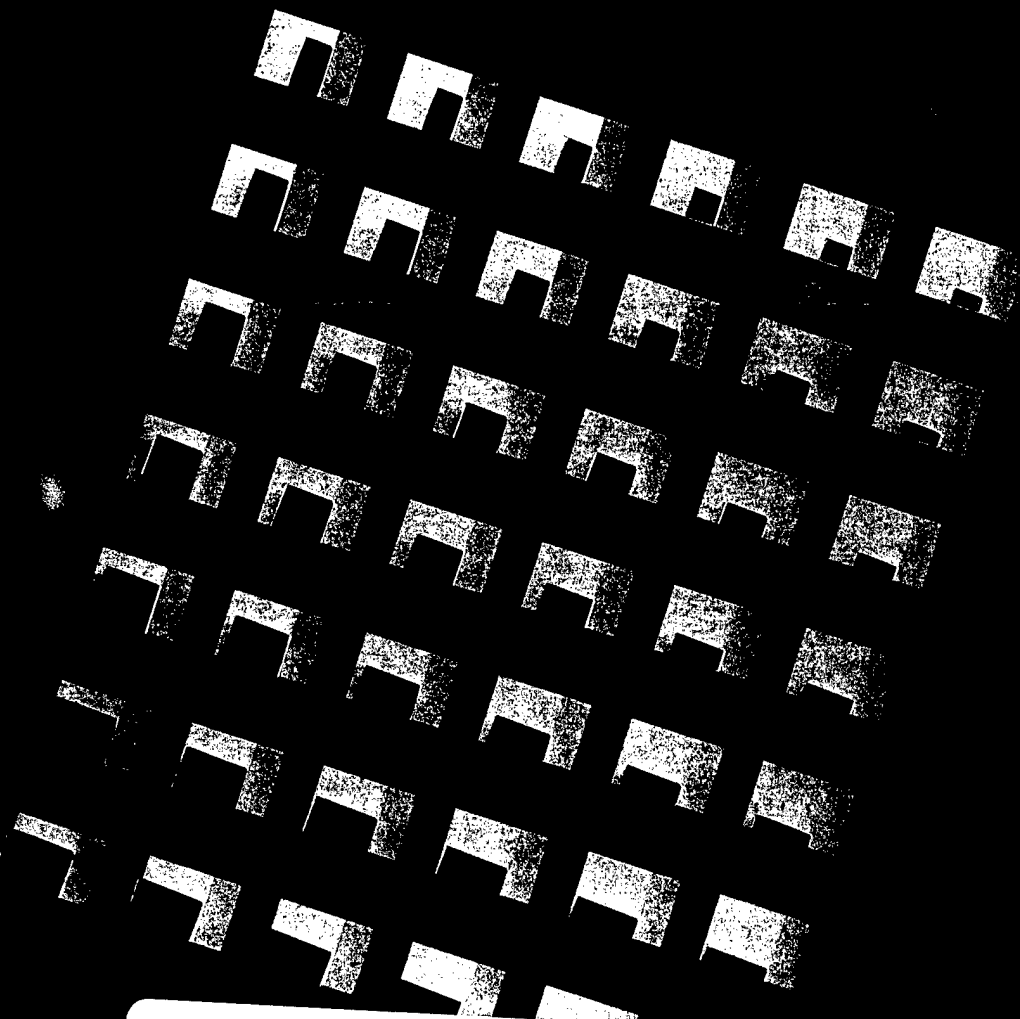


TNO-rapport  
PML 1999-A42

**Pyrotechnische munitie 1998.  
Alternatieve chloordonoren voor screening  
rook. Karakterisering gekleurde rook**

TNO Prins Maurits Laboratorium



**DISTRIBUTION STATEMENT A**  
Approved for Public Release  
Distribution Unlimited



19990907 043

TNO-rapport  
PML 1999-A42

**Pyrotechnische munitie 1998.  
Alternatieve chloordonoren voor screening  
rook. Karakterisering gekleurde rook**

TNO Prins Maurits Laboratorium

Lange Kleiweg 137  
Postbus 45  
2280 AA Rijswijk

Telefoon 015 284 28 42  
Fax 015 284 39 58

Datum  
juni 1999

Auteur(s)  
ir. A.P.M. Leenders

Rubricering  
Vastgesteld door : ing N.L.P. de Bruyn Prince  
Vastgesteld d.d. : 26 april 1999

Titel : Ongerubriceerd  
Managementuitreksel : Ongerubriceerd  
Samenvatting : Ongerubriceerd  
Rapporttekst : Ongerubriceerd

Alle rechten voorbehouden.  
Niets uit deze uitgave mag worden  
vermenigvuldigd en/of openbaar  
gemaakt door middel van druk, foto-  
kopie, microfilm of op welke andere  
wijze dan ook, zonder voorafgaande  
toestemming van TNO.

Indien dit rapport in opdracht werd  
uitgebracht, wordt voor de rechten en  
verplichtingen van opdrachtgever en  
opdrachtnemer verwezen naar de  
Algemene Voorwaarden voor Onder-  
zoeksopdrachten aan TNO, dan wel  
de betreffende terzake tussen de  
partijen gesloten overeenkomst.  
Het ter inzage geven van het  
TNO-rapport aan direct belang-  
hebbenden is toegestaan.

Exemplaar nr. : 12  
Oplage : 24  
Aantal pagina's : 28 (excl. RDP & distributielijst)  
Aantal bijlagen : -

© 1999 TNO

**DTIC QUALITY INSPECTED 4**

TNO Prins Maurits Laboratorium is onderdeel  
van de hoofdgroep TNO Defensieonderzoek  
waartoe verder behoren:

TNO Fysisch en Elektronisch Laboratorium  
TNO Technische Menskunde



AQ F99-12-2236

Nederlandse Organisatie voor toegepast-  
natuurwetenschappelijk onderzoek TNO

2

# Pyrotechnische munitie 1998

## Alternatieve chloordonoren voor screening rook. Karakterisering gekleurde rook

ir. A.P.M. Leenders  
juni 1999

TNO-rapport PML 1999-A42

### Probleemstelling

Binnen de Nederlandse krijgsmacht wordt veel gebruikgemaakt van pyrotechnische munitie. Nadelen van deze munitie zijn: toxiciteit en veroudering van de composities. Om toekomstige vragen van de Koninklijke Landmacht op het gebied van pyrotechnische munitie snel en adequaat te kunnen oplossen is door het TNO Prins Maurits Laboratorium (TNO-PML) in 1994 het project 'Pyrotechnische munitie' gestart.

### Beschrijving van de werkzaamheden

De afgelopen jaren is binnen dit project de nadruk gelegd op rookmunitie. In eerste instantie is er binnen het project begonnen met het maken van een overzicht van alle rookcomposities die bekend zijn. Per compositie is een zogenaamde datasheet gemaakt. Deze datasheets zijn in een rapport ondergebracht. In september 1998 is de derde update van dit rapport uitgebracht. Het is een document waarin ieder jaar de nieuwste ontwikkelingen zullen worden toegevoegd.

De huidige rookmunitie, de zogenaamde hexachloorethaan (HC)-rook is toxisch (zowel de grondstoffen als de rook die gevormd wordt) en is tevens gevoelig voor veroudering. Een aantal jaren geleden heeft TNO een rook ontwikkeld die aanzienlijk minder toxisch is en net zo effectief is als de zogenaamde HC-rook. Deze rook wordt inmiddels uitontwikkeld in een handgranaat. De TNO-rook maakt echter nog steeds gebruik van hexachloorethaan als chloordonor. Hexachloorethaan is verdacht kankerverwekkend. Ondanks het feit dat de rook die gevormd wordt niet toxisch is,

is het zeer wenselijk om een alternatieve chloordonor te vinden voor het hexachloorethaan. In 1996 is een overzicht gemaakt van de chloordonoren die gebruikt zouden kunnen worden. Met de op papier meest belovende chloordonor, fosforpentachloride, is in 1997 een klein aantal experimenten uitgevoerd. De resultaten behaald met deze stof waren voldoende gunstig om in 1998 verder te gaan met deze chloordonor.

Bij vervolgonderzoek in 1998 bleek bij het bepalen van de houdbaarheid van fosforpentachloride voor de langere termijn, dat deze compositie niet stabiel is. Andere nadelen van het fosforpentachloride welke de toepasbaarheid sterk hinderen zijn een sterke vochtgevoeligheid en vluchtigheid van de stof zelf. Ook was het niet mogelijk een compositie te creëren die zowel stabiel brandde als een goede 'volle' rook genereerde. Bovenstaande bevindingen zijn de redenen om vooralsnog niet verder te gaan met fosforpentachloride als alternatieve chloordonor. In de toekomst zal verder moeten worden gezocht naar een ander alternatief.

Om veroudering van (gekleurde) rookhandgranaten goed te kunnen bepalen is het van essentieel belang om een objectieve methode te hebben om de handgranaten te kunnen beoordelen op hun functioneren. Binnen dit project is een meetmethode ontwikkeld waarmee de kleur, de intensiteit en de brandtijd objectief en eenduidig kan worden bepaald. De opgedane kennis zal worden toegepast in het project 'vervanging pyrotechnische handgranaten'.



Defensieopdracht A94KL402

M A N A G E M E N T U I T T R E K S E L

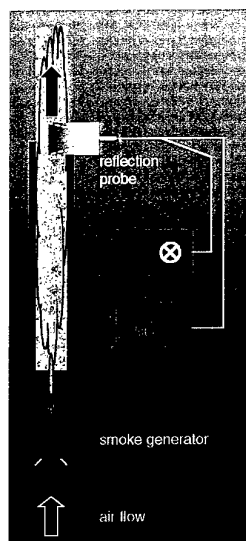
Met betrekking tot toxiciteit van rook is in 1997 een NATO werkgroep opgericht met als doel het opzetten van een STANAG hoe de toxiciteit van (nieuwe) rookcomposities bepaald dient te worden. In 1997 is men gekomen tot een eerste voorstel. De Verenigde Staten zijn momenteel nog terughoudend. Komend jaar zal er getracht worden om op één lijn te komen.

#### Toepasbaarheid

De ontwikkelde meetmethode is toegepast in het project 'vervanging pyrotechnische handgranaten'.

#### Vervolgonderzoek

Voor 1999 zijn in overleg met defensie de volgende werkzaamheden gedefinieerd:



- onderzoek alternatieve chloordonoren;
- overdragen van karakteriseringsmethoden van (gekleurde) rook naar 'Afdeling Beproevingen';
- onderzoek multispectrale rook;
- bijwonen vergaderingen met betrekking tot opzetten STANAG 'toxiciteit rook'

*Figuur M.1: Testopstelling voor het karakteriseren van gekleurde-rookhandgranaten.*

In overleg met defensie zal er een vervolg worden gedefinieerd voor de periode 2000 tot en met 2002.

#### Projectinformatie

##### Projecttitel

Pyrotechnische munitie 1998.

Alternatieve chloordonoren voor screening rook. Karakterisering gekleurde rook

##### Projectnummer TNO-PML

014.10292

##### Omschrijving programma

In het kader van het doelsubsidieproject 'Pyrotechnische Munitie' waren voor 1998 de volgende activiteiten gedefinieerd:

- maken van een update van de 'rook data-sheets';
- onderzoek naar alternatieve chloordonoren;
- omzetten voor een karakteriseringsmethode voor gekleurde-rookhandgranaten;
- bijwonen van NATO-werkgroep 'Toxicity of smokes'.

##### Planning programma (tijdsplan)

Bovenstaande activiteiten zijn parallel aan elkaar in 1998 uitgevoerd.

##### Projectbegeleider defensie

ing. N.L.P. de Bruyn Prince-van Kempen, LBBKL/Munitiebedrijf/Inkoop&Techniek/Sectie Projecten

##### Projectleider TNO-PML

ir. A.P.M. Leenders, Divisie Munitietechnologie en Explosieveiligheid, Groep Pyrotechniek en Energetische Materialen

##### Communicatie

Er heeft bij TNO halfjaarlijks overleg plaatsgevonden met de projectbegeleider.



## Samenvatting

De volgende werkzaamheden werden eind december 1997 voorgesteld in het kader van het project 'pyrotechnische munitie' voor het jaar 1998.

- 1 Ontwikkeling en karakterisering van Mg/PCl<sub>5</sub>-bevattende composities.
- 2 Verder uitontwikkelen van testmethoden voor het karakteriseren van gekleurde-rookhandgranaten.
- 3 Maken van een update van de datasheets betreffende rookcomposities.
- 4 Bijwonen van de 'NATO Group of Experts Meeting on toxicity of smokes'.
- 5 Het opdoen en bijhouden van algemene kennis op het gebied van pyrotechniek in het algemeen en rook in het bijzonder.

In dit rapport worden de resultaten van deze werkzaamheden beschreven. Hieronder is een korte samenvatting gegeven.

- Er zijn verschillende composities aangemaakt die als hoofdcomponenten magnesium en fosforpentachloride bevatten. Geen van deze composities bleek echter een goede rookontwikkeling te genereren. Uit zogenaamde warmteontwikkelingsmetingen kwam naar voren dat bovengenoemde mengsels niet stabiel zijn voor de langere termijn. Tevens zorgt de vluchtigheid en de vochtgevoeligheid van het fosforpentachloride ervoor dat het erg moeilijk is om deze stof goed te 'handelen'. Bovengenoemde redenen hebben doen besluiten niet verder te gaan met PCl<sub>5</sub> als chloordonor. Gezien het feit dat hexachloorethaan verdacht kankerverwekkend is, zal er verder gezocht worden naar een andere chloordonor in de TNO-rook.
- Er is een methode uitontwikkeld waarbij gekleurde-rookhandgranaten gekarakteriseerd kunnen worden. Met deze methode kunnen kleur, intensiteit en brandtijd objectief worden vastgesteld. Op deze manier kan de invloed van veroudering op het functioneren worden bepaald. Tevens kunnen gekleurde-rookhandgranaten van verschillende leveranciers met elkaar vergeleken worden.
- In september 1998 is er een derde update verschenen van de datasheets betreffende rookcomposities.
- Het afgelopen jaar is er geen formeel overleg geweest van de 'NATO Group of Experts Meeting on toxicity of smokes'. In 1997 was er een wel een formeel overleg, waar toen een voorstel uitkwam voor een STANAG van nieuwe rookcomposities. Amerika en Canada waren toen afwezig. Dit jaar heeft Canada aangegeven het eens te zijn met het voorstel. Amerika wil echter nog een groot aantal testen toevoegen waardoor het in de praktijk een erg kostbare zaak zal zijn om een nieuwe compositie 'er door heen te krijgen'.

## Inhoud

Managementuittreksel .....	2
Samenvatting .....	4
1 Inleiding .....	6
2 Het ontwikkelen en karakteriseren van Mg/PCl <sub>5</sub> -bevattende composities .....	7
2.1 Langetermijnstabiliteit van Mg/PCl <sub>5</sub> .....	7
2.2 Brandgedrag/rookvorming van mengsels van Mg/PCl <sub>5</sub> .....	11
2.3 Vergelijking toxiciteit hexachloorethaan met fosforpentoxide .....	16
2.4 Conclusie gebruik van PCl <sub>5</sub> als chloordonor .....	17
2.5 Vervolg alternatieve chloordonoren .....	17
3 Meetopstelling karakterisering gekleurde rook .....	20
3.1 Doel van de karakteriseringstesten .....	20
3.2 Status karakteriseringstesten eind 1997 .....	20
3.3 Rookbuismetingen .....	20
3.4 Conclusie karakterisering (gekleurde) rookhandgranaten .....	24
4 Nato-werkgroep 'Toxiciteit Rook' .....	25
5 Update datasheets rook .....	26
6 Referenties .....	27
7 Ondertekening .....	28

## 1 Inleiding

Het algemene doel van het doelsubsidieproject 'pyrotechnische munitie' is het ontwikkelen en bijhouden van kennis op het gebied van pyrotechniek, zodanig dat toekomstige vragen van defensie op dit gebied snel en vakkundig beantwoord kunnen worden. Belangrijke onderwerpen voor defensie zijn momenteel: milieuvriendelijke, niet-toxische pyrotechniek (rook) en levensduur/functioneren van pyrotechnische handgranaten.

Eind 1997 zijn, in overleg met defensie, voor 1998 de volgende werkzaamheden gedefinieerd.

- 1 Ontwikkeling en karakterisering van Mg/PCl<sub>5</sub>-bevattende composities. Het gebruik van PCl<sub>5</sub> als chloordonor ter vervanging van hexachloorethaan in de zogenaamde TNO-rook, moest nader onderzocht worden. Hexachloorethaan is een kankerverwekkende grondstof die ook bij verbranding bijproducten oplevert die schadelijk zijn voor het milieu. In 1997 zijn er al wat oriënterende experimenten uitgevoerd met PCl<sub>5</sub>. Deze resultaten waren hoopvol vandaar dat er in 1998 verder gegaan is met deze chloordonor.
- 2 Verder uitontwikkelen van testmethoden voor het karakteriseren van gekleurde rook handgranaten. In 1997 is een tweetal methoden ontwikkeld om de kleurstof in een (verouderde) handgranaat te karakteriseren, de zogenaamde transmissiemetingen en pelletmetingen. Bij beide methoden werd de sas zelf niet ontstoken, oftewel het brandgedrag van de sas werd niet bepaald. Aangezien het brandgedrag grote invloed kan hebben op de gekleurde rook die gevormd wordt, is in 1998 een methode uitontwikkeld waarbij de gehele handgranaat ontstoken en gekarakteriseerd wordt.
- 3 Maken van een update van de datasheets. Ieder jaar wordt er in principe een update gemaakt van nieuwe rookcomposities. Het afgelopen jaar zijn er datasheets gemaakt van de gekleurde rookcomposities die gekarakteriseerd zijn in het project 'pyrotechnische handgranaten' [1].
- 4 Bijwonen van de 'NATO Group of Experts Meeting on toxicity of smokes'. Vanuit TNO-Prins Maurits Laboratorium (TNO-PML) wordt aan deze werkgroep deelgenomen door Ruud Busker van Divisie Toxische Stoffen, Researchgroep Farmacologie. Het doel van deze werkgroep is het opzetten van een STANAG om de toxiciteit van rook te bepalen. In 1997 zijn de eerste bijeenkomsten geweest waar een begin gemaakt is aan deze STANAG. Voor 1998 waren er vervolgbijeenkomsten voorzien om de STANAG verder uit te werken.
- 5 Het opdoen en bijhouden van algemene kennis op het gebied van pyrotechniek in het algemeen en rook in het bijzonder.

In dit rapport zijn de resultaten beschreven van bovenstaande werkzaamheden.

## 2 Het ontwikkelen en karakteriseren van Mg/PCl<sub>5</sub>-bevattende composities

Het nadeel van het gebruik van hexachloorethaan, HC, als chloordonor in de TNO-rookcompositie (die op basis is van magnesium en hexachloorethaan), is het feit dat HC verdacht kankerverwekkend is en dat de reststoffen niet goed zijn voor het milieu. Dit is de reden om voor de langere termijn na te gaan of er geen alternatieve chloordonoren zijn. Het voordeel van HC is echter dat deze stof een zeer effectieve chloordonor is.

In het rapport 'Pyrotechnische munitie 1996' [2] is een overzicht gemaakt van de mogelijke alternatieve chloordonoren voor de zogenaamde TNO-rook. Hieruit blijkt dat PCl<sub>5</sub> een goed alternatief zou kunnen zijn. Echter, op dat moment had het PML nog geen ervaring met deze stof. In 1997 zijn er al wat oriënterende experimenten uitgevoerd met het mengsel Mg/PCl<sub>5</sub> [3]. Hierbij is zowel gekeken naar een aantal veiligheidsaspecten als naar de rookvorming. Deze resultaten gaven aanleiding om het mengsel nader te karakteriseren en de rookvorming te optimaliseren. De volgende drie aspecten zijn dit jaar nader onderzocht:

- langetermijnstabiliteit van Mg/PCl<sub>5</sub>;
- vergelijk toxiciteit hexachloorethaan met PCl<sub>5</sub>;
- rook- en brandgedrag van mengsels die PCl<sub>5</sub>, magnesium en eventuele toevoegingen bevatten.

De resultaten zijn in dit hoofdstuk weergegeven.

### 2.1 Langetermijnstabiliteit van Mg/PCl<sub>5</sub>

In 1997 is van een mengsel bestaande uit 50% Mg en 50% PCl<sub>5</sub> de 'kortetermijnstabiliteit' bepaald met behulp van TG/DTA. Dit is zowel gedaan voor een monster waar wat vocht is bij gekomen als voor een monster dat droog was bewaard. Uit deze metingen bleek dat de droge mengsels stabiel zijn voor minimaal een aantal dagen. De monsters waar vocht bij was gekomen waren niet stabiel.

In 1998 is met behulp van zogenaamde WOM (Warmte Ontwikkelings Metingen) de stabiliteit bepaald voor langere termijn. Dit is gedaan aan onderstaand mengsel: 50% Mg; 50% PCl<sub>5</sub> (Mg: YP 9607-001; PCl<sub>5</sub>: PM 3257-97).

De WOM-metingen zijn uitgevoerd bij 65, 75 en 85 °C onder droge omstandigheden. Aan de hand van de resultaten van deze metingen kan in principe het volgende bepaald worden:

- de snelheid van veroudering bij verhoogde temperatuur;
- de snelheid van veroudering bij kamertemperatuur.

In paragraaf 2.1.1 staat weergegeven wat er theoretisch te verwachten is. In paragraaf 2.1.2 zijn de verkregen resultaten vergeleken met de theoretische waarden.

### 2.1.1 WOM-metingen aan Mg/PCl<sub>5</sub>: theorie

Ondanks het feit dat WOM-metingen standaardmetingen zijn voor het bepalen van de thermische stabiliteit van kruiden, zijn er, voor zover bekend, nog geen echte normen voor het bepalen of een pyrotechnisch mengsel compatibel/stabiel is met behulp van WOM-metingen. Uit het onderzoek met de pyrotechnische handgranaaten is dit nog eens gebleken [1]: doordat er vaak meerdere reacties (kunnen) optreden is het mogelijk om bij 80 °C een grote exotherme piek te krijgen en bij 60 °C juist een endotherme piek terwijl er bij 70 °C nagenoeg geen warmte vrijkomt of wordt opgenomen. Het interpreteren van deze resultaten is lastig en risicovol. Bij andere pyrotechnische mengsels kunnen er waarschijnlijk weer andere problemen optreden. Om een goede uitspraak te doen of een (pyrotechnisch) mengsel compatibel is zullen de volgende aspecten onderzocht moeten worden.

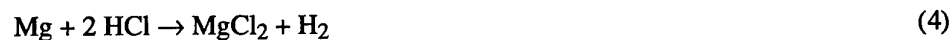
- 1 Welke reacties kunnen er optreden: een overzicht maken van mogelijke reacties.
- 2 De warmte berekenen/afschatten bij de verschillende reacties die kunnen plaatsvinden.
- 3 Bij meerdere temperaturen WOM-metingen uitvoeren en bepalen of de 'versnellingsfactoren' voor de verschillende reacties hetzelfde zijn. Indien dat niet het geval is zal de 'overall versnellingsfactor' afhankelijk zijn van het temperatuurstraject. Om dit na te gaan moeten er bij minimaal drie temperaturen WOM-metingen worden verricht.

De punten genoemd onder 1 en 2 zullen theoretisch afgeschat dienen te worden. Vervolgens zullen er WOM-metingen uitgevoerd dienen te worden om de snelheid van verouderen te kunnen bepalen als functie van de temperatuur.

Zonder vocht (en zuurstof) zal waarschijnlijk alleen de onderstaande reactie optreden:



Met vocht kunnen de onderstaande reacties ook nog optreden:



Enzovoort.

Uit het bovenstaande volgt dat indien er vocht bij komt er vele reacties kunnen optreden. De WOM-metingen zijn uitgevoerd onder droge omstandigheden, dus alleen reactie '1' zou dan kunnen optreden.

In principe hoeven alleen de zogenaamde vormingsenthalpien van Mg,  $\text{PCl}_5$ , P en  $\text{MgCl}_2$  'in de vaste fase' bekend te zijn om te bepalen hoeveel warmte er vrij kan komen.

Hieronder volgt een overzicht van de gevonden waarden.

Binas [4]

Mg (s)	0
$\text{MgCl}_2$ (s)	$-6,42 \cdot 10^5$ J/mol (298 K)
P(rood) (s)	$-0,18 \cdot 10^5$ J/mol (298 K)
P-Cl (in $\text{PCl}_3$ ) (s)	$-3,32 \cdot 10^5$ J/mol (298 K)

Handbook (D-74) [5]

$\text{PCl}_3$ (g)	-73,22 kcal/mol (298 K)
$\text{PCl}_5$ (g)	-95,35 kcal/mol (298 K)

De vormingsenthalpie van  $\text{PCl}_5$  (s) is niet te vinden in de literatuur. Uit de bovenstaande gegevens is hiervan vervolgens een schatting gemaakt. Dit staat hieronder weergegeven.

In de gasfase geldt:

$$\text{P-Cl (in } \text{PCl}_3) = -73,22/3 \text{ kcal/mol} = -1,02 \cdot 10^5 \text{ J/mol (298 K)}$$

$$\text{P-Cl (in } \text{PCl}_5) = -95,35/5 \text{ kcal/mol} = -0,80 \cdot 10^5 \text{ J/mol (298 K)}$$

$$\text{dus } \text{PCl}_5 \text{ (s)} = -5 \cdot (0,80/1,02) \cdot 3,32 \cdot 10^5 \text{ J/mol} = -14,37 \cdot 10^5 \text{ J/mol (298 K)}$$

$$\Delta H \text{ (per 2 mol } \text{PCl}_5) = (5 \cdot -6,42 \cdot 10^5) + (2 \cdot -0,18 \cdot 10^5) - (2 \cdot -14,37 \cdot 10^5) = -3,72 \cdot 10^5 \text{ J} / 2 \text{ mol} = -1,86 \cdot 10^5 \text{ J/mol.}$$

Uitgaande van een mengsel van 50% Mg en 50%  $\text{PCl}_5$  (= overmaat Mg) kan de volgende hoeveelheid warmte vrij komen per gram:

$$1 \text{ mol } \text{PCl}_5 = 208,2 \text{ gram,}$$

$$0,5 \text{ gram} = 0,5/208,2 \text{ mol } \text{PCl}_5.$$

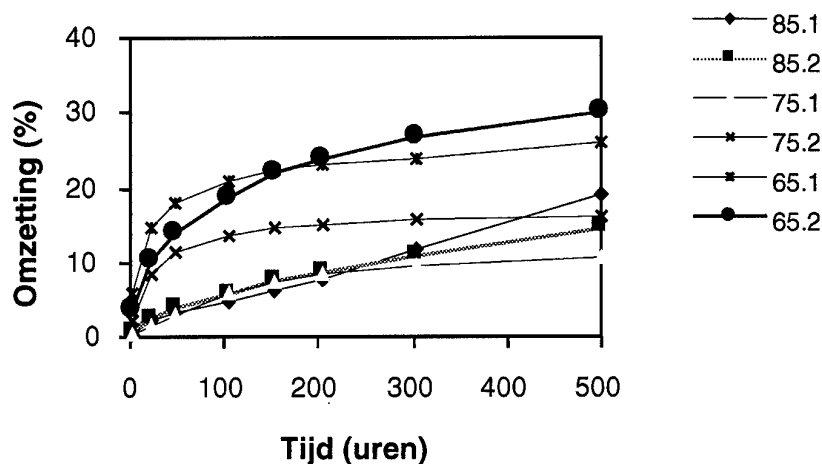
$$\text{Er kan dus maximaal vrijkomen: } -0,5 / 208,2 \cdot 1,86 \cdot 10^5 = -447 \text{ J/gram monster.}$$

Ervan uitgaande dat alleen reactie (1) optreedt in de WOM, dan zal er per gram maximaal 447 J/gram monster vrijkomen.

### 2.1.2 Resultaten WOM-metingen aan mengsel Mg/ $\text{PCl}_5$

Zoals al aangegeven zijn de WOM-metingen uitgevoerd bij 85 °C; 75 °C en 65 °C. De metingen zijn uitgevoerd in duplo. De WOM-vaatjes en de monsters zijn van tevoren gespoeld met stikstof om er voor te zorgen dat er geen zuurstof bij het mengsel kan komen. De veroudering heeft dus in principe plaatsgevonden in een inert milieu. Uitgaande van de warmte die is vrijgekomen bij de diverse temperaturen is de omzettingsgraad (= conversie) berekend (ervan uitgaande dat alleen reactie (1) verantwoordelijk is voor de warmteproductie).

Figuur 1 geeft de conversie/omzetting weer als functie van de verouderingstijd en temperatuur. (85,1 C staat voor de eerste meting bij 85 °C, 85,2 C staat voor de tweede meting bij 85 °C).



Figuur 1: Veroudering van Mg/PCl<sub>5</sub> als functie van de tijd en temperatuur.

Uit deze grafiek valt het volgende op.

- De omzetting in de tijd is erg groot. Na zo'n 600 uren (is drie weken) is, afhankelijk van de temperatuur, 10 tot 30% van het PCl<sub>5</sub> omgezet. Dit is erg veel.
- De invloed van de temperatuur op de omzetting is niet eenduidig. De grootste omzetting wordt behaald bij 65 °C, de laagste bij 75 °C.

Bij het openen van de WOM-vaatjes werden in alle gevallen geen bijzonderheden waargenomen. Zowel de vaatjes zelf als het mengsel zagen er 'op het oog' goed uit. Er zijn geen chemische analyses uitgevoerd aan het mengsel om exact te bepalen wat er gebeurd/gevormd is. Het eerste 'echte' meetpunt bij de WOM-metingen wordt pas verkregen na vier uren. Datgene wat er in de eerste vier uren plaatsvindt, is dus onbekend. Voor het berekenen van de totale hoeveelheid warmte is er aangenomen dat gedurende de eerste vier uren de warmteproductie constant is en gelijk is aan de warmteproductie op het tijdstip  $t = 4$  uren.

De omzetting is niet gemodelleerd als functie van de temperatuur. De belangrijkste reden om dat niet te doen is omdat uit bovenstaande gegevens geconcludeerd kan worden dat het mengsel Mg/PCl<sub>5</sub> voor de lange termijn niet stabiel is.

Om in de toekomst stabiliteitsproblemen te voorkomen zal het PCl<sub>5</sub> gecoat moeten worden met een coating die zelf stabiel is met PCl<sub>5</sub> en met magnesium. De coating zal eveneens erg goed moeten zijn omdat contact tussen magnesium en PCl<sub>5</sub> voorkomen dient te worden.

### 2.1.3 Conclusie langetermijnstabiliteit

Uit het bovenstaande volgt dat het mengsel Mg/PCl<sub>5</sub> voor de lange termijn niet stabiel is, zelfs niet onder droge omstandigheden. Om toch een stabiel mengsel te krijgen zal het PCl<sub>5</sub> (of het magnesium) gecoat moeten worden. Ondanks het feit dat dit in principe tot de mogelijkheden behoort, zal het een lange weg zijn.

## 2.2 Brandgedrag/rookvorming van mengsels van Mg/PCl<sub>5</sub>

Zoals al aangegeven in het rapport 'Pyrotechnische munitie 1997' [3], is er in 1997 een klein aantal brandproeven uitgevoerd om de brand- en rookeigenschappen te bepalen. Het toen onderzochte mengsel (32% Mg; 68% PCl<sub>5</sub>, perskracht 1 kN, 1 sec) brandde traag en er ontstond een klein rookpluimpje. Aan de hand van deze resultaten is de compositie verder aangepast om een betere rookvorming te krijgen.

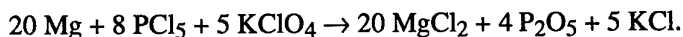
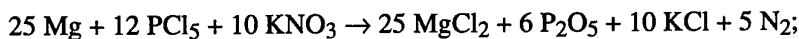
### 2.2.1 (Motivering) geteste mengsels

Voor het aanpassen van het bovenstaande mengsel om een betere rookvorming en stabielere verbranding te krijgen is er een viertal benaderingswijzen gekozen namelijk:

- toevoegen van een derde component (in relatief grote hoeveelheden);
- variëren van de verhouding Mg/PCl<sub>5</sub> en daarbij eveneens de dichtheid variëren;
- toevoegen van een hulpstof (maximaal een aantal procenten);
- combinatie van de bovenstaande drie methoden.

#### 2.2.1.1 Toevoeging van een derde component (in relatief grote hoeveelheden)

Voor het toevoegen van een derde component (in relatief grote hoeveelheden) is in eerste instantie gekozen voor KNO<sub>3</sub> en voor KClO<sub>4</sub>. De gedachte hierbij is dat magnesium makkelijk reageert met beide stoffen. De warmte die hierbij vrijkomt kan er dan voor zorgen dat de wat 'moeizamere reactie' tussen magnesium en fosforpentachloride hierdoor beter kan plaatsvinden, waardoor de gehele compositie stabiel zal branden. Er zijn twee stoichiometrische composities aangemaakt ervan uitgaande dat de onderstaande reactievergelijkingen optreden:



De volgende mengsels zijn aangemaakt:

- 14,8% Mg / 24,6% KNO<sub>3</sub> / 60,7% PCl<sub>5</sub>;
- 17,1% Mg / 24,3% KClO<sub>4</sub> / 58,6% PCl<sub>5</sub>.

In eerste instantie is een zeer kleine hoeveelheid van beide mengsels aangemaakt en (droog en afgesloten) voor een aantal dagen weggezet in een zuurkast om na te gaan of de mengsels stabiel zijn op de korte termijn. Hieruit bleek dat het mengsel op basis van PCl<sub>5</sub> met KNO<sub>3</sub> niet stabiel was. Er vormde zich een gele vaste stof en er ontstonden gele, zure dampen, waarschijnlijk nitreuze dampen. Met dit meng-

sel werd dan ook niet verder gegaan. Het mengsel op basis van  $\text{PCl}_5$  met  $\text{KClO}_4$  zag er op het oog wel goed uit. Hiermee is een aantal brandproeven gedaan. Doordat bleek dat de compositie met  $\text{KNO}_3$  niet stabiel was, is er nog een derde compositie aangemaakt. Dit is een compositie waarbij  $\text{CaSO}_4$  is toegevoegd. Ook van mengsels van magnesium met calciumsulfaat is bekend dat deze goed branden. Er is van uitgegaan dat de volgende reactie zal optreden:



Er is een stoichiometrische compositie aangemaakt bestaande uit de volgende samenstelling:

7,4% Mg / 51,0%  $\text{PCl}_5$  / 41,6%  $\text{CaSO}_4$ .

De kortetermijnstabiliteit is bepaald en die zag er op het oog goed uit. Met deze compositie zijn echter geen rookexperimenten uitgevoerd.

#### **2.2.1.2 Variëren van de verhouding Mg/ $\text{PCl}_5$ en daarbij eveneens de dichtheid variëren**

Er zijn twee verschillende samenstellingen aangemaakt namelijk:

- 32% Mg / 68%  $\text{PCl}_5$ ;
- 36,9% Mg / 63,1%  $\text{PCl}_5$ .

Zoals eerder aangegeven, is de eerste samenstelling al in 1997 getest. Er is vervolgens meer magnesium toegevoegd omdat in het algemeen geldt dat een (grote) overmaat reductor zorgt voor een stabielere en snellere verbranding. Uiteraard zit hierin een optimum. De stoichiometrische samenstelling bestaat uit 22,6% Mg en 77,4%  $\text{PCl}_5$ .

#### **2.2.1.3 Toevoegen van additieven**

Er zijn twee verschillende additieven uitgetest, namelijk silicium en lampblack (een soort koolstof). In het verleden is gebleken dat het toevoegen van Si aan een kachelsas ervoor zorgde dat de verbranding stabielere verliep. Bij de verbranding wordt  $\text{SiO}_2$  gevormd dat als een soort slak achterblijft in de compositie. Dit heeft als voordeel dat de warmte als het ware in de compositie blijft waardoor deze warmte gebruikt kan worden om de rest van de compositie beter te laten branden. Lampblack wordt om twee redenen toegevoegd. De stof is goed in staat om de warmte te geleiden en kan zo dus goed de rest van de compositie opwarmen. Tevens is lampblack goed in staat om stralingswarmte op te nemen die vrijkomt tijdens de reactie doordat de stof zwart is. In dit geval zorgt de grondstof er dus voor dat de warmte goed in de compositie komt en kan worden doorgegeven. Er zijn van beide stoffen hoeveelheden toegevoegd aan het mengsel van Mg met  $\text{PCl}_5$  variërend van 1% tot 3%.

#### **2.2.2 Berekening van de te verwachten rookopbrengst**

Van een aantal rookcomposities die is aangemaakt is uitgerekend hoeveel (mol) magnesiumchloride (= het rookvormend deeltje) er theoretisch gevormd kan worden indien er 100 gram compositie ontstoken wordt. Dit geeft een beeld van de

vergelijking tussen de hoeveelheid rook die gevormd wordt tijdens de reactie en de TNO-rook. Tevens is uitgerekend hoeveel (mol) fosfor er gevormd wordt. Zoals bekend is fosfor, indien het reageert met zuurstof uit de lucht, tevens een rookvormend deeltje. De volgende vier composities zijn doorgerekend.

1. De 'oorspronkelijke' TNO-rook die in de rookbox gekarakteriseerd is: 62,5% HC; 37,5% Mg [6].
2. De geoptimaliseerde TNO-rook die buiten vergeleken is met de traditionele HC-rook: 16,5% Mg; 27,4% MgO; 55,1% HC en 1% Al [7].
3. De stoichiometrische  $\text{PCl}_5$ -compositie: 22,6% Mg; 77,4%  $\text{PCl}_5$ .
4. Overmaat Mg: 32% Mg; 68%  $\text{PCl}_5$ .

De onderstaande tabel geeft de resultaten van de berekeningen weer.

Tabel 1: *Berekende hoeveelheid rook (mol  $\text{MgCl}_2$  en aantal mol P) per 100 gram compositie.*

Compositie	Aantal mol $\text{MgCl}_2$	Aantal mol P
Oorspronkelijk TNO	0,79	0
Geoptimaliseerde TNO	0,70	0
Stoichiometrische $\text{PCl}_5$	0,93	0,37
Overmaat Mg, $\text{PCl}_5$	0,82	0,33

Uit deze berekening blijkt dat de te verwachten rookopbrengst voor de composities op basis van  $\text{PCl}_5$  vergelijkbaar of groter is dan die van de TNO-rook.

### 2.2.3 Beschrijving van de rookexperimenten

In principe is bij ieder experiment een bepaalde hoeveelheid rooksas (van een bepaalde hoogte) in een cilindertje geplaatst. De sas is vervolgens ontstoken en uit de brandtijd in combinatie met de hoogte van de sas is vervolgens de brandsnelheid bepaald. Tevens is de gevormde rook visueel beoordeeld. Het brandgedrag is eveneens beoordeeld. De functioneringstesten hebben op drie verschillende manieren plaatsgevonden namelijk:

- in een aluminium pijpje met een diameter van 15 mm. Het pijpje is geheel open aan de bovenkant;
- in een stalen huls. De lengte was 5 cm en de diameter 3 cm. Ook nu is de huls geheel open aan de bovenkant;
- in dezelfde stalen huls als boven beschreven, echter, nu met deksel. Er is één gat in het deksel. Deze heeft een diameter van 1 cm. Het oppervlak waaruit de rook naar buiten kan is 15% van het totale oppervlak van de bovenkant.

Om een goede ontsteking te krijgen is in alle gevallen een klein laagje ontsteker ( $\text{Si/Pb}_3\text{O}_4$ ) geperst op de compositie. Deze ontsteker is vervolgens ontstoken met een zwart buskruitlontje.

### 2.2.4 Resultaten van de rookexperimenten

In het aluminium pijpje zijn de volgende vijf mengsels getest. In alle gevallen is er een mengsel van 2 \* 2,5 gram sas geperst met een perskracht van 3 kN gedurende een periode van 10 sec per persing.

Tabel 2: Rookexperimenten in aluminium hulsje.

Compositie + dichtheid	Brandgedrag
HC-sas, $\rho = 1,86 \text{ g/cm}^3$	Goede rook. Brandtijd is 8 seconden. Hulsje gedeeltelijk weggesmolten.
32% Mg, 68% $\text{PCl}_5$ , $\rho = 1,34 \text{ g/cm}^3$	Brandt traag. Dooft na 20 seconden uit. iele rook.
17,1% Mg, 24,3% $\text{KClO}_4$ , 58,6% $\text{PCl}_5$	Goede rook. Brandtijd is 7 seconden. Het aluminiumpijpje is geheel weggesmolten.
32,0% Mg, 68,0% $\text{PCl}_5$ + 3% Si	Moeilijk te ontsteken. Sputterend gedurende 40 seconden. Er wordt een iele rook gevormd.
32,0% Mg, 68,0% $\text{PCl}_5$ + 3% C	Goede rook met een hete vlam (pijpje geheel gesmolten). Brandtijd 8 sec.

Ondanks het feit dat er een aantal keren een goede rook is verkregen met  $\text{PCl}_5$ , is de rookvorming toch beduidend minder als bij de HC-rook.

Vervolgens is een aantal experimenten uitgevoerd in de stalen huls, zonder deksel. De resultaten staan in de onderstaande tabel weergegeven. In deze situatie is steeds in drie lagen geperst. De perskracht was 5 kN gedurende 10 seconden. De exacte hoeveelheden varieerden enigszins per monster. Deze staan in de tabel weergegeven.

Tabel 3: Rookexperimenten in stalen buis (zonder deksel).

Compositie + dichtheid	Brandgedrag
3 * 11 gram HC-sas, $\rho = 1,87 \text{ g/cm}^3$	Goede rook. Een brandtijd van 25 sec, de brandsnelheid is 1,0 mm/s.
3 * 7 gram 32,0% Mg, 68,0% $\text{PCl}_5$ + 3% C, $\rho = 1,28 \text{ g/cm}^3$	Redelijke rook (wel beduidend minder dan bij de HC-rook). Brandtijd = 21 sec, brandsnelheid = 1,1 mm/s.
3 * 8,5 gram 17,1% Mg, 24,3% $\text{KClO}_4$ , 58,6% $\text{PCl}_5$ , $\rho = 1,50 \text{ g/cm}^3$	Rook vergelijkbaar met bovenstaand mengsel. Brandtijd = 31 sec, brandsnelheid = 0,8 mm/s.
Geoptimaliseerde TNO-rook, 3 * 11 gram. $\rho = 1,54 \text{ g/cm}^3$	Matige rook (blijkbaar te weinig drukopbouw). Brandtijd = 43 sec, brandsnelheid = 0,7 mm/s.

Doordat de geoptimaliseerde TNO-rook in deze opstelling geen goede rookontwikkeling gaf, is het deksel op de buis geplaatst om zodoende drukopbouw te krijgen en daardoor wellicht een betere verbranding. Tevens werd hierdoor getracht het verdampen van het  $\text{PCl}_5$  te verminderen.

Tabel 4: Rookexperimenten in stalen buis met deksel.

Compositie + dichtheid	Brandgedrag
3 * 8 gram 32,0% Mg, 68,0% $\text{PCl}_5$ + 3% C, $\rho = 1,33 \text{ g/cm}^3$	Redelijke rook. Brandtijd is 26 sec, brandsnelheid is 1,0 mm/s.
3 * 8 gram 22,6% Mg, 77,4% $\text{PCl}_5$ , $\rho = 1,40 \text{ g/cm}^3$	Rook iets minder dan bovenstaand mengsel. Brandtijd is 31 sec, brandsnelheid is 0,8 mm/s.
5 * 11 gram geoptimaliseerde TNO-rook.	Komt traag op gang, vervolgens goede rook. Brandtijd is 62 sec, brandsnelheid is 0,8 mm/s.
3 * 8 gram 36,9% Mg, 63,1% $\text{PCl}_5$ , $\rho = 1,26 \text{ g/cm}^3$	Mengsel is niet te ontsteken. Er ontstaan kleine vonkjes indien met een spatel wordt gekrabd.
3 * 8 gram 36,9% Mg, 63,1% $\text{PCl}_5$ + 1% C, $\rho = 1,29 \text{ g/cm}^3$	Matige rook. Brandtijd is 68 sec, brandsnelheid is 0,4 mm/s.

Uit de bovenstaande experimenten blijkt dat de rook die gevormd wordt indien gebruikgemaakt van  $\text{PCl}_5$ , beduidend minder is dan indien gebruik wordt gemaakt van hexachloorethaan als chloordonor.

### 2.2.5 Verklaring van de rookexperimenten

Uit de resultaten blijkt dat de rook op basis van  $\text{PCl}_5$  beduidend minder goed is dan de rook waarbij hexachloorethaan als chloordonor wordt gebruikt. In de praktijk werd waargenomen dat  $\text{PCl}_5$  een erg vluchtige stof is; de stof verdampt vrij makkelijk. Er zijn vergelijkbare hoeveelheden hexachloorethaan en fosforpentachloride 'open' weggezet. Het bleek dat de verdampingssnelheid van hexachloorethaan gelijk is aan 0,20 g/80 min, terwijl deze van fosforpentachloride gelijk is aan 4,30 g/min. Fosforpentachloride is dus ongeveer een factor 20 vluchtiger dan hexachloorethaan. Dit grote verschil was niet te verachten uitgaande van de gegevens uit de literatuur [8]. Deze staan in de onderstaande tabel weergegeven.

Tabel 5: Gegevens met betrekking tot verdampingssnelheid HC en  $\text{PCl}_5$ .

Grondstof	Sublimatietemperatuur (°C)	Dampspanning
$\text{PCl}_5$	162	0,11 mbar bij 30 °C
HC	186	1,3 mbar bij 33 °C

Ondanks het feit dat het niet bevestigd is met chemische analyse, wordt er verondersteld dat de verdampingssnelheid van  $\text{PCl}_5$  dermate groot is ten opzichte van de

reactiesnelheid met magnesium, dat tijdens het branden van de sas een groot deel van het forforpentachloride niet reageert tijdens de verbranding, maar gewoon verdampt. Met andere woorden, waarschijnlijk wordt er maar een klein deel van het fosforpentachloride echt gebruikt voor de reactie, terwijl een groot deel gewoon verdampt. In hoeverre andere factoren een rol spelen is niet nader onderzocht.

### 2.2.6 Conclusie rookexperimenten

Ondanks het feit dat er wel een stabiel brandend mengsel is verkregen, is de rookopbrengst, vergeleken met die van de TNO-rook, beperkt. Waarschijnlijk wordt dit veroorzaakt doordat het  $\text{PCl}_5$  erg vluchtig is, waardoor een relatief groot deel tijdens de verbranding verdampt in plaats van reageert met het magnesium. Het bovenstaande betekent dat er nog grote aanpassingen dienen plaats te vinden aan de compositie (en eventueel de hardware) om een goede rokopbrengst te verkrijgen met een compositie die  $\text{PCl}_5$  als chloordonor heeft.

## 2.3 Vergelijking toxiciteit hexachloorethaan met fosforpentoxide

In het rapport 'Pyrotechnische munitie 1997' [3] is de acute toxiciteit van  $\text{PCl}_5$  al beschreven uitgaande van de gegevens uit de chemiekaarten [8]. Hieruit werd toen geconcludeerd dat de stof een behoorlijke irriterende werking heeft.

Het afgelopen jaar is er een vergelijk gemaakt tussen de toxiciteit van hexachloorethaan en forforpentachloride, waarbij zowel gekeken is naar de acute toxiciteit als de toxiciteit op langere termijn.

### 2.3.1 Acute toxiciteit van HC en $\text{PCl}_5$

De belangrijkste toxiciteitskengetallen zijn weergegeven in de onderstaande tabel.

Tabel 6: *Vergelijk acute toxiciteit HC met  $\text{PCl}_5$ .*

Kengetal	HC	$\text{PCl}_5$	Eenheid	Proefdier
LD <sub>50</sub>	4460	660	Mg/kg	Rat oraal
LD <sub>50</sub>	4500		Mg/kg	Muis i.p.
Ld <sub>low</sub>	2900		Mg/kg	Rat i.v.
Ldl <sub>ow</sub>	325		Mg/kg	Hond, i.v.
LC <sub>t50</sub>		6150	Mg/m <sup>3</sup>	Rat inh. 0,5 h?
LC <sub>tlow</sub>	59000		Mg/m <sup>3</sup>	Rat 8h
TWA	10	1	Mg/m <sup>3</sup>	

De gegevens van  $\text{PCl}_5$  zijn schaars, onvolledig en slecht gedocumenteerd (er is bijvoorbeeld onduidelijkheid over de blootstellingsduur bij de LC<sub>t50</sub>-bepaling). In feite berusten de gegevens van  $\text{PCl}_5$  op een tweetal Russische studies.

Grofweg lijkt het erop dat de acute toxiciteit van  $\text{PCl}_5$  ongeveer tienmaal hoger ligt dan die van HC, immers de orale LD<sub>50</sub> in de rat ligt een factor 10 lager, bij inhalatie treedt reeds sterfte op bij een dosis die tienmaal lager is dan de LC<sub>low</sub> van HC, en de TWA ligt een factor 10 lager.

### 2.3.2 Langetermijntoxiciteit van HC en $PCl_5$

Er bestaan geen aanwijzingen dat  $PCl_5$  aanleiding zou geven tot genotoxische effecten.

Van HC staat dat het een mutagene stof is: positief in micronucleustest, positief in 'sister chromatid exchange'-test. Daarenboven is de stof carcinogeen: vorming van levertumoren in de rat en muis is vastgesteld in een aantal studies.

### 2.3.3 Conclusie toxiciteit

Een generale afweging is moeilijk te maken. Men kan niet zonder meer stellen dat de ene stof minder gevaarlijk is dan de andere. Wel is het zo dat voor genotoxiciteit haast geen veilige ondergrens te definiëren valt. Dat houdt in dat blootstelling aan HC in feite altijd vermeden zou moeten worden. Indien het in de praktijk zo zou zijn dat men bij blootstelling ver onder de acuut toxische dosis van  $PCl_5$  zou blijven (en dus zeker onder die van HC), verdient  $PCl_5$  de voorkeur. Echter, indien normaal gesproken toxische niveaus van  $PCl_5$  bereikt worden (en mogelijk nog niet van HC), waardoor de afweging niet te maken valt, dan zou er dus naar een beter alternatief gezocht moeten worden.

## 2.4 Conclusie gebruik van $PCl_5$ als chloordonor

De volgende drie aspecten zijn bestudeerd om te bepalen of  $PCl_5$  als alternatieve chloordonor zou kunnen dienen in de TNO-rook in plaats van hexachloorethaan: compatibiliteit met magnesium; rookvorming en toxiciteit.

Het blijkt dat  $PCl_5$  (voor de lange termijn) niet compatibel is met magnesium. De rookvorming die in de praktijk wordt waargenomen is gering (beduidend minder dan op grond van theoretische berekeningen mocht worden verwacht). Tevens is het erg lastig om goed met het  $PCl_5$  om te gaan omdat het erg makkelijk verdampt. De langetermijntoxiciteit van  $PCl_5$  is beduidend beter dan die van HC, echter, met betrekking tot de acute toxiciteit is  $PCl_5$  minder gunstig dan HC.

Uit het bovenstaande kan geconcludeerd worden dat het gebruik van  $PCl_5$  als chloordonor niet zinvol is.

## 2.5 Vervolg alternatieve chloordonoren

Vanwege het feit dat  $PCl_5$  geen goed alternatief blijkt te zijn voor hexachloorethaan, betekent dit dat er op zoek gegaan moet worden naar een andere chloordonor die de negatieve eigenschappen van hexachloorethaan (verdacht kankerverwekkend en de restproducten die gevormd worden zijn niet goed voor het milieu), niet of in beduidend mindere mate bezit. In het rapport 'Pyrotechnische munitie 1996' [2] is een overzicht gemaakt van mogelijke alternatieve chloordonoren.

Het gebruik van organische chloordonoren ( $C_xCl_yH_z$ ) zoals bijvoorbeeld Saran ( $C_1Cl_{0,9}H_{1,1}$ ), Pergut of PVC zijn toen afgefallen omdat ze minder chloor bevatten

dan hexachloorethaan (dus minder effectieve chloordonor) en omdat ze in principe vergelijkbare verbrandingsproducten vormen als hexachloorethaan. Saran bevat maar 80% van de hoeveelheid chloor die hexachloorethaan bevat.

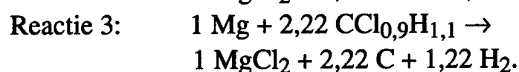
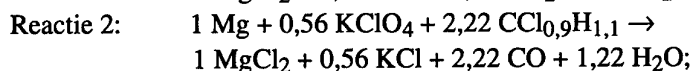
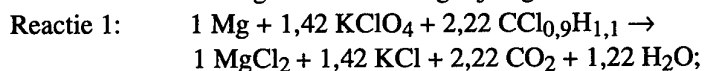
Indien er gekeken wordt naar de hoeveelheid rook die er theoretisch gevormd kan worden zijn de organische chloordonoren in principe geen echt goed alternatief. Echter, zowel Pergut als Saran zijn in principe materialen die zonder problemen gebruikt zouden kunnen worden. Het vormen van nadelige bijproducten kan in principe enigszins worden tegengegaan door het toevoegen van een zuurstofrijke oxidator zoals kaliumperchloraat. In het recente verleden is door een stagiair een aantal rookboxmetingen uitgevoerd met composities op basis van Saran [9]. Deze resultaten zagen er toen hoopvol uit. Echter, er is toen nog niet geoptimaliseerd op het voorkomen van nadelige bijproducten.

Hieronder wordt theoretisch weergegeven wat de mogelijkheden zijn indien er composities worden gemaakt op basis van Mg/Saran/Kaliumperchloraat.

Er zijn drie verschillende mogelijkheden doorgerekend, namelijk:

- al het aanwezige 'C' wordt omgezet in CO<sub>2</sub> en 'H' in H<sub>2</sub>O;
- al het aanwezige 'C' wordt omgezet in CO en 'H' in H<sub>2</sub>;
- al het aanwezige 'C' wordt omgezet in C en 'H' in H<sub>2</sub>.

Het betreft dan de volgende reactievergelijkingen:



Uitgaande van stoichiometrische composities van reactie 1, 2 en 3 is vervolgens uitgerekend hoeveel mol MgCl<sub>2</sub> er per 100 gram compositie theoretisch kan ontstaan ervan uitgaande dat de bovenstaande reacties optreden. Aangezien er eveneens KCl gevormd wordt bij de compositie waarbij kaliumperchloraat is toegevoegd, is er uitgegaan dat de effectiviteit van 1 mol KCl overeen komt met 0,33 mol MgCl<sub>2</sub>. Deze hoeveelheid is er als het ware bijgeteld. Ter vergelijking is in de onderstaande tabel ook nog eens toegevoegd hoeveel mol MgCl<sub>2</sub> er gevormd wordt bij de oorspronkelijke TNO-compositie (62,5% Mg; 37,5% HC) en bij de geoptimaliseerde TNO-rookcompositie (16,5% Mg; 27,4% MgO; 55,1% HC en 1% Al).

Tabel 7: Aantal mol gevormd  $MgCl_2$  per 100 gram compositie (berekend).

Compositie	Aantal mol $MgCl_2$ / 100 gram
Oorspronkelijke TNO-compositie	0,79
Geoptimaliseerde TNO-compositie	0,70
Mg/Saran (compositie 1: $CO_2/H_2O$ )	0,31
Mg/Saran (compositie 2: $CO/H_2$ )	0,59
Mg/Saran (compositie 3: $C/H_2$ )	0,80

Uit deze tabel blijkt dat er theoretisch wel wat mogelijkheden zijn om hexachloor-ethaan te vervangen door Saran en daarbij nog een redelijke hoeveelheid magnesiumchloride te vormen. Zoals ook blijkt; hoe 'schoner de rook' - dat wil zeggen: hoe vollediger de verbranding van het Saran - hoe lager de rookopbrengst is. Hierbij dient echter wel opgemerkt te worden dat de TNO-rook niet geoptimaliseerd is om een volledige verbranding van het hexachloorethaan te bewerkstelligen. Ook dan zal de rookproductie afnemen. In de praktijk zal nog moeten blijken hoe goed de composities op basis van Saran branden/roken. Zoals al eerder aangegeven zagen de resultaten er in het verleden hoopvol uit [9].

### **3 Meetopstelling karakterisering gekleurde rook**

In dit hoofdstuk zal worden ingegaan op het doel van de metingen, de status van de diverse karakteriseringsmethoden eind 1997 en de resultaten van 1998, waarin het uiteindelijke ontwerp besproken zal worden.

#### **3.1 Doel van de karakteriseringstesten**

Het belangrijkste doel is om op een objectieve reproduceerbare wijze gekleurde-rookcomposities te karakteriseren. Hierdoor kunnen rookcomposities van diverse leveranciers met elkaar vergeleken worden en verouderde gekleurde rookhandgranaten kunnen vergeleken worden met onverouderde. De invloed van veroudering op het functioneren kan hiermee bepaald worden, oftewel; de levensduur van een gekleurde rookhandgranaat kan hierdoor voorspeld worden.

#### **3.2 Status karakteriseringstesten eind 1997**

De status staat beschreven in het rapport 'Pyrotechnische munitie 1997' [3]. Hieronder volgt een korte samenvatting.

- Suspensiemethode. Deze is niet bruikbaar vanwege het samenklonteren van de sassen ten gevolge van veroudering.
- Transmissiemetingen. Is goed reproduceerbaar uit te voeren. Het verschil tussen verouderde en niet verouderde sassen is goed aan te tonen. Echter, er kan geen uitspraak worden gedaan over de brandeigenschappen.
- Pelletmetingen. Is in de praktijk eveneens een goede methode gebleken. Echter, ook hier kan geen uitspraak worden gedaan over de brandeigenschappen.
- Handgranaat/rookbuismetingen. Hiermee is nu nog geen ervaring opgedaan. Doordat de handgranaatmetingen in principe meer informatie verstrekken dan de rookbuismetingen, zal in de nabije toekomst begonnen worden met de handgranaatmetingen. Deze zouden dan samen met de resultaten van de transmissiemetingen en pelletmetingen, voldoende informatie moeten verschaffen over de prestatie van een gekleurde-rookwolk (zowel voor als na veroudering).

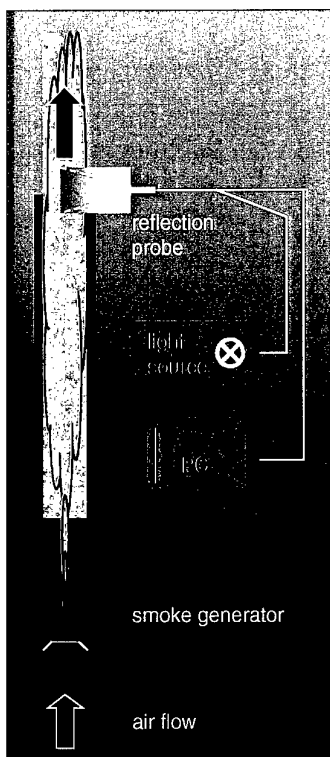
In 1998 zijn de zogenaamde rookbuismetingen verder uitontwikkeld. De resultaten hiervan staan beschreven in de volgende paragraaf.

#### **3.3 Rookbuismetingen**

In de volgende drie paragrafen zal de testopzet beschreven worden, vervolgens zal er een beschrijving/definitie worden gegeven van de verschillende karakteristieke grootheden die gemeten worden. De resultaten verkregen aan de metingen aan de rode handgranaat van JNS zullen vervolgens als voorbeeld gepresenteerd worden.

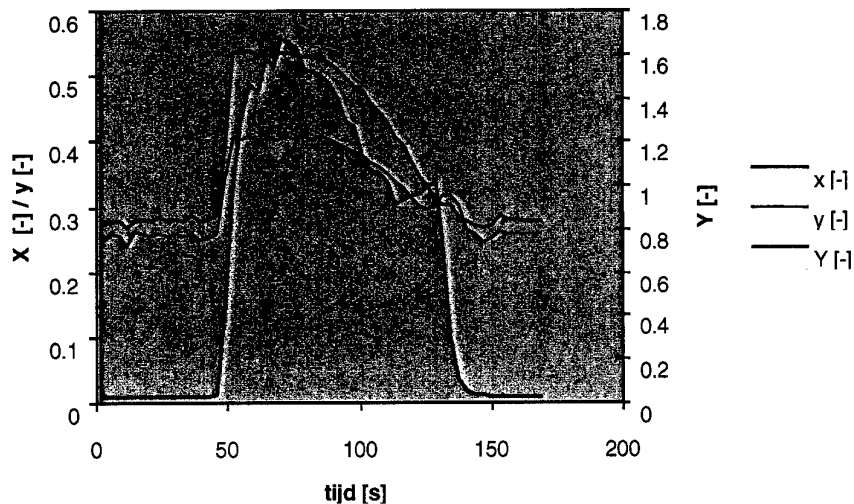
### 3.3.1 Beschrijving testopzet rookbuismetingen

In de onderstaande figuur is schematisch de opstelling weergegeven.



Figuur 2: Stelling karakterisering gekleur-rookhandgranaat.

Deze opstelling staat in de zogenaamde 'pyrotechnische tunnel' bij de Research-groep Pyrotechniek. De gehele gekleurde-rookhandgranaat wordt op een inblaas-rooster geplaatst. Na het ontsteken van de handgranaat wordt over de handgranaat een pvc-buis met diameter van 12 cm en een lengte van 1 m geplaatst. Er wordt geforceerd lucht geblazen door de pvc-buis. De rook die ontstaat wordt in de buis gehomogeniseerd door de lucht. De rookpluim die uit de buis komt wordt gekarakteriseerd. De meetprobe (een zogenaamde reflectieprobe) is aan de uitstroomkant van de pijp gemonteerd. De afstand tussen de probe en de pijp is 2,4 cm. Deze reflectieprobe zendt (halogeen) licht uit. Dit licht wordt gereflecteerd door de rookwolk. Het gereflecteerde licht wordt vervolgens weer gedetecteerd door de reflectieprobe. De kleur van het gereflecteerde licht en de intensiteit worden gemeten. Dit wordt gedurende de gehele rooktijd van de handgranaat bepaald. Dus de volgende waarden worden gedurende de gehele brandtijd gemeten: x, y, Y.



Figuur 3: Voorbeeld van een rookmeting (rode rook).

In de bovenstaande figuur is weergegeven wat er bij een rode handgranaat gemeten is. Uit deze metingen wordt een aantal karakteristieke grootheden bepaald die het functioneren van een handgranaat weergeven.

In de volgende paragraaf zal worden aangegeven hoe die grootheden gedefinieerd zijn.

Het voordeel van deze meetmethode is dat het functioneren van de gehele granaat wordt bepaald. Op deze wijze is het dus goed mogelijk om handgranaten van diverse leveranciers met elkaar te vergelijken en de invloed van verouderen op het functioneren te bepalen.

### 3.3.2 Definities/karakteristieke waarden van een gekleurde rookhandgranaat

#### 3.3.2.1 Brandtijd

De eerste grootheid die gedefinieerd is, is de brandtijd. In sommige gevallen is deze visueel makkelijk te bepalen. Op een bepaald moment wordt er rook gevormd en na een bepaalde tijd stopt de rookproductie vrij abrupt. Echter, het wordt ook wel eens waargenomen dat de rookhandgranaat nog een tijdje als het ware nasmeult. In dat geval is het al wat lastiger om visueel de brandtijd te bepalen: neem je de tijd dat de handgranaat nog aan het smeulen is wel of niet mee?

Bij de bovenstaande meetmethode wordt de brandtijd indirect gemeten door de waarde van 'Y'. Indien er geen rook is, dan is die waarde ongeveer gelijk aan '0', is er wel rook, en wordt er dus licht gereflecteerd door de rookwolk die vervolgens weer gedetecteerd wordt, dan is 'Y' relatief groot.

De brandtijd is gedefinieerd als de tijd waarin geldt dat 'Y' minimaal de waarde heeft van 20% van het gemeten maximum van 'Y'. Indien 'Y' kleiner is dan die waarde, dan rookt de handgranaat niet meer 'echt', maar is aan het nasmeulen.

Aangezien 'Y' zonder rook, nooit exact de waarde heeft van '0', is hiervoor gecorrigeerd voor het bepalen van de brandtijd. Oftewel, de handgranaat brandt op een bepaald tijdstip 't' indien  $(Y_t - Y_{\min}) > 0,20 * (Y_{\max} - Y_{\min})$ .

Na het ontsteken van de handgranaat is  $t_0$  gedefinieerd als de eerste keer dat aan de bovenstaande vergelijking is voldoen. De handgranaat is dus begonnen met branden. De laatste keer dat aan bovenstaande vergelijking is voldaan is gedefinieerd als  $t_{\text{eind}}$ . Oftewel, daarna brandt de handgranaat niet meer 'echt'.

De brandtijd is dus:  $t_{\text{eind}} - t_0$ .

### 3.3.2.2 Karakteristieke brandtijd

Indien een gekleurde handgranaat wordt afgestoken is het niet alleen de bedoeling dat er 'zomaar' rook wordt gegenereerd, het is net zo belangrijk dat er rook van een bepaalde kleur wordt gegenereerd. Oftewel, indien er een rode handgranaat wordt afgestoken is het belangrijk dat er rode rook wordt gevormd. De karakteristieke brandtijd is dan ook gedefinieerd als de tijd dat er een bepaalde kleur rook gevormd wordt. Deze tijd is dus per definitie minder of gelijk aan de brandtijd. Bij rode rook wordt af en toe op het einde van de brandtijd een witte rook waargenomen in plaats van een rode rook. Bij het uiteindelijk functioneren van de handgranaat is behalve de brandtijd, de karakteristieke brandtijd van belang.

De karakteristieke brandtijd is gedefinieerd als de tijd waarin geldt dan zowel 'x' als 'y' minimaal 80% van de maximale waarde van 'x' en 'y' hebben. Hierop is gecorrigeerd voor het feit dat de minimale waarde van 'x' en 'y' ongelijk zijn aan '0'. Het begin van de karakteristieke brandtijd,  $t_0$ , is die tijd waarbij voor de eerste keer aan de onderstaande vergelijkingen wordt voldaan.

$$(x_t - x_{\min}) > 0,80 * (x_{\max} - x_{\min}) \text{ en}$$

$$(y_t - y_{\min}) > 0,80 * (y_{\max} - y_{\min}).$$

Het einde van de karakteristieke brandtijd,  $t_{\text{eind}}$  is de tijd waarbij voor het laatst voldaan is aan bovenstaande vergelijkingen.

De totale karakteristieke brandtijd is  $t_{\text{eind}} - t_0$ .

### 3.3.2.3 Karakteristieke 'Y', 'intensiteit'

De waarde van 'Y' gedurende het branden van de handgranaat geeft een indicatie van de concentratie van rookdeeltjes die in staat zijn het licht te reflecteren. Des te groter 'Y', des te meer rookdeeltjes. Indien er geen rook aanwezig is zal er nagenoeg geen licht worden gereflecteerd en zal 'Y' nagenoeg gelijk zijn aan '0'. Door het meten van 'Y' wordt er dus als het ware bepaald hoe 'dicht' de rook is.

De karakteristieke waarde van 'Y' wordt bepaald door de gemiddelde waarde van 'Y' gedurende de brandtijd van de handgranaat. Doordat de waarde van 'Y' zonder rook niet gelijk is aan '0', is bij de berekening van de 'karakteristieke Y', hiervoor gecorrigeerd. De minimale waarde van 'Y' gedurende de meting is van de gemiddelde waarde van 'Y' gedurende de brandtijd afgetrokken.

### 3.3.2.4 Karakteristieke kleur

De karakteristieke kleur is de kleur die tijdens het functioneren het 'meest karakteristiek', kenmerkend voor de handgranaat is. Zoals al aangegeven wordt de waargenomen kleur weergegeven door de waarde van 'x' en 'y'. De karakteristieke kleur, oftewel, de karakteristieke waarde van 'x' en 'y' is gedefinieerd als de gemiddelde waarde van 'x' en 'y' gedurende de 'karakteristieke brandtijd'.

### 3.3.3 Resultaten rookbuismetingen

In het (nog te schrijven) rapport 'Bepaling houdbaarheid pyrotechnische handgranaten' [10], zullen de resultaten van de verschillende gekleurde rookhandgranaten uitgebreid beschreven worden. Als voorbeeld worden hier de resultaten besproken van de rode handgranaten. Deze handgranaten zijn versneld verouderd overeenkomstig een periode van 3; 6 en 9 jaar natuurlijke veroudering. Het functioneren van deze handgranaten is bepaald met behulp van de rookbuismetingen en vergeleken met de resultaten van de onverouderde handgranaten.

Tabel 8: Invloed van veroudering.

Jaren verouderd	t-brand ( $\pm$ StD)	t-kleur ( $\pm$ StD)	Y-karakt. ( $\pm$ StD)	x-karakt. ( $\pm$ StD)	y-karakt. ( $\pm$ StD)
0	92 $\pm$ 6	47 $\pm$ 6	1,6 $\pm$ 0,8	0,50 $\pm$ 0,03	0,39 $\pm$ 0,02
3	87 $\pm$ 6	49 $\pm$ 4	1,5 $\pm$ 0,4	0,49 $\pm$ 0,03	0,39 $\pm$ 0,02
6	86 $\pm$ 5	50 $\pm$ 6	1,3 $\pm$ 0,8	0,52 $\pm$ 0,03	0,40 $\pm$ 0,01
9	89 $\pm$ 4	44 $\pm$ 6	1,3 $\pm$ 0,3	0,49 $\pm$ 0,04	0,39 $\pm$ 0,01

Uit deze tabel blijkt dat versnelde veroudering overeenkomstig een periode van 9 jaren natuurlijke veroudering geen meetbare invloed heeft op het functioneren van de handgranaat.

In de praktijk worden behalve deze rookbuisproeven eveneens handgranaten buiten afgestoken, waarbij dan tegelijkertijd vier handgranaten worden ontstoken (0; 3; 6 en 9 jaar verouderd) ter aanvulling van de rookbuisexperimenten. Ook toen was er visueel geen verschil waar te nemen tussen de verouderde en onverouderde handgranaten.

## 3.4 Conclusie karakterisering (gekleurde) rookhandgranaten

Er is een meetmethode ontwikkeld, de zogenaamde rookbuismeting, waarmee de gekleurde rookhandgranaten op eenduidige en reproduceerbare wijze gekarakteriseerd kunnen worden. De invloed van veroudering op het functioneren kan hiermee eenduidig worden vastgesteld. Tevens kunnen handgranaten van verschillende leveranciers op deze wijze vergeleken worden.

## 4 Nato-werkgroep 'Toxiciteit Rook'

In 1997 is vanuit het TNO-PML door Ruud Busker van de Divisie Toxische stoffen, Researchgroep Farmacologie, deelgenomen aan de 'NATO Group of Experts, Meeting on toxicity of smoke'. Hier is toen gesproken over het opzetten van een STANAG voor nieuwe rookcomposities.

Tijdens deze bijeenkomst hebben toxicologen uit het Verenigd Koninkrijk, Frankrijk, Duitsland en Nederland gesproken over deze nieuw op te zetten STANAG. Men was het toen al aardig eens geworden. Hierover is gerapporteerd in het rapport 'Pyrotechnische munitie 1997' [3]. De status eind 1997 was dat er voor 1998 nog een aantal vergaderingen werd voorzien voordat het geheel een STANAG zou kunnen worden. Het plan was het voorstel te bespreken met de Amerikaanse en Canadese experts en vervolgens aan de LAN-group voor te leggen teneinde invoering mogelijk te maken. Amerika en Canada konden niet bij de Sevenoaks-bijeenkomst in 1997 aanwezig zijn. De gevraagde bijdrage van Canada was kort en 'to the point': geen probleem. De US-afgevaardigde (Sandra Thomson) had aanvankelijk weinig moeite met het stuk, het leek dus snel geregeld te kunnen worden. Echter, later ontving Paul Rice (DERA) een gigantisch dik pakket amendments van Sandra Thompson. Dit waren kennelijk meest kopieën van bestaande US-legislation /regulations op het gebied van industriële toxiciteit. Het was Paul Rice absoluut niet duidelijk waar dit naartoe moest, noch hoe dit in het voorstel moest worden ingepast. Het leek allemaal te veelomvattend, deels overlap met het voorgestelde, deels sterk uitbreidend, deels niet ter zake enzovoort. Zijn indruk was dat met deze US-richtlijnen in werking, er vermoedelijk nooit meer een nieuw rookartikel zal worden geïntroduceerd: veel te duur.

Paul Rice heeft geprobeerd (in de zomer) met Sandra Thompson te kunnen spreken hierover, maar zij zat toen kennelijk al vol tot begin volgend jaar. Impasse dus. Paul Rice voelt er niets voor zomaar alles wat de Verenigde Staten sturen, op te nemen, als hij al wist waar het precies om ging! Ruud Busker's opmerking was dat Duitsland, Frankrijk en Nederland(en Cannada) accoord waren gegaan met de voorgestelde tekst, maar dat zeer uitgebreide aanpassing betekent dat deze landen dan opnieuw zouden moeten worden geraadpleegd.

Het plan is nu dat Paul Rice eerst bij Verenigde Staten duidelijk wil krijgen wat hun bedoeling is, en dat daarna de betrokken landen het weer over het nieuwe concept eens moeten worden. Pas dan (denk aan voorjaar 1999) kan het concept weer de LAN-9 in.

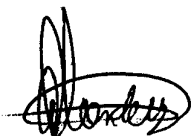
## **5 Update datasheets rook**

In september 1998 is de derde update verschenen van het rapport 'Datasheets smoke compositions, data about chemistry, availability/applications, hazardous properties', [PML 1996-A7]. Het afgelopen jaar zijn er datasheets gemaakt van de gekleurde rookcomposities die gekarakteriseerd zijn in het project 'Pyrotechnische handgranaten' [1]. In principe zal er in 1999 weer een update worden gemaakt indien er nieuwe gegevens bij zijn gekomen.

## 6 Referenties

- [1] Leenders, A.P.M.; Schonewille, E.; Busker, R.W. en Klerk, W.P.C. de,  
'Bepaling levensduur en toxiciteit van pyrotechnische handgranaten.  
Rapportage deel 1: houdbaarheid van de sassen en toxiciteit van de (gekleurde) sassen',  
TNO-rapport PML 1998-A77, oktober 1998.
- [2] Leenders, J. en Schonewille, L.,  
'Pyrotechnische munitie 1996',  
TNO-rapport PML 1997-A26, augustus 1997.
- [3] Leenders, A.P.M. en Schonewille, E.,  
'Pyrotechnische munitie 1997',  
TNO-rapport 1998-A37, juli 1998.
- [4] BINAS, Informatieboek VWO-HAVO voor het onderwijs in de natuurwetenschappen, Wolters Noordhoff, ISBN 90 01 89354 6, maart 1977.
- [5] Handbook of Chemistry and Physics, 56<sup>th</sup> Edition, 1975-1976.
- [6] Leenders, A.P.M.; Driel, C.A. van en Klein, A.J.J.,  
'Vergelijkend onderzoek naar de effectiviteit van HC-rook en drie alternatieve typen rook',  
TNO-rapport PML 1996-A15, augustus 1996.
- [7] Driel, C.A. van en Leenders, J.,  
'Optimalisatie 'TNO-rook'-compositie met betrekking tot de brandsnelheid',  
TNO-rapport PML 1996-A89, december 1996.
- [8] Chemiekaarten, Gegevens voor veilig werken met chemicaliën,  
13<sup>e</sup> editie 1998.
- [9] Webb, R.,  
'Onderzoek rookcomposities',  
TNO-stagerapport PML 1996-SV8, juli 1996.

## 7 Ondertekening



ir. A.P.M. Leenders  
Auteur / projectleider



drs. J.M. Mul  
Groepshoofd

---

**REPORT DOCUMENTATION PAGE****(MOD-NL)**

1. DEFENCE REPORT NO. (MOD-NL) TD99-0137	2. RECIPIENT'S ACCESSION NO.	3. PERFORMING ORGANIZATION REPORT NO. PML 1999-A42
4. PROJECT/TASK/WORK UNIT NO. 014.10292	5. CONTRACT NO. A94KL402	6. REPORT DATE June 1999
7. NUMBER OF PAGES 28 (excl. RDP & distribution list)	8. NUMBER OF REFERENCES 9	9. TYPE OF REPORT AND DATES COVERED Final
10. TITLE AND SUBTITLE  Pyrotechnic ammunition 1998. Alternative chlorine donors for screening smoke. Characterization of coloured smoke. (Pyrotechnische munitie 1998. Alternatieve chloordonoren voor screening rook. Karakterisering gekleurde rook)		
11. AUTHOR(S)  ir. A.P.M. Leenders		
12. PERFORMING ORGANIZATION NAME(S) AND ADDRESS(ES)  TNO Prins Maurits Laboratory, P.O. Box 45, 2280 AA Rijswijk, The Netherlands Lange Kleiweg 137, Rijswijk, The Netherlands		
13. SPONSORING AGENCY NAME(S) AND ADDRESS(ES)  LBBKL-Munitiebedrijf, P.O. Box 3003, 3800 DA Amersfoort, The Netherlands		
14. SUPPLEMENTARY NOTES  The classification designation Ongerubriceerd is equivalent to Unclassified.		
15. SUMMARY (MAXIMUM 200 WORDS (1044 BYTE))  Four subjects were chosen to be investigated during 1998 as part of the project 'pyrotechnic munition'. The results are described below. 1. Gain experience in using $PCl_5$ as a chlorine donor instead of hexachloroethane in the so called TNO smoke. It appears that the long term stability as well as the moisture sensitiveness and the relatively high vapour pressure, makes it very difficult to use this chlorine donor, although theoretically an effective smoke should be formed. 2. A test set-up was developed in which a complete coloured smoke hand grenade can be characterised. This test set-up is already used to determine the lifetime of new coloured smoke hand grenades. 3. The third up-date of the data sheets has been sent separately in September 1998. 4. This year, no official meeting took place with respect to the STANAG 'toxicity of smokes'		
16. DESCRIPTORS  Ammunition Pyrotechnics Smoke ammunition Tests  Toxicity Aging		
17a. SECURITY CLASSIFICATION (OF REPORT) Ongerubriceerd	17b. SECURITY CLASSIFICATION (OF PAGE) Ongerubriceerd	17c. SECURITY CLASSIFICATION (OF SUMMARY) Ongerubriceerd
18. DISTRIBUTION AVAILABILITY STATEMENT  Unlimited Distribution	17d. SECURITY CLASSIFICATION (OF TITLES) Ongerubriceerd	

## Distributielijst\*

- 1 DWOO
- 2 HWO-KL
- 3\* HWO-KLu
- 4\* HWO-KM
- 5\* HWO-CO
- 6 LBBKL/Munitiebedrijf/Inkoop&Techniek/Sectie Projecten  
ing. N.L.P. de Bruyn Prince
- 7 LBBKL/Munitiebedrijf/Inkoop&Techniek/Sectie Projecten  
J. Smit
- 8 LBBKL/Munitiebedrijf/Inkoop&Techniek/Documentatie  
J.A. Ebell
- 9 DM&P TNO-DO
- 10\* DM&P TNO-DO, accountcoördinator KL
- 11\* TNO-FEL, Bibliotheek
- 12/14 Bibliotheek KMA
- 15\* Lid Instituuts Advies Raad PML  
BGen. prof. J.M.J. Bosch
- 16\* Lid Instituuts Advies Raad PML  
Cmdr. b.d. drs. G.M.W. Acda
- 17\* Lid Instituuts Advies Raad PML  
prof. ir. J.A. Schot
- 18\* Lid Instituuts Advies Raad PML  
prof. ir. K.F. Wakker
- 19 TNO-PML, Directie; daarna reserve
- 20 TNO-PML, Hoofd Divisie Munitietechnologie en Explosieveiligheid  
ir. P.A.O.G. Korting
- 21/22 TNO-PML, Divisie Munitietechnologie en Explosieveiligheid, Groep Pyrotechniek en  
Energetische Materialen  
ir. A.P.M. Leenders en drs. J.M. Mul
- 23 TNO-PML, Documentatie
- 24 TNO-PML, Archief

---

\* De met een asterisk (\*) gemerkte instanties/personen ontvangen uitsluitend de titelpagina, het managementuittreksel, de documentatiepagina en de distributielijst van het rapport.