

Dr Radun Jeremić,
pukovnik, dipl. inž.
Vojna akademija,
Beograd

mr Luka Grbović,
pukovnik, dipl. inž.
Uprava za odbrambene tehnologije MO,
Beograd

ANALIZA METODOLOGIJE ZA ISPITIVANJE HEMIJSKE STABILNOSTI BARUTA I RAKETNIH GORIVA

UDC: 662.312.1 : 621.45.07-6

Rezime:

Kao i sve energetske supstance, baruti i raketna goriva su termodinamicki nestabilni, zbog cega, tokom skladištenja, dolazi do njihove hemijske dekompozicije (starenja). Proces starenja dovodi do promene njihovih funkcionalnih karakteristika, i do smanjenja sigurnosti u toku skladištenja zbog potencijalne opasnosti od samozapaljenja. U radu je objašnjen mehanizam dekompozicije nitroestara i fenomen hemijske stabilnosti baruta i raketnih goriva. Izvršena je komparativna analiza naše i NATO metodologije za kontrolu hemijske stabilnosti, a posebno su navedeni uoceni nedostaci u dosadašnjoj primeni standarda SNO 8069/91. Kao optimalno rešenje ovog problema predloženo je prihvatanje odgovarajucih STANAG standarda koji regulišu ovu problematiku.

Ključne reči: baruti, raketna goriva, hemijska stabilnost, standard.

THE ANALYSIS OF METHODOLOGY FOR INVESTIGATION OF CHEMICAL STABILITY OF PROPELLANTS

Summary:

As the other energetic substances, propellants are thermodynamically unstable. Thereby, during storing, they undergo chemical decomposition process (aging). Aging process are cause changing their functional properties and decreasing safe during storage because of potential hazard from self ignition. The decomposition mechanism of nitro esters and chemical stability fenomen of propellants are shortly discussed in these papers. The compared analysis of domestic and NATO methodology for investigation of chemical stability is realized. The observed deficiencies in up to now application of standard SNO 8069/91 are specially mentioned. As optimal solution of this problem it is supposed to accept corresponding STANAG standards that regulate this problematic.

Key words: propellants, chemical stability, standard.

Uvod

Pogonske eksplozivne materije (baruti i raketna goriva), kao i ostale eksplozivne materije (EM), poseduju visoki sadržaj energije zbog cega se cesto nazivaju i energetski materijali.

Zbog povišenog sadržaja energije pogonske EM su više ili manje termodinamicki nestabilne, zbog cega su sklone laganoj termic koj dekompoziciji, cak i na

sobnoj temperaturi. Procesi hemijskog razlaganja odvijaju se prema razlicitim mehanizmima, kao što su monomolekularni raspad, uz formiranje slobodnih radikala, konsektivne reakcije između slobodnih radikala, oksidacioni i hidroliticki procesi, itd. Vecina ovih procesa su egzotermni i autokataliticki [1]. Kao takvi mogu uzrokovati dva glavna problema:

– nestabilnost baruta i raketnih goriva (RG),

– termalnu eksploziju, odnosno njihovo samozapaljenje u određenim kritičnim uslovima.

Posledica odigravanja ovih procesa je smanjenje veka upotrebe pogonskih EM. Pojam nestabilnost (starenje) baruta i RG podrazumeva pad njihovih funkcionalnih i bezbednosnih karakteristika tokom skla dištenja.

Samozapaljenje EM može da se dogodi u slučaju kada je brzina oslobađanja toplote usled egzotermnih reakcija hemijske dekompozicije, koje se odvijaju u pogonskim EM, veća od brzine razmene toplote sa okolinom.

Vek upotrebe obično se definiše kao interval u kojem se pogonske eksplozivne materije mogu skladištiti i primenjivati bez bilo kakve opasnosti. Da bi se on definisao moraju se poznavati vremena bezbednog skladištenja i vremena pouzdanog funkcionisanja.

Vreme bezbednog skladištenja ili hemijski vek upotrebe obuhvata period za koji se određena pogonska EM može bezbedno skladištiti bez ikakve opasnosti od samozapaljenja. Bezbedni vek je ograničen intenzitetom reakcija termičke dekompozicije (reakcijama starenja).

Vreme pouzdanog funkcionisanja (balistički vek) jeste period u kojem se pogonska EM može bezbedno primenjivati i u kojem funkcionalne karakteristike ostaju u zahtevanim granicama.

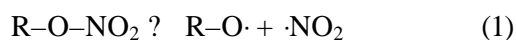
Glavni faktori koji ograničavaju vreme pouzdanog funkcionisanja su hemijsko starenje pogonskih EM (gubitak energije) i fizičko starenje usled odvijanja različitih fizičkih procesa (upijanje vlage, difuzija, fazne promene, itd.) što dovodi do pada mehaničkih karakteristika (posebno važno kod raketnih goriva).

Radi toga se stabilnost baruta i RG mora detaljno ispitati pre nego što se krene u njihovu proizvodnju, skladištenje i laboraciju u ubojna sredstva (UbS), a za tim, tokom skladištenja, mora se periodično kontrolisati da bi se izbegle neželjene posledice usled mogućeg samozapaljenja.

Sva ispitivanja moraju biti realizovana po strogo definisanoj proceduri koja se propisuje odgovarajućim standardima. U tom pogledu mi u poslednjih 15 godina zaostajemo u odnosu na svet. Poslednji važan standard koji je kod nas donešen je SNO 8069/91 koji reguliše ispitivanje hemijske stabilnosti baruta i RG [2], ali su tokom nje gove primene uoceni brojni nedostaci [3]. U isto vreme, u svetu, a pre svega u zemljama NATO i članicama Partnerstva za mir (NATO/PfP), intenzivno se radilo na usavršavanju metodologije kontrole hemijske stabilnosti baruta i RG. Kao rezultat tih istraživanja u poslednjih pet godina usvojeno je nekoliko standarda grupe STANAG (Standardisation Agreement NATO/PfP) i tehničkih publikacija kojima je regulisana ova problematika.

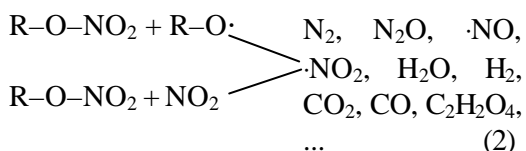
Hemijsko starenje baruta i RG

Problem hemijske stabilnosti naročito je izražen kod pogonskih EM na bazi NC i NG. Hemijsko starenje pogonskih EM započinje kidanjem veze O–NO₂, pri čemu se formira azotdioksid i odgovarajući alkoksil radikal [1]:

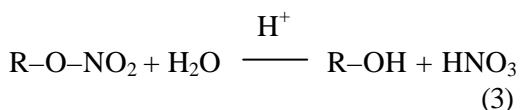


Alkoksil radikal, koji je vrlo reaktivan, stupa u konsekutivne reakcije sa najbližim molekulima nitratnih estara. U slučaju NC glavni radikal R–O· takode podleže unutrašnjim reakcijama stabilizacije

cepanjem na male stabilne molekule N_2 , N_2O , $\cdot NO$, $\cdot NO_2$, H_2O , H_2 , CO_2 , CO :



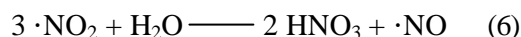
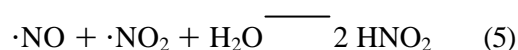
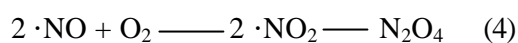
Druga glavna reakcija dekompozicije jeste hidroliza nitratnog estera i formiranje azotne kiseline usled prisustva vlage i zaostale kiseline (koja nije potpuno uklonjena pri sintezi nitratnog estera):



Dalje reakcije dekompozicije izražene su hidrolitičke reakcije, uzrokovane interakcijom između nitro grupa i N_2O_4 . Pri tome najpre dolazi do konverzije nitro grupe u nitritnu grupu $R-O-NO$ prave hidrolizom $O-NO$ veze. Ova reakcija

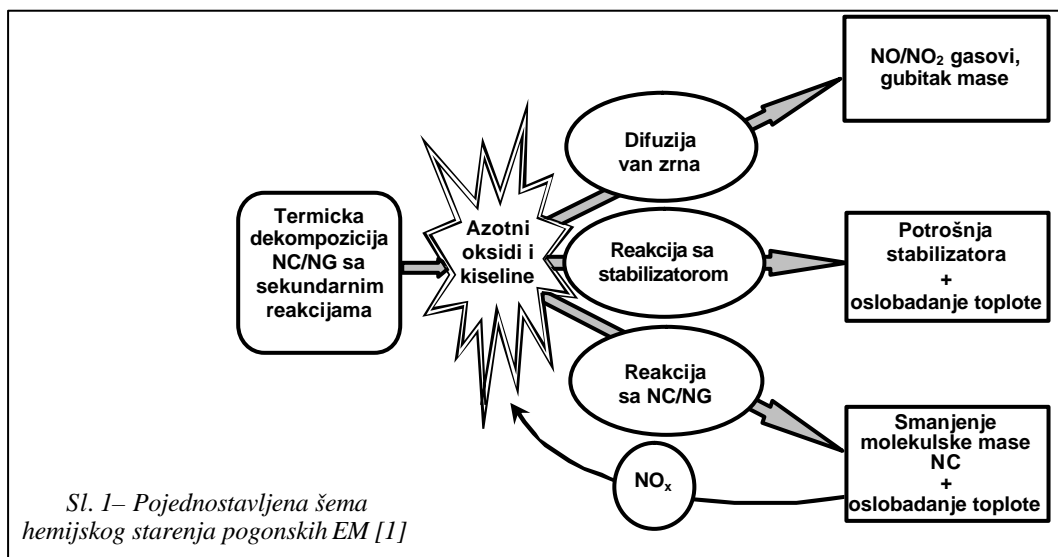
uocena je kod NG i ima znatno nižu energiju aktivacije od 71 kJ/mol u poređenju sa 100 kJ/mol kod nitratne grupe. Zato je ona dominantna reakcija dekompozicije pri nižim temperaturama.

Neki od reakcionih produkata reakcija (1) i (2) dalje se transformišu u prisustvu vlage i kiseonika:



Radikali i kiseline koje nastaju pri reakcijama opisanim relacijama (1 do 6) izrazito uticu na samoubrzavanje (autokatalizu) reakcija dekompozicije nitratnih estara (2) i (3).

Dok se primarne homolitičke reakcije ne mogu spreciti, konsektivne reakcije (2) i (3) mogu se znatno usporiti ve-



zivanjem ili eliminacijom kiselina, azotnih oksida i vode iz sistema. Ova cinjenica primenjuje se za stabilizaciju nitratnih estara. Najčešće korišćeni stabilizatori su difenilamin (DFA) i etilcentralit (centralit I). Vrlo reaktivni azotni oksidi reaguju sa stabilizatorima, što dovodi do njihove potrošnje i osobadanja toplote.

Pojednostavljena šema starenja pogonskih EM prikazana je na slici 1.

Sve metode za ispitivanje hemijske stabilnosti pogonskih EM se, u osnovi, zasnivaju na pracenju tri parametra: oslobadanju azotnih oksida, brzini razvijanja toplote i potrošnje stabilizatora.

Ispitivanje hemijske stabilnosti pogonskih EM u našoj zemlji

Ispitivanje hemijske stabilnosti pogonskih EM u našoj zemlji regulisano je standardom SNO 8069/91 [2], koji je nastao kao rezultat istraživanja ove problematike u okviru zajednic kog projekta koji su realizovali Vojnotehnicka akademija i Vojnotehnicki institut u periodu od 1981. do 1990. godine.

Standard propisuje nacin prikupljanja uzorka za cuvanje u kolekcijama, obaveze nosioca razvoja, proizvodnje, kontrole, laboracije i skla dištenja baruta i raketnih goriva, metodologiju ispitivanja sa kriterijumima, kao i opis konkretnih metoda ispitivanja. Pri tome, posebno je regulisano ispitivanje hemijske stabilnosti u toku razvoja i proizvodnje, a posebno u toku skladištenja.

Prema ovom standardu u toku razvoja, zavisno od vrste, baruti i RG se ispituju prema metodama: grejanja na 100°C; metilvioletnoj metodi na 134,5°C; metodi po Bergman-Junku na 132°C; metodi ubrzanog starenja i metodi merenja toplotne aktivnosti (mikrokolorimetrija).

Treba istaci da je metoda toplotne aktivnosti rezultat domaceg istraživanja i razvoja. Njen princip je u odredivanju kriticnog precnika ispitivanog baruta kod kojeg može doći do samozapaljenja u uslovima skla dištenja.

Za prijem baruta i RG u serijskoj proizvodnji primenjuju se prve tri metode, a za pracenje hemijske stabilnosti tokom skladištenja metode na rednom broju 1 i 5, kao i metoda odredivanja sadržaja stabilizatora. Pri tome je regulisano da se prva kontrola vrši 10 godina nakon proizvodnje, a zatim na svakih 5 godina. Takođe, prema standardu u toku skladištenja ne prati se hemijska stabilnost baruta koji su laborisani u municiji kalibra do 30 mm.

Kriterijumi za ocenu hemijske stabilnosti prikazani su u tabelama 1 i 2.

Na osnovu iskustva u petnaestogodišnjoj primeni SNO 8069/91 uoceni su i nje govni brojni nedostaci, medu kojima su najznacajni:

- nesaglasnost rezultata izmedu pojedinih metoda;
- slaba reproduktivnost rezultata koje daje metoda mikrokolorimetrije;
- nije regulisano ponavljanje ispitivanja sa uzorcima iz UbS, u slucaju kada se dobijaju sumnjivi rezultati sa uzorcima iz kolekcija;
- nije propisana interpretacija rezultata u slucaju kada su oni, za istu seriju baruta, razliciti u razlicitim kolekcijama;
- nije propisan postupak ispitivanja kada se u barutu nalaze dva razlicita stabilizatora, od kojih jedan ima ulogu plastifikatora, ali evidentno povecava i hemijsku stabilnost baruta;
- nacin kategorizacije baruta i RG je diskutabilan, itd.

S obzirom na to da ovi nedostaci znatno umanjuju pouzdanost dobijenih rezultata, neophodno je što pre pristupiti usavršavanju metodologije kontrole hemijske stabilnosti baruta i RG radi povećanja bezbednosti usklađivenih UbS.

Tabela 1
Kriterijumi za ocenu hemijske stabilnosti jednobaznih baruta

DFA (%)	Aktivni stabilizator (%)	Termicka aktivnost Poređenje D_c i D (m)	100°C (dan)	Kategorija baruta
$\geq 0,5$	–	$D_c(60) > D$	≥ 4	50
$\geq 0,2$	$\geq 0,5$	$D_c(60) > D$	< 4	51
		$D_c(60) < D$		52
		$D_c(50) < D$		58
		$D_c(40) < D$		59
		$< 0,5$	$D_c(60) > D$	52
			$D_c(60) < D$	58
	$D_c(50) > D$		59	
$\leq 0,2$	$\geq 0,3$	$D_c(60) > D$	52	
		$D_c(60) < D$	58	
		$D_c(50) > D$	59	
	$< 0,3$	$D_c(60) > D$	58	
		$D_c(60) < D$	59	

Tabela 2
Kriterijumi za ocenu hemijske stabilnosti dvobaznih i trobaznih baruta

Sadržaj stabilizatora (%)	Termicka aktivnost Poređenje D_c i D (m)	100°C (dan)	Kategorija baruta
\geq (poc. – 50%)	$D_c(60) > D$	≥ 4 (2,5 za NGB)	50
\geq (poc. – 70%)	$D_c(60) > D$	< 4 (2,5 za NGB)	51
	$D_c(60) > D$		52
	$D_c(60) > D$		58
	$D_c(60) > D$		59
\geq (poc. – 80%)	$D_c(60) > D$		52
	$D_c(60) > D$		58
	$D_c(60) > D$		59

Ispitivanje hemijske stabilnosti prema NATO metodologiji

U zemlja ma članicama NATO, kao i u onima koje su članice asocijacije Partnerstvo za mir (NATO/PfP), ispitivanje hemijske stabilnosti pogonskih EM regulisano je odgovarajućim STANAG standardima, čiji je pregled dat u tabeli 3.

Tabela 3
Ispitivanja hemijske stabilnosti prema NATO standardima

Oznaka standarda	Naziv standarda
STANAG 4170	Principi i metodologija za karakterizaciju eksplozivnih materija za vojnu primenu
STANAG 4117	Eksplozivi, procedure za testove stabilnosti i zahtevi za pogonske EM stabilisane sa DFA i/ili EC
STANAG 4527	Eksplozivi, hemijska stabilnost, pogonske EM na bazi NC, postupak za hem. stab., procedure za procenu hemijskog veka i temperature zavisnosti brzine utroška stabilizatora
STANAG 4541	Eksplozivi, NC baruti koji sadrže i NG, stabilisani sa DFA, test stabilnosti i kriterijum
STANAG 4556	Eksplozivi, vakuum test stabilnosti
STANAG 4582	Eksplozivi, NC i NG baruti, test stabilnosti i zahtevi prema metodi HFC (heat flow calorimetry)

Pored ovih standarda, značajne su i sledeće tehnicke publikacije:

1. AOP-7 (Allied Ordnance Publication) – koja sadrži uputstvo o testovima i podacima koji se zahtevaju pri karakterizaciji eksplozivnih materija za vojnu primenu u NATO/PfP zemlja ma,

2. AOP 48 koja sadrži sve procedure za ispitivanje hemijske stabilnosti pogonskih EM, kao i zahteve za metodu utroška stabilizatora.

STANAG 4170 je osnovni standard koji propisuje sistem karakterizacije EM za vojnu primenu, odnosno za različite EM definiše parametre koji se moraju ispitati pre nego što se mogu primenjivati, kao i metode (odgovarajući STANAG) po kojima ce se ti parametri određivati [4].

STANAG 4117 standardizuje ispitivanje hemijske stabilnosti pogonskih EM koje su stabilisane sa difenil aminom (DFA), etilcentralitom (EC) ili njihovom smešom [5]. Pošto je utvrđeno da se kod baruta koji su stabilisani smešom DFA i EC pri starenju najpre troši samo DFA, i procena hemijske stabilnosti je usklađena sa nje govom potrošnjom. Određivanje sadržaja EC predviđeno je samo kao dopunsko ispitivanje.

Prema ovom standardu, garancija da će ispitivana pogonska EM zadržati hemijsku stabilnost u uslovima skla dištenja najmanje 5 ili 10 godina dobija se ako su ispunjeni sledeci uslovi:

1. Jednobazni baruti stabilisani sa DFA ili smešom DFA i EC izlažu se ubrzanom starenju na 65,5°C, u trajanju od 60 ili 120 dana, nakon cega se određuje sadržaj stabilizatora.

Da bi barut u narednih 5 godina bio hemijski stabilan nakon 60 dana grejanja na 65,5°C, pad sadržaja DFA ne sme biti veci od 0,5%, a nje gova kolicina u barutu ne sme biti manja od 0,3%.

Barut će imati zadovoljavanje hemijsku stabilnost u narednih 10 godina ako za dovoljni je dan od sledecih uslova:

– pad sadržaja DFA nakon 60 dana grejanja na 65,5°C ne sme biti veci od 0,3%, a sadržaj DFA u barutu ne sme biti manji od 0,6%;

– pad sadržaja DFA nakon 120 dana grejanja na 65,5°C ne sme biti veci od 0,5%, a sadržaj DFA u barutu ne sme biti manji od 0,3%.

2. Baruti stabilisani sa EC izlažu se ubrzanom starenju na 65,5°C, u trajanju od 60 ili 120 dana, nakon cega se određuje sadržaj stabilizatora.

Da bi barut u narednih pet godina bio hemijski stabilan, nakon 60 dana grejanja na 65,5°C pad sadržaja EC ne sme biti veci od 1%, a sadržaj stabilizatora u barutu ne sme biti manji od 50% sadržaja stabilizatora pre grejanja, a ni u kom slučaju ne sme biti manji od 0,3%.

Barut će imati zadovoljavanje hemijsku stabilnost u narednih 10 godina ako za dovoljni je dan od sledecih uslova:

– pad sadržaja EC nakon 60 dana grejanja na 65,5°C ne sme biti veci od

1%, a sadržaj DFA u barutu ne sme biti manji od 75% sadržaja stabilizatora pre grejanja, a ni u kom slučaju ne sme biti manji od 0,7%;

– pad sadržaja EC nakon 120 dana grejanja na 65,5°C ne sme biti veci od 1%, a sadržaj DFA u barutu ne sme biti manji od 50% sadržaja stabilizatora pre grejanja, a ni u kom slučaju ne sme biti manji od 0,3%.

Treba naglasiti da se u sadržaj DFA uzima u obzir i 85% kolicine N-nitrozo difenilamina.

U standardu su opisane procedure za određivanje sadržaja stabilizatora po metodi HPLC, spektrofotometrije i potenciometrijske titracije.

STANAG 4527 definiše metodologiju prognoziranja hemijske stabilnosti i temperaturne zavisnosti potrošnje stabilizatora u pogonskim EM [6]. Radi toga se vrši ubrzano starenje pogonskih EM na najmanje tri temperature u intervalu od 40 do 80°C, pri čemu temperaturni interval ne sme biti manji od 10°C. Vreme starenja utvrđuje se tako da se obezbedi da pad stabilizatora bude najmanje 20% u odnosu na početni sadržaj, a najviše 80%.

Pad koncentracije stabilizatora sa vremenom analizira se u skladu sa mehanizmom reakcije nultog i prvog reda:

– nulti red

$$\frac{-dC}{dt} = kC_0 \quad (7)$$

gde je:

k – konstanta brzine reakcije za datu temperaturu,

C_0 – početna koncentracija stabilizatora,

C – koncentracija stabilizatora nakon određenog vremena t .

Integracijom izraza (7) dobija se:

$$\frac{C_0 - C}{C_0} = kt \quad (8)$$

Izraz (8) omogućuje da se odredi konstanta k za određenu temperaturu, ako se poznaje promena sadržaja stabilizatora sa vremenom.

– prvi red

$$\frac{-dC}{dt} = kC \quad (9)$$

Integracijom izraza (9) dobija se:

$$\ln \frac{C_0}{C} = kt \quad (10)$$

Analogno prethodnom slučaju konstanta k određuje se iz nagiba prave $\ln(C_0/C) - t$. Pri tome se prihvata da se reakcija odvija po onom mehanizmu koji bolje opisuje promenu sadržaja stabilizatora u barutu i po njemu se dalje vrši analiza.

Na osnovu određenih vrednosti konstanti na više temperatura (najmanje tri), pomocu Arenijusovog izraza, određuje se vrednost energije aktivacije, E :

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}} \quad (11)$$

odnosno:

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (12)$$

gde je:

A – predeksponencijalni faktor (J/mol),
 R – univerzalna gasna konstanta (8,314 J/molK).

Na osnovu izracunatog vremena na t_{st} , koje je potrebno da sadržaj stabilizatora padne na definisanu vrednost na temperaturi starenja T_{st} (izraz 8 ili 10) racuna se vreme t_{sk} , za koje ce sadržaj stabilizatora pasti na tu vrednost na temperaturi skla dištenja, T_{sk} :

$$t_{sk} = t_{st} e^{\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_{sk}} - \frac{1}{T_{st}} \right)} \quad (13)$$

Kao srednja temperatura skla dištenja uzima se 25°C.

STANAG 4541 propisuje proceduru ispitivanja hemijske stabilnosti pogonskih EM koje sadrže do 15% NG i stabilisane su sa DFA [7].

Prognoziranje hemijskog veka upotrebe vrši se prema STANAG 4527.

Za ovu vrstu baruta utvrđeno je da odstupaju od kriterijuma za desetogodišnju garanciju hemijske stabilnosti prema STANAG 4117. Medutim, u uslovima prirodnog starenja utvrđeno je da ostaju hemijski stabilni i više od 10 godina.

U skladu s tim, utvrđeni su i kriterijumi za pogonske EM koje sadrže do 15% NG i stabilisane sa DFA.

Pri skla dištenju na srednjoj temperaturi od 25°C baruti ce biti stabilni najmanje 10 godina, ako nakon 60 dana starenja na 60°C zadovolje sledece kriterijume:

– pad efektivnog stabilizatora ne sme biti veci od 50% u odnosu na pocetni sadržaj,

– kolicina efektivnog stabilizatora u barutu ne sme biti manja od 0,5%.

STANAG 4556 propisuje proceduru za ispitivanje termicke stabilnosti EM prema vakuum-testu stabilnosti koji se zasniva na merenju zapremine oslobodenih

gasova pri zagrevanju uzorka određeno vreme na povišenoj temperaturi [8]. Uslovi ispitivanja mogu biti različiti, što zavisi od vrste EM, a i od konkretnih zahteva. Uobičajeno je da temperatura ispitivanja jednobaznih baruta iznosi 100°C, a dvobaznih 90°C u trajanju od 40 sati. Pri tome, dozvoljena količina azotnih oksida definiše se posebno za svaku vrstu EM.

STANAG 4582 propisuje proceduru utvrđivanja hemijske stabilnosti pogonskih EM na osnovu metode merenja toplotnog fluksa – HFC (Heat Flow Calorimetry) na povišenim temperaturama za najmanje 10 godina na prosečnoj temperaturi skladištenja od 25°C [9].

Pogonske EM usklađene na 25°C moraju zadovoljiti sledeće kriterijume da bi zadržale hemijsku stabilnost minimalno 10 godina:

- maksimalni toplotni fluks, pri merenju na određenoj povišenoj temperaturi između vremena koje odgovara oslobodenoj toploti od 5 J/g i izračunatog vremena trajanja eksperimenta (jednacina 14) ne sme precizno vrednost toplotnog fluksa, utvrđenu na osnovu sledeće jednačine (15):

$$t_m = t_{25} e^{\frac{E_1}{RT_m} C} \quad (14)$$

$$P_g = P_{71} e^{\frac{E_1}{R} \left(\frac{1}{T_{71}} - \frac{1}{T_m} \right)} \quad (15)$$

gde je:

t_m – trajanje testa (dan),

t_{25} – vreme skladištenja na 25°C (3652,5 dana = 10 godina),

E_1 – energija aktivacije u gornjem temperaturnom intervalu (120 kJ/mol),

R – gasna konstanta (0,008314 kJ/mol K),

C – konstanta = 46,713,

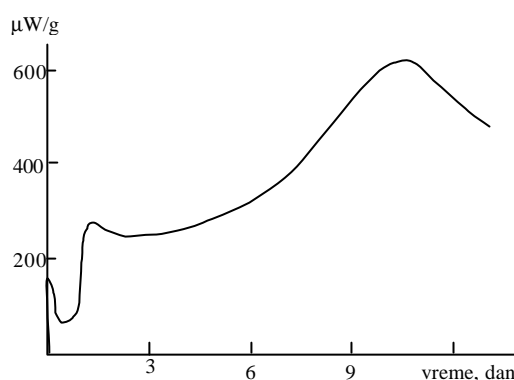
T_m – temperatura eksperimenta (K),

$T_{71} = 344$ K (=71°C),

P_{71} – granica toplotnog fluksa na 71°C (39 μ W/g),

P_g – granica toplotnog fluksa pri T_m (μ W/g),

Primer tipičnog dijagrama ispitivanja toplotnog fluksa prikazan je na slici 2.



Sl. 2 – Toplotni fluks dvobaznog baruta na 89°C (stabilisan sa DFA)

Komparativna analiza

Vec na prvi pogled može se zaključiti da je naša zemlja u velikom zaostatku u pogledu uređenja, odnosno standardizacije problematike ispitivanja eksplozivnih materija. Pre svega, nedostaje osnovni standard, analogan STANAG 4170, koji bi propisao sve neophodne testove i metodologiju ispitivanja eksplozivnih materija pre nego što uđu u vojnu primenu, kao i odgovornu instituciju koja će da realizuje ta ispitivanja.

Što se tiče ispitivanja hemijske stabilnosti pogonskih EM, može se konstatovati da je SNO 8069/91, iako je donešen pre 15 godina, još uvek aktuelan i po svojoj suštini sličan NATO metodologiji. Međutim, budući da od nje govog dono-

šenja više ništa nije urađeno na usavršavanju metodologije i otklanjanju uocjenih nedostataka, ako se analiziraju pojedine metode i kriterijumi uocice se i brojne razlike u odnosu na odgovarajuće STANAG standarde.

Pre svega, standard SNO predviđa posebne metode u toku razvoja pogonskih EM, a posebne za vreme skla dištenja, dok NATO standardi regulišu metodologiju ispitivanja od trenutka prijema EM za vojnu primenu. Pored toga, periodika ispitivanja se donekle razlikuje. U našoj zemlji prvo ispitivanje se obavlja nakon 10 godina od trenutka proizvodnje, a zatim svakih pet godina, dok se prema NATO standardima najčešće vrši svakih 10 godina, a u nekim slučajevima i na pet godina.

Razlika u metodologiji pracenja hemijske stabilnosti, od trenutka prijema, ogle da se u cinjenici da se kod nas za pracenje hemijske stabilnosti još uvek primenjuje metoda grejanja na 100°C, a nije predviđen vakuum test stabilnosti koji propisuje STANAG 4556. Međutim, s obzirom na to da su principi obe metode u osnovi slicni, može se zaključiti da ova razlika nije od bitnog značaja za pouzdanost utvrđivanja hemijske stabilnosti.

Značajna razlika je u primeni metode ubrzanog starenja, koja se kod nas primenjuje samo u fazi razvoja pogonskih EM, dok je prema NATO metodologiji ova metoda praktično osnova pracenja sadržaja stabilizatora tokom skla dištenja, na osnovu koje se daje garancija za hemijsku stabilnost za narednih 10 (ili 5) godina i predviđa vek upotrebe pogonskih EM. Na ovaj način dobija se mnogo pouzdanija slika o hemijskoj stabilnosti, jer se uzimaju u obzir parametri koji to-

kom skla dištenja dovode do promene stanja baruta (klimatski uslovi, stepen dekompozicije, autokataliticki procesi, itd.), a koji uticu i na promenu mehanizma potrošnje satabilizatora.

Naša najnovija istraživanja to su i potvrdila [10]. Naime, na osnovu rezultata ubrzanog starenja, po pravilu se dobija mnogo duži prognozirani vek trajanja baruta u odnosu na barut u realnim uslovima skla dištenja.

Bez obzira na to što su zasnovane na istoj teoriji (toplotna teorija eksplozije) postoje velike razlike i između naše i STANAG metode mikrokalorimetrije. Pre svega, razlikuju se principi merenja brzine razvijanja toplote kod naše metode i metode HFC koja je propisana standardom STANAG 4582. Dok metoda HFC meri toplotni fluks sa površine uzorka, naša metoda meri temperaturu u geometrijskom centru uzorka na osnovu koje se vrši preračunavanje na brzinu razvijanja toplote, što je cini mnogo nepreciznijom. Pored toga, različiti su i kriterijumi stabilnosti. Kod naše metode to je velicina kritičnog precnika, a kod STANAG metode velicina toplotnog fluksa.

Ipak, najveći nedostatak naše metode, koji je potvrđen u njenoj petnaestogodišnjoj primeni, jeste izrazito velika nereproduktivnost rezultata, što ozbiljno dovodi u pitanje opravdanost nje ne dalje primene.

Jedno rešenje je da se izvrši nje no usavršavanje, radi otklanjanja nedostataka, a drugo, koje je mnogo opravdanije, da se nabavi adekvatni uređaj HFC i ispitivanje vrši po standardu STANAG 4582.

Uzimajući u obzir tendenciju naše zemlje ka NATO integracijama, najbolje je da se odmah otpocne sa realizacijom neophodnih aktivnosti radi što hitnije pri-

mene NATO metodologije za procenje hemijske stabilnosti pogonskih EM. Bez primene NATO standarda nece se moći realizovati nikakav izvoz, kako eksplozivnih materija, tako i ubojnih sredstava u kojima su one la borisane. U tom smislu, potrebno je najpre zvanično odrediti odgovornu instituciju za to, izvršiti opremanje adekvatnom opremom i započeti primenu STANAG standarda. Naša prednost je u tome što imamo bogato iskustvo i znanja iz ove problematike, kao i izuzetno stručan kadar, što je garancija da ce se nova metodologija vrlo lako prihvatiti i primeniti.

Zaključak

Zbog potencijalne opasnosti od samozapaljenja baruta i RG u usklađivenim UbS, u svetu a i kod nas, velika pažnja poklanja se kontroli njihove hemijske stabilnosti. Proces hemijske dekompozicije nitroestara, pre svega nitroceluloze, toliko je složen i zavisn od mnogih parametara da još uvek nije pouzdano utvrđen njen mehanizam. To nameće potrebu za stalnim istraživanjem ove problematike i usavršavanje metodologije za procenje hemijske stabilnosti.

Na osnovu petnaestogodišnjeg iskustva u primeni naše metodologije uoceni

su njeni brojni nedostaci u standardu SNO 8069/91, koji znatno umanjuju pouzdanost dobijenih rezultata, što nameće potrebu za njegovom korekcijom i dopunom, a sve radi povećanja bezbednosti usklađivenih UbS.

S obzirom na tendenciju naše zemlje ka NATO integracijama, najbolje rešenje je da se prihvati NATO metodologija za procenje hemijske stabilnosti pogonskih EM.

Literatura:

- [1] Folly, P.; Mäder, P.: Propellant Chemistry, *Chimia*, 6, Vol. 58, 2004.
- [2] SNO 8069/91 – Procenje hemijske stabilnosti baruta i raketnih goriva, Biro SIM.
- [3] Grbovic, L.: Analiza rezultata određivanja sadržaja stabilizatora u prirodno starenim barutima, *VTG*, 2/2006.
- [4] STANAG 4170: Principles and methodology for the qualification of explosive materials for military use, NATO Military agency for standardization (MAS), Brussels, 2001.
- [5] STANAG 4117: Explosives, stability test procedures and requirements for propellants stabilized with DPA, EC (CI) or a mixture of both, NATO Military agency for standardization (MAS), Brussels, 1998.
- [6] STANAG 4527 – Explosive, chem. stab., NC based propellants, procedure for assessment of chemical life and temperature dependence of stabiliser consumption rates, NATO Military agency for standardization (MAS), Brussels, 2000.
- [7] STANAG 4541 – Explosives, NC based propellants containing NG and stabilised with DPA, stability test procedures and requirements, NATO Military agency for standardization (MAS), Brussels, 2003.
- [8] STANAG 4556 – Explosives: Vacuum stability Test, NATO Military agency for standardization (MAS), Brussels, 1999.
- [9] STANAG 4582 – Explosives, NC based propellants, stability test procedure and requirements using HFC, NATO Military agency for standardization (MAS), Brussels, 2004.
- [10] Grbovic, L.: Istraživanje hemijske stabilnosti malodimnih baruta, doktorska disertacija, VA, Beograd, 2006.