

# DESARROLLO TECNOLÓGICO INSTITUCIONAL DE LOS PROPELENTES Y SU MONITOREO DE ESTABILIDAD QUÍMICA

Rodrigo A. Alviña Sánchez \*

## Introducción.

Los grandes proveedores de sistemas de armas siempre otorgan un rango de vida para el servicio de sus productos bélicos, durante el cual certifican que, bajo ciertas condiciones de almacenamiento, dichos armamentos cumplirán con los requerimientos solicitados, tanto en su *confiabilidad* de impactar y dañar al blanco, como en la *seguridad* de manipularlos y almacenarlos; a este período de tiempo se le conoce como *Vida Útil* del armamento.

Desde la Segunda Guerra mundial las grandes potencias iniciaron un gran desarrollo tecnológico de sus propelentes, debido básicamente a la optimización de sus performances balísticas (fundamentalmente alcance y velocidad inicial) y a mejorar su limitada vida útil, que es disminuida por la pérdida de sus propiedades químicas manifestada con el paso del tiempo de almacenamiento en polvorines y santabárbaras.

En efecto, toda arma de una plataforma naval cuenta con dos sistemas explosivos bien definidos: el de propulsión y el de destrucción. El primero de ellos, está conformado generalmente por un iniciador, su cebo y finalmente el propelente característico para cada arma. A modo de ejemplo, en un tiro de artillería distinguimos el estopín, seguido del multiplicador de llama y sus granos de propelente de base múltiple. El segundo de ellos, se constituye generalmente de un mecanismo de activación, como las espoletas y su respectiva carga de combate, lo que podemos observar en la munición convencional de artillería, en misiles y torpedos.

Debido a que los explosivos en general son mezclas de elementos orgánicos, fabricados mediante procesos químicos que alteran su equilibrio natural, estos elementos están expuestos a la descomposición de su estructura molecular a través del tiempo, la que consiste básicamente en devolver a los componentes su estado natural original y que va acompañada de otra reacción química; a este último proceso se le conoce como *degradación química*, la que provoca la inestabilidad de dichos elementos.

Esta degradación química es la que limita la vida útil que normalmente entrega la autoridad de diseño a los diferentes armamentos y debido a su naturaleza no es factible de evitar. Sólo se pueden aminorar sus efectos, mediante la adición de estabilizantes, o retardar dicha degradación, con acertadas políticas de almacenamiento, controlando fundamentalmente la temperatura y humedad reinante en los centros de acopio.

Las consecuencias más negativas de estas degradaciones químicas son la alteración de las performances de funcionamiento tanto de los propelentes y alto explosivos, como de los iniciadores involucrados. Como ejemplo se puede citar la alteración de la velocidad de deflagración de los propelentes y sus respectivas consecuencias en las curvas de presión en recámaras y ánimas, la interrupción de la propagación de la onda de choque de los altos explosivos y la excesiva sensibilidad que adquieren los detonadores.

Sin embargo, lo más peligroso de todos estos cambios es la capacidad que adquieren para poder autoiniciarse estando en el reposo del almacenamiento, debido a que alcanzan su mínima energía de activación con las temperaturas que generan estas reacciones exotérmicas de descomposición.<sup>1</sup> Lo anterior, sólo puede ocurrir en los *propelentes*, tema central del presente trabajo, debido a los bajos umbrales necesarios para alcanzar dicha

energía de activación, siendo muy difícil su ocurrencia en alto explosivos e iniciadores, los que requieren<sup>2</sup> márgenes de energía mayores o, en algunos casos, distintos.

Lo anterior, motiva a los fabricantes y consumidores de avanzada a eliminar los lotes de munición o armas que cumplen con sus ciclos de vida útil, reemplazándolas por nuevos lotes. Sin embargo, esta realidad escapa para marinas de presupuestos bajos y no deja otra alternativa que la adquisición de armamento de "segunda mano" o la extensión de la vida útil de elementos vencidos, a través de Planes de Vigilancia o similares.

Esta es la política que ha establecido la Institución desde sus albores para la adquisición y mantenimiento de su armamento, teniéndose centralizado en el Arsenal Naval Talcahuano el almacenamiento y desarrollo tecnológico del monitoreo de las múltiples armas en servicio.

### **Clasificación y conceptos básicos de los propelentes.**

Dentro de las múltiples clasificaciones tradicionales de los Explosivos destacan las que a continuación se detallan, debido fundamentalmente a sus aplicaciones y características de descomposición.

#### **Explosivos.**

##### **1. Altos Explosivos o Rompedores.**

a. *Explosivos primarios o iniciadores*: Constituidos generalmente de elementos inorgánicos, tales como nitruro de plomo, fulminato de mercurio y estifnato de plomo, entre otros. Por lo general son muy estables químicamente y se emplean para iniciar la deflagración de los propelentes o la detonación de los rompedores. Son muy sensibles al choque, chispa, fricción o a la temperatura y su velocidad media de descomposición es del orden de los kilómetros por segundo.

b. *Explosivos secundarios*: Constituidos generalmente por compuestos nitrados tales como TNT, pentrita y tetryl en el uso militar y mezclas como nitrato amónico o dinamita en el uso civil. Se utilizan para provocar averías en el objetivo atacado, siendo la carga explosiva principal de proyectiles, bombas, minas, torpedos y misiles. Deben poseer gran estabilidad química, insensibilidad a las solicitudes mecánicas y gran resistencia a las temperaturas elevadas, con el objeto de evitar detonaciones prematuras en recámaras, ánimas y sus proximidades. Su descomposición es de carácter detonante y muy exotérmica, pero necesita de una ceba como iniciador, teniendo una velocidad de descomposición de 6.000 metros por segundo, aproximadamente.

**2. Bajos Explosivos o Propulsores**: Se emplean para proporcionar una velocidad determinada a un cuerpo material, tales como proyectiles de artillería, cohetes y misiles entre otros. Su descomposición es controlada y relativamente lenta, con el objeto de darle el tiempo de trabajo suficiente a la presión de los gases producidos sin destruir o dañar el dispositivo de lanzamiento ni el elemento a propulsar. Su velocidad de reacción es del orden de los centímetros por segundo.

a. *Propelentes de Base Nitrocelulósica*: Son compuestos orgánicos homogéneos que van incrementando su base nitrocelulósica con nitroglicerina y nitroguanidina según su requerimiento energético, mecánico o de forma y táctico. Se emplean generalmente en la propulsión de munición de artillería y de cohetes o misiles. Por su composición química orgánica son inestables.

b. *Propelentes Compuestos*: Son compuestos inorgánicos que se fijan en una base o aglutinante de origen<sup>3</sup> polimérico, consistentes en oxidantes minerales y reductores metálicos con una granulometría adecuada. Su principal característica es que sus constituyentes no se fusionan completamente, es decir, en su interfase se distinguen claramente cada componente. Se emplean generalmente en fabricación de motores cohete de misiles. Por sus constitutivos químicos, no tienen degradación química, sino que física.

Propelente es un bajo explosivo que está constituido por sustancias químicas o mezclas de ellas, las que al ser estimuladas en forma adecuada, se descomponen mediante una reacción exotérmica que genera gran cantidad de gases a altas temperaturas y en un período muy corto de tiempo. Si lo anterior ocurre al estar confinado de manera adecuada, el propelente otorgará una gran energía cinética molecular, la que será utilizada para propulsar y transportar las cargas explosivas de los diferentes Sistemas de Armas a los blancos seleccionados.

Los propelentes pueden considerarse como sistemas químicos en equilibrio inestable y que al pasar en forma casi instantánea al estado de equilibrio, mediante una adecuada iniciación, da lugar a la deflagración de ellos.

Debido a la alta y exclusiva existencia de propelentes de Base Múltiple y Compuestos en la Institución, a su naciente fabricación nacional en la Armada y el Ejército y al gran riesgo de autodeflagración de los primeros, limitaremos el estudio más acabado sólo a ellos, favoreciendo su comprensión y dominio.

Cabe señalar que la principal diferencia química entre los propelentes homogéneos o de Base Múltiple con los propelentes compuestos o Compositas es que los primeros son orgánicos, es decir, contienen Carbono en su composición química, a diferencia de los segundos que son inorgánicos. Lo anterior, determina que sólo habrá descomposición química y probabilidad de autodeflagración en los homogéneos o de Base Nitrocelulósica, sufriendo los propulsores compuestos sólo degradación física. Además, estas características generan las siguientes diferencias técnicas entre ambos.<sup>2</sup>

### **Mecanismo de fabricación y descomposición de propelentes homogéneos.**

Los propelentes de base nitrocelulósica son elaborados a partir del algodón o celulosa, la que es nitrada en reactores mediante la adición de una mezcla sulfonítrica, la que está compuesta de Ácido Sulfúrico y Ácido Nítrico. En la figura 1 se puede observar el mecanismo de sustitución electrofílica aromática de dichos ácidos, mediante la cual se obtiene el ion nitronio electrófilo  $\text{NO}_2^+$ , que es el producto nitroso a adicionar en uno de los tres terminales OH de la celulosa.

Figura 1.

De esta forma la celulosa es nitrada con un máximo porcentaje de 14,15%, debido a que los grupos  $\text{NO}_2$  tienen cabida sólo en estos tres terminales RO-H por cada molécula de celulosa. De acuerdo a lo anterior, sólo las celulosas nitradas con un porcentaje entre 12,9 y 13,45% son empleadas en la fabricación de propelentes, debido al poder energético extra que adicionan los grupos nítricos.<sup>3</sup>

De acuerdo a los primeros trabajos de Abel sobre la inestabilidad de la nitrocelulosa, ésta es causada no sólo por la tendencia de éstas a descomponerse, sino que también por la presencia de numerosas impurezas. La reacción de desnitración de un ester nítrico siempre se inicia por un mecanismo radical con ruptura del enlace RO- $\text{NO}_2$ . Luego estos radicales se fijan sobre los productos restantes en una secuencia de reacciones muy complejas. Los productos gaseosos obtenidos son:  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , NO, CO,  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , mientras que los productos

sólidos dan como resultado ácido oxálico y su velocidad de aparición dependerá de la temperatura reinante en<sup>4</sup> el medio. Los vapores nitrosos NO<sub>2</sub> se deben a la reacción secundaria del NO con el oxígeno del aire y sumados al agua existente en el sistema, favorecen la aparición de ácidos, los que a su vez estimulan el proceso de la hidrólisis.<sup>4</sup> Esta generación de gases nitrosos, llevada a niveles mayores, es un potencial generador de grietas o discontinuidades conocidas como "craking", debido a la tendencia de los gases de migrar hacia las periferias de los granos propelentes.

Debido a que los componentes plásticos de los propelentes son malos conductores del calor, la acumulación de esta energía cerca de un polo de descomposición puede llegar a provocar la autoignición del propelente. Es por esta razón que la temperatura y la humedad se comportan como verdaderos "catalizadores" del proceso de descomposición, debiendo evitarse su presencia en valores elevados.

Se torna entonces sumamente necesario poder controlar la descomposición de los propelentes, debido a que se puede establecer el tiempo durante el cual se pueden conservar, sin que su empleo perturbe el funcionamiento de los ingenios para los cuales están destinados y que ello no represente riesgos de deflagración espontánea.

En los propelentes compuestos no se producen estas reacciones químicas de descomposición debido a su origen inorgánico. Sin embargo, su degradación física producto de la ruptura de enlaces de su red polimérica, que es causada por solicitudes mecánicas, también genera grietas o "craking", con la diferencia de no estar acompañada de productos volátiles explosivos ni de aumentos en los niveles energéticos.

### **Efectos negativos de la inestabilidad de los propelentes en su funcionamiento.**

No es necesario llegar a la autoignición para tener consecuencias adversas en el manejo de propelentes. Muy por el contrario, cuando un propelente homogéneo comienza un proceso de descomposición y llega a niveles medios puede causar serios trastornos en sus performances de funcionamiento. Como ya observamos, los gases nitrosos producidos en la descomposición química pueden también comenzar a generar polos de concentración que deriven en la aparición de pequeñas cavidades o poros en el seno del propulsor, los que sumados en extensiones considerables forman el ya mencionado "craking".

Si un grano propelente en estas condiciones es activado, al verse incrementada la superficie de quema propia, producto de las mencionadas grietas, generará mayor cantidad de gases por unidad de tiempo, lo que ocasionará un peak de presión no deseado en tiros de artillería y sobrepresiones peligrosas en motores cohete, debido a que las toberas están diseñadas para descargar una cierta cantidad de flujo másico por unidad de tiempo. Por otro lado, el incremento de la presión aumenta en forma exponencial la velocidad de quema de los propelentes, como podemos apreciar en la formula 1, lo que produce aún más cantidad de gases; sumados así estos efectos, tendremos la probable explosión del motor propulsor.

$V = \beta \times P^n$  , con V = velocidad de quema

$\beta$  = constante

P = presión

$n$  = índice de presión

Fórmula 1.

Estos efectos anómalos de combustión también se pueden registrar en propelentes compuestos, debido a<sup>5</sup> que, pese a su diferente origen, la nula aparición de productos gaseosos y la incapacidad de autodeflagrarse, su degradación física también provoca aumentos de la superficie de quema, a través de cavidades o craking.

### **Desarrollo del control de la estabilidad de propelentes homogéneos y de sus pruebas químicas de chequeo.**

Con el objeto de poder reducir la inestabilidad de estos propelentes homogéneos, los fabricantes introducen normalmente estabilizantes químicos en su producción, los que cumplen con la función de captar los grupos nitrosos liberados de la nitrocelulosa y evitar así los efectos negativos ya descritos. La adición de estos estabilizantes es generalmente del orden del 1 al 2%, ya que no contribuyen en mucho al proceso de la deflagración, siendo los más utilizados los siguientes:

- Difenilamina y sus derivados.
- Centralita y sus derivados.
- Paranitrometilanilina.

Como norma general e internacionalmente aceptada se dice que un propelente se torna inestable cuando se ha consumido el 50% de su estabilizante, o bien éste ha captado a la mitad de los grupos nitrosos liberados de la nitrocelulosa que es capaz de contener. Según lo anterior, el problema se reduce a establecer, mediante Pruebas Químicas, la cantidad de gases desprendidos por unidad de tiempo o el estabilizante residual puro que aún contiene el propelente cuestionado.

Para lo anterior, la Institución, a través de los laboratorios de los Arsenales, montó un monitoreo de los propelentes existentes mediante Pruebas de Estabilidad. El origen de este control data de la década del 50, cuando se comenzó a chequear a bordo de las unidades y posteriormente en tierra, la estabilidad de los diversos propelentes mediante las Pruebas Bofors. Estos análisis químicos se fundamentan en determinar la cantidad de gases nitrosos desprendidos por el propelente en cuestión, según los métodos descritos por AB Bofors.<sup>5</sup>

Todas estas determinaciones se basan en procesos de envejecimiento acelerado, es decir una muestra representativa del propelente es almacenado a altas temperaturas (65°C a 130°C) en condiciones controladas, con el objeto de acelerar la reacción de descomposición. Lo anterior, permite que en un lapso de tiempo relativamente corto, se liberen al medio los productos de la reacción. Las mediciones que se realizan en este tipo de pruebas son de dos tipos:

- a. Determinación del tiempo transcurrido para que, en determinadas condiciones de temperatura, los productos de la descomposición sean visualizados.
- b. Determinación semicuantitativa o cuantitativa de la cantidad de productos de descomposición liberados al medio, para determinadas condiciones de temperatura y de tiempo de envejecimiento.

Los criterios de aceptación en este tipo de análisis, indican que no deben excederse el tiempo o la cantidad de productos de descomposición liberados al medio, los cuales están definidos para cada prueba.

El inconveniente de estas pruebas es que solamente establecen si un propelente está en buenas o malas condiciones de estabilidad, sin poder predecir o estimar cuanta Vida Útil residual le queda al elemento explosivo testeado. Debido a estos controles, cuando un propelente acusa una inestabilidad inaceptable, el lote de munición completo se fondea en alta mar, con la consiguiente pérdida de miles de tiros.

Debido a este inconveniente el año 1992 se montó en el Arsenal Naval Talcahuano, el método de<sup>6</sup> determinación del estabilizante residual mediante la técnica de Cromatografía líquida. Este análisis de estabilidad química de los propelentes se realiza en dos etapas consecutivas, las cuales se detallan a continuación:

- a. Extracción y cuantificación del estabilizante contenido en los propelentes. El procedimiento de extracción es realizado por equipos extractores automáticos de alta reproducibilidad, y la determinación cuantitativa mediante un método de análisis químico cuantitativo instrumental de alta precisión y confiabilidad llamado Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC).
- b. Interpolación del resultado obtenido en la curva de decaimiento de estabilizante para el propelente analizado. Lo anterior, permite determinar en qué punto de la curva se está actualmente y cuánto tiempo falta para alcanzar el valor límite o mínimo definido y que permita garantizar la estabilidad química.

Para este tipo de pruebas el criterio de aceptación es el contenido mínimo de estabilizante residual (50 % del original adicionado) que permite garantizar la estabilidad química del propelente. Con dicho valor y con el valor obtenido en el párrafo a), se determina, mediante el procedimiento indicado en el punto b, un período de tiempo en que el propelente puede ser almacenado en forma segura.

El análisis de estabilidad cromatográfico permite medir en forma directa, con alta precisión y reproducibilidad, a la substancia responsable de la estabilidad química de los propelentes. Dicha característica, asociada al hecho que dichos valores son interpolados en una curva que representa el comportamiento futuro de los propelentes, respecto de su descomposición, le dan a estos métodos una capacidad predictiva y permiten clasificar a los propelentes desde el punto de vista de su vida útil residual. Esto permite dirigir las políticas de consumo de la institución en orden a utilizar preferencialmente aquellos lotes de munición con menor vida útil residual, evitando la eliminación masiva de munición que se efectuaba hasta hace pocos años.

### **Propelentes empleados en los principales sistemas de armas institucionales y su monitoreo de estabilidad.**

A continuación se describen los tipos de propelentes usados por los diferentes sistemas de armas, los que han sido desarrollados e incorporados a dicho armamento por los fabricantes respectivos, señalándose el tipo de control de su estabilidad química o performance de funcionamiento, según corresponda.

Cabe señalar que el Programa de Vigilancia empleado en el monitoreo del estabilizante residual contenido en el propelente de los motores cohete de los misiles Seaslug, mediante cromatografía líquida, es el primero que finalizó, teniendo como resultado la extensión de su Vida Útil en cinco años, que equivale al 62,5% de su vida original.

Otros controles que realizan los Arsenales Navales, que son de carácter complementario y muy útiles en la evaluación final de los propelentes, son las pruebas no destructivas vía gammagrafía o rayos, ultrasonido e introscofía. Estas, tienen por finalidad detectar las secuelas que provoca la degradación de los propelentes, tanto en su interior, como en su contorno, al detectar las discontinuidades o cavidades anómalas, con la ventaja de no destruir o dañar los elementos explosivos analizados. Lo anterior, otorga un importante punto de partida sobre todo en el monitoreo de elementos sumamente antiguos y de los cuales se desconocen generalmente sus características técnicas.

## **Fabricación nacional de propelentes y sus aplicaciones.**

El Ejército, a través del Complejo Químico e Industrial del Ejército, CQIE, comenzó a desarrollar en la década de los setenta la fabricación de propelente homogéneo de Base Simple, siendo hoy en día el principal productor y proveedor nacional de este tipo de propulsor para municiones institucionales y civiles. Algunos intentos de fabricar propelentes de base doble, fueron abandonados por motivos técnico-económicos.

Debido a las limitaciones técnicas de los propelentes homogéneos, a principios de la actual década la Institución adquirió la infraestructura necesaria a nivel prototipo, para fabricar, desarrollar y certificar militarmente un propelente compuesto. Lo anterior, debido a decisiones del mando, no finalizó su última etapa de certificación, quedando en la actualidad la capacidad de fabricar propelente composita para desarrollos de ingenios balísticos a nivel prototipos.

En forma paralela, el Ejército, a través de Fábricas y Maestranzas del Ejército (FAMAE), adquirió a la empresa británica Royal Ordnance en el año 1992, una Planta de Propelentes compuestos con todo el know-how y su certificación militar correspondiente. Lo anterior, fue el inicio del desarrollo del Proyecto Rayo, el que en la actualidad está en vías de convertirse en un Sistema de Arma.

Toda esta capacidad montada, motivó a la Institución a desarrollar nuevos productos balísticos y similares, que reemplazaran a los obsoletos existentes. Así nace en la División de Explosivos del Arsenal Talcahuano, un Proyecto Bidimensional, materializado hoy en la fabricación del primer cohete nacional que está en servicio en las principales unidades de la Escuadra Nacional. Posterior a ello y con la motivación de los logros alcanzados, en la actualidad están en desarrollo variados proyectos de esta importante área militar. Entre estos últimos, destaca un contrato Bidimensional, orientado a satisfacer el reemplazo de obsoletos motores cohete.

## **Tendencias futuras en el desarrollo, empleo y monitoreo químico de propelentes.**

El presente marca la tendencia general de evolucionar desde los propelentes de base múltiple a los compuestos, debido a sus mejores rendimientos y a su mayor seguridad durante los almacenamientos prolongados. Lo anterior, se ha ido cumpliendo plenamente en motores cohete de misiles y similares, pero no ha sido factible de lograr con eficiencia en propelentes de munición de artillería. Este inconveniente ha motivado a realizar estudios de optimización de dichos propulsores, llegando así al nuevo desarrollo de propelentes líquidos.

Los propelentes líquidos son mezclas constituidas por un combustible y su oxidante que tienen la particularidad de entregar elevados impulsos específicos y densidades de carga apropiadas. Esto contribuye a obtener mayores alcances y a atacar más fácilmente blancos móviles de gran velocidad. Además, son menos sensibles a las variaciones térmicas que los propelentes sólidos. Su dificultad la representa su manejo, transporte y almacenamiento, debido a su condición de estado.

La gran ventaja de estos propulsores, en el ámbito de la artillería clásica, es la capacidad que poseen para entregar controladamente, o en forma parcelada, la energía que otorga su combustión, mediante el concepto de inyección del líquido propelente mediante válvulas dispuestas a lo largo del ánima del tubo cañón. De esta forma, en la medida que la granada avanza por el ánima, va recibiendo en forma continua pequeñas inyecciones de propelente líquido, disminuyendo los clásicos peak de presión en la salida de la recámara. Lo anterior, logra

avances significativos en el aumento de las distancias máximas artilleras, en el cuidado de las solicitudes<sup>8</sup> mecánicas del material metálico y en la disminución de los efectos corrosivos de los residuos combustionados.

En lo relativo a propulsores de motores cohete la tendencia futura es continuar el reemplazo de los propelentes homogéneos por los compuestos, debido a que con estos últimos se obtienen impulsos específicos y densidades de carga mayores, disminuyendo con ello los pesos de los motores. La dificultad que presenta este cambio es que se requieren toberas que soporten temperaturas de combustión de 3500° C, debiendo desarrollarse materiales que permitan satisfacer este requerimiento.

Finalmente, la tendencia Institucional futura en el análisis químico de estabilidad de propelentes homogéneos, marca la inclinación de medir directamente la energía liberada por la ruptura de los enlaces de los gases nitrosos, mediante un equipo de análisis especial denominado como Microcalorímetro. De esta forma, los períodos de vida útil determinados por el análisis del contenido de estabilizante residual, vía cromatografía, se verán incrementados, llegando a determinarse el umbral de la autoignición en forma exacta. A lo anterior, se debe agregar la gran ventaja de acortar en forma significativa los tiempos de análisis, los de implementación de métodos y los costos de operación.

-----

## NOTAS

\* Teniente 1°. Ingeniero Químico Militar.

1. Urbansky, T.: "Chemistry and technologie of explosives". Pergamon Press, Vol. IV 1984.
2. Pérez C., Sebastián: "Estudio de propulsores Sólidos para Cohetes", 1970.
3. Yinon J. and Zitrin, S.: "Modern methods and aplicaciones in analisis of explosives", 1993.
4. López Merenciano, F.: "Propulsante de proyectiles y misiles" 1991.
5. Bofors, AB.: "Analytical Methods of Powders and Explosives", 1960.