

NOI MATERIALE ENERGETICE CU APLICAȚII ÎN DOMENIUL MILITAR

*Profesor dr. inginer Victor GHIZDAVU
Academia Tehnică Militară*

*Sublocotenent inginer Adrian FURDUI, Căpitan inginer Octavian MIHAI
Agenția de Cercetare pentru Tehnică și Tehnologii Militare - Centrul de Cercetare Științifică
pentru Apărare NBC și Ecologie*

1. Introducere

De mulți ani, s-a discutat și s-a acționat pentru cercetarea și dezvoltarea unor noi materiale energetice cu aplicații militare. După cel de-al doilea război mondial, s-a încercat intens obținerea unor astfel de materiale, iar în ultimii 10 ani s-a reușit sintetizarea unor materiale energetice noi. Printre cele mai noi și interesante materiale de acest gen se pot aminti:

- TNAZ (1,3,3 – trinitroazetidină);
- HNIW (hexanitrohexazaizowurtzetan denumit și CL-20);
- ONC (octonitrocuban);
- FOX - 7 (1,1 diamino – 2,2 dinitroetenă).

În cadrul procesului de cercetare a unor noi materiale energetice, s-a încercat să se răspundă la următoarele întrebări:

1) Noile substanțe oferă avantaje semnificative comparativ cu materialele explozive curente?

- 2) Ce gamă de aplicații servesc noile materiale?
- 3) Sunt noile substanțe suficient caracterizate și dezvoltate?
- 4) Producerea și procesarea acestor substanțe noi pun probleme de compatibilitate și siguranță?
- 5) Stabilitatea chimică și comportarea în timp se încadrează în cerințele impuse privind siguranța explozivilor?

2 Proprietățile și aplicațiile materialelor energetice

Pentru a evalua potențialul noilor materiale dezvoltate, caracteristicile lor energetice trebuie comparate cu cele ale substanțelor utilizate în prezent. Valorile unor proprietăți caracteristice de bază cum sunt densitatea, energia de formare și balanța de oxigen sunt prezentate în tabelul 1.

Tabel 1 - Proprietățile unor substanțe explozive existente și ale unor noi materiale energetice

Abreviere	Nume	Aplicații*	Densitate (g/cm ³)	Balanța de oxigen (%)	Energia de formare (kJ/mol)
Materiale energetice existente					
TNT	2,4,6 – Trinitrotoluen	X,	1.65	-74	-45.4
RDX	Ciclo trimetilen trinitramină	X, CSR, PI	1.81	-21.6	92.6
HMX	Ciclotetrametilentetranitramină	X, CSR, PI	1.96	-21.6	104.8
PETN	Pentaeritrol tetranitrat	X	1.76	-10.1	-502.8
NTO	3-Nitro 1,2,4 triazo 5-onă	X	1.92	-24.6	-96.7
NG	Nitroglicerină	CSR, PI	1.59	3.5	-351.5
NC	Nitroceluloză	CSR, PI	1.66	-31.8	-669.8
AN	Nitrat de amoniu	X, CSR	1.72	20.0	-354.6
AP	Perclorat de amoniu	X, CSR	1.95	34.0	-283.1

Abreviere	Nume	Aplicații*	Densitate (g/cm ³)	Balanța de oxigen (%)	Energia de formare (kJ/mol)
<i>Noi materiale energetice</i>					
TNAZ	Trinitro azetidină	X, CSR, PI	1.84	-16.7	26.1
CL-20	Hexanitrohexaza tetraciclododecan	X, CSR, PI	2.04	-11.0	460.0
FOX-7	Diamino dinitroetenă	X, PI, CSR	1.89	-21.6	-118.9
ONC	Octonitrocuban	X	1.98	0.0	465.3
ADN	Dinitramidă de amoniu	X, CSR, PI	1.81	25.8	-125.3

*X – Exploziv; CSR – combustibil solid de rachetă; PI – pulbere pentru cartușele de infanterie

Nitroceluloza reprezintă ingredientul major care intră în compoziția pulberilor. De obicei, nitroceluloza intră în amestec cu nitroglicerina formând pulberi cu bază dublă, sau, dacă în amestec mai intervine și nitroguanidina, se formează pulberile cu bază triplă. Una dintre cele mai importante proprietăți pentru un exploziv o reprezintă densitatea de material. CL – 20 posedă cea mai mare densitate dintre substanțele organice listate în tabelul de mai sus. De asemenea, eliberează cea mai mare cantitate de energie de formare, aceasta rezultând din legăturile strânse ale moleculelor denumite și molecule „cușcă”. Octonitrocubanul, sintetizat recent, se încadrează și el în clasa moleculelor „cușcă”. Bazate pe o structură chimică pură, CL-20, TNAZ și ADN-ul sunt substanțe care se pot folosi la toate aplicațiile militare specifice, datorită avantajului performanțelor lor. Oricum, nu doar performanța determină domeniul de aplicabilitate al explozivilor, ci și alte caracteristici precum:

- disponibilitatea (inclusiv prețul);
- sensibilitatea termică și mecanică;
- compatibilitatea;
- procesabilitatea;
- stabilitatea termică și chimică;
- comportarea mecanică la temperatură;
- comportarea la ardere.

Alte caracteristici esențiale ale substanțelor explozive sunt capacitatea de a putea fi procesate tehnologic și abilitatea de a

atinge cerințele munițiilor insensibile. Proprietățile munițiilor insensibile depind de natura substanțelor compuse și nu de ingredientii. Astfel, în dezvoltarea noilor amestecuri trebuie să se țină seama de echilibrul optim al arhitecturii chimice, precum și de faptul că performanța amestecului se mărește odată cu sensibilitatea lui. Este important să se facă distincția între sensibilitatea ingredientilor și sensibilitatea amestecului exploziv final. Spre exemplu, CL-20 este relativ sensibil la impact și frecare, dar în compunerea PBX – ului (exploziv plastic), sensibilitatea acestei substanțe este asemănătoare cu cea a componentilor pe bază de octogen.

Sensibilitatea noilor materiale energetice poate fi redusă datorită numeroaselor modificări ale materialului, precum o mai bună calitate a cristalului, reducerea defectelor moleculare ale cristalului, eliminarea golurilor din material și a impurităților. Obținerea munițiilor insensibile prezintă unele proprietăți avantajoase:

- temperatură de decrepitație ridicată;
- sensibilitate scăzută la frecare și impact;
- nu se descompune autocatalitic;
- formă sferică a cristalelor;
- o bună adeziune la matricea liantului;
- lipsa golurilor aduse de solvent sau de bulele de gaz;
- puritate chimică ridicată.

În tabelele 2 și 3 sunt prezentate performanțele caracteristice și proprietățile munițiilor insensibile ale mai multor materiale componente.

Tabel 2 - Performanțele unor materiale explozive ce intră în componența munițiilor insensibile

Substanța	ΔH_f^* (kcal/kg)	ρ_0^* (g/cm ³)	D_{calc}^* (m/s)	P_{cj}^* (GPa)	V_{gas}^* (cm ³ /g)
TNT	-70.5	1.654	6881	19.53	738
RDX	72.0	1.816	8977	35.17	903
HMX	60.5	1.910	9320	39.63	886
PETN	-407.4	1.778	8564	31.39	852
TATB	-129.38	1.937	8114	31.15	737
HNS	41.53	1.745	7241	23.40	709
NTO	-237.8	1.930	8558	31.12	768
TNAZ	45.29	1.840	9006	36.37	877
CL-20	220.0	2.044	10065	48.23	827
FOX-7	-85.77	1.885	9044	36.05	873
ADN	-288.5	1.812	8074	23.72	987
Comp B	9.55	1.726	7936	27.07	840

* ΔH_f = căldura de formare; ρ_0 = densitatea; D_{calc} = viteza de detonație rezultată din calcul; P_{cj} = presiunea de detonație rezultată din calcul; V_{gas} = volumul de gaz la 1 bar a unui gram de exploziv

Tabel 3 - Proprietățile unor materiale explozive ce intră în componența munițiilor insensibile

Substanța	Sensibilitatea la frecare (N)	Sensibilitatea la impact (N m)	Punctul de deflagrație (°C)
TNT	353	15	300
RDX	120	7.4	230
Substanța	Sensibilitatea la frecare (N)	Sensibilitatea la impact (N m)	Punctul de deflagrație (°C)
HMX	120	7.4	287
CL-20	54	4	228
TNAZ	324	6	>240
TATB	353	50	>325
FOX-7	216	15-40	>240

3. Noi materiale energetice

- *CL-20*

Această substanță a fost pentru prima dată descoperită de Arnold Nielsen, în 1986, la

Centrul Naval de Arme de Suprafață, California. Structura moleculară este prezentată în figura 1.

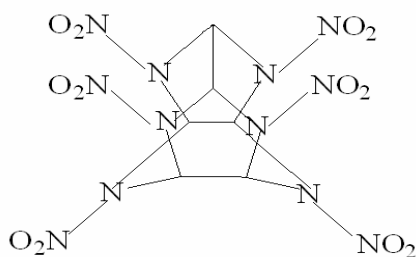


Fig.1 Structura moleculară a CL-20

Sinteză și disponibilitate

CL-20 este substanța cunoscută cu cea mai mare energie și densitate dintr-o singură componentă. Thiokol Corporation din Statele Unite a modificat metoda de sinteză a lui Nielsen și a construit o stație pilot de dimensiuni reduse pentru producerea substanței. În prezent, CL-20 este, din punct de vedere comercial, disponibil în cantități de ordinul kilogramelor. Societatea Națională pentru Pulberi și Explozivi din Franța, SNPE, produce CL-20 folosind o altă metodă de sinteză, oferind spre comercializare diferite mărimi ale particulelor din această substanță. CL-20 nu este sintetizat într-o singură fază pură, dar în schimb există în mai multe faze solide, dintre care faza ϵ are cea mai mare densitate. După procesul inițial de sinteză, produsul brut este recristalizat în faza ϵ în prezența unui solvent. Dimensiunile particulelor variază între 40 și 160 de μm .

Puritatea chimică oferită de SNPE și Thiokol este de 98%, respectiv 96%. Produsul conține impurități de solvent și produși intermediari de nitrare precum grupări benzil, acetil sau formil. Nu este încă cunoscut modul în care aceste impurități afectează sensibilitatea, tranzițiile de fază sau alte proprietăți ale CL-20. Prețul estimativ a CL-20 este de 1000 de euro per kilogram de substanță.

Proprietăți chimice și termice

CL-20 este o pulbere albă. Descompunerea termică începe la 215°C . CL-20 este solubil în acetonă, esteri și eteri, dar

este insolubil în apă și în solvenți aromatici sau halogenici. Este compatibil cu majoritatea lianților și materialelor solide explozive, precum hexogen, octogen și pentrită. Este incompatibil cu baze, amine și metale alcaline cianate.

SNPE ne oferă următoarele proprietăți pentru CL-20:

- temperatura de deflagrație: $220 - 225^{\circ}\text{C}$;
- temperatura de descompunere: 213°C ;
- temperatura maximă de descompunere: 249°C ;
- căldura de descompunere: 2300 J/g ;
- viteza de deflagrație: 9650 m/s (determinată experimental);

Sensibilitate:

Sensibilitatea la impact a CL-20 este similară cu a pentritei. Ca atare, s-au impus numeroase măsuri de siguranță în manipularea substanței. Există preocupări privind reducerea sensibilității, una dintre metode fiind cea a îmbunătățirii condițiilor de cristalizare și dezvoltarea unei uscări inerte.

CL-20 există în patru stări polimorfice: α , β , γ , ϵ . Starea ϵ cristalizează cu o foarte mare densitate și prezintă cel mai mare interes, deoarece posedă și cea mai mare viteză de deflagrație. Datele despre proprietățile fazelor substanței CL-20 sunt prezentate în tabelul 4.

Tabelul 4 - Proprietățile fazelor substanței CL-20

Proprietate	γ - CL-20	α - CL-20	β - CL-20	ϵ - CL-20	HMX
Densitate(g/cm^3)	1.92	1.97	1.99	2.04	1.91
Viteza de deflagrație (m/s)	9380	9380	9380	9660	9100
Temperatura fazei ($^{\circ}\text{C}$)	260	170	163	167	280

• OCTONITROCUBANUL

Doi cercetători de la universitatea din Chicago Mao-Xi Zang și Phillip Eaton în colaborare cu Richard Gilardi de la Laboratorul de Cercetări Navale din Washington au reușit cu succes să sintetizeze octonitrocubanul. Octonitrocubanul este o moleculă de carbon în formă de cub cu legături nitro - în fiecare colț al cubului. Formula chimică este $C_8(NO_2)_8$. Conținutul energetic al moleculei derivă din numărul mare de legături nitro per atomul de carbon. Structura cubică a moleculei forțează atomii de carbon să facă legături la unghiuri de 90° . Se poate spune că octonitrocubanul este un compus proiectat pe hârtie. Proprietățile explozive au fost prevăzute cu mult timp înainte ca această substanță să fi fost sintetizată. Anumite calcule teoretice au plasat densitatea octonitrocubanului între 1.9 și 2.2 g/cm^3 . Energia octonitrocubanului este asemănătoare cu cea a octogenului. De peste 10 ani, s-a lucrat intens pentru a adăuga grupări nitro moleculei cubice de carbon. O piatră de hotar a fost depășită în 1997 cu sinteza tetranitrocubanului care conține 4 grupări nitro, ce au proprietăți explozive asemănătoare cu ale hexogenului. Recenta descoperire a octonitrocubanului este complexă și dificilă, necesitând numeroși pași intermediari care includ prepararea tetranitrocubanului ca și compus intermediar. În prezent, ONC este sintetizat doar în laborator și fiecare miligram, similar, valorează mai mult decât aurul. Întrebarea lung așteptată este următoarea: oare ONC - ul sintetizat posedă o densitate așa de mare, asemănătoare cu cea stabilită pe cale teoretică? Răspunsul este da și nu! Densitatea măsurată a ONC - ului este 1.979 g/cm^3 , care desigur, este ridicată dar este aproape de limita de jos a densității stabilite pe cale teoretică. Astfel ONC nu a stabilit un nou

record, mai mult, densitatea sa este comparabilă cu cea a RDX și HMX. Densitatea formei ϵ - CL-20 rămâne de departe cea mai ridicată dintre noile substanțe sintetizate.

- *TNAZ*

TNAZ (1,3,3-trinitroazetidină), care are performanțe asemănătoare cu cele ale substanțelor HMX și RDX, a fost pentru prima oară sintetizată de către K. Baum și T. Archibald, reprezentând compania Fluorochem din Asuza, California. Forma structurală a acestui compus este prezentată în figura 2.

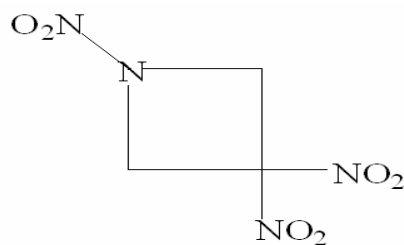


Fig. 2 Structura moleculară a TNAZ

Proprietăți chimice și termice

Molecula de TNAZ are o căldură de formare pozitivă de 26.1 kJ/mol și o densitate de 1.84 g/cm^3 . Substanța posedă o stabilitate termică remarcabilă, temperatura de descompunere situându-se peste 240°C . O proprietate particulară a TNAZ-ului o reprezintă punctul de topire coborât care se situează în jurul la 100°C . TNAZ este astfel potrivit în amestecuri la fel ca și TNT-ul. TNAZ-ul este compatibil cu aluminiul, oțelul, alama, sticla și nu este higroscopic.

Sinteză și disponibilitate

TNAZ nu este un material energetic comercial disponibil. Sinteza originală realizată în 1983 parcurgea un număr prea mare de pași, iar materialul nu avea un randament suficient ($<5\%$), fapt ce făcea produsul neviabil. Ulterior, cercetătorii americani au dezvoltat o cale de sinteză

simplificată și au îmbunătățit randamentul materialului până la (>70%). Costul de producție depășește 1000 de euro/kg.

- *ADN*

ADN (amoniu dinitramidă) prezintă interes ca și oxidant pentru combustibilii solizi de rachetă, în particular pentru potențialul său de a înlocui percloratul de amoniu.

Sinteză și disponibilitate

Sinteza acestui material exploziv a fost făcută pentru prima dată publică de către prof. Tartakowsky în 1993. Simultan, a fost propus ca oxidant pentru combustibilii solizi de rachetă de către firma Pak din USA. ADN-ul a fost sintetizat la Institutul Zilinsky din Moscova și dezvoltat în Uniunea Sovietică ca și combustibil solid pentru rachetele tactice. Substanța nu a fost cunoscută în afara spațiului ex-sovietic, iar sferile vestice nu au avut cunoștința de producerea pe scară largă a acestui material. În prezent, există peste 20 de căi de sinteză care duc la obținerea ADN-ului. Testate și aplicate sunt două astfel de căi. Prima este reprezentată de așa numita sinteză uretanică, iar cea de-a doua folosește sări ale acidului amidosulfuric. ADN-ul cristalizează în structuri lamelare care sunt nepotrivite pentru procesele ulterioare de prelucrare în formă energetică. Astfel, produsul brut trebuie să se prezinte sub formă de particule sferice, de anumite dimensiuni. Produsul trebuie, de asemenea, stabilizat pentru a se putea atinge perioada de viață cerută de aplicațiile practice.

Comportarea termică

ADN-ul se topește la o temperatură de 91.5-93.5°C. Încălzirea peste această temperatură conduce la descompunere exotermică. Descompunerea este inițiată de disocierea amoniului și a acidului dinitramidic liber.

Stabilitatea pe termen lung; Conținutul de apă

Mici concentrații de impurități au un efect semnificativ asupra stabilității pe termen lung. În general, stabilitatea ADN crește odată cu scăderea cantității de impurități în apă.

Azotatul de amoniu

Impuritățile de azotat de amoniu creează probleme, deoarece la anumite concentrații se formează o componentă eutectică cu un punct de topire scăzut.

Azotatul de amoniu este o sare rezultată dintr-o bază slabă cu un acid tare și astfel poate să ducă la descompunerea catalitică a ADN-ului. Concentrațiile reziduale de sub 0,5% nu cauzează probleme.

Impurități organice

Deoarece ADN-ul este un oxidant, impuritățile organice precum reziduuri organice de solvent sunt dăunătoare. Asemenea compuși iau parte la reacții redox, care accelerează descompunerea ADN-ului. În contrast, lanțurile lungi de compuși organici pot micșora sensibilitatea ADN-ului. De aceea, lanțurile scurte de compuși organici nu trebuie folosite pentru a purifica substanța.

Procesabilitatea

Datorită naturii de oxidant a ADN-ului, acesta tinde să oxideze substanțele organice. Oricum, în general, ADN-ul nu atacă legăturile organice simple C-H și C-C. Compușii cu dublă legătură de carbon, de asemenea, prezintă o bună compatibilitate cu ADN-ul. Oricum, ADN-ul este incompatibil cu izocianatii, spontan el reacționează și se descompune în prezența lor. Acest lucru înseamnă că un mare număr de polimeri care pot trece prin legături ale poliuretanului nu pot fi folosite cu ADN-ul și astfel, se elimină posibilitatea folosirii HTPB (hidroxipolibutadienă) ca liant cu izocianatul.

Proprietăți de siguranță ale ADN-ului

O gamă de rezultate diferite au fost obținute pentru impact și sensibilitate la

frecarea ADN-ului. Per ansamblu, ADN-ul este mai sensibil decât hexogenul (tabelul 5).

Tabelul 5 - Proprietăți comparative RDX - ADN

Substanța	Sensibilitatea la frecare (N)	Sensibilitatea la impact (N m)
Hexogen (RDX)	120	7.4
ADN	64-72	3-5

• *FOX-7* (1,1 – Diamino 2, 2 – dinitroetilen)

Această substanță reprezintă o nouă speranță în lumea explozivă. A fost introdusă în 1998 de colaboratorii firmei FOI (Agenția de Cercetare pentru Apărare Suedeză) din Statele Unite. S-au dezvoltat trei procedee de sinteză fiecare dintre ele implicând nitrarea

unui compus heterociclic urmată de hidroliză pentru a forma FOX – 7.

FOX-7 este disponibil comercial, dar costul, care se ridică la 3000 de euro per kilogram, îl face greu accesibil pentru aplicațiile practice. FOX-7, comparativ cu hexogenul, are anumite performanțe dar este considerabil mai puțin sensibil (tabelul 6).

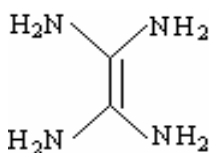


Fig.3 Structura moleculară a FOX-7

Tabelul 6 - Proprietăți comparative FOX-7 -- RDX

Proprietatea	FOX - 7	RDX
Sensibilitatea la impact (Nm)	>15	7.4
Sensibilitatea la frecare (N)	>200	120
Temperatura de deflagrație (°C)	>240	230
Densitatea (g/cm ³)	1885	1816
Energia de formare (Kj/mol)	-118.9	92.6
Viteza de deflagrație (m/s)	9040	8930
Presiunea de deflagrație (GPa)	36.04	35.64

Puține date se cunosc despre procesabilitatea și compatibilitatea cu alte materiale ale explozivului.

4. Concluzii

Este important de arătat faptul că noile materiale energetice prezentate sunt încă în faza experimentală. Proprietățile de material ale acestor substanțe trebuie investigate mai departe și îmbunătățite înainte de a fi folosite în sistemele de armament prezente sau

viitoare. Pentru a-și găsi aplicabilitate practică, aceste materiale trebuie caracterizate în detaliu, luând în considerare factori precum: procesabilitatea, performanța, sensibilitatea, compatibilitatea, stabilitatea chimică și termică, comportarea mecanică la temperatură, rata de ardere și exponentul de presiune. Nu în ultimul rând, trebuie luate în calcul prețul și disponibilitatea acestor materiale energetice.

Bibliografie

[1] TEIPEL, ULRICH, - *Energetic materials*, Wiley-vch, 2005;
 [2] PAUL, COOPER, - *Technology of explosives*, Wiley-vch, 1996;
 [3] JONAS, ZUKAS, - *Explosive effects and applications*, Springer, 1997.