



Facultatea Chimie și Tehnologie Chimică

Catedra Chimie Anorganică și Chimie fizică

Referat

La tema: Substanțe explozibile

Chișinău 2008

Cuprins

<i>Introducere</i>	2
<i>Istoria substanțelor explozibile</i>	3
<i>Clasificarea substanțelor explozibile</i>	8
<i>Explozivi primari</i>	12
➤ <i>Fulminatul de mercur</i>	12
➤ <i>Fulminatul de argint</i>	14
➤ <i>Azotura de plumb</i>	14
➤ <i>Azotura de argint</i>	15
<i>Explozivi secundari</i>	16
➤ <i>Trotilul</i>	16
➤ <i>Nitroglicerina</i>	17
➤ <i>Azotatul de amoniu</i>	18
<i>Pulbere</i>	19
➤ <i>Pulbere negre</i>	20
➤ <i>Pulbere coloidale</i>	21
<i>Compoziții pirotehnice</i>	22
<i>Bibliografie</i>	24

Introducere

Orice rezultat științific este util chiar și atunci când invalidează un alt rezultat sau abandonează o metodă. Studiul substanțelor explozive și al fenomenelor de transformare explozivă a reprezentat întotdeauna o tentație asemenea zborului; el s-a configurat ca domeniu distinct mult mai târziu, datorită mijloacelor costisitoare de experimentare și a multiplelor dificultăți în modelare, deși a reprezentat permanent o provocare prin multitudinea aplicațiilor practice.

Modelarea efectelor exploziei asupra mediului adiacent sau înconjurător ocupă un loc important în cadrul programelor de cercetare pe plan mondial pentru modernizarea tehnicilor de utilizare a materialelor explozive. Tendințele înregistrate se înscriu pe calea aproximării cât mai precise a modului de manifestare a efectelor exploziei în scopul anticipării, încă din momentul proiectării, a rezultatelor finale.

Dintre toate ramurile industriei chimice, fabricația substanțelor explozive este aceea în care pericolele sunt cele mai mari, deci aici problemele legate de siguranța muncii sunt cele mai profund studiate, datorită faptului că suntem acele persoane care lucrăm cu substanțe chimice, trebuie să cunoaștem proprietățile explozibile ale substanțelor, de aceea am și ales această temă pentru a o studia.

Lucrarea de față este alcătuită din șase paragrafe ce ne oferă posibilitatea de a lua cunoștință cu istoria, compoziția, proprietățile fizico-chimice ale substanțelor explozibile, și a compușilor pirotehnici.

§1 Istoria substanțelor explozive

Prima întrebuințare a explozivilor a avut loc în domeniul militar, iar primul exploziv utilizat a fost pulberea cu fum (pulferea neagră) fabricată din salpetru, sulf și cărbune. Nu se cunoaște cu exactitate când și cine a inventat pulberea neagră, dar este cert că din primul secol al erei noastre, chinezii cunoșteau amestecurile din salpetru, sulf și cărbune. Inițial, pulberea neagră era folosită ca mijloc de aprindere, mai târziu, arabii au descoperit și proprietățile de azvârlire ale gazelor rezultate din arderea pulberilor. În jurul anului 1290, arabii fabricau pulberea neagră dintr-un amestec de 74% salpetru, 10% sulf și 15% cărbune, respectiv un dozaj aproape identic cu cel

de astăzi. Următorul pas, după descoperirea puterii de propulsie a gazelor rezultate din arderea pulberii, a fost inventarea tunurilor. În Europa, tunurile au fost utilizate prima dată în bătălia de la Crecy (3 tunuri). În secolul al XVI-lea, apare ideea de a construi proiectile găurite în care să se introducă pulbere neagră, pentru a mări efectul de distrugere. Această idee a ridicat două probleme ce trebuiau rezolvate, respectiv materialul din care să fie fabricate proiectile pentru a nu se sparge când se găuresc și modul de inițiere a încărcăturii explozive. Astfel se explică faptul că bombele și obuzele apar pe câmpul de luptă doar în secolul al XVII-lea. Odată cu nașterea și dezvoltarea chimiei moderne sunt create premisele pentru obținerea de noi substanțe explozive cu proprietăți distructive superioare.

În anul 1863 Wilbrand descoperă trotilul, dar acesta este folosit la încărcarea proiectilelor doar începând cu anul 1902 în Prusia, după punerea la punct a unor metode de nitrare mai economice. Într-un timp relativ scurt, trotilul a devenit explozivul de bază la încărcarea proiectilelor de artilerie, lucru explicat printr-o sensibilitate mică la acțiunile mecanice, ceea ce elimina pericolul explodării în timpul tragerii.

În anul 1879 Mihler descoperă tetritul, exploziv puternic și brizant, foarte sensibil la amorsare, proprietăți care determină ca în prezent să fie unul din principalii explozivi folosiți la prepararea detonatorilor pentru focoașe și capse detonante.

Încă de la descoperirea nitroglicerinei, în anul 1846, de către italianul A. Sobrero, acesteia i-au fost recunoscute proprietățile explozive, ca și posibilitățile de folosire în exploatarea miniere, dar pericolele de fabricație și de utilizare, fiind atât de mari, au făcut ca aceasta să fie puțin utilizată până în anul 1864, când A. Nobel brevetează prepararea sa. Pentru a reduce sensibilitatea nitroglicerinei, Nobel o absoarbe într-o rocă organică - kieselguhr - obținând astfel dinamita guhr (1867). Pentru a iniția dinamita guhr, Nobel pune la punct primul detonator, construit dintr-o anvelopă metalică care conține fulminatul de mercur. Această descoperire poate fi considerată ca fiind unul din evenimentele cele mai importante din dezvoltarea explozivilor. Datorită neajunsurilor prezentate de pulberile negre, respectiv compoziția pulberii negre care nu furnizează o energie utilizabilă suficientă și necesitatea adaptării granulației pulberii, funcție de viteza pe care dorim să o obținem la o armă, paralel cu obținerea unor noi explozivi au fost amplificate eforturile pentru descoperirea de noi pulberi. Astfel, după descoperirea nitrocelulozei și nitroglicerinei, două substanțe explozive care nu puteau fi

folosite la lansarea proiectilelor din armele de foc, prin prelucrarea corespunzătoare a acestora s-a obținut o noua clasa de pulberi - pulberi coloidale sau pulberi fără fum. În acest sens Vieille, în anul 1884, a tratat nitroceluloza cu o soluție de alcool-eter, obținând o substanță coloidală care arde fără ca gazele calde degajate să o pătrundă și astfel să o dezagrege. Deși Nobel realizase dinamita din 1867, ea nu putea fi folosită ca forță de propulsie într-o armă de foc. În anul 1875, el obține dinamita goma, adăugând la nitroglicerina o mică proporție de nitroceluloză (8%). Crescând această proporție până la 50%, Nobel obține în 1888, o substanță cornoasă numită balistica, cu proprietăți de combustie total analoage cu cele prezentate de pulberea lui Vieille. Aceste pulberi, denumite coloidale, prezintă avantajul că, datorită gelatinizării, gazele de combustie nu pot pătrunde în suprafața pulberii și astfel combustia va avea loc în straturi paralele, iar debitul gazelor de combustie poate astfel să fie reglat prin forma și dimensiunile grăunților, lucru imposibil în cazul pulberii negre. Alte avantaje ale acestor pulberi constau în energia eliberată de unitatea de masă, care este mult mai mare și proprietatea că întreaga masă a pulberii se gazifică, respectiv producerea de fum este neglijabilă.

Apărute în Germania, pulberile cu nitroglicerina s-au impus în majoritatea țărilor în intervalul dintre cele două războaie mondiale, dar dependența acestor pulberi de o bază deficitară de materii prime și puternica acțiune erozivă asupra materialului gurilor de foc au făcut să se caute un înlocuitor al nitroglicerinei. Astfel au apărut pulberile diglicolice, adică pulberi cu dinitroglicol. Dinitroglicolul prezintă o capacitate de gelatinizare mai bună decât a nitroglicerinei și nitrocelulozei, obținându-se o suprafață a elementelor de pulbere mult mai uniformă, ceea ce conduce la o dispersie a vitezelor mult mai mică. Alt avantaj al acestor pulberi constă în posibilitatea introducerii în masa lor a unor amestecuri mecanice, cum ar fi sulfatul de potasiu sau alte săruri, ce nu prezintă proprietăți de gelatinizare, dar produc anihilarea flăcării la gura țevii. Aceste pulberi au putere calorică mai scăzută, fapt pentru care se reduce uzura țevii, dar în același timp scade și viteza lor de deflagrație. Capacitatea de gelatinizare bună a dinitroglicolului a deschis calea realizării așa numitelor pulberi brizante, prin introducerea de explozivi în masa lor. În ceea ce privește explozivii de inițiere, cu toate neajunsurile sale, fulminatul de mercur a fost un timp îndelungat singurul exploziv de inițiere folosit. Abia în 1890, Curtius prepara azotura de plumb, exploziv de inițiere cu

o mai mare siguranță în manipulare și întrebuințare decât fulminatul de mercur. În perioada celui de al doilea război mondial au început să fie utilizați încă doi explozivi de inițiere, respectiv stiftatul de plumb și tetrazenul. După ce aerul și oxigenul au putut fi lichefiați, s-a propus constituirea de explozivi pe bază de oxigen lichid, asociindu-se drept combustibil: cărbune pulverizat, petrol absorbit în kieselguhr și negru de fum.

Perioada de după primul război mondial se caracterizează prin apariția unor explozivi de mare brizantă cum ar fi pentrita și hexogenul. Pentrita, cunoscută din 1894 când a fost introdusă de germani pentru a ușura combustia pulberilor fără fum, este un exploziv puternic cu o mare sensibilitate de amorsare, drept urmare poate fi introdus în numeroase amestecuri ca agent sensibilizant.

Hexogenul a fost preparat 1899 de Henning, dar abia în 1922 Hertz evidențiază proprietățile sale explozive. Hexogenul, cunoscut de americani sub denumirea de ciclonit, numit de englezi RDX iar de italieni T4, este un exploziv brizant, relativ sensibil la șoc și la amorsare și foarte inflamabil. Fiind mai puțin sensibil la frecare decât pentrita, este de multe ori preferat acesteia. O mare întrebuințare au căpătat-o, în anii ultimului război, amestecurile din diferite proporții ale tetrilului, hexogenului și pentritei cu trotilul. Explozivii destinați încărcăturilor cu efect cumulativ, trebuie să se caracterizeze printr-o sensibilitate destul de mare pentru a ușura inițierea și printr-o viteză mare de detonație pentru a forma jetul cel mai eficace de detonație. Aceste cerințe sunt îndeplinite de pentolită, care reprezintă un amestec de pentrită și trotil, de ciclotol obținut prin combinarea hexogenului cu trotilul sau de un alt amestec exploziv, cunoscut sub numele de PTX, care rezulta din combinarea hexogenului cu trotilul și tetrilul.

Explozivul, care a devenit foarte utilizat datorita procesului de fabricație simplu, sau unor proprietăți explozive excelente – posedă cea mai mare brizantă dintre toți explozivii de sensibilitate comparabilă- este haleita sau EDNA (etilen dinitramina) care a fost descoperită în 1877 de Franchimont și Klobbie, dar ale cărui proprietăți explozive au fost recunoscute în 1935. În amestec cu trotilul formează ednatolul.

În anii de după cel de-al doilea război, o mare răspândire au căpătat-o explozivii plastici. Problema realizării de explozivi plastici se reduce la găsirea unei tehnologii datorită căreia să se confere consistență plastică unui exploziv de potențial înalt, fără a rezulta prin aceasta, o atenuare a caracteristicilor lui

energetice și care să poată suporta mai bine efectele unei solicitări puternice la care este supus explozivul. Încă de la începutul acestui secol, s-au brevetat diferite tehnologii de plastifiere a trotilului sau a altor explozivi, dar nici una nu a dat satisfacția dorită, întrucât prin aceste tehnologii de plastifiere s-a sacrificat într-o măsură prea mare puterea substanțelor explozive. Soluția care s-a impus și care a dus la realizarea de explozivi plastici este cea oferită de obținerea unui exploziv coloidal compus dintr-un nitroester și nitroceluloză. În prezent au fost obținuți explozivi plastici a căror putere este aproape egală cu aceea a explozivilor moleculari. În plus, explozivii plastici prezintă o remarcabilă insensibilitate la acțiunile mecanice, ceea ce face ca atunci când sunt încărcăți în proiectile, să poată rezista la accelerațiile mari și la șocurile dinamice ce apar la viteze mari și în special la impactul cu blindajul.

Un pas important, dar nu benefic pentru omenire, în mărirea forței distructive a explozivilor, l-a făcut fizica prin descoperirile sale în domeniul energiei atomice. Astfel, începând cu deceniul cinci, al acestui secol, a apărut un domeniu nou, alături de acela clasic al explozivilor chimici, domeniul explozivilor nucleari.

§2 Clasificarea substanțelor explozive

Prin substanțe explozive denumite în limbajul uzual și explozivi se înțelege substanța sau amestecul de substanțe care sub acțiunea unui impuls de inițiere –caloric , mecanic, electric sau chimic - are proprietatea de a se descompune brusc și violent, cu dezvoltare de căldură, lumina și gaz provocând o creștere mare a presiunii la locul exploziei.

Explozia este un proces de transformare fizico-chimică a materiei extrem de rapid , însoțit de o degajare de căldură și de formare unor gaze sau vapori puternic încălziți care conduc un lucru

mecanic de distrugere sau de deplasare. Descompunerea explozivă are la baza reacții chimice de descompunere sau oxidoreducere.

Procesul de transformare explozivă este caracterizat de acțiunea simultană a următorilor factori: viteza mare a transformării, caracterul exoterm al transformării și formarea produșilor gazoși.

Cel mai caracteristic dintre acești factori este viteza procesului, care variază pentru diverși explozivi de la fracțiuni de metru pînă la mii de metri pe secunda.

În funcție de viteza procesului, transformarea explozivă se prezintă sub două forme principale deosebite: deflagrația și detonația.

Deflagrația se caracterizează printr-o viteză relativ mică a transformării de ordinul milimetrilor sau al metrilor pe secunda.

Detonația se caracterizează printr-o viteză mare a transformării de ordinul miilor de metri pe secunda. Viteza de detonație reprezintă o constantă a încărcăturii de exploziv și constituie caracteristica comparativă de bază dintre diverși explozivi. Aceste viteze sunt cuprinse în limitele a 3000-10000 m/s, evidențiindu-se explozivii realizați recent cu viteze de detonație de peste 8 000 m/s.

Acțiunea cumulativă constă în multiplicarea puterii exploziei prin concentrarea acesteia într-o anumită direcție – concentrarea jetului exploziv pe o direcție – formînd un jet cumulativ.

Viteza de mișcare a jetului este de peste 10 000 m/s la o presiune de 100 000 kgf/cm²; permițînd perforarea blindajelor de oțel cu grosimi de 400-800 mm.

Substanțele explozive folosite în tehnica militară se pot clasifica în funcție de domeniul de utilizare (figura 1) în următoarele grupe:

Explozivii primari se utilizează la amorsarea celorlalți explozivi deoarece inițierea lor necesită energii de activare mici. Forma lor specifică de transformare explozivă este detonația. Sunt utilizați la fabricarea mijloacelor de inițiere.

Reprezentanți:

- Fulminații metalelor grele (fulminatul de mercur, fulminatul de argint);
- Derivații acidului azotic (azotura de plumb și azotura de argint);
- Stifnati și picrații metalelor grele (sifnatul de plumb);
- Diazodinitrofenolul;
- Tetrazenul;

Explozivi secundari sau brizanți, în stare pură sau în amestec cu alte substanțe explozive sau neexplozive, se întrebunțează la încărcarea tuturor tipurilor de muniții (grenade, mine, proiectile, bombe), la realizarea fitilelor detonate, ori ca încărcături explozive utilizate la lucrări de pușcare,

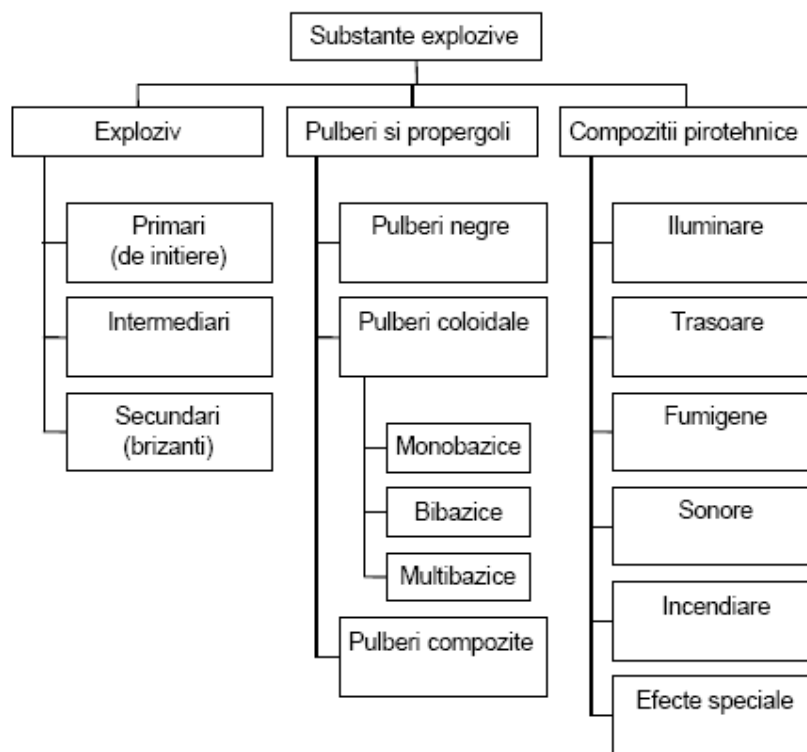
afinare, derocare ș.a., în unele tehnologii neconvenționale (placare ambutisare stantare mandrinare, durificare) etc.

Reprezențați

- Nitroderivații din seria aromatică (trotilul, tetritul, dinitrobenzenul);
- Nitroderivații ai aminelor (hexogenul, octogenul);
- Nitrații sau esterii acidului azotic (nitratul de glicerina nitratul de celuloza și pentrita);
- Amestecuri explozive (amoniți, amonali, amatoli, dinamite și oxilicviti).

Între cele două tipuri prezentate, nu se poate face o delimitare exactă, întrucât există unii, de exemplu pentrita sau tetritul, care au unele proprietăți ce îi situează între explozivii primari și secundari sau chiar același exploziv în condiții diferite se poate comporta ca exploziv primar sau secundar.

Figura 1. Clasificarea substantelor explozive



Pulberile au ca formă principală de transformare explozivă deflagrația –combustie rapidă ce se desfășoară de obicei fără aportul oxigenului atmosferic, cu viteze sub 200 m/s. Transmiterea reacției (care de obicei este de oxido-reducere, exotermă, puternic gazogenă) de la un strat la altul se face prin conductibilitate termică dând naștere unui lucru mecanic progresiv, de propulsie sau azvîrlire.

Pulberile negre sunt amestecuri mecanice formate în general din trei componenți, oxidant, carburant, liant. Ele au ca forma specifică de transformare explozivă deflagrația - o combustie rapidă cu viteze ce pot atinge 500m/s și sunt utilizate pentru operații de derocări, la fabricarea încărcăturilor de amplificare a impulsului mijloacelor de inițiere, ori a încărcăturilor de evacuare a subansamblelor din anvelopele metalice, la confecționarea releelor întârziatoare și a fitilelor de amorsare, ordinare.

Pulberile coloidale reprezintă compuși ai nitrocelulozei, substanța furnizoare de energie - transformă în coloid cu ajutorul gelatinizatorilor. Dacă gelatinizatorul este neutru sub raport energetic (ex . amestec alcool-eter) pulberile obținute sunt monobazice sau pulberi de bază simplă. Dacă gelatinizatorul este substanța explozivă

(ex .nitroglicerina), atunci pulberea devine multibază ; numărul de baze este dat de numărul substanțelor furnizoare de energie din compunerea pulberii. Ele sunt utilizate la fabricarea încărcăturilor de azvîrlire (pulberi balistice), la propulsia rachetelor (combustibili omogeni).

Compozițiile pirotehnice sunt amestecuri mecanice de cel puțin trei componenți oxidant, carburant, liant ce au ca principala formă de transformare explozivă combustia , a cărei viteză variază în funcție de efectul pirotehnic pentru care au fost proiectate. Ele se întrebunțează la iluminarea, incendierea, fumizarea, mascarea sau indicarea obiectivelor, la marcarea unor porțiuni din traiectoria proiectilelor, la imitarea unor zgomote, la realizarea cordoanelor întârziatoare și la mult apreciate focuri de artificii.

Toate aceste materiale explozive, indiferent că se utilizează în domeniul civil sau militar, trebuie să corespundă unor cerințe:

- De siguranța în manipulare , transport și exploatare
- De efect maxim
- De ordin economic și strategic

§ 3 *Explozivi primari*

Explozivii primari se utilizează pentru inițierea transformării explozive a altor grupe de explozivi. De aceea, explozivii primari se mai numesc și explozivi de inițiere. Transformarea exploziva a explozivilor de inițiere este determinată de o acțiune mecanică sau termică, relativ slabă și se caracterizează printr-o perioadă scurtă de creștere a vitezei procesului până la valoarea maximă.

Principală lor formă de transformare explozivă este detonația și în condiții obișnuite, ei pot deflagra numai în cantități extrem de mici.

Sensibilitatea lor foarte mare, comparativ cu ceilalți explozivi chimici, permite să fie identificați destul de ușor. Celelalte caracteristici explozive importante au valori mai mici decât explozivii secundari; astfel viteza de detonație este sub 5200m/s, volumul specific mai mic de 500 l/kg, brizanta sug 50% din cea a trotilului, căldura de explozie mai mică de 2000 kJ/kg.

Numărul explozivilor primari, din rațiuni economice, practice de utilizare, stabilitate chimică și putere de inițiere, este limitat, deși au fost brevetați foarte mulți.

După ultimul război mondial, experiența a demonstrat că numărul explozivilor de inițiere utilizați rămâne aproximativ constant, cei mai des folosiți fiind: **Fulminatul de mercur**, **stifnatul de plumb**, **azotura de plumb**, **tetrazenul**, **diazodinitrofenolul** și într-o mică măsură **sulfocianatul de plumb**.

Gama explozivilor de inițiere cu fabricare industrială diferă și de la o țară la alta funcție de posibilitățile tehnice și tradiția în domeniu.

Explozivii de inițiere se întrebunțează mai ales pentru încărcarea capselor de aprindere și capselor detonate.

Fulminatul de mercur



Fulminatul de mercur este cel mai vechi dintre explozivii primari, fiind preparat prima dată de Johman von Lowenstren (1630-1703), dar numai în 1799 Edward Howard a descris prepararea și proprietățile sale.

El este un exploziv de inițiere cu caracteristici interesante, fiind utilizat mult timp în amestecuri cu alți componenți pentru capsele de aprindere și în stare pură în capsele detonate.

Gradul de utilizare a crescut datorită principalului său dezavantaj – lipsa de stabilitate chimică la temperatura peste 50°C.

Proprietățile fulminatului de mercur

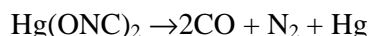
Fulminatul de mercur se prezintă sub forma de cristale de culoare alb-cenușiu. În practică se întâlnesc două tipuri de fulminat: alb și gri în funcție de concentrația și proporția materiilor prime. Acești factori pot influența chiar și mărimea cristalelor.

Fulminatul de mercur se conservă bine în apă rece în care este insolubil, dar este solubil în alcool, amoniac, piridină și soluție de clorură de potasiu. Când este umezit cu 5% apă explozia nu se propagă, iar când conține 25% apă, explozia nu se va mai produce.

În stare uscată este periculos datorită sensibilității sale excesive, deși în această stare poate fi conservat mult timp fără să se altereze; în stare umedă fulminatul de mercur se descompune ușor.

Astăzi pe plan mondial, fulminatul de mercur este utilizat din ce în ce mai rar, fiind înlocuit de azotura de plumb și stiftatul de plumb.

Ecuatia de descompunere a fulminatului de mercur este următoarea:



Temperatura produșilor gazoși dezvoltată la explozie este înaltă și poate să ajungă la 3560°C, compoziția produșilor de reacție, determinată experimental, fiind următoarea: CO₂ – 0.15% , CO – 65.7%, N₂ – 32.28% și Hg – 1.87%.

Fulminatul de mercur este mai sensibil la impact decât azotura de plumb și stiftatul de plumb. Fiind la fel de sensibil la impact ca tetrazenul și diazonitrofenolul (DDNF), acești 3 explozivi sunt cei mai utilizați în armată.

Una din cele mai reprezentative caracteristici ale sale este sensibilitatea la percuție. Stabilirea chimică relativ redusă este un alt dezavantaj pentru care se încearcă înlocuirea sa.

Mănuirea fulminatului de mercur este o operație de periculoasă din punctul de vedere al toxicității. Atmosfera nu trebuie să conțină mai mult de 0.1 mg/m³, iar contactul cu pielea trebuie evitat.

Fulminatul de Argint

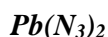


Fulminatul de argint (AgCNO) este un exploziv primar cu proprietari ușor superioare față de compusul mercuric, dar mult mai costisitor și periculos; el cristalizează sub forme aciculare albe și lucioase, este puțin solubil în apă rece și mai solubil în apă caldă; se închide la culoare sub acțiunea luminii devenind mai sensibil la șoc în comparație cu fulmiatul de mercur.

Fulmiatul de argint are o capacitate de inițiere superioară fulminatului de mercur; este mai puțin higroscopic și mai stabil, iar la 130°C detuna.

Cu toate avantajele prezentate, datorită prețului de cost ridicat s-a utilizat numai în produse speciale în SUA și Italia

Azotura de plumb



Acidul azotidric și sărurile sale de plumb, argint, mercur au fost preparate pentru prima dată de Curtius în 1890. Fabricarea și utilizarea sa a început însă după primul război mondial, mai întâi în Germania, înlocuind în anumite mijloace de inițiere fulminatul de mercur.

Azotura este practic insolubilă în apă (în 100 ml apă aflată la 18°C se dizolvă doar 0.023g, cantitate care crește la 0.5g dacă temperatura devine 100°C), nu se dizolvă în alcool etilic, se dizolvă în amoniac, acid azotic diluat și acid sulfuric și este solubilă în acetat de sodiu și de plumb.

Datorită temperaturii de inflamare relativ ridicată (327°C), pentru mărirea sensibilității la temperatura a azidei, se adaugă întotdeauna, în proporții de circa 60% stîfnat de plumb, care scade valoarea temperaturii la 288°C.

Sub acțiunea flăcării, azida detună, dar ea este relativ insensibilă la acest tip de impuls inițial. Dacă se încălzește la 250°C, se descompune în azot și plumb fără explozie.

Sensibilitatea la frecare a azoturii pure este cea mai mare dintre toți explozivii primari, fiind cuprinsă între 0.1 și 1 N. Sensibilitatea la șoc și frecare mai este în funcție și de mărimea și forma cristalelor.

Un adaos de 5% de apă nu se scade sensibilitatea la acțiuni mecanice, iar experiența a demonstrat că produsul detună chiar sub apă. Sensibilitatea la scînteii electrostatice este relativ mică (7 mJ); de aceea pentru îmbunătățirea ei se amestecă cu stîfnat de plumb.

În stare uscată azotura are densitatea reală de 4.71 g/cm³, iar cea gravimetrică de 1.5g/cm³, nu reacționează sau corodează oțelul, fierul, nichelul, aluminiul, plumbul, zincul, staniu, cupru.

Azotura de plumb devine inactivă și neexplozivă dacă este suficient de tratată cu o soluție de 5% acid azotic sau dizolvată într-o soluție apoasă de acetat de amoniu 10%.

Comparativ cu alți explozivi de inițiere azotura prezintă dezavantajul unei relative insensibilități la flacără.

Obținerea azoturii de plumb se desfășoară în trei trepte:

1. $2\text{Na} + 2\text{NH}_3 \Rightarrow 2\text{NaNH}_2 + \text{H}_2$
2. $\text{NaNH}_2 + \text{N}_2\text{O} \Rightarrow \text{NaN}_3 + \text{H}_2\text{O}$
3. $2\text{NaN}_3 + \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \Rightarrow \text{Pb}(\text{N}_3)_2 + 2\text{CH}_3\text{COONa}$

Azotura de argint

AgN₃

Azotura de argint (AgN₃) este un exploziv primar puțin utilizat, fiind mult mai costisitor decât azotura de plumb; s-a folosit în Italia în detonatori speciali.

Azotura se prezintă sub forma unor cristale aciculare, albe, apte să inițieze trotilul (0.05). Comparativ cu azotura de plumb, este mai sensibilă la frecare și mai insensibilă la șoc și are avantajul că temperatura de decrepitație este mai redusă, deci nu trebuie amestecată cu stîfnatul de plumb; temperatura sa de topire este de 251°C, iar la 273°C detună puternic.

Prezența impurităților și a defectelor de natură amorfă îngreunează încărcarea

(apar dilatări la compresiune). Substanța este insolubilă în apă, alcool, eter și acetona, dar solubilă în acizii concentrați, acid azotic diluat și amoniac.

§4 Explozivi secundari

Explozivii secundari sunt acei explozivi care se inițiază prin intermediu celor primari, sunt substanțele sau amestecurile ca cea mai mare întrebuințare din punct de vedere cantitativ, în momentul de față. Pe baza lor se obține o gama largă de amestecuri explozive cu destinație militară sau civilă dar, deși au caracteristici diferite (sensibilitate, densitate, viteza de detonație, brizanta), toate se folosesc în scopul obținerii unui efect mecanic dorit, perfect reproductibil, cu cheltuieli minime.

Primii explozivi de baza utilizați la încărcarea munițiilor au fost compușii nitroaromatici în stare pură sau amestec cu azotat de amoniu.

În prezent cunoaștem următorii explozivi secundari cum sunt: trotilul, pentrita, hexogenul, octogenul, tetrilul, nitroglicerina, azotatul de amoniu.

Trotilul ($C_7H_5(NO_2)_3$) este cel mai reprezentativ și rămâne încă cel mai utilizat din lume; el are un preț de cost redus, se încarcă ușor și prin turnare, mai ales că are punctul de topire sub temperatura de fierbere a apei.

Începând cu al doilea război mondial a apărut o nouă generație de bază, ca pentrita, utilizată în capse și fitile detonate, explozivi plastici, dar mai ales hexogenul, mult mai performant explozivul standard, însă prezintă dificultăți la încărcare și utilizare datorită sensibilității mari, fapt ce impune flegmatizarea sa. Hexogenul a devenit astfel de important ca trotilul. În scopul creșterii permanente s-au căutat explozivi cu densități și viteze de detonație ridicate, octogenul. Acest produs atinge viteze de detonație de $D = 9150 \text{ m/s}$ la $\rho_0 = 2.01 \text{ g/cm}^3$.

Trotil

Trotilul face parte din grupa nitroderivaților și a fost preparat pentru prima dată de Hausserman în 1891. A început să fie utilizat la începutul secolului nostru, devenind treptat cel mai întrebuințat și totodată explozivul standard.

Această proprietate de substanța de referință demonstrează o dată în plus faptul că o bună perioadă a fost singurul exploziv folosit la încărcarea munițiilor, că pe baza lui s-a executat o gamă foarte largă de testări privind efectele prin suflu, schije etc.

Trotilul pur, 2,4,6 trinitrotoluen, este solid cristalizat în sistem romboedric, incolor.

Produsul este practic insolubil în apă, 0,15% la 100°C și 0,01% la 0 °C, dar se dizolvă bine în solvenți organici, cum ar fi benzen, toluen, eter, etanol ș.a.

Molecula compusului chimic este puternic suboxigenata, chiar supracarburată (în urma descompunerii apare depozit de carbon), balanța de oxigen $BOCO_2 = -74\%$, fapt ce influențează negativ volumul specific, $V_0 = 6201 \text{ l/kg}$ și căldura de explozie, $Q_e = 5060 \text{ J/g}$.

Datorită materiilor prime uzuale și relativ ieftine a proceselor tehnologice destul de simple, trotilul reprezintă substanța de bază pentru multe încărcături ce destinație militară și civilă.

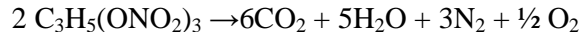
Nitroglicerina

Tri-nitroglicerina a fost descoperită în anul 1846 de către chimistul italian A. Sobrero.

Nitroglicerina este un lichid uleios exploziv deosebit de puternic și de instabil, are punctul de topire $p.t = +13,2 \text{ }^\circ\text{C}$, parțial solubil în apă. În cantitate mică arde în aer. Încălzită la $40 \text{ }^\circ\text{C}$ începe să degaje un miros caracteristic, temperatură ce marchează și o creștere a sensibilității, la $145 \text{ }^\circ\text{C}$ fierbe, iar volatilitatea la $60 \text{ }^\circ\text{C}$ este de $0,11 \text{ mg/cm}^2/\text{oră}$. Prin încălzire rapidă la $180 \text{ }^\circ\text{C}$, explodează. Este foarte sensibil la lovire și frecare.

Nitroglicerina este totodată unul dintre cei mai puternici explozivi secundari cu balanța de oxigen pozitivă $BOCO_2 = +3,5\%$, cu volum important de gaze $V_0 = 782 \text{ l/kg}$ ce degajă la explozie, o substanțială cantitate de căldură $Q_e = 6310 \text{ kJ/kg}$.

Explozia se datorează unei oxidări intramoleculare a atomilor de carbon și hidrogen pe socoteala oxigenului din grupele de acid azotic.

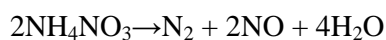


Sub impulsul unui mijloc de inițiere detună cu o viteză de $D = 7600 \text{ m/s}$.

Nitroglicerina se întrebuințează la producerea unei game largi de explozivi, de pulberi, precum și în industria farmaceutică.

Azotatul de amoniu

Azotura de amoniu NH_4NO_3 , este o sare incoloră, formînd cristale rombice hidroscopecice. Este foarte solubil în apă; 100 g apă dizolvă 119 g la $0 \text{ }^\circ\text{C}$, 214 g la $25 \text{ }^\circ\text{C}$ și 870 g la $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Se utilizează ca îngrășămînt agricol și la fabricarea anumitor explozivi industriali (pentru mine, cariere, tuneluri etc.), de obicei amestecat cu explozivi organici (trotil, nitroglicerină). Încălzit slab, pe la $170 \text{ }^\circ\text{C}$ azotatul de amoniu se descompune în protozid de azot și vapori de apă. La temperatură mai înaltă, reacția ia un curs diferit și forma unei deflagrații, decurgînd cu flacără galbenă:



Sub acțiunea unei capse de fulminat de mercur se produce o detonatie:



La explozia azotatului de amoniu, ca și la explozivii organici nu se formează substanțe solide(fum).

§5 Pulberi

Prima întrebuințare a explozivilor a avut loc în domeniul militar, iar primul exploziv utilizat a fost pulberea cu fum (pulferea neagră) fabricată din salpetru, sulf și cărbune. Nu se cunoaște cu exactitate când și cine a inventat pulberea neagră, dar este cert că din primul secol al erei noastre, chinezii cunoșteau amestecurile din salpetru, sulf și cărbune. Inițial, pulberea neagră era folosită ca mijloc de aprindere, mai târziu, arabii au descoperit și proprietățile de azvârlire ale gazelor rezultate din arderea pulberilor. În jurul anului 1290, arabii fabricau pulberea neagră dintr-un amestec de 74% salpetru, 10% sulf și 15% cărbune, respectiv un dozaj aproape identic cu cel de astăzi.

Pulberile sunt substanțele care în urma unei reacții exoterme pot furniza energia necesară mișcării proiectilului în gura de foc și pe traiectorie, sau pentru propulsia rachetelor. Ele se folosesc și la realizarea unor dispozitive pirotehnice.

Pulberile se aprind relativ ușor, iar în volum închis ard uniform, viteza de ardere fiind proporțională cu presiunea.

În domeniu militar cele mai întrebuițate sunt pulberile coloidale, care au o gamă largă de culori. În general ele nu se topesc, sunt higroscopice decât explozivii primari și secundari, nu reacționează cu metalele și se găsesc sub formă de tuburi unu sau mai multe canale, benzi, lamele, tiruri.

Substanțele ce intră în această grupă sunt mai insensibile la șocuri mecanice decât explozivii, dar cu temperatură durepitație mai mică decât acestea, ea fiind, în general, între 160°C și 200°C . Pentru a-și îndeplini destinația, pulberile trebuie să aibă un volum mare de gaze ($V_0 = 750 \text{ l/kg}$), căldura ce apare deflagrație să fie importantă ($Q_e = 3500 \text{ kJ/kg}$), dar să nu producă deteriorarea prematură a interiorului țevii, să dezvolte forțe în jur de 1000 kJ/kg.

O problemă deosebită ea pulberilor coloidale reprezintă stabilitatea, deoarece în componența lor intră substanțe care se descompun în timp și pot da naștere autoaprinderi.

Pulberi negre (pulberi cu fum)

Pulberile negre sunt amestecuri eterogene, solide, de azotat de potasiu sau uneori de azotat de sodiu, de sulf și cărbune, materiile prime fiind mărunțite fin și amestecate intim.

Optimul proprietăților explozive se pare că se găsește pentru compoziții în jur de 75% azotat de potasiu 15% cărbune și 10% sulf. Pentru pulberile ce ard foarte lent, conținutul de sulf poate fi majorat pînă la 20%, iar cel de cărbune pînă la 18%, proporția de KNO_3 scăzînd pînă la 62%.

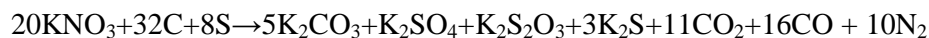
În tabelul 2 sunt prezentate unele rețete curent utilizate:

	Compoziția			Proprietăți	
	KNO_3	S	C	Dens. gravimetrică	Viteza de ardere
	%	%	%	g/cm^3	m/s
Pb. de vînat. 1	60	22	18	0,9 – 0,94	344 – 364
Pb. de vînat. 2	58	24	18	0,9 – 0,94	340 – 360
Pb. de vînat. 3	75	15	10	0,99 – 1,033	400 – 420
Pb. fină lentă	52	30	18	0,900 – 0,925	320 – 340
Pb. uz militar	78	10	12	0,86 – 0,99	364 – 384

Pulberea neagră se inflamează ușor, dar combustia sa nu tranzitează niciodată în detonație, chiar sub confinarea cea mai puternică sau la inițierea acesteia cu un detonator.

Deflagrația pulberii negre se efectuează totuși cu viteză ridicată (pînă la 500-900m/s) și se manifestă deci prin transformări explozive violente a căror efecte sunt asemănătoare cu cele ale unei detonații. Din aceste motive pulberea neagră din punctul de vedere a reglementărilor internaționale de transport, este clasificată ca un exploziv și nu ca o pulbere.

O posibilă ecuație de descompunere a pulberii negre va fi următoarea:



Sensibilitatea pulberii negre la flacără este mai mare în comparație cu sensibilitatea la șoc și frecare.

Utilizarea pulberii negre

Deși a fost utilizată pe scară largă atât în domeniul militar, cât și în cel civil pînă în secolul trecut, fiind singura substanță explozivă de propulsie sau distrugere, în zilele noastre ea nu mai este des utilizată.

Pulberea neagră sub diferite forme mai este utilizată și la relele întârziatoare din focoașă, siguranțe pirotehnice și altele. Utilizarea ei în domeniul militar necesită granulometrie controlată, condiții de compoziție chimică și densitate foarte strictă.

În domeniul civil se utilizează la confecționarea fitilelor de amorsare, ca încărcătură de azvîrlire la unele cartușe de vînătoare, în minerit sau industria materialelor de construcții, ca încărcătură de distrugere. Nu în ultimul rînd pulberea neagră, este mult utilizată în focurile de artificii ca încărcătură de azvîrlire, propulsie și amortizare.

Pulberi coloidale (pulberi fără fum)

Pulberile coloidale reprezintă compuși ai nitrocelulozei (NC) substanța furnizoare de energie – transformă în coloid cu ajutorul gelatinizatorilor. Dacă gelatinizatorul este negru sub raport energetic (exemplu amestec alcool-eter) pulberile obținute sunt monobazice, sau pulbere cu bază simplă. Dacă gelatinizatorul este substanță explozivă (exemplu trinitroglicerina) atunci pulberea devine multibază. Ele sunt utilizate la fabricarea încărcăturilor de azvîrlire, la propulsia rachetelor.

Pulberile fără fum sunt coloizi solizi, la exterior prezentîndu-se ca niște substanțe cornoase, semitransparente în plăci subțiri. Culoarea lor variază de la galben, la verde închis, brună sau chiar neagră, în raport de compoziția și procedeul de preparare a masei de pulbere.

§6 Compoziții pirotehnice

Compozițiile pirotehnice sunt amestecuri de doi sau mai mulți componenți, de regulă oxidant, carburant și alte adaosuri, ce dau prin ardere sau combustie efecte luminoase, termice, fumigene, acustice, sau de altă natură.

Există o mulțime de compoziții pirotehnice iar încercarea de a clasifica și indica tipul și natura componenților acestora este întotdeauna subiectivă. În general se poate afirma că într-o compoziție pirotehnică se pot întâlni următorii componenți:

- Oxidanți
- Carburanți
- Lianți
- Alte adaosuri

Oxidanzii – au rolul de a furniza agentul carburant necesar reacției de oxido-reducere cu substanța carburantă. În unele compoziții rolul acestuia este preluat de oxigenul din aer.

Ca oxidanți se utilizează următoarele substanțe:

- Nitrați – KNO_3 , NaNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$
- Clorați – KClO_3 , $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$
- Perclorați – KClO_4 , NaClO_4
- Peroxizi - BaO_2
- Oxizi – Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , MnO_4 , Pb_3O_4
- Sulfați – Na_2SO_4 , BaSO_4

Carburantul – este elementul indispensabil unei compoziții pirotehnice, căldura eliberată în cadrul proceselor fizico – chimice ale combustiei sau arderii acestuia, dar și natura produselor de reacție rezultate determină în mare măsură efectul pirotehnic.

Ca carburant se pot folosi următoarele substanțe:

- Metale: Al, Mg, Ba, Zn
- Metaloizi: P, S, C.
- Sulfuri: P_2S_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, Fe_2S_3 .

- Siliciuri: Ca_2S
- Hidrocarburi: petrol, benzină, țitei, terebentină, benzen.
- Hidrați de carbon: amidon, lactoză, zaharoză.

Compozițiile pirotehnice se pot clasifica în patru grupe :

1. Compoziții de iluminare
2. Compoziții calorice
3. Compoziții fumigene
4. Compoziții sonore

Bibliografie:

1. <http://www.google.com>
 2. <http://www.referateok.ro>
 3. <http://www.c-cultural.ro>
 4. <http://www.sci-lib.com>
 5. <http://www.hydro.cyberpunk.ru>
5. Popa Călin, Chimia substanțelor Chimice, Editura Academiei Militare, București 1999