

Adiabatische Selbstaufheizung von Festtreibstoffen auf Basis ϵ -CL20 (HNIW), Ammoniumperchlorat, GAP-Binder und energetischer Weichmacher

Adiabatic Self Heating of Solid Propellants Containing ϵ -CL20 (HNIW), Ammonium Perchlorate, GAP Binder and Energetic Plasticizers

Manfred A. Bohn, Manuela Dörich, Heike Pontius

Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie (ICT)
Joseph-von-Fraunhofer-Str. 7
D-76327 Pfinztal, Germany

Abstract

Seven formulations based on ϵ -CL20 (ϵ -HNIW, hexanitrohexazaisowurtzitane), ammonium perchlorate, GAP binder and the energetic plasticizers TMETN, BTTN and GAP-A have been investigated by adiabatic self heating measured by an ARCTM (Accelerating Rate Calorimeter) in the temperature range 120°C to 190°C. The formulations have been designed to get high burning rates for the application in high velocity tactical missiles. According to the behaviour of the adiabatic self heating the formulations split into two groups. The significant difference in composition is that the first group contains no GAP-A, only TMETN as energetic plasticizer and the second group with five formulations contains GAP-A between 9 and 14 mass-%. The first group reaches deflagration during self heating in shorter times and at lower temperatures between 155 and 160°C. The second group shows deflagration above 183°C. These formulations evolved heats of decomposition of about 240 J/g which is twice as high as the ones from the first group. The group containing GAP-A shows retardation of the adiabatic self heat rate between 160°C and 175°C. This effect is assigned to the phase transition of ϵ -CL20 to γ -CL20. In all formulations the same lot of ϵ -CL20 was used. Nevertheless the minima of the retarded self heat rate occur at different temperatures, which correlate with the contents of GAP-A or TMETN.

1. Einleitung

Mit einem Accelerating Rate Calorimeter (ARCTM) können exotherme Prozesse bei thermisch adiabatischen Bedingungen untersucht werden. Ein Heizblock erzeugt dafür eine quasi-adiabatische Umgebung, indem dessen Temperatur der Proben temperatur nachführt wird, sobald die Probe beginnt, sich selbst aufzuheizen. Die adiabatische Umgebung erzeugt eine Standardumgebung, so dass das Selbstaufheizverhalten verschiedener energetischer Materialien gut verglichen werden kann. Mit dem ARC kann das Cook-Off-Verhalten energetischer Materialien beurteilt werden, können Zersetzungsparameter bestimmt werden und können Fakten zum Formulieren der Reaktionsmechanismen erhalten werden /1,2,3/.

Sieben Treibstoffansätze für HFK (Hochgeschwindigkeitsflugkörper) wurden mit dem ARCTM untersucht, um ihr Zersetzungsverhalten und die freigesetzte Zersetzungswärme bei höheren Temperaturen mit der adiabatischen Selbstaufheizung zu beurteilen. Die Formulierungsansätze wurden konzipiert, um hohe Abbrandraten zu erhalten. Näheres dazu findet man in /4/. Eine Untersuchung des Alterungsverhaltens dieser Ansätze bei Temperaturen zwischen 60°C und 90°C liegt

schon vor /5/, wobei Massenverlust und Wärmeentwicklungsrate als Funktion der Zeit und Temperatur bestimmt wurden. Obwohl keine Stabilisatoren wegen des bis 21 Mass.-% reichenden Gehalts an Salpetersäureesterweichmachern zugesetzt wurden, sind die Alterungszeiten aller sieben Ansätze sehr gut. Bei HFK-Anwendungen ist die thermische Empfindlichkeit des Treibstoffs bei höheren Temperaturen zu beachten, da die Flugkörper mit mehreren Mach Geschwindigkeit hohe Aufheizungen erfahren können. ARC-Messungen bieten dafür Informationen.

2. Prinzip der Methode

Das 'Accelerating Rate Calorimeter' (ARC™) von Columbia Scientific Industries, Austin, Texas, USA (übernommen von Arthur D. Little Inc., Cambridge, Massachusetts, USA, jetzt TIAX, LLC) ist in Abb. 1 mit den wichtigsten Komponenten schematisch dargestellt. Der Heizblock besteht aus drei Einzelblöcken H_1 , H_2 und H_3 , die separat über die Heizblockthermoelemente T_1 , T_2 und T_3 geregelt werden. In der Mitte des Heizblocks wird die Messzelle angebracht. Die kugelförmigen Messzellen mit Anschlussstutzen sind aus Titan, Edelstahl, Tantal oder Hastelloy C 276 mit einem Durchmesser von einem oder 0,5 Zoll gefertigt. An der Messzelle wird das Messzellenthermoelement T_M mit einer Klemme befestigt. Alle Thermolemente sind vom Typ N (Nisil/Nicrosil). Über eine dünne Hochdruckkapillare ist die Messzelle mit dem Druckaufnehmer DA verbunden. In der Regel wird am geschlossenen System gemessen, damit die adiabatische Umgebung möglichst gut gewährleistet ist. Die Messsignale werden dem ARC-Prozessor zugeführt, welcher das Messprogramm steuert und während der Selbstaufheizung der Probe die Heizungen nachführt. Durch dieses Nachführen wird eine quasi-adiabatische Umgebung erzeugt. Als Temperaturbezugspunkt für die Thermolemente wird ein hochkonstantes Eispunkt-Gerät verwendet.

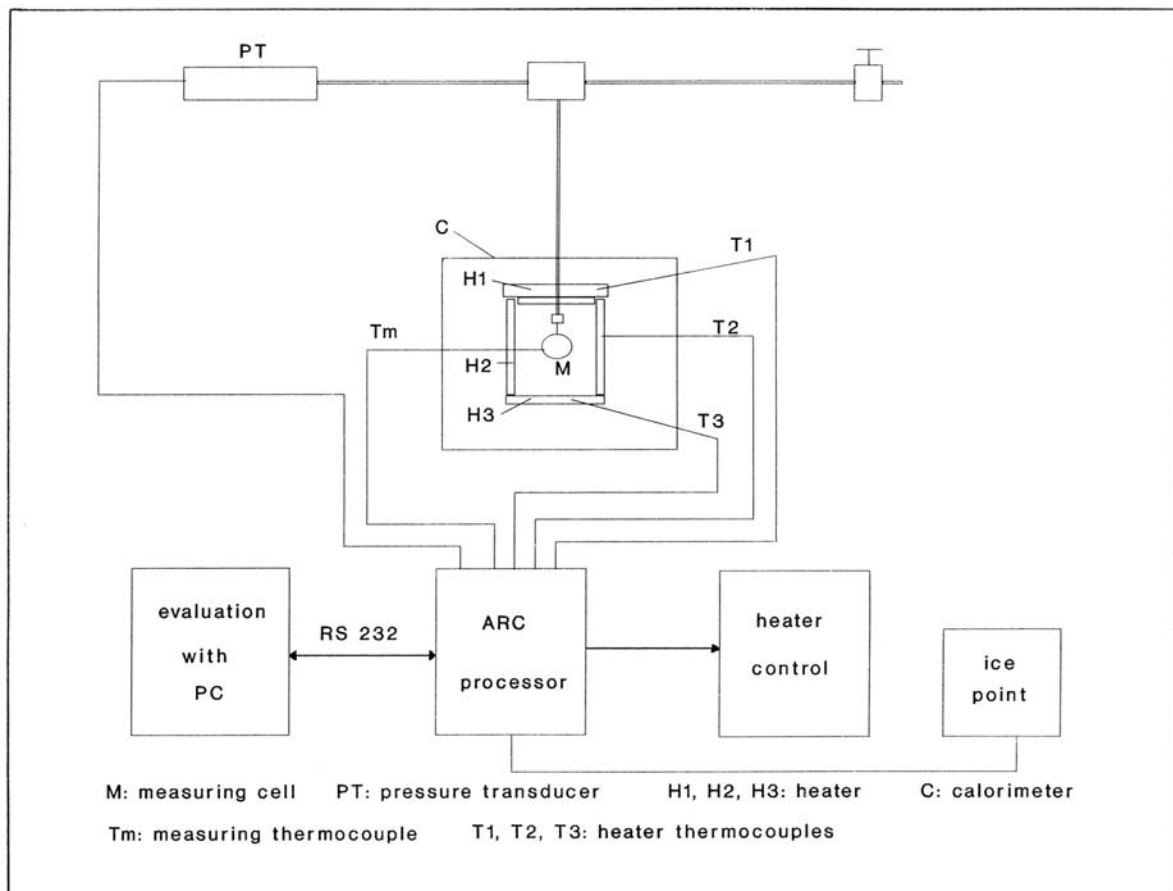
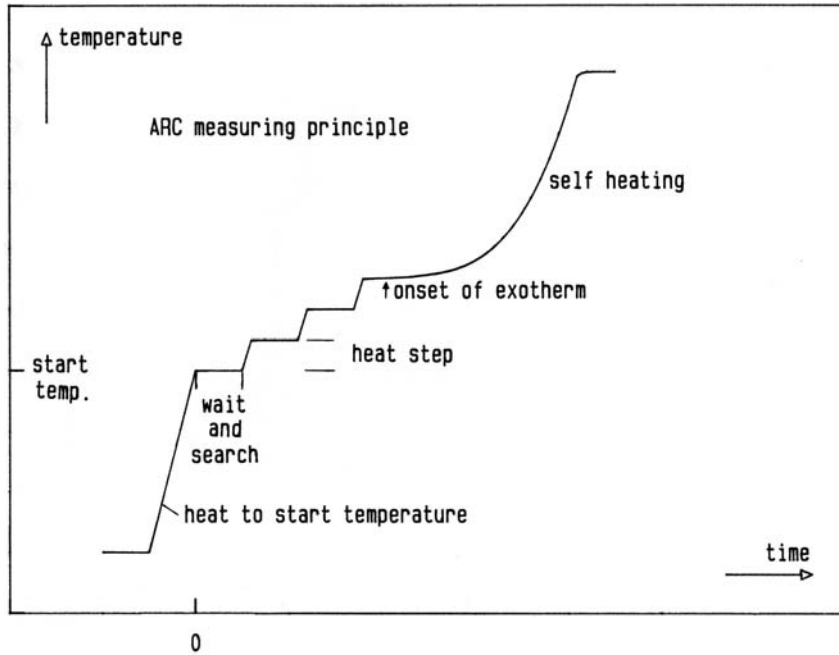


Abb. 1: Schema des ARC™.



Der Ablauf einer ARC-Messung ist in der Abb. 2 dargestellt. Nach dem Hochheizen auf die Starttemperatur oder um einen Heizschritt dient die Warten-Phase zur Equilibrierung der Probe und der Messzelle mit der Umgebung. Darauf wird in der Suchen-Phase vom Prozessor geprüft, ob die Probe schon eine Selbstaufheizung zeigt. Dazu wird die Temperaturänderung der Messzelle mit einer vorgegebenen Anstiegsempfindlichkeit verglichen. Ist die Temperaturerhöhung pro Zeit über einen durch Parameter bestimm-

Abb. 2: Messung im 'heat-wait-search'-Modus.

ten Zeitraum größer als diese Schwelle, schaltet das Gerät in die Exotherm-Phase, und die Heizungen werden der nun beginnenden Selbstaufheizung der Probe nachgeführt. Wird während der Suchen-Phase der Schwellenwert nicht überschritten, wird die Probe um den Heizschritt aufgeheizt, worauf wieder die Warten- und Suchen-Phasen folgen. Dies wird solange wiederholt, bis eine Exotherme gefunden oder eine vorgegebene Endtemperatur erreicht wird.

3. Substanzen

In der Tabelle 1 sind die Zusammensetzungen der untersuchten HFK-Ansätze angegeben. Mit enthalten sind einige Leistungsdaten. Spezifischer Impuls I_{S-G} und die Explosionswärme Q_{EX} wurden mit dem ICT-Thermodynamik-Code berechnet. Die Abb. 3 zeigt die chemischen Strukturen der Inhaltsstoffe.

Tabelle 1: Zusammensetzung in Mass.-% und einige Leistungsdaten /4/ der untersuchten HFK Formulierungsansätze.

		178	180	181	182	184	185	189
GAP-A	[M.-%]	12,25	14	9	-	-	10,5	9
TMETN	[M.-%]	12,25	14	9	18	21	10,5	2,25
BTTN	[M.-%]	-	-	-	-	-	-	6,75
GAP-N100	[M.-%]	10,5	7	12	12	14	14	12
ϵ -CL20	[M.-%]	42	42	47	47	42	42	47
AP	[M.-%]	20	20	20	20	20	20	20
Sonstiges	[M.-%]	3	3	3	3	3	3	3
O ₂ -Bilanz	[%]	-28,7	-27,8	-27,1	-20,0	-22,9	-31,2	-25,8
I_{S-G} (70:1, Gl.ström.)	[Ns /N]	251	252	253	258	255	249	254
r (100bar = 10 MPa)	[mm/s]	47,1	51,3	38,0	34,8	29,4	35,9	45,3
Q_{EX} (flüss. Wasser)	[J/g]	4840	4940	4960	5370	5200	4750	5020

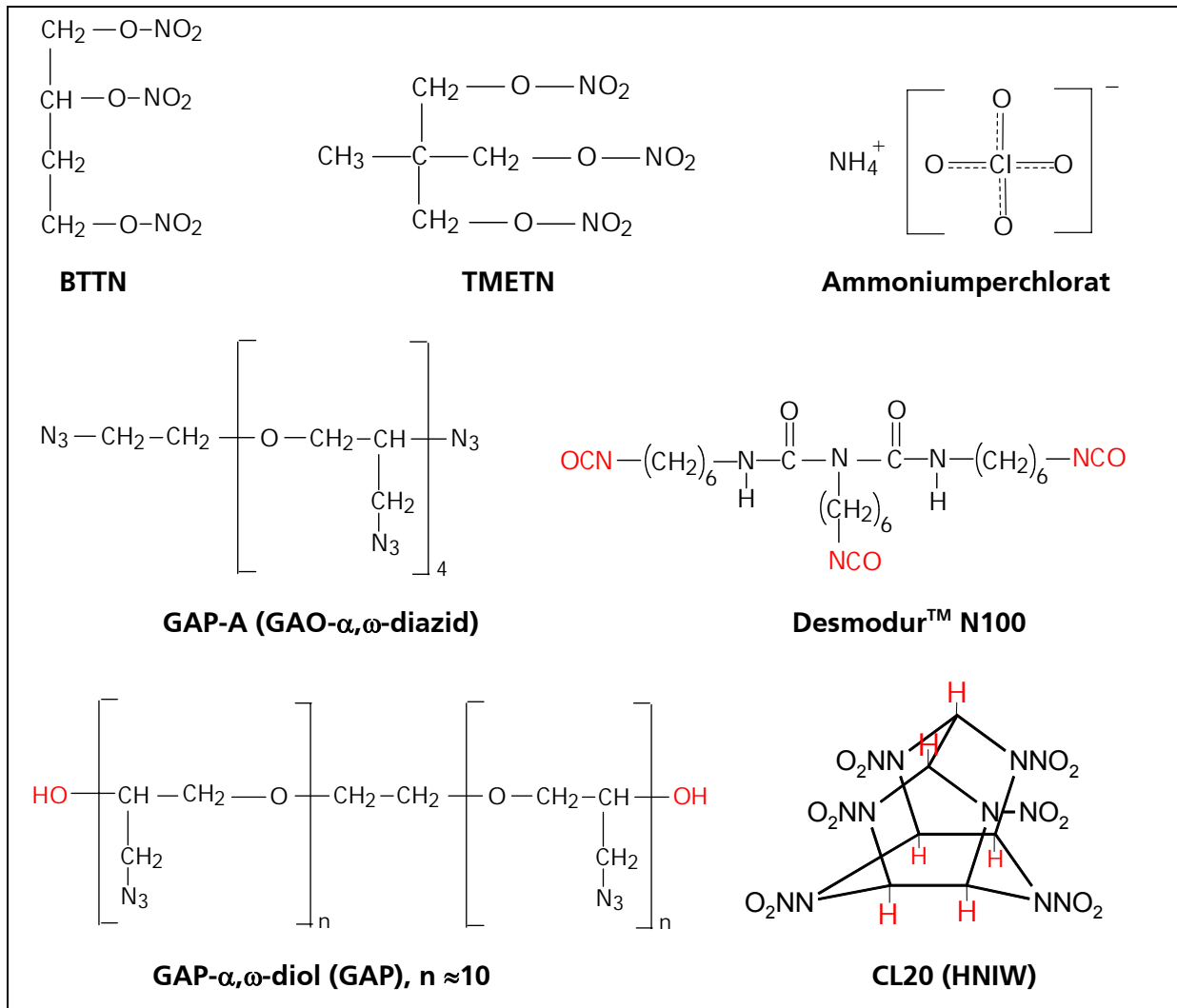


Abb. 3: Chemische Formeln der in den HFK-Ansätzen verwendeten energetischen Substanzen. Für GAO- α,ω -diazid, GAP- α,ω -diol und N100 sind idealisierte Formeln angegeben. GAO- α,ω -diazid und GAP- α,ω -diol sind nicht molekulareinheitlich und haben eine Verteilung der Molmassen.

GAP-A	flüssiger Azidoweichmacher, Glycidylazidoligomer- α,ω -diazid (GAO-A)
TMETN	flüssiger Salpetersäureesterweichmacher, Trimethylol-ethan-trinitrat, Metrioltrinitrat
BTTN	flüssiger Salpetersäureesterweichmacher, 1,2,4-Butantrioltrinitrat
GAP-N100	energetischer Binder
	GAP Prepolymer, Glycidylazidpolymer- α,ω -diol, Diolkomponente, OH-Funktionalität zwischen 1,5 und 1,9
	N100 Härter Desmodur™ N100, die NCO-Funktionalität liegt zwischen 2 und 3
ϵ -CL20	kristalline energetische Komponente, auch ϵ -HNIW genannt Hexanitro-hexaaza-isowurtzitan, kristallisiert in der ϵ -Phase 2,4,6,8,10,12-Hexanitro-2,4,6,8,10,12-Hexaaza-Tetracyclo-[5.5.0.0 ^{5,9} .0 ^{3,11}]-Dodekan
AP	kristalliner Oxidator Ammoniumperchlorat
$I_{s,G}$	treibstoffgewichtstrombezogener spezifischer Impuls [Ns / N] $I_{s,G} = I_{s,M} / g_0$, g_0 ist die Normerdbeschleunigung, 9,80665 m/s ²
r	lineare Abbrandgeschwindigkeit in der Crawford-Bombe bei angegebenem äußerem Druck
Q_{EX}	Explosionswärme, inhärente Verbrennungswärme bestimmt in der kalorimetrischen Bombe in Inertatmosphäre, hier durch thermodynamische Rechnung.

4. Ergebnisse

Die Tabelle 2 zeigt experimentelle Ausgangsdaten: Einwaage der HFK-Proben in die ARC-Titan-Messzellen, die Messzellenmassen und die Selbstentzündungstemperaturen T_{SET} der HFK bei 5°C/min und 20°C/min Aufheizrate des Wood'schen Metallbads, bestimmt mit 0,2g Einwaage. Zum Vergleich sind die Daten für ein ϵ -CL20 (Hersteller Thiokol, USA, Lieferung 2000) und ein GAP (ungebunden, ICT-Herstellung 1991) angegeben. Mit diesen Daten kann der so genannte phi-Faktor (ϕ) berechnet werden, Gl.(1). Er berücksichtigt die thermisch inertten Massen, welche nicht zur Selbstaufheizung beitragen, sondern welche von der thermisch aktiven Probe mit aufgeheizt werden müssen. Die Situation $\phi=1$ bedeutet, dass nur Probe ohne thermisch inerte Massen vorhanden ist. Dieser Fall ist im Innern eines Körpers mit schlechter Wärmeleitfähigkeit genähert gegeben.

$$(1) \quad \phi = 1 + c_N m_N / c_A m_A$$

c_A spezifische Wärme der Probe, hier immer zu 2,1 J/g/K genommen
 m_A Masse (Einwaage) der Probe
 c_N spezifische Wärme der Messzelle, für Titan 0,544 J/g/K
 m_N Masse der Messzelle

Tabelle 2: Einwaagen, Massen der Titan-Messzellen und Selbstentzündungstemperaturen T_{SET} bei zwei Aufheizraten des Wood'schen Metallbads der HFK-Ansätze und zum Vergleich von ϵ -CL20 und GAP, ungebunden. Bei der Starttemperatur wurde mit der Suche nach Probenselbstaufheizung begonnen. Die ARC-Empfindlichkeit war 0,02°C/min, der Heizschritt 4°C/min und die Equilibrierungszeit 14 - 15min.

HFK	Einwaage [mg]	Messzellenmasse [g]	T_{SET} 5°C/min [°C]	T_{SET} 20°C/min [°C]	Starttemp. [°C]	Endtemp. [°C]
178	201	7,0739	172	188	90	220
180	201	7,0311	173	188	90	220
181	200	6,9051	175	189	90	220
182	204	7,0348	172	185	90	220
184	201	7,0061	170	186	90	220
185	200	6,8355	176	189	90	220
189	204	6,9007	177	190	90	220
ϵ -CL20	203	7,0453	218	225	130	240
GAP ungeb.	285	5,6844	218	224	100	300

In der Tabelle 3 sind die Daten der adiabatischen Selbstaufheizungen der HFK zusammengestellt. Zum Vergleich sind jene von ungebundenem GAP und ϵ -CL20 mit angegeben. Bei der Messung der HFK-Ansätze und des CL20 sind die Messbedingungen Einwaage und Messzellenmasse nahezu gleich, so dass auch fast gleiche phi-Faktoren resultieren und diese Messungen unmittelbar verglichen werden können. Bei GAP ist der phi-Faktor kleiner, was die Selbstaufheizung zu etwas niedrigeren Temperaturen verschiebt gegenüber einer Messung mit größerem phi-Faktor, siehe dazu auch /1,2/. Die charakteristischen Daten einer Selbstaufheizung sind deren Anfangstemperatur T_0 , Anfangsaufheizrate h_0 , Anfangsdruck p_0 und Anfangsdruckaufbaurrate $(dp/dt)_0$. Bei den

Tabelle 3: Daten der adiabatischen Selbstaufheizungen der HFK.

HFK	E [mg]	ϕ [-]	T_0 [°C]	h_0 [°C/min]	p_0 [bar]	dp/dt_0 [bar/min]	T_t [°C]	h_t [°C/min]	p_t [bar]	dp/dt_t [bar/min]	t_n [min]
178	201	10,1	121,3	0,022	0,02	3,96 E-4	186,6	2,74	5,02	0,384	26,97
180	201	10,1	121,3	0,022	0,06	4,18 E-4	186,6	3,28	5,11	0,379	25,00
181	200	9,9	129,2	0,022	0,09	7,09 E-4	186,6	2,63	4,73	0,318	28,57
182	204	9,9	125,2	0,022	0,10	4,18 E-4	155,9	1,54	2,03	0,145	18,73
184	201	10,0	125,3	0,020	0,09	3,96 E-4	158,4	1,28	2,27	0,089	18,19
185	200	9,9	121,3	0,021	0,06	4,18 E-4	183,2	2,81	4,47	0,361	26,15
189	204	9,8	125,3	0,020	0,03	3,48 E-4	185,8	3,05	5,05	0,390	26,74
ϵ -CL20	203	10,0	176,6	0,022	0,35	3,08 E-3	194,3	1,08	2,52	0,107	7,65
GAP ungeb.	285	6,2	149,7	0,014	0,22	1,16 E-3	209,5	3,13	4,81	0,43	37,2

- E Einwaage (= m_A)
 ϕ phi-Faktor, Maß für die thermische Inertheit der Messanordnung, $\phi = 1 + c_N m_N / c_A m_A$
 T_0 Anfangstemperatur der adiabatischen Selbstaufheizung
 h_0 Anfangsselbstaufheizrate
 p_0 Anfangsdruck der adiabatischen Selbstaufheizung (Druck durch Zersetzungsgase gebildet)
 dp/dt_0 Anfangsdruckaufbaurrate
 T_t Übergangstemperatur von der kontrollierten Selbstaufheizung zur Deflagration
 h_t Selbstaufheizrate beim Übergang zur Deflagration
 p_t Druck beim Übergang zur Deflagration
 dp/dt_t Druckaufbaurrate beim Übergang zur Deflagration
 t_n ϕ -normierte Zeit von der Selbstaufheizung mit $h=0,05$ °C/min bis zur Deflagration, $t_n = (t - t(h = 0,05^\circ\text{C/min})) / \phi$

gewählten Messbedingungen sind alle Substanzen nach einer vom Gerät kontrolliert verfolgbar Selbstaufheizung in die Deflagration übergegangen, welche nicht mehr quasi-adiabatisch registriert werden kann. Die Kontrolle ist gut bis etwa 15°C/min Heizrate und bedeutet die Realisierung der quasi-adiabatischen Umgebung für die Probe. Wenn die Probe sich schneller aufheizt, kann der Heizblock wegen seiner Trägheit nicht mehr folgen. Die Daten des Übergangs von der kontrollierten Aufheizung zur Deflagration haben den Index t . In der letzten Spalte der Tabelle 3 ist die Zeit t_n in Minuten angegeben. Dies ist die Zeit die eine Probe braucht, um von dem Zeitpunkt mit einer Selbstaufheizrate $h = 0,05^\circ\text{C}/\text{min}$ bis zur Deflagration zu kommen. Dabei wurde die reale Messzeit t normiert mit dem phi-Faktor, Gl.(2). Durch diese Normierung wird genähert auf die Situation der Probe mit $\phi=1$ umgerechnet und die Zeiten sind vergleichbar auch bei unterschiedlichen phi-Faktoren.

$$(2) \quad t_n = (t - t(h = 0,05^\circ\text{C}/\text{min})) / \phi$$

Die Unterschiede in den Zeiten t_n zwischen den HFK und CL20 und GAP sind sehr deutlich und bringen das unterschiedliche Reaktionsverhalten zu Ausdruck.

5. Diskussion

5.1 Vergleich der HFK-Ansätze

Die Abb. 4 zeigt die adiabatische Selbstaufheizrate h als Funktion der durch die Selbstaufheizung erreichten Temperatur der Probe. Die HFK-Ansätze bilden bezogen auf ihr Verhalten zwei Gruppen. Eine Gruppe sind HFK 182 und HFK 184, die zweite Gruppe alle anderen. HFK 182 und 184 haben nur TMETN als Weichmacher, bei den anderen ist noch GAP-A enthalten, bei HFK 189 ist TMETN weitgehend durch BTTN ersetzt. Die Unterschiede sind auffällig. Zunächst liegen die Selbstaufheizraten von HFK 182 und 184 nahezu von Beginn an über jenen der anderen HFK. Dann gehen deren Kurven ab 150°C in einen stark beschleunigten Teil über und bei 156°C und 159°C wird der Übergang zur Deflagration erreicht. Die anderen HFK haben Übergangstemperaturen zwischen 183°C und 187°C. Zudem zeigen sie eine Retardierung ihrer Selbstaufheizung im mittleren Bereich zwischen 160°C und 175°C, erkennbar an einer Abnahme von h . Danach nimmt h allerdings wieder stark zu, um in der logarithmischen Darstellung der Abb. 4 nahezu linear bis zum Übergang zur Deflagration zuzunehmen. Die Anstiege von h sind bei dieser Gruppe nicht so stark beschleunigt wie die der HFK 182 und 184. Die Kurventeile lassen sich mit den Selbstaufheizraten von GAP und CL20 vergleichen. Allerdings beginnen alle HFK schon um 125°C mit der Selbstaufheizung, dieses GAP erst bei etwa 150°C und dieses CL20 erst bei 177°C, bezogen auf die hier vorgegebene Empfindlichkeit. Der Beginn bei 125°C ist bei den HFK auf den Anteil an Salpetersäureestern zurückzuführen. Die Anstiege von 130 bis 140°C der HFK 182 und HFK 184 sind mit der Steigung von GAP vergleichbar, jedoch wird hier der Hauptbeitrag zur Selbstaufheizung von der Zersetzung des TMETN kommend vermutet. Die Zersetzung in diesen HFK setzt soviel autokatalytisch wirksame Produkte frei, dass schon bei Temperaturen unterhalb der Anfangstemperatur des CL20 allein es zum Zerfall des CL20 kommen muss. Im letzten Teil der Kurven der HFK 182 und 184 hat deren h -Kurve etwa die Steigung des CL20 allein.

Die Steigungen der h -Kurven der HFK der zweiten Gruppe sind zu Anfang etwas niedriger als die von GAP, auch im zweiten Teil erreichen sie nicht die Steigung des CL20. Die Abnahme ihrer h -Kurven im mittleren Bereich kann mit der Phasenumwandlung des ϵ -CL20 zu γ -CL20 gedeutet werden. Die negativ gerichteten breiten Peaks zeigen einen endothermen Vorgang auf. Endotherme Vorgänge können sein:

- spezielle endotherme Zersetzungsreaktionen
- Phasenumwandlung
- Auflösung von Inhaltsstoffen im Weichmacher oder im Binder

Die Auflösung im Weichmacher oder im Binder ist zwar möglich, sollte, wenn sie auftritt, aber schon bei niedrigeren Temperaturen abgeschlossen sein. Da zurzeit keine weiteren Informationen vorliegen, wird die Phasenumwandlung des ϵ -CL20 angenommen. In /6/ wurden die Umwandlungswärmen an zwei CL20-Losen mit DSC bestimmt, die Ergebnisse sind:

Endotherme Phasenumwandlungswärmen $\Delta H_{(\epsilon \rightarrow \gamma)}$ des Übergangs von der ϵ -Phase nach γ -Phase des CL20 bei der Umwandlungstemperatur $T_{(\epsilon \rightarrow \gamma)}$:

ϵ -CL20, Thiokol, 1997, 163 μm ,	8,40 kJ/mol \equiv 19,17 J/g	$T_{(\epsilon \rightarrow \gamma)}$: 161,7°C
ϵ -CL20, SNPE, 16 μm	9,04 kJ/mol \equiv 20,63 J/g	$T_{(\epsilon \rightarrow \gamma)}$: 166,7°C

Die Umwandlungstemperaturen liegen in dem Bereich der hier beobachteten Effekte. Die Umwandlungswärmen sind mit 20 J/g so groß, dass sie ohne weiteres in der Selbstaufheizung erkannt werden können. In allen HFK wurde das gleiche ϵ -CL20 verwendet. Daher sollte die Umwandlung immer bei der gleichen Temperatur auftreten. Dies ist nicht der Fall, wie die Daten der Tabelle 4 zeigen. Die Temperatur des Minimums korreliert mit dem GAP-A-Gehalt, wenn nur TMETN als zweiter Weichmacher vorhanden ist. Bezogen auf TMETN korreliert die Temperatur mit dessen Gehalt auch bis zu HFK 189. In der Darstellung der Abb. 5 sind die Minima in h deutlicher zu erkennen.

Tabelle 4: Temperatur des Minimums der Abnahme in den h-Werten der HFK zwischen 160°C und 175°C.

		189	181	185	178	180
Temp. der Minimumlage	°C	162,8	165,5	168,6	171,2	173,3
GAP-A-Gehalt	M.-%	9	9	10,5	12,25	14
TMETN-Gehalt	M.-%	2,25	9	10,5	12,25	14
BTTN-Gehalt	M.-%	6,75	-	-	-	-

In der Abb. 6 sind die Druckaufbauzeiten als Funktion der Temperatur aufgetragen. Die Formen der Kurven sind nahezu identisch zu denen der Kurven in Abb. 4. Daraus folgt das bei den HFK die Gasabspaltungsrate und die Wärmeentwicklungsrate von den Zerfallsreaktionen her gesehen kongruent sind. Dies zeigt die Abb. 7 in deutlicher Weise, da die Beziehungen zwischen Gasdruckaufbauzeit und Wärmeentwicklungsrate (ist proportional zur Selbstaufheizrate) linear sind. Allerdings kommen wieder Unterschiede der beiden Gruppen der HFK zum Ausdruck.

In der Abb. 8 sind die Selbstaufheizungen einiger HFK in der Darstellung h gegen die normierte Zeit t_n zu sehen, zusammen mit den Temperaturen. Das unterschiedliche zeitliche Verhalten zwischen CL20, HFK 182 und 184 und der anderen HFK-Gruppe wird deutlich. Die Abb. 9 zeigt die aus den Selbstaufheizkurven mit Gl.(4), linker Teil, Abschnitt 5.2, berechneten Wärmeentwicklungsraten (WER) und Wärmeentwicklungen als Funktion der normierten Zeit. Die steilen Anstiege der WER der HFK sind hauptsächlich bedingt durch die Temperaturerhöhung und daneben von etwas Anteil an autokatalytischer Zersetzung.

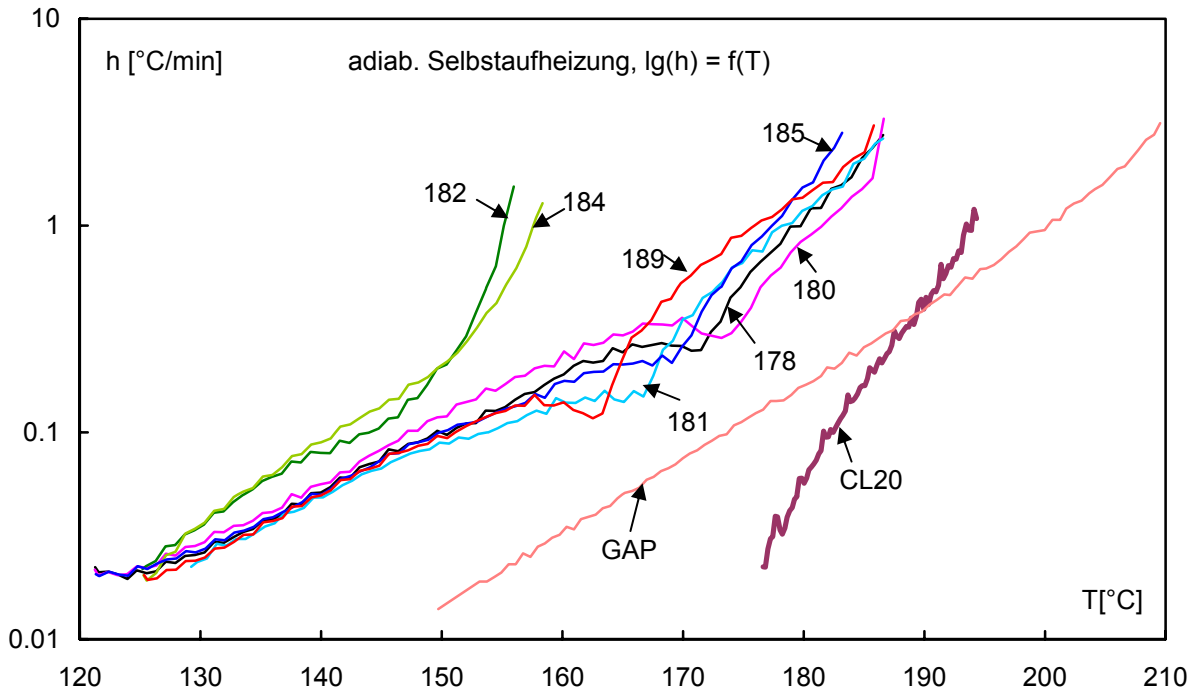


Abb. 4: Adiabatische Selbstaufheizrate h (ab h_0) der HFK als Funktion der durch die Selbstaufheizung erreichten Temperatur. Die Selbstaufheizrate von einem ϵ -CL20 und einem GAP sind mit eingezeichnet.

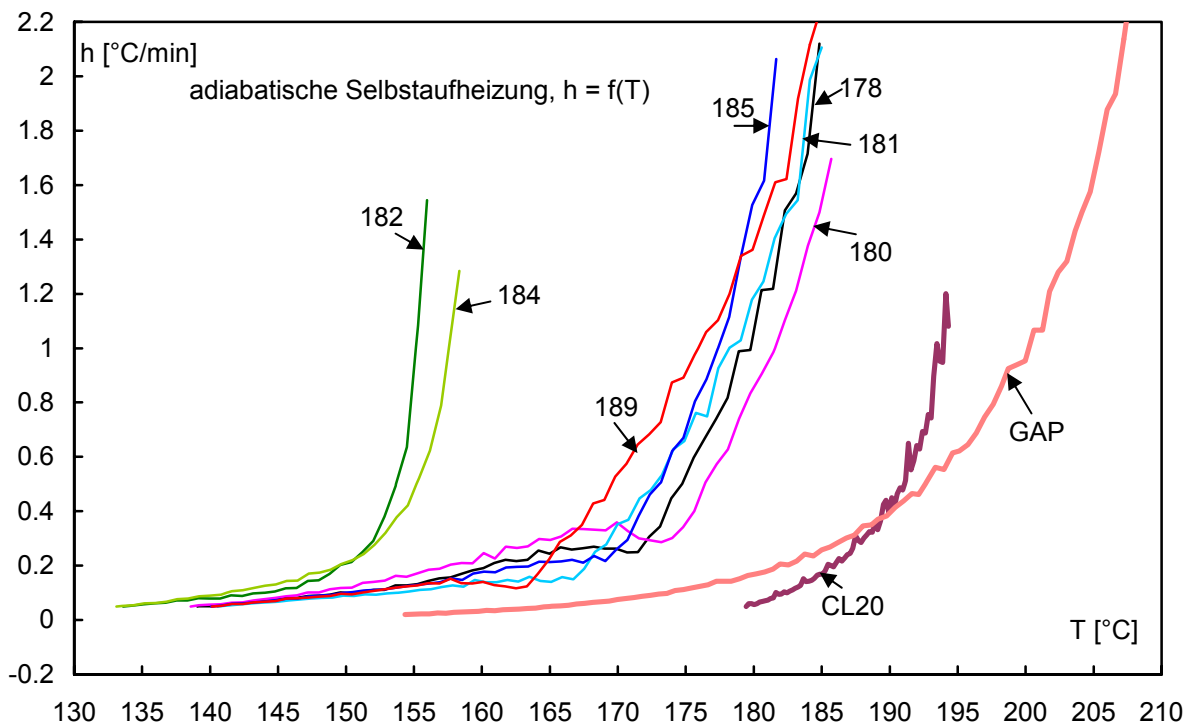


Abb. 5: Wie Abb. 4, jedoch h nicht logarithmisch aufgetragen. Das Verhalten bei höheren h -Werten kommt deutlicher zum Ausdruck. Alle Kurven sind ab $h = 0,05^{\circ}\text{C}/\text{min}$ aufgetragen.

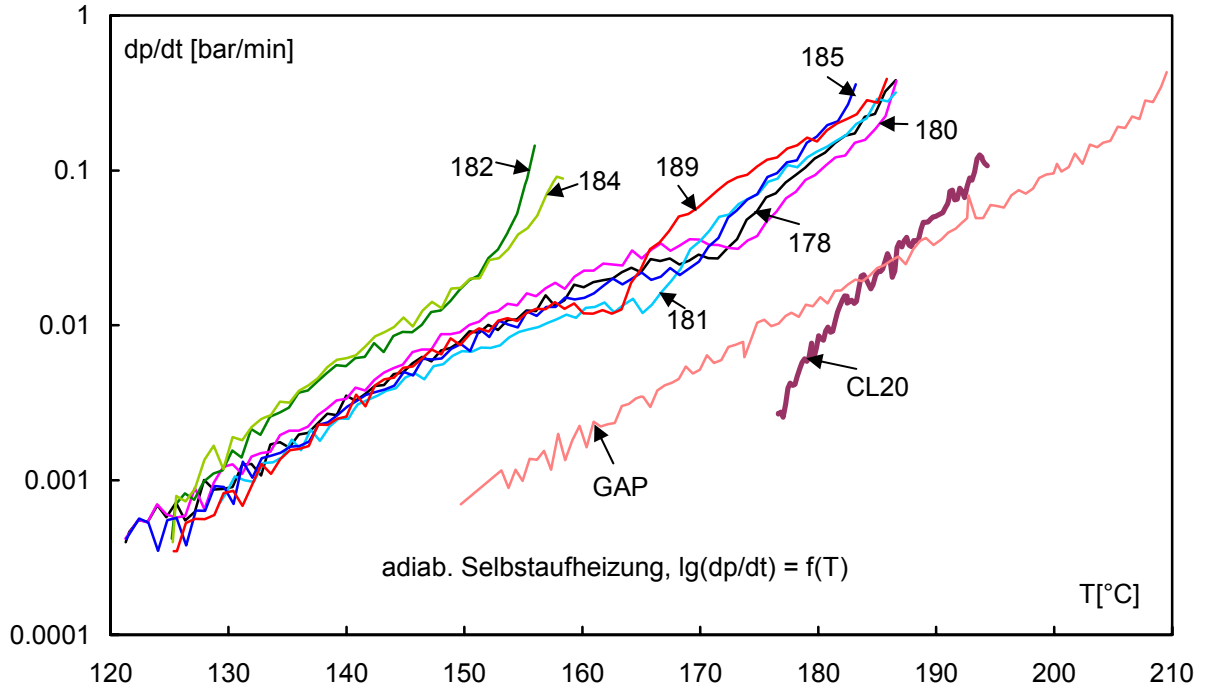


Abb. 6: Gasdruckaufbaurrate der HFK-Zersetzungsgase als Funktion der durch die Selbstaufheizung erreichten Temperatur.

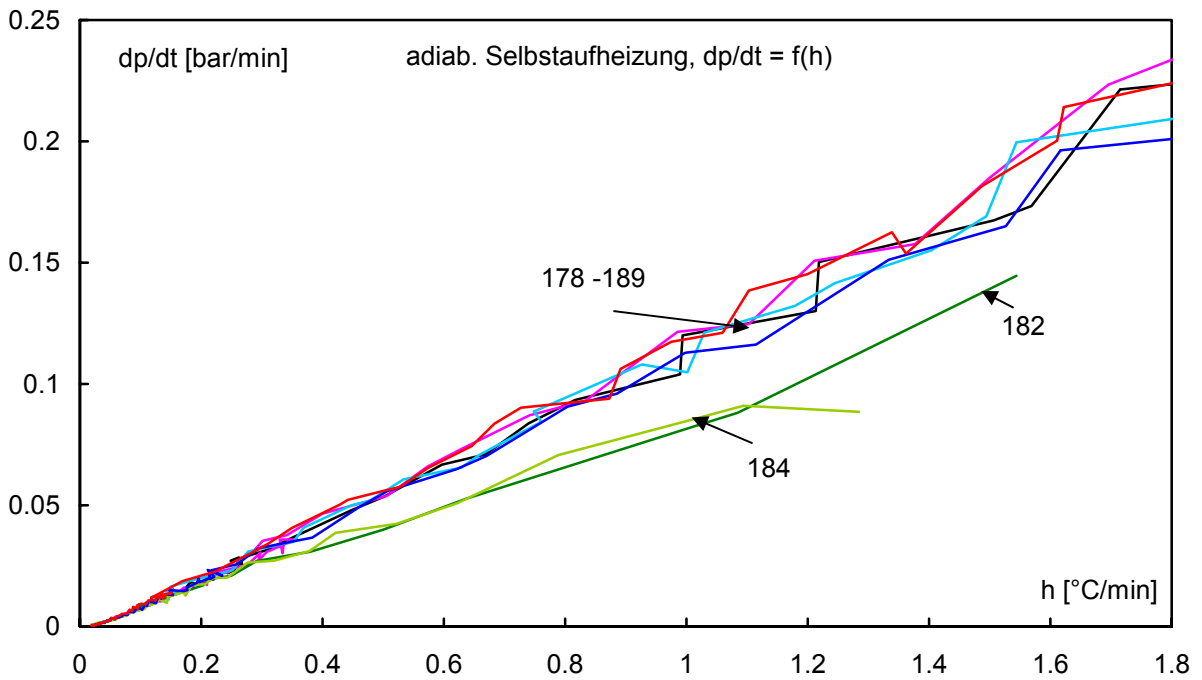


Abb. 7: Gasdruckaufbaurrate der HFK-Zersetzungsgase als Funktion der adiabatischen Selbstaufheizrate h der HFK.

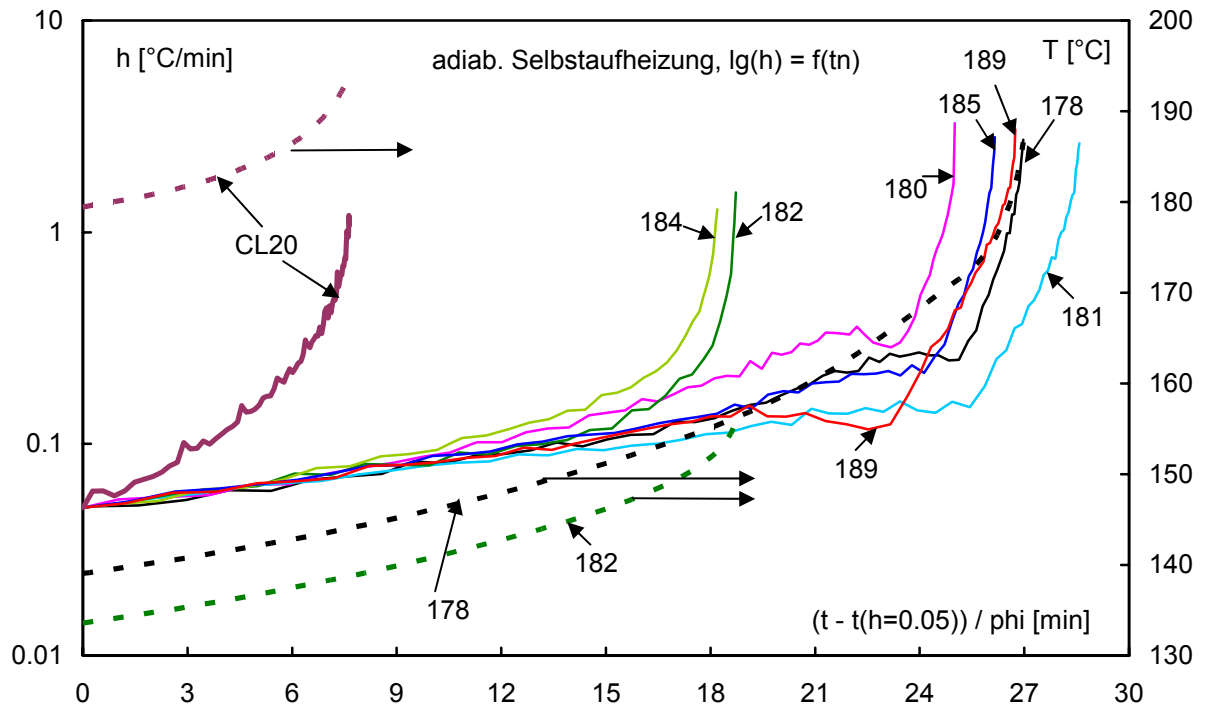


Abb. 8: Selbstaufheizrate einiger HFK und CL20 sowie ihrer Temperatur als Funktion der normierten Messzeit t_n bis zur Deflagration.

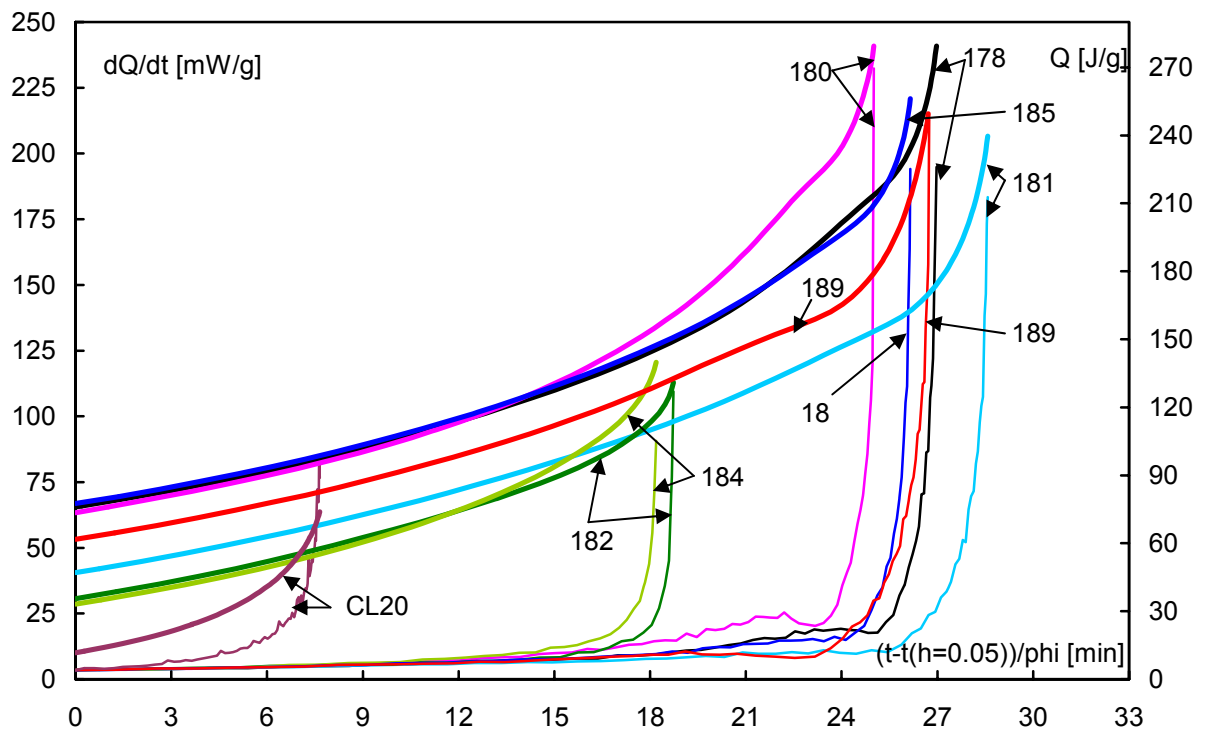


Abb. 9: Umgerechnete Selbstaufheizraten der HFK und ϵ -CL20 zu Wärmeentwicklungsrate und Wärmeentwicklungen (dicke Linien) als Funktion der normierten Messzeit t_n bis zur Deflagration.

5.2 Beschreibung der adiabatischen Selbstaufheizung

Da die Umsätze der HFK-Einwaagen durch die Zersetzungsreaktionen noch klein sind bis zum Auftreten des Übergangs zu Deflagration, etwa $\leq 5\%$ wie ein Vergleich der Wärmentwicklungswerte der Abb. 9 mit den Explosionswärmern der Tabelle 1 zeigt, kann dafür noch eine Reaktion pseudo-0. Ordnung angesetzt werden. Die Beschreibung mit einem solchen Ansatz wird auch durch die Messung des Massenverlusts und der Wärmeentwicklungsrate gestützt, welche ebenfalls pseudo-0. Ordnung zeigen /5/. Für die Bilanz in den thermischen Massen $c_i \cdot m_i$ der Zersetzung von A wird Gl.(3) angesetzt, wobei B, C und S Reaktionsprodukte von A sind. Da eine volle Analyse bei thermoanalytischen Untersuchungen zunächst nicht zur Verfügung steht, wird Gl.(3) genähert. Die spezifischen Wärmen ändern sich im betrachteten Temperaturintervall (T-Ta) nicht sehr und die Reaktionsprodukte B, C, S haben alle eine ähnliche spezifische Wärme wie A. Daher können die thermischen Massen der Reaktionsprodukte gleich der des Ausgangsprodukts gesetzt werden. Der Summand $c_N \cdot m_N$ steht für einen nicht reagierenden Anteil, der sowohl das Messzellenmaterial als auch einen möglichen inerten Anteil in der Substanz umfasst.

$$(3) \quad \begin{aligned} c_A(T) \cdot m_A(T) + c_B(T) \cdot m_B(T) + c_C(T) \cdot m_C(T) + c_S(T) \cdot m_S(T) + c_N(T) \cdot m_N \\ = c_A \cdot m_A(Ta) + c_N \cdot m_N \end{aligned}$$

Es gilt dann folgende Differentialgleichung Gl.(4) für die adiabatische Selbstaufheizung mit einer Wärmeentwicklungsrate der Substanz nach einer Reaktion pseudo-nullter Ordnung mit $(-\Delta H_{R,0})$ als Reaktionswärme. Gl.(4) umformuliert für die adiabatische Selbstaufheizrate ergibt Gl.(5) mit B nach Gl.(6). Wenn zwei Zersetzungsreaktionen die Selbstaufheizung bestimmen, wird Gl.(7) verwendet. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k_0(T(t))$ hat die Dimension Stoffmenge/Zeit, hier z.B. g/min und dementsprechend $(-\Delta H_{R,0})$ die Einheit J/g.

$$(4) \quad (c_A \cdot m_A(Ta) + c_N \cdot m_N) \cdot \frac{dT(t)}{dt} = \frac{dQ(T(t))}{dt} = k_0(T(t)) \cdot (-\Delta H_{R,0})$$

$$(5) \quad \frac{dT(t)}{dt} = h(T(t)) = \frac{Z_0}{B} \cdot \exp(-Ea_0 / RT(t))$$

$$(6) \quad B = \frac{c_A \cdot m_A(Ta) + c_N \cdot m_N}{(-\Delta H_{R,0})}$$

$$(7) \quad h(T(t)) = \frac{Z_{0,1}}{B_1} \cdot \exp(-Ea_{0,1} / RT(t)) + \frac{Z_{0,2}}{B_2} \cdot \exp(-Ea_{0,2} / RT(t))$$

Zur Beschreibung der adiabatischen Selbstaufheizkurven in der Darstellung Temperatur als Funktion der normierten Zeit ($T = f(tn)$) muss Gl.(5) integriert werden, Gl.(8).

$$(8) \quad \int_{Ta}^T \exp(+Ea_0 / RT) \cdot dT = \frac{Z_0}{B} \cdot (t - ta)$$

Da sich die Temperatur mit der Zeit ändert, muss über den Exponentialteil des Arrhenius-Ausdrucks der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante als Funktion der Temperatur integriert werden. Dies ist nicht geschlossen möglich. Entweder wird die Integration numerisch ausgeführt oder man verwendet Näherungen, um eine geschlossene Gleichung zu erhalten. Eine Näherung ist die Exponent-Transformation nach Frank-Kamenetzki, Gl.(9), mit der Anfangstemperatur Ta und der Endtemperatur $T = Ta + \Delta T$, mit $\Delta T \leq 20^\circ\text{C}$ bei $Ta = 140^\circ\text{C}$ und Ea um 100 kJ/mol, für etwa $\leq 6\%$ Fehler.

$$(9) \quad \exp\left(-\frac{Ea}{R \cdot T}\right) = \exp\left(-\frac{2 \cdot Ea}{R \cdot Ta}\right) \cdot \exp\left(+\frac{Ea}{R \cdot Ta^2} \cdot T\right)$$

Mit der Exponententransformation nach Gl.(9) und Integration der linken Seite von Gl.(8) erhält man die Gl.(10).

$$(10) \quad \frac{R \cdot Ta^2}{Ea_0} \cdot \exp\left(+\frac{Ea_0}{R \cdot Ta}\right) \cdot \left(1 - \exp\left[-\frac{Ea_0}{R \cdot Ta^2} (T - Ta)\right]\right) = \frac{Z_0}{B} \cdot (t - ta)$$

Die Gl.(10) führt zum Ausdruck zur Berechnung der adiabatischen Selbstaufheiztemperatur als Funktion der Zeit nach Merzhanov und Abramov /7/ für eine Reaktion 0. Ordnung, Gl.(11).

$$(11) \quad T - Ta = \frac{R \cdot Ta^2}{Ea_0} \cdot \ln \left(\frac{1}{1 - \frac{Z_0}{B} \cdot \frac{Ea_0}{R \cdot Ta^2} \cdot \exp\left(-\frac{Ea_0}{R \cdot Ta}\right) \cdot (t - ta)} \right)$$

Mit Gl.(11) wurde versucht, die Selbstaufheizungen der HFK-Ansätze zu beschreiben. Für t wird die normierte Zeit t_n eingesetzt, $ta = 0$. Lediglich für HFK 182 und 184 kann dieses Modell die Temperatur als Funktion von t_n brauchbar wiedergeben, Abb. 10. Die anderen HFK mit ihrem ausgeprägt zweistufigem Verhalten sind nur in zwei Schritten damit beschreibbar, beispielhaft zu sehen an HFK 180, Abb. 11. Eine bessere Beschreibung liefert Modell 'ASH: zero+zero order', Gl.(7), wobei der Mittelteil mit der retardierten Selbstaufheizung ausgenommen wurde, Abb. 12. Gut lässt sich auch die Selbstaufheizung von GAP mit Modell 'ASH: zero order', Gl.(5), beschreiben, Abb. 13, da GAP sich per Stickstoffabspaltung aus der Azid-Gruppe als geschwindig-

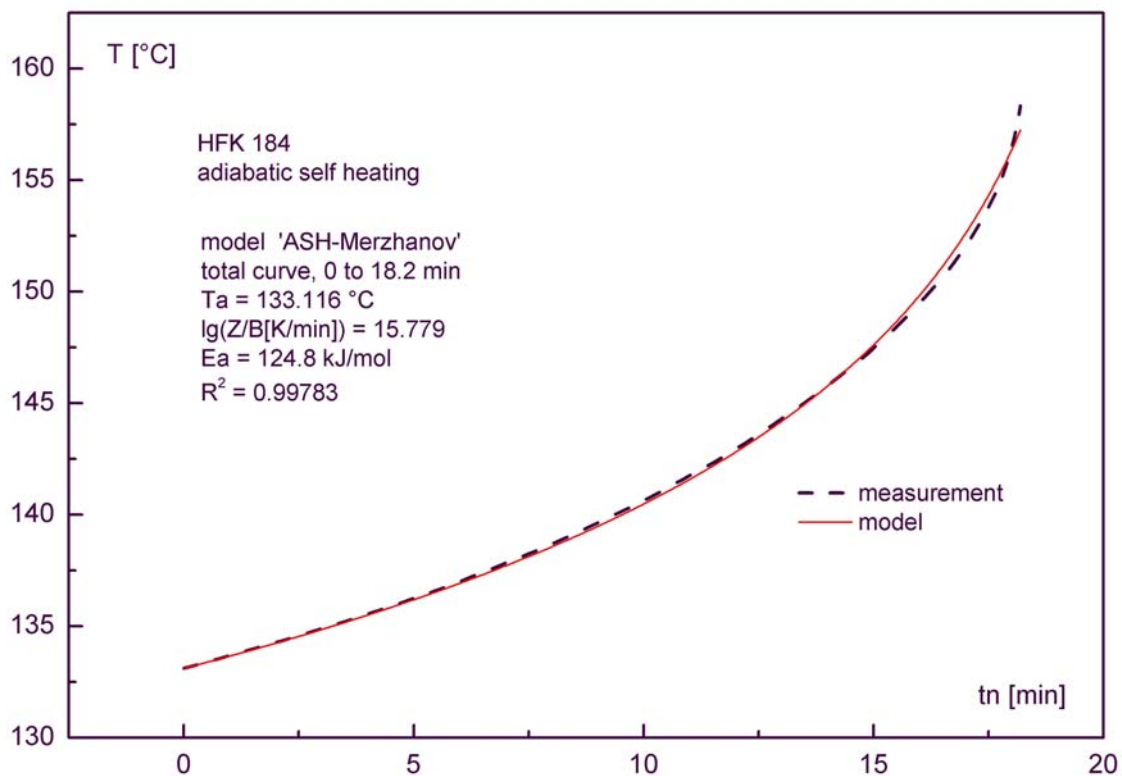


Abb.10: Beschreibung der Selbstaufheizung (ab $h = 0,05^\circ\text{C}/\text{min}$) des HFK 184 mit Modell 'ASH-Merzhanov'. Die Kurve konnte direkt beschrieben werden.

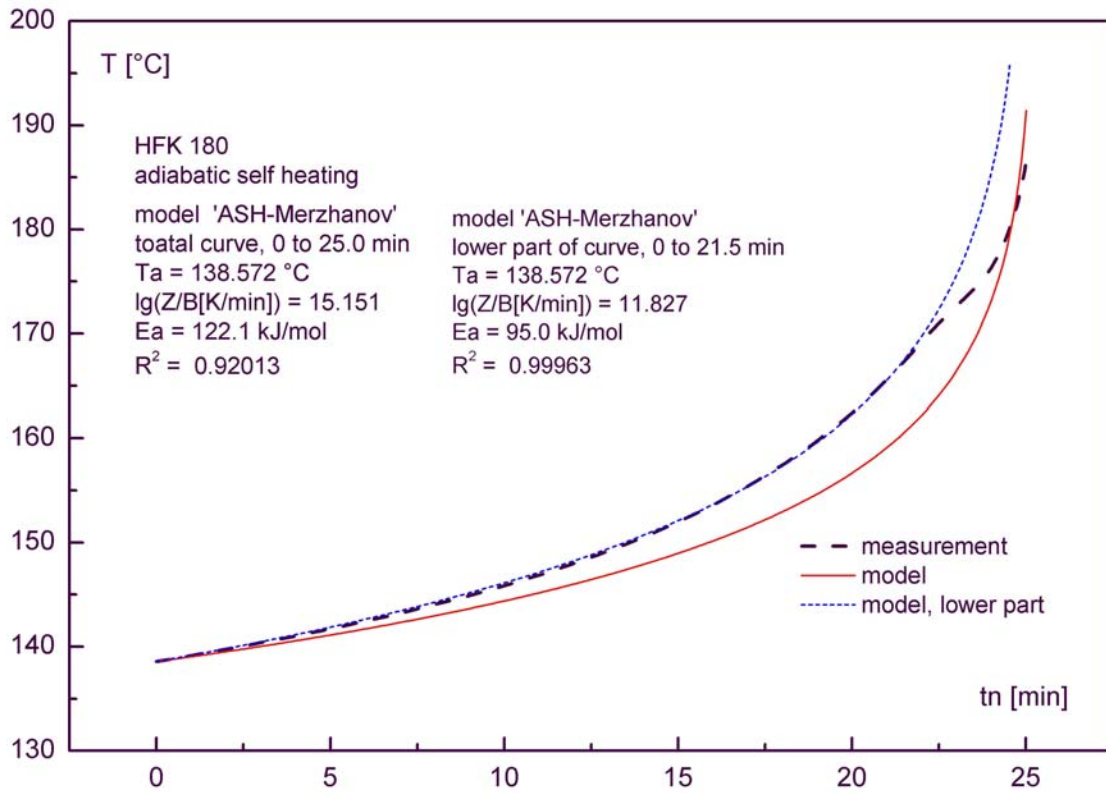


Abb.11: Beschreibung der Selbstaufheizung (ab $h = 0,05 \text{ °C}/\text{min}$) des HFK 180 mit Modell 'ASH-Merzhanov' in zwei Etappen.

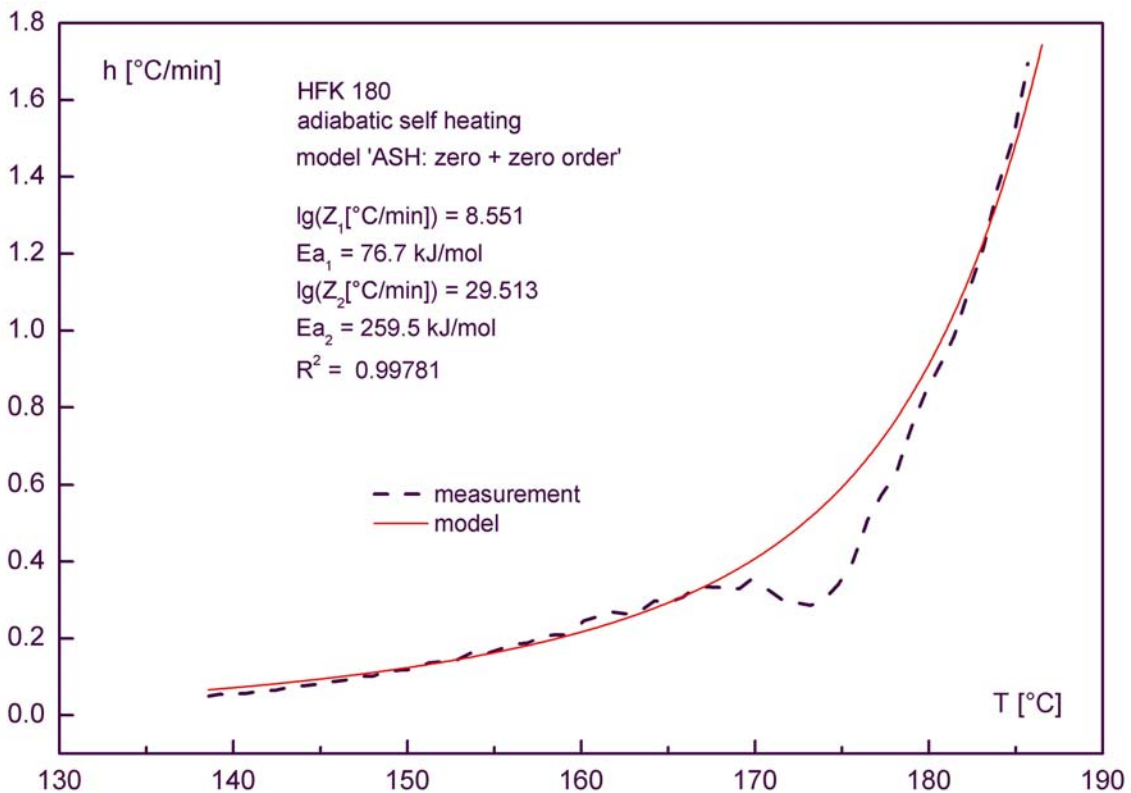


Abb.12: Beschreibung der Selbstaufheizung des HFK 180 mit Modell 'ASH zero+zero order', ab $h = 0,05 \text{ °C}/\text{min}$ und ohne den Mittelteil zwischen 165 und 182°C.

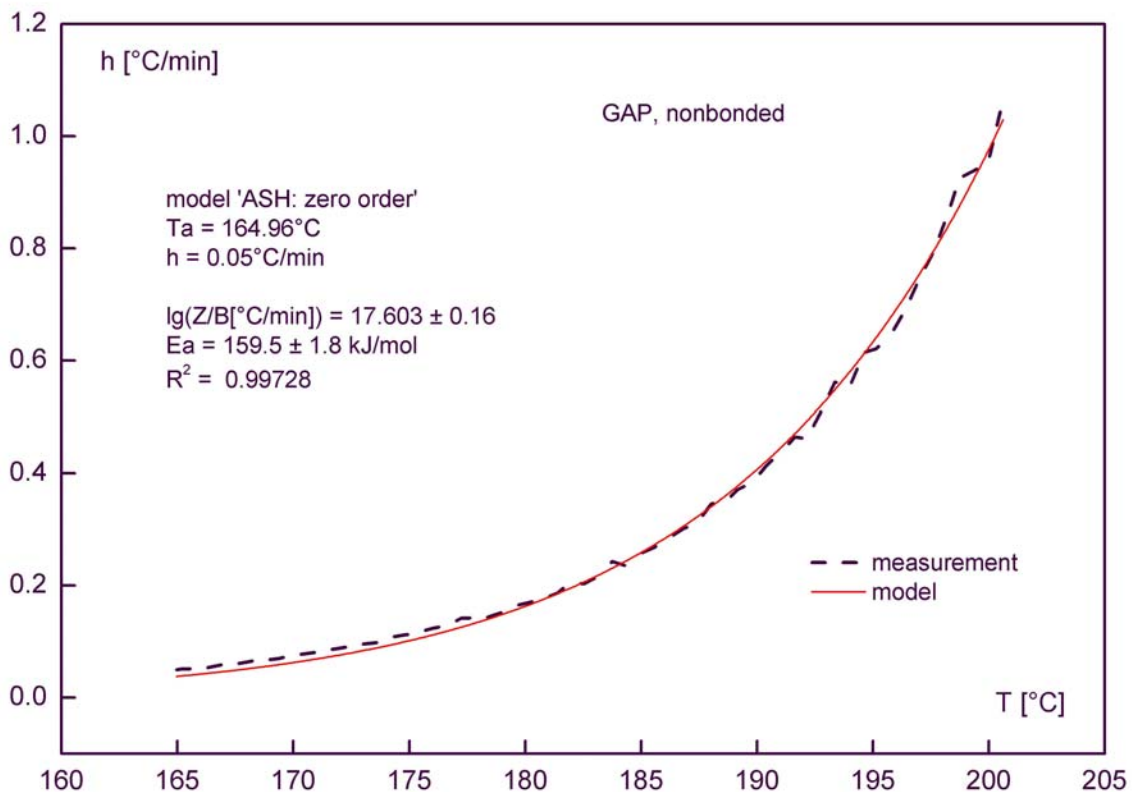


Abb.13: Beschreibung der Selbstaufheizung (ab $h = 0,05^\circ\text{C/min}$) des GAP mit Modell 'ASH zero order'.

keitsbestimmende Reaktion nach einer Reaktion 1. Ordnung zersetzt, die bei diesen Umsätzen bis um 5% in eine Reaktion pseudo-nullter Ordnung übergeht. Bei den Modellbeschreibungen wurde $B = 1$ gesetzt. Mit den Daten für c_A , m_A , c_N und m_N aus der Tabelle 2 kann der Vorfaktor $Z_Q = Z_0 \cdot (-\Delta H_{R,0})$ bestimmt werden. Bei der Verwendung der Merzhanov-Gleichung, Gl.(11), ist Vorsicht geboten, da sie mehrere Minima aufweisen kann. Zudem ist die Wichtung der Daten im Anpassungsverfahren mit der Minimierung der Summe der Fehlerquadrate anders als mit Gl.(5) und Gl.(7). Schließlich ist die Frank-Kamenetzki-Näherung nur für hohe Anfangstemperaturen geeignet.

6. Zusammenfassung

Die adiabatische Selbstaufheizung von sieben HFK-Formulierungsansätzen wurde mit einem ARCTM gemessen. Entsprechend der Art der Kurvenverläufe sind die Ansätze in zwei Gruppen, einteilbar, welche sich im Gehalt des Weichmachers GAP-A unterscheiden. Eine Gruppe mit 2 Ansätzen enthält gar kein GAP-A, die andere mit fünf Ansätzen enthält GAP-A zwischen 9 und 14 Mass.-%. Die HFK ohne GAP-A kommen in kürzerer Zeit und bei Temperaturen zwischen 155 und 160°C zur Deflagration, die andere Gruppe zeigt Deflagration erst oberhalb 183°C , und die bis dahin freigesetzte Zersetzungsenergie ist etwa doppelt so hoch (um 240J/g) wie die der ersten Gruppe. Welchen Einfluss der Gehalt an GAP-A dabei hat ist noch unklar. Die HFK-Ansätze mit GAP-A weisen zudem eine Retardierung der Selbstaufheizung zwischen 160°C und 175°C auf. Dies wird der Phasenumwandlung von $\epsilon\text{-CL20}$ in $\gamma\text{-CL20}$ zugeschrieben, welche in diesem Temperaturbereich auftritt. In allen HFK wurde das gleiche CL20-Los verwendet. Dennoch zeigen die Minima der Selbstaufheizraten unterschiedliche Temperaturen, welche mit dem GAP-A- oder dem TMETN-Gehalt korrelieren. Mit zunehmendem Gehalt an GAP-A oder TMETN erhöht sich diese Temperatur. Zum Zersetzungsverhalten ist anzumerken, dass Gasdruckaufbau-

rate und Wärmeentwicklungsrate proportional zueinander verlaufen, d.h. die freigesetzte Reaktionswärme ist proportional zum Massenverlust.

7. Literatur

- /1/ M.A. Bohn.
Thermisches Zersetzungsverhalten von neueren Weichmachern und Bindern untersucht mit der adiabatischen Selbstaufheizung.
Proceedings of the 29th International Annual Conference of ICT1998, pages 29-1 to 29-20, June 30 to July 3, 1998, Karlsruhe, Germany. Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie (ICT), Postfach 1240, D-76318 Pfinztal-Berghausen, Germany.
- /2/ M.A. Bohn.
Determination of the kinetic data of the thermal decomposition of energetic plasticizers and binders by adiabatic self heating.
Thermochim. Acta 337 (1999), 121-139.
- /3/ H. Pontius, M. Dörich, M.A. Bohn.
Korrelation zwischen Gasentwicklung und Umsatz von Ammoniumdinitramid (ADN) bestimmt bei der adiabatischen Aufheizung.
Proceedings of the 34th International Annual Conference of ICT, pages 174-1 to 174-12, June 24 to 27, 2003, Karlsruhe, Germany. Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie (ICT), Postfach 1240, D-76318 Pfinztal-Berghausen, Germany.
- /4/ Die HFK-Formulierungen wurden von Herrn S. Eisele und Herrn Dr. K. Menke, beide ICT, konzipiert. Die Daten der Abbrandraten sind von ihnen erhalten worden.

S. Eisele, K. Menke
About the Burning Behaviour of Smoke Reduced Composite Propellants based on AP, CL20, and GAP.
Proceedings of the 32nd International Annual Conference of ICT, pages 149-1 to 149-18, July 3-6, 2001, Karlsruhe, Germany. Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie (ICT), Postfach 1240, D-76318 Pfinztal-Berghausen, Germany.
- /5/ M.A. Bohn.
Ageing and service time period assessment of novel solid rocket propellant formulations containing ϵ -CL20, AP and energetic plasticizers.
Proceed. of the 28th International Pyrotechnics Seminar, S. 781-795, Adelaide, South Australia, Australia, 2001.
- /6/ S. Löbbbecke.
Einsatz thermischer Analysenmethoden zur Charakterisierung neuer energetischer Materialien am Beispiel von Ammoniumdinitramid (ADN) und Hexanitro-hexaaza-isowurtzitan (HNIW).
Dissertation, Philipps-Universität Marburg, 1999.
Wissenschaftliche Schriftenreihe des ICT, Band 19, 1999.
- /7/ A.G. Merzhanov, V.G. Abramov
Thermal Explosion of Explosives and Propellants. A Review.
Propell. Explos. (Pyrotech.) 6 (1981) 130-148.