

Relatório Final

Título do projeto de pesquisa: Desenvolvimento de formulação para propelente gerador de gás

Bolsista: Amanda Moraes dos Santos

Orientador(a): Marcio Yuji Nagamachi

Período a que se refere o relatório: Fevereiro de 2018 a Julho de 2018

Resumo

O propelente gerador de gás é utilizado como iniciador da turbo-bomba de propulsores líquidos, como o do L-75 do IAE. Esse propelente produz grandes volumes de gases a baixas temperaturas, o que dificulta tanto o seu acendimento quanto a sua queima. Nesse sentido, este projeto tem como objetivo dar continuidade ao aperfeiçoamento das formulações contendo resina de PU à base de HTPB, nitrato de guanidina e perclorato de amônio. Primeiramente, foi desenvolvido um estudo do empacotamento trimodal de partículas de perclorato de amônio, visto que, o aumento na fração mássica deste componente garante um acendimento confiável e o aumento da taxa de queima do propelente. Este acréscimo da fração mássica de sólidos na composição precisa ser ajustado minuciosamente de modo que a viscosidade do sistema proporcione condições de processamento para o carregamento de um envelope-motor. Utilizando o sistema trimodal de partículas foi possível aumentar em 3% a fração de perclorato na composição do propelente além de possibilitar o carregamento do motor dentro em condições mais adequadas.

1. Introdução

Propelente sólido é uma mistura complexa e estável de compostos redutores e oxidantes que, quando ignitados, queimam de uma maneira homogênea e contínua formando moléculas gasosas de baixa massa molecular a altas temperaturas [1]. Sua composição consiste basicamente de um aglutinante ou *binder* como o HTPB (*hydroxyl terminated polybutadiene*), de um oxidante como o perclorato de amônio (AP), agente de cura, plastificante, aditivo metálico e modificadores balísticos [2]. Dependendo da sua formulação,

ele pode ter propósitos distintos, variando desde um propelente energético para foguetes até um propelente gerador de gás de baixa temperatura.

O propelente gerador de gás, por sua vez, pode ter uma vasta gama de aplicações: nos sistemas de segurança de carros do tipo *air-bags* [3], extintores de incêndio [3], ou mesmo como iniciadores de turbo-bombas de propulsores líquidos. Esse tipo de material tem como característica principal a liberação de um grande volume de gases em um pequeno intervalo de tempo [3], além disso, esses gases são produzidos a temperaturas inferiores aos dos propelentes comumente utilizados em propulsores sólidos. A dificuldade nesse tipo de propelente está na sua ignição e na manutenção de uma queima autossustentável, que decorre da sua baixa temperatura adiabática de chama.

Este trabalho tem como objetivo dar continuidade ao desenvolvimento de uma formulação de propelente gerador de gás que produza gases de queima com temperaturas inferiores a 1000°C. Essa temperatura é limitada pela sua aplicação como iniciador em turbo-bombas, como a empregada no propulsor L-75 do IAE. Diante disso, busca-se melhorar as condições de processamento da massa obtendo uma viscosidade igual ou menor quando comparada a formulação já desenvolvida pelo grupo de pesquisa. Para isso, a primeira parte do projeto consiste no estudo do empacotamento trimodal de partículas, seguido de pequenos ajustes na quantidade de aditivos e finalizando com o processamento e caracterização do propelente obtido. As novas amostras de grãos propelentes foram preparadas e submetidas a ensaios de dureza bem como ensaio de queima em bomba Crawford; e a melhor formulação foi escolhida para ensaio de queima em banco estático com motores do tipo PIR (propulsor indutor de rolamento).

2. Materiais e Métodos

Para o desenvolvimento das formulações dos propelentes, os seguintes reagentes foram utilizados: resina de HTPB (lote 19/90) como aglutinante, isoforona-diisocianato (IPDI) (11/0016) como agente de cura, óxido de ferro (Fe_2O_3) (lote 01/UCA/10) como catalisador de queima e de cura, DOA (lote 712040004) como plastificante, óleo de silicone (Anidrol, lote 32.701 – com densidade de 350 cSt), perclorato de amônio grosso (APG) (lote 002/2014 – com diâmetro médio de 417 μm), médio (APM) (lote 004/2014 – com diâmetro médio de 200 μm) e fino (APF) (lote 19/2008 – com diâmetro médio de 29 μm) e nitrato de guanidina

(NIGU) (Chemical Point, lote CP4139). O acetilacetato de cobre (CuAA) foi sintetizado em laboratório e utilizado como catalisador de degradação térmica do poliuretano de HTPB.

2.1. Método de preparo do propelente

Com o intuito de elevar a quantidade de AP (perclorato de amônio) na formulação, visando reduzir a produção de fuligem e diminuir a viscosidade tanto no processamento quanto no carregamento do propelente no motor foguete, foi realizado um estudo de empacotamento para aplicação de um sistema trimodal de partículas de AP (perclorato de amônio grosso, médio e fino), como já apresentado no relatório parcial. Com o resultado obtido, foi possível preparar um grão propelente com a composição I contendo 60% de AP.

O propelente foi preparado em um macerador sob vácuo e à temperatura ambiente. As composições, ordem de adição e tempo de mistura de cada material se encontram na Tabela 1. A quantidade total de AP foi dividida na seguinte proporção: 70% de APG, 20% de APM e 10% de APF, obtida do estudo de empacotamento com as partículas de AP.

A alta viscosidade observada durante a preparação e o carregamento no motor inviabilizou a utilização dessa composição I. Optou-se então pela utilização de uma composição II com 3% do plastificante DOA e menor quantidade de AP (54%). Alternativamente, testou-se ainda uma composição III com 1% de óleo de silicone, conforme mostra a Tabela 1.

Tabela 1 – Formulações e parâmetros de processo dos grãos propelentes contendo 60% e 54% de AP (com e sem óleo de silicone).

Composição	Ordem de adição				NIGU (%)	DOA (%)	Óleo de Silicone (%)	IPDI (%)
	1°	2°	3°	4°				
I	HTPB (%) 19,75	Fe ₂ O ₃ (%) 0,64	AP (%) 60,0	CuAA (%) 0,99	16,46	-	-	2,17
II	23,99	0,58	54,08	0,89	14,83	3	-	2,63
III	23,99	0,58	54,08	0,89	14,83	2	1	2,63
Tempo de mistura (min)	10			40			20	15

2.2. Caracterização dos grãos propelentes

O grão propelente contendo 60% de AP foi submetido a ensaios mecânicos de tração, realizado em uma máquina Instron 3367, segundo a norma STANAG 4506, já os ensaios de dureza foram realizados em um durômetro Instron S1, segundo a norma ASTM D2240. Ambos os ensaios foram realizados a temperatura ambiente após 12 dias de estocagem das amostras.

Todas as formulações foram avaliadas quanto à temperatura dos gases de queima por meio do programa do ICT – Fraunhofer, que fornece temperatura, composição e impulso específico dos gases, a partir da formulação do propelente e da pressão na câmara de combustão. Os cálculos foram realizados para pressões na câmara de 80 bar e as temperatura na garganta (T2) para cada uma das composições.

O calor de combustão de cada composição foi determinado por meio de uma bomba calorimétrica Parr. As amostras possuíam entre 0,35g e 0,40g e a ignição foi feita por meio de um fio metálico aquecido e todas as amostras foram testadas em triplicata.

Todas as amostras foram ainda submetidas a testes de queima para a determinação dos parâmetros balísticos em uma bomba Crawford a 30, 40 e 50 bar de pressão. Neste relatório serão apresentados apenas os resultados referentes à composição I, devido aos atrasos ocorridos na execução das análises.

3. Resultados

3.1. Amostra com 60% de AP (Composição I)

A composição I, contendo a maior carga de AP para o sistema trimodal avaliado, foi processada e submetida a ensaio mecânico de tração conforme observado na Fig. 1.

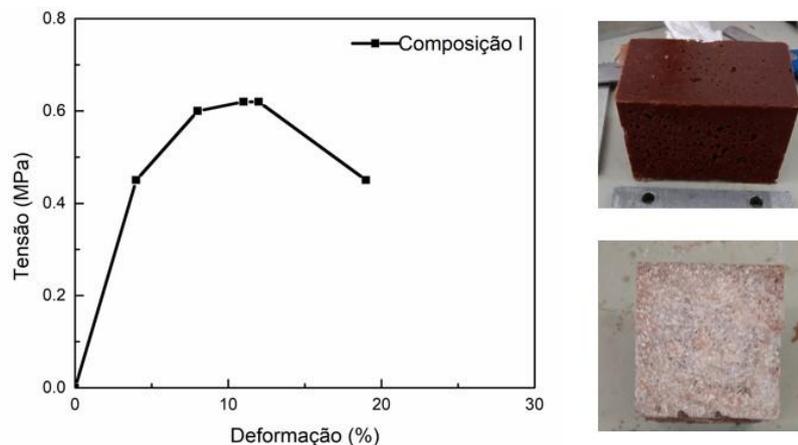


Fig.1 – Curva de tensão por deformação da composição I de grão propelente à esquerda, imagens externa e interna do grão mostrando a compactação das partículas no interior do propelente (direita).

É possível observar que a amostra de propelente possui deformação máxima de aproximadamente 20%, o qual concorda com os dados da literatura e que já era esperado para uma formulação com alta carga de sólidos. Na Fig. 1, à direita e abaixo, é possível observar a grande quantidade de material particulado, em tom mais claro, presente nessa amostra.

A alta concentração de sólidos dessa formulação resultou em viscosidades muito elevadas durante a preparação do propelente e numa rigidez excessiva da amostra curada, mostrada na Fig. 1, à direita. Além disso, a superfície da amostra apresentava bolhas indicando possíveis ocorrências de outras imperfeições abaixo dessa superfície. Essas imperfeições são ainda mais perceptíveis no carregamento do motor PIR. As dificuldades no carregamento pela alta viscosidade e as imperfeições no grão levaram a descartar a composição II.

Com relação à temperatura dos gases de queima na garganta obtida através do programa ICT, o valor encontrado para a composição I foi de 1126,8°C, valor que se apresenta acima do limite desejado de 1000°C. Porém, deve-se considerar que estes cálculos são realizados para condições ideais, mas em situações reais acontecem perdas que resultam em temperaturas menores. Além disso, segundo os resultados do programa, essa formulação não gera fuligem após a queima, que foi o grande problema evidenciado nas formulações anteriormente desenvolvidas.

Com relação ao resultado de queima realizados na bomba Crawford para a composição I, é possível observar na Fig. 2 que todos os corpos de prova queimaram completamente, porém a quantidade de resíduo gerada ainda foi grande, o que contradiz o resultado dos cálculos termodinâmicos realizados no software ICT que resultavam em 0% de resíduo. A fuligem gerada não impossibilita a utilização desta formulação, contudo o excesso dela durante o ensaio prejudica a aquisição de resultados e consequentemente a obtenção da velocidade de queima.

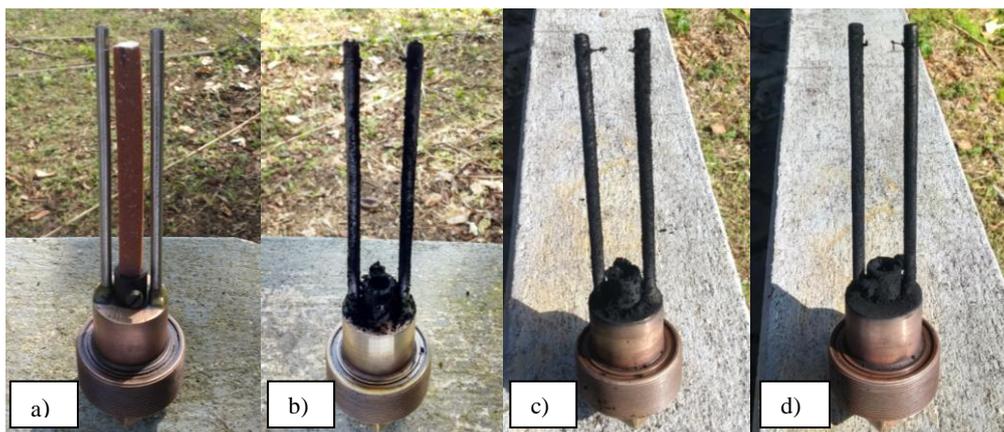


Fig. 2 – Dispositivo utilizado no ensaio com a bomba Crawford. (a) amostra antes de ser queimada; após a queima, utilizando pressão igual a (b) 30 bar, (c) 40 bar e (d) 50 bar.

A Fig. 3 mostra o gráfico (log x log) com os resultados obtidos nos ensaios em bomba Crawford da velocidade de queima em função da pressão. Observa-se que o aumento da pressão proporciona um aumento da velocidade de queima, segundo a Eq. 1.

$$v_b = 0,001765P_c^{0,7131}, \quad \text{Eq. 1}$$

, em que 0,7131 é o expoente de queima e 0,001765 é a velocidade de queima para $P_c = 1$.

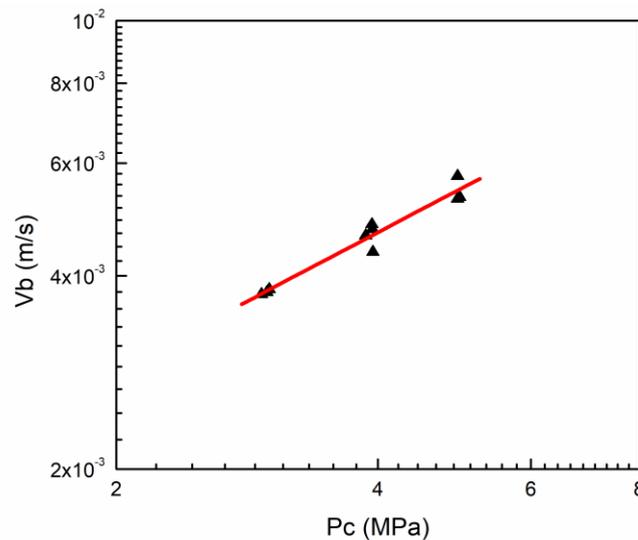
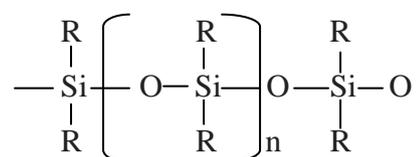


Fig. 3 – Gráfico da velocidade de queima em função da pressão, obtido nos ensaios realizados em bomba Crawford.

3.2. Preparação das amostras com 54% de AP (composição II e III) contendo plastificante DOA e óleo de silicone

Uma vez que a composição contendo 60% de AP foi descartada, optou-se por trabalhar com duas outras formulações contendo 54% de AP, a saber: composição II: com 3% de plastificante para reduzir a viscosidade durante a preparação e o carregamento, e a composição III: contendo 2% de plastificante DOA e 1% de óleo de silicone.

O óleo de silicone consiste em um líquido com viscosidade entre 500 a 2.000 cSt, representado pela fórmula:



, em que R é um grupo hidrocarboneto contendo de 1 a 5 átomos de carbono [4].

Segundo Ramohalli [5], o óleo de silicone atua como catalisador de queima e modificador balístico, aumentando a taxa de queima e reduzindo o efeito da pressão. Dessa forma, optou-se por adicionar 1% de óleo de silicone, a fim de verificar se há algum benefício nas propriedades de queima do propelente. Na Fig. 4 é possível observar as amostras de propelentes curadas da Tabela 1. É possível notar a presença de bolhas na superfície das

amostras com as composições I e II (Fig. 4a e b), enquanto que a amostra com a composição III, com óleo de silicone, apresentou uma superfície lisa e brilhante (Fig. 4c). Todas as amostras apresentaram homogeneidade e boa dispersão das partículas.

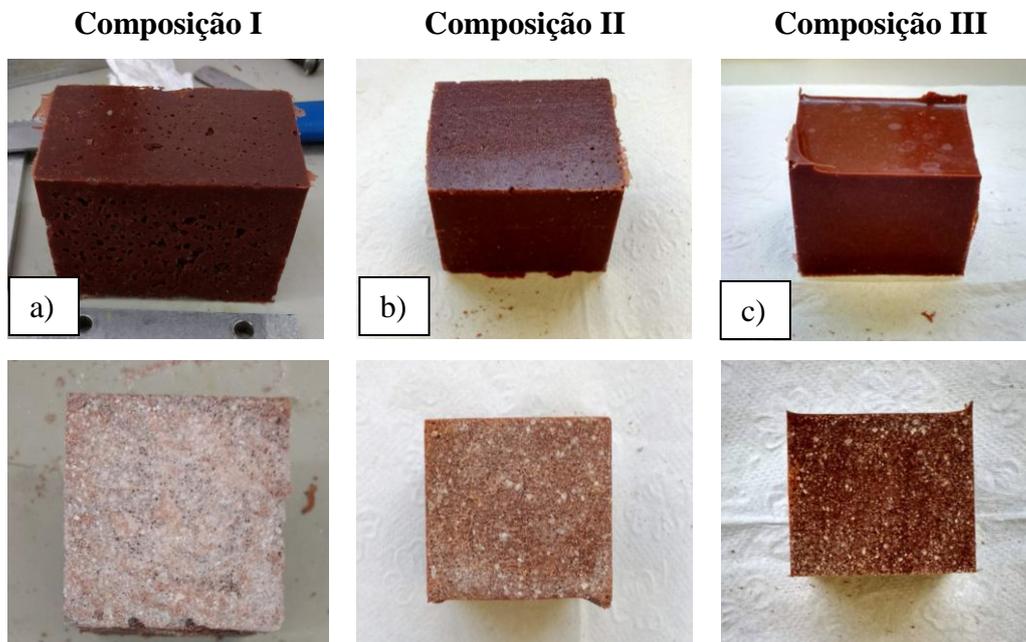


Fig. 4 - Amostras de grãos propelentes.

Alguns dados obtidos através do programa ICT, bem como resultados de dureza e calor de combustão das amostras dos propelentes estão apresentados na Tabela 2. É possível observar que a temperatura na garganta (T_2) para a composição I é superior às demais composições, o qual se deve a 6% a mais de AP que ela possui. Essa maior quantidade resulta numa maior produção de oxigênio, o que torna a combustão mais próxima da estequiométrica. Isso tem como resultado maior energia liberada, maior temperatura e menor produção de resíduos de fuligem. Esses cálculos são para condições ideais e sempre ocorre alguma variação em relação à situação real. A adição de 1% do óleo de silicone (composição III) proporcionou um ligeiro acréscimo na temperatura quando comparado à composição II, e o resíduo de fuligem da composição III foi menor do que o da composição II. Porém, há a formação de 0,818% de SiO_2 devido à presença do óleo de silicone.

Tabela 2 – Características físico-químicas das amostras de grãos propelentes.

Composição	T2 (°C)	Impulso específico (s)	Resíduo (% C)	Calor de Combustão (cal/g)	Dureza (Shore A)
I	1126,8	196,7	0	2954	79
II	893,2	180,7	0,964	3658	74
III	896,1	180,6	0,757	3644	77

3.3. Carregamento do motor PIR (Propulsor Indutor de Rolamento)

Devido aos inúmeros problemas citados anteriormente e causados pela alta carga de AP da composição I, ela foi descartada e os testes de queima em banco serão realizados apenas com o grão propelente com a composição III. A Fig. 5 b, c mostra que há inúmeras bolhas na superfície do grão com a composição I, o que não ocorre com a composição III, conforme citado anteriormente. Os testes de queima devem ocorrer no início do segundo semestre de 2018 com o acompanhamento da APE.

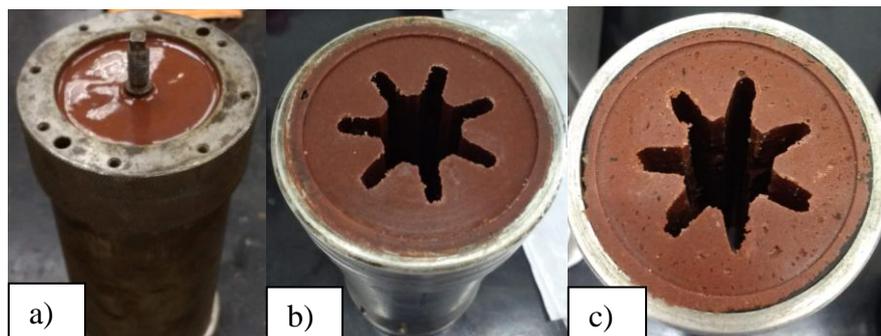


Fig. 5 – Motor PIR após carregamento. Imagens (a) e (b) referem-se a composição III enquanto que a imagem (c) refere-se a composição I.

4. Próximas Etapas

O propelente gerador de gás com a composição III deverá ser submetido a teste de queima em banco para o levantamento de parâmetros balísticos do propelente. Nesse teste serão avaliadas a velocidade de queima e a temperatura dos gases na saída da tubeira. Com esses resultados será

avaliada a viabilidade do emprego desse propelente como iniciador da turbo-bomba do motor do motor L75 da APE, ou a necessidade de outras modificações.

5. Conclusões

A composição I foi inicialmente idealizada com 60% de AP, mas a alta viscosidade observada durante o seu preparo inviabilizou o seu carregamento no envelope motor. Essa composição foi descartada e optou-se então por uma composição II com 3% de DOA e uma carga de AP reduzida para 54%. Foi testada ainda uma composição III com 1% de óleo de silicone, o qual resultou em um grão propelente menos viscoso, mais homogêneo, sem bolhas e sem falhas. Os resultados obtidos com a composição III são muito promissores e atendem aos requisitos para o propelente gerador de gás.

6. Divulgação dos Resultados

Os resultados obtidos são promissores, e de grande importância para o IAE e para a comunidade científica e acadêmica. Por esse motivo, esses resultados serão integrados a um estudo mais amplo e submetido à divulgação em congressos e/ou revistas especializadas.

Referências

- [1] Sciamareli J.; Takahashi M. F. K.; Teixeira J. M., Propelente sólido compósito polibutadiênico: I- Influência do agente de ligação. Divisão de química, Instituto de Aeronáutica e Espaço, Centro Técnico Aeroespacial, São José dos Campos. 2001.
- [2] Kishore K.; Sridhara K., Solid Propellant Chemistry: Condensed Phase Behavior of Ammonium Perchlorate-Based Solid Propellants, pp. 1-5. Defence Scientific Information and Documentation Centre, New Delhi. 1999.
- [3] Puccio R.; Maggi F.; Colombo G.; DeLuca L. T., Low Temperature Gas Generator Propellants. Aerospace Engineering Dept., Politecnico di Milano, Milan. 2011.
- [4] National Aeronautics and Space Administration, Frosch, R. A.; Ramohalli, K. SILICONE CONTAINING SOLID PROPELLANT. 951830, 16 out. 1978.
- [5] Ramohalli, K., Effect of Silicone Oil on Solid Propellant Combustion in Small Motors. Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, Pasadena, California. 1980.