



Instituto de Química Orgánica General  
2 de Diciembre de 2010

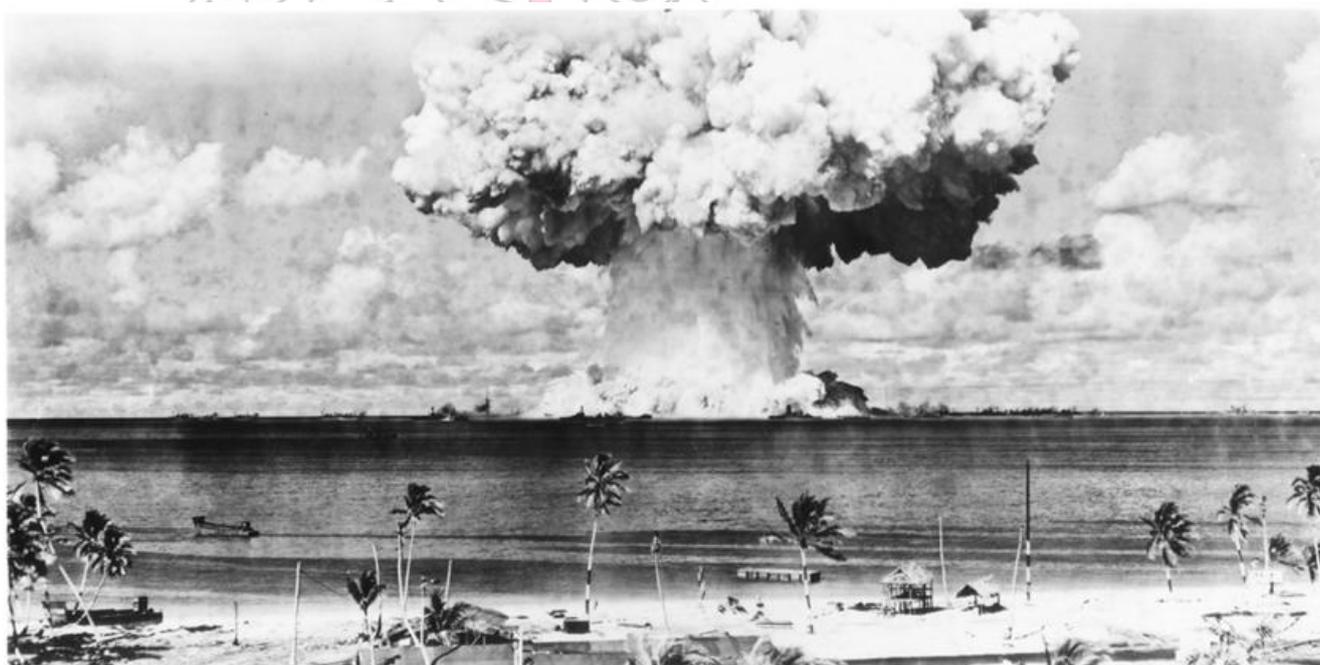


# MATERIALES ENERGÉTICOS

*Miguel A. Sierra*  
*Grupo de Química Bio-Organometálica*  
*Departamento de Química Orgánica*  
*Facultad de Química*  
*Universidad Complutense*  
*Madrid*  
[sierraor@quim.ucm.es](mailto:sierraor@quim.ucm.es)  
<http://www.ucm.es/info/biorgmet/>



# DESTRUCCIÓN MASIVA





### Despegue de la Lanzadera Columbia



### Lanzamiento de un Misil Tomahawk Táctico



**Obús de 152 mm OTAN**



**Clear Creek Canyon (USA)**



**BOMBARDEO EN ALFOMBRA (B-52)**



# LAS DOS CARAS DE LOS MATERIALES ENERGÉTICOS



## MATERIALES DE USO DUAL



## Pólvora Negra



- ◆ Salpeter o Nitro
- ◆ China años 900-1000
- ◆ Roger Bacon publicó su fórmula en 1242
- ◆ Berthold Schwartz inventó el cañón 1313



**Roger Bacon (1212-1294)**



ROGERIVS BACON,  
Moriachus in Anglia  
Atheologie Chomus et Martir  
1294 posttrifimur  
Nur. Acad. Bon. 1294  
Et collectione Frederici Rth. Scholast. Nov.

*De Secretis Operibus Artis et Naturae et de Nullitate Magiae*

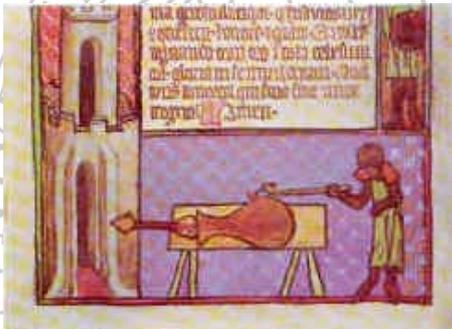
7 partes de salitre, 5 de carbón y otras 5 de azufre (41% salitre, 29.5% carbón y 29.5% azufre)



75% salitre, 15% carbón y 10% de azufre.



**Berthold Schwartz (?-1384)**



Manuscrits de Milimette

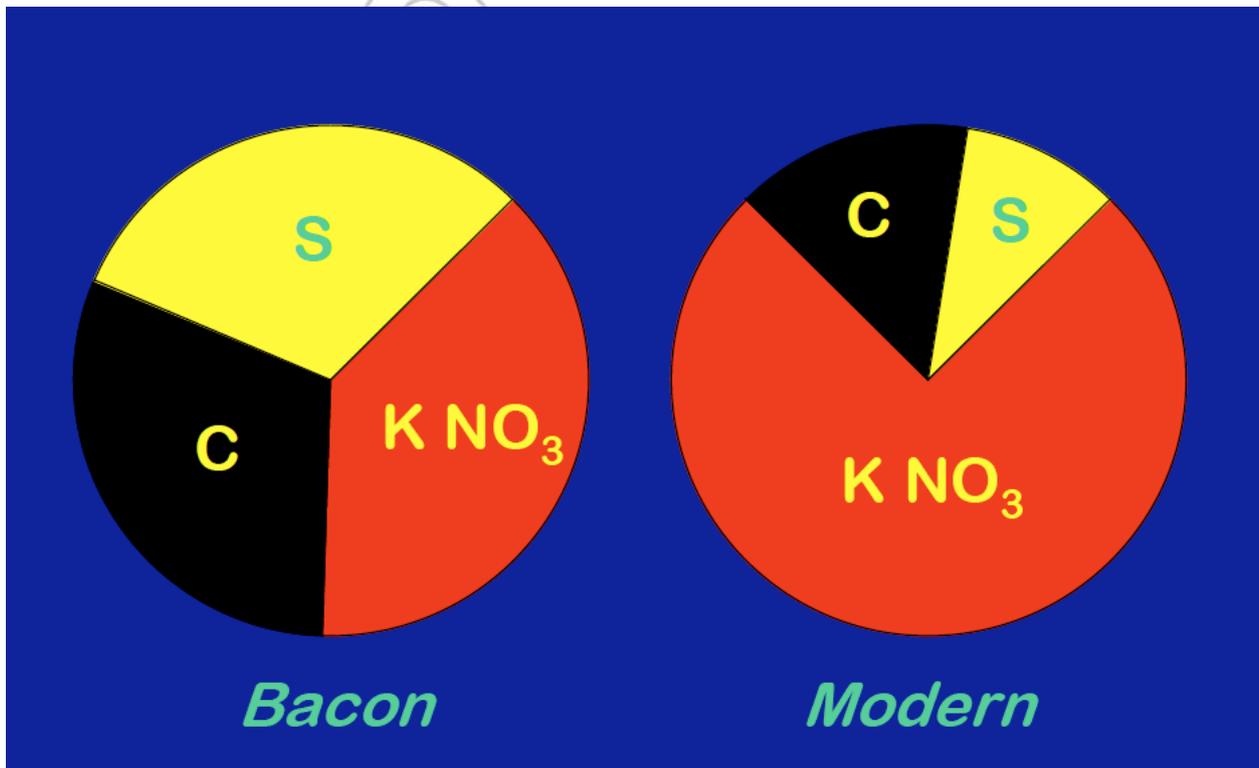


Sitio de Gante-1313

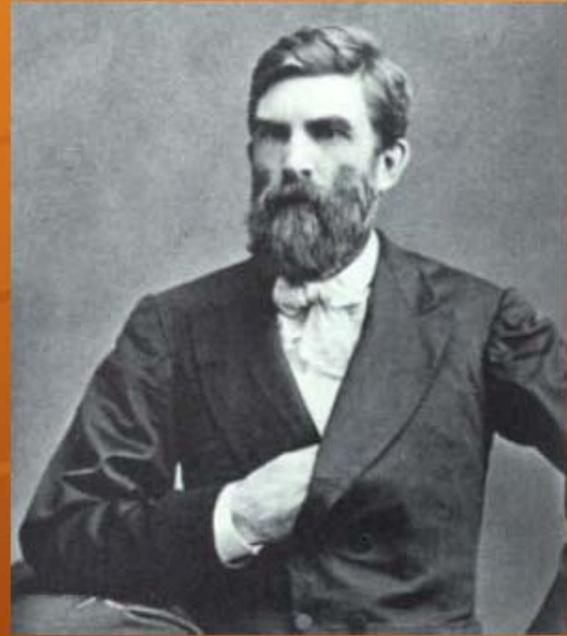




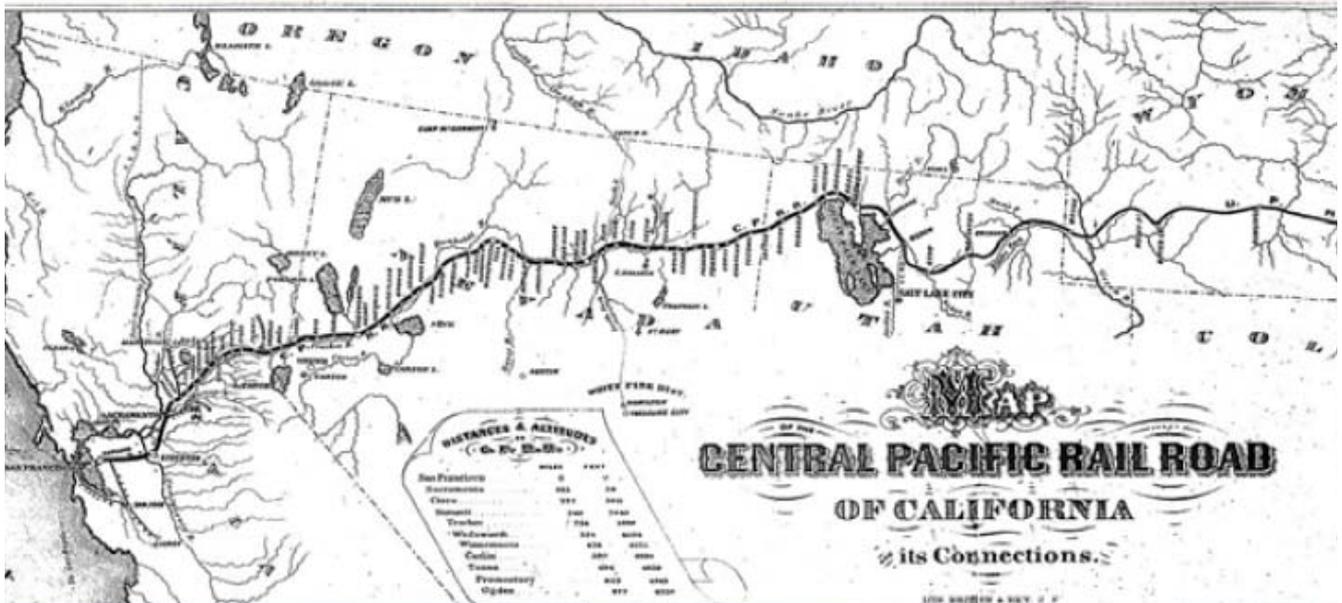
"los moros de la ciudad lanzaban pellas de fierro tamañas como manzanas muy grandes y las arrojaban tan lejos de la población que algunas de ellas pasaban allende nuestra hueste pero otras la ferian" 1340, Alfonso XI de Castilla, al poner cerco a la ciudad de Algeciras



# Theodore Judah and Grenville Dodge



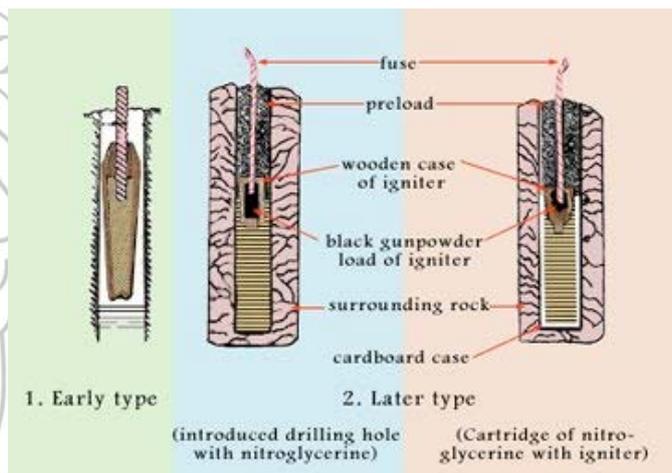
# Central Pacific



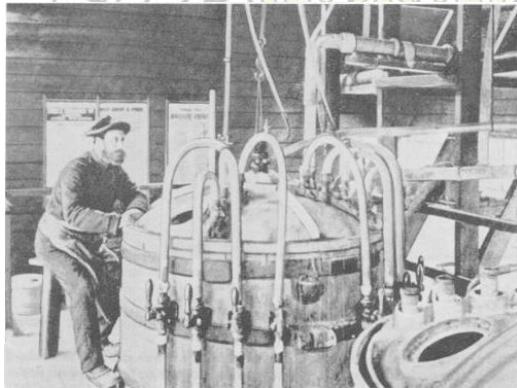
# Black powder Tunnels



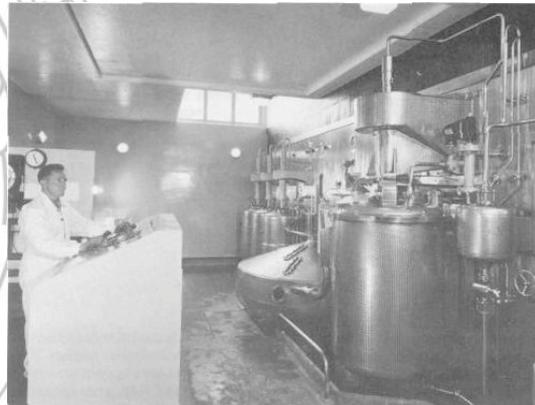
## Ascanio Sobrero (1812-1888) Nitroglicerina 1847







Una planta de nitroglicerina en Australia (hacia 1900)



Planta de Producción (2000 Kg/h, totalmente automática), 1956



## MATERIALES ENERGETICOS

### Definiciones

- ★ Materiales que sufren una reacción exotérmica liberando una considerable cantidad de energía
- ★ Materiales que se encuentran en un alto estado de energía interna
- ★ Materiales que pueden reaccionar exotérmicamente sin aporte exterior de oxígeno



**Explosivos y Propulsantes:** compuestos o mezclas que rápidamente liberan grandes volúmenes de gases calientes cuando se inician adecuadamente

**Materiales pirotécnicos:** compuestos o mezclas que liberan gran cantidad de calor pero con un menor volumen de gases que explosivos y propulsantes

**Diferencia macroscópica: tiempo de reacción**

Combustión – superficie (cm/s)

Propulsantes

Detonación (km/s)

Explosivos



**Explosión es la liberación en forma violenta de energía química o nuclear, normalmente acompañada de altas temperaturas y de la liberación de gases**

**SUBSONICA: DEFLAGRACIÓN**

**SUPERSONICA: DETONACIÓN**

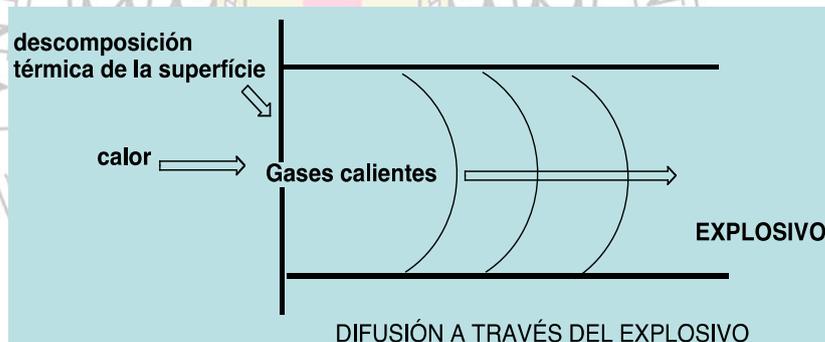


**Deflagración:** Explosión isóbara con llama a baja velocidad de propagación.  
Como por ejemplo las explosiones de butano.  
Las reacciones que provoca una deflagración son idénticas a las de una combustión, pero se desarrollan a una velocidad comprendida entre 1 m/s y la velocidad del sonido



## Explosión por deflagración

El material se descompone térmicamente  
La reacción produce gases calientes que se difunden  
Los gases comprimidos realizan un trabajo mecánico produciendo la explosión



**Detonación:** proceso de combustión supersónica que implica onda expansiva y zona de reacción detrás de ella.



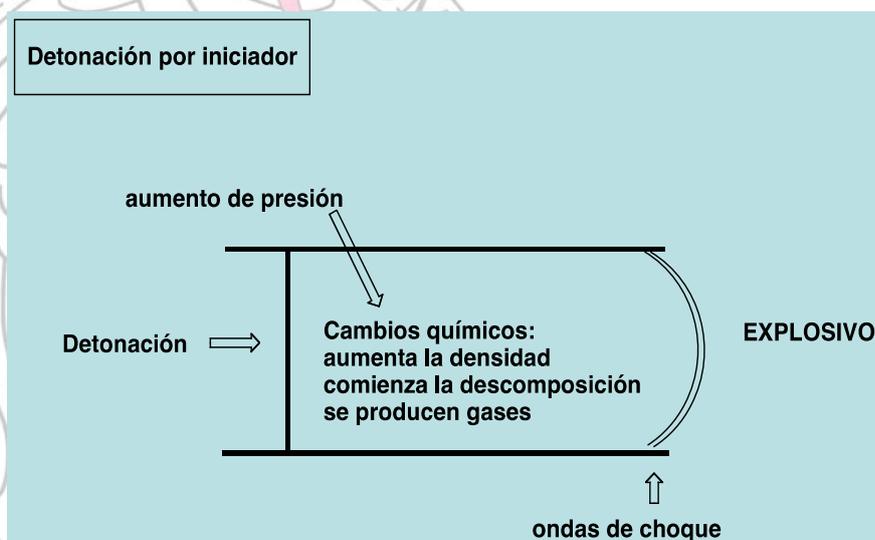
Detonación Química



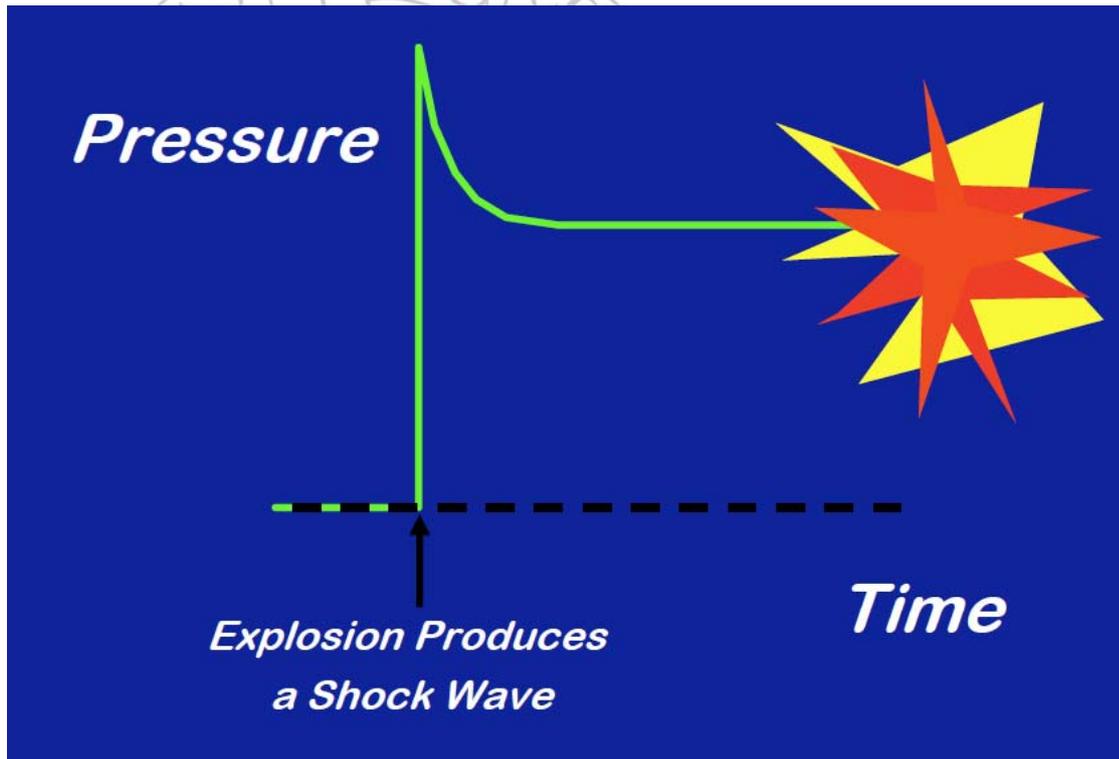
Detonación Nuclear



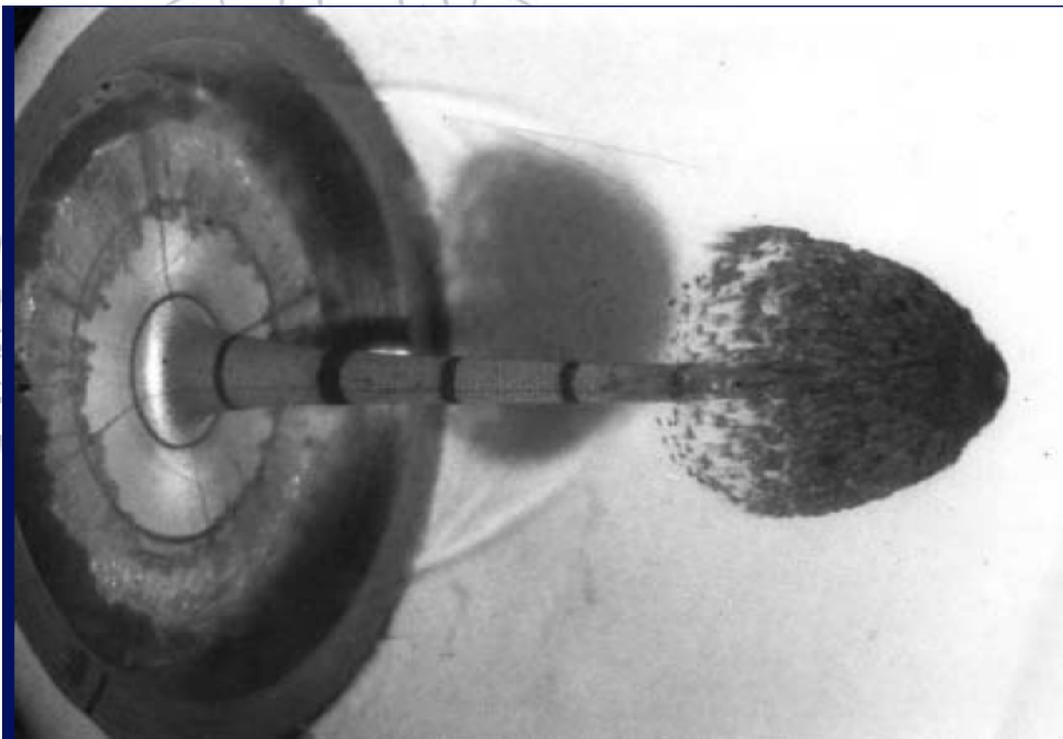
El iniciador genera una onda de choque que comprime las partículas del explosivo, alterando sus propiedades



# Onda Explosiva



## Onda de Choque Producida por una Carga con Forma



## MATERIALES ENERGETICOS

## APLICACIONES

INGENIERIA CIVIL	DEFENSA	AEROSPACIAL
Minería	Munición	Propulsión
Cartuchería deportiva	Propulsión	Dispositivos de actuación
Pirotecnia recreativa y efectos especiales	Sistemas de Iniciación	Evacuación aeronaves
Demolición estructuras	Blindajes reactivos	
Conformación, soldadura y endurecimiento de metales	Limpieza de campos minados	
Obtención de materiales cerámicos ultraduros		
Seguridad de automóviles (airbag), pretensores		
Extinción de incendios		

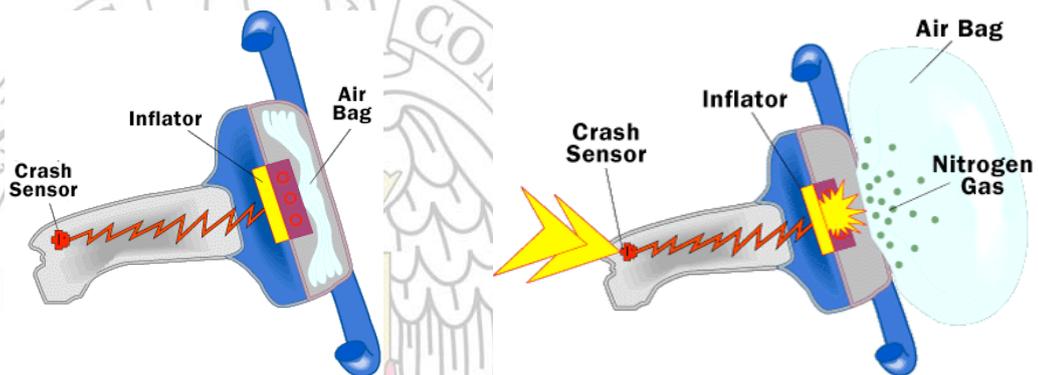


**Pozos petroliferos ardiendo en el campo de Al Ahmadi cerca de Kuwait City (1ª guerra del Golfo, 1991)**

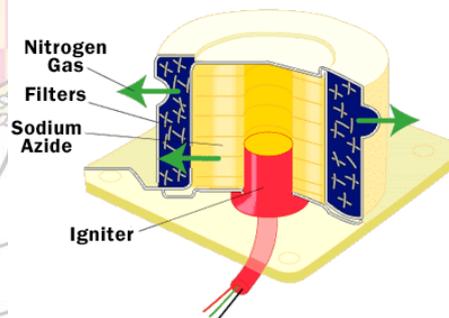




## Airbags



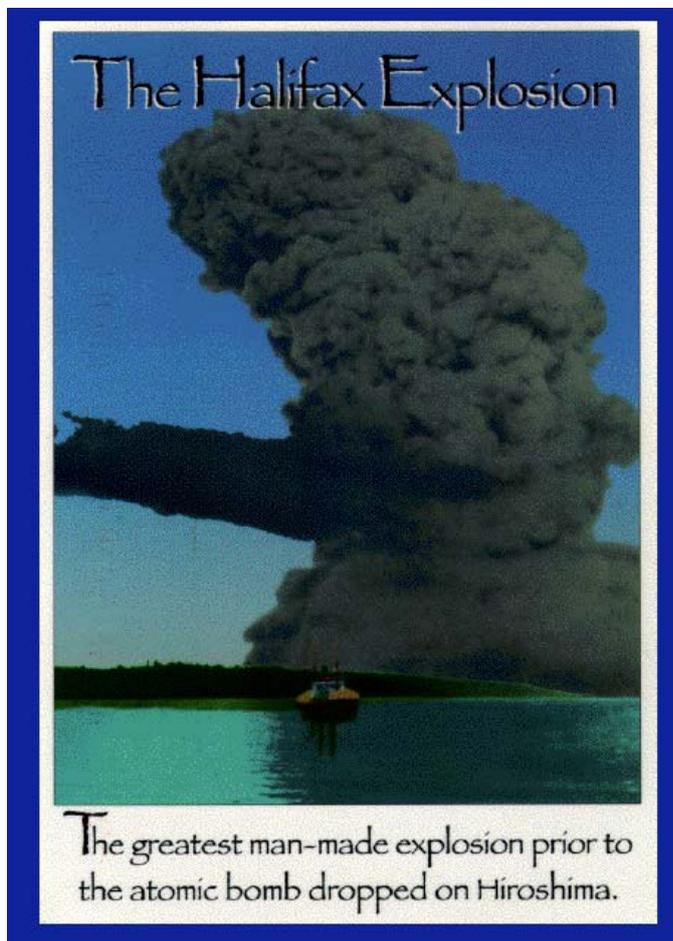
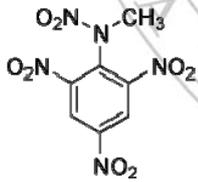
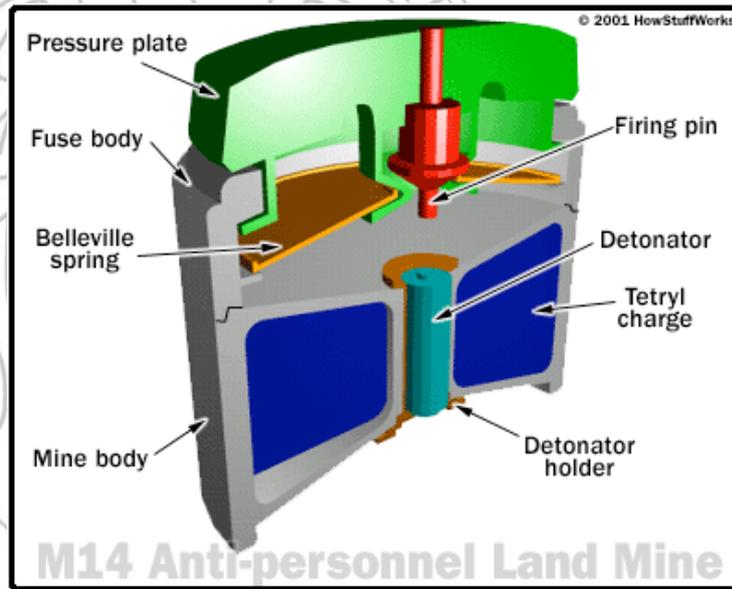
Air Bag Inflation Device



**Propulsor sólido (azida sódica)**



# Minas

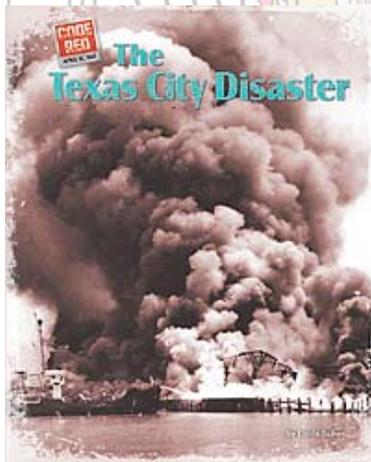


## La explosión de Halifax 6-12-1917

**Barco Francés Mont-Blanc**  
**Carga:**  
**2300 Tm de ácido pícrico**  
**200 Tm de TNT**  
**10 Tm de algodón pólvora**  
**35 Tm de Benceno**

**1900 muertos**





**16-4-1947**  
**Carguero Francés Grandcamp**  
**Carga: 2300 Tm de nitrato amónico**  
**581 muertos (oficiales)**

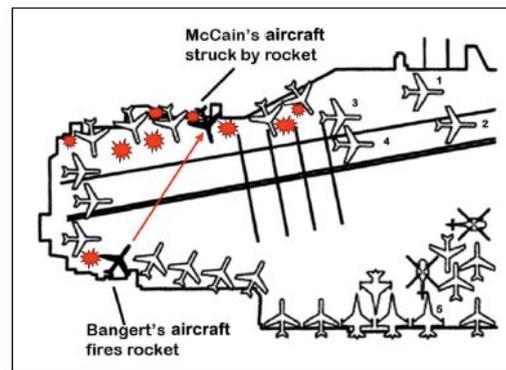


## EL ACCIDENTE DEL PORTAVIONES USS FORRESTAL



### The Accident

- The morning of July 29, 1967, 27 aircraft assigned to strike targets in Vietnam started pre-flight checks aboard the Navy carrier USS Forrestal in the South China Sea.
- At 10:51:21, F-4 Pilot Jim Bangert hit the power cutover switch (to transition to internal power), and one of his Zuni rockets blazed across the deck, chest high, ripping open a fuel tank of an A-4 Skyhawk, manned by John McCain.
- The fuel ignited beneath an externally mounted 1000 pound B-bomb which, after 1 minute 34 seconds, exploded. The raging fire eventually "cooked off" eight other 1000 pound bombs mounted on other aircraft with horrific effect.



- Before the fires were under control, a total of 134 men were killed and 161 injured. Over 20 aircraft were lost.



**134 MUERTOS**  
**161 HERIDOS**



## **Cooking-Off** **(Fuego inducido termicamente)**

Municiones detonado prematuramente por efecto de fuentes térmicas cercanas



**Equipo de laboratorio (cook-off test)**  
**Cranfield University Ordnance**  
**Test and Evaluation Centre**



**Cook-off test (Eglin's range, USA)**



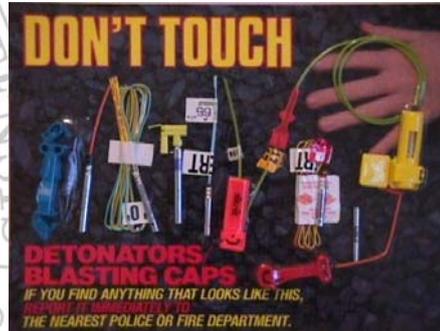
# ALTOS EXPLOSIVOS

**PRIMARIOS: Detonan con facilidad**

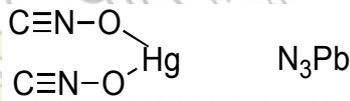
Calor  
Impacto  
Incisión  
Percusión  
Fricción

“Extremadamente Sensibles”

Se usan como detonadores  
para iniciar  
explosivos secundarios



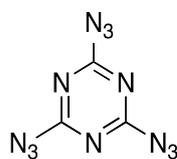
## Explosivos primarios inorgánicos



Fulminato de mercurio Azida de plomo

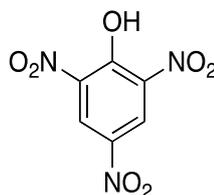
## Explosivos primarios orgánicos

azidas orgánicas

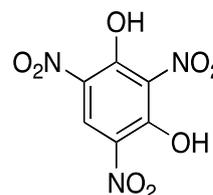


triazida del ácido cianúrico

sales de Pb(II) de nitropicratos



ácido pícrico





Una Bomba "amarilla" de 50 Kg (aprox. 1937)

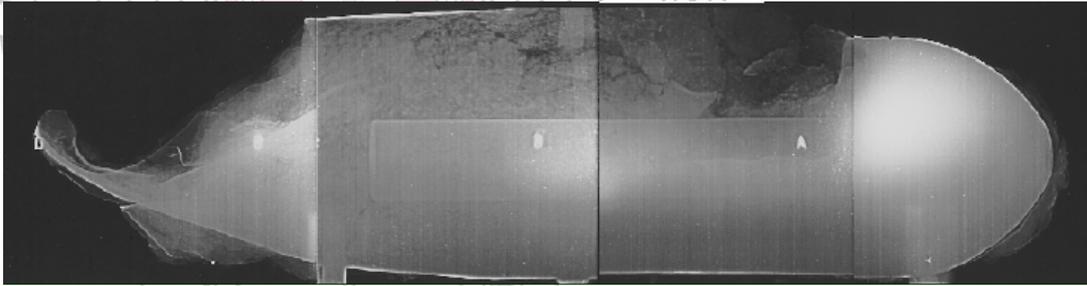
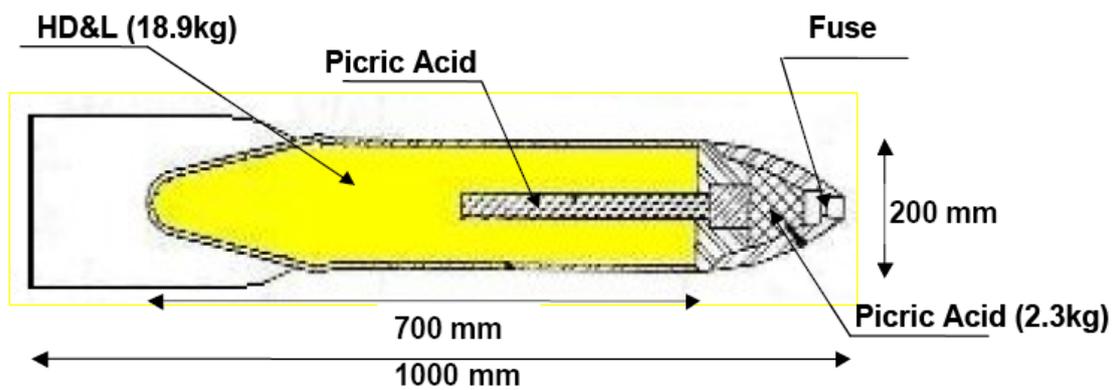


Imagen de Rayos-X del Objeto superior



CWD2005



Old.Japanese 50kg Yellow Bomb

KOBELCO

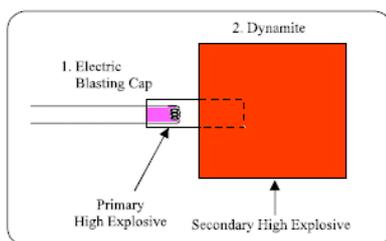
# ALTOS EXPLOSIVOS

SECUNDARIOS: SOLO DETONAN POR ACCIÓN DE UN PRIMARIO (DETONADOR)

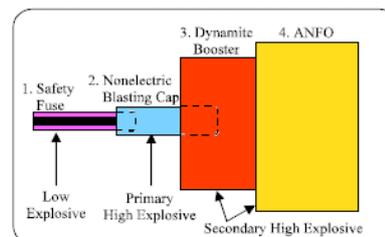
## MATERIALES ENERGÉTICOS INSENSIBLES



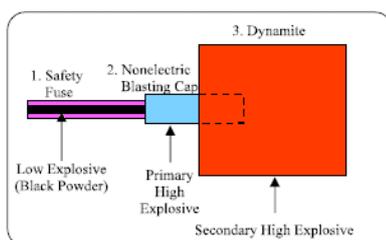
### Sistemas Explosivos



Two-step explosive train



Four-step explosive train



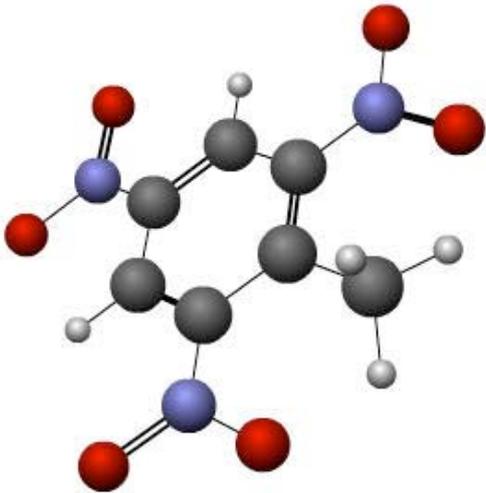
Three-step explosive train



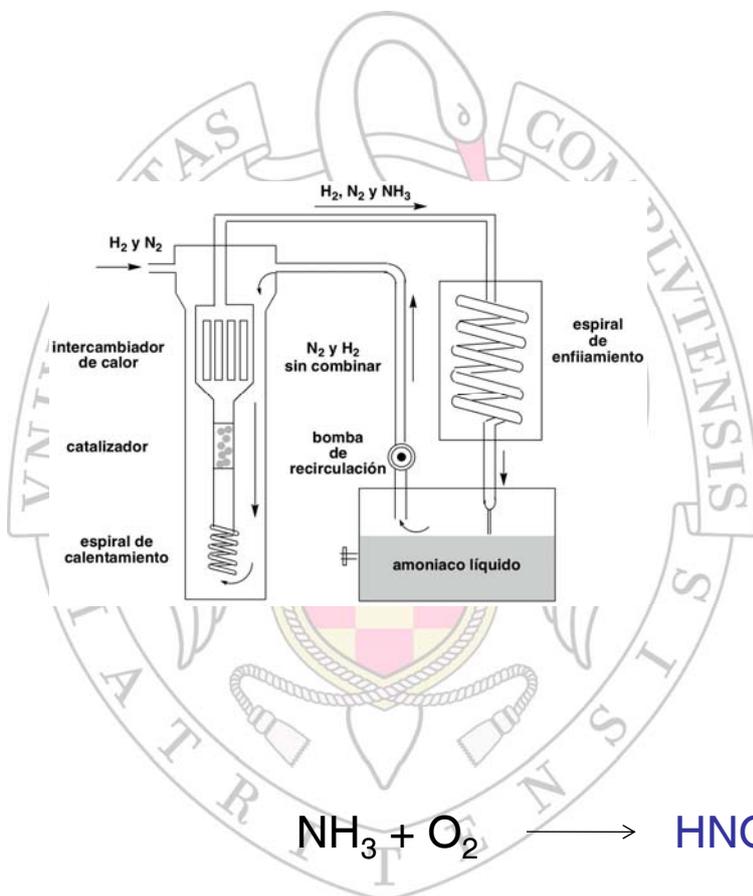
## Joseph Wilbrand 1863



2,4,6-Trinitrotolueno (TNT)  
Se usó masivamente en las dos  
guerras mundiales.  
En la actualidad se usa en  
aplicaciones civiles.



Necesidad de cantidades masivas  
de ácido nítrico



Fritz Haber  
(1868 - 1934)





**ANFO ( $NH_4NO_3$  + Fuel-Oil)**

Atentado en Oklahoma 19-04-1995



## **ANFO ha reemplazado a la dinamita como explosivo industrial**

Melvin A. Cook (1911-2000): Explosivos Gelificados Mezclas ANFO//Aluminio



BLU-82 (cortadora de margaritas) 6800 Kg de ANFO//Al



# SITUACIÓN ACTUAL DE LOS MATERIALES ENERGETICOS

## Históricos:

Pólvora negra – antes de 1000

Nitroglicerina 1847

TNT 1863

Dinamita – 1867

## Contemporáneos:

ANFO (1952)

RDX (ciclonita, hexógeno,...) 1899, 1920

HMX (octógeno) ~1940

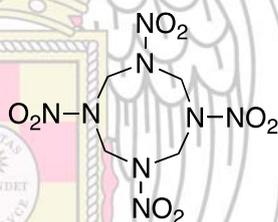
CL-20 1987



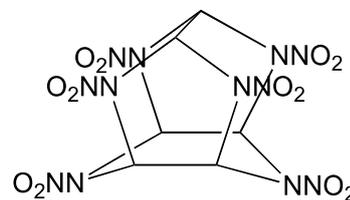
## Los materiales energéticos del siglo XX



**RDX (Hexógeno)**



**HMX (Octógeno)**



**HNIW (CL-20)**



## Materiales Energéticos del Siglo XXI



- **Densidad (alta)**
- Calor de formación (alto)
- Velocidad de detonación (alta)



## Materiales Energéticos

Compuesto	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	D (m/s)
TNT	1.64	6670
RDX	1.802	8950
HMX	1.903	9050
Nitroglicerina	1.6	7440
CL-20	2.04	10065

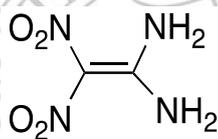


## Seguridad

Temperatura de descomposición alta  
Sensibilidad a la fricción/impacto baja



Materiales de baja sensibilidad  
**IM (insensitive materials)**



FOX-7

**FOX-7 (1998-Suecia)**

1,1-diamino-2,2-dinitroetano

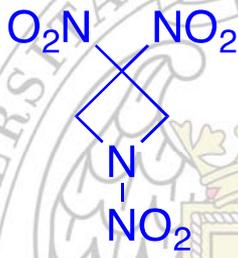
Prestaciones análogas al RDX pero mucho  
menos sensible

Densidad 1,89 g/cm<sup>3</sup>

Su precio es >> 3000 €/kg

(producido por Eureco Bofors AB)





**TNAZ**

1,3,3-Trinitroazetidina

**Sustituto de TNT**

**Prestaciones análogas al RDX y HMX**

**Punto fusión 103-104 ° C**

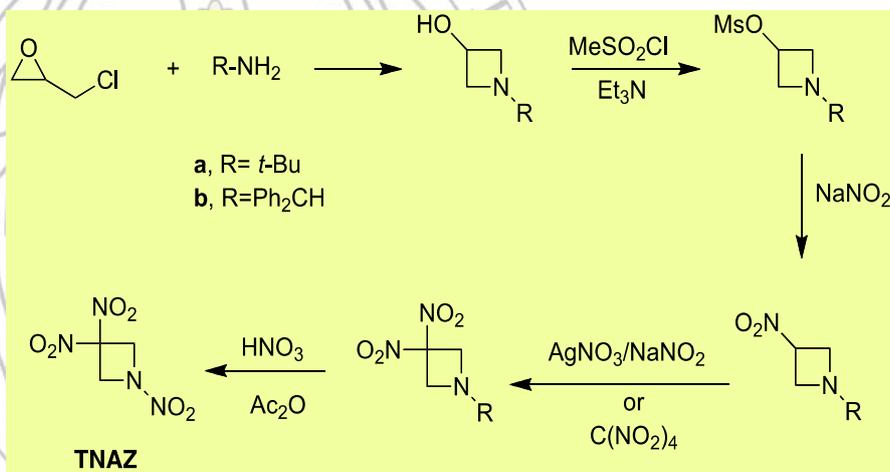
**Densidad 1,84 g/ml**

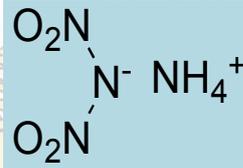
**No se comercializa**

**ATK THIOKOL PROPULSION**



**TNAZ**





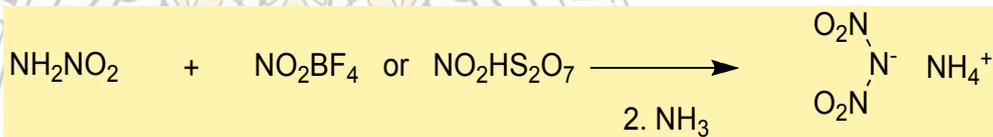
ADN

Dinitramida amónica

**Desarrollado en la Unión Soviética  
como propulsante de cohetes  
Mucho más sensible que el RDX  
Oxidante fuerte (incompatible con  
algunos explosivos)  
Densidad 1,81 g/cm<sup>3</sup>**

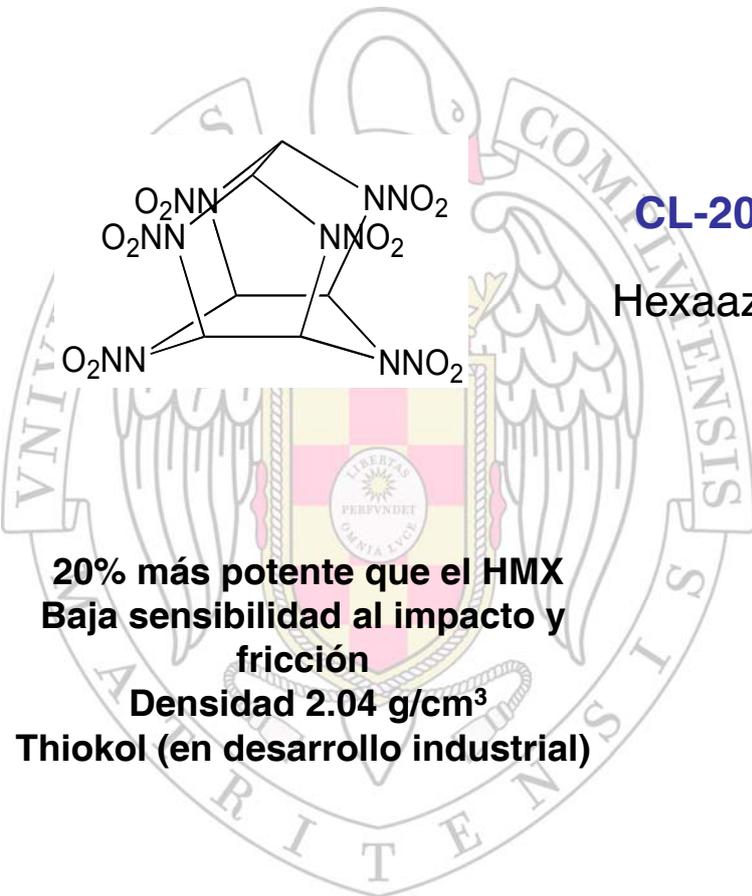


ADN



ADN





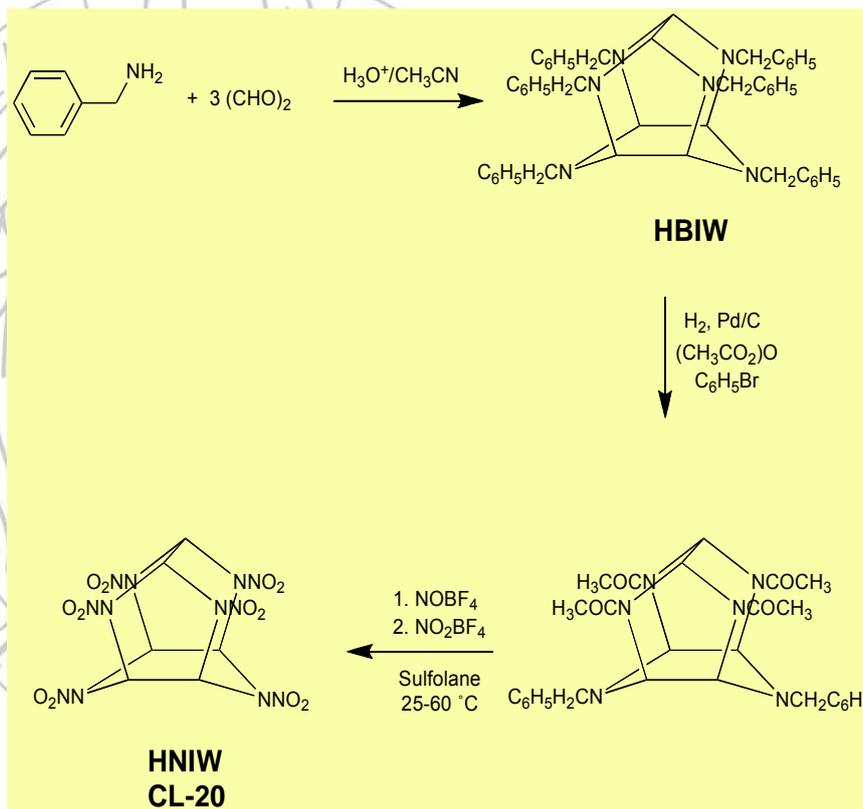
## CL-20 (HNIW)

Hexaazahexanitroisowurzitano

20% más potente que el HMX  
Baja sensibilidad al impacto y fricción

Densidad 2.04 g/cm<sup>3</sup>

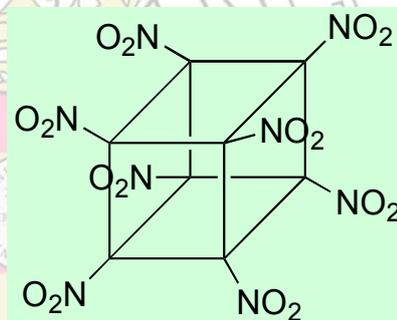
Thiokol (en desarrollo industrial)



- **CL-20** se puede adquirir en cantidad de kg a la empresa TioKol (Suecia)
- El procedimiento puesto a punto por esta empresa permite preparar lotes de 50-100 kg ( $\gg 1000 \text{ €/kg}$ )
- Ninguno de los materiales energéticos comentados se emplea en la actualidad, bien por su elevado precio o por no disponerse de un método adecuado para su obtención a gran escala (datos 2005)

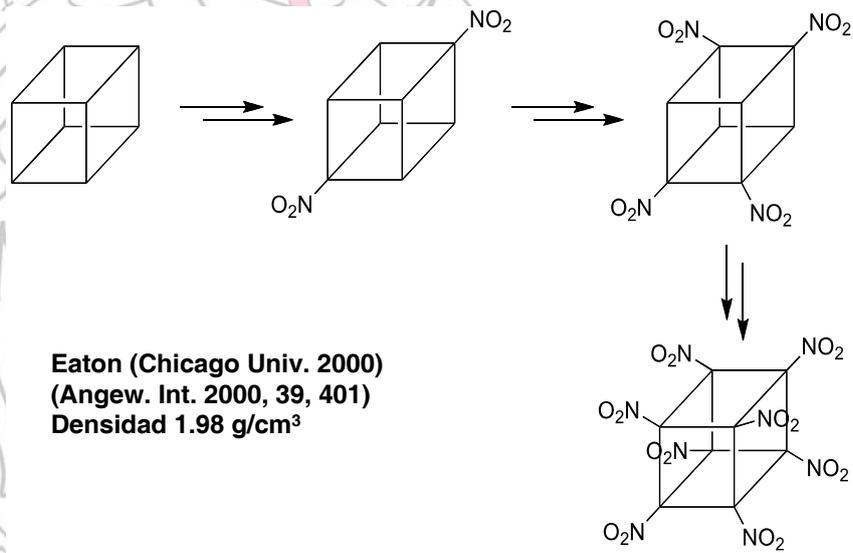
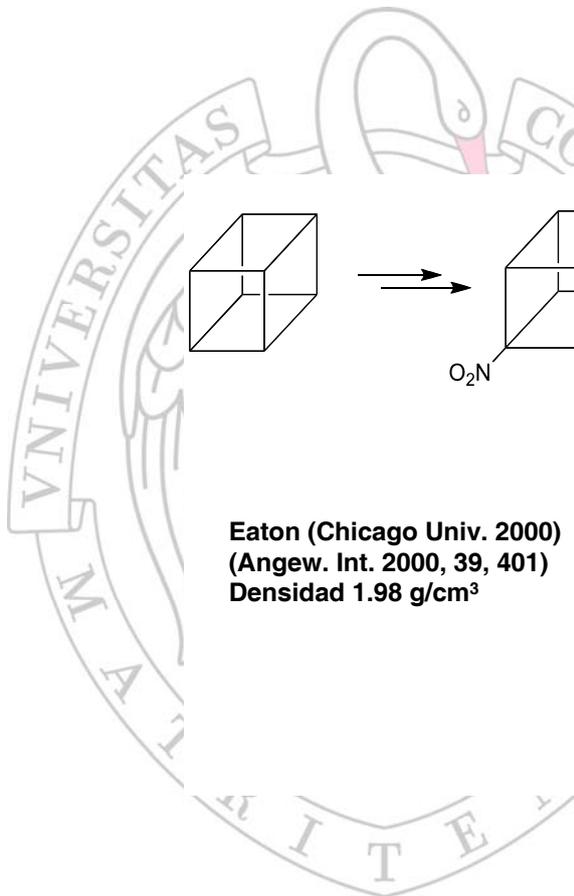


Una molécula diseñada por ordenador: OCTANITROCUBANO

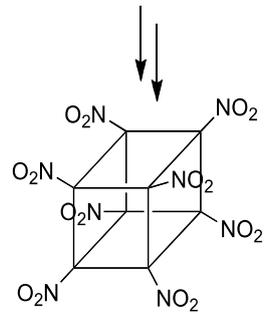


Densidad teórica entre 2-2.2  $\text{g/cm}^3$   
Ángulos de  $90^\circ$





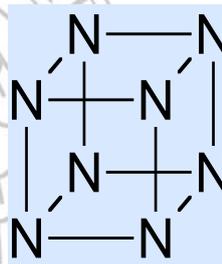
Eaton (Chicago Univ. 2000)  
 (Angew. Int. 2000, 39, 401)  
 Densidad 1.98 g/cm<sup>3</sup>



ONC



### Estructura jaula (hipotético)

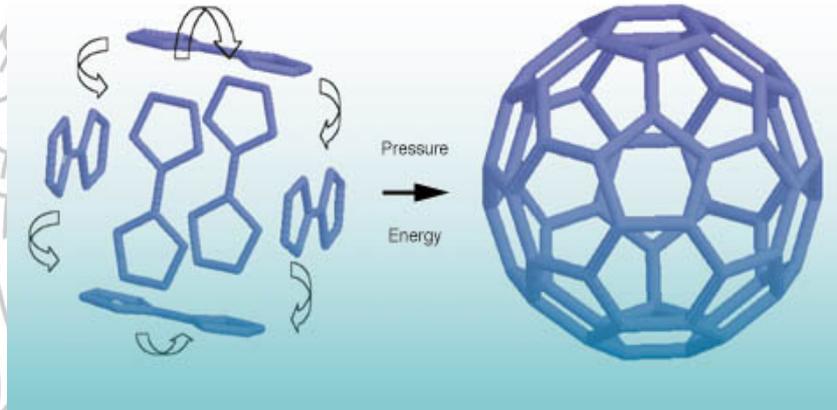


Octaazacubano

	N8 calc	HMX
Hf (kcal/mol)	530	18
Densidad (g/ml)	2,65	1,9
Dcj (km/s)	14,75	9,1
Pcj (kbar)	1370	390

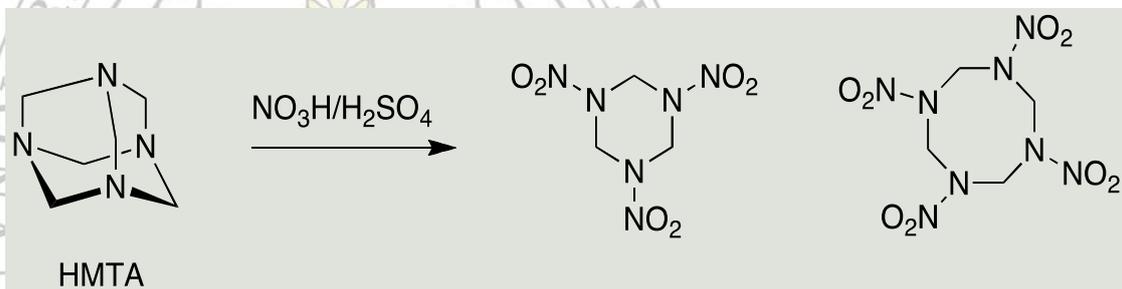


## N60 (hipotético)



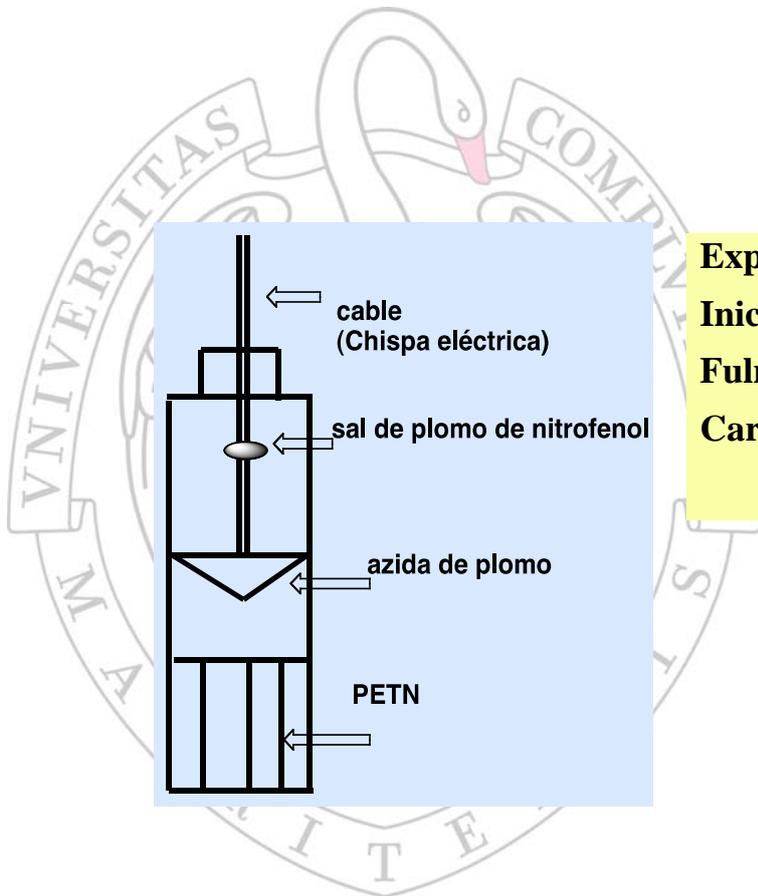
- 50% más energético que CL-20
- Precursor N<sub>5</sub><sup>+</sup> estable a -78° C

Lawrence Livermore National Laboratory

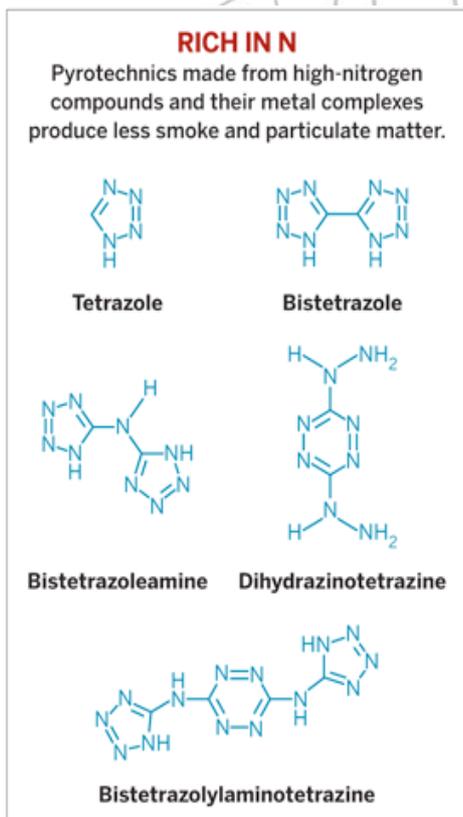


HMTA

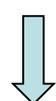




**Explosivos Modernos:**  
**Iniciador: Picrato de plomo**  
**Fulminante: Azida de plomo**  
**Carga: PETN**



**Materiales pirotécnicos**

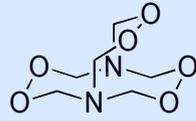


**Pólvora negra**  
**(NO<sub>3</sub>K (oxidante)+ C y S (fuel))**

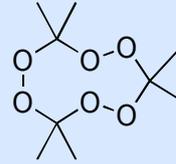
- ClO<sub>4</sub> como oxidante en vez de NO<sub>3</sub>K
- Reducir la cantidad de oxidante
- Empleo de oxidantes no clorados
- Utilizar nuevos materiales como cargas



## Explosivos entrópicos (detonación favorecida por la entropía)



HEXAMETHYLENE TRIPEROXIDE DIAMINE  
**HMTD**



TRIACETONE TRIPEROXIDE  
**TATP**



## Formulaciones de Explosivos





**Goma-Dos-ECO: nitroglicol, nitrato amónico, nitrocelulosa, ftalato de dibutilo y carbonato cálcico**

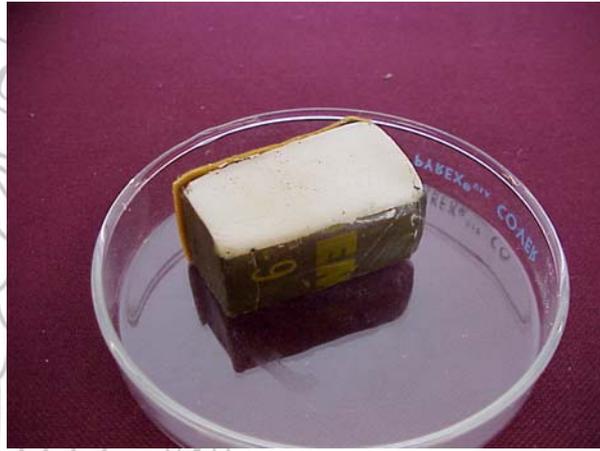
**Amonal: Nitrato amónico, Al y TNT**



**ANFO (Nitrato amónico + Fuel-Oil)**



**C-4: 91% RDX, 2.1% poliisobutileno, 1.6% aceite de motor, 5.3% sebacato de 2-etilhexilo**



**Octol: 70% HMX:30% TNT**

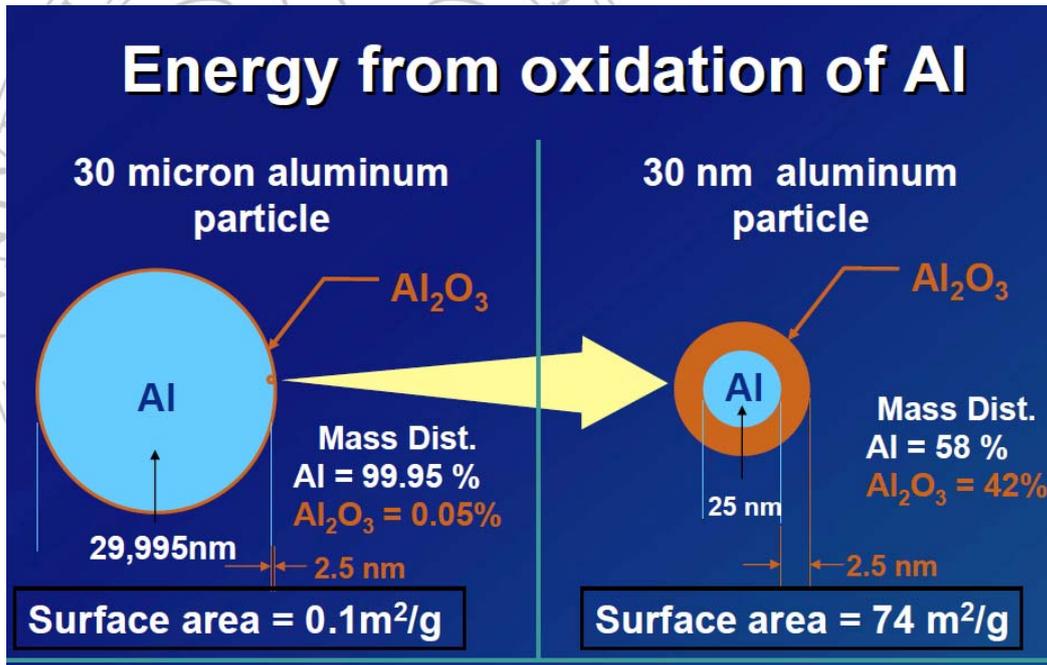
**PBXN-7: 95% HMX y 5% fluoroelastomeros**



**Semtex: RDX y PETN**



## Nano-explosivos (Nanopodwers)



7500 Kg de un nanoexplosivo de composición desconocida



2007 En algún lugar de Rusia

