

Relatório Final

Título do projeto de pesquisa: Pesquisa e desenvolvimento de grãos combustíveis

para motores foguetes híbridos à base de partículas

esféricas de parafina

Bolsista: Jessica Santos Gomes

Orientador(a): Márcio Yuji Nagamachi

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

Resumo

A propulsão híbrida surge como uma alternativa segura que combina a simplicidade dos propulsores sólidos e a controlabilidade de empuxo dos propulsores líquidos. Esse propulsor representa uma solução simples e econômica, o que torna mais acessível o ingresso na indústria de lançamentos espaciais. A combinação de poliuretano de HTPB com partículas de parafina PP em grãos combustíveis de propulsores híbridos representa um grande avanço, embora esse poliuretano restrinja o desempenho balístico devido às suas altas temperaturas de degradação. Por outro lado, o silicone se apresenta como uma alternativa devido à sua baixa temperatura de degradação. Neste trabalho, busca verificar a viabilidade do uso de silicone, assim como negro de fumo NF como aditivo, em grãos combustíveis de propulsores híbridos. Os resultados comparativos entre elas através de análise térmica e de ensaios mecânicos mostram que a resina de silicone é um potencial substituto do HTPB.

1. Introdução

A propulsão híbrida é uma das vertentes da propulsão química e figura como uma alternativa promissora às tradicionais propulsões sólida e líquida no setor aeroespacial. Em 2004, a premiada espaçonave *SpaceShipOne* alçou voo utilizando um motor foguete híbrido com poliuretano de HTPB (*Hydroxyl-terminated polybutadiene*) como grão combustível e óxido nitroso (N₂O) como oxidante líquido. Este tipo de propulsor possibilita o ajuste e o controle da intensidade do empuxo, o que não ocorre nos propulsores sólidos, e, diferentemente dos propulsores líquidos, possui uma construção bem mais simples, o que o torna mais barato, leve e confiável. Entretanto, a baixa taxa de regressão do combustível constitui um limitante



no que diz respeito ao desempenho balístico do motor foguete. Nesse sentido, tem-se buscado o emprego de materiais alternativos como a parafina. Essa última sofre liquefação na superfície de queima, razão pela qual recebe a denominação de Liquefying Fuel. A ausência de ligações cruzadas entre as suas moléculas explica esse fenômeno e explica as suas elevadas taxas de queima [1][2]. O uso de um grão combustível formado apenas por um único bloco maciço de parafina, porém, se mostrou pouco promitente devido à sua fragilidade e baixa resistência mecânica. Esse problema tem sido contornado com a utilização de PP (partículas de parafina) aglutinadas por um polímero. O nosso grupo de pesquisa tem tido sucesso na utilização de partículas de parafina em grãos combustíveis, e tem avaliado alternativas ao poliuretano de HTPB [3][4]. Uma delas é o silicone, que é largamente utilizado como adesivo e inibidor em proteções térmicas para motores foguetes. Algumas composições de propelentes sólidos à base de silicone apresentam taxas de queima próximas a 60 mm/s, sendo muito mais elevadas do que os 5 a 20 mm/s alcançadas com o poliuretano de HTPB. Essa característica também tende a suprir a demanda por propelentes com altas taxas de queima e altas pressões de operação, dentro de condições de estabilidade térmica e baixa vulnerabilidade [5][6].

O objetivo deste trabalho é avaliar o potencial do silicone como substituto de poliuretano de HTPB (com e sem negro de fumo NF) em grãos combustíveis de propulsores híbridos. A avaliação será conduzida por análise térmica e por comparação das propriedades mecânicas de amostras com e sem negro de fumo de: silicone, poliuretano de HTPB e silicone com PP (partículas de parafina).

2. Materiais e Métodos

2.1 Materiais

- Elastosil RT 601 A (Wacker, lote SR72178) e *Hydroxyl-terminated polybutadiene* (HTPB) (Petroflex, lote 19/90) como aglutinantes ou *binders*.
- Elastosil RT 601 B como reticulador.
- IPDI 3-isocianatometil-3,5,5-trimetil-ciclohexil-isocianato ou Isoforona-diisocianato, grau PA, 99 % (Hülls, lote 11/0016) como agente de cura.
- Partículas esféricas de parafina (PP) (Cardoso et al. [2]) como carga.
- Acetilacetonato de ferro II (LASI-AQI, mistura de lotes) como catalisador de cura.



- Acetilacetonato de cobre II CuAA (AQI-LAOX) como catalisador de degradação do binder.
- Carbon Black (negro de fumo) (NF) como aditivo (Startec 300).

2.2 Preparação dos Grãos Combustíveis

O Laboratório de Síntese (LASI/AQI), em parceira com o nosso grupo de pesquisa, tem realizado esforços para o desenvolvimento da síntese e purificação da resina de GAP para aplicação em grãos combustíveis de propulsores híbridos. Esses estudos foram inicialmente propostos neste trabalho, mas não puderam ser realizados devido a dificuldades com a cura da resina. Dessa forma, os estudos se concentraram apenas no silicone e no HTPB com e sem NF, conforme indica a Tabela 1.

Tabela 1 - Descrição das amostras de grão combustível e seus respectivos nomes.

Amostras	Nomenclatura
Poliuretano à base de HTPB	НТРВ
Poliuretano à base de HTPB aditivado com negro de fumo	HTPB/NF
Borracha de silicone	SILICONE
Borracha de silicone aditivada com negro de fumo	SILICONE/NF
Borracha de silicone aditivada com acetilacetonato de cobre	SILICONE/CuAA
Borracha de silicone com partículas de parafina	SILICONE/PP

Todas as amostras foram preparadas em macerador a vácuo, e a sua cura foi conduzida à temperatura ambiente em moldes de alumínio com tampa e por um período de dois dias. O complexo de cobre (CuAA) foi submetido à secagem prévia por 48 h em estufa a 80 °C, as partículas de parafina (PP) por 48 h em estufa com circulação de ar a 40 °C e o negro de fumo (NF) por 48 h em estufa a 60 °C. As amostras de HTPB/NF e SILICONE/NF foram aditivadas com 5 % de NF em relação à massa total, SILICONE/CuAA foi aditivada com 1 % de CuAA em relação à massa de silicone e SILICONE/PP está numa proporção de 60 % líquido e 40 % sólido (PP), conforme Tabelas 2 e 3.





Tabela 2 - Composição das amostras de grão combustível SILICONE, SILICONE/NF SILICONE/CuAA e SILICONE/PP (% em massa).

Amostras	Elastosil A	Elastosil B	NF	PP	CuAA
SILICONE	90,0	10,0	-	-	-
SILICONE/NF	86,8	8,20	5,00	-	-
SILICONE/CuAA	89,1	9,80	-	-	0,90
SILICONE/PP	54,0	6,00	-	40,0	-

Tabela 3 - Composição das amostras de grão combustível HTPB e HTPB/NF (% em massa).

Amostras	НТРВ	IPDI	FeAA	NF
HTPB	90,02	9,920	0,060	-
HTPB/NF	85,70	9,270	0,030	5,000

2.3 Métodos de Caracterização

As análises Termogravimétricas (TGA) foram realizadas em um analisador da marca TA Instrument, modelo SDT Q600, em cadinhos de platina com tampa de cerâmica (não hermética), em atmosfera de ar sintético, fluxo de 100 mL/min e taxa de aquecimento de 1 °C/min. As amostras tinham aproximadamente 3,5 mg.

Os calores de combustão das amostras foram determinados por meio de uma bomba calorimétrica da marca Parr, modelo 6200 e as amostras continham aproximadamente 0, 3 g. Os ensaios de tração foram conduzidos em uma máquina de ensaios ZWICK 1474, à temperatura ambiente e umidade relativa de 37 %, conforme norma ASTM D412. A dureza dos grãos foi obtida através de um durômetro INSTRON S1, à temperatura ambiente e umidade relativa de 37 %, conforme norma ASTM D2240.

As densidades das amostras foram obtidas utilizando um kit para determinação de densidade da marca Mettler Toledo, pelo método hidroestático, à temperatura ambiente, com umidade relativa de 60 %.

3. Resultados

3.1 Aspecto visual das amostras de grãos combustíveis





As Figura 1 e Figura 2 ilustram as amostras preparadas de grãos combustíveis. Todas as amostras apresentaram cura completa, morfologia bem definida e sem a ocorrência de bolhas e/ou defeitos de processamento. A adição de NF nessas preparações visa reduzir os efeitos causados pela radiação térmica no grão durante a queima do motor foguete. Além disso, há ainda alguma melhora nas propriedades mecânicas e adesivas com a adiação do NF [7][8].

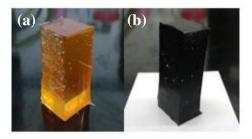


Figura 1 - Amostras dos grãos combustíveis: (a) HTPB e (b) HTPB/NF.



Figura 2 - Amostras dos grãos combustíveis: (a) SILICONE, (b) SILICONE/NF, (c) SILICONE/CuAA e (d) SILICONE/PP.

3.2 Dureza, Densidade e Calor de Combustão dos Grãos Combustíveis

A Tabela 4 mostra a dureza, a densidade e o calor de combustão obtida com as amostras preparadas. Observou-se um aumento da dureza e da densidade das amostras contendo NF, sem provocar alterações significativas no seu poder calorífico. É possível observar ainda que as amostras preparadas com HTPB apresentaram o dobro do poder calorífico comparado com as amostras de silicone. Porém, isso reflete apenas o seu desempenho energético, devendo-se ainda considerar as suas influências na cinética de combustão que elas causam, e que são mais relevantes neste estudo.

Tabela 4 - Dureza, Densidade e Calor de Combustão dos Grãos Combustíveis.



SILICONE	43 ± 1	$1,017 \pm 0,003$	5436 ± 147,29
SILICONE/NF	47 ± 1	$1,042 \pm 0,002$	$5562 \pm 24,47$
HTPB	40 ± 1	$0,920 \pm 0,002$	$10200 \pm 97,57$
HTPB/NF	47 ± 1	$0,942 \pm 0,001$	$10124 \pm 37,74$

3.3 Decomposição Térmica dos Grãos Combustíveis

A Figura 3 apresenta as curvas de TGA das amostras com HTPB, HTPB/NF, SILICONE e SILICONE/NF. Com relação às amostras de poliuretano de HTPB com e sem NF, é possível observar que ambas apresentam o perfil de decomposição do poliuretano em três estágios: uma perda lenta, em torno de 300 °C, devida à degradação de plastificante (~5 % m/m) e de compostos voláteis; uma perda de massa de aproximadamente 75 % entre 420 e 480 °C, relativa à liberação de butadieno e vinilciclohexano; e demais perdas que ocorrem em torno de 570 °C, que se referem à formação de uma mistura complexa de hidrocarbonetos que não podem ser vistas nesta figura [2][3]. Observa-se, que a adição do negro de fumo não altera o comportamento de degradação térmica do Poliuretano de HTPB para a faixa de temperatura avaliada. Com relação às amostras de silicone, segundo a literatura, a curva de TGA do polidimetilsiloxano (PDMS) possui dois estágios de decomposição: uma perda de massa de 1, 8 % a 12, 7 % entre 390 e 540 °C, o qual é atribuída à decomposição do PDMS através da cisão das ligações Si-O para a formação de oligômeros cíclicos energeticamente mais favoráveis, e uma perda de massa de 32,5-86,4%, entre 590 a 690 °C, relacionada à decomposição final dos oligômeros cíclicos gerando o sólido residual SiO₂ [9]. Com base nas curvas obtidas, é possível afirmar que o acréscimo do NF à matriz de silicone modificou significativamente o comportamento de degradação do material, produzindo maior estabilidade térmica, visto que a temperatura inicial de degradação foi retardada em aproximadamente 50 °C. É importante notar ainda que ambas as curvas de silicone apresentaram um pequeno pico em 350 °C para a amostra de silicone puro, e aproximadamente 500 °C para a amostra de silicone com NF. Este evento está relacionado a uma forte liberação de energia, provavelmente referente à combustão do material. Isso sugere que o silicone puro apresenta caráter mais energético quando comparado ao poliuretano de



HTPB, visto que em torno de 350 °C, o material entra em combustão enquanto a degradação do poliuretano HTPB exposto às mesmas condições se inicia em torno de 400 °C.

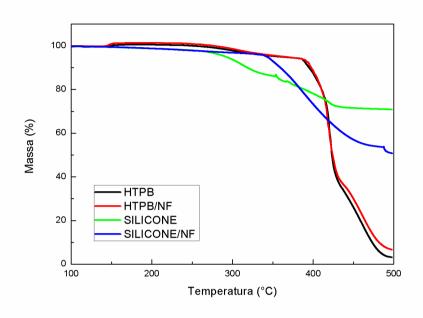


Figura 3 - Curvas de TGA dos grãos combustíveis HTPB, HTPB/NF, SILICONE e SILICONE/NF.

A Figura 4 ilustra as curvas de TGA das amostras de silicone com os aditivos. A curva de degradação da amostra SILICONE/PP apresentou comportamento e faixas de temperatura distintas das demais amostras. É possível observar que a temperatura inicial de degradação é em torno de 200 °C, o qual se refere à decomposição da parafina. Essa amostra possui apenas 40 % de PP, porém a 450 °C, a amostra teve 60 % de sua massa consumida, o que sugere que essa mistura apresenta uma sinergia que promove a degradação do silicone após o início da degradação da parafina.





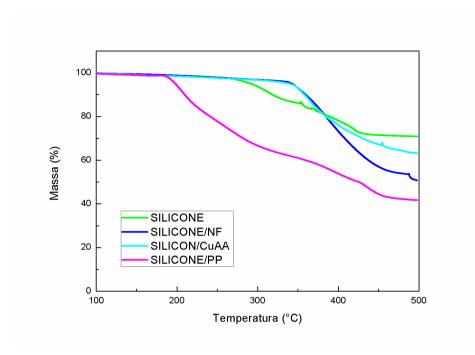


Figura 4 - Curvas de TGA dos grãos combustíveis SILICONE, SILICONE/NF, SILICONE/CuAA e SILICONE/PP.

3.4 Resistência à Tração dos Grãos Combustíveis

A Figura 5 apresenta os perfis de tensão *versus* deformação dos grãos: SILICONE, SILICONE/NF, HTPB e HTPB/NF. As amostras com e sem negro de fumo não apresentaram alterações significativas nas análises térmicas; contudo, nos ensaios mecânicos as variações são acentuadas. Conforme Tabela 5, os grãos à base de HTPB e de silicone têm comportamentos distintos: os grãos HTPB e HTPB/NF suportam tensões menores com maiores deformações. A adição de NF às amostras resultou ainda em maior resistência à tração. As amostras com silicone, por sua vez, suportaram tensões bem maiores e metade do alongamento dos grãos de HTPB.





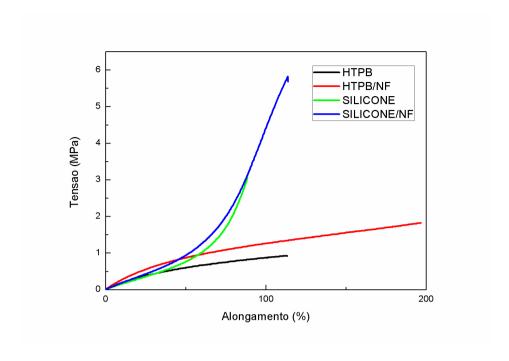


Figura 5 - Curva Média de Tensão x Alongamento dos grãos combustíveis SILICONE, SILICONE/NF, SILICONE/PP, HTPB e HTPB/NF.

Tabela 5 - Valores de tensão de ruptura e alongamento máximo combustíveis SILICONE, SILICONE/NF, SILICONE/CuAA e SILICONE/PP.

Amostras	Tensão de ruptura (MPa)	Alongamento máximo (%)
SILICONE	2, 24	80
SILICONE/NF	4, 87	104
НТРВ	1, 15	171
HTPB/NF	1, 91	214

4. Próximas Etapas

As próximas etapas do projeto visam continuar os testes com a resina de silicone para avaliar os parâmetros balísticos de queima. Para tanto, um motor teste (também conhecido como motor *baby*) deve ser preparado e submetido a queima em banco. Pretende se ainda realizar um estudo mais aprofundado com os catalisadores de queima sintetizados pelo grupo de pesquisa.



5. Conclusões

As amostras contendo silicone apresentaram temperaturas de degradação sempre bem inferiores ao das amostras correspondentes com poliuretano. Isso é um indicativo de que os grãos contendo silicone podem apresentar um comportamento cinético de queima comparado com as amostras com o poliuretano de HTPB. Além disso, as propriedades mecânicas das amostras são adequadas para grãos combustíveis. Com esses resultados preliminares, é possível concluir que o silicone tem grande possibilidade de aplicação em grãos combustíveis de propulsores híbridos.

6. Divulgação dos Resultados

Além dos resultados apresentados neste relatório, a aluna investiu tempo considerável apoiando o grupo e realizando pequenas análises em amostras desenvolvidas e estudadas em anos anteriores (PIBIC 2016/2017), os quais compõe um artigo submetido para publicação no *Journal of Propulsion and Power (JPP)*, com o título: "Ballistic Performance of Paraffin-Based Solid Fuels Enhanced by Catalytic Polymer Degradation", artigo aceito e em processo de revisão e julgamento.

Referências

- [1] M. J. Chiaverini, N. Serin, D. K. Johnson, Y.-C. Lu, K. K. Kuo, and G. a. Risha, "Regression Rate Behavior of Hybrid Rocket Solid Fuels," *J. Propuls. Power*, vol. 16, no. 1, pp. 125–132, 2000.
- [2] M. a Karabeyoglu, B. J. Cantwell, and D. Altman, "Development and testing of Paraffin-based hybrid rocket fuels," *Jt. Propuls. Conf. Exhib.*, no. c, pp. 1–24, 2001.
- [3] K. P. Cardoso, M. Y. Nagamachi, E. Y. Kawachi, T. B. de Araújo, and R. F. Nunes, "Thermogravimetric Analysis of the Decomposition of a Paraffin Particle/HTPB Fuel Grain for Hybrid Rocket Motors," in *53rd AIAA Aerospace Sciences Meeting*, 2015, no. January, pp. 1–7.
- [4] K. P. Cardoso, L. F. A. Ferrão, E. Y. Kawachi, T. B. Araújo, R. F. Nunes, and M. Y. Nagamachi, "Preparation of Paraffin-Based Solid Combustible for Hybrid Propulsion Rocket Motor," *J. Propuls. Power*, pp. 1–8, Dec. 2016.
- [5] S. Eisele, P. Gerber, and K. Menke, "Fast burning rocket propellants based on silicone binders New aspects of an old system," *Propellants, Explos. Pyrotech.*, vol. 27, no. 3,



- pp. 161–167, 2002.
- [6] K. Ramohalli, "EFFECT OF SILICONE OIL ON SOLID PROPELLANT COMBUSTION IN SMALL MOTORS.," *Combustion and Flame*, vol. 39, no. 1. pp. 53–62, 1980.
- [7] S. B. Haska, E. Bayramli, F. Pekel, and S. Ozkar, "Mechanical properties of HTPB-IPDI-based elastomers," *J. Appl. Polym. Sci.*, 1997.
- [8] X. Li, H. Tian, N. Yu, and G. Cai, "Experimental investigation of fuel regression rate in a HTPB based lab-scale hybrid rocket motor," *Acta Astronaut.*, 2014.
- [9] R. Vera-Graziano, F. Hernandez-Sanchez, and J. V. Cauich-Rodriguez, "Study of crosslinking density in polydimethylsiloxane networks by DSC," *J. Appl. Polym. Sci.*, 1995.