



CEPTM

**CENTRO DE ESTUDIOS
DE PROSPECTIVA TECNOLÓGICA MILITAR
“GRL ENRIQUE MOSCONI”**

**ESCUELA SUPERIOR TÉCNICA
“GRL MANUEL NICOLÁS SAVIO”**

INSTITUTO UNIVERSITARIO DEL EJÉRCITO

DOCUMENTO 010816/00

**“TENDENCIAS EN MATERIALES ENERGÉTICOS
(PROPULSANTES Y EXPLOSIVOS)”**

Agosto 2016



PRESENTACION :

El CEPTM “Mosconi”, es un Centro de Estudios dependiente de la EST, cuya tarea principal es la realización de vigilancia tecnológica y estudios prospectivos, con el objetivo de contribuir a la gestión de conocimiento específico de la profesión militar.

Este documento presenta un estudio sobre “Tendencias en Materiales Energéticos – Propulsantes y Explosivos”, y fue elaborado por el Coronel de Artillería (R) Ingeniero Militar, D. Carlos Hugo Trentádue, analista a cargo del área de química del CEPTM “Mosconi” en base a su experiencia personal, consultas de expertos y el análisis del conocimiento e información disponible sobre las tecnologías y proyectos de utilidad militar y de seguridad a nivel local, regional y global.

El trabajo responde a las áreas de tecnologías de aplicación militar definidas en el documento CEPTM Nro: 010514/02, (disponible en : <http://www.ceptm.iue.edu.ar/pdf/ListadoTecnologiasAplicadasDefensa2.pdf>).

Aspiramos a que el producido por el Centro contribuya al conocimiento de los últimos avances tecnológicos por parte de nuestros profesionales militares, que se preparan para combatir en la guerra del futuro, así como que sea de utilidad para la comunidad científico académica del Instituto, y de la industria privada y estatal aplicadas a la Defensa.

CABA , 01 de Agosto de 2016

Cnl (R) Ing Mil Juan Carlos Perez Arrieu
Director CEPTM “Mosconi” – EST “ GrI MN Savio”
Facultad de Ingeniería del Ejército



ÍNDICE

<i>Introducción</i>	4
<i>Tendencias en armas y formas de combate</i>	5
<i>Tendencias en materiales energéticos</i>	6
<i>Explosivos</i>	8
Hidrógeno	8
Nitrógeno	10
Oxidantes	11
<i>Propulsión en el campo de la balística interior</i>	12
<i>Propulsión de proyectiles autopropulsados</i>	19
<i>Otras tecnologías de propulsión</i>	20
<i>Conclusiones</i>	20
<i>Materiales energéticos</i>	22
CL-20	22
NTO	24
ADN.....	26
FOX-7	29
TEX.....	33
Octanitrocubano.....	35
TTTO.....	37
TNAZ	39
FOX-12	43
HHTDD	45
GLOSARIO	47



TENDENCIAS EN MATERIALES ENERGÉTICOS

Cnl A (R) OIM Carlos Hugo Trentádue

“ . . .Vous n'ignorez pas non plus que, d'une façon générale, la force de résistance des canons et la puissance expansive de la poudre sont illimitées . . .”

De la Terre à la Lune - 1865

Jules Verne

Introducción

A mediados del Siglo XIII se produjo en Occidente¹ la aparición de una sustancia que revolucionaría el campo de los materiales energéticos y que cambiaría la forma de combatir de los humanos de allí en más: la pólvora negra.

Desde entonces y hasta fines del Siglo XIX ningún otro producto de la ciencia química desplazó a la pólvora negra como “el” material energético militar o como el único explosivo de uso civil.

En la última parte del Siglo XIX tuvo lugar un desarrollo muy importante en energética, marcado por la transición de pólvora negra a los propulsores en base a nitrocelulosa; y de cabezas de combate inertes a rellenas con altos explosivos, causando nuevamente un salto cualitativo en la manera de hacer la guerra, como se hizo dolorosamente evidente durante la Ira Guerra Mundial.

Durante el Siglo XX, a pesar de las grandes guerras de su primera mitad, hubo que esperar hasta las últimas dos décadas para que volvieran a producirse avances en el campo de los propulsores y explosivos de interés militar.

La mayoría de los procesos que realizan las cabezas de combate y la balística, (interior, exterior y terminal) – son muy dependientes de la utilización y propiedades de los materiales energéticos – propulsores y explosivos. Trataremos en este breve resumen de mostrar el estado del arte en el campo de los materiales energéticos y los caminos que se exploran para seguir avanzando en él.

¹ En Oriente ya había aparecido por lo menos un siglo antes, de acuerdo a lo que escrito en un texto de nombre “Sueños de gloria de la Capital Oriental” de 1110 DC o en publicaciones anteriores hasta del siglo VIII según Martin, W. : *THE LORE OF CATHAY*, Revell Co, Nueva York 1901, pag 25 y 26. En Occidente, el primer registro de la existencia de este tipo de sustancia se debe a un autor sólo conocido por el seudónimo de “Marcus Graecus”, (Marco el Griego), alquimista, quien escribió un libro llamado "*Liber Ignium per Comburandum Hostes*", es decir el “libro sobre el fuego para quemar enemigos”, del cual aún sobreviven seis copias que fuesen escritas en el período desde el año 1250 hasta el 1481 y en el cual aparecían varias recetas de dicho producto aunque con otros nombres.



Tendencias en armas y formas de combate

Los paradigmas de empleo de las fuerzas armadas nacionales hasta hace menos de un par de decenas de años están cambiando. Los tradicionales enfrentamientos entre fuerzas de países, donde masas de tropas maniobraban combatiéndose mutuamente aparecen cada vez como menos probables, mientras más y más estas fuerzas están siendo empleadas para desarrollar operaciones que no eran consideradas típicas en las hipótesis de empleo de las mismas pocos años atrás. Operaciones de mantenimiento o imposición de la paz, intervención en conflictos regionales o locales, a menudo bajo los auspicios de las Naciones Unidas, la OTAN o la UE, o participación en actividades de lucha contra el terrorismo y hasta como elementos de respuesta inmediata ante eventos catastróficos que afecten una nación, son hoy la norma.

Al mismo tiempo, las sociedades están menos dispuestas a aceptar bajas en las fuerzas enviadas a cumplir dichas misiones, en algunos casos bajo el lema de humanitarias, de lo que estaban dispuestas cuando lo que estaba en juego era la supervivencia del estado al cual pertenecían.

Esta situación, combinada con los avances en la ciencia y la tecnología, lleva a que se demanden prestaciones especiales de los sistemas de armas que las tropas utilizan.

Se listan a continuación algunos de los criterios que hoy se consideran como relevantes para orientar la investigación y desarrollo de nuevos sistemas de armas²:

▪ Incremento del rendimiento	▪ Alta precisión
▪ Capacidades de lanzamiento preciso a gran distancia del blanco (standoff)	▪ Alta tasa de supervivencia bajo ataque
▪ Corto tiempo de reacción, alta velocidad	▪ Incremento de requerimientos ambientales
▪ Capacidad de evadir defensas exteriores	▪ Compatibilidad con conceptos de guerra centrada en redes cibernéticas (network centric warfare)
▪ Bajos efectos colaterales	▪ Propiedades y rendimiento modificables de acuerdo al tipo de blanco

Trataremos de dar un panorama de como estos requerimientos han impactado en el campo de los materiales energéticos y cuales son los campos de desarrollo, en particular en el área de la química militar que requieren nuestra atención.

² Tomado de los Proceedings del 23rd International Symposium of Ballistics desarrollado en 2007.



Tendencias en materiales energéticos

Desde la aparición de la pólvora negra, mencionada anteriormente, tuvieron que transcurrir seiscientos años para que a finales del siglo XIX se produjese un avance disruptivo en las tecnologías de armamentos, alimentado por dos grandes fuerzas motoras; por un lado, las grandes mejoras en propulsores (las pólvoras sin humo, tanto mono como polibásicas) y la aparición de los altos explosivos (ácido pícrico - 2,4,6-trinitrophenol y TNT); y por el otro, la aplicación de métodos³ de producción altamente industrializados.

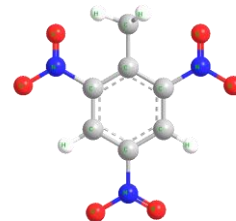


Figura 1 - TNT

La primera pólvora sin humo había sido descubierta por Paul Vieille en 1884 y puesta en servicio por Francia bajo el nombre de Poudre B a partir de 1886. Asimismo, desde 1894 los rusos comenzaron a usar ácido pícrico para llenado de munición explosiva. Ambos descubrimientos fueron rápidamente adoptados por casi todos los países. Si bien el TNT había sido descubierto en 1863 por Julius Wilbrand⁴, sólo comenzó a ser usado para carga de munición en 1902 por Alemania.

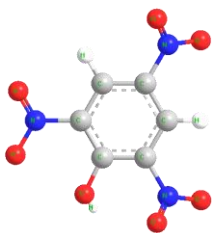


Figura 2 - Ácido pícrico - TNP

impensables con los medios disponibles hasta ese momento.

Nuevamente, como ya había sucedido en el pasado con cada progreso científico y tecnológico aplicados al campo militar, esos armamentos y materiales impusieron la adaptación de la táctica y en algunos casos de las estrategias para lograr el mejor aprovechamiento de los nuevos medios técnicos. Y quienes no lo hicieron tuvieron que pagar un gran precio, normalmente en vidas humanas, hasta que finalmente se adaptaron al nuevo ambiente de combate o desaparecieron.

El desarrollo de la química en el siglo XX permitió muchos avances tecnológicos importantes que condujeron a la obtención de mayores rendimientos de los materiales existentes y al desarrollo de nuevos productos energéticos de baja sensibilidad a la iniciación accidental.

Este último punto, consistente con la reducción de riesgos en el manipuleo y operación de las herramientas de la profesión militar, llevó a la aparición de la llamada Munición de Baja Vulnerabilidad (LOVA - Low Vulnerability Ammunition), como la Composición B (60% RDX/ 40% TNT); los explosivos de ligante plástico, (PBX - Plastic Bonded Explosives, generalmente conteniendo altos porcentajes de

³ B. Janzon: Swedish military explosives development in modern time – from Nobel to nitrogen clusters, *KKrVA Handlingar & Tidskrift, Journal of the Royal Academy of War Sciences, Sweden*, 209(2005)5, pp 38-55 y 209(2005)6, pp 78-92 (también FOI-S-2019-SE), 2005

⁴ Julius Bernhard Friedrich Adolph Wilbrand (1839 – 1906). Químico alemán que lo propuso como colorante amarillo. Recién en 1891, Carl Haeussermann, otro químico de la misma nacionalidad describió sus propiedades explosivas.



RDX/HMX, en una matriz plástica inerte) y explosivos para municiones insensibles (IM – Insensitive Munition o también, MURAT - Munitions à risques atténués).

Pero pese a esos avances casi nada sucedió en el campo de los materiales energéticos hasta fines de siglo, cuando hacen su aparición un conjunto de nuevas sustancias energéticas, que fueron sintetizadas y pudieron ser fabricadas. Y desde entonces continua la búsqueda de nuevas sustancias, habiéndose obtenido muy recientemente compuestos tales como los iones⁵ N^{5+} y N^{5-} e intermediarios del hidrógeno metálico a escala laboratorio⁶.

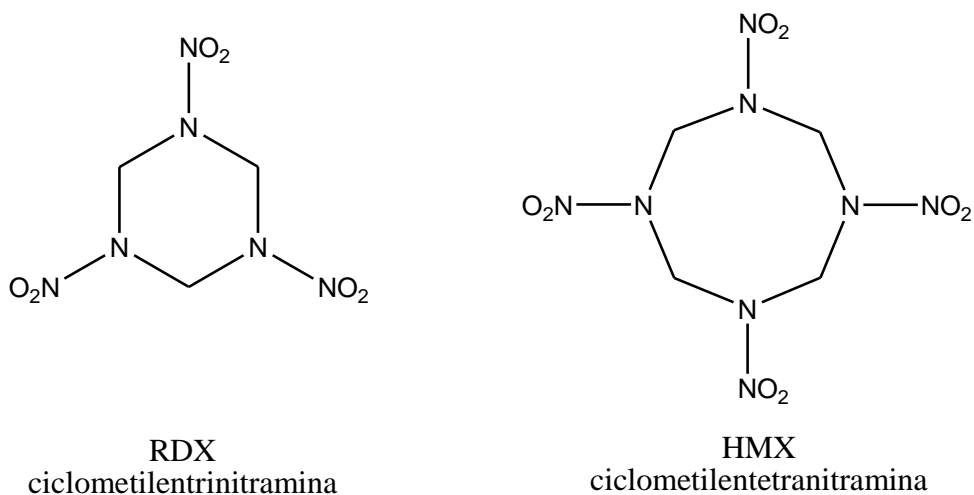


Figura 3 - Las "estrellas" energéticas de la primera mitad del siglo XX

De manera general, los materiales energéticos se refieren a sustancias que almacenan una gran cantidad de energía química que puede ser liberada, siendo clasificados como propulsores, explosivos y combustibles. En el contexto de este documento, definiremos a los materiales energéticos como una clase de compuestos y formulaciones que contienen una alta cantidad de energía potencial química almacenada que puede ser liberada de forma controlada a través de sistemas de armas. Esto incluye, pero no está limitado a, materiales tales como explosivos, propulsores, composiciones pirotécnicas y sus ingredientes.

Si bien los cambios y tendencias no han sido los únicos desarrollos en el campo de la propulsión, en el marco de este trabajo concentraremos nuestra atención en alguno de los más notables energéticos aparecidos en este período⁷.

⁵ Butler, R: *Rocket science in the making*. Chemistry and Industry Nov 2009.

⁶ John W. Cole and Isaac F. Silvera: *Metallic Hydrogen Propelled Launch Vehicles for Lunar Missions*, AIP Conf. Proc. 1103, 117 (2009), DOI:10.1063/1.3115485 y también W. J. Nellis: *Metastable Metallic Hydrogen Glass*; Lawrence Livermore National Laboratory, 2001.

⁷ Otro campo vinculado directamente a la propulsión que ha recibido un gran impulso en los últimos años ha sido el de los sistemas que utilizan el aire como oxidante. Particularmente los ramjets (o más correctamente en castellano estatorreactores), de uso tradicional en misiles y los scramjets (estatorreactores de combustión supersónica).



Los materiales energéticos han encontrado también aplicación en sistemas de protección, como en el blindaje reactivo⁸ tradicional y en más novedoso blindaje activo, como el DAS (Defensive Aid Systems, también llamado Active Protection System – APS – o Active Armour)⁹.

La principal razón por la cual estos desarrollos en el campo de los materiales energéticos no pudieron ser llevados a cabo anteriormente se debió a la falta de comprensión de las estructuras moleculares de las sustancias involucradas. El desarrollo de la química estructural y del instrumental, como asimismo el continuo avance en el campo de la síntesis química, han permitido que hoy se pueda avanzar en la obtención de compuestos cada vez más sofisticados a un costo cada vez más accesible.

Explosivos

La imagen tradicional de los explosivos es que éstos son sustancias constituidas por CHON, es decir estructuras moleculares, en general planas, que contienen carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno. Actualmente existen muchos otros tipos de materiales energéticos, con moléculas o iones que adoptan estructuras tipo “jaula” y a menudo “tensas” (CL-20, TEX, ONC, HNC, TTTO, NX). Otras que no contienen carbono (ADN), o que tienen estructuras anilladas (TNAZ, N₅⁻). O que poseen grupos funcionales de alta densidad (FOX-12, HHTDD).

Las estructuras que contengan anillos cerrados dan mayor densidad cristalina, lo que influye positivamente en la eficiencia del energético, pues todas las propiedades explosivas o propulsantes son directamente dependientes de dicho parámetro.

Hidrógeno

Actualmente, desde el punto de vista de sus propiedades calculadas, se considera que el hidrógeno metálico sería el material energético óptimo, con un rendimiento relativo 30 veces superior respecto del HMX (véase la Tabla 1). Esta sustancia aún tiene que ser producida y es muy pronto para determinar si alguna vez será segura para su manipuleo y posible utilización.

Para formar hidrógeno metálico se necesitan presiones del orden de los 4×10^6 atm (405 GPa), es decir un 30% superiores a las del centro de la Tierra. Esta sustancia, propuesta teóricamente en 1935¹⁰, se supone que es uno de los candidatos a formar parte del núcleo de algunos planetas gaseosos como Júpiter. A principios de 2016, un grupo de la University of Edinburgh, en el Reino Unido, ha obtenido un precursor de este material¹¹ y el trabajo continúa para poder llegar a este superfluido¹².

⁸ Inicialmente en base a estudios soviéticos durante la IIda GM, fue patentado por un investigador alemán trabajando en Israel en 1970 e implementado por primera vez en tanques operacionales por los israelíes durante la ocupación del Líbano en 1982. Ver *Jane's International Defence Review* 7/1997, pg. 15.

⁹ Ver sistemas Drozd-2 y ARENA rusos y Trophy de Rafael Ind

¹⁰ Wigner, E. y Huntington, H.: *On the Possibility of a Metallic Modification of Hydrogen*. J. Chem. Phys. 3, 764 (1935). <http://dx.doi.org/10.1063/1.1749590>. Último acceso 22 Jul 2016.

¹¹ Dalladay-Simpson, P, Howie, R. T., Gregoryanz, E: *Evidence for a new phase of dense hydrogen above 325 gigapascals*. Nature 529, 63–67(07 January 2016). [doi:10.1038/nature16164](https://doi.org/10.1038/nature16164). Último acceso 22 Jul 2016.

¹² Una descripción del estado del arte en este campo puede verse en <http://www.scientificamerican.com/article/the-race-to-turn-gassy-hydrogen-into-solid-metal/>. Último acceso 22 Jul 2016.



El hidrógeno metálico debe tener una densidad de energía almacenada muy alta, aproximadamente diez veces la del H₂ líquido a una presión de 1 bar. Por lo tanto al revertir a su estado diatómico normal en condiciones normales de presión y temperatura, la energía entregada también sería muy grande, pudiéndose emplear como propulsante en el caso de un cambio de estado a baja velocidad o como explosivo si la velocidad fuese mayor. El impulso específico calculado del hidrógeno metálico, es aproximadamente 5 veces el del propulsante líquido H₂/O₂ (~363s) utilizado como combustible típico para lanzar vehículos al espacio. Este gran aumento de impulso específico podrá dar lugar al diseño de vehículos espaciales con menores requerimientos de espacio para tanques de almacenamiento de combustibles y oxidantes, dejando más lugar disponible para transporte de carga útil.

Tabla 1 - Propiedades calculadas de algunos HEDM (algunos no producidos aún)¹³

Compuesto	Densidad ³ [g/cm ³]	D [km/s]	P _{CJ} [GPa]	Energía Rel. V/V ₀ = 2.2 HMX=100	I _{sp} [s]
TNT	1.63	6.93	21	58 ³	--
RDX	1.63	8.3	28.3	104 ³	269
HMX	1.89	9.3	39.3	100	269
CL-20	2.04	10.0	47.8	119	273
N ₅ ⁺ N ₅ ⁻	1.93-2.07	12.7	69	160	313
N ₄ (T _d , tetrahédrico)	2.3	15.5	122	310	424
N ₈	2.7	19	206	498	--
TTTO	2.62	10.8	133	265	288
Poli-N	3.9	30	660	1058	516
Metal-H	0.8	--	--	~3000 ²	~1700

Notación:

D = velocidad de detonación; P_{CJ} = presión de detonación (Chapman-Jouguet); Energía relativa a una expansión 2.2, relevante para aceleración de metales; I_{sp} = impulso específico, relevante para propulsión en armas de tubo y PA

- 1) D más baja en diferentes direcciones relativas a los planos cristalinos
- 2) Sólo energía de descomposición. La posible combustión del H₂ formado agregará energía e impulso adicionales.
- 3) Valores estimados

¹³ Varios autores: *Proceedings 23rd International Symposium of Ballistics* y Kubota N. *Propellants and Explosives*



Nitrógeno

Nuestro conocimiento del campo de los energéticos ha colocado al presente al nitrógeno como el ingrediente energético más importante en un explosivo.

Él puede ligarse químicamente con oxidantes tales como oxígeno o flúor, para oxidar parte o todo el contenido elemental de hidrógeno y carbono de una sustancia. La ventaja es que esta reacción de oxidación no va en detrimento del calor de formación. Enlaces similares de dichos oxidantes al carbono resultan en una disminución del calor de formación y energía potencial, cuando comparamos los rendimientos bajo las mismas condiciones.

Tabla 2 – Datos relevantes de algunos materiales energéticos¹⁴

Substancia	Fórmula	H_{exp} (MJ/kg)	N (%)	Balace de Oxígeno (%)	ρ (kg/m ³)
NG	(ONO ₂) ₃ (CH ₂) ₂ CH	6.32	18.50	+3.5	1590
AP	NH ₄ ClO ₄	1.11	11.04	+34.0	1950
NA	NH ₄ NO ₃	1.6	35	+20	1720
RDX	(NNO ₂) ₃ (CH ₂) ₃	5.40	37.84	-21.6	1820
HMX	(NNO ₂) ₄ (CH ₂) ₄	5.36	37.83	-21.6	1900
PETN	(NNO ₂) ₄ (CH ₂) ₄ C	5.90	17.72	-10.1	1760
TNT	(NO ₂) ₃ C ₇ H ₅	5.07	18.50	-73.9	1650
TNB	(NO ₂) ₃ C ₆ N ₃	5.34	19.72	-56.3	1760
Tetril	(NO ₂) ₄ C ₇ H ₅ N	5.53	24.39	-47.4	1730
Acido Pítrico	(NO ₂) ₃ C ₆ H ₂ OH	5.03	18.37	-45.4	1770
CL-20	(NNO ₂) ₆ (CH) ₆	6.80	38.45	-11.0	2040
HNB	(NO ₂) ₆ C ₆	6.92	24.14	0.00	1985

Otro factor importante en relación al rendimiento del nitrógeno en explosivos y propulsantes, es que al producirse la reacción, idealmente, éste se convierte totalmente en nitrógeno gaseoso, bimolecular

¹⁴ Adaptado de Kubota, N.: *Propellants and Explosives: Thermochemical Aspects of Combustion*. Wiley-VCH; 2005 y Klapötke, Thomas M.: *High Energy Density Materials*; Springer, Berlin 2007.



y como tal, contribuye significativamente a la presión de detonación. A ese efecto, el oxígeno (o flúor) y el carbono vienen en segundo lugar.

El compuesto químico que incorpora mayor porcentaje de grupos nitro es el hexanitrobenzeno (HNB), que exhibe la mayor energía de detonación de cualquier aromático, como podemos observar en la tabla precedente (Tabla 2).

Lo expresado ha dirigido el interés de los investigadores cada vez más hacia la búsqueda de incorporar nitrógeno en estructuras aromáticas heterocíclicas, como veremos en los compuestos de los anexos.

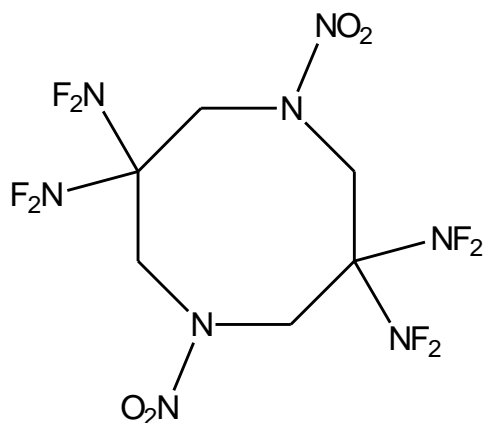


Figura 4 - HNFx

El hidrógeno es el constituyente elemental menos importante en cuanto a su contribución energética, excepto para propulsores donde el H₂ creado durante la combustión servirá para disminuir el peso molecular medio de los gases, lo que lo hace interesante pues esto ayudará a incrementar el impulso específico del mismo.

Oxidantes

Otra tendencia es el reemplazo de oxígeno por flúor. Este reemplazo tiende a mejorar algunas propiedades explosivas de la sustancia, al aumentar la densidad de la cual dependen varias de aquellas. Por ejemplo, la introducción de grupos de difluoroamina en el HMX, obteniendo el HNFx,

incrementará la densidad y como consecuencia también mejorarán el impulso específico y presión de detonación.

En la tabla siguiente podemos ver el efecto de este cambio:

Tabla 3 - Propiedades de HMX y HNFx (HMX fluorado)¹⁵

Substancia	ρ (g/cm ³)	P (GPa)	I_{sp} (s)
HMX	1.90	37.4	272
HNFx	1.99	47.4	285

Otra opción es también utilizar el oxígeno atmosférico para participar en la reacción de combustión o detonación de un combustible de alta energía.

Entre los combustibles más energéticos se encuentran metales como el boro, aluminio y magnesio, que también puede ser mezclados con explosivos actuando como oxidantes¹⁶. Asimismo el agregado de

¹⁵ Committee on Advanced Energetic Materials and Manufacturing Technologies: *ADVANCED ENERGETIC MATERIALS*; National Academies Press, Washington, 2004

¹⁶ El Oak Ridge National Laboratory en los EEUU, está investigando estos metales, en la forma de nanopartículas para ser usados como reemplazo de combustibles tradicionales en motores a explosión. Ver http://www.ornl.gov/info/ornlreview/v39_1_06/article18.shtml.



metales como el aluminio en composiciones explosivas clásicas, como el Amatol, Baronal, H6, Minol, Torpex, Trialen 105 entre otros; y en formulaciones de propulsores, tales como los motores del CP30, y del Aspide, ha sido una práctica habitual desde hace muchos años para mejorar las propiedades de los mismos (T_{exp} , I_{esp} , etc.).

Empleo

Entre los usos posibles e inmediatos de estas sustancias explosivas de alta densidad de energía, está su inclusión en formulaciones, en bajas proporciones, con ingredientes para su estabilización, para obtener los requerimientos de IM, mientras que se logran los mismos rendimientos de sistemas explosivos menos estables. Así un dispositivo que contenga CL-20 al 70%, con adecuada estabilización, puede comparar su rendimiento con un sistema de alto contenido de RDX, (si pasamos por alto los factores de costo). Análogamente, uno puede pensar en la utilización de explosivos como el ONC o el N_8 para aumentar las propiedades, por ejemplo, del mismo CL-20.

La evolución en los procesos químicos ocurrida a partir de los años 90 ha hecho posible producir materiales energéticos que permiten incrementos del 20-60 % en el rendimiento de sistemas de armas existentes o en desarrollo. La aplicación de nuevas tecnologías, tales como la obtención de nanomateriales, también pueden utilizarse para disminuir la sensibilidad, aumentar el rendimiento y proporcionar propiedades que pueden hacerse a medida de las necesidades.

El desafío de crear moléculas de creciente potencial explosivo no es sencillo, haciéndose cada vez más difícil la búsqueda de compuestos energéticos novedosos o el obtener procesos industriales económicamente viables para producir las sustancias que se calcula poseen las propiedades buscadas. Asimismo, cada nuevo adelanto por lo general es acompañado por muchos años adicionales para el desarrollo del proceso de producción y calificación.

Propulsión en el campo de la balística interior

El estudio de la balística, desde el punto de vista formal de las matemáticas y la física, ha sido llevado a cabo por algunas de las mentes más brillantes de la historia, comenzando con Nicolás Tartaglia y continuando con Leonardo da Vinci, Galileo, Euler, Laplace, Lagrange, von Neumann y von Karman, entre otros. Pero ha sido también en los últimos años del siglo pasado que el desarrollo de la herramienta computacional e instrumentos capaces de registrar y medir los fenómenos involucrados en los procesos de propulsión, han posibilitado la comprensión de dichos fenómenos y su cuantificación, a través del desarrollo y aplicación de la dinámica de fluidos de múltiples fases, la cinética química y la respuesta mecánica de los energéticos involucrados.

En el limitado contexto de este documento, nos concentraremos en las tendencias en el campo de la química de los productos que participan en la balística interior.

Podemos mencionar, sin embargo y sólo a modo de ejemplo, que además de la propulsión química convencional realizada por medio de propulsores sólidos, también hoy aparecen en estudio nuevas tecnologías, tales como los propulsores líquidos inyectados regenerativos, los aceleradores de ram



(RAMAC/SCRAMAC)^{17,18,19;20} ; la propulsión electrotérmica (ET)²¹ y la propulsión electrotérmica-química (ETC). Si bien el campo de investigación en este último tipo de propulsión es más amplio, el mayor avance está dado en los sistemas de ignición de propulsante de munición. Los componentes de ignición convencional son reemplazados con un inyector de plasma. El inyector de plasma contiene un puente de alambre que une dos electrodos. Cuando se aplica un pulso de alta corriente, alta tensión, el alambre del puente inicia una descarga de plasma de alta temperatura que ignita el propulsante químico circundante, iniciando la combustión del mismo más rápidamente y de manera uniforme.²²

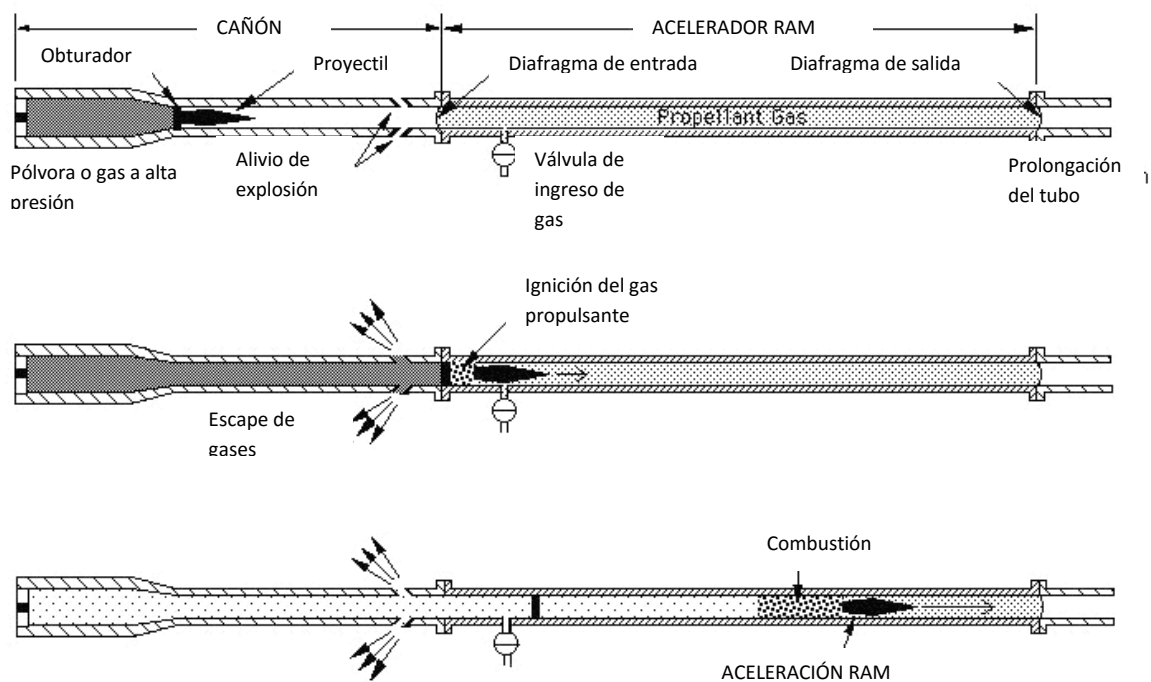


Figura 5 - Esquema de funcionamiento de un acelerador Ram

- (a) El cañón es cargado un proyectil y un obturador, llenando la recámara con propulsante sólido típico o gas a alta presión. El Acelerador Ram se carga con una mezcla combustible gaseosa a 5 -200 atm
- (b) El cañón dispara el proyectil y obturador dentro del acelerador Ram.
- (c) Al llegar el proyectil al sector del acelerador, el obturador sella el mismo, se inicia la combustión manteniendo la onda de presión que acelera el proyectil a alta velocidad

Adaptado de <http://jim2b.blogspot.com.ar/2010/10/case-for-space-vii-ram-accelerator.html>

¹⁷ M Giraud, A Bruckner, K Takayama K, P Bauer, C Knowlen, Y Hamate: *What about the Ram Accelerators? History, principles, performances and applications*. 55th Aeroballistic range Association Meeting, Freiburg, Germany, 2004.

¹⁸ J F Legendre, M Giraud, M Henner: *Velocity Performance in RAMAC 90 Multistage Experiments*. AIAA joint Propulsion Conference, Cleveland, USA, paper 98-3447, 1998.

¹⁹ K Takayama, A Sasoh. : *Ram Accelerators – Proceedings of the 3rd International Workshop*, Sendai, Japan, Springer Eds., 1997

²⁰ <http://www.tbfg.org/papers/Ram%20Accelerator%20Technical%20Risks%20ISDC07.pdf>

²¹ Los sistemas de propulsión electrotérmicos aceleran el propulsante por calentamiento. Hay tres sub-tipos: resistojets, arcjets y sistemas inductiva o radiativamente climatizados. <http://sci.esa.int/smart-1/34201-electric-spacecraft-propulsion/?fbodylongid=1537> . Último acceso 22 Jul 2016.

²² Recent Activities in Electro-Thermal Chemical Launcher Technologies at BAE Systems. <http://www.dtic.mil/cgi-bin/GetTRDoc?AD=ADA476392> . Último acceso 22 Jul 2016.



Por otra parte, la propulsión electromagnética (en todas sus variantes EM, MAG/cañón acelerador magnético, railgun) cada vez está más próxima a su implementación práctica y tiene el potencial para producir velocidades de lanzamiento extremas²³.

Tabla 4 - Composiciones típicas de propulsantes para armas de tubo²⁴

Propulsante	Constituyente	% en peso
M1	NC	83
	DNT	10
	DBF + DFA	6
	Otros	1
M30A2	NC	27
	NG	22
	NQ	46
	Etilcentralita	1
	Nitrato de potasio	3
JA-2	NC	60
	DEGDN	24
	NQ	15
	Otros	1
XM39	RDX	76
	Butil acetato de celulosa	12
	NC	4
	Citrato de acetiltriethyl	7
	Etilcentralita	1

Los propulsantes tradicionales de artillería de tubo doble-base (NC-NG) y triple-base (NC-NG-NQ) podrán, en el largo plazo, sustituirse por nuevos materiales, tales como el FOX-12, con un mejor rendimiento, mucho mejor estabilidad térmica y sin necesidad de añadir aditivos estabilizadores. Esto también está siendo impulsado por la búsqueda de municiones que cumplan con las condiciones de IM y propulsantes LOVA. En la Tabla 4 podemos ver las composiciones de algunos propulsantes en uso.

La distribución típica de la energía generada durante la combustión de un propulsante en la recámara de un arma de tubo deja poco más del 30% de la misma para la propulsión:

Calor sensible de combustión	42%
Energía cinética de los gases	3%
Pérdida de calor	20%
Pérdidas mecánicas	3%
Energía remanente para propulsión	32%

²³ Ver proyecto DDG-1000 de la Armada de EEUU que prevé un cañón de 300 km de alcance utilizando esta tecnología. <http://www.onr.navy.mil/media-center/fact-sheets/electromagnetic-railgun.aspx>

²⁴ Las composiciones porcentuales son aproximadas.



Asimismo, para un proyectil lanzado por un cañón, 2/3 del impulso se gasta en la aceleración de los gases formados por la combustión del propulsante. Por lo tanto una forma obvia de aumentar el rendimiento de los mismos será reducir el peso molecular de los gases que se producen en la combustión del mismo. En este contexto, como ya vimos anteriormente, el propulsor óptimo debería ser hidrógeno metálico, donde la propulsión se producirá sólo por gas hidrógeno, aunque esto sólo será posible en un futuro no cercano. Pero también hay otras posibilidades, como aumentar, por ejemplo, el contenido de hidrógeno en los gases y por lo tanto reducir su densidad.

La propulsión electrotérmica-química ET(C), que ya mencionamos anteriormente, ofrece un camino más rápido para obtener mejores rendimientos, por lo que está siendo evaluada para su implementación operacional.

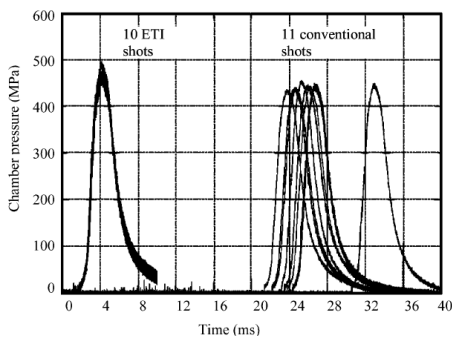


Figura 6 - Comparación de presiones de recámara con disparos hechos con ETC y con iniciación convencional

Un cañón ETC es una pieza de artillería a propulsante sólido en la cual el sistema de ignición convencional (tren de fuego) ha sido reemplazado con una fuente capilar de plasma. Algunos de los beneficios de este sistema de ignición en los cañones ETC son la reducción de los tiempos de ignición, que como vemos en la Figura 6, donde los sistemas de ignición normales demandan en el orden de 30 ms para ignitar el propulsante contra 4 ms del sistema de plasma, la repetitividad de los mismos y una notable mejora en el encendido y combustión del propulsante (pólvora), como podemos ver en las Figura 6 y Figura 7²⁵ donde se observa que se obtienen, para un mismo propulsante, presiones de

recámara más altas, casi sin dispersión en el comportamiento en la recámara y una gran regularidad en las velocidades de boca aún a distintas temperaturas de acondicionamiento de la munición.

Tubos de mayor resistencia, mejores proyectiles y materiales significarán que podrán utilizarse presiones más altas; la propulsión ETC o líquida pueden hacer posible adaptar y mantener las presiones durante más tiempo obteniendo mejores rendimientos y nuevos propulsores y aditivos pueden reducir la temperatura a altos rendimientos y por lo tanto reducir el desgaste.

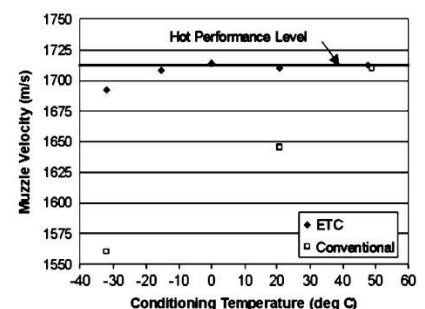


Figura 7 - Velocidad de boca con ambos sistemas

Las vainas combustibles o la munición sin vaina pueden contribuir a disminuir el peso de municiones y por lo tanto aumentar la capacidad de almacenamiento en los vehículos de transporte, otorgar mayor energía por carga y cadencias de fuego más altas.

²⁵ Jahn Dyvik, Juleigh Herbig, Randall Appleton, John O'Reilly, Jonathan Shin: *Recent Activities in Electro-Thermal Chemical Launcher Technologies at BAE Systems*; 2006



Algunas otras innovaciones referidas a la munición son los Propulsores Extruídos, Impregnados (IE)²⁶ y propulsores con rotura programada de granos (PSS)²⁷.

Los IE son propulsores monobásicos extruídos que, a través de un tratamiento superficial de dos capas, una con nitroglicerina y otra con un aditivo no energético, obtienen un aumento significativo de su rendimiento balístico y también reducen su sensibilidad a la temperatura.

Los propulsores con rotura programada de grano (Programmed Splitting Stick Propellant) son estudiados desde mediados de los 80. Esta tecnología se basa en un concepto que permite programar un incremento sustancial en la superficie de combustión en cualquier momento deseado en el ciclo de la balística interior, particularmente después de que se ha alcanzado la presión máxima y la presión comienza a caer rápidamente a medida que el proyectil se mueve hacia la boca. Esto permite que pueda ser empleada una alta densidad de carga sin un incremento de la superficie de combustión inicial que produciría una temprana sobrepresión en el ciclo o, en el otro extremo, la combustión incompleta de la carga a la salida del proyectil.

La búsqueda de propulsores con mayor densidad de energía ha sido siempre el objetivo de los productores de munición y en ese sentido tres han sido los caminos usados:

- el desarrollo de nuevas formulaciones con mayores energías específicas
- granos propulsores y configuraciones de carga que permitan el incremento de la densidad de carga (lo cual es bastante difícil de lograr con proyectiles avanzados de energía cinética que poseen largos penetradores que se introducen en la carga)
- técnicas para programar la entrega de energía de tal forma de que la máxima presión deseada es alcanzada tan pronto como sea posible y se mantenga casi constante hasta el final de la combustión.

Como expresamos anteriormente, una tendencia de desarrollo son las LOVA o propulsores IM, que son menos sensibles a la iniciación accidental tanto por calor o impactos mecánicos. Por lo general están diseñados como propulsores compuestos modificados con RDX o HMX como el oxidante y un polímero como agente combustible y flegmatizante, como vimos en la tabla anterior (Tabla 4) con la composición de la pólvora XM39. Esto ha ampliado el campo de desarrollo al incluir a los polímeros energéticos y elastómeros termoplásticos (TPE) que no sólo cumplen la función ligante sino que también son parte de la entrega de energía, como veremos en la sección siguiente (Propulsión de proyectiles autopropulsados).

²⁶ <http://www.dtic.mil/ndia/2002gun/ryr.pdf>. Último acceso 26 Jul 2016.

²⁷ <http://www.arl.army.mil/arlreports/2001/ARL-TR-2584.pdf>. Pág 16. Fig 7. Último acceso 26 Jul 2016.

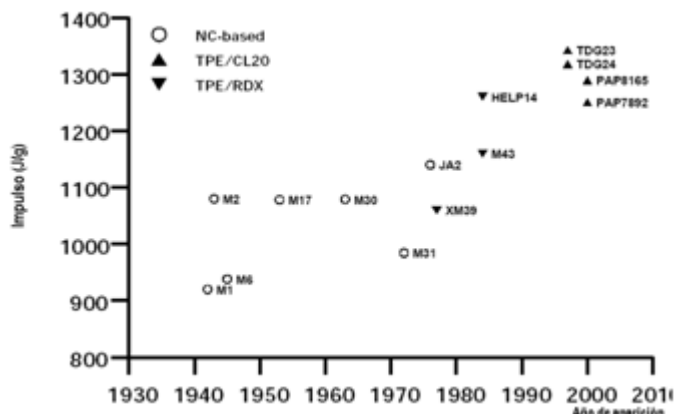


Figura 8 - Impulso de propulsores desarrollados en el último siglo

A modo de ejemplo podemos ver en la Figura 8²⁸ el incremento del impulso en Jules por gramo de diversas composiciones propulsores para armas de tubo del último siglo, En particular es de destacar la pólvora M1, de uso común en nuestra artillería, monobásica, la M30, tribásica y la JA 2 del cañón 120mm del M1 Abrahams, cuyas composiciones aproximadas vimos en la Tabla 4.

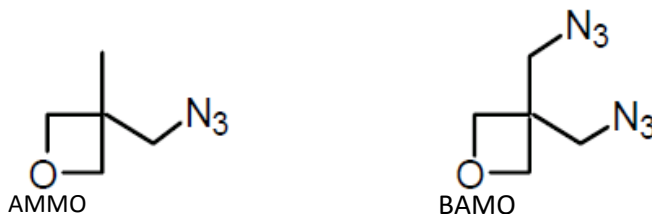


Figura 9 - Algunos oxetanos de interés

Para buscar mayor energía en la boca del arma, algunos propulsores que están siendo ensayados o ya han entrado en producción, son compuestos, es decir, que a diferencia de los tradicionales propulsores homogéneos, como las pólvoras mono y bibásicas, están constituidos por un sólido energético soportado en una matriz de un elastómero termoplástico (ETPE) que también es energético. Los oxidantes usados para este fin son el RDX y el CL-20, mientras que los polímeros son de la familia de los oxetanos, es decir de la familia del 1-3 óxido de propileno, a los que se le pueden introducir grupos funcionales como ester nítricos, azidas o nitroaminas. En la Figura 9 podemos ver dos ejemplos de monómeros usados para este fin. Además del ETPE y el oxidante, pueden estar presentes sustancias como la NQ, TEX o TATB para “refrigerar” la composición, pero su empleo está limitado a fin de no disminuir el impulso de las composiciones.

²⁸ Albert W. Horst y otros: *Insensitive High Energy Propellants for Advanced Gun Concepts*; Army Research Laboratory, Aberdeen Proving Ground, 2001.



Tabla 5 - Propulsantes compuestos para armas²⁹

	M30	M43	TDG-002	TDG-009	TDG-019
NC	28.00	4.00			
%Nitrógeno(tenor)	(12.60)	(12.60)			
NG	22.50				
NQ	47.70				
Etilcentralita	1.50	0.40			
Criolita	0.30				
RDX		76.00		58.00	76.00
Acetato(Bu) de celulosa		12.00			
Bis dinitropropilacetal		3.80			
Bis dinitropropilformal		3.80			
CL-20			78.00		
TEX				18.00	
BAMO			14.30	6.00	6.00
AMMO			7.70	18.00	
GAP					18.00
Propiedades					
Temperatura (K)	3022	3004	3722	2570	3262
Fuerza (J/g)	1078	1155	1356	1070	1294

En la Tabla 5 podemos ver algunos datos de estas formulaciones, usando como referencia la pólvora tribásica M30 (usada típicamente en munición de tanques), comparada con una composición M43, compuesta, basada en una nitramina (RDX) y tres composiciones de las descritas en el párrafo anterior

Eurengo está comercializando propulsantes de este tipo para calibres típicos de artillería y tanques basados en FOX-7, también comercializado como DADNE y en FOX-12, también conocido como GUDN.

Tomando en cuenta los desarrollos de pólvoras actuales y las tendencias en este campo, las energías de boca³⁰ para sistemas de tubo operacionales, medianos y pesados, podrán aumentar hasta en un

²⁹ Realizado en base a diversas fuentes.



50 % en el largo plazo. Se prevé que se pueden alcanzar en el corto plazo velocidades iniciales de 2000 m/s y superiores para sistemas de alto rendimiento como cañones de tanques (velocidades actuales para munición APFSDS son del orden de 1700m/s). Estas altas velocidades permiten mayores alcances, una mejor capacidad de penetración y mayores probabilidades de impacto contra blancos móviles. Esto puede significar la reaparición de nuevos sistemas de artillería de defensa aérea de calibres entre 20 y 57 mm.

Propulsión de proyectiles autopropulsados

Los propulsores de cohetes y misiles tradicionales de alto rendimiento hasta hace poco tiempo han sido los propulsores compuestos, usando normalmente al perclorato de amonio como principal componente energético, y un ligante plástico, normalmente un polímero que sirve como combustible.

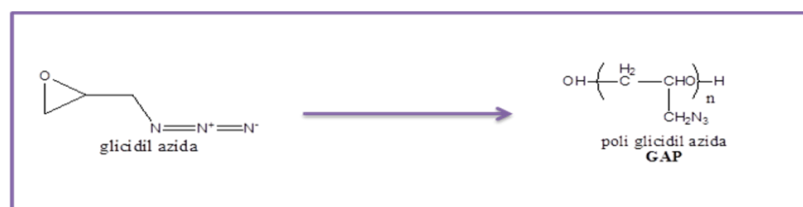


Figura 10 - Monómero y polímero GAP

Pero, en la búsqueda de propulsores con menor emisión de humos, una de las principales limitaciones del perclorato de amonio, en los últimos años se han obtenido nuevos oxidantes, como el ADN o HNF que poseen rendimientos similares o superiores a aquel y sirven como oxidantes en motores cohete de propulsante sólido.

Asimismo, la utilización de ligantes poliméricos basados en azidas orgánicas permite que estos dejen de ser sólo consumidores de energía durante el proceso de combustión, sino que también la entregan. Ejemplos de este tipo de compuestos son el GAP o el Poly-NIMMO³¹ que pueden servir para incrementar el impulso específico de propulsores compuestos³².

Por ejemplo un propulsante compuesto hecho con 80% PA y 20% GAP permite obtener un impulso específico de 260s, lo que es aproximadamente un 12 % mayor que una formulación similar con PA y HTPB.

En la Tabla 6 vemos el caso de propulsores homogéneos modificados con este tipo de azidas, llamados propulsores **nitroazida** (N-A) y podemos comparar algunas de sus propiedades:

³⁰ J E Backofen. "Practical propulsion by directed energetic processes". Presented at 22nd Inter-national Symposium on Ballistics, Vancouver, Canada 2005. BRIGS Report 05-1, Brigs Co., 4192 Hales Ford Road, Moneta, VA 24121, USA, 2005

³¹ Poli-3,3-bis (azidometil) oxetano

³² Ver Patente US5837930 - Propulsores, en particular para la propulsión de vehículos tales como cohetes, y procesos para su preparación



Tabla 6 - Propiedades de algunas composiciones

Composición	Doble Base (%)	N-A (%)
NC	37.5	37.5
NG	50.0	50.0
DEP	12.5	---
GAP	---	12.5
Propiedades		
ρ (kg/m ³)	1530	1590
T _f (K)	2560	2960
I _{sp} (s)	237	253

Otras tecnologías de propulsión

Una manera posible para aumentar el rendimiento será utilizar oxígeno atmosférico y permitir que el dispositivo de propulsión sólo contenga el combustible. Algunos de esos mecanismos son los ramjets, scramjets y motores de detonación pulsante (PDE)^{33, 34} (y por supuesto los más complicados turbofán como los usados por algunos misiles crucero³⁵). Un dispositivo especial, simple es el estatorreactor de combustible sólido (SOFRAM)³⁶. El uso de oxígeno atmosférico permitirá quintuplicar el rendimiento por unidad de masa de combustible, en comparación con un cohete tradicional.

Un inconveniente de todos estos motores, excepto el PDE que puede operar desde velocidad cero, es que requieren alta velocidad inicial para funcionar. Las formas de resolver esta limitación es el lanzamiento por medio de un cañón o con la inclusión de un cohete que actúe como booster.

Otros problemas son el diseño, fabricación, precisión, fuerza y otras propiedades de los materiales del propulsor, la cámara de combustión y su tobera de Laval (los PDE no necesitan tobera).

La dinámica de fluidos computacional moderna ha significado ventajas similares para el modelado de combustión en motores de propulsión como lo ha sido para la balística interior de cañones. Pero aún serán necesarios nuevos avances en ese campo para superar los problemas de modelización de propulsores sólidos y dispositivos de propulsión que toman el oxígeno del aire. Importantes problemas todavía pendientes son los flujos reactivos, la turbulencia, las ondas de choque y su interacción con el flujo.

CONCLUSIONES

³³ J. Tegnér J, S. Olsson: *Multi cycle experiments on a pulse detonation engine*. FOI-R—0136—SE, ISSN 1650-1942, FOI, Suecia, 2001

³⁴ M. Berglund, J Tegnér, N. Wingborg: *A contemporary study of research on tactical missile propulsion*. FOI-R—1706—SE, ISSN 1650-1942, FOI, Suecia, 2005

³⁵ <http://www.fas.org/man/dod-101/sys/smart/bgm-109.htm>

³⁶ R.G. Veraar, A.E.H.J. Mayer: *The Role of the TNO Free Jet Test Facility in Solid Fuel Ramjet Projectile Development*. AIAA-2005-3828, 2005



Como hemos visto, el mundo de los productos energéticos ha sufrido una serie de avances significativos en los últimos años, fundamentalmente debido a la comprensión de las estructuras moleculares que los caracterizan, la posibilidad de hacer moléculas a medida y a un mayor conocimiento de los modelos teóricos que gobiernan los procesos de combustión, propulsión y detonación. Todos estos factores se expresan en algunas conclusiones que hemos enunciado durante el trabajo y que podemos sintetizar como sigue:

- La primera es referida a que el hidrógeno metálico, con un rendimiento relativo 30 veces el del HMX, puede ser visto como el óptimo material energético ("químico").
- Asimismo, el desarrollo evolutivo de los materiales enérgicos, fundamentalmente a partir de la década de 1990 permite incrementos de 20-60 % en el rendimiento de sistemas de armas en un futuro próximo.
- Estos avances no sólo impactan en sistemas de armas futuros sino también en sistemas armas de tubo actualmente operacionales, donde, se podrían aumentar hasta en un 50% las energías de boca obtenidas, lo que probablemente impondrá, para poder tomar ventaja de estos avances en propulsión, el rediseño de los sistemas de freno, amortiguación y recuperación debido al incremento del retroceso.
- Velocidades de boca de 2000 m/s y mayores pueden alcanzarse con regularidad para sistemas de alto rendimiento como cañones de tanque.
- Sistemas de propulsión que usan el aire como fuente del oxidante, como el estatorreactor, el scramjet o el PDE pueden, en teoría, dar mejoras de rendimiento de hasta 500 % en relación con la propulsión cohete.
- Las velocidades de boca alcanzables actualmente o en el corto plazo, combinadas con las formas de proyectiles aerodinámicas óptimas y la propulsión usando estatorreactores pueden dar aumentos de alcance varias veces superiores a los de hoy.
- Para ojivas tanto aéreas como submarinas, el uso del ambiente circundante como fuente del oxidante puede aumentar la energía disponible en un 500 % respecto a los explosivos actuales.

Agregamos a continuación un compendio de los compuestos que se conoce están siendo explorados como energéticos en el mundo y algún camino de síntesis de los mismos.

Finalmente espero que este resumen haya mostrado que las ciencias sobre armas, cabezas de combate y balística ya no pueden considerarse maduras, que el desarrollo científico-tecnológico abre muchas nuevas opciones y que esto impone mayores exigencias de la demanda sobre la investigación, diseño e ingeniería. Cualquier nación que se abstenga de participar en estos procesos correrá el riesgo de tener armas, municiones y sistemas de protección que pueden resultar insuficientes o de hacer inversiones en materiales de defensa obsoletos. Y aunque los recursos económicos disponibles para participar activamente no sean suficientes para ser protagonistas de los mismos, no existen excusas para no capacitar a los recursos humanos en las áreas técnicas para comprender esos procesos de cambio y estar en capacidad para asesorar a quienes tienen la responsabilidad de conducir la defensa de nuestro país.



Materiales energéticos

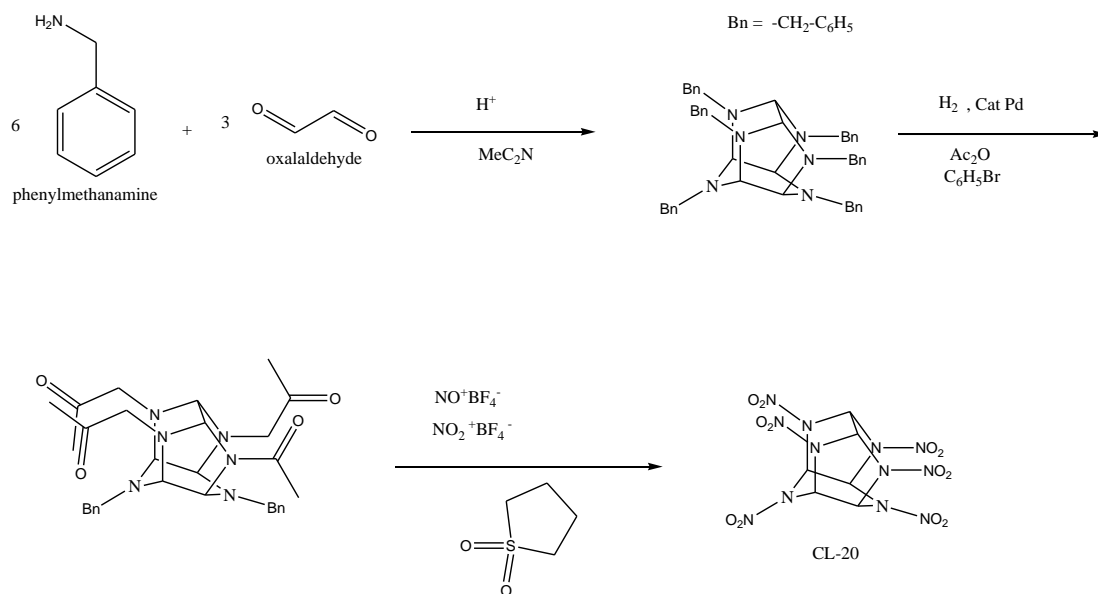
CL-20

El **2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitano** es un compuesto energético desarrollado inicialmente como aditivo para propulsores en la Naval Air Weapons Station (NAWS) China Lake en los EEUU. También llamado CL-20 o HNIW, es una nitramina, de fórmula $C_6H_6N_{12}O_{12}$, produce 20% más de energía que propulsores CMDB basados en HMX (octógeno). Fue sintetizado por primera vez por el Dr. Arnold Nielson en 1987 después de un proceso de más de 15 años de investigación. Es el más poderoso de los explosivos no nucleares producido en gran escala.

Su calor de formación ($\Delta H_{f,r}$) es positivo, +0.96 MJ/kg y su calor de explosión (ΔH_{exp}) es 6.80 MJ/kg. Tiene mejores propiedades explosivas que el HMX, tanto en su densidad 2040 kg/m³ como su velocidad de detonación calculada en 10.100 m/s, aunque experimentalmente esté en los 9400m/s, como asimismo tiene menor sensibilidad al impacto y a la fricción. Su punto de fusión es de aproximadamente 240°C Se encuentra en cuatro formas cristalinas, estables a distintas temperaturas. Sólo las formas ϵ y β son usadas para propulsores.

Debido a su baja emisión de gases visibles y su impulso específico de 281 s es muy atractivo para propulsante de proyectiles autopropulsados.

Su única limitación es el costo de producción. Aún cuando existen métodos eficientes de nitración de los derivados del acetil isowurtzitano, con diferentes mezclas de ácidos, la desbencilación de los productos de condensación de la bencilamina y el glyoxal requiere el empleo de costosos catalizadores base paladio, por lo que aún falta mucho camino para hacer su costo similar al del HMX.

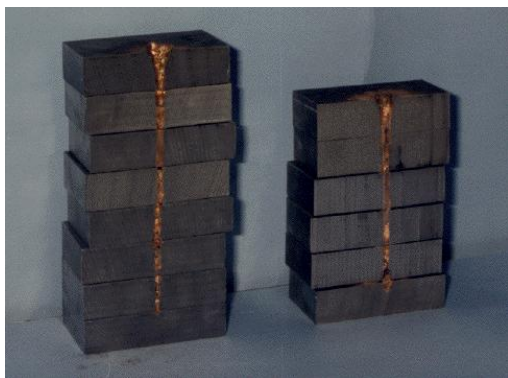


Dentro de las caracterizaciones de este novedoso producto energético podemos decir que es una polinitramina poliazopolicíclica encajonada. Sus características de combustión y detonación pueden mejorarse cuando es formado en nanopartículas de medida uniforme.



El descubrimiento original del Dr. Nielson asombró a la comunidad científica pues desarrolló un proceso para construir la “caja o jaula” usando una simple reacción y estableciendo así un nuevo tipo de química de las glicoxialaminas.

Estado actual de desarrollo:



Es producido comercialmente por la Thiokol Corporation de Ogden, Utah, en EEUU; por EURENCO, perteneciente mayoritariamente a la SNPE de Francia, con participación de SAAB de Suecia y Patria de Finlandia; en China, India y otros países.

Figura 11 - Resultados de un test de rendimiento de penetración (1989) con una carga de 30 g de CL20 sin refinar (izquierda) comparada con una de PBXN-5

Cada laja es de una pulgada de espesor en acero de blindaje

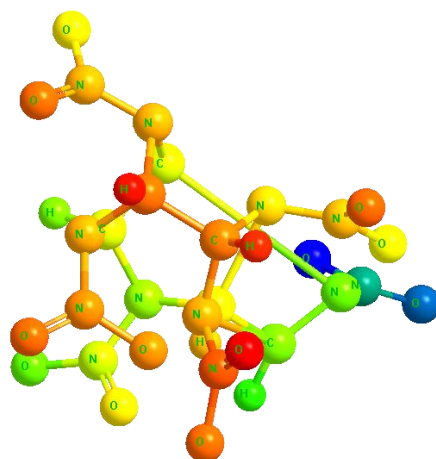


Figura 12 - CL-20

<http://www.eurenco.com/content/explosives/defence-security/high-explosives/cl-20/>

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002228601300447X>

<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/prop.201500300/abstract>

http://blogs.sciencemag.org/pipeline/archives/2011/11/11/things_i_wont_work_with_hexanitrohexaazaisowurtzitane

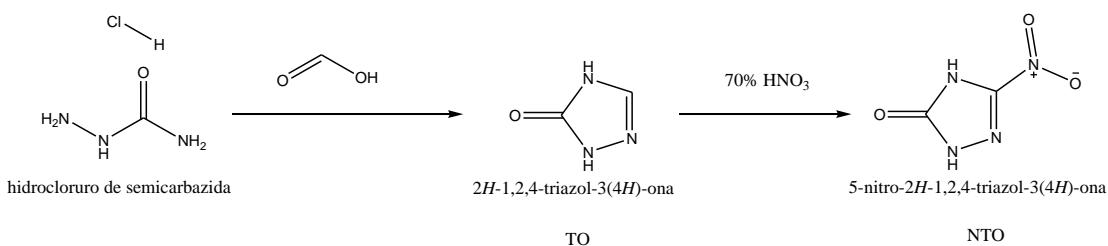


NTO

El **3-Nitro-1,2,4-triazol-5-ona**, también llamado NTO, es un explosivo que proviene de la búsqueda de compuestos de baja sensibilidad a la iniciación. Tiene propiedades explosivas similares aunque un poco menores al RDX, pero es térmicamente más estable y su sensibilidad a la iniciación accidental es menor.

Su fórmula química es $C_2H_2N_4O_3$ y su peso molecular es de 130.1 g/mol. Es moderadamente soluble en agua, dando soluciones de color amarillento. Forma sales estables con varios metales, que son explosivos, siendo algunas, como la de amonio y diaminas explosivos primarios. Su velocidad de detonación es de 8600 m/s lo que lo convierte en una alternativa interesante a otros compuestos de similar rendimiento pero mayor sensibilidad.

Se lo prepara en dos etapas³⁷, comenzando con la preparación del 1,2,4 triazol-5-ona (TO). Este intermediario es preparado por la reacción del hidrocloreto de semicarbazida en presencia de ácido fórmico para que luego, en una segunda etapa, sea nitrado con nítrico al 70%.



También se lo conoce como 5-oxi-3nitro-1,2,4-triazol (ONTA) y 5-nitro-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-ona y su estructura es la que muestra la figura 12. Se reportó su síntesis por primera vez en 1905, pero el proceso actual se ha desarrollado a partir del publicado en los '60s en la Unión Soviética³⁸, recibiendo renovado interés en los '80s.

Tabla³⁹ 7 - Valores de velocidad de detonación de diversos compuestos por origen

Origen de los datos:	NTO	HMX	RDX	PETN	TATB
franceses	8510	9100	8850	8500	8000
checos	8590	9130	8890	8930	
EEUU	8560	9300	8930		8100

Estado actual de desarrollo:

EURENCO ofrece cuatro variedades cristalográficas de NTO. EEUU tenía en 1999 una planta con capacidad suficiente para producir batches para llenado de bombas de hasta 500 kg de peso de carga (Mk 84). Asimismo, Ensign Bickford Defense en el mismo año poseía una capacidad de producción de 2700 ton/año. Dynamit Nobel también produce este explosivo en Alemania desde 2006.

³⁷ Ver patente US 4733610

³⁸ Chippen, G. I., Bokalder, R. P. y Grinshtein, V. Y.: *1,2,4-triazol-3-ona and its nitro and amino derivatives*, Chemistry of Heterocyclic Compounds, 2, (1), 110-116; 1966.

³⁹ Tomado de Smith. M. y Cliff M. : *NTO based explosive formulation*; DSTO Aeronautical and Maritime Research Laboratory, Marzo 1999.



[http://dspace.dsto.defence.gov.au/dspace/bitstream/1947/3884/1/DSTO-TR-0796%20%20\(1\)%20PR.pdf](http://dspace.dsto.defence.gov.au/dspace/bitstream/1947/3884/1/DSTO-TR-0796%20%20(1)%20PR.pdf)

<http://chemringnobel.no/products/base-products/nto/>

<http://www.eurenco.com/content/explosives/defence-security/high-explosives/insensitive-explosives/nto/>

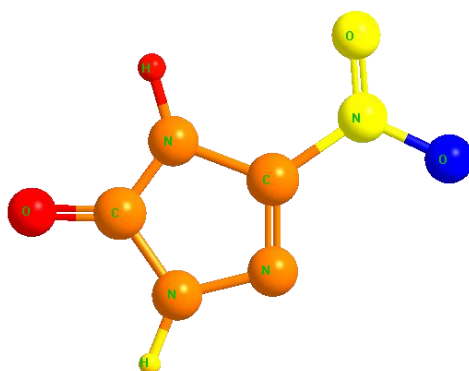


Figura 13 - NTO



ADN

La Dinitramida de amonio, ADN, es un oxidante fuerte y un explosivo. Es un compuesto iónico con la fórmula:



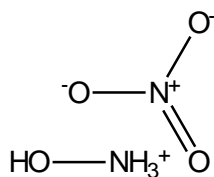
La existencia de dinitramidas estables fue publicada por primera vez en 1991 en dos solicitudes de patentes⁴⁰ presentadas por el laboratorio SRI de los EEUU. El anión $\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$ fue nombrado como dinitramida por primera vez. Su calor de formación ($\Delta H_{f,r}$) es -1.22 MJ/kg , con una densidad de 1720 kg/m^3 y su velocidad de detonación es de 7000 m/s .

Si bien es innegable que se hizo un gran esfuerzo por la síntesis y empleo de ADN en la Unión Soviética, debido a su alto impacto estratégico militar, nunca se publicó nada de ello hasta que SRI difundió las patentes, cuando la Unión Soviética ya no existía. No fue hasta que FOI (el instituto de investigación científica para la defensa sueco) inventó un nuevo proceso en un solo paso para hacer ADN en 1996 que comenzó a popularizarse la investigación sobre este compuesto y EURECO Bofors comenzó la producción piloto en 1997.

Uno de las posibles aplicaciones del ADN es como un reemplazo del perclorato de amonio o potasio en propulsores compuestos. Usado como reemplazo del perclorato da mayor impulso, pero más importante aun, no se genera el humo secundario que se produce cuando un compuesto de perclorato se quema produciendo cloruro de hidrógeno. Asimismo, el ADN tiene mejor comportamiento toxicológico que el PA.

	Fórmula	H_{exp} (MJ/kg)	N%	Balace de Oxígeno (%)	ρ (kg/m ³)
ADN	$\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$			-4.4	1720
CL-20	$(\text{NNO}_2)_6(\text{CH})_6$	6.80	38.45	-11.0	2040

Otro empleo que se considera adecuado para este tipo de HEDM es en cargas de profundidad, donde combinado con aluminio como combustible, el ADN reemplaza tanto el oxidante convencional, que es un perclorato y el explosivo que normalmente es RDX. Como el RDX tiene un balance de oxígeno más negativo, el ADN tiene mayor capacidad de combustionar al aluminio por unidad de peso de carga, lo que incrementa la cantidad y temperatura de los gases, aumentando la energía de la burbuja



nitrate de hidroxil amonio

Un propulsante tradicional desde 1960 para los vehículos espaciales, tanto civiles como militares, es la hidrazina y la monometilhidrazina asimétrica (UMDH). La gran limitación de estos es sus elevados niveles de toxicidad. Un nuevo monopropulsante líquido con ADN está siendo

⁴⁰ Patentes US 5198204 y 5254324 presentadas en 1991 y dadas en 1993 por J. Botaro y otros.

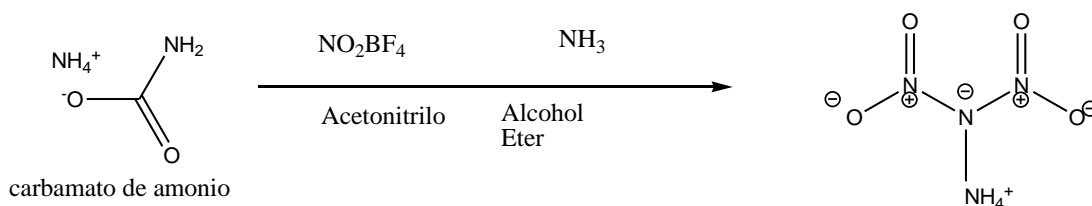


evaluado como reemplazo de esas sustancias debido tanto a sus mejores propiedades ambientales como a un mayor impulso específico. La composición es una solución de ADN en alcohol con una pequeña cantidad de agua. En la tabla siguiente podemos ver la comparación de las propiedades de esa solución con una de hidrazina y otra de nitrato de hidroxil amonio (HAN). Podemos ver que la dosis letal media de la solución de ADN es varios órdenes de magnitud mayor que de la hidrazina y cuatro veces la del HAN puro.

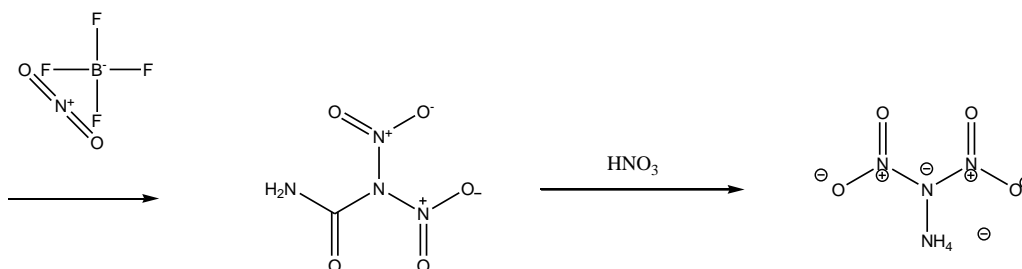
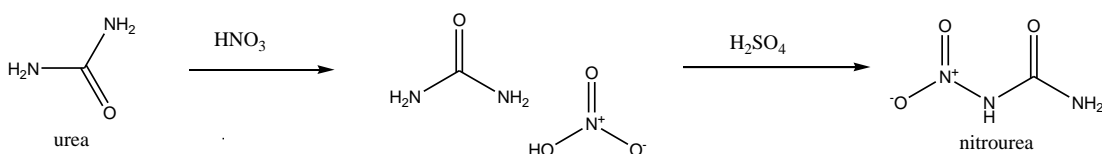
Tabla⁴¹ 8 – Propiedades de algunos propulsores líquidos

	Impulso específico (Ns/kg)	LD 50 ⁴² (mg/kg)
ADN/Glicerina/Agua	2420	1360
MMHA/ Glicerina/Agua	2001	325
Hidrazina	2325	59

Para su obtención se pueden seguir dos rutas:



O la siguiente:



⁴¹ Dinitramide news – EURENCO Group; October 2004

⁴² LD50: Dosis letal para el 50 % de los afectados. Estudio realizado en ratas por vía oral.



Estado de desarrollo:

Existen patentes para procesos de producción en Suecia (FOI), Alemania (ICT), UK (Quinetis) y EEUU (ATK Thiokol y Prath and Whitney). Comercializado, entre otros por EURECO.

Su estructura puede verse en la figura 11.

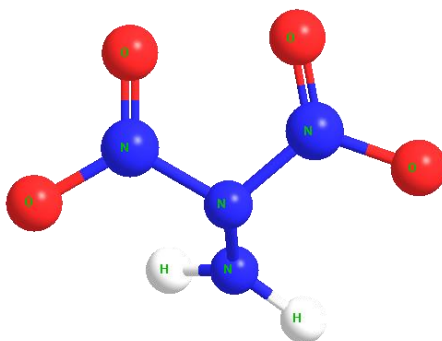


Figura 14 – ADN

<http://www.eurenco.com/content/explosives/defence-security/oxidizers-energetic-polymers/adn/>

<http://cdn.intechweb.org/pdfs/13473.pdf>



FOX-7

El **1,1-diamino-2,2-dinitroetileno (DADNE)** también llamado FOX-7 es un compuesto energético de propiedades explosivas que fue sintetizado en 1998 en Suecia por FOI (Agencia de Investigaciones para la Defensa Sueca, en ese entonces llamado FOA, Establecimiento para la Investigación para la Defensa Nacional). De allí su nombre FOX = **FOI eXplosive**.

Este compuesto de fórmula química $C_2H_4N_4O_4$, tiene las propiedades listadas a continuación:

Calor de formación	-32 kcal/mol
Densidad cristalina calculada	1885 kg/m ³
Energía de activación	58 kcal/mol (40 para el RDX)
Velocidad de detonación medida	8870 m/s
Presión de detonación	34 GPa (34.5 para el RDX)

El FOX-7 es considerablemente más resistente a todas las formas de impacto y fricción que cualquiera de los explosivos militares en servicio hoy y tiene el mismo rendimiento que el RDX. Esta combinación de seguridad y rendimiento lo hacen único. Además puede utilizarse también como un ingrediente principal de propulsores de alto rendimiento.

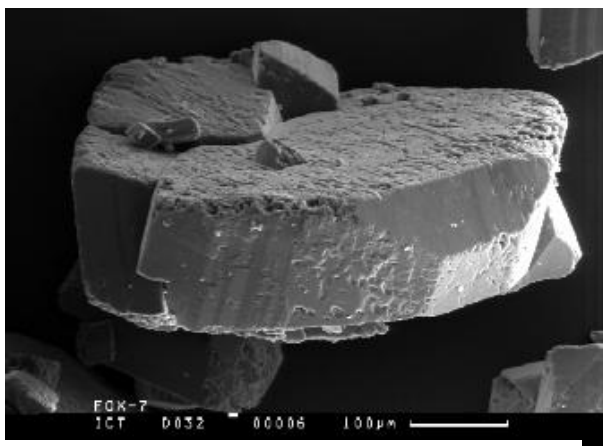


Figura 15 - Imagen de FOX-7 en un Microscopio de Barrido Electrónico

La Composición B ha sido el explosivo estándar para munición de artillería de la mayoría de los países occidentales desde hace casi cincuenta años. Si bien los resultados obtenidos en materia de eficiencia explosiva, seguridad y costos han sido satisfactorios, debido a los problemas que posee, particularmente su encogimiento durante el curado, que se traduce en fisuras y oquedades en la estructura, pobre sensibilidad al impacto y reacciones violentas cuando se lo lleva a descomposición térmica, se está buscando algún explosivo alternativo que posea cualidades similares y mejor comportamiento al fundido y cristalización.

De hecho, al ser usado en propulsores CMDB reemplazando al RDX se obtienen mejores impulsos⁴³. La comparación de las sensibilidades⁴⁴ a la iniciación con respecto al RDX puede verse a continuación donde claramente se observan las mejores prestaciones que atañen al FOX-7:

⁴³ <http://www.intdetsymp.org/detsymp2002/PaperSubmit/FinalManuscript/pdf/Karlsson-165.pdf>

⁴⁴ Tomado de Fuhr, I., Mikonsaari, I.: *Production and Characterization of Insensitive Explosives*; Fraunhofer Institut für Chemische Technologie (ICT), Pfingztal, 2005.



	FOX-7	RDX
Impacto (Nm)	25	7.4
Fricción (N)	240	120

Aparentemente, la causa de sus excelentes propiedades es debida a su estructura cristalina que se “acomoda” en capas lo que le da una gran estabilidad frente a estímulos mecánicos.

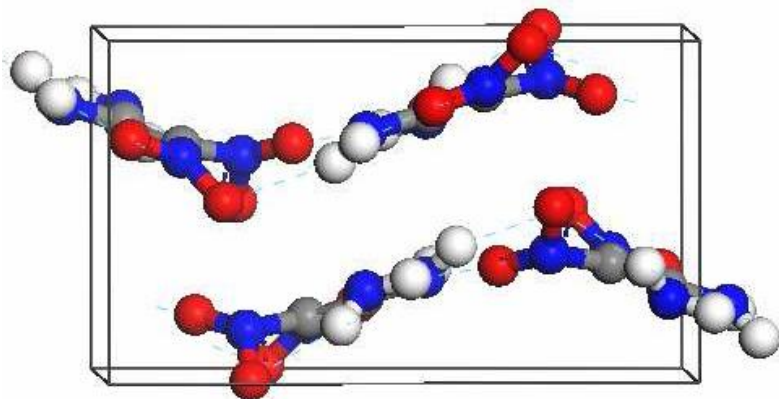


Figura 16 - Celda unitaria de FOX-7

Otra ventaja es que es químicamente inerte, lo que lo hace compatible con casi todos los plastificantes, isocianatos o polímeros usados en formulaciones explosivas. Es soluble en algunos solventes orgánicos, lo que permite recrystalizarlo en los procesos de producción de tamaños de partículas definidos. Esto puede verse en los tests de compatibilidad desarrollados por el método de calorimetría de flujo de calor (HFC) que se detallan en la Tabla siguiente, donde el valor de referencia aceptado en los ensayos Stanag 4147 es $C < 10$ J/g/semana para determinar si dos materiales son o no compatibles:

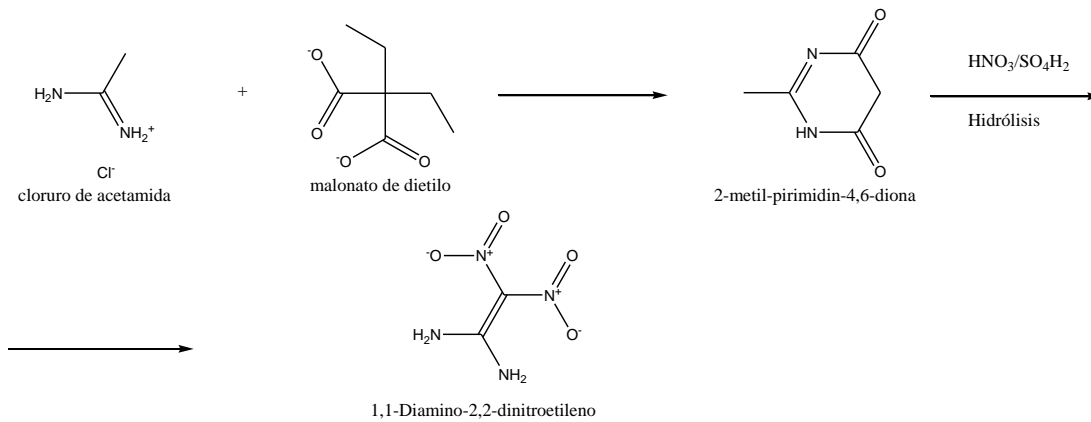
Tabla 9 - Compatibilidad del FOX-7 con diversos materiales

Polímeros:	C (J/g/semana)
CAB (BF900)	-0.38
Estane	-0.26
GAP (SNPE)	-0.44
HTPB (Krasol LBH)	0.13
Viton	0.03
Isocianatos:	
H ₁₂ MDI	0.41
Plastificantes:	
Butil-NENA	0.16
K-10	0.44

En composiciones prensadas con cera, para la fabricación de cargas huecas, se han obtenido buenos resultados de penetración similares a los de la Comp B sobre acero de blindaje, con 230mm contra 265mm de este último.



Una ruta de obtención es la que se marca a continuación:



Otro empleo que se está evaluando es como material energético en propulsores para LOVA.

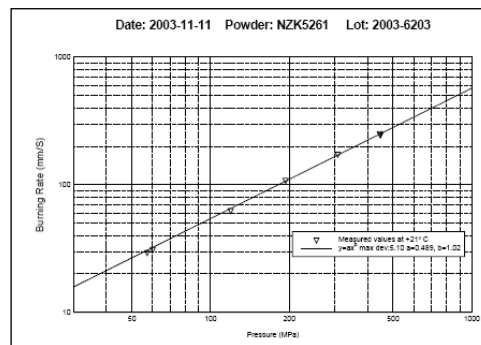
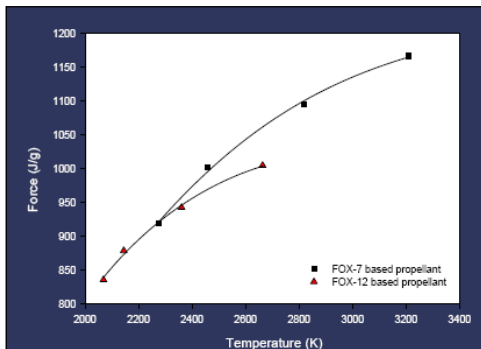


Figura 17 - Fuerza vs Temp de varias LOVA y

Velocidad de combustión vs presión de un LOVA base FOX-7

Como podemos ver en la figura 14 un propulsante Bofors conteniendo 60% de FOX-7 genera una velocidad de combustión de 55 mm/s a 100MPa de presión con un exponente de 1, similar a formulaciones de referencia conteniendo RDX.

En este sentido empresas como EURECO y otras en los EEUU están explorando el reemplazo del RDX u HMX tanto con FOX-7 como con FOX-12 en CMDDB, es decir propulsores para cañones con bajo o ningún contenido de NC.

Estado de desarrollo:

Es producido y comercializado por EURECO a escala planta piloto desde 2004. Los niveles de precios cuando se alcance la escala industrial se calculan menores que los del TATB, en el orden del NTO.

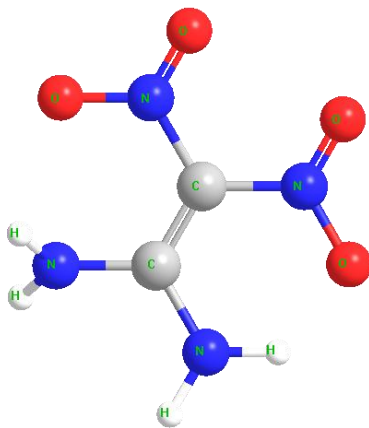


Figura 18 - FOX-7



TEX

El **4,10-dinitro-2,6,8,12-tetraoxa-4,10-diazatetraciclo dodecano** o también 4,10-Dinitro-2,6,8,12-tetraoxa-4,10-diazaisowurtzitane, más fácilmente identificado como TEX es un compuesto energético que presenta buenas características para su uso como explosivo secundario insensible con la más alta densidad dentro de las N-nitraminas debido a su estructura cristalina. Dicha densidad medida a 1.99 kg/cm³ le permite alcanzar una velocidad de detonación de 8665 m/s.

El TEX es muy energético, combinando alta velocidad de detonación con baja sensibilidad a estímulos mecánicos y buena estabilidad térmica. Los ciclos del isowurtzitano tensionan la estructura en la “jaula” y aumentan así el contenido de energía de la molécula. Una parte de la potencia explosiva de TEX se deriva de esta estructura enjaulada.

La naturaleza insensible de TEX sugiere que puede ser una alternativa adecuada de alto rendimiento para explosivos tales como el TATB y NTO, dando así propiedades explosivas de la clase RDX a composiciones insensibles. Las cifras de rendimiento comparativo de estos explosivos se muestran en la tabla siguiente:

Table 10 - Comparación de propiedades del TEX

Explosivo	Calculado			Medido			
	Densidad (g/cm ³)	VOD (m/s)	P _{CJ} (Kbar)	Densidad (g/cm ³)	VOD (m/s)	P _{CJ} (Kbar)	Impacto (J)
TEX	1.99	8665	370.00	1.99			24.25
RDX	1.82	8802	359.58	1.77	8700	338	5.90
HMX	1.90	9046	392.56	1.905	9110	390	6.40
NTO	1.91	8348	286.39				71.71

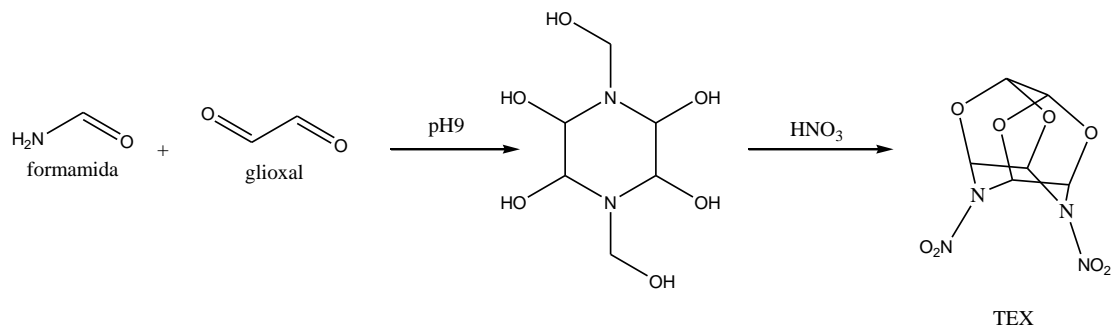
Cristaliza dando cristales de color amarillento.

La síntesis original de TEX publicada⁴⁵ en 1990 involucra la nitración de una mezcla de 1,4-diformil-2,3,5,6-tetrahidropiperazina (DFTHP) y glioxal con una mezcla nitrante de ácidos sulfúrico y nítrico concentrados. Este proceso requiere de más de dos días para completarse, con muy bajo rendimiento. Más tarde se desarrolló un proceso⁴⁶ donde se podía hacer la nitración de DFTHP a TEX en ausencia de glioxal e incluso en condiciones de nitración muy leves.

Un proceso de obtención es el mostrado a continuación:

⁴⁵ V. T. Ramakrishnan, M. Vedachalam, and J. H. Boyer: *Heterocycles*; 31; 479,1990.

⁴⁶ Highsmith, T., Edwards, W y Wardle, R; “*Synthesis of 4,10-Dinitro-2,6,8,12-tetraoxa-4,10-Diaza tetracyclo [5.5.0.0.05,903,11]-Dodecane.*” Patente EEUU 5498711 de 1996.



Estado de desarrollo:

Es producido y comercializado por EURECO a escala planta piloto desde 2004.

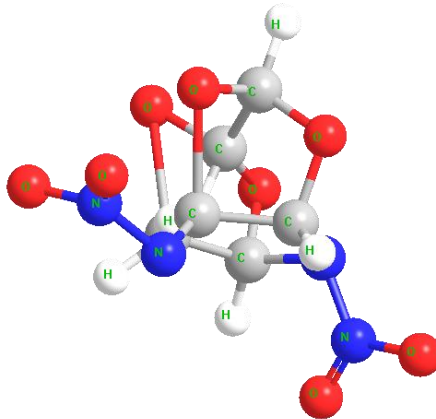


Figura 19 - TEX



Octanitrocubano

La publicación de la primera producción de **octanitrocubano** por Philip E. Eaton y Mao-Xi Zhang de la Universidad de Chicago apareció en enero de 2001. De acuerdo a los cálculos, este explosivo debería ser uno de los más poderosos explosivos no nucleares. Es un interesante caso donde primero se diseñó la sustancia en un tablero y luego se buscó como fabricarla, a tal punto que sus propiedades fueron calculadas antes que el primer miligramo fuese obtenido en el laboratorio.

Es un sólido blanco, estable (temperatura de descomposición mayor 200 °C), moderadamente soluble en hexano y soluble en solventes orgánicos polares. Se caracteriza por ser un compuesto altamente energético, con un balance de oxígeno igual a cero y con una velocidad de detonación teórica es de 10,1 km/s mientras que la reacción de descomposición es altamente exotérmica, con la formación de doce moles gaseosos por mol del sólido reactante:



La presión de detonación es de 489 kbar ó 482,60 atm, la cual es un 24 y 40 por ciento mayor a la de HMX y RDX respectivamente. La temperatura de explosión es de 5800 °C y el volumen de gas 611 dm³/kg ó 283,5 dm³/mol.

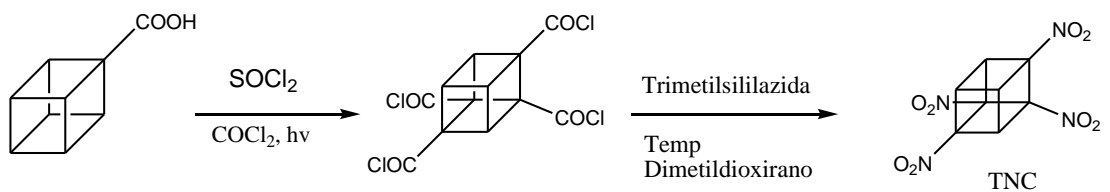
La densidad calculada oscila entre 2,135 y 2,137 g/cm³, mientras que el dato experimental por difracción de rayos X es de 1,979 g/cm³. Esta gran diferencia se puede explicar a partir de la existencia de polimorfismos en la red cristalina, siendo el compuesto analizado uno de menor empacamiento.

Muchas de las características de este compuesto están basadas en el Cubano, que es, en sí mismo, una molécula única con algunas propiedades físicas y químicas extraordinarias. Los ángulo de enlace C-C en el cubano son de 90 °, altamente distorsionados de los 109.5° teóricos para un enlace entre átomos de carbono tipo sp³. Esta distorsión se manifiesta en una alta energía de tensión, entre 166 a 188 kcal/mol, y en un calor de formación en el rango entre +144 a +166 kcal/mol.⁴⁷ El cubano tiene una densidad de 1,29 g/cm³ y es estable hasta 220 °C, habiéndose reportado su obtención en 1964⁴⁸

El proceso de producción a escala laboratorio parte del ácido cubanoico según la reacción siguiente:

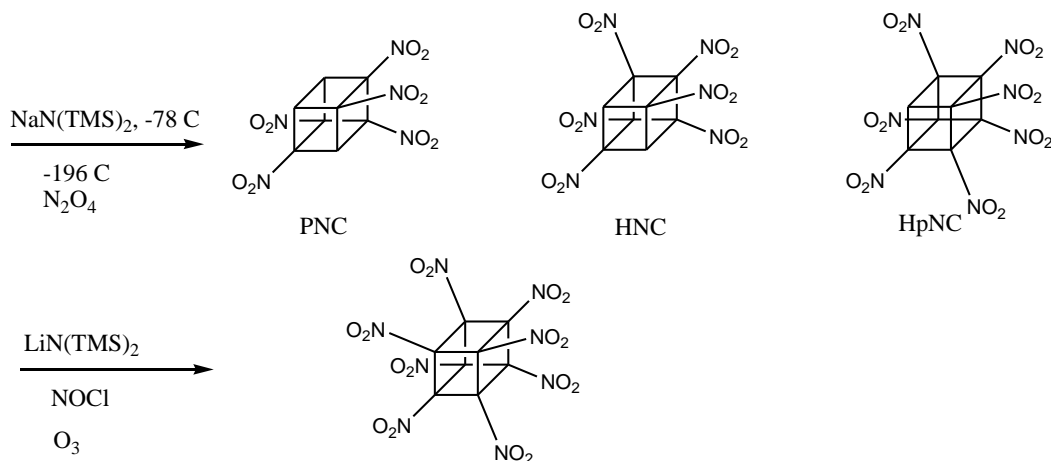
⁴⁷ A. LaFrate: "Design and Synthesis of Explosives: Polynitrocubanes and High Nitrogen Content Heterocycles"; 2005

⁴⁸ Eaton, P. E.; Cole, T. W.: *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, 86, 962.



Reacción de Kharash-Brown

Rearreglo de Curtius



El proceso de producción, aún a escala laboratorio, tiene 38 pasos. Y la densidad cristalina obtenida es menor que la del heptanitrocubano (2.028 kg/cm^3), lo que hace a este último una alternativa interesante como explosivo insensible.

Factores como la gran entalpía de descomposición, alta estabilidad y alta densidad hacen de este compuesto un gran explosivo, no obstante las diferentes rutas síntesis son complejas y están lejos de poder ser aplicadas para la producción a gran escala.

Densidades ⁴⁹ en g/cm^3	Calculada	Medida	Temp °C
Cubano	1.29	1.29	
1,4-dinitrocubano	1.66	1.66	257
1,3,5-trinitrocubano	1.77	1.76	267
1,3,5,7-tetranitrocubano	1.86	1.81	277
1,2,3,5,7-pentanitrocubano	1.93	1.96	
Octanitrocubano	2.13	1.99	

Estado de desarrollo:

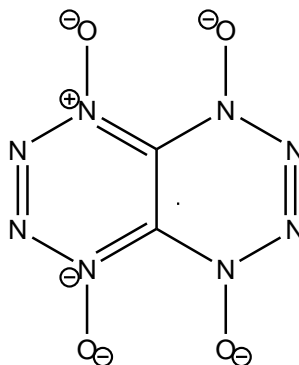
El principal obstáculo para obtener esta sustancia no es sólo la complejidad del proceso sino el material de partida, dicarboxilato de dimetil cubano, que cuesta varias decenas de miles de dólares por kilogramo, por lo que por un tiempo no dejará los laboratorios.

⁴⁹ Adaptado de Teipel, Ulrich: "Energetic Materials", Wiley-VCH, Weinheim, 2005.



TTTO

La **Tetrazino-tetrazina-tetraoxido**, [1,2,3,4]Tetrazino-[5,6-e]-[1,2,3,4]tetrazina-[1,3,5,7] te-traóxido o TTTO, es un material al cual se está buscando sintetizar, pues sus propiedades calculadas lo hacen un candidato importante para ser un material energético de alta densidad. La estructura más probable para este compuesto de fórmula $N_8C_2O_4$ es de simetría respecto de los 2 carbonos como se muestra abajo.



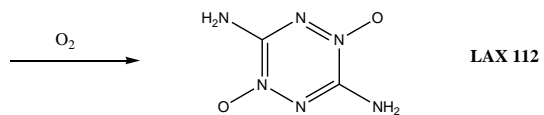
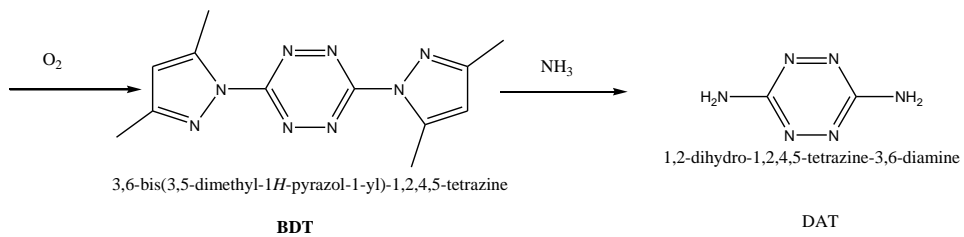
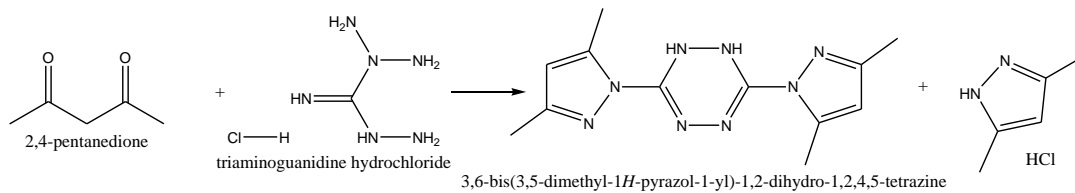
Los valores calculados indican que su densidad cristalina es superior a 2 g/cm^3 y su energía de formación mayor a 200 kcal/mol.

Un interesante trabajo sobre estos cálculos teóricos puede ser encontrado en el realizado por Xinli Song, Jicun Li, Hua Hou, Baoshan Wang de la Facultad de Química y Ciencias Moleculares de la Universidad de Wuhan, China del 2008.

Este es un derivado de la ciclo-1,2,4,5-tetrazina, una estructura similar al benceno en la cual cuatro de los seis carbonos han sido reemplazados por nitrógeno. Muchos de los derivados de la tetrazina estudiados a la fecha comparten la calidad de insensibles, es decir que poseen gran resistencia a la iniciación accidental debida a temperatura, fricción o impacto.

Un importante precursor de gran cantidad de derivados de la tetrazina es el 3,6-bis(3,5-dimetil-1H-pirazol-1-il)-1,2,4,5-tetrazina llamado **BDT**, cuyo proceso esquemático de obtención mostramos a continuación, como asimismo el LAX 112, que ya ha sido sintetizado y que en formulaciones con un 5% de ligante plástico ha dado resultados explosivos mejores al TATB y en el mismo orden de magnitud en cuanto a sensibilidad:

	PBX 9502 (TATB 95%)	X0535 (LAX 112 95%)
Densidad (g/cm^3)	1.9	1.81
Velocidad de detonación (m/s)	7710	8260
Altura de martillo tipo 12 (cm)	289	242
ΔH_f (kJ/mol)	-154	+164

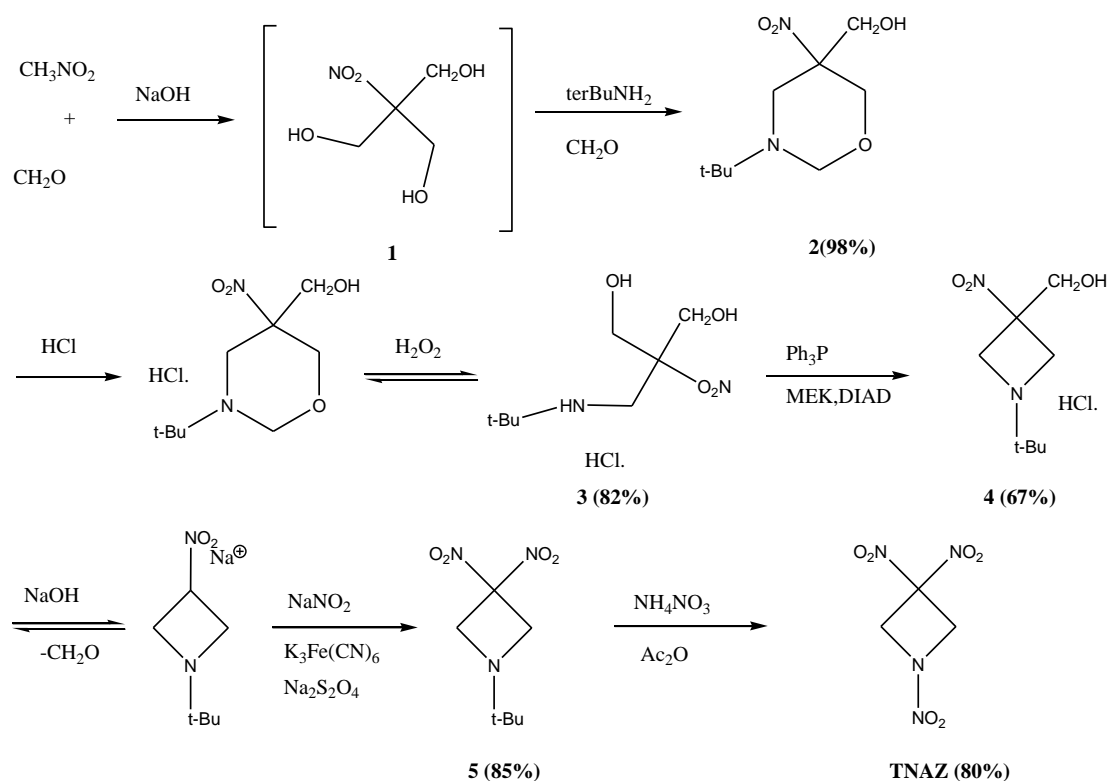




TNAZ

El **1,3,3-trinitroazetidina** o TNAZ es un explosivo que se ha evaluado como un reemplazo potencial del TNT.

Se lo ha producido en el laboratorio⁵⁰ a través de un proceso de cinco etapas con un máximo rendimiento global del 37%. La ruta de síntesis elegida industrialmente ha resultado problemática hasta el momento por el gran volumen de desechos que genera, pero se está trabajando para optimizarlo:



A escala laboratorio, por esta ruta el costo de materiales es del orden de 800 u\$s por cada 100 gr de TNAZ⁵¹.

⁵⁰ Ver Duncan S. Watt and Matthew D. Cliff: *Evaluation of 1,3,3-Trinitroazetidina (TNAZ) - A High Performance Melt-Castable Explosive*, DSTO Aeronautical and Maritime Research Laboratory, Australia, Julio 2000.

⁵¹ Ver Duncan S. Watt and Matthew D. Cliff: *TNAZ Based Melt-Cast Explosives*; DSTO Aeronautical and Maritime Research Laboratory, Australia, Julio 1998.



Explosivo	$\rho(\text{g/cm}^3)$	Energy(cal/g)	Densidad de energía (cal/cm ³)	Densidad de energía relativa al TNAZ
TNT	1.53	1090	670	62
TNAZ	1.83	1466	2700	100
HMX	1.89	1480	2797	104
ϵ -CL-20	1.96	1500	2940	109
PETN	1.73	1490	2580	96

La evaluación de riesgos a la iniciación del TNAZ muestra una mayor sensibilidad respecto del TNT, mientras que el ARX-4007 mostró niveles de sensibilidad similares a una pentolita.

La evaluación del rendimiento del ARX-4007 dio una excelente VoD (8660 m/s) y PCJ (33,0 GPa). Sin embargo, se concluye que problemas asociados con la síntesis, la volatilidad, la sensibilidad y la fundición, hacen TNAZ inadecuado como un reemplazo de TNT en este momento.

Otras rutas de síntesis han sido y están siendo evaluadas para la obtención de esta sustancia energética, en particular como muestra de caminos de obtención de estructuras de la familia de las azetidinas que pueden ser interesantes en el futuro.

Material	ρ (g/cm ³)	%TMD	VoD (m/s)			Profundidad de incisión (mm)
			Cheetah*	Streak	Piezo Pins	
ARX-4007	1.76	97	8770	8890	8660	3.44
Comp B	1.67	96	7810	7870	7440	2.50

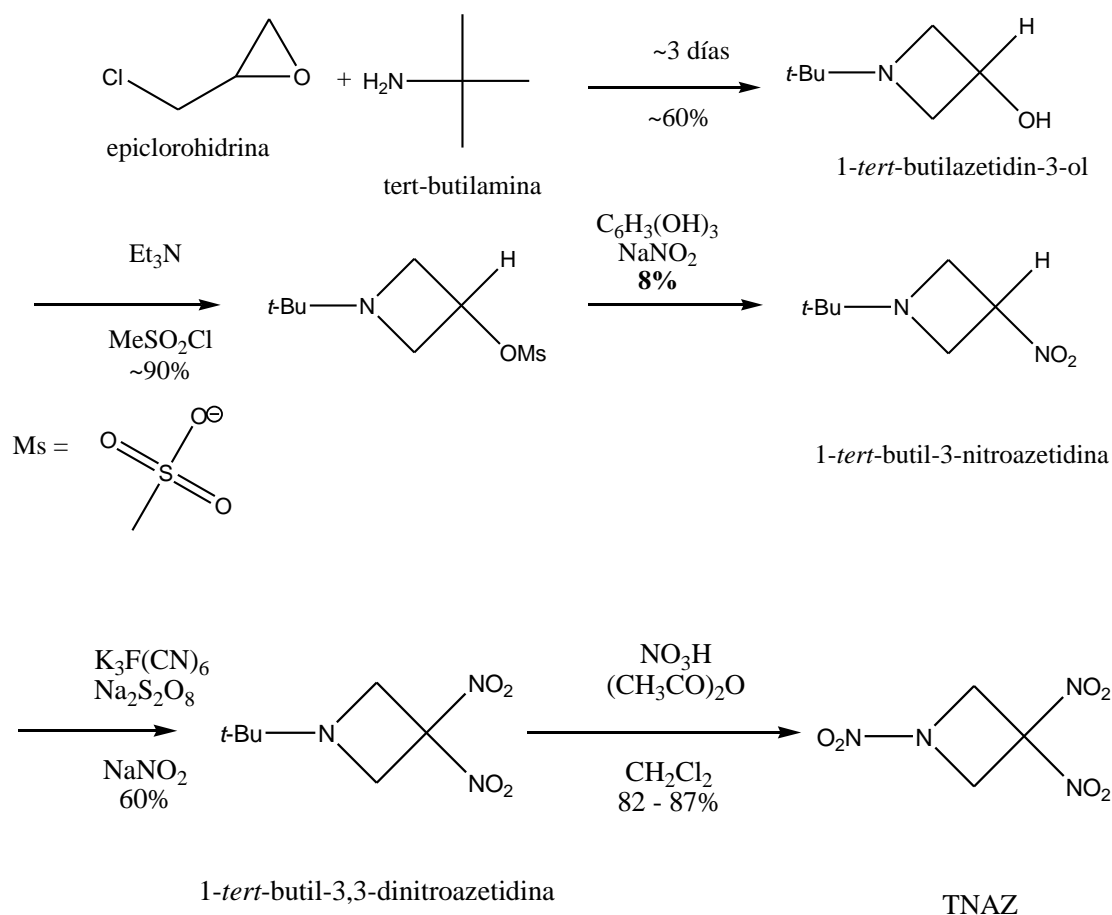
Proceso Fluorochem:

El primer proceso desarrollado para obtener esta sustancia fue descubierto por Archibald y Baum⁵² trabajando en la empresa Fluorochem en 1984.

⁵² Archibald, T.G., Gilardi, R., Baum, K., and George, C., (1990), *Synthesis and X-ray Structure of 1,3,3-Trinitroazetidine*, J. Org. Chem., 55,2922-2924 y también Archibald, T.G., and Baur, K., (1984), *Research in Energetic Compounds*, ONR-2-6, Fluorochem, Inc.



Si bien muchas optimizaciones de esta ruta han llevado a mejorar el rendimiento que se encuentra limitado en la etapa de la primera nitración, todavía el rendimiento global no pasa del 20% generando en el orden de 1200 kg de desechos por kilogramo de TNAZ producido.



Estado actual:

Actualmente se lo produce a escala planta piloto para mejorar el proceso de obtención^{53, 54}. En EEUU Thiokol Corporation⁵⁵ y Aerojet Gen. Corp. Están involucradas en la producción de propulsores reemplazo del JA-2 del cañón de 120 mm del M1 Abrahams utilizando TNAZ en el marco del proyecto FCS.

⁵³ Ver Andrew L. LaFrate: *Design and Synthesis of Explosives*; 17 Marzo 2005.

⁵⁴ <http://proceedings.ndia.org/jsem2007/Nissan.pdf>

⁵⁵ Ver patente United States Patent 5798481.

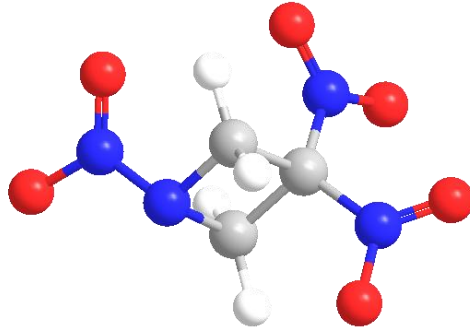


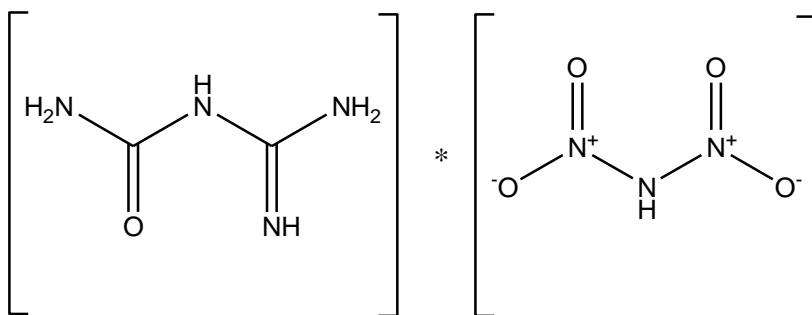
Figura 20 - TNAZ



FOX-12

El FOX -12, también llamado GUDN o Guarnilureadinitramida es un material energético con baja sensibilidad y buen potencial para su uso tanto en propulsores o como explosivo en municiones insensibles (IM). Es un dinitramida con excelente estabilidad térmica, baja solubilidad y no higroscópico. Excelente en composiciones para generación de gas, el GUDN encuentra aplicaciones en seguridad automotriz. Gracias a su sensibilidad extremadamente baja, el GUDN podría ser un componente principal en rellenos de ojiva insensible con rendimiento calculado entre el TNT y el RDX. Además, se puede utilizar en propulsores LOVA para cargas de artillería

Su densidad cristalina aparente es $\rho = 1.7545 \text{ g/cm}^3$ y su calor de formación, medido en bomba calorimétrica, $\Delta H_f = -355 \text{ kJ/mol}$. La energía de activación medida con un calorímetro diferencial (DSC) es de $E_a = 277 \text{ kJ/mol}$. La temperatura de ignición es $T_{ign} = 192 \text{ }^\circ\text{C}$.



Algunos parámetros comparativos del rendimiento explosivo son:

Explosivo	$\rho \text{ (g/cm}^3\text{)}$	VoD (m/s)	Pres Det (GPa)	Energía de expansión de cilindro HMX=100
FOX-12	1.75	8210	25.7	64
TNT	1.65	6900	19.6	62
TATB	1.94	8420	30.9	76
RDX	1.81	8940	34.7	97
FOX-12/TNT	1.71	7650	23.3	65
Comp B	1.74	8050	28.1	82



La dinitramida se sintetiza a partir de una mezcla de nitración con una sal del ácido sulfámico. A continuación, la dinitramida se precipita como GUDN de una solución acuosa mediante la adición de guanilurea. Los ácidos de nitración se regeneran mediante procedimientos estándar.

Estado de desarrollo:

Comercializado por EURECO. Es ofrecido como principal componente energético en el sistema modular de cargas UNIFLEX 2 IM para el sistema ARCHER 155mm L52 de BAE Systems y Bofors, en donde aparece mezclado con RDX. Este propulsante permite a la munición normal de 155 mm tipo M107 alcances de 30km y cadencias de fuego de 8/9 proyectiles por minuto (hasta 432 proyectiles por día). Una aplicación no militar de este compuesto es en la producción de generadores de gas para airbags donde su uso se extiende más y más al presente.

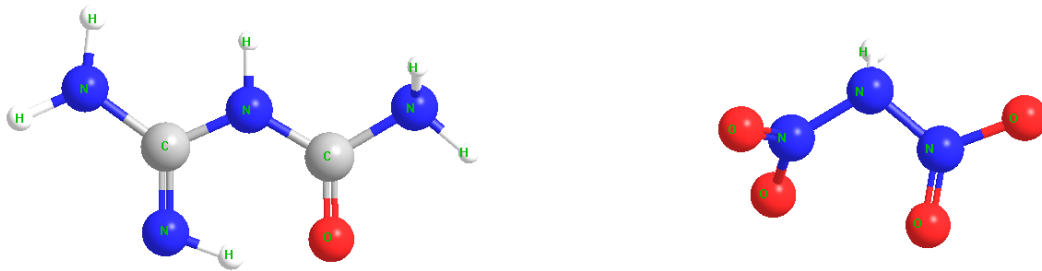


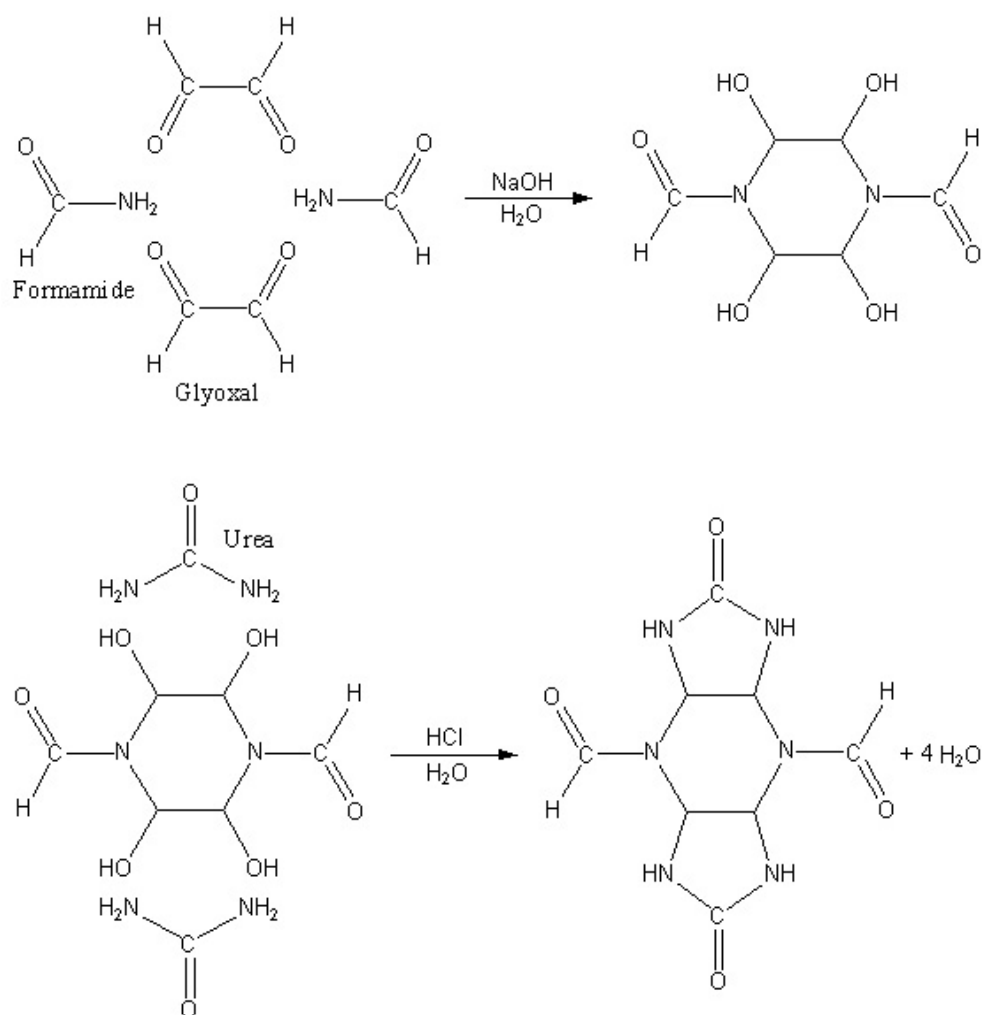
Figura 21 - FOX 12



HHTDD

Este compuesto explosivo cuyo nombre químico es 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazatriciclo (7,3,0,0^{3,7}) dodecano-5,11-diona puede ser sintetizado siguiendo la reacción que mostramos a continuación. Es otro compuesto de la familia de las nitroreas de una velocidad de detonación de 9019 m/s con una densidad de 1.862 g/cm³, inferior a la velocidad de detonación máxima calculada de 9800 m/s a la densidad teórica de 2.07 g/cm³:

Murugappa Vedachalam, Vayalakkavoor T. Ramakrishnan, Joseph H. Boyer y otros reportaron⁵⁶ la síntesis de este compuesto en 1991 a partir de la nitración de la sal madre con una solución al 20% de N₂O₅/HNO₃.



⁵⁶ Vedachalam, y otros: "Facile Synthesis and Nitration of *cis-syn-cis*-2,6-Dioxodecahydro-1Hy5H-diimidazo,5[- b: 4',5'-e] pyrazine" *J. Org. Chem.* **1991,56,3413-3419**

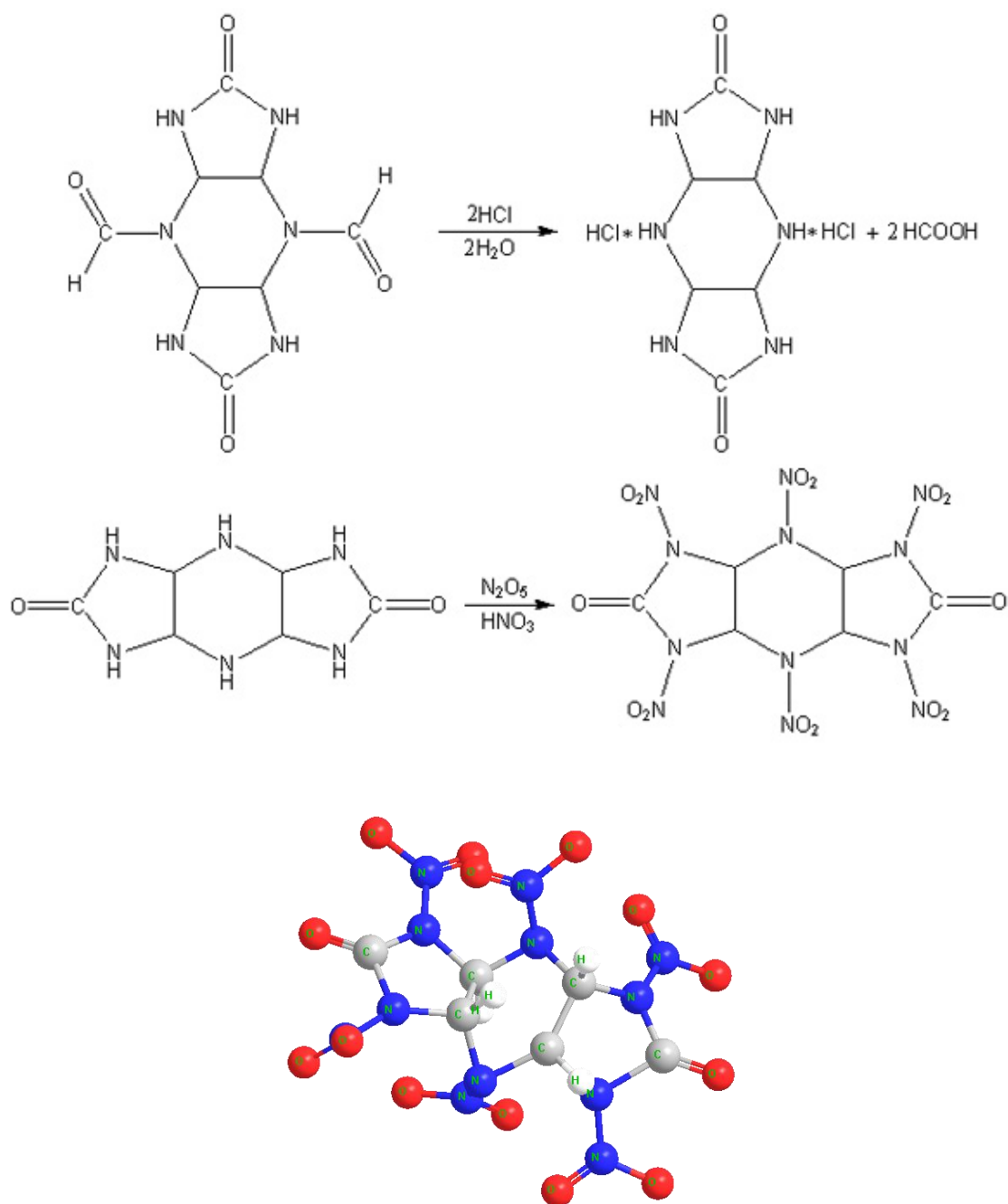


Figura 22 - HHTDD



GLOSARIO

ADN	Dinitramida de amonio
CAB	Acetilbutirato de celulosa
CL20	2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitano
CMDB	Propulsantes compuestos doble base modificados
DADNE	FOX-7
DEGDN	Dinitratode dietilenglicol
EMP	Pulso electromagnético
FOX-12	Guarnilurea dinitramida
FOX-7	1,1-diamino-2,2-dinitroetileno
FSP	Future Soldier Program
GAP	Poli glicidil azida
GUDN	FOX-7
H ₁₂ MDI	Metileno dicyclohexil di-isocianato
HAN	Nitrato de hidroxilamonio
HEDM	Explosivos de alta energía
HFC	Calorimetría de calor
HHTDD	2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaaza-triciclo (7,3,0,0 ^{3,7}) dodecano-5,11-diona
HMX	Octógeno
HNB	Hexanitrobenzeno
HNC	Hexanitrocubano
HNFx	N(3,3,3,3,7,7,7) octafluoro-1,5-dinitro-1,5-diazocano-3,3,7,7-tetraamina
HPM	Microondas de alta potencia
HpNC	Heptanitrocubano
HTPB	Polibutadieno hidróxiterminal
IM	Munición insensible



K-10	Mezcla plastificante de 2,4-dinitroetilbenceno y 2,4,6-trinitroetilbenceno (65%/35%).
LOVA -	Low Vulnerability Ammunition – Munición de baja vulnerabilidad
MURAT	Munitions à risques atténués
NC	Nitrocelulosa
NENA	Familia de nitratoetilnitraminas plastificantes de fórmula general $RN(NO_2)CH_2CH_2ONO_2$
NG	Nitroglicerina
NQ	Nitroguanidina
NTO	3-Nitro-1,2,4-triazol-5-ona
ONC	Octanitrocubano
PA	Perclotaro de amonio
PBX	Explosivos de ligante plástico
PDE	Motores de detonación pulsante
PETN	Pentrita
PNC	Pentanitrocubano
Poli-NIMMO	poli-3,3-bis (azidometil) oxetano
RAMAC	Acelerador Ram
RDX	Hexógeno
SCRAMAC	RAMAC Supersónico
TATB	Triaminotrinitrobenzene
TEP	Elastómero termoplástico
Tetril	2,4,6-trinitrofenilmetilnitramina
TEX	4,10-Dinitro-2,6,8,12-tetraoxa-4,10-diazaisowurtzitano
TEX	4,10-Dinitro-2,6,8,12-tetraoxa-4,10-diaza-tetraciclododecano
TNAZ	1,3,3-trinitroazetidina
TNC	Tetranitrocubano
TNP	2,4,6-trinitrofenol



TNP	Acido pícrico
TNT	Trinitrotolueno
TTTO	Tetrazino-tetrazina-tetraoxido
UMDH	Monometil hidrazina asimétrica



Carlos Hugo Trentádue es ingeniero militar de la especialidad química y oficial retirado del Ejército Argentino donde alcanzó el grado de coronel de Artillería.

Luego de trabajar en ingeniería de proyectos, fue Director en dos plantas productoras de propulsores y explosivos.

En 1997 fue seleccionado como inspector especialista en logística de industria química por la Organización para la Prohibición de Armas Químicas, OPCW, donde alcanzó el cargo de Director del Departamento de Evaluación de Declaraciones en la División Verificación, a cargo, entre otras funciones, del análisis del comercio internacional de más de 50.000 productos químicos y de las plantas que los producían, puesto que desempeñó hasta diciembre del 2006.

En 2014 recibió el reconocimiento de la OPCW por su contribución a la obtención el Premio Nobel de la Paz con la que la OPCW fue galardonada en 2013.

Desde 2009 hasta 2015 integró un grupo de expertos en tecnología química para desarrollar la ingeniería de una planta de energéticos.

Actualmente trabaja como consultor especialista en temas de tecnología química y energía.

Es docente e investigador universitario. Autor de numerosos artículos y presentaciones. Es miembro activo de la Sociedad de la Industria Química del Reino Unido, de la Sociedad Internacional de Ingenieros en Explosivos y de la Sociedad para la Historia de la Tecnología de los EEUU. También es integrante del Área de Prospectiva en Energía Eléctrica de la UTN-FRGP, y del Grupo de Interés en Energías del Mar Argentino.