 efter mikrokolorimeteranalyserna. De ljusblå smala staplarna anger halten centralit. De breda blå staplarna anger medelvärdet av centralithalten. Den streckade linjen anger halten stabilisator från början.

För krutet NC 1066 varierar också centralithalterna mellan de olika delproverna. Det är dock ingen generell trend i variationerna mellan de olika temperaturerna.

4 Effekt av vakuumtorkning samt fuktbehandling

För vissa krut uppträder en hög initialeffekt vid mikrokolorimetermätningar. Vad det är för process som orsakar dessa initialeffekter är okänt och det är därför svårt att veta hur det påverkar krutets stabilitet och säkerhet. Tänkbara orsaker till de höga initialeffekterna kan t ex vara ansamling av NO i krutets porer eller hög fukthalt. En studie har gjorts för att undersöka om någon av dessa parametrar påverkar uppkomsten av initialeffekter.

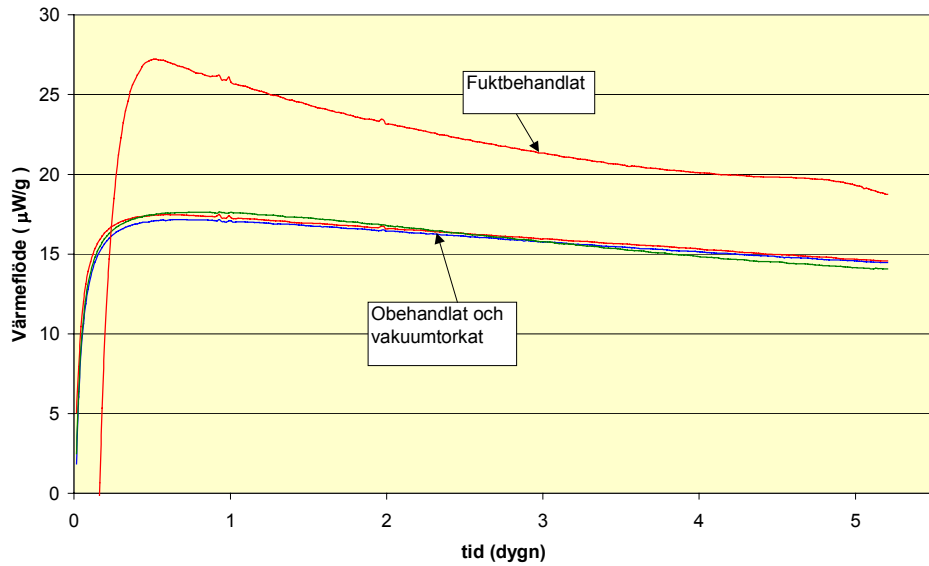
Det har antagits att det NO som bildas i krutet vid sönderfallsreaktionerna inte reagerar med det tillgängliga syret förrän koncentration av NO är tillräckligt hög [9]. NO skulle därför kunna ansamlas i krutets eventuella porer tills den kritiska koncentrationen uppnåtts och sedan reagera med syret till NO₂ som i sin tur kan reagera med stabilisatorerna. I mikrokolorimetern sker en höjning av krutets temperatur och det kan då tänkas att en stor mängd NO plötsligt frigörs från porerna och följdreaktionerna ger upphov till en effektutvecklingstopp. När porerna tömts skulle effektutvecklingen från dessa reaktioner och andra sönderfallsreaktioner bli lägre och mera stabil.

För att ta reda på om det är ansamling av nitrösa gaser i porer som orsakar att vissa krut uppvisar höga initialeffekter har jämförande MK-mätningar gjorts på några sådana krut där proverna varit obehandlade och där de först vakuumbehandlats för att avlägsna eventuella nitrösa gaser. Vid vakuumtorkning kommer även fukt att avlägsnas från krutet men eftersom $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ är en endoterm process kan den inte ge något positivt bidrag till initialeffekttoppen. Då provet vakuumtorkas kan däremot frånvaron av processen $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ tänkas bidra till att initialeffekterna ökar. Fukten kan också tänkas ge bidrag till effektutvecklingen på annat sätt (se nedan).

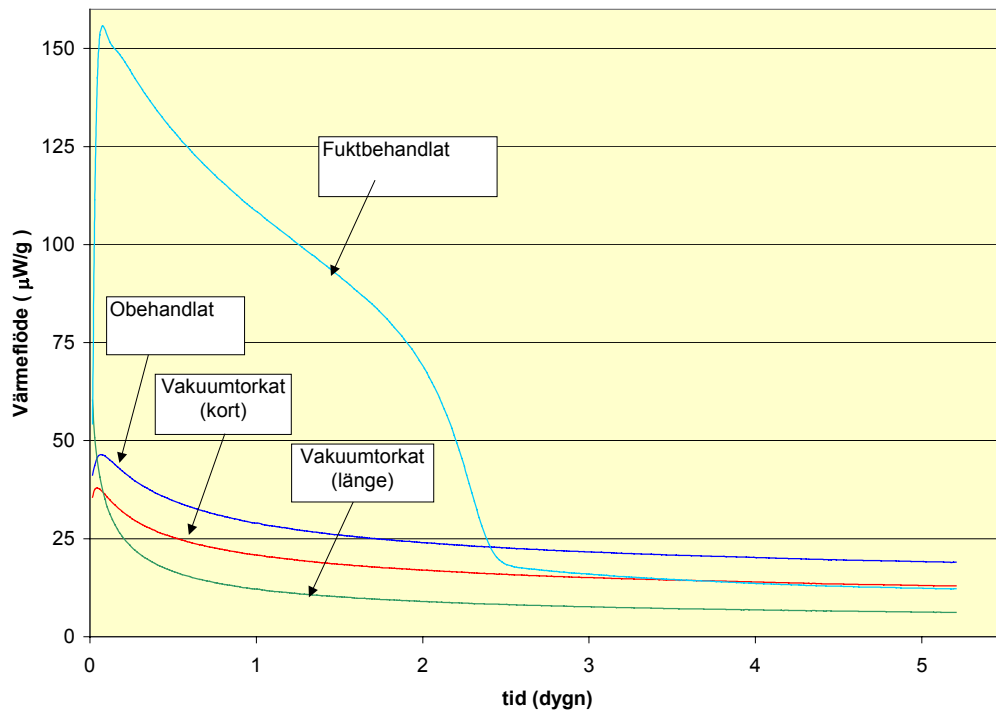
Om fukt tagits upp av krutet vid lagring sker en ökad omvandling av $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ till $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ vid mikrokolorimetermätningarna på grund av den förhöjda temperaturen. Denna process är visserligen endoterm men vid reaktionen mellan NO₂ och $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ avges det tre gånger så mycket energi som då NO₂ reagerar med DFA. En ökad effektutveckling skulle därför vara möjlig i början av mätningen då lagrad $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ omvandlas till $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ som kan tävla med DFA om att reagera med den NO₂ som bildas vid sönderfallsreaktionerna. Jämförande mikrokolorimetermätningar med och utan fuktconditionering har därför utförts för att ge svar på om reaktioner med fukt kan orsaka initialeffekterna. Som bonus ger denna undersökning även svar på hur effektutvecklingskurvorna allmänt påverkas av fuktbehandling. I tabell 2 anges förbehandlingsmetod av krutet samt hur det påverkar vilka ämnen som är borttagna och vilka som finns kvar i krutet efter behandlingen.

Fuktbehandling ger en klart ökad effektutveckling medan effekten av vakuumtorkningen skiljer sig mellan de två analyserade kruten (se figur 18-19). För krutet NC-NG CEP-2 är effekten av vakuumtorkningen liten och i samma storleksordning som normala variationer i effektutveckling mellan analyser av likadana prov (se figur 18). Medan skillnaderna mellan effektutvecklingskurvorna för prov som vakuumtorkats på olika sätt är stora för krutet ÅKB 110 (se figur 19). De krutprover som är obehandlade och de som vakuumtorkats i 2 timmar har samma kurvform men nivån är högre för det obehandlade krutprovet. Det krutprov som vakuumbehandlats i minst 12 timmar har en annorlunda kurvform och uppvisar högre initialeffekter än de övriga krutproven. Analyserna har utförts i november månad och det kan därför tänkas att effekten av vakuum-

torkningen skulle ha blivit något annorlunda om analyserna istället utförts under sommarmånaderna. Luftfuktigheten kan också tänkas ha haft betydelse vid tidigare MK-analyser av krutpartierna då höga initialeffekter erhöles även för obehandlat krut.



Figur 18. Undersökning av betydelsen av fuktbehandling respektive vakuumtorkning vid mikrokalorimeteranalyser av krutet NC-NG CEP-2. Analyserna är utförda vid 65°C.



Figur 19. Undersökning av betydelsen av fuktbehandling respektive vakuumtorkning vid mikrokalorimeteranalyser av krutet ÅKB 110. Analyserna är utförda vid 65°C.

5 Slutsatser och rekommendationer

Generellt är skillnaderna i den utvecklade effekten samt avgivna energin liten mellan delprov med olika fyllnadsgrad. Betydelsen av fyllnadsgrad i provbehållaren för analysresultaten ökar dock med ökande analystemperatur i mikrokolorimetern. Skillnaderna i effektutveckling mellan de olika delproverna varierar också beroende på vilken krutsort som analyserats. Fyllnadsgraden har mycket liten betydelse vid mikrokolorimeteranalyserna av enkelbaskruten där effektutvecklingskurvorna nästan är identiska för delproven med fyllda respektive halvfyllda provbehållare. För dubbelbaskruten har fyllnadsgraden större betydelse. Effektutvecklingskurvorna skiljer sig dock åt på olika sätt för de fyllda och halvfyllda provbehållarna beroende på krutsort. Vid analystemperaturen 75°C tar det tillgängliga syret för reaktioner slut efter 4 till 5 dygn då fyllda provbehållare används. Detta gäller dock endast dubbelbaskruten. Fyllnadsgraden har annars inte visat sig ha någon betydelse för kurvans form som i referens [1] och [7].

Den exponerade ytan för reaktion är av stor betydelse för analysresultaten. De malda proverna ger generellt en högre effektutveckling än proverna med hela bitar under analysernas första timmar. Dessa skillnader ökar också med ökande analystemperatur. Då den totala energiavgivningen istället studeras blir skillnaderna betydligt mindre. Vid analystemperaturen 75°C uppvisar dock vissa delprov avvikande värden på den avgivna energin. Vilket delprov som skiljer sig från de övriga varierar beroende på krutsort. Den primära anledningen till att en del av krutproverna maldes var att kunna få möjlighet att variera fyllnadsgraden för att studera dess effekt på värmeutvecklingen. De stora avvikelserna i effektutveckling mellan malda prover och hela bitar visar dock att malning är en dålig metod för att möjliggöra en ökning av fyllnadsgraden. Sönderdelning av krutbitarna till mindre delar har däremot liten betydelse för analysresultaten och kan därför användas som metod för att öka mängden prov i provbehållaren.

Trots skillnader i avgiven energi mellan vissa delprover är skillnaderna i kvarvarande halt ursprunglig stabilisator mellan motsvarande delprover mycket små. Detta tyder på att antingen inte stabilisatorerna varit inblandade i de reaktioner som gett upphov till skillnaderna i mängden avgiven energi eller att det är reaktioner med andra stabilisatorderivat. För krutet KKR XI går det dock tydligt att korrelera en större mängd avgiven energi för delprovet med hela bitar med en lägre halt DFA och högre halt NOD än för de övriga delproven.

Det finns två gränsvärden som används vid mikrokolorimeteranalyser av nitrocellulosakrut. Det ena baseras på effektutvecklingen under de första timmarna av analysen den s k initialeffekten och det andra på effektutvecklingen under resterande tiden av analysen. Storleken på dessa gränsvärden är dessutom olika för enkel- och dubbelbaskrut. Studien som presenteras i denna rapport visar att betydelsen av både fyllnadsgraden och den exponerade ytan för reaktion är störst för initialeffektens storlek samt ökar med ökande analystemperatur. Då analystemperaturen är lägre än 65°C är däremot skillnaderna i avgiven energi mellan prov som har olika fyllnadsgrad små. Om en analystemperatur under 75°C väljs, tar inte heller det tillgängliga syret för reaktion slut ens i en helt fylld provbehållare under åtminstone de första sju dygnen. Det kan därför vara vanskligt att förlita sig på gränsvärden som baseras på initialeffekter samt att välja analystemperaturer högre än 65°C. Dagens gränsvärden föreslås kompletteras med ett gränsvärde för den avgivna energin under hela analysen.

Fuktbehandling ger en klart ökad effektutveckling för båda de analyserade krut-sorterna. För det ena krutet var även effekten av vakuumtorkningen på MK-analyserna stor medan den inte hade någon nämnvärd effekt på analysresultaten för det andra krutet. Initialeffekterna visade sig vara störst då provet vakuumtorkats under minst 12 timmar dvs då både eventuellt NO och fukt avlägsnats. Det är alltså inte troligt att det är ansamling av NO i krutets porer som orsakar de höga initialeffekterna. Fukt kan däremot tänkas ha en viss betydelse för uppkomsten av höga initialeffekter.

För att varken överdriva eller underskatta riskerna vid fortsatt lagring av analyserade krutpartier bör analysförhållandena vara så lika de verkliga lagringsförhållandena som möjligt. Men eftersom lagringsförhållandena kan skifta mellan olika år och årstider kan också t ex fukthalten i det analyserade krutet variera mellan olika provtillfällen. Ett sätt att minska riskbedömningens beroende av lagringsförhållanden kan t ex vara att fukt-konditionera krutproverna före analys. Det föreslås därför vidare undersökningar av hur en sådan fuktconditionering lämpligast skulle kunna utföras.

6 Tillkännagivande

Författaren vill tacka Marja-Liisa Pettersson och Maarja Mikiver som utfört mikrokalorimeteranalyserna och HPLC-analyserna.

7 Referenser

- [1] P. Guillaume, M. Rat, G. Pantel and S. Wilker, "Heat Flow Calorimetry of Propellants – Effects of Sample Preparation and Measuring Conditions", Propellants, Explosives, Pyrotechnics 26 (2001) 51-57.
- [2] A. Chin and D.S. Ellison, "A Study of Thermal Stability and Performance of Energetic Materials Use of Heat Flow Calorimetry", Int. Pyrotechn. Seminar 27th (2000) 831-841.
- [3] P. Guillaume, M. Rat, S. Wilker and G. Pantel, "Microcalorimetry and Chemical Studies of Double Base Propellants", 29th Intern. Annual Conference of ICT (1998) 133 p1-14.
- [4] R.G. Jeffrey, M. McParland, M. Elliot, D.J. Wood, P. Barnes and N. Turner, "An Assessment of the Stability of Nitrate Ester Based Propellants Using Heat Flow Calorimetry", Proc. Workshop Microcalorimetry Energ. Mater. 7-9th April 1997 Leeds J1-J12.
- [5] B.J. van der Meer and W.P.C. de Klerk, "The Influence of Environmental Factors on the Lifetime of Gun Propellants Investigated with Heat Flow Calorimetry", Proc. Workshop Microcalorimetry Energ. Mater. 7-9th April 1997 Leeds K1-K9.
- [6] D.S. Ellison and A. Chin, "The Factors that may Affect the Accuracy of Microcalorimetric Data", Proc. Workshop Microcalorimetry Energ. Mater. 7-9th April 1997 Leeds, U1-U10.
- [7] M. Rat, P. Guillaume, S. Wilker and G. Pantel, "Practical Application of Microcalorimetry to the Stability Studies of Propellants", Proc. Workshop Microcalorimetry Energ. Mater. 7-9th April 1997 Leeds V1-V18.
- [8] S. Wilker and P. Guillaume, "International Round Robin Test to Determine the Stability of DB Ball Propellants by Heat Flow Calorimetry", Proc. Workshop Microcalorimetry Energ. Mater. 17-19th May 1999 Leeds S1-S21.
- [9] P. Grundel, "Experimentell undersökning av stabiliteten hos ett poröst nitrocellulosakrut med hjälp av mikrokalorimetri och HPLC", examensarbete vid Institutionen för polymerteknologi, Kungliga tekniska högskolan, Stockholm 1994