

Relatório Final

Título do projeto de pesquisa: Estudo da adesão na interface *liner*/propelente de motor-foguete a propulsão sólida

Bolsista: Fernanda Gabriela Galvão de Medeiros Braga

Orientadora: Denise Villela Barcza Stockler Pinto

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

Resumo

A integridade estrutural de interfaces *liner*/propelente tem se mostrado um óbice à aplicação e desenvolvimento da tecnologia de motores-foguete a propelente sólido. O objetivo do presente trabalho foi consolidar os conceitos associados ao fenômeno de adesão na interface em questão e realizar ensaios de adesão sob tração de sistemas *liner*/propelente diferenciados pela composição do propelente, submetidos à temperaturas de cura distintas. Os resultados dos ensaios com corpos-de-prova do tipo circular duplo apresentaram boa repetibilidade, mostrando-se adequados para a contiguidade do estudo. Contudo o ponto de *tack* do *liner* revelou-se um fator crítico na consecução de tais ensaios. O sistema com propelente contendo teor mais elevado de perclorato de amônio de granulometria fina, em razão de maior área superficial na superfície do propelente resultou em menor resistência adesiva, possivelmente em razão da menor disponibilidade de polibutadieno líquido hidroxilado para estabelecer ligações uretânicas com o *liner*. Os resultados foram incipientes para se inferir a influência da temperatura de cura sobre a qualidade da interface *liner*/propelente.

1. Introdução

Motores-foguete a propelente sólido (MFPS) apresentam uma forma simples de propulsão, onde o combustível e o oxidante são incorporados em um único sólido denominado grão propelente que fica inserido no envelope motor; um revestimento interno, denominado proteção térmica, constituído de material isolante protege o envelope da alta temperatura dos gases de combustão. Visando a integridade estrutural do motor-foguete, a adesão entre o propelente e a proteção térmica é assegurada mediante a aplicação de um sistema adesivo denominado *liner* [1].



Durante o processo de fabricação de um motor-foguete é comum ocorrerem desvios dos requisitos mecânicos e balísticos e insucessos em se atingir os parâmetros do projeto. Tais comportamentos, que tem se tornado recorrentes, sucedem de falha estrutural e constituem-se no principal óbice para aplicação e desenvolvimento da tecnologia de propulsão sólida [2]. Devido às diferenças nas propriedades físicas e químicas dos diversos materiais ligados, e a presença de defeitos intrínsecos ao processo de fabricação de um motor, tais como microporos e microtrincas, a interface constitui-se na parte mais vulnerável de toda a estrutura. Dados da literatura [2] indicam que 1/3 dos acidentes com motores a propulsão sólida advém de descolamentos na interface *liner*/propelente que promovem superfícies de queima extras e aumento da pressão na câmara de combustão, podendo ocasionar combustão anormal ou mesmo a explosão do motor. As causas para tais descolamentos estão relacionadas à composição da interface *liner*/propelente, bem como ao processo de fabricação e carregamento do propelente no envelope-motor. Portanto, a confiabilidade das ligações propelente/*liner*/proteção térmica durante o ciclo de vida útil do motor-foguete é fundamental a fim de garantir a integridade estrutural do sistema.

No processo de moldagem de um bloco de propelente sólido em um motor-foguete, amostras de propelente são preparadas para fins de controle de qualidade das propriedades físico-químicas do grão do motor. A experiência tem mostrado que tais amostras são representativas do grão propelente em escala real, entretanto essa prática não se aplica à interface *liner*/propelente, que deve ser avaliada durante a qualificação de um motor-foguete [3]. Além da inexistência de corpo-de-prova padronizado, capaz de reproduzir os esforços mecânicos sofridos pela interface do motor em escala real, não há garantia de que os fenômenos responsáveis pela constituição da interface ocorrem de forma similar tanto no corpo-de-prova quanto no motor-foguete. Esta questão poderia ser contornada com o corte adequado de um motor carregado para retirada de corpo-de-prova, porém trata-se de uma operação trabalhosa e de alto custo e risco. Ademais, o exame da interface por métodos não destrutivos como Raios-X pode revelar possíveis descolamentos mas não indica o nível de resistência mecânica da interface investigada. Apesar destas dificuldades estudos em corpos-de-prova específicos tem sido profícuos para avaliar os efeitos, sobre a adesão *liner*/propelente, de fatores como parâmetros de processamento e de formulação de ambos, *liner* e propelente, uso de primer, entre outros [4,5]. O resultado esperado na avaliação dos sistemas adesivos de um motor-

foguete é de resistência adesiva na interface *liner*/propelente que seja superior à resistência do propelente, ou seja, falha coesiva no propelente.

A literatura apresenta vários trabalhos, teóricos, experimentais e numéricos abordando interfaces adesivas em diversas áreas: maquinário, aeroespacial e automotiva. Entretanto, a interface de um sistema motor-foguete apresenta características distintas: processo de co-cura (*liner* e propelente), migração de componentes, mecanismos complexos de degradação, entre outros, que conferem complexidade ao estudo da adesão nesta interface. Isto posto, fica evidente, que para otimizar a adesão interfacial de um sistema são necessários estudos contemplando diversos aspectos do fenômeno [2].

A motivação deste trabalho foi dar início a uma pesquisa para avaliação da influência, dos sistemas adesivos e dos componentes críticos de formulações distintas de propelente, sobre as características adesivas das interfaces de um motor-foguete. À vista disso, o objetivo do presente foi, em um primeiro momento, realizar revisão da literatura visando a elucidação teórica do fenômeno, recuperar a metodologia de preparação dos corpos-de-prova utilizada no âmbito do Instituto de Aeronáutica e Espaço e realizar ensaios de adesão da interface *liner*/propelente de sistemas contendo diferentes formulações de propelente submetidas à cura em temperaturas distintas.

Os ensaios foram conduzidos em laboratório, com corpos-de-prova que permitem avaliar as propriedades de falha e a resposta da adesão na interface *liner*/propelente. Os resultados dos ensaios possibilitarão a proposição de um planejamento fatorial visando a determinação estatística de alguns dos fatores que afetam a adesão e, por conseguinte, a quantificação de tal influência.

O conhecimento, ainda que restrito à compreensão do fenômeno, em escala de laboratório, das causas e dos mecanismos envolvidos no enfraquecimento da adesão interfacial, tende a elevar a confiabilidade dos motores-foguete a propulsão sólida quanto à sua integridade estrutural.

1.1 Revisão da literatura

Conceito de adesivo

Adesivos são substâncias capazes de manter dois materiais unidos permanentemente pela junção de suas superfícies; tais sistemas podem ser classificados em dois grupos: adesivos estruturais e não-estruturais. Os primeiros apresentam resistência a várias formas de deformação, cisalhamento, tração, clivagem e descascamento; fazem parte deste grupo os

cianoacrilatos, epóxis, poliuretanos, entre outros. Os adesivos não-estruturais possuem menor resistência e são utilizados em aplicações temporárias, como filmes sensíveis a pressão, adesivos de contato, selantes, entre outros. O material adesivo "molha" a superfície do substrato, assegurando a maior área de contato possível e uma vez aplicado, solidifica por ação, a depender do material, de: (i) reação química sob temperatura, pressão, agente de cura ou ativador; (ii) resfriamento do líquido fundido ou (iii) evaporação do solvente. Vale destacar que o adesivo deve fluir e conformar na superfície do substrato e passar de líquido a sólido estrutural sem provocar tensões internas na junta adesiva [6].

A região entre o adesivo e o aderente (substrato após a colagem), denominada interfase, possui características físicas e químicas distintas do adesivo e do aderente, e constitui fator crítico na constituição das propriedades da junta adesiva. A interface está contida dentro da interfase, definida como o plano de contato entre a superfície de um material e a superfície de outro; entre adesivo e aderente podem existir diversas interfaces compostas de materiais distintos. Para garantir máxima adesão ou proteger a superfície até que o adesivo seja aplicado, comumente são aplicados à superfície do substrato compostos denominados primers. Adesivos agem primariamente pela propriedade de adesão, que é a atração, resultante de forças intermoleculares, entre duas substâncias distintas; diferentemente, a coesão envolve forças atrativas intermoleculares em uma mesma substância. Contudo, as forças que atuam tanto na adesão quanto na coesão são principalmente do tipo de van der Waals. Falhas na ligação entre adesivo e aderente podem ocorrer adesivamente ou coesivamente, ou pela combinação das duas. A falha é adesiva quando a ruptura se dá na ligação interfacial entre adesivo e aderente. A falha coesiva pode ocorrer no aderente ou no substrato; a falha coesiva do adesivo ocorre quando a tensão de fratura do material adesivo permite que permaneça uma camada do adesivo em ambos os substratos, isto é, a ligação do adesivo ao substrato é maior que a tensão interna do adesivo propriamente dito. Quando o aderente falha antes do adesivo e a área de ligação mantêm-se intacta, é conhecida como falha coesiva do aderente [6].

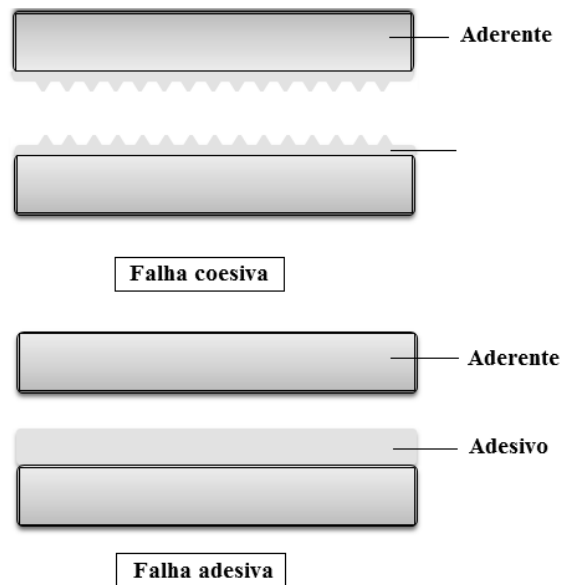


Figura 1. Representação dos principais modos de falha em um sistema adesivo.

Dada a complexidade do fenômeno de adesão fica evidente que o presente estudo trata-se de um trabalho multidisciplinar, envolvendo ciências básicas como física, química e mecânica, bem como tópicos de matérias poliméricas, ciência de superfície dentre outros.

Mecanismo de Adesão

Forças adesivas ou coesivas podem ser atribuídas a interações moleculares de curto ou longo alcance, comumente denominadas ligações primárias e também às secundárias. As interações moleculares de curto alcance incluem as ligações covalentes, iônicas e metálicas. As forças que atuam nas interfaces de adesão geralmente são: forças de van der Waals, ligação de hidrogênio ou ligações covalentes e iônicas; dentre estas as mais importante são as ligações as interações de van der Waals, porém a natureza e a influência de tais interações na resistência adesiva são difíceis de se precisar.

O mecanismo de adesão entre substratos distintos raramente é explicado por uma única teoria, uma vez que nenhuma delas modela com precisão as interações que ocorrem entre os materiais. As teorias mais comuns são baseadas em adsorção, interligação mecânica simples, interação eletrostática e difusão [6].

(i) Teoria da adsorção

Segundo esta teoria, a adesão é consequência do contato entre as moléculas das superfícies dos substratos aderidos, que resulta em forças de atração denominadas de "van der Waals". Para que ocorra boa aderência entre o adesivo e a superfície do substrato é necessário que o contato entre as superfícies aderidas ocorra uniformemente, sem a presença de bolhas ou espaços vazios entre os materiais. Para tanto deve ocorrer boa molhabilidade, de tal forma que o material adesivo apresente boa fluidez na superfície do substrato resultando na maior área superficial possível. Caso contrário, pode ocorrer a formação de bolhas de ar entre o adesivo e o substrato gerando micro-regiões de tensões no sistema adesivo; acredita-se que a adesão permanente seja resultado de forças de atração de natureza molecular [6].

(ii) Teoria Mecânica

Considerando que a superfície de materiais sólidos contém picos e vales, acredita-se que a adesão ocorra devido ao fluxo do adesivo, preenchendo as micro-cavidades do substrato e que, após solidificação mantêm os substratos ligados. Ou seja, a rugosidade da superfície do material contribui para a adesão por meio do efeito de interligação mecânica, que dificulta a separação entre adesivo e aderente. Ademais, a rugosidades presentes na superfície proporcionam barreiras à propagação de fissuras no material. Em muitos casos, as forças de adesão e o ancoramento mecânico atuam em uma mesma ligação, e o fenômeno passa a ser resultado dos mecanismos de adesão, por forças de van der Waals, acrescido do trabalho mecânico de deformação elástica. Há que se ressaltar que o processo de abrasão em materiais torna a superfície mais áspera, alterando as propriedades físicas e químicas da área, e melhorando a resistência adesiva na região [6].

(iii) Teoria da difusão

Segundo esta teoria a adesão resulta da interdifusão das moléculas de adesivo e aderente e é aplicável principalmente a substratos de natureza polimérica, com cadeias longas e que apresentam movimentação. Além disto, para que ocorra a interdifusão molecular adesivo e aderente devem ser quimicamente compatíveis em termos de difusão e miscibilidade [6].

(iv) Teoria eletrostática

A teoria eletrostática é fundamentada na diferença de eletronegatividade das partículas com cargas opostas, que permite a transferência de elétrons na interface resultando em atração entre cargas nessa região [6].

Sistemas adesivos em motor-foguete

Em propulsão sólida, o motor-foguete gera empuxo e compõe a estrutura primária do foguete que tem como componentes principais: envelope motor, bloco de propelente, proteções térmicas, um ignitor responsável pelo início da combustão e uma tubeira que expelle os gases gerados durante a combustão. Com o objetivo de proteger os domos e o envelope motor da temperatura dos gases oriundos da queima do propelente, uma proteção térmica é colada na superfície interna do motor foguete, por cima dessa proteção rígida é adicionado o *liner*. Tal adesivo é um sistema flexível e fino aplicado a fim de promover uma boa adesão entre o propelente e a proteção térmica e é desintegrado durante a queima do motor. A maior parte dos MFPS é do tipo “moldado”, nestes, uma fina camada de *liner* é aplicada sobre a proteção térmica que reveste o envelope-motor. Quando o *liner* está semi-curado, o propelente é vertido no motor que é encaminhado para cura à temperaturas variando entre 50 e 60°C [7].

Em alguns casos, visando otimizar a adesão interfacial é utilizado uma solução de *primer* que é aplicada sobre o *liner* antes do carregamento do propelente. A força adesiva deve ser suficiente para que a interface propelente/proteção térmica permaneça unida, sem apresentar riscos de descolamento, durante as diversas fases da vida útil do motor: armazenamento, transporte, ignição e separação de estágios, quando o grão propelente sofre diversas solicitações como variações de temperatura, vibração e choque. As características adesivas das interfaces de um motor-foguete são avaliadas por meio de ensaios de descascamento a 90°C (*peel*) e ensaios de adesão sob tensão. No ensaio de descascamento é determinada a resistência de uma junta adesiva quando submetida a descascamento; é comumente utilizado quando da seleção do adesivo, em razão da simplicidade do corpo-de-prova [1].

Propelentes do tipo compósito constituem uma mistura heterogênea entre um aglutinante polimérico e partículas sólidas, compostas pelo oxidante e por um metal combustível, comumente alumínio em pó. Ademais, contém ainda aditivos, como catalisador de cura, plastificante, antioxidante, modificador balístico, dentre outros, que garantem suas

especificações quanto às características de processamento e desempenho mecânico e balístico [8]. O plastificante é um composto orgânico utilizado nas formulações com a finalidade de facilitar o processamento do propelente, diminuindo a viscosidade da massa reacional e, portanto, estendendo o tempo de trabalho (*pot-life*) e melhorando suas propriedades mecânicas. Como não é estabelecida ligação química entre a matriz polimérica e o plastificante, este aditivo pode migrar para o *liner* durante o processo de cura da interface propelente/*liner* ou ao longo do tempo de estocagem do motor-foguete, causando deterioração na região da interface, e conseqüente alteração no desempenho mecânico do propelente. Quando ocorre a migração de componentes, o propelente torna-se mais macio na região adjacente à interface e a literatura relata valores, menores para o alongamento e distintos dos usuais para os demais parâmetros mecânicos, o que diminui a confiabilidade da integridade do motor-foguete durante a queima [6]. A migração é o fenômeno de transferência de componentes quimicamente livres do propelente para o *liner*, ou vice-versa. A velocidade de migração é lenta e causa mudanças nas propriedades físicas locais da interface e pode ser prevenida com o uso de propelentes sem plastificantes na composição, ou com proteção térmica ou *binders* contendo o mesmo plastificante que o propelente, ou seja, as composições do *liner* e da proteção térmica devem ser quimicamente compatíveis com o propelente, a fim de evitar a migração dos componentes. Uma alternativa para evitar a migração de componentes é a utilização de uma fina camada impermeável, que funciona como uma barreira contra a mobilidade dos componentes na interface [2].

Na fabricação do motor-foguete a constituição da interface, isto é, a formação da força adesiva entre o *liner* e o propelente transcorre durante a cura quando são estabelecidas interações físicas e mesmo reações químicas entre estes materiais. A adesão da interface *liner*/propelente ocorre durante o processo de cura dos dois componentes por meio de ligações químicas entre os substratos quando as moléculas ainda apresentam boa mobilidade, ou seja, antes da cura completa do propelente. Entretanto, sabe-se que a mobilidade das moléculas, se por um lado, permite boa adesão entre os substratos, pode favorecer a migração de componentes pela interface *liner*/propelente [2].

Fundamentada nas teorias de adesão, a literatura [2] relata que nas diferentes interfaces de um motor-foguete são estabelecidas interações de naturezas distintas: ligação química, adsorção física, interdifusão e adesão mecânica, sendo ligação química e interdifusão os mecanismos dominantes.

Libardi [9], utilizando o modelo matemático de Fick, calculou os coeficientes de difusão dos plastificantes em amostras de um sistema constituído de proteção térmica de borracha nitrílica com *liner* e propelente sólido compósito à base de HTPB/Diisocianato de isoforona (IPDI). No estudo utilizaram *liners* diferenciados pela presença de promotor de adesão e de plastificante. A determinação dos coeficientes de difusão dos plastificantes dioctilftalato (DOP), dioctiladipato (DOA) e dioctilazelato (DOZ), presentes nas composições do propelente, proteção térmica e *liner* foi conduzida por meio de cromatografia a gás de amostras condicionadas a 80°C por 31 dias após a cura. O efeito barreira à migração de plastificantes do *liner* aditado com promotor de adesão, que conferiu maior densidade de reticulação ao adesivo, foi confirmado pelos resultados dos coeficientes de difusão do plastificante na proteção térmica. Medidas de dureza Shore A das amostras envelhecidas indicaram amolecimento do propelente na região a 3,0 mm da interface, que sugere alteração das propriedades físico-químicas do propelente na área adjacente a interface, comportamento que pode comprometer o desempenho de um motor-foguete.

Com vistas a avaliação de métodos para garantir a adesão na interface propelente/*liner*, Liao e Lee [4] avaliaram os efeitos de parâmetros de formulação e de processo, do *liner*, na força interfacial em um sistema de propelente à base de HTPB/IPDI contendo perclorato de amônio e ciclotrimetilenotrinitramina (RDX) como oxidantes. Para tanto estudaram os efeitos do teor de toluenodiisocianato (TDI) e do condicionamento do HTPB na fabricação do *liner*. A partir de estudos de caso de motores que apresentaram falha estrutural e descolamento na interface *liner*/propelente os autores estabeleceram para o *liner* requisitos de resistência à tração à tensão máxima superior a 0,78 MPa e alongamento maior que 40%, considerando os valores que o propelente apresentou para tais parâmetros. Há que se acrescentar que este defeito foi detectado macroscopicamente, por inspeção visual e microscopicamente, por meio de Raios-X, quando a região com descolamento apresentou coloração mais clara. Os ensaios de adesão foram realizados em Máquina Universal Zwick a 25 °C a 50 mm.min⁻¹ com corpos-de-prova do tipo circular duplo. Os resultados dos testes mostraram que a força de adesão aumentou com o teor crescente de TDI no *liner*, no entanto manteve-se inferior a 0,78 MPa, não atendendo, portanto os critérios estabelecidos. Os valores da resistência à tração na tensão máxima (σ_m) e do alongamento (ϵ_m) do *liner* foram determinados e considerados melhores do que aqueles do propelente, portanto a falha pode estar relacionada à força de adesão insuficiente na interface *liner*/propelente. De maneira a se alcançar força de adesão superior

ao requisito, foi realizado pré-tratamento do HTPB que consistiu em aquecimento e extração à vácuo do HTPB, associado ao aumento do teor de isocianato na formulação do *liner*. Desta forma, a resistência à tração aumentou com o teor crescente do agente de cura, e os melhores resultados foram obtidos com a composição com 10% de TDI que promoveu resistência à tração de 0,88 MPa. Vale destacar que as amostras submetidas a envelhecimento natural apresentaram decréscimo significativo nos valores da resistência à tração na tensão máxima (σ_m) após 90 a 120 dias de armazenamento. Este comportamento é atribuído à absorção de umidade pelo *liner* e conseqüente consumo de grupos isocianato que resultam em cura incompleta do propelente na região da interface. Ou seja, as condições ambientais de estocagem do motor, tempo e umidade, afetam o grau de adesão na interface *liner*/propelente. A migração de plastificante é considerada um mecanismo importante no comportamento de envelhecimento de propelentes compósitos. Gottlieb e Bar [10] estudaram os efeitos da migração do aditivo dioctil adipato (DOA) sobre as propriedades físico-químicas de interfaces bi-propelentes e propelente/*liner*/proteção térmica. Os ensaios de adesão sob tração foram realizados utilizando-se corpos-de-prova do tipo circular duplo com uma camada de *liner* de 5 mm de espessura. Como esperado, a migração ocorreu do propelente com maior teor de DOA para a composição com menor quantidade do aditivo. Destaque para o efeito significativo do ligeiro aumento de concentração do plastificante, cerca de 5,0%, promovendo a formação de um propelente mais macio, com menores módulos e tensão e alongamento mais elevados. O estudo mostrou que a migração de plastificante ocorre predominantemente durante o período de cura antes que a matriz polimérica esteja totalmente constituída. O fenômeno foi associado às propriedades mecânicas sob tração para curtos períodos de envelhecimento até o ponto em que a concentração de plastificante atinge o equilíbrio

2. Materiais e Métodos

2.1 Material

Os propelentes, ambos a base de HTPB/IPDI, a serem investigados neste estudo, diferenciados pela natureza do agente de ligação, aziridinico (PC1) e poliamínico (PC2), apresentam teores distintos de plastificante e de alumínio; o teor de sólidos é o mesmo para ambas as formulações. Desta forma, a princípio, os sistemas a serem avaliados neste trabalho foram assim constituídos:

(i) Sistema A (temperatura de cura 50°C):

Metal/*Liner* à base de HTPB/Propelentes: PC1 e PC2;

(ii) Sistema B (temperatura de cura 60°C):

Metal/*Liner* à base de HTPB/Propelentes: PC1 e PC2.

As Tabelas 1 e 2 apresentam as composições dos propelentes e do sistema adesivo utilizado na preparação das amostras a serem submetidas a ensaios de adesão sob tração.

Tabela 1. Composição dos propelentes empregados na preparação das amostras para ensaios de adesão

Constituinte	Fração mássica (%)	
	PC1	PC2
HTPB	11,00 - 11,60 ^a	10,90 - 10,96 ^a
IPDI (Agente de cura)	0,82 - 0,88 ^a	0,81 - 0,87 ^a
DOA (plastificante)	3,2	2,0
Alumínio (Aditivo metálico)	15,0	12,0
Perclorato de amônio (Oxidante)	68,9 ^b	72,0 ^c
Óxido de ferro (auxiliar balístico)	-	2,0
Aditivos (agente de ligação, antioxidante e catalisador de cura)	0,9	0,25

^a depende da razão entre os grupos NCO e OH

^b composição trimodal

^c composição bimodal

Tabela 2. Composição do *liner* empregado na preparação das amostras para ensaios de adesão

Constituinte	Fração Mássica (%)
HTPB (poliol)	83,1
Cargas (reforço e isolante térmico)	10,1
DBF (Dibutilftalato)	1,36
Fe(AA) ₃ (Acetilacetato férrico)	10 ⁻²
TDI	5,5

2.2 Métodos

2.2.1 Fabricação das amostras de interfaces *liner*/propelente com corpos-de-prova do tipo circular duplo para ensaios de adesão

Inicialmente as bases circulares foram mergulhadas em tricloetileno para eliminação do antiaderente com o auxílio de um pincel, seguido de jateamento com granalha e limpeza com o mesmo solvente nas superfícies expostas. A aplicação do primer Revran PCZ-520 sobre a superfície da base circular previamente jateada foi executada por meio de pistola.

Para a aplicação de *liner* as bases circulares foram envoltas com papel alumínio e devidamente fixadas com fita adesiva. O *liner* em estado de semi-cura foi cuidadosamente vertido até atingir aproximadamente 3 mm de espessura, sobre as bases circulares, no interior da estrutura da fita de alumínio, niveladas sobre uma balança. A seguir os cdps foram encaminhados para cura em estufa à 60°C por duas horas e mantidos em estufa à vácuo em temperatura ambiente. Após a montagem dos conjuntos de base e matriz (tratada com antiaderente), os mesmos foram encaminhados para o carregamento com propelente. Nesta etapa os conjuntos foram posicionados sobre uma mesa vibratória para que o propelente fosse vertido no interior das matrizes, permanecendo sob vibração por 10 minutos para a retirada de possíveis bolhas. Finalmente, o conjunto, juntamente com uma caixa de dimensões 130 x 130 x 33 mm carregada com propelente da mesma batelada, foi encaminhado para estufa de cura à temperatura selecionada. Desta forma foram produzidos 10 corpos-de-prova do tipo circular duplo (Figura 2) destinados aos ensaios de adesão sob tração e um grão propelente na forma de bloco para ser submetido à caracterização mecânica.

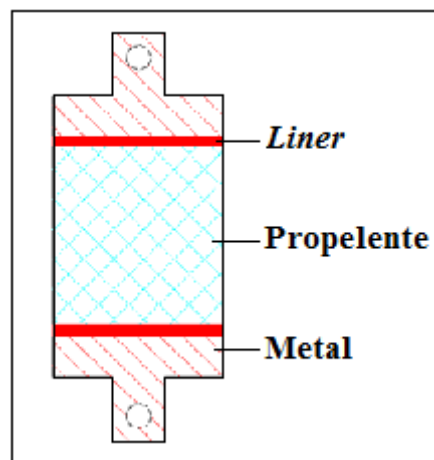


Figura 2. Representação do corpo-de-prova do tipo circular duplo.

2.2.2 Ensaio de adesão

Os ensaios de adesão foram realizados com corpos-de-prova do tipo circular duplo em Máquina de Ensaio Universal Zwick 1474 em velocidade de 5 mm.min⁻¹ à temperatura ambiente segundo a Norma ICRPG (ICRPG Solid Propellant Mechanical Behavior); foram registrados os valores da resistência máxima na ruptura e o tipo de falha, coesiva ou adesiva.

2.2.3 Ensaio mecânico de tração

Os propelentes sólidos compósitos, na forma de blocos e as amostras de *liner* na forma de discos, após corte, foram submetidos a ensaios de tração à temperatura ambiente à velocidade de $50 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, em Máquina de Ensaio Universal (Instron 3367) de acordo com a Norma STANAG 4506-00; os parâmetros avaliados foram resistência à tração na tensão máxima (σ_{max}), alongamento na tensão máxima (ϵ_m) e módulo elástico (E).

2.2.4 Análises por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Em caso de migração de plastificante nas interfaces dos sistemas estudados, o fenômeno seria avaliado por meio da técnica de IR-UATR (refletância total atenuada).

2.2.5 Ensaio de Raios-X

Os corpos-de-prova do tipo circular duplo, uma vez preparados, seriam inspecionados por meio da técnica de Raios-X, entretanto, à época, não houve disponibilidade do Setor responsável.

3. Resultados

As propriedades mecânicas dos propelentes e do *liner* utilizados na preparação das amostras investigadas estão apresentadas na Tabela 3. As composições de propelente apresentaram cura comportada, e não houve evidência da formação de bolhas tanto no corpo-de-prova quanto no molde de propelente. De maneira geral, os grãos propelentes atenderam os requisitos mecânicos especificados para aplicação em motor-foguete. Com relação ao *liner*, valores típicos da resistência à tração, para emprego em motor-foguete, situam-se em torno de 1,52 a 2,2 MPa [11], ou seja foram obtidos valores próximos ao limite inferior, em função de uma composição de *liner* menos rígido.

Tabela 3. Propriedades mecânicas do *liner* e dos propelentes utilizados nas amostras para ensaios de adesão

Parâmetro mecânico	<i>Liner</i>	Sistema A		Sistema B	
		PC1	PC2	PC1	PC2
σ_{max} (MPa)	1,52±0,03	0,57±0,01	0,51±0,10	0,57±0,08	-
ϵ_m (%)	194±11	34±2	19±7	40±5	-
E (MPa)	2,62±0,21	2,57±0,07	3,96±0,19	2,46±0,61	-
Dureza (ShA)	40±1	58,0±1,0	65,0±1,0	59,0±1,0	-

A Tabela 4 apresenta os resultados dos ensaios de adesão realizados, à temperatura ambiente e velocidade de $5 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, com os 10 corpos-de-prova preparados para cada um dos

sistemas. O tipo de falha verificado foi adesiva na interface *liner*/propelente, sugerindo que o sistema adesivo não foi efetivo, isto é, não superou a resistência mecânica do propelente. A interface desejada é aquela cujo rompimento seja coesivo no propelente, considerado o material de menor resistência mecânica; falhas na região interfacial não são consideradas satisfatórias. A experiência tem mostrado que quanto mais próxima é a falha da interface menor é a interação entre *liner* e propelente [5].

Observou-se valores de tensão de ruptura de 0,29 MPa e 0,25 MPa, para as interfaces *Liner*/PC1 e *Liner*/PC2 curadas a 50°C, respectivamente; tais valores correspondem a cerca de 50% da resistência mecânica do propelente. Os baixos valores encontrados para a resistência adesiva podem ser atribuídos à cura insuficiente do *liner*, que possivelmente não estivesse no ponto ideal de cura para que ocorresse o carregamento do propelente quando a adesividade com o propelente é máxima. Neste caso, pode ter havido deficiência de grupos isocianatos no *liner* para estabelecer interações com o propelente, diminuindo a força de adesão e deslocando o rompimento na região próxima à interface.

Tack ou “ponto de pega” é a propriedade dos adesivos em estabelecer ligação/adesão de forma mensurável após o contato adesivo e aderente e aplicação de leve pressão. Na manufatura de motores-foguetes, após atingir este ponto o *liner* não pode escoar. A adesividade máxima é definida por meio de acompanhamento da reação de cura do *liner*; ao atingir tal ponto, é que deve se proceder ao carregamento com propelente [12].

Tabela 4. Tensão de ruptura (MPa) das amostras de propelente/*liner* dos sistemas estudados

	Sistema A T _{cura} 50°C		Sistema B T _{cura} 60°C	
	<i>Liner</i> /PC1	<i>Liner</i> /PC2	<i>Liner</i> /PC1	<i>Liner</i> /PC2
	0,28	0,24	0,19	-
	0,30	0,27	0,14	-
	0,30	0,26	0,19	-
	0,28	0,24	0,18	-
	0,28	0,26	0,20	-
	0,28	0,24	0,17	-
	0,28	0,24	0,16	-
	0,29	0,26	0,17	-
	0,28	0,26	0,17	-
	0,30	0,25	0,15	-
Média	0,287 ± 0,0095	0,252 ± 0,011	0,172 ± 0,018	-

Comparando-se os conjuntos *Liner*/PC1 e *Liner*/PC2 curados à mesma temperatura, verifica-se que o sistema *Liner*/PC2 apresentou tensão de ruptura ligeiramente menor. Este comportamento pode ser atribuído ao maior teor de perclorato de amônio fração fino da

formulação PC2 que resulta em aumento da área superficial do oxidante, diminuindo a quantidade de HTPB disponível para estabelecer ligações uretânicas na interface e portanto promovendo discreta redução da força de adesão [11]. Valores mais baixos de tensão de ruptura foram obtidos com o sistema *Liner*/PC1 curado à 60°C; sem os resultados dos ensaios com o *Liner*/PC2 é prematuro fazer alguma inferência.

Os ensaios, ainda que em pequeno número, cada um com dez (10) amostras, permitiram estabelecer, com sucesso, as diversas etapas para confecção dos corpos-de-prova do tipo circular duplo para ensaios de adesão, uma vez que tais testes apresentaram boa repetibilidade.

4. Conclusões

- (i) o ponto de *tack* é um fator crítico para a consecução de ensaios de adesão de sistemas *liner*/propelente aplicados a motores foguetes a propulsão sólida;
- (ii) os ensaios de adesão para avaliação de interfaces *liner*/propelente com emprego de corpos-de-prova do tipo circular duplo apresentaram boa repetibilidade podendo ser utilizado na continuidade do trabalho;
- (iii) a discreta redução da força de adesão do sistema em comparação ao sistema *Liner*/PC1 foi atribuído ao maior teor de perclorato de amônio de granulometria fina da formulação PC2 que promove aumento da área superficial do oxidante, diminuindo a quantidade de HTPB disponível para estabelecer ligações uretânicas responsáveis pela constituição da força de adesão na interface *liner*/propelente.

5. Etapas futuras

- (i) realização do ensaio faltante para o Sistema B;
- (ii) avaliação comparativa das propriedades de falha e resposta da adesão na interface *liner*/propelente dos sistemas investigados utilizando corpos-de-prova do tipo cúbico;
- (iii) construção da curva de *tack* para o *liner* por meio de FT-IR (IR-UATR (refletância total atenuada) visando a determinação do ponto ideal para o carregamento do propelente quando da preparação dos corpos-de-prova para o ensaio de adesão;
- (iv) avaliação da influência da espessura do *liner* nos resultados de ensaios de adesão;

(v) determinação dos fatores que prejudicam a adesão nas interfaces dos sistemas investigados e proposição de matriz de planejamento fatorial visando a quantificação de tais influências.

Referências

1. MORAIS, A. M. F. Revestimento Interno de MFPS. DOC AQI-011-RP/06. 21Dez 2006
2. ZHOU, Q.C.; XU, J.S; CHEN, X.; ZHOU, C.S. Review of the Adhesively Bonded Interface in a Solid Rocket Motor. **The Journal of Adhesion**, n.92, p. 402-428. 2016
3. DAVENAS, A. **Solid Rocket Propulsion Technology**, New York: Elsevier Science, 1992. 606 p.
4. LIAO, C. Y.; LEE, S. Improving Bond Strength at Propellant-Liner Interfaces. **Journal of Propulsion and Power**, v. 31, n.5, p. 1452-1457. 2015.
5. REZENDE L. C. Estudo da adesão na interface *liner*/propelente de motores-foguetes. DOC AQI-017-RT/09. 17 Dez 09
6. PETRIE, E. M.; **Handbook of Adhesives and Sealants**. McGraw-Hill Companies, Inc. 2000.
7. PALMERIO, A. F. **Introdução à Tecnologia de Foguetes**. 1ª ed. SindCT. p. 304. 2016.
8. SUTTON, G. P.; BIBLARZ, O. **Rocket Propulsion Elements**. 7thed. John Wiley & Sons, Inc., p.751. 2001.
9. LIBARDI, J.; RAVAGNANI, P. S.; MORAIS, A. M. F.; CARDOSO. R. A.. Study of plasticizer diffusion in a solid rocket motor's bondline. **Journal of Aerospace Technology and Management**, v.1, n.2, p. 223-229. 2009.
10. GOTTLIEB, L., BAR, S. Analyzes of DOA Migration in HTPB/AP Composite Propellants. **Propellants, Explosives, Pyrotechnics**, v.28, pp.12-17. 2003.
11. KAKADE, S. D.; NAVALE, S. B.; NARSIMHAN, V. L. Studies on Interface Properties of Propellant Liner for Case-Bonded Composite Propellants. **Journal of Energetic Materials**. p. 73 - 85. 2010.
12. PINTO, A. R. J. Determinação das energias de "tack" e da melhor condição de adesão dos revestimentos poliuretânicos para propelente sólido compósito utilizado em motores-foguete. 2007. Tese (Mestrado em Ciências) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica. Divisão de Ciências Fundamentais, São José dos Campos, 2007.

Agradecimentos

F.G.G.M.B agradece ao CNPq e ao Programa PIBIC/IAE pela concessão da bolsa e aos servidores do IAE, Júlio de Barros Magalhães, Juliano R. Aguiar Pinto e Maximiliano Rodolfo Alvarenga pelo apoio técnico na preparação das amostras.