

Predição do Tempo de Vida Útil de Motor Sólido do SBAT 70 mm

Ricardo Vieira Binda¹, Edegar Kirchoff¹, José Atílio Fritz Fidel Rocco¹, Koshun Iha¹

¹ITA – Instituto Tecnológico de Aeronáutica – Departamento de Química – Praça Mal. Eduardo Gomes, 50 – Vila das Acácias – São Jose dos Campos – S.P – CEP 12228-900

Resumo – O propelente sólido compósito é uma mistura complexa e estável de espécies químicas tais como combustíveis e oxidantes. Quando ignitados, queimam, formando produtos gasosos em altas temperaturas. O armazenamento destes motores sólidos por longos períodos de tempo pode alterar suas propriedades balísticas e mecânicas de projeto. Desta forma, podem vir a causar falhas que afetam a segurança e operação do artefato bélico, neste estudo foram realizados ensaios de envelhecimento acelerado do propelente compósito do motor de um SBAT 70 mm, a fim de prever seu comportamento mecânico medindo-se as alterações da dureza, alongação e resistência à tração de amostras envelhecidas por exposição a altas temperaturas. As alterações nas propriedades mecânicas foram monitorizadas ao longo do período de envelhecimento. Na parte inicial deste período foram observados um aumento acentuado nos valores da resistência à tração e dureza, e uma diminuição acentuada nos valores da propriedade de alongação.

Palavras-Chave – Motor foguete, propelente sólido, envelhecimento.

I. INTRODUÇÃO

Os motores foguete são amplamente utilizados em missões militares, principalmente por ser a força propulsora de artefatos bélicos de uso convencional. Isto inclui armamentos e dispositivos auxiliares. Atualmente, a vocação pacífica e a relação diplomática crescente entre os países pertencentes às Nações Unidas fazem com que a estocagem por longos períodos de tempo e a prontidão de uso desses itens tornem-se cada vez mais determinante para seu bom funcionamento e sua utilização segura. Os custos elevados de aquisição e manutenção desses armamentos, que se utilizam desses propulsores, fazem com que estudos de predição do tempo de utilização desses engenhos sejam necessários de ser realizados pelos operadores e fabricantes.

O propelente sólido compósito é obtido basicamente por uma matriz polimérica, rica em carbono e hidrogênio, que serve como ligante e gerador de gases, sendo conhecido pelo termo em inglês *binder*; um sal inorgânico como oxidante, rico em oxigênio; e um auxiliar balístico, geralmente um aditivo metálico, sendo o mais utilizado o alumínio em pó. Um grão propelente sólido empregado em motores foguete deve apresentar características balísticas adequadas e comportamento mecânico pré-definido em projeto, o que impõe o emprego de matérias-primas e processos de fabricação específicos para a formulação do propelente em função do projeto do motor.

Ricardo Vieira Binda, ricbinda@yahoo.com.br tel (12) 3947-4325, Edegar Kirchoff, edemarkirchoff@yahoo.com.br, tel (12) 3947-3825, José Atílio Fritz Fidel Rocco, friz@ita.br, (19) 99605-2233 Koshun Iha, kushun@ita.br, (11) 997142-9751

Portanto um armazenamento correto bem como métodos de transporte e manuseio desse material se torna cada vez mais determinante para seu bom funcionamento e sua utilização segura.

O envelhecimento é um fator de suma importância para a determinação do tempo de utilização de motores foguete. Os parâmetros afetados pelo envelhecimento são as propriedades químicas e as propriedades mecânicas. Dentre os parâmetros que afetam o envelhecimento, devem ser citadas a temperatura, as tensões mecânicas, as condições ambientais como umidade e até mesmo o contato com outros materiais orgânicos.

Estudos realizados no sentido de se obter informações mais precisas sobre as condições de deterioração do propelente é uma questão importante em aplicações de motores foguete, pois determina o tempo de serviço deste artefato. Devido à grande área de superfície e a sua energia potencial química, os propelentes compósitos são sujeitos aos mais diversos esforços durante o manuseio, estocagem e operação, tanto em suas características balísticas quanto nas propriedades mecânicas [1].

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E ESTADO DA ARTE

O propelente sólido compósito é uma mistura complexa e estável de ingredientes oxidantes e redutores que, ao ser ignitado reagem entre si, queimando de uma maneira homogênea, contínua e controlada, formando moléculas gasosas em altíssimas temperaturas e pressões. O ligante, ou matriz polimérica, mais utilizada atualmente é constituída de um poliuretano formado a partir de polibutadieno líquido hidroxilado (Fig. 1), ou PBLH, que é considerado um pré-polímero líquido de massa molar média da ordem de 2800 g/mol, contendo grupos hidroxilas terminais e reativos. O PBLH é obtido pela polimerização do butadieno (Fig. 2), iniciada pelo peróxido de hidrogênio, utilizando um álcool como diluente [2]. Uma das principais vantagens do uso do polibutadieno líquido hidroxilado é a ausência de subprodutos e de reações secundárias durante a cura, ou endurecimento do propelente, que consiste na reação das hidroxilas do PBLH com compostos contendo grupos isocianatos, formando uma matriz polimérica de poliuretano.

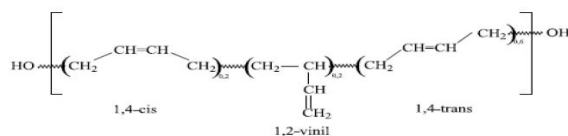


Fig. 1. Fórmula estrutural do Polibutadieno Líquido Hidroxilado (PBLH).

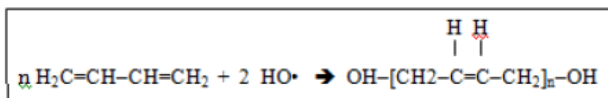


Fig. 2. Reação de Obtenção do Polibutadieno Líquido Hidroxilado (PBLH).

Os motores foguetes carregados com propelente sólido apresentam um tempo de vida útil pré-determinado, no qual é possível garantir a segurança e demais parâmetros de projeto durante a operação de lançamento. O envelhecimento do propelente, apesar de ser um fenômeno lento e gradual, pode se levar seu desempenho para fora de seus parâmetros de projeto. Devido à importância do assunto, desde o surgimento desses materiais têm sido criados programas de testes sobre o envelhecimento do propelente. Devido à lentidão no envelhecimento a temperatura ambiente, é realizado o envelhecimento acelerado, que consiste em envelhecer o material em temperaturas mais elevadas que a ambiente em câmaras especiais [4]-[6].

Em um estudo de envelhecimento acelerado de um propelente, devem-se identificar os parâmetros que afetam e os parâmetros que são afetados pelo envelhecimento. Outros parâmetros também podem ser afetados como a condutividade, a densidade, e a expansão térmica, mas as variações dessas propriedades devido ao envelhecimento são raras [6].

A temperatura é considerada o fator mais importante no envelhecimento do propelente, pois o material armazenado em temperaturas elevadas tende a sofrer uma aceleração nas taxas de reações químicas de acordo com a Equação de Arrhenius. Se a temperatura for muito elevada, podem ocorrer reações que não ocorreriam no envelhecimento natural. Por essa razão, estudos de envelhecimento de propelentes com PBLH normalmente são realizados em temperaturas que não ultrapassam 70°C [5]. Outro fator importante são as tensões mecânicas que podem causar a separação entre o ligante e alguma carga sólida, causando a formação de vacúolos e a presença de partículas soltas, que poderão agir como ponto de microfissuras, causando um aumento na superfície de queima. Desta forma, aumentando consideravelmente a pressão interna do motor, podendo resultar em uma detonação. As condições ambientais também são consideradas nos estudos de envelhecimento, pois a umidade e o ar podem acelerar o processo de oxidação do material. O contato com outros materiais orgânicos pode causar uma migração de algum componente do propelente, causando, por exemplo, um enfraquecimento na interface com o isolante térmico ou com a borracha [1], [6]-[7].

As mudanças observadas no propelente decorrentes do envelhecimento podem se manifestar de várias maneiras, tais como o aumento ou diminuição da dureza, inchamento, descoloração, entre outras. O processo de envelhecimento do propelente também pode alterar suas propriedades cinéticas, pois causa o aumento das ligações cruzadas na cadeia poliuretânica [8]-[9].

III. METODOLOGIA

Embora as técnicas de análises físicas e químicas tenham sido empregadas em trabalhos sobre o

envelhecimento do propelente sólido compósito, o método mais utilizado tem sido a medida das variações de algumas propriedades mecânicas relevantes, como o módulo de Young e resistência à tração [8].

Layton foi um dos primeiros a estudar o envelhecimento do propelente, tendo inclusive proposto uma equação empírica que levou seu nome, partindo de (1) que satisfazia a taxa de alteração nas propriedades mecânicas [10]:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{K}{t} \quad (1)$$

Onde, P é a propriedade mecânica, k é a constante de envelhecimento e t é o tempo de envelhecimento. Pela integração desta equação, obtém-se:

$$\int_{P_0}^P dP = K \int_{t_0}^t \frac{1}{t} dt \quad (2)$$

Que resulta na equação de Layton:

$$P = K \ln \frac{t}{t_0} + P_0 \quad (3)$$

Os valores de k podem ser obtidos, para várias temperaturas utilizando-se a equação de Arrhenius:

$$K = Ae^{(-E_a/RT)} \quad (4)$$

Onde:

E_a : Energia de ativação;

R: constante universal dos gases;

T: temperatura absoluta;

A: fator pré-exponencial.

É importante ressaltar que a equação de Layton deve ser utilizada quando se trata de apenas uma reação ou quando há reações competitivas. Por esse motivo, o uso dessa equação é limitado, pois em temperaturas elevadas podem ocorrer reações que não ocorreriam em um envelhecimento natural.

O método de Arrhenius também é empregado para esse fim.

O envelhecimento do propelente, que compreende o período pós-cura do grão, é geralmente observado quando se alteram as características mecânicas e balísticas deste mesmo grão em relação às mesmas, logo após o processo de produção do motor sólido. No presente estudo, o comportamento do envelhecimento propelentes sólidos compósitos à base de PBLH/IPDI/AP/Al foi investigada por meio das alterações nas propriedades mecânicas do grão instalado em um motor de um artefato do tipo SBAT 70 mm. Seguindo-se ao período de cura, amostras dos grãos propelentes foram submetidas a um envelhecimento acelerado a 20, 35, 50, 60 e 75°C e as propriedades mecânicas foram determinadas através de ensaios de tração biaxial.

A formulação de propelente sólido compósito utilizado neste estudo foi: como *binder*, o PBLH (polibutadieno líquido hidroxilado); como oxidante, o AP (perclorato de amônio) e como aditivo metálico, o alumínio e catalisador de queima, o óxido de ferro.

Na coleta das amostras foram utilizados os

procedimentos preconizados na norma MIL STD-286 C [12].

TABELA I. COMPOSIÇÃO DO PROPELENTE AP/PBLH

Materiais de partida	%
R45/IPDI/DOA	12.0
Al	18.0
AP (200 μm)	20.0
AP (400 μm)	39.0
AP (20 μm)	10.0
Óxido de Ferro III	1.0

No teste de propriedades mecânicas foram coletados dados em uma gama de temperaturas nas faixas de 20°, 35°, 50°, 60°, e 75°C em um intervalo de 2 a 350 dias de envelhecimento acelerado.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A cura do propelente baseado no PBLH/IPDI é devido às reações entre um diisocianato, no caso o diisocianato de isoforona (IPDI), e as hidroxilas terminais do polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH), resultando num polímero linear, o poliuretano. Este processo de cura se completa dentro de cinco dias numa temperatura de 65°C. Portanto, teoricamente, esse processo de cura não é considerado envelhecimento nesse estudo. No entanto, a quantidade em excesso (não estequiométrica) de um ou de outro (PBLH, IPDI) podem causar alterações das propriedades mecânicas durante o processo de envelhecimento. Portanto, nesse estudo, a relação NCO/OH foi mantida constante e fixa em 0,98. Esse valor atende as necessidades de projeto do motor do SBAT 70 mm.

Sabe-se de [11], que o comportamento de envelhecimento do grão propelente sólido é dependente da relação de NCO/OH empregada na formulação do *binder*, também, das proporções triol/diol. Por exemplo, HOCAOGLU *et al* [11], desenvolveu um estudo do comportamento de envelhecimento do grão propelente sólido compósito baseado no PBLH/AP em função da densidade de ligações cruzadas. Nele, HOCAOGLU observou uma tendência de que os valores de tensão, módulo e dureza. Aumentam de forma acelerada numa primeira etapa e depois tendem a valores constantes. No entanto, o grão propelente com maior relação NCO/OH, ou proporção triol/diol, apresentou valores ainda mais elevados de tensão, módulo, e dureza. Ou seja, acentuou o processo de envelhecimento do grão.

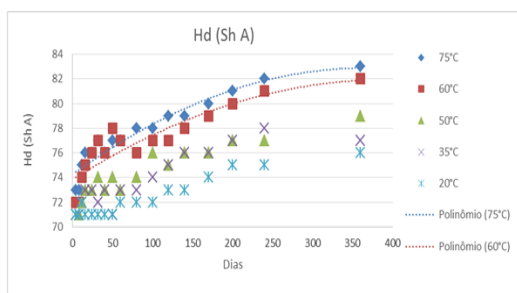


Fig. 3. Curvas da propriedade mecânica dureza (Shore A) do grão propelente sólido em função da temperatura (Celsius) de exposição e tempo (Dias) de envelhecimento acelerado.

Nesse trabalho, foram levantadas as curvas das propriedades mecânicas de amostras do grão propelente sólido compósito de acordo com a metodologia acima descrita. Estas curvas estão apresentadas nas Fig. 3, 4 e 5 respectivamente, dureza, resistência à tração e alongação em função do tempo de envelhecimento acelerado para uma relação fixa NCO/OH de 0,98.

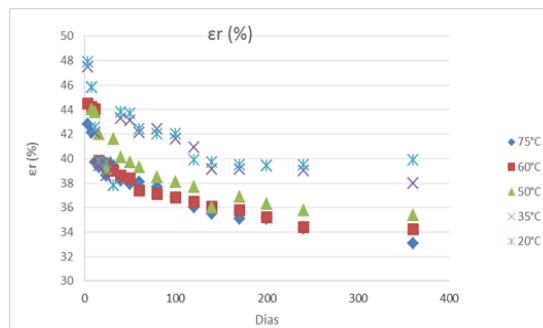


Fig. 4. Curvas da propriedade mecânica resistência à tração (MPa) do grão propelente sólido em função da temperatura (Celsius) de exposição e tempo (Dias) de envelhecimento acelerado.

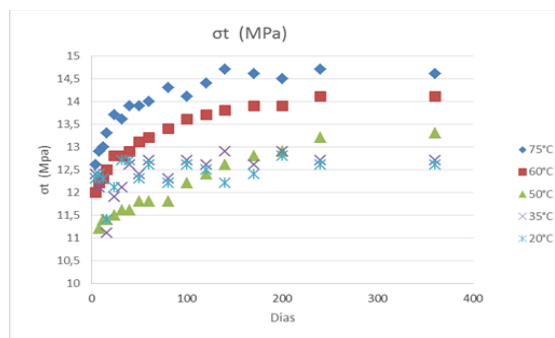


Fig. 5. Curvas da propriedade mecânica alongação (%) do grão propelente sólido em função da temperatura (Celsius) de exposição e tempo (Dias) de envelhecimento acelerado.

Da observação das curvas das Figuras 3, 4 e 5 e dos resultados obtidos em [11], a forma de variação de cada uma destas propriedades mecânicas assemelham-se indicando que o mecanismo de envelhecimento é similar e pode ser considerado um aumento da densidade de ligações cruzadas da matriz polimérica que é representada pelo *binder*. Primariamente, esse mecanismo se concentra na quebra da dupla ligação do polibutadieno utilizado como material de partida que, em seguida é ligado por um átomo de oxigênio entre cadeias paralelas da matriz.

O processo de reticulação da matriz polimérica (aumento da densidade de ligações cruzadas) mais provável deste processo de envelhecimento do propelente baseado no PBLH/AP seria o mecanismo de transferência protônica, comparativamente ao mecanismo de radical livre. Isto se deve ao fato de que a energia de ativação de uma transferência de prótons é estimada em 13 kcal/mol que é muito inferior à energia de ativação prevista para uma de radical livre.

V. CONCLUSÃO

As amostras do grão propelente sólido compósito que foram submetidas ao programa de envelhecimento acelerado apresentaram mudanças no comportamento

mecânico que coincidem com aquelas encontradas na literatura pertinente. Essas mudanças, caracterizadas principalmente pelas propriedades de dureza, tração e alongação do grão, indicam que o compósito tem uma vida útil pré-determinada que leva em conta os parâmetros de projeto do motor correspondente.

Este processo de envelhecimento do grão está diretamente relacionado à temperatura de exposição do motor (SBAT 70 mm) ao qual o conjunto fica submetido no período correspondente. Da mesma forma, o parâmetro tempo é igualmente correlacionado.

O mecanismo considerado neste processo de envelhecimento é o de aumento da densidade de ligações cruzadas pela quebra da dupla ligação do PBLH.

REFERÊNCIAS

- [1] DAVENAS, A. Development of modern solid propellants, *Journal Of Propulsion And Power*. V.19, n.6, p. 1108-1128. 2003.
- [2] VILAR, W.D. Química e Tecnologia dos Poliuretanos. 3. ed. [S.l.] Vilar Poliuretanos, 2005.
- [3] LAYTON, L.H.; Chemical structural aging effects. Gaithesburg, MD: National Technical Information Service, April., 1973.(AD-759 564).
- [4] REZENDE, L.C. Envelhecimento de Propelente Compósito à Base de polibutadieno Hidroxilado. 2001. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade de Campinas, Campinas.
- [5] JUDGE, M.D. An investigation of propellant accelerated ageing mechanisms and kinetics. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, v.28, p.114-119, 2003.
- [6] SBRICCOLI, E.; SALTARELLI, R.; MARTINUCCI, S. Comparison between Accelerated and natural Aging in HTPB Composite Propellants. In *INTERNATIONAL ANNUAL CONERENCE OF ICT*, 20., 1989, Karlsruhe. Procceding...Karshruhe: ICT, 1989. Part 15, p.1-19.
- [7] SCIAMARELI, J., et al.; Propelente sólido compósito polibutadiênico: I – influência do agente de ligação. *Química Nova*, v.25, n.1, p. 107-110, 2002.
- [8] DE LA FUENTE, J.L. An Analysis of the thermal aging behavior in high-performance energetic composites though the glass transition temperature. *Polymer Degradation and Stability* xxx, p.1-6, 2009.
- [9] GONSALVES, R.F.B. et al. Thermal decomposition of aged solid propellant based on ammonium perchlorate – AP-HTPB binder. In: *AIAA/ASME/SAE/ASEE JOINT PROPULSION CONFERNCE AND EXHIBIT*, 44., 2008 Proceedings... Washington, DC: AIAA, 2008.
- [10] LAYTON, L.H.; Chemical structural aging effects. Gaithesburg, MD: National Technical Information Service, Oct., 1974. (AD/A-002 836).
- [11] HOCAOGLU, Ö. et al. Aging of HTPB/AP-based composite solid propellants, depending on the NCO/OH and triol/diol ratios. *Journal of Applied Polymer Science*, v.79, p. 959- 964, 2001.
- [12] MIL STD – 286C de 28 de agosto de 2001.