

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO  
CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

CARACTERIZAÇÃO DO COMPORTAMENTO MECÂNICO  
DO PROPELENTE SÓLIDO COMPÓSITO  
COMO MATERIAL ESTRUTURAL

AUTOR: Ana Marlene Freitas de Moraes

ORIENTADOR: Prof. Dr. Edison Bittencourt

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia  
Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do  
título de Doutor em Engenharia Química

Campinas - São Paulo

Setembro 2000



UNIDADE 01  
1.ª CHAMADA:  
1/Unicamp  
M792c  
/..... Ex.  
TOMBO BC/ 93299  
PROC. 278/2000  
C  D   
REC. 27 11,00  
DATA 29/12/2000  
N.º CPD.....

CM-00153698-0

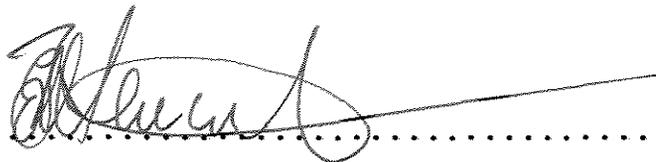
FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

M792c           Morais, Ana Marlene Freitas de  
                  Caracterização do comportamento mecânico do  
                  propelente sólido compósito como material estrutural /  
                  Ana Marlene Freitas de Moraes.--Campinas, SP: [s.n.],  
                  2000.

                  Orientador: Edison Bittencourt.  
                  Tese (doutorado) - Universidade Estadual de  
                  Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

                  1. Propelentes sólidos. 2. Compósitos poliméricos -  
                  Propriedades mecânicas. I. Bittencourt, Edison. II.  
                  Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de  
                  Engenharia Química. III. Título.

Tese de Doutorado defendida por Ana Marlene Freitas de Moraes e aprovada em 28 de Setembro de 2000 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

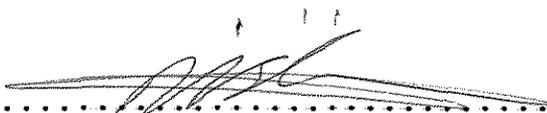


.....  
Dr. Edison Bittencourt - Orientador



.....  
Dra. Lúcia Helena Innocentini Mei

Faculdade de Engenharia Química - UNICAMP



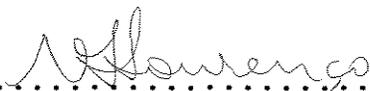
.....  
Dr. Wagner dos Santos Oliveira

Faculdade de Engenharia Química - UNICAMP



.....  
Dr. Elias Hage Júnior

Departamento de Engenharia de Materiais - UFSCar



.....  
Dra. Vera Lúcia Lourenço

Instituto de Aeronáutica e Espaço - CTA

Esta versão corresponde a redação final da Tese de Doutorado em Engenharia Química defendida por Ana Marlene Freitas de Moraes e aprovada pela comissão julgadora em 28 de setembro de 2000.



Prof. Dr. Edison Bittencourt

Orientador

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL  
SEÇÃO CIRCULANTE

Aos meus filhos:  
Gustavo, Bruna e Marina

## AGRADECIMENTOS

À Divisão de Química, IAE/CTA, especialmente àqueles que colaboraram direta ou indiretamente na realização desse trabalho.

Ao pessoal do Laboratório de Propriedades Mecânicas, do Laboratório de Análise Instrumental e do Laboratório de Fotomicroscopia da AQI/IAE pelo apoio na obtenção dos resultados experimentais.

Ao Desenhista técnico Luíz Gonzaga Moreira e Secretária Solange de Lourdes Ribeiro Camargo pela eficiente ajuda na programação gráfica dessa tese.

Ao pessoal da ACCTM da Faculdade de Engenharia Química/UNICAMP pelo apoio sempre constante.

Ao Prof. Dr. Edison Bittencourt, FEQ/UNICAMP, pela excelente orientação durante todos esses anos.

Aos Drs. Sérgio Pérsio Ravagnani e João Sinézio de Carvalho Campos pela compreensão, apoio e esforço para a viabilização da conclusão desse trabalho.

E sobretudo, à Deus.

“Trabalhando só pelos bens materiais,  
construímos nós mesmos nossas prisões.  
E encerramo-nos lá, solitários, com nossas moedas  
de cinza que não podem ser trocadas  
por coisa alguma que valha a pena viver”

Antoine de Saint Exupéry

**RESUMO**

O propelente sólido compósito é um material que além de ser a fonte de energia propulsiva de um motor foguete, é seu componente estrutural básico. Sua integridade estrutural deve ser mantida durante a fabricação, estocagem, ignição e vôo. Essas fases podem durar desde milissegundos a anos e submetem o propelente a várias condições de tensão ou deformação que se excedidas de sua capacidade podem iniciar uma trinca ou fratura e levar à um aumento da superfície de queima do propelente e conseqüentemente à explosão do motor foguete.

O propelente é uma mistura altamente carregada de um oxidante sólido numa matriz polimérica. O teor de sólidos pode ser de até 88% em peso e deve apresentar excelente nível de adesão à matriz, conferindo as propriedades mecânicas que assegurem a integridade do propelente, que apresenta uma resposta viscoelástica não linear às tensões impostas.

A caracterização do comportamento mecânico do propelente foi realizada através de ensaio de resistência à tração uniaxial até à ruptura, análise dinâmico-mecânica e relaxação de tensão. Utilizando o conceito de que tempo e temperatura são equivalentes e a equação WLF (Willians, Landel e Ferry), realizou-se ensaios à várias temperaturas elaborando-se as curvas mestre do propelente que o caracterizam para qualquer situação. Complementando sua caracterização foi construído o envelope de falha do propelente.

Essa tese contribui na apresentação dos métodos de caracterização através das curvas mestre obtidas para o módulo. A forma de comparação entre o módulo obtido por relaxação de tensão e o módulo obtido por tração é útil para se obter dados de uma das técnicas através da outra quando conveniente, ou para expandir os resultados aos domínios de tempo que um dos métodos não alcance.

É uma caracterização pioneira do propelente sólido compósito utilizado no Veículo lançador de Satélites (VLS), que fornece dados essenciais para se avaliar o comportamento mecânico do propelente desde a ignição até a estocagem permitindo o projeto de um motor foguete que opere seguramente sem falhas castatráficas.

1977/10/10  
BIBLIOTECA CENTRAL  
SEÇÃO CIRCULANTE

**ABSTRACT**

Composite solid propellant is the unique material that is the source of propulsive energy and basic structural component. The structural integrity of a rocket motor must be kept during manufacturing, storage, ignition and flight. These steps can last from milliseconds (ignition) to several years (storage) and the propellant grain is subject to several types of stress and strain that, if greater than its capacity, may lead to a flaw or fracture, that increases the burning surface of the propellant and causes an explosion of the rocket motor.

The propellant is a mixture of a high content of solids suspended in a polymeric matrix. The solids's content in weight can reach up to 88% and should have a good level of adhesion to the polymeric binder, promoting mechanical properties that would confer the structural integrity of the propellant. The response of the propellant to the imposed loads are nonlinear viscoelastic.

The characterization of the propellant's mechanical behaviour was done with uniaxial tensile test until rupture, dynamic mechanical analysis and stress relaxation's experiments. With the WLF equation and the superposition of time-temperature's concept, the results at several temperatures could be superposed in a master curve that characterizes the propellant at any situation. The failure envelope is presented too, as a form of complementary characterization.

The most important contribution of this thesis is the presentation of methods of characterization by using the moduli's master curves. Correlation of the Young's modulus with the relaxation's modulus was made and can be useful to obtain the results of one from the other or to extend the results to periods of time not covered by one of the methods.

The results are the first characterization of a VLS's composite solid propellant, and provides essential data to calculate the mechanical behaviour of the propellant from ignition to storage, and them a project of a rocket motor that operates safely, without catastrophic failure is feasible.

**SUMÁRIO**

Lista de Figuras.....	xi
Lista de Tabelas e Quadros.....	xv
Nomenclatura/Simbologia.....	xvi
1- INTRODUÇÃO .....	01
1.1- Motor Foguete a Propelente Sólido .....	01
1.2- Propelente Sólido Compósito .....	04
1.3- Integridade Estrutural do Motor Foguete .....	09
2 - TEORIA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	11
2.1 Teoria.....	11
2.1.1 - Modos de Falha em Motor Foguete .....	11
2.1.2 - Características do Propelente Sólido Compósito ...	17
2.1.3 - Comportamento Mecânico do Propelente .....	21
2.1.4 - Tensões e Deformações.....	27
2.1.5 - Superposição Tempo-temperatura e a Equação WLF. ..	33
2.1.6 - Critério de Falha.....	35
2.2 - Revisão Bibliográfica.....	40
3 - MATERIAIS E MÉTODOS .....	54
3.1 - Materiais .....	54
3.2 - Métodos .....	57
3.2.1 - Preparação dos Corpos de Prova .....	57
3.2.2 - Ensaio de Resistência à Tração Uniaxial .....	58

3.2.3 - Ensaio Dinâmico-mecânico .....	61
3.2.4 - Ensaio Relaxação de Tensão .....	62
4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	63
4.1 - Ensaio de Resistência à Tração Uniaxial .....	63
4.2 - Ensaio Dinâmico-mecânico. ....	90
4.3 - Ensaio Relaxação de Tensão .....	95
5 - CONCLUSÕES .....	115
6 - BIBLIOGRAFIA .....	118

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Motor foguete a propelente sólido .....	01
Figura 2.1 - Evolução da pressão com o tempo durante queima de um motor foguete .....	15
Figura 2.2 - Representação de um sistema elástico .....	20
Figura 2.3 - Representação de um sistema viscoso .....	21
Figura 2.4 - Modelos viscoelásticos (a) Maxwell, (b) Voigt e (c) Maxwell com mola em paralelo .....	23
Figura 2.5 - Descrição das forças aplicadas em um ponto de um corpo em equilíbrio .....	27
Figura 2.6 - Descrição dos componentes do tensor em um ponto de um corpo em equilíbrio .....	28
Figura 2.7 - Corpo de prova para ensaio de resistência à tração uniaxial .....	31
Figura 2.8 - Critério de falha em sistema tridimensional .....	38
Figura 2.9 - Critério de falha em sistema bidimensional .....	39
Figura 3.1 - Partículas de perclorato de amônio grosso, ampliação 50 vezes .....	55
Figura 3.2 - Partículas de perclorato de amônio médio, ampliação 31,25 vezes .....	55
Figura 3.3 - Partículas de alumínio, ampliação 78,75 vezes ....	56
Figura 3.4 - Ligante polimérico, ampliação 78,75 vezes .....	56
Figura 3.5 - Corpo de prova JANNAF .....	59
Figura 3.6 - Corpo de prova para DMA .....	59
Figura 4.1 - Curvas tensão x alongamento em função da temperatura para velocidade de ensaio de 0,5 mm/min .....	71
Figura 4.2 - Curvas tensão x alongamento em função da temperatura para velocidade de ensaio de 5 mm/min .....	72
Figura 4.3 - Curvas tensão x alongamento em função da temperatura para velocidade de ensaio de 50 mm/min .....	73

Figura 4.4 - Curvas tensão x alongamento em função da temperatura para velocidade de ensaio de 500 mm/min .....	74
Figura 4.5 - Curvas tensão x alongamento em função da velocidade de ensaio para temperatura de 60°C.....	75
Figura 4.6 - Curvas tensão x alongamento em função da velocidade de ensaio para temperatura de 40°C .....	76
Figura 4.7 - Curvas tensão x alongamento em função da velocidade de ensaio para temperatura de 26°C .....	77
Figura 4.8 - Curvas tensão x alongamento em função da velocidade de ensaio para temperatura de 0°C .....	78
Figura 4.9 - Curvas tensão x alongamento em função da velocidade de ensaio para temperatura de -20°C .....	79
Figura 4.10 - Curvas tensão x alongamento em função da velocidade de ensaio para temperatura de -40°C .....	80
Figura 4.11 - Curvas tensão x alongamento em função da velocidade de ensaio para temperatura de -60°C .....	81
Figura 4.12 - Equação de WLF na forma gráfica .....	82
Figura 4.13 - Curvas log tensão x log R em função da temperatura .....	83
Figura 4.14 - Curva mestre resistência à tração máxima corrigida para temperatura de referência de -11,52°C .....	84
Figura 4.15 - Curva mestre alongamento à resistência à tração máxima para temperatura de referência de -11,52°C .....	85
Figura 4.16 - Curvas log módulo x log R em função da temperatura .....	86
Figura 4.17 - Curva mestre para o módulo de Young para temperatura de referência de -11,52°C .....	87
Figura 4.18 - Curva mestre para o módulo de Young para temperatura de referência de 26°C .....	88
Figura 4.19 - Envelope de falha do propelente .....	89
Figura 4.20 - Curva do módulo de perda E'' em função da temperatura .....	92

Figura 4.21 - Curva do módulo de armazenagem $E'$ em função da temperatura .....	93
Figura 4.22 - Curva de $\tan\delta$ em função da temperatura .....	94
Figura 4.23 - Curva do módulo de relaxação em função do tempo e temperatura para deformação de 1,61% .....	100
Figura 4.24 - Curva do módulo de relaxação em função do tempo e temperatura para deformação de 1,3% .....	101
Figura 4.25 - Curva do módulo de relaxação em função do tempo e temperatura para deformação de 0,97% .....	102
Figura 4.26 - Curva do módulo de relaxação em função da deformação e tempo para temperatura de $-60^{\circ}\text{C}$ .....	103
Figura 4.27 - Curva do módulo de relaxação em função da deformação e tempo para temperatura de $-40^{\circ}\text{C}$ .....	104
Figura 4.28 - Curva do módulo de relaxação em função da deformação e tempo para temperatura de $-20^{\circ}\text{C}$ .....	105
Figura 4.29 - Curva do módulo de relaxação em função da deformação e tempo para temperatura de $0^{\circ}\text{C}$ .....	106
Figura 4.30 - Curva do módulo de relaxação em função da deformação e tempo para temperatura de $20^{\circ}\text{C}$ .....	107
Figura 4.31- Curva do módulo de relaxação em função da deformação e tempo para temperatura de $40^{\circ}\text{C}$ .....	108
Figura 4.32 - Curva do módulo de relaxação em função da deformação e tempo para temperatura de $60^{\circ}\text{C}$ .....	109
Figura 4.33 - Curvas do módulo de relaxação em função do tempo em escala logarítmica para as várias temperaturas e deformação de 1,61% .....	110
Figura 4.34 - Curva mestre do módulo de relaxação para deformação de 1,61% para temperatura de referência de $-11,52^{\circ}\text{C}$ .....	111
Figura 4.35 - Curva mestre do módulo de relaxação para deformação de 1,61% para temperatura de referência de $20^{\circ}\text{C}$ ....	112
Figura 4.36 - Comparação entre o módulos de relaxação e o módulo uniaxial .....	113

Figura 4.37 - Comparação entre o módulo de relaxação e o  
módulo uniaxial ajustado pelo fator A .....114

## LISTA DE TABELAS E QUADROS

Quadro-I Características principais do polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH) .....	07
Tabela 4.1 - Resultados de ensaio de tração uniaxial .....	64

**NOMENCLATURA/SIMBOLOGIA**

$A, A_\varepsilon$  - Fator de ajuste

$E$  - Módulo de Young em tração

$F$  - Força aplicada

$G$  - Módulo de Young em cisalhamento

$K$  - Módulo sob compressão

$R$  - Velocidade de deformação

$\varepsilon$  - Deformação

$\dot{\varepsilon}$  - Taxa de deformação

$\eta$  - Viscosidade

$\sigma$  - Tensão

$\tau$  - Tempo de relaxação

$\mu_i$  - Deslocamento genérico

$\Lambda, \mu$  - Coeficientes de Lamé

$\nu$  - Coeficiente de Poisson

$\varepsilon^c$  - Deformação corrigida

$\sigma^c$  - Tensão corrigida

$G^*$  - Módulo complexo

$G'$  - Módulo de armazenagem ou elástico

$G''$  - Módulo de perda ou viscoso

$\tan\delta = G''/G'$  - Amortecimento mecânico ou fator de perda

$a_T$  - Fator de deslocamento

$C_1, C_2$  - Coeficientes da equação de WLF

$dF_i$  - Elemento de força genérico

$dS_i$ - Elemento de superfície genérico  
 $Ox_i$ - Coordenada de um sistema de referência  
 $P_i$  - Plano genérico  
 $T_g$  - Temperatura de transição vítrea  
 $T_m$  - Temperatura de fusão  
 $T_r$ - Temperatura de referência  
 $t/a_T$ - Tempo reduzido  
 $\Delta l_i$ - Variação na dimensão do corpo na direção  $i$   
 $\epsilon_{ij}$  - Tensores de deformação  
 $\epsilon_{ijkl}$ - Comportamento  
 $\sigma_{ij}$ - Tensores de tensão  
 $E_R(t)$  - módulo de relaxação em função do tempo  
 $J(t)$  - Compliance em função do tempo  
DMA- Análise dinâmica mecânica  
JANNAF- Joint Army, Navy, Nasa and Air Force  
VLS - Veículo Lançador de Satélites  
WLF - Willians, Landel e Ferry

## 1 - INTRODUÇÃO

### 1.1 - Motor Foguete a Propelente Sólido

Um motor foguete a propelente sólido é a forma mais simples de propulsão química. O combustível e o oxidante são ambos incorporados em um único sólido chamado grão propelente, localizado dentro de um tubo cilíndrico denominado envelope motor, que é revestido internamente por uma camada fina de borracha e um adesivo denominado "liner" como mostra a figura 1.1 <sup>(1-8)</sup>:

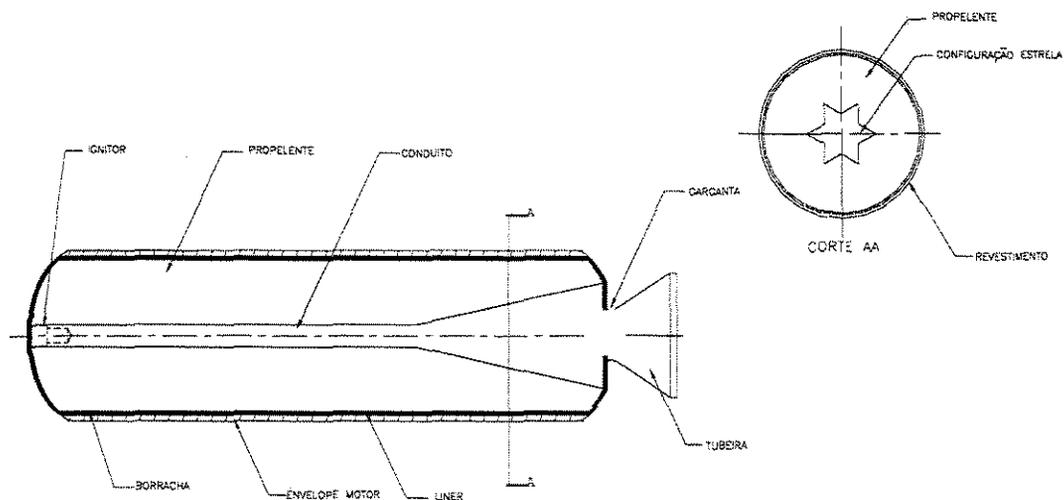


Figura 1.1- Motor Foguete a Propelente Sólido.

Um dispositivo denominado ignitor é fixado ao envelope motor dentro da cavidade central da câmara de combustão e

deve iniciar a mesma. Os gases produzidos são escoados através dessa cavidade central e acelerados através de uma tubeira proporcionando a força propulsora. Os gases são gerados na superfície do grão propelente que regride de forma radial. O envelope motor deve conter o propelente e suportar a alta pressão que é produzida durante a combustão.

O motor foguete é um dispositivo que permite produzir alta potência durante um intervalo de tempo relativamente curto. Sua principal utilização é no lançamento de satélites e sondas utilizadas na investigação espacial.

Os motores foguete à propelente sólido são mais simples que outros sistemas de propulsão e também compactos, estocáveis e confiáveis.

O propelente sólido é o único material que deve ser simultaneamente fonte de energia propulsiva e componente estrutural do motor foguete.

Para se compreender os problemas estruturais que envolvem um motor foguete a propelente sólido é necessário analisar detalhadamente todas as etapas de sua fabricação desde a formulação do propelente, a preparação do envelope motor que o conterà, o processo de cura e acabamento do grão e as exigências de projeto que o mesmo deve atender<sup>(9)</sup>.

Ao se definir um motor foguete a propelente sólido as especificações devem atender às expectativas de desempenho, confiabilidade e custo. Envolve grande conhecimento e numerosas técnicas devido à natureza do propelente, à geometria e arquitetura do grão propelente e aos modos de operação do motor foguete.

De forma geral, o grão propelente é obtido através do carregamento do propelente no envelope motor previamente revestido pelas proteções térmicas. A configuração interna é

definida por um mandril. Obtém-se, então, uma cavidade central onde sua geometria pode ser estrelada, circular ou outras que atendam aos requisitos de projeto.

A massa de propelente pode variar de gramas a toneladas. A pressão na câmara de combustão pode atingir em certos casos 100MPa. Os tempos de operação variam de milisegundos a minutos.

O envelope motor pode ser fabricado em metal ou material composto à base de fibras reforçadas, dependendo da aplicação. Os motores à base de fibra além de menor peso, apresentam as mesmas propriedades em relação à resistência, podendo ser fabricados diretamente sobre o revestimento de borracha o que favorecerá as propriedades de adesão numa interface crítica. A função do revestimento de borracha é de proteger térmicamente a superfície interna do envelope motor dos gases de combustão do propelente. É sobre essa superfície de borracha que o propelente deve aderir, sendo às vezes necessário a aplicação de uma camada de adesivo denominado de "liner" que promove uma adesão química ao propelente, desde que sua composição contém o mesmo polímero utilizado no propelente e ainda uma carga de material inerte que atua como isolante térmico. O "liner" deve estar semicurado durante o processo de carregamento. A cura final se completará junto à cura do propelente. A espessura do "liner" é de cerca de 3mm, ocasionando perda de carga útil o que tem tornado a substituição do "liner" por outros revestimentos motivos de intensas pesquisas.

A fabricação, armazenagem e operação de um motor foguete envolvem numerosos fenômenos relacionados com química, termodinâmica, geometria, combustão, dinâmica dos gases e mecânica do contínuo. É impossível analisar completamente todos os aspectos que são necessários para

definir um grão propelente. Portanto, apenas os aspectos relacionados às propriedades mecânicas do propelente como material estrutural serão abordados.

Através da análise estrutural pode-se definir se um grão propelente está apto a suportar as tensões que serão induzidas durante as fases de armazenagem, manuseio, transporte, ignição e voo. Para tanto é necessário avaliar o nível dessas tensões e qual é a capacidade do propelente.

O **objetivo** dessa tese é definir através da determinação das propriedades mecânicas, a capacidade de resistência do propelente às cargas impostas, possibilitando a análise estrutural do Veículo Lançador de Satélites (VLS).

## 1.2 - Propelente Sólido Compósito

O propelente sólido compósito é uma mistura de material redutor e oxidante que possam coexistir em estado sólido à temperatura ambiente, intimamente misturados e aglutinados com um polímero convenientemente escolhido. A essa mistura são adicionados produtos específicos como plastificantes, agentes tixotrópicos, aceleradores ou retardadores de cura ou combustão, agentes de cura e outros fornecendo ao produto final as propriedades mecânicas necessárias para o propelente suportar as tensões induzidas durante o manuseio, armazenagem, transporte, ignição e voo. O propelente preparado na forma pastosa é introduzido sob vácuo, no envelope motor, que é submetido à cura em estufa elétrica, onde o polímero reage com o agente de cura formando ligações cruzadas que irão reter todo o material sólido da mistura, transformando-se em um produto sólido macio<sup>(10-23)</sup>.

O polímero escolhido deve ter viscosidade inicial baixa, para poder incorporar os produtos sólidos. Não deve ter características de baixa volatilidade para suportar o vácuo utilizado durante as fases de mistura e carregamento. Normalmente utiliza-se os de terminação reativa, bifuncionais, de baixo peso molecular. Através de agentes de cura bi e trifuncionais, obtém-se simultaneamente reações de extensão de cadeia e ligações cruzadas. Após alcançar o ponto de gel, a massa deve estar perfeitamente aderida ao envelope motor, não devendo ocorrer encolhimento porque as tensões só seriam aliviadas se ocorressem rupturas.

A reação de cura deve ser uma poliadição. A liberação de produtos voláteis resultariam em bolhas no material curado. A mistura deve ser feita sob vácuo para eliminar gases presentes no polímero. A reação de cura deve ser lenta o suficiente para permitir a operação de carregamento e deve ocorrer a temperaturas não muito altas para evitar a indução de tensões no grão propelente. Deve ser pouco exotérmica, pois a liberação de calor através do propelente não é favorecida, resultando em aumento da temperatura do meio, induzindo a criação de tensões. As propriedades do ligante polimérico definirão as propriedades mecânicas do propelente.

Os primeiros propelentes compósitos usavam como ligante, materiais termoplásticos como asfalto, PVC e poliisobutileno. Na década de 50 surgiram os ligantes líquidos que podiam sofrer ligações cruzadas, permitindo uma carga alta de sólidos o que melhorou o desempenho e o desenvolvimento do propelente compósito, tornando possível a fabricação de grãos propelentes colados, o que era muito difícil com outro tipo de material. Até 1965 os ligantes mais utilizados eram os polissulfetos e o poliéster. A partir de então surgiram os polímeros polibutadiênicos, que além de melhorar as propriedades a baixas temperaturas, permitiram

uma incorporação de sólidos maior, dando um grande impulso no desenvolvimento de propelente.

Atualmente o polímero mais utilizado é o polibutadieno líquido hidroxilado, cujas propriedades são mostradas no quadro I.

O conteúdo de sólidos em um propelente varia entre 70 a 90% em peso; basicamente agente oxidante (perclorato de amônio), aditivos energéticos (alumínio) e outros (catalisadores, antioxidantes para o polímero, etc.) que podem ser considerados como carga na matriz polimérica.

A interação partícula-polímero é de extrema importância para as propriedades mecânicas do material. As partículas devem estar convenientemente ligadas ao polímero através do uso de agentes de acoplagem<sup>(24)</sup>.

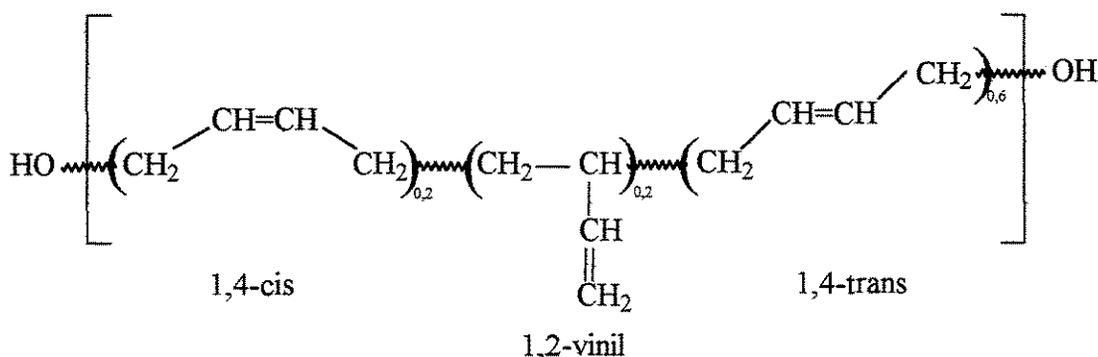
A proporção entre o agente de cura e o ligante polimérico oferece uma ferramenta de grande utilidade para otimizar as propriedades finais do material, possibilitando a determinação de um material que suporte as tensões que o grão propelente deverá experimentar.

A utilização de um plastificante é útil, pois irá reduzir a viscosidade inicial, facilitando a mistura. Afeta diretamente as propriedades mecânicas finais, diminuindo a Tg e o módulo do ligante, pois separa as cadeias poliméricas reduzindo a interação entre as mesmas. Sua utilização deve ser criteriosa pois em excesso favorece a migração de componentes na interface "liner"-propelente, alterando as propriedades finais.

## QUADRO I

Características principais do polibutadieno líquido  
hidroxilado (PBLH)

1. Microestrutura: distribuição mais freqüente dos isômeros configuracionais do homopolímero PBLH, sintetizado via radicais livres com peróxido de hidrogênio como iniciador.



2. Massa Molar: 1.500 a 4.000 g/mol.

3. Grupos funcionais reativos: hidroxilas.

4. Classificação do pré-polímero: polioli do tipo hidrocarboneto insaturado.

5. Conteúdo de hidroxilas: 0,7 a 1,8 meq de OH/g de PBLH.

6. Número de hidroxila: 40 a 100 mg de KOH/g de PBLH.

7. Funcionalidade,  $f$  = número de grupos funcionais reativos por molécula do PBLH: 1,8 a 3,0.

8. Viscosidade a 25°C: 5 a 15Pa.s.

9. Temperatura de transição vítrea, ( $T_g$ ) = -80°C

O oxidante é o maior componente em peso do propelente. A forma e o tamanho de suas partículas determinam a quantidade limite que pode ser incorporada ao propelente. O empacotamento dessas partículas, utilizando misturas multimodais, afetam as propriedades reológicas da massa. O oxidante deve ter capacidade de suprir oxigênio para a queima do ligante e demais combustíveis com máximo calor de combustão. Deve ter entalpia de formação e densidade as maiores possíveis e alta estabilidade térmica, com temperatura de decomposição superior a 100°C. O oxidante mais utilizado é o perclorato de amônio.

A decomposição dos componentes do propelente libera produtos gasosos de natureza oxidante ou redutora. A mistura inicial permite a combustão completa desses componentes, quando submetidos à uma fonte calor.

O perclorato de amônio sólido passa por uma mudança de fase correspondente à um rearranjo cristalino à 513K. Ocorrem duas reações de decomposição exotérmica na fase condensada à temperaturas de aproximadamente 570K e 700K. O ponto de fusão é de 833K<sup>(25)</sup>.

A combustão do perclorato de amônio é sustentada pelo calor produzido pelas reações na fase condensada e pela chama bem próxima à partícula. A reação entre amônia e ácido perclórico, produzidos pela decomposição do perclorato de amônio ocorre na superfície da partícula. Esta reação é que fornece as espécies oxidantes.

O ligante polimérico, composto predominantemente por ligações químicas do tipo C-C e C-H, tem essas ligações rompidas sob o efeito do calor. Esta reação pode ocorrer na fase sólida ou líquida dependendo da natureza do ligante. A degradação por calor resulta em produtos do tipo hidrocarbonetos que são polimerizados na forma de um resíduo

carbonoso ou permanecem em estado gasoso sofrendo então oxidação.

O alumínio adicionado na composição do propelente contendo perclorato de amônio, ocasiona um aumento significativo na temperatura de combustão adiabática. Esse efeito é devido à reação de formação do óxido metálico. A temperatura de fusão do alumínio é 933K e as partículas micrométricas contidas no propelente aglomeram-se em gotículas que são então oxidadas. As partículas de alumina formada na câmara de combustão do motor foguete são muito pequenas e líquidas, aglomerando ou queimando dentro da tubeira, assegurando a expansão gasosa.

### **1.3 - Integridade Estrutural do Motor Foguete**

As interfaces entre o propelente, o "liner" e o envelope motor são regiões de concentração de tensões e a qualidade dessas interfaces vai indicar a operacionalidade do motor foguete, pois se houver descolamento, cria-se uma superfície de queima extra aumentando a pressão dentro da câmara podendo levar à explosão do foguete<sup>(25,26)</sup>.

Outra falha que pode ocorrer é o aparecimento de trincas no propelente, que podem evoluir aumentando a superfície de queima de forma análoga. Essas trincas podem se originar devido às tensões externas provenientes das variações térmicas, devido à diferença entre as temperaturas de cura e estocagem ou variação na temperatura ambiente durante , à pressurização durante ignição e vôo, à quedas ou vibrações durante o manuseio e transporte e à aceleração dinâmica durante o vôo e da gravidade durante a estocagem.

O nível dessas tensões deve ser definido e o propelente deve ter capacidade superior às mesmas para manter sua integridade estrutural.

Existem vários métodos para minimizar a probabilidade de ocorrer uma falha em um motor foguete como será descrito no próximo capítulo. Entretanto a otimização das propriedades mecânicas é sem dúvida uma ferramenta de grande utilidade.

O conhecimento do comportamento mecânico do propelente sob as condições de operação torna-se portanto imprescindível. Aliada à análise estrutural pode-se então assegurar a integridade do motor foguete.

## 2 - TEORIA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 - Teoria

#### 2.1.1 - Modos de Falha em Motor Foguete

As propriedades mecânicas do propelente sólido são de grande importância no projeto de um motor foguete e sua deficiência pode levar ao mau funcionamento do propulsor ou até mesmo à sua destruição. As causas das falhas operacionais de motores foguete a propelente sólido são várias, mas a maioria delas está ligada à integridade estrutural do grão propelente. Durante sua utilização o propelente estará sujeito à tensões diversas que, em alguns casos, podem levar à trincas no grão propelente ou descolamentos entre as superfícies propelente-"liner" ou propelente-proteções térmicas.

Uma trinca no grão propelente, ou um descolamento, resulta em superfície de queima adicional, que acarreta um aumento de pressão na câmara de combustão levando à alteração no empuxo ou na velocidade de queima.

Existem duas fases distintas em que as falhas podem ocorrer; a primeira durante as etapas de fabricação, acabamento, armazenagem e transporte e a segunda durante a ignição e queima do propelente. A primeira fase pode durar de poucos meses à vários anos enquanto a segunda de milissegundos a poucos minutos. É necessário garantir a integridade estrutural do grão propelente durante as mesmas.

Para tanto deve-se definir à que cargas o propelente será submetido, as propriedades mecânicas do mesmo e o critério de falha.

As cargas de maior importância são as térmicas, que induzem tensões e deformações dentro do grão propelente, devido às diferenças entre os coeficientes de dilatação térmica do material do envelope motor, da borracha/"liner" e do propelente<sup>(25,27,28)</sup>. O coeficiente de dilatação térmica do propelente, do "liner" e da borracha é aproximadamente dez vezes maior do que o do material do envelope motor. As cargas térmicas são provocadas por três razões: variação da temperatura ambiente, sendo que baixas temperaturas são mais graves; diferença entre as temperaturas de cura e de armazenamento e aquecimento aerodinâmico do envelope motor durante o voo, quando as tensões nas interfaces aumentam devido à expansão do envelope motor que é muito rápido, com diminuição da resistência das interfaces. Quando ocorre um resfriamento o diâmetro interno do grão propelente aumenta e o mesmo deve suportar esta expansão num curto espaço de tempo.

Após sua fabricação o propelente é carregado num envelope motor previamente preparado. O propelente endurece através da formação de ligações cruzadas numa determinada temperatura, definida como temperatura de cura que é de aproximadamente 45°C, e adere ao envelope motor através do "liner". Após essa fase o propelente estará sujeito a temperaturas inferiores durante o armazenamento, induzindo mudanças de volume que provocará as tensões e deformações no propelente porque o mesmo está colado a uma estrutura rígida com baixo coeficiente de expansão térmica. A contração do volume do propelente é proporcional ao volume do ligante polimérico. Submetendo-se o propelente logo após a cura à uma temperatura alguns graus acima da temperatura de cura por um

certo período de tempo (temperatura livre de tensões) pode-se diminuir esse estado de tensão. Devido à diferença entre os coeficientes de expansão térmica entre o propelente e o envelope motor desenvolvem-se tensões e deformações à qualquer temperatura abaixo da "temperatura livre de tensões".

Outra forma de minimizar as tensões térmicas é a cura sob pressão, que compensa a variação em geometria que o grão propelente apresenta devido ao encolhimento térmico, com uma mudança equivalente em geometria, diminuindo a deformação térmica<sup>(25,29,30)</sup>. Aplica-se uma pressão na extremidade aberta do motor, que provoca uma expansão do envelope motor e do grão propelente durante o processo de cura, que após completa e com a pressão externa retirada, permite que o envelope motor contraia e aplique uma compressão ao grão propelente que será suficiente para compensar a deformação na superfície interna livre atribuída ao resfriamento do motor da temperatura de cura para a ambiente. A cura sob pressão diminui a "temperatura livre de tensões" e a aproxima da temperatura ambiente.

As cargas de aceleração são as que ocorrem durante o armazenamento do motor e na aceleração dinâmica durante o voo. Quando o motor foguete é armazenado verticalmente as cargas resultam em deformação na configuração interna do grão propelente devido à força da gravidade exercida sobre o mesmo (fluência). Com a armazenagem horizontal ocorrem deformações nas pontas de estrela da configuração interna e nas extremidades. Durante a aceleração, as tensões máximas ocorrem quando a pressão atinge seu máximo valor, imediatamente após a ignição ocorrer. A maior carga ocorre na interface dos materiais com aceleração à altas temperaturas porque a resistência do material diminui com o aumento da temperatura.

As cargas impostas pelo transporte e manuseio dos motores foguete ocorrem devido à vibração e choques por quedas. Normalmente são muito pequenas se comparadas com as cargas térmicas, mas devem ser consideradas combinadas com as outras cargas na análise de falha. Durante um impacto a energia deve ser absorvida rapidamente pelo propelente para evitar fraturas.

As tensões de pressurização ocorrem durante a ignição e duram o tempo de queima do motor. Durante essa fase, em milisegundos, a pressão atinge 60 vezes seu valor e o propelente deve ser capaz de responder rapidamente acompanhando a dilatação do envelope motor sem apresentar rompimento. A figura 2.1 indica a evolução da pressão com o tempo para um motor foguete.

Pode-se observar pela figura que o aumento da pressão durante a ignição é quase linear e então atinge um valor limite, chamada de pressão de serviço  $P_s$ , para o tempo de serviço  $t_s$ , que é mantido até o fim da queima, cuja duração é definida como  $t_f$ , tempo de queima. Durante a fase de ignição, quando se dá o aumento da pressão, o propelente sofre uma carga de pressão hidrostática superposta a tensão. Como sob essas condições o propelente pode ser considerado incompressível, a pressão é toda transmitida ao envelope motor, que tendo uma espessura muito fina, apresenta deformação circular significativa e como consequência direta, gera uma deformação por tensão no grão propelente que apresenta o valor máximo na superfície livre da região interna.

O motor foguete quando submetido à deformações reversas apresentam um acúmulo de tensões que podem levar à falha. Deformações reversas são cíclicas e ocorrem quando o motor foguete é submetido à rotação periódica para contrabalançar o

efeito da deformação pela força da gravidade, com as mudanças de temperatura ou com o transporte<sup>(31)</sup>.

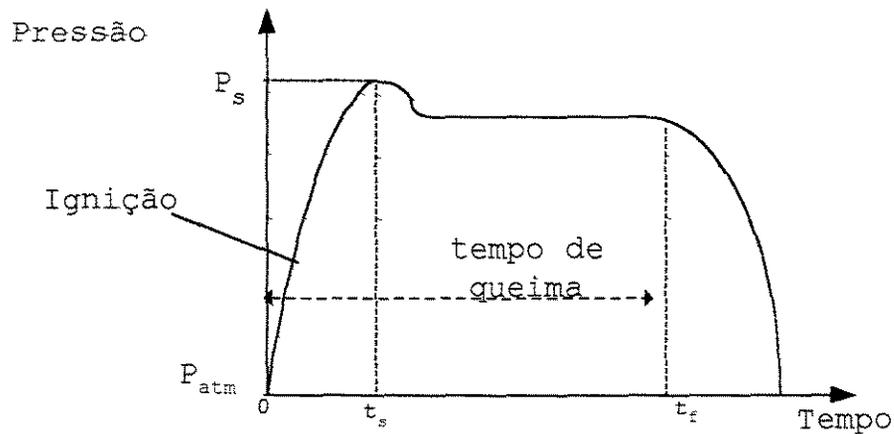


Figura 2.1 - Evolução da pressão com o tempo durante queima de um motor foguete.

Grãos propelentes com configurações internas complexas acumulam tensões devido a esses detalhes, independente de causas externas principalmente em cantos vivos de geometria estrelada ou em degraus, exigindo um propelente de melhores propriedades mecânicas<sup>(26.32)</sup>.

Existem vários métodos para se minimizar as falhas em motor foguete listadas a seguir:

- Limitação da temperatura de armazenagem e utilização do motor, limitando os extremos, curando-se à temperatura a mais próxima possível da ambiente.
- Redução da densidade de carga do motor, o que é uma grande desvantagem devido à perda de energia.

- Diminuição da razão comprimento/ diâmetro do motor.
- Arredondamento de cantos vivos na configuração interna.
- Utilização de dispositivos de alívio de tensão que em alguns casos consistem de domos de borracha duplos com uma abertura central que acompanha as dimensões da configuração interna do grão propelente, colados nas extremidades do envelope motor (tubeira e ignitor) de forma que uma aba seja colada ao envelope motor e a outra ao propelente. Quando ocorre a contração essas abas abrem-se, deformando-se (são duplas) suportando a tensão imposta, evitando o descolamento entre o propelente e o envelope motor, com grão propelente deformando-se longitudinalmente em resposta às mudanças de temperatura.
- Otimização das propriedades mecânicas, que é a forma mais efetiva de se reduzir falhas. Um propelente com propriedades adequadas atende à todas as solicitações impostas.

Cada tipo de propelente tem suas próprias características mecânicas específicas. Porém, os métodos para determiná-las é o mesmo para todos, assim como a forma com que cada parâmetro influencia as mesmas (temperatura, pressão ou velocidade de deformação). Nessa tese, o enfoque estará voltado para o propelente compósito baseado em polibutadieno líquido hidroxilado e perclorato de amônio, que é atualmente o material utilizado na fabricação do propelente utilizado no VLS.

### 2.1.2- Características do Propelente Sólido Compósito

Um material compósito é definido como composto por dois ou mais componentes, consistindo de duas fases e é considerado como heterogêneo em escala macroscópica<sup>(46)</sup>.

Uma das classes desse material é o compósito particulado, que consiste de uma matriz contínua e uma fase descontínua composta por partículas sólidas.

As razões da utilização de um material compósito são muitas, como o aumento da resistência mecânica, aumenta a estabilidade dimensional, diminuição da permeabilidade à gases ou líquidos e outras. Dificilmente um material específico atenderá à todas essas exigências, apresentando ainda certas desvantagens, como um comportamento reológico complexo e dificuldades de fabricação.

A propriedade do material será determinada pelas propriedades de seus componentes e pela natureza da interface entre as fases.

O propelente compósito baseado em resina de polibutadieno hidroxilado contém um alto teor de plastificante, apresenta uma capacidade de deformação elevada à baixas temperaturas e mantém sua estabilidade química à altas temperaturas. Através da modificação da razão hidroxila/isocianato e do teor de plastificante pode-se ajustar a capacidade de deformação e a rigidez do propelente, mas perde-se um pouco das propriedades reológicas da massa.

A escolha criteriosa da distribuição do diâmetro médio das partículas de perclorato de amônio e a utilização de um agente de ligação que melhore a adesão entre as partículas e o ligante são de grande valor para se encontrar essas

propriedades ideais. A adesão partícula/polímero é de fundamental importância porque é ela que vai determinar o início e a extensão da ruptura e conseqüentemente a resistência do material<sup>(25,33,34,35)</sup>.

Pode-se resumir as exigências em relação às propriedades mecânicas de um propelente da seguinte forma:

- O material deve ter propriedades reológicas adequadas para processamento e carregamento da massa líquida.
- A estabilidade à tempos longos é essencial, não podendo ocorrer quebra das cadeias poliméricas e a pós-cura, com formação de ligações cruzadas adicionais, devendo ser evitada, caso contrário as propriedades mecânicas serão afetadas.
- Não devem ocorrer fluência acentuada ou trincas no grão propelente.
- A adesão entre as interfaces deve ser assegurada conforme as especificações.
- O motor deve se manter íntegro durante a armazenagem, pressurização, a ignição e resistir às tensões e deformações em voo.

Os tipos de tensões que podem estar presentes num grão propelente variam de acordo com a fase em que se encontra o mesmo. Durante a cura e resfriamento, tensões biaxiais e triaxiais podem estar presentes na interface entre o propelente e o envelope motor. Na superfície interna as tensões biaxiais podem se apresentar devido ao encolhimento pela cura ou contração térmica. Durante a armazenagem, devido à gravidade podem ocorrer tensões cisalhantes simples, assim

como tensões biaxiais devido à contração térmica ocasionada por ciclos térmicos. Durante o transporte as vibrações podem levar às tensões cisalhantes simples. Devido à ignição, tensões por deformação ocorrem como resultado da pressurização. Devido à queima e aceleração ocorrem a combinação de tensão e cisalhamento<sup>(29)</sup>.

Para o cálculo dos campos de tensão sob os vários tipos de carga, as propriedades características do propelente devem ser determinadas experimentalmente e então utilizadas nas equações de estado. O comportamento do propelente é caracterizado pelas propriedades de falha e resposta à deformações que é uma função das relações interdependentes de tensão, deformação, tempo e temperatura.

O propelente sólido compósito é um material que apresenta propriedades viscosas e elásticas simultaneamente o que complica a determinação de seu comportamento, desde que viscoelasticidade é uma propriedade dependente do tempo. Isto significa que para prever a resposta à tensão/deformação de um propelente num motor foguete, à escala de tempo do evento considerado deve ser levada em conta. Um complicador adicional vem do fato que essa dependência é não linear exigindo uma abordagem mais restrita.

Para motor foguete colado a propriedade mecânica mais importante exigida para o propelente é um valor de alongamento na ruptura relativamente alto à várias temperaturas e taxas de deformação, durante a estocagem, os ciclos térmicos e a queima<sup>(36)</sup>.

O alongamento na ruptura é uma propriedade importante porque está ligado diretamente às propriedades de falha/fratura do propelente. No entanto para a maioria dos tipos de deformação à que o propelente está sujeito, as respostas a baixas deformações são de maior importância<sup>(37)</sup>.

Na região de baixa deformação, podemos considerar o propelente incompressível, visto que o descolamento só se evidencia à deformações mais altas, com a criação de vazios entre o ligante e as partículas sólidas.

### 2.1.3- Comportamento Mecânico do Propelente

A elasticidade é representada pela Lei de Hooke e o comportamento tensão/deformação pode ser simulado por uma mola. Quando uma tensão é aplicada a um sistema elástico este deforma proporcionalmente por uma quantidade identificada como deformação. A constante elástica é chamada de E, módulo em tensão, G módulo em cisalhamento ou K módulo em compressão. A resposta de um sistema elástico é instantânea e completamente recuperável. O sistema armazena energia e a retorna completamente com a remoção da tensão aplicada. Sistemas elásticos estão associados com sólidos (Fig 2-2) <sup>(39)</sup>.

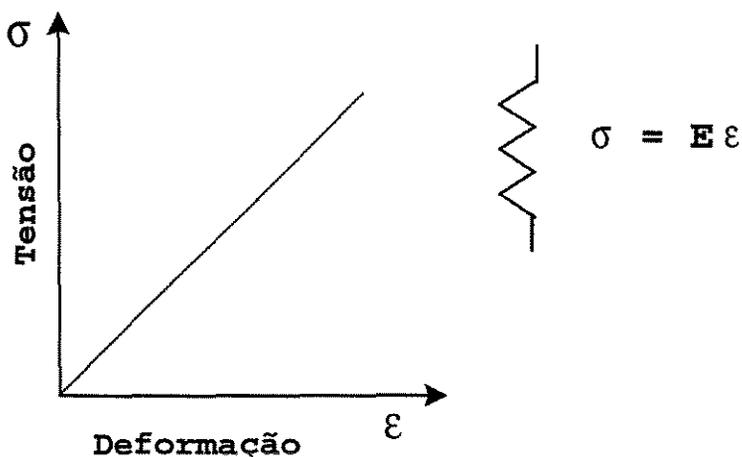


Figura 2.2 - Representação de um sistema elástico.

O comportamento viscoso é simulado pelo pote com pistão e observa-se uma relação linear entre tensão e taxa de deformação. Denomina-se a razão entre os parâmetros de viscosidade,  $\eta$ . Quando uma tensão é aplicada à um sistema viscoso, a deformação aumenta proporcionalmente com o tempo, de forma que a energia fornecida supere a energia de ligação necessária para movimentação das moléculas, até remoção da mesma. O material dissipa energia ao sistema. Sistemas viscosos são normalmente associados com líquidos (Fig 2-3).

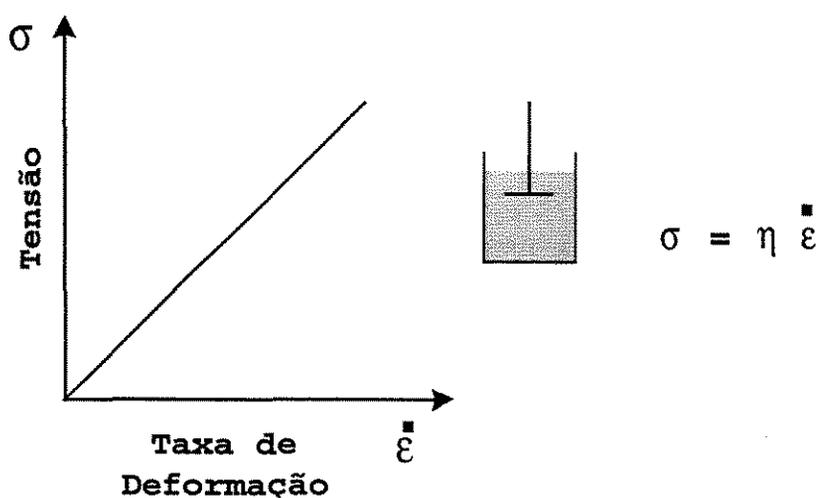


Figura 2.3 - Representação de um sistema viscoso.

Materiais poliméricos não conseguem manter um arranjo completamente ordenado como materiais sólidos e de mesma forma o alto grau de enrolamento das cadeias poliméricas evitam que se comportem como um líquido Newtoniano clássico. Independente de seu estado físico, o material polimérico exibe uma combinação das respostas elásticas e viscosas quando submetido à tensão. Se num sólido polimérico aplicamos uma tensão constante, a deformação resultante não será constante, continuará aumentando com o tempo (fluência) o que é uma manifestação do escoamento viscoso de um polímero aparentemente sólido. Por outro lado se uma deformação é

mantida constante nesse material, e mede-se o valor da tensão necessária para mantê-la com o tempo, vamos observar que a mesma diminui com o tempo (relaxação de tensão). O módulo é definido como a razão da tensão/deformação. Pode-se concluir que para esse tipo de material (viscoelástico), o cálculo do módulo deve considerar a função tempo e a mesma não é constante. A nível molecular o que ocorre são rearranjos das cadeias poliméricas em resposta à tensão aplicada.

Similarmente se a viscosidade de um sistema polimérico líquido é medida, aplicando-se uma tensão conhecida e medindo-se a taxa de deformação, percebe-se que a viscosidade varia com o valor da velocidade de deformação, diferentemente de um fluido Newtoniano onde a mesma é constante. No polímero a viscosidade diminui a altas taxas de deformação devido a orientação das longas moléculas poliméricas na direção da tensão, com todo sistema se movendo com menor resistência. Com a remoção da tensão as cadeias se reenrolam e o fluido exibe o aspecto de recuperação elástica.

Existem modelos dependentes do tempo simples como o de Maxwell que consiste de uma mola ligada em série à um pote, o de Voigt onde os elementos são ligados em paralelo e o de Maxwell combinado em paralelo com uma mola que representam o comportamento viscoelástico do material, válidos para comportamento linear (Fig. 2-4).

No modelo de Maxwell quando uma carga é aplicada rapidamente, não ocorre escoamento no pote com fluido e o sistema se comporta elasticamente pela extensão da mola. A resposta à tensão é instantânea. Esse comportamento elástico ocorre nos eventos rápidos no motor foguete (quedas, ignição) e se o propelente não consegue se deformar suficientemente por este mecanismo ocorre a trinca. Por outro lado, quando uma carga pequena é aplicada por um longo período o pistão do

pote se move lentamente e sem limite e com uma pequena deformação elástica recuperável através do movimento da mola. Esse comportamento é similar à deformação devido à ação da gravidade. Num evento com escala de tempo intermediária entre o comportamento puramente elástico e o puramente viscoso haverá uma combinação das duas situações. O modelo de Maxwell porém, permite deformação indefinida o que não ocorre em propelente devido às ligações cruzadas.

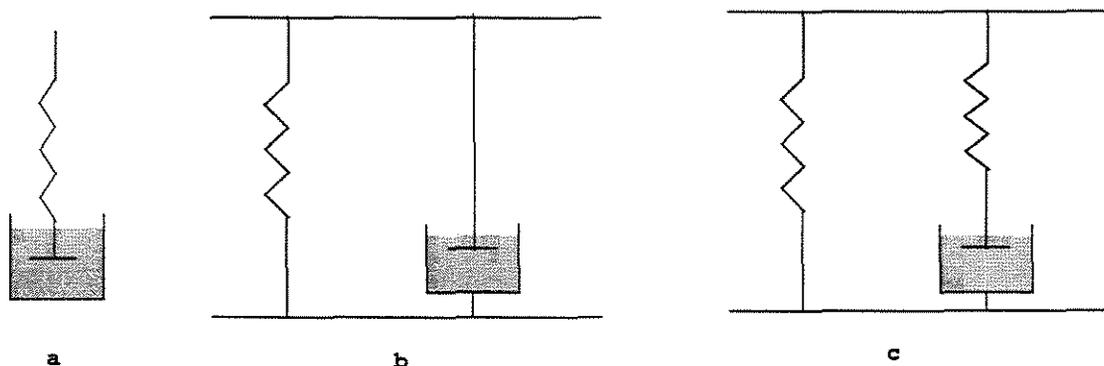


Figura 2.4 - Modelos viscoelásticos.

(a) Maxwell, (b) Voigt e (c) Maxwell com mola em paralelo

No modelo de Voigt não existe a elasticidade instantânea e nem a relaxação de tensão que todos os propelentes apresentam. Quando uma tensão é aplicada o pote oferece uma resistência inicial à deformação, impedindo a resposta elástica instantânea da mola. A deformação não é permanente.

Portanto para se reproduzir de uma maneira simples o comportamento do propelente deve-se usar o elemento de Maxwell em paralelo com uma mola, porque teremos uma

deformação elástica instantânea seguida de escoamento quando a carga é aplicada e uma recuperação elástica instantânea e posterior quando a mesma é removida. Haverá também deformação permanente devido ao escoamento viscoso, cuja extensão dependerá do tipo do propelente e da temperatura<sup>(40)</sup>.

Em eventos muito rápidos onde há tempo apenas para que as ligações das moléculas poliméricas se curvem, podem ocorrer trincas devido à falta de deformação. Se há um tempo maior, é possível ocorrer uma elasticidade porque as cadeias poliméricas podem se desenrolar lentamente e evita-se a falha. Se ocorre uma diminuição de temperatura, tempos maiores serão necessários para que ocorra os movimentos das cadeias poliméricas. A remoção da carga resulta num rápido encolhimento elástico devido ao retorno das ligações tensionadas às posições de equilíbrio.

Os elementos simples podem ser combinados de muitas formas para representar a respostas viscoelástica real de um material, mas nem sempre é suficiente<sup>(39,43)</sup>. É mais útil como demonstração qualitativa dos efeitos viscoelásticos. Para representar o espectro de tempos de relaxação utiliza-se vários elementos de Maxwell em paralelo com uma mola. O espectro de tempos de retardação é representado por vários elementos de Voigt em série.

O propelente é um material muito sensível à temperatura em certas regiões, sendo que à temperaturas muito baixas (abaixo da  $T_g$ ) o material se torna vítreo e portanto não deve ser utilizado. As cadeias poliméricas estão imobilizadas e as propriedades do propelente são independentes do tempo e da temperatura, isto é, o comportamento à baixas temperaturas é similar ao comportamento do propelente a testes feitos à alta velocidade, introduzindo o conceito de que tempo e temperatura são intercambiáveis. Esse conceito muito

utilizado em materiais poliméricos tem sido amplamente aplicado em propelente sólido compósito<sup>(31)</sup>.

Na região de transição, acima da  $T_g$ , as propriedades são muito sensíveis à temperatura e mudam drasticamente. Os movimentos moleculares e a extensibilidade aumentam progressivamente com o aumento da temperatura. O motor foguete é armazenado normalmente na faixa de temperatura correspondente à essa região de transição, sendo então necessário determinar a  $T_g$  e até que temperatura o motor foguete pode ser armazenado e utilizado seguramente. As propriedades à baixa temperatura são melhoradas quando se diminui o valor da  $T_g$  de um determinado propelente. Para temperaturas acima da região de transição, as propriedades são levemente afetadas e, para propelentes com ligações cruzadas normalmente se observa um patamar.

Quando se avalia um material polimérico como o propelente sólido compósito, três fenômenos diferentes são envolvidos, causados por mecanismos moleculares microscópicos<sup>(37)</sup>.

- Relaxação que é inerente ao material e cujas mudanças são temporárias no seu comportamento mecânico. Após o tempo de recuperação sem deformação o material retorna à sua condição original.
- Dano (damage) que modifica o material a nível microestrutural e de forma permanente.
- Fluxo viscoso que modifica a forma do material, mas não suas propriedades, mas pode haver mudança de comportamento devido a esta modificação na forma do corpo de prova em ensaios experimentais. É reversível.

Os mecanismos que causam esses fenômenos podem ser divididos em três grupos:

- Mecanismos que ocorrem na matriz como quebra de cadeias, fricção entre as moléculas poliméricas, rearranjos e enrolamentos das pontas das cadeias poliméricas e formação e crescimento de microfalhas na matriz.
- Mecanismos relacionados à carga sólida como quebra ou deformação das partículas, rearranjo geométrico das mesmas, rompimento, deformação ou rearranjo de aglomerados de partículas.
- Mecanismos relacionados à interface polímero-carga sólida como descolamento das partículas do polímero ou deslizamento das cadeias poliméricas sobre as partículas.

Várias técnicas foram desenvolvidas para se caracterizar o comportamento do propelente sólido. Os testes de resistência à tração são os mais utilizados principalmente no modo uniaxial mas alguma atenção já se volta para os testes bi e triaxiais porque simulam os campos de tensão/deformação reais encontrados no motor foguete. Pode-se variar a velocidade de deformação, mantendo a taxa constante e realizar testes de relaxação de tensão ou de escoamento sob tensão dependendo dos acessórios que a máquina oferecer. É o método mais comum de caracterização, conveniente e simples e pode-se determinar a partir da curva de tensão x deformação sob tração, valores como módulo (módulo de Young, módulo tangente ou módulo inicial), tensão máxima e tensão de ruptura, alongamento na tensão máxima e alongamento na ruptura<sup>(38,41)</sup>. Como para valores acima da resistência máxima o propelente não pode ser usado, porque o processo de descolamento entre o ligante e as partículas sólidas de

perclorato de amônia é muito acentuado, utilizaremos os valores de resistência máxima e o correspondente alongamento como os valores de ruptura, embora não o sejam exatamente<sup>(42)</sup>.

#### 2.1.4- Tensões e Deformações

Um objeto quando submetido à uma carga mecânica encontra um novo estado de equilíbrio após sofrer a deformação. Em cada ponto  $M$  deste objeto, existe uma infinidade de forças aplicadas à infinidade de planos que passam por  $M$ <sup>(25)</sup> (Fig.2.5).

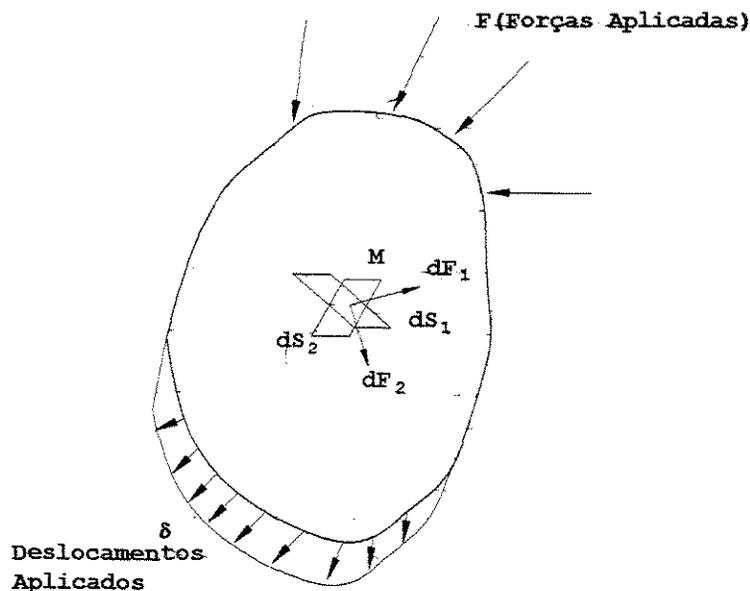


Figura 2.5 - Descrição das forças aplicadas num ponto de um corpo em equilíbrio.

Em relação ao plano  $P_1$ , num elemento de superfície  $dS_1$ , uma força  $dF_1$  é aplicada e em relação à um plano  $P_2$ , num

elemento de superfície  $dS_2$ , uma força  $dF_2$  é aplicada. Para cada um dos planos as forças  $\vec{dF}$  são a soma das componentes  $dF_n \cdot \vec{n}$ , normal ao plano, e a componente  $dF_t \cdot \vec{t}$ , contida no plano:

$$\vec{dF} = dF_n \cdot \vec{n} + dF_t \cdot \vec{t} \quad \text{Eq. 2.1}$$

As tensões aplicadas a cada plano são definidas pelas seguintes equações:

$$\sigma_n = \lim_{dS \rightarrow 0} \frac{dF_n}{dS}, \quad \tau = \lim_{dS \rightarrow 0} \frac{dF_t}{dS} \quad \text{Eq. 2.2}$$

Consequentemente, existe uma infinidade de tensões a cada ponto de um objeto submetido à carga mecânica. O estado de tensão é definido por uma matriz composta de nove componentes, expresso num sistema de eixo perpendicular, chamado "tensor de tensões" (Fig.2.6).

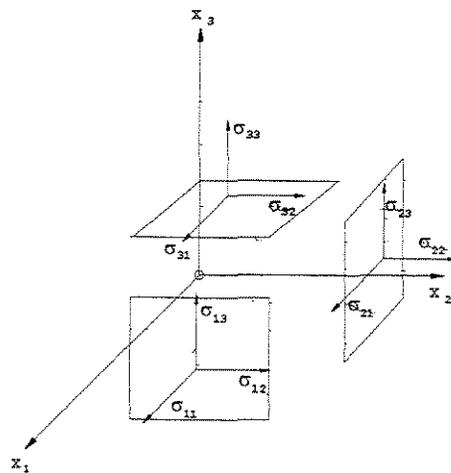


Figura 2.6 - Descrição dos componentes do tensor num ponto de um corpo em equilíbrio.

De forma análoga, o tensor de deformação está definido a cada ponto. Se  $u_1$ ,  $u_2$  e  $u_3$  são os três componentes num

sistema de referência  $(0x_1, x_2, x_3)$  do deslocamento do ponto M, os nove componentes da deformação expressos nesse sistema de referência é descrito como:

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \mu_j}{\partial x_i} \right) \quad i, j, 1 \text{ a } 3 \quad \text{Eq. 2.3}$$

Para se conhecer o comportamento do material deve-se determinar a relação entre o tensor de tensões e o tensor de deformações quando o material é submetido à carga mecânica. Para cada ponto, existe a relação:

$$\sigma_{ij} = \xi_{ijkl} * \varepsilon_{kl} \quad \text{Eq. 2.4}$$

Nesta forma geral o comportamento do material é muito complexo, mas tem sido demonstrado que para material homogêneo, elástico e isotrópico, a definição do comportamento fica limitado a dois coeficientes, que pode ser:

- os coeficientes de Lamé  $\lambda, \mu$  ou
- módulo de Young e razão de Poisson, E e  $\nu$  ou
- módulos em cisalhamento e compressão, G e K.

Para deformações infinitesimais existem equações que relacionam esses três pares de coeficientes. Qualquer um desses pares podem ser utilizados indistintamente. Para se conhecer o comportamento do material é necessário a determinação através de testes simples de um desses pares de coeficientes.

Em coordenadas cartesianas, os tensores tensão e deformação no ponto M, são expressos por:

para tensor tensão:

$$\sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{33}, \sigma_{12} = \sigma_{21}; \sigma_{13} = \sigma_{31}; \sigma_{23} = \sigma_{32} \quad \text{Eq. 2.5}$$

para tensor deformação:

$$\varepsilon_{11}, \varepsilon_{22}, \varepsilon_{33}, \varepsilon_{12} = \varepsilon_{21}; \varepsilon_{13} = \varepsilon_{31}; \varepsilon_{23} = \varepsilon_{32} \quad \text{Eq. 2.6}$$

Para propelente normalmente utiliza-se E e  $\nu$ . As equações entre tensão e deformação então são escritas como:

$$\varepsilon_{11} = \frac{1}{E} \left( \sigma_{11} - \nu (\sigma_{22} + \sigma_{33}) \right)$$

$$\varepsilon_{22} = \frac{1}{E} \left( \sigma_{22} - \nu (\sigma_{11} + \sigma_{33}) \right)$$

$$\varepsilon_{33} = \frac{1}{E} \left( \sigma_{33} - \nu (\sigma_{11} + \sigma_{22}) \right)$$

$$\varepsilon_{12} = \frac{1 + \nu}{E} \sigma_{12}; \varepsilon_{13} = \frac{1 + \nu}{E} \sigma_{13}; \varepsilon_{23} = \frac{1 + \nu}{E} \sigma_{23} \quad \text{Eq. 2.7}$$

Assumindo-se um objeto com a forma de um paralelepípedo como o corpo de prova uniaxial mostrado na figura 2.7, com uma dimensão bem maior que as outras duas, submetido à uma força F na direção da dimensão maior, tem-se as tensões e deformações induzidas no material:

$\sigma_{11}$  e  $\varepsilon_{11}$  na direção  $Ox_1$

$\sigma_{22}$  e  $\varepsilon_{22}$  na direção  $Ox_2$

$\sigma_{33}$  e  $\varepsilon_{33}$  na direção  $Ox_3$

Eq. 2.8

Os valores físicos medidos são a força aplicada e a deformação do objeto.

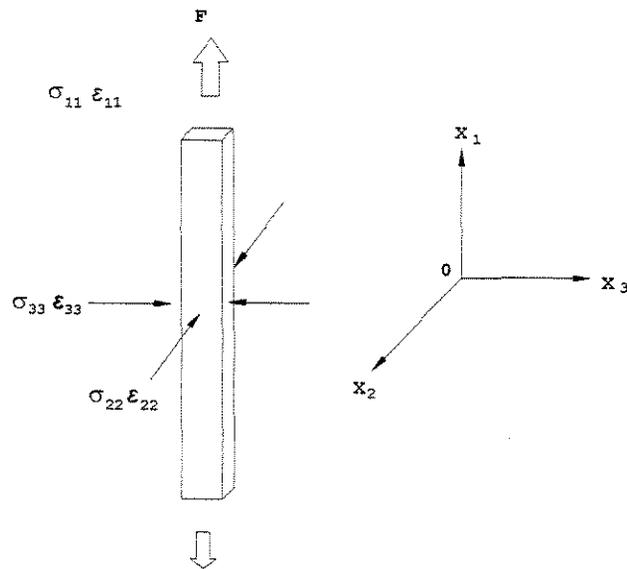


Figura 2.7 - Corpo de prova para ensaio de resistência à tração uniaxial.

Na superfície livre para deformar a tensão é zero. Como nas direções  $Ox_2$  e  $Ox_3$  as dimensões do corpo de prova são muito pequenas, pode-se assumir:

$$\sigma_{22} = \sigma_{33} = 0 \quad \text{Eq. 2.9}$$

Se  $\Delta l_1$ ,  $\Delta l_2$  e  $\Delta l_3$  são as variações em dimensões do corpo de prova, tem-se para tensão e deformação:

$$\sigma_{11} = \frac{F}{S_0}; \quad \epsilon_{11} = \frac{\Delta l_1}{l_1}$$

$$\sigma_{22} = 0; \quad \epsilon_{22} = \frac{\Delta l_2}{l_2}$$

$$\sigma_{33} = 0; \quad \epsilon_{33} = \frac{\Delta l_3}{l_3} \quad \text{Eq. 2.10}$$

e então:

$$\begin{aligned}\varepsilon_{11} &= \frac{1}{E} \left( \sigma_{11} - \nu (\sigma_{22} + \sigma_{33}) \right) = \frac{\sigma_{11}}{E} \\ \varepsilon_{22} &= \frac{1}{E} \left( \sigma_{22} - \nu (\sigma_{11} + \sigma_{33}) \right) = \frac{\nu \sigma_{11}}{E} = -\nu \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{33} &= -\nu \varepsilon_{11}\end{aligned}\tag{Eq. 2.11}$$

O módulo de Young é obtido pela equação:

$$E = \frac{\sigma_{11}}{\varepsilon_{11}} = \frac{F}{l_2 l_3} * \frac{l_1}{\Delta l_1}\tag{Eq. 2.12}$$

e a razão de Poisson:

$$\nu = \frac{\varepsilon_{22}}{\varepsilon_{11}} = \frac{\Delta l_2}{\Delta l_1} * \frac{l_1}{l_2}\tag{Eq. 2.13}$$

Quando se analisa os resultados de testes de grão propelente que apresentam grande nível de deformação, o uso dessas equações para prever a tensão e a deformação não são válidas. Quando as mudanças nas dimensões do corpo de prova não são pequenas comparadas com o original, a afirmação de deformação infinitesimal não se aplica, sendo necessária a utilização de outros modelos mais complexos. Entre os vários disponíveis, o mais utilizado é a utilização da tensão e deformação corrigida:

$$\begin{aligned}\sigma_{11}^c &= \sigma_{11} (1 + \varepsilon_{11}) \\ \varepsilon_{11}^c &= \frac{\varepsilon_{11}}{1 + \varepsilon_{11}}\end{aligned}\tag{Eq. 2.14}$$

Os testes de resistência à tração apenas, não são suficientes para se definir o comportamento do material.

Deve-se primeiro definir o tipo de comportamento e depois selecionar os testes mais adequados para aplicação do material e medida dos coeficientes mecânicos.

#### 2.1.5- A Superposição Tempo-temperatura e a Equação de WLF

A superposição tempo-temperatura é muito utilizada e denomina-se de curva mestre a curva obtida através do deslocamento (superposição) dos resultados experimentais utilizando alguma temperatura de referência, ampliando a escala de tempo experimental<sup>(46)</sup>.

A forma de relacionar o deslocamento horizontal ao longo da escala logarítmica de tempo, como desenvolvida por Willians, Landel e Ferry, é conhecido como o método de WLF e seu baseia-se na teoria do volume livre e sua relação com a mobilidade molecular.

A quantidade de deslocamento horizontal na escala de tempo é estabelecido por  $a_T$ , o fator de deslocamento e sua forma geral é:

$$\text{Log } a_T = -\frac{C_1 \cdot (T - T_R)}{C_2 + (T - T_R)} \quad \text{Eq. 2.15}$$

A equação de WLF pode ser utilizada na faixa de temperatura entre  $T_g$  e  $T_g+100^\circ\text{C}$ .

Nas primeiras aplicações, valores médios de  $C_1$  e  $C_2$  foram obtidos experimentalmente para uma grande quantidade de polímeros e estimado em 17,44 e 51,6<sup>(39)</sup>.

A grande variedade de materiais, não permite a adoção desses valores como universais e o estabelecimento dos valores 8,86 e 101,6 para as constantes conjuntamente com uma temperatura de referência que pudesse ser um parâmetro ajustável, por volta 50°C acima da  $T_g$ , se mostrou mais eficiente<sup>(38,39,44,45,46)</sup>.

O procedimento tem sido amplamente utilizado para caracterizar o comportamento de inúmeros sistemas poliméricos incluindo propelente sólido compósito.

A capacidade do propelente é expressa para testes de tensão uniaxial pela tensão máxima e alongamento na tensão máxima, ou qualquer outra função que considere esses dois parâmetros. Os ensaios podem ser feitos à várias temperaturas e velocidades de deformação. Devido à natureza viscoelástica do ligante esses dois fatores afetam grandemente as propriedades do propelente. Através da utilização do conceito de superposição de tempo-temperatura, obtém-se as curvas mestre para cada propelente. Através das curvas mestre pode-se caracterizar o propelente em toda a faixa de aplicação, desde a ignição cuja duração é de aproximadamente  $10^{-2}$  segundos e é simulado por ensaios à baixas temperaturas, até estocagem que pode durar até 10 anos,  $10^8$  segundos, simulados por ensaios à altas temperaturas.

Conhecendo-se a temperatura de aplicação do motor foguete, determina-se o valor correspondente de  $a_T$  e combinado com o valor estimado de R (velocidade de deformação), determina-se a tensão, deformação e módulo a partir das curvas mestre<sup>(38,40,43,44,47)</sup>.

Embora não muito significativa, é comum a utilização do fator de correção  $T_r/T_0$  quando são utilizadas formas gráficas para representar essas propriedades ( $T_0=298K$ ). Esta correção advém da teoria da elasticidade da borracha que diz

que as forças retrativas num elastômero são proporcionais à temperatura absoluta<sup>(38,45,47)</sup>.

#### 2.1.6- Critério de Falha

Para se aplicar as informações obtidas em testes de resistência à tração à predição de desempenho do motor, é necessário desenvolver um critério de falha para o propelente submetido a tensão e deformação combinadas, como por exemplo submeter à tensão ao longo do eixo principal e também outra tensão normal à esse eixo, avaliando os dois efeitos.

O critério de falha é uma relação que expressa o estado geral de tensão em que ocorre a falha em termos de um ou mais parâmetros do material. É necessário se conhecer as propriedades de resposta do material e sua dependência com o tempo e temperatura para completamente determinar as condições sob as quais o propelente pode falhar<sup>(25)</sup>.

O critério de falha deve considerar o estado de tensão, a história das cargas e temperatura a que o material é submetido, os efeitos de envelhecimento químico e deformação finita. Deve levar em conta a existência ou não dos dispositivos de alívio de tensão, a viscoelasticidade do material, se houve ou não dano, a presença das cargas sólidas no composto e sua adesão ao polímero. Infelizmente não se pode fazer analogias e nem generalizar para o caso do propelente.

Os dois tipos de falha incidentes bem definidos para o propelente sólido são; a formação de uma trinca que ocorre quando uma tensão ou deformação excede um valor limite, e a fratura que é quando uma trinca pré existente progride.

Até hoje não se definiu um critério de falha universal para o propelente. O critério de falha aplicado dependerá do modo de falha estabelecido. Por exemplo, na superfície interna livre do grão propelente a falha é frequentemente analisada com o critério da deformação máxima principal e nas interfaces entre o propelente e o envelope motor, onde as superfícies estão restritas, pelo critério da tensão máxima principal para as cargas térmicas e deformação máxima para as cargas de pressão.

Todo corpo tridimensional pode estar sujeito à três tensões ou deformações principais ortogonais e qualquer distribuição multiaxial de tensões ou deformações pode ser resolvida em termos de três coordenadas ortogonais correspondendo à essas tensões ou deformações principais. É possível, então, visualizar uma superfície de falha em espaço de deformação ou tensão principal que represente o limite de capacidade estrutural do foguete. A magnitude das três tensões ou deformações principais é medida ao longo dos eixos ortogonais, formando octantes. Esses octantes representam oito combinações possíveis das três tensões ou deformações principais, que pode ser positivo (tensão) ou negativo (compressão). Se fosse possível testar corpos de prova de propelente submetendo a toda combinação desejada de tensão ou deformação, a superfície de falha seria gerada experimentalmente e ficaria ou no espaço de tensão principal ou no espaço de deformação principal, dependendo da natureza da falha do material.

A capacidade do propelente, definida pela resistência à tensão máxima, corresponde à um teste monodimensional, onde o tensor de tensões é reduzido a um componente apenas:

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_m & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \text{Eq. 2.16}$$

No grão propelente o tensor de tensões tem a cada ponto mais de um componente diferente de zero. Consequentemente não é possível uma comparação direta entre a capacidade obtida pelo teste de resistência à tração uniaxial e um campo de tensão tridimensional.

Quando se induz uma carga mecânica, existe a cada ponto do propelente um tensor de tensões e um de deformações. O tensor de tensões para cada ponto do grão propelente está representado por um ponto no espaço de tensões principal.

Nesse espaço existe um pequeno volume onde o propelente mantém sua integridade estrutural, com pouco dano e um volume onde o propelente não pode ser utilizado. É suficiente assegurar que esses pontos que representam o tensor de tensões no propelente estejam localizados no volume onde o propelente tem integridade.

Obviamente o propelente não pode ser utilizado quando ocorre a ruptura. As duas áreas originadas pela trinca são separadas por uma superfície contínua, denominada superfície de falha. É definida apenas em tensão e é obtida através de diferentes testes de tensão sob várias pressões, temperaturas, velocidade de deformação em testes bi e triaxiais.

As equações para essas superfícies utilizam uma fórmula mista que parece mais adequada para o propelente, com a fórmula de Stassi para a área onde as tensões são positivas ou pouco negativas e fórmula de Von Mises para a área onde as tensões são negativas (Fig. 2.8).

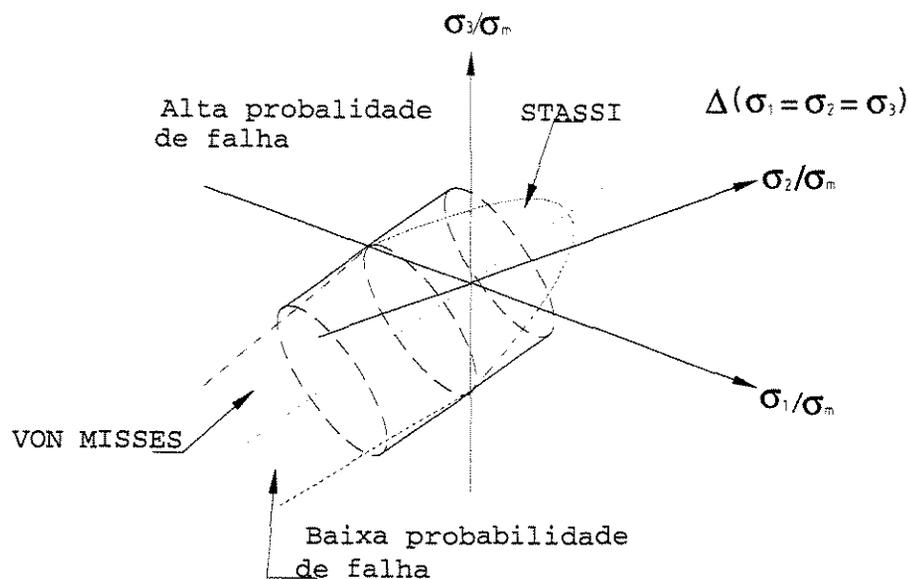


Figura 2.8 - Critério de falha em sistema tridimensional.

Essas duas fórmulas correspondem a uma superfície de revolução centrada no eixo  $\Delta$  onde  $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3$ . A figura 2.9 mostra a intersecção da superfície com o plano contendo o eixo  $\Delta$ . Os eixos  $\Delta$  e  $Y$  deste novo espaço estão relacionados aos valores que usam as invariáveis do tensor tensão, onde  $\Delta$  é o eixo das tensões médias:

$$\sigma_{oct} = \frac{1}{3}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) \quad \text{Eq. 2.17}$$

$Y$  é o eixo da tensão de cisalhamento octaédrica:

$$\tau_{oct} = \frac{1}{3} \left[ (\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2 \right]^{1/2} \quad \text{Eq. 2.18}$$

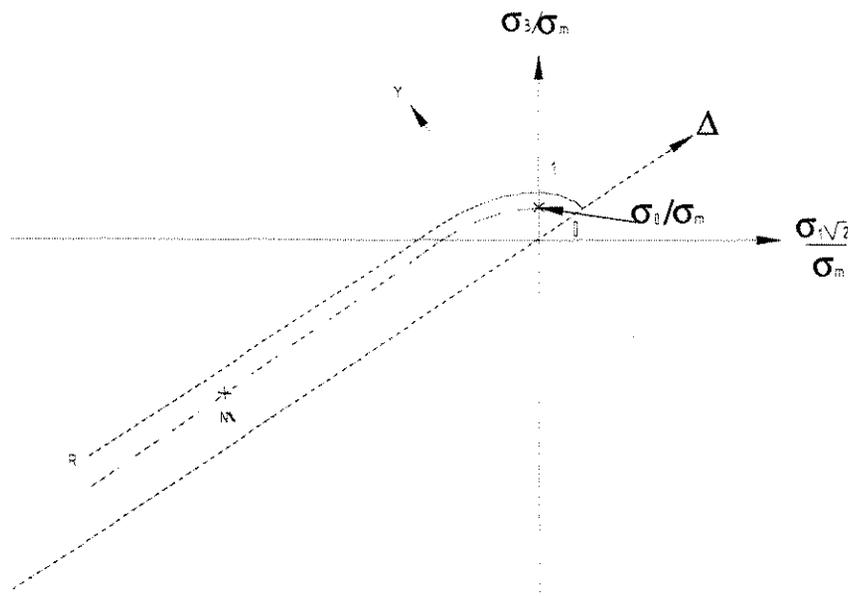


Figura 2.9- Critério de falha em sistema bidimensional.

Todos os pontos representativos das tensões do grão propelente propelente estão localizados nesse plano. Tomando um ponto M neste plano, a curva homotética à curva R (representativa da superfície de falha) passando através de M corta o eixo  $\sigma_o/\sigma_m$  a um ponto cuja medida no eixo é  $\sigma_o/\sigma_m$ ;  $\sigma_o$  é chamada de tensão equivalente. Permite-se então a comparação entre o estado de tensão tridimensional representado pelo ponto M com a tensão máxima obtida por ensaio tensão uniaxial.

Para a parte de Von Mises, a tensão equivalente é:

$$\sigma_o = \left[ \frac{(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2}{a} \right]^{1/2} \quad \text{Eq. 2.19}$$

e para a parte de Stassi

$$\sigma_0 = \left[ (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) + \left\{ (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)^2 + b \left[ (\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2 \right] \right\}^{1/2} \right] / c \quad \text{Eq. 2.20}$$

Onde a, b e c são coeficientes que dependem do material.

O envelope de falha pode ser visualizado como uma projeção tridimensional no espaço da tensão ou deformação principal<sup>(45)</sup>.

O critério de falha para a superfície interna livre do grão propelente, (máxima deformação principal) é considerado a indicação mais precisa e confiável da sua integridade estrutural, porque pela experiência sabe-se que na maioria dos casos, em motores colados, se ocorrer uma falha, primeiro será uma trinca e depois o descolamento.

## 2.2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Uma forma conveniente de se representar as propriedades medidas em testes de tensão-alongamento é através do envelope de falha, que representa os pontos de resistência à tração máxima x alongamento. O envelope de falha depende apenas da característica básica da rede polimérica, sendo independente do tempo (velocidade de deformação) e da temperatura e prevê a região de integridade do material. O envelope de falha é também independente do método de teste utilizado para determinar as propriedades de ruptura, sendo portanto único para cada material<sup>(45,47,48)</sup>.

Lepie e Adicoff<sup>(49)</sup> demonstraram que a área sob uma curva de tensão-deformação é equivalente à energia necessária

para deformar a amostra de seu comprimento original à uma dada deformação. Esta energia é dependente da velocidade de deformação, da deformação e da temperatura. Apenas parte dessa energia é consumida pelo dano que ocorre dentro da estrutura do propelente durante a deformação. A outra parte da energia é elástica e recuperável pelas forças contrativas quando a amostra é aliviada da tensão. O dano feito durante a primeira deformação causa uma mudança nas propriedades físicas. Numa segunda deformação teremos uma curva tensão-deformação diferente da curva da primeira deformação. A área sob a segunda curva é sempre menor do que a primeira. A diferença entre as duas áreas, representa a energia dissipada durante a primeira deformação e é chamada de energia de dano. Durante o experimento os autores deformaram as amostras a um alongamento próximo à fratura, deixaram recuperar por uma hora e então deformaram sob mesmas condições para determinar a energia de dano. Como os ensaios foram realizados à várias velocidades e temperaturas foi possível construir uma curva mestra para a energia utilizando a equação de WLF. Foi possível a construção das superfícies de falha que podem ser utilizados como critério de falha para o propelente.

A quantidade de energia dissipada é responsável pelo dano e falha e pode ser dividida numa parte que é utilizada para cisão das ligações moleculares e a outra utilizada para o desenrolamento das cadeias poliméricas, descolamento das partículas sólidas e perdas viscoelásticas.

O propelente, para o caso de motores foguete colados deve exibir o maior alongamento máximo durante as fases em que ocorrem tensões térmicas e ignição. Durante a aceleração é necessário que a resistência máxima seja alta<sup>(38)</sup>.

Durante o teste de resistência à tração, após o início da formação dos vazios, começa a ocorrer aumento do volume da amostra<sup>(29,38,44,50)</sup>. Através de ensaios pressurizados, pode-se determinar precisamente o início da formação desses vazios e determinar o alongamento de descolamento e a razão de Poisson. O alongamento de descolamento varia com a temperatura porque a resistência da adesão entre o ligante e as partículas depende dela, entretanto a razão de Poisson é independente da mesma. Tal comportamento é esperado porque após completo descolamento a deformação apenas aumenta o tamanho dos vazios já formados<sup>(38)</sup>. Além da temperatura outros fatores que afetam as propriedades são a pressão, taxa de carga, umidade e envelhecimento.

É necessário que se saiba a influência da pressão no comportamento mecânico do propelente, porque durante a queima o propelente opera sob pressão que pode variar de 2 a 60 MPa. Para simular corretamente o fenômeno da queima os testes de tensão devem ser feitos com variação da mesma. Qualitativamente o efeito é de aumentar o alongamento de descolamento, pois dificulta o aparecimento dos vazios ao redor das partículas sólidas. Para a região considerada incompressível, é claro, a pressão não influencia as propriedades de maneira significativa, desde que a quantidade de vazios presentes é pequena<sup>(25)</sup>. No entanto, após essa fase, a influência da pressão é acentuada porque a mesma favorece o rasgamento do ligante e a propagação da trinca.

Traissac<sup>(51)</sup> demonstrou que existe um valor limite de pressão chamado de pressão de saturação acima da qual não se observa melhora das propriedades de ruptura, a depender das condições (velocidade de deformação e temperatura). Esta pressão parece ser proporcional ao módulo elástico do propelente.

Quando o propelente está sob tensão num teste de resistência à tração uniaxial, surgem os primeiros vazios na direção da tensão ao redor das partículas maiores. A tensão máxima convencionou-se ao máximo alongamento que o propelente pode suportar sem que ocorra a primeira ruptura entre partícula-polímero. A adesão entre as partículas sólidas e o ligante são de máxima importância. Mesmo a baixas taxas de carga, podem ocorrer falhas na adesão dessas superfícies ou no próprio ligante mais próximo à partícula (cavitação). Criam-se, então, os vazios e seu tamanho aumenta progressivamente com a tensão/deformação aplicada. Este fenômeno gera uma dissipação de energia resultando em comportamento viscoso. Quando esses vazios alcançam um tamanho significativo (alguns micrometros) começam a agir como microfalhas iniciando pequenas trincas no ligante, causando a falha do propelente. O conteúdo total de sólidos, o tamanho e a distribuição das partículas e a qualidade da adesão entre as mesmas e o ligante é que determinarão o início da formação desses vazios, mas o crescimento dos mesmos está ligada às características de rasgamento do ligante<sup>(25)</sup>. Este valor de alongamento de descolamento é de difícil determinação, porque este parâmetro pode variar com a temperatura, pressão e taxa de carga, e é um indicativo de boa integridade estrutural do propelente. Para propelente compósito à 20°C, pressão atmosférica e taxa de carga de 0,01 s<sup>-1</sup>, estima-se entre 7 e 12% o nível em que esses vazios começam a aparecer<sup>(27)</sup>. O propelente pode ser considerado como um material incompressível para pequenas deformações, ou seja, abaixo do alongamento de descolamento.

A capacidade de deformação além de depender de todos os fatores citados, depende também da forma como a carga é imposta, por exemplo, durante um resfriamento, de que forma o mesmo acontece<sup>(27)</sup>.

Duerr<sup>(29)</sup> sugere que se conduza testes para simular a pressurização durante a ignição aplicando uma carga no corpo de prova equivalente à tensão térmica, então pressurizando e tracionando à uma alta velocidade. Se não for possível realizar os testes sob pressão, utilizar os dados de ensaios não pressurizados através das curvas mestre correspondente ao tempo da ignição, retirando também os valores correspondentes às propriedades de falha, modificando esses valores para se levar em conta o efeito da pressão.

A análise dinâmico mecânica (DMA) surgiu como uma das ferramentas mais poderosa disponíveis para o estudo do comportamento de materiais poliméricos<sup>(46,52,53,54)</sup>. De uma forma generalizada, mede a resposta do material à uma tensão periódica e interpreta as propriedades viscoelásticas.

Através dos testes dinâmicos pode-se separar as respostas elásticas das viscosas à uma tensão ou deformação, fornecendo informação adicional sobre o comportamento mecânico além de caracterizar de forma mais íntima cada material especificamente. A resposta do material, o módulo complexo  $G^*$ , é dividida em módulo de armazenagem ou elástico,  $G'$  e o módulo de perda ou viscoso,  $G''$ .  $\tan\delta$  é a razão entre eles e pode ser considerado como um índice de viscoelasticidade do material, sendo útil para comparações entre materiais onde os módulos podem variar devido à alterações em composição, processamento ou geometria. Quanto menor o ângulo de fase ( $\tan\delta$ ) mais próximo o módulo elástico está do módulo complexo. Para a grande maioria de sistemas poliméricos sólidos não elastoméricos  $\tan\delta$  normalmente é abaixo de 0,1 e pode-se dizer que o módulo complexo é equivalente ao módulo elástico<sup>(52)</sup>.

Durante uma transição térmica, o módulo de perda ( $G''$ ) e  $\tan\delta$  aumentam e o módulo de armazenagem ( $G'$ ) diminui

rapidamente. O rápido aumento no módulo de perda indica um aumento da mobilidade estrutural do polímero, um processo de relaxação que permite movimento de grandes partes das cadeias individuais do polímero que não era possível abaixo da temperatura da transição. A  $T_g$  é a mais importante transição e durante a mesma as regiões dentro do polímero que não estão cristalizadas ou com ligações cruzadas adquirem um maior grau de liberdade. Sob uma tensão aplicada esta mobilidade adquire a forma de escoamento. Além da  $T_g$  outras relaxações secundárias são mostradas pelo DMA, como mudanças na mobilidade da estrutura do polímero ou movimentos de rotação que aparecerão como picos mais discretos.

O módulo de perda,  $G''$ , é uma medida da energia dissipada (damping) e então  $\tan\delta$  mede a razão da energia dissipada como calor para a energia armazenada pelo material durante um ciclo de oscilação.

Como viscoelasticidade é uma propriedade dependente do tempo, será também dependente da frequência de forma que processos lentos podem ser avaliados em frequências baixas e processos rápidos em frequências altas.

Através de um ensaio típico de DMA, a corrida de temperatura, fixa-se a frequência e a amplitude da tensão de oscilação do material e aumenta-se a temperatura a uma taxa definida de 2 ou 3°C/minuto. O módulo de perda, o de armazenagem e  $\tan\delta$  são medidos e apresentados num gráfico, onde são identificadas as transições que o polímero apresenta (pico do módulo de perda e de  $\tan\delta$ ).

Materiais elastoméricos como o propelente têm  $T_g$  abaixo da temperatura ambiente e os valores do módulo de armazenagem são tipicamente muito baixos a temperatura ambiente, e exibem  $\tan\delta$  relativamente baixo acima da  $T_g$ , indicando que enquanto

pequenas forças são necessárias para deformar o material, a recuperação será boa quando a tensão aplicada for removida. Quando o material é um elastômero com ligações cruzadas haverá um módulo baixo mas mensurável à altas temperaturas sem exibir um segundo declínio atribuído à temperatura de fusão  $T_m$ .

Através de um ensaio DMA pode-se definir as regiões de temperatura onde as propriedades do material são estáveis e as regiões de transição que podem impedir a utilização do produto por gerarem tensões.

Bhagawan <sup>(55)</sup> caracterizou o comportamento viscoelástico de propelentes através da determinação de  $\tan\delta$ ,  $T_g$  e curva mestra do módulo de relaxação. O módulo a tempos pequenos determina a resposta do propelente durante a pressurização de ignição enquanto as características de envelhecimento estão ligadas às propriedades com resposta à tempos longos. Utilizou a equação de WLF, e gerou as curvas mestre  $E' \times$  tempo reduzido ( $\log(t/a_T)$ ) cobrindo tempos de  $10^{-4}$  a  $10^4$  segundos. Os ensaios foram feitos entre  $-100^\circ\text{C}$  a  $100^\circ\text{C}$ .

O propelente pode ser considerado um material reforçado, onde as partículas de perclorato de amônio são a carga, e como a maioria das cargas se comporta como material elástico, porém, a interface carga-polímero se comporta como viscoelástico. Embora o módulo normalmente aumente com a adição de cargas, a  $T_g$  não é significativamente afetada.

Stacer <sup>(56)</sup> caracterizou e avaliou a resposta viscoelástica e as propriedades de adesão de alguns materiais, incluindo propelente sólido, à baixa deformação. Preocupou-se com dano dos corpos de prova, sugerindo a utilização de amostras virgens ou então permitindo tempo suficiente para a recuperação das deformações anteriores em

testes sucessivos, sugerindo um tempo de 15 minutos. Sugere relações exponenciais do tipo:

$$G' = A.y^m \quad e \quad G'' = B.y^n, \quad \text{Eq. 2.21}$$

onde A e B são os módulos de armazenagem e de perda a 1% de deformação, respectivamente, y é a amplitude da deformação e os expoentes m e n são fatores representando o grau da resposta não linear.

Ho<sup>(57)</sup>, utilizando ensaios de DMA, determinou a resposta do propelente às cargas térmicas, indicando a temperatura crítica na qual ocorrem o descolamento entre as partículas sólidas e o ligante ou trincas. Determinou também o número de ciclos térmicos necessários para induzir a falha no propelente. Durante os ciclos de baixa temperatura as tensões térmicas geradas são muito maiores que no ciclos de alta temperatura e essas tensões diminuem a cada ciclo devido ao dano mecânico provocado ao material até que não se observa nenhum dano sob a tensão térmica. O ciclo frio tem maior influência porque a baixas temperaturas as velocidades de contração térmica são diferentes, gerando as tensões que iniciam a trinca ou descolamento, abrindo-as. A altas temperaturas as tensões são de compressão, que tendem a fechar as trincas ou dificultar o descolamento. Através da determinação de  $\tan\delta$  indica-se a temperatura na qual os coeficientes de expansão térmica começam a diferir e, portanto, a temperatura crítica de falha.

A natureza viscosa do comportamento mecânico do propelente é demonstrado através dos ensaios de relaxação de tensão e fluência.

A relaxação de tensão, que consiste em submeter o corpo de prova à uma deformação constante e medir a evolução da

tensão, corresponde à carga mecânica que existe nos grãos propelentes do tipo colados armazenados à temperatura constante, abaixo da temperatura de cura<sup>(25)</sup>.

O ensaio de fluência, que consiste em submeter o corpo de prova à uma carga constante e avaliar a evolução da deformação corresponde à carga mecânica induzida ao propelente submetido à uma aceleração constante<sup>(25)</sup>.

No teste de relaxação de tensão, o módulo de relaxação de tensão é expresso por<sup>(25)</sup>:

$$E_R(t) = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon_i} \quad \text{Eq. 2.22}$$

No teste de fluência, a compliança (o inverso do módulo) é expressa por:

$$J(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma_i} \quad \text{Eq. 2.23}$$

Quando a variação do módulo de relaxação com o nível de deformação é pequeno, pode-se aplicar as leis de comportamento viscoelástico linear. Para uma certa temperatura pode-se utilizar a forma homográfica:

$$E_R(t) = E_1 + \frac{E_2}{\left(1 + \frac{t}{\tau}\right)^n} \quad \text{Eq. 2.24}$$

ou então a série de Prony:

$$E_R(t) = E_0 + \sum_{i=1}^N E_i e^{-t/\tau_i} \quad \text{Eq. 2.25}$$

onde  $E_0$ ,  $E_i$ ,  $\tau_i$  e  $n$  são constantes características do material que são determinadas experimentalmente.

Quando os testes de relaxação de tensão são realizados em corpos de prova uniaxiais, a tensão é expressa pela relação, válida para comportamento viscoelástico linear:

$$\sigma(t) = E_R(t)\varepsilon(0) + \int_0^t E_R(t-\tau) \frac{\delta\varepsilon}{\delta\tau} d\tau \quad \text{Eq. 2.26}$$

No caso de comportamento não linear, propõe-se o uso da expressão acima mas, com o módulo de relaxação como produto de dois termos:

$$E_R(t, \varepsilon) = E_{R1}(\varepsilon)E_{R2}(t) \quad \text{Eq. 2.27}$$

onde  $E_{R1}(\varepsilon)$  pode ter forma polinomial.

Existem outras formas de expressar o módulo de relaxação com comportamento não linear do propelente, no entanto nenhum modelo parece ser satisfatório e muita pesquisa deve ser feita nesse sentido.

Na maioria dos casos a representação do comportamento mecânico pode ser simplificada e permite que se represente através de uma função de vários parâmetros físicos como temperatura, pressão e taxa de deformação e na forma gráfica.

A modelagem do comportamento do propelente pode portanto ser feita de duas formas:

- Resultados experimentais são descritos de acordo com várias expressões matemáticas (polinomial, potência), que não são necessariamente suportadas fisicamente. A

precisão do modelo selecionado depende do número de testes realizados.

- Escolha de uma lei constitutiva que aproxima o comportamento baseada na modelagem do fenômeno físico envolvido durante os testes, como, por exemplo, a dissipação de energia através da criação dos vazios, crescimento de trincas e rasgamento do ligante até ocorrer a ruptura. Este método é baseado fisicamente e, portanto, mais real permitindo obter um modelo global de comportamento do propelente.

Ensaio de relaxação de tensão são úteis para se determinar o tempo de relaxação do propelente que é o tempo para que a tensão decaia para  $1/e$  de seu valor original. Se o material não se mostra sensível à temperatura ou tempo indica que possui longos tempos de relaxação. Esse tipo de teste caracteriza a natureza viscosa do comportamento mecânico do propelente. Para materiais viscoelásticos à temperaturas acima da  $T_g$ , o tempo de relaxação é inversamente proporcional a temperatura.

Pode-se realizar os testes de relaxação de tensão a temperaturas progressivamente maiores e então através do conceito tempo-temperatura construir as curvas mestre o que é muito útil pois fornece o comportamento à tempos muito longos. Entre cada etapa de acréscimo de temperatura a amostra deve ter um tempo mínimo para recuperação<sup>(58)</sup>.

Quando utilizando uma curva mestre convém lembrar que muitos efeitos como cristalização, pós cura, degradação oxidativa ou alívio de tensões que podem ocorrer durante um ensaio de DMA à certas temperaturas, não se observam à temperatura de referência. A incorporação do resultado dessas

mudanças estruturais nas predições a tempos longos pode introduzir sérios erros<sup>(52)</sup>.

O módulo de relaxação determinado para propelentes normalmente depende da temperatura e do nível de deformação, sendo que para um mesmo tempo o módulo diminui com o aumento da temperatura ou com o nível de deformação.

Se a variação do módulo de relaxação com o nível de deformação é pequeno, pode-se considerar o propelente como um material viscoelástico linear na faixa de deformação considerada.

Ensaio de fluência, onde uma carga constante é aplicada e mede-se a evolução da deformação, corresponde à carga induzida à propelentes sujeito à uma aceleração constante. Esse tipo de teste é indicado para se determinar as características de fratura do material, e aplicando-se uma carga fixa pode-se medir o tempo para falha<sup>(25)</sup>. Propelente sob carga constante exhibe inicialmente escoamento que qualitativamente é similar ao de elastômeros não carregados, mas, o descolamento das partículas pode começar e a deformação aumenta exponencialmente com o tempo<sup>(38,41)</sup>.

Em ensaios de resistência à tração uniaxiais em tensão, devemos lembrar que a inclinação das curvas tensão/deformação na região linear fornece o módulo complexo. O módulo complexo medido através de ensaio mecânico clássico de tensão/deformação é 10,05 vezes o módulo elástico medido pelo DMA<sup>(52)</sup>.

Duncan e Brousseau<sup>(59)</sup> compararam resultados do módulo de armazenagem ( $G'$ ) utilizando barras retangulares com módulo obtido em ensaios de resistência à tração uniaxial ( $E_t/3$ ), usando corpo de prova JANNAF para vários níveis de deformação correspondentes a tempos equivalentes, dentro de seus respectivos domínios de tempo. O propelente é considerado

como incompressível (razão de Poisson  $\nu=0,5$ ) de forma que o módulo de cisalhamento,  $G$ , está relacionado ao módulo de tensão uniaxial,  $E_t$ , através da relação:

$$G = \frac{E_t}{2(1+\nu)} \quad \text{Eq. 2.28}$$

como  $\nu=0,5$  vem:

$$G = \frac{E_t}{3} \quad \text{Eq. 2.29}$$

Em termos físicos, isso é válido porque a mudança em volume é desprezível comparada com a mudança na forma durante a deformação. Assumindo mudanças desprezíveis em volume,  $G'$  pode ser também relacionado a  $E_t$  de mesma forma.

Duncan<sup>(60)</sup> mostrou que os módulos obtidos por ensaio de resistência à tração uniaxial são consistentemente maiores que os módulos medidos como função do tempo determinado por ensaios de relaxação de tensão para um tempo equivalente, mas podem ser igualadas através de um fator de ajuste ( $A_f = 0,007$ ). Através desse procedimento é possível estimar o valor do módulo de relaxação para até 3,5 décadas de tempo. Utiliza o conceito de envelope de falha para os testes de resistência à tração uniaxiais, assumindo a premissa de que a linha de falha é independente do caminho, o que implica que os pontos de falha localizariam-se na mesma linha de falha independente do caminho até a falha ser determinado com taxa de deformação constante, taxa de tensão constante ou qualquer outro caminho tensão/deformação. Alguns autores<sup>(34)</sup> mostram que isto nem sempre é válido para propelentes, mas de qualquer forma o envelope é uma forma conveniente de apresentar dados de ensaio tensão/deformação.

Duncan<sup>(60)</sup> compara os resultados de deformação sob tração uniaxial com os obtidos por relaxação de tensão

justificando que a resistência à ruptura e o alongamento na carga máxima, ocorrem na região onde não se pode considerar o propelente viscoelástico linear, ou seja altas deformações. Os resultados uniaxiais são representados num gráfico com o inverso da velocidade de deformação, em unidades de tempo, o que possibilita a comparação direta com as curvas de relaxação de tensão.

Villeneuve e Lessard<sup>(61)</sup> correlacionaram os resultados obtidos por DMA (módulo de armazenagem) com os obtidos em ensaios uniaxiais (módulo de Young). Utilizou deformações de 0,001 e 2,5%. O módulo de armazenagem alto na região borrachosa equivale a uma diminuição da capacidade de deformação do propelente (durante o envelhecimento do propelente, ocorre oxidação, rompendo-se as duplas ligações e ocorrendo aumento das ligações cruzadas).

Perrault e Duchesne<sup>(62)</sup> utilizaram como critério para se avaliar a qualidade da adesão entre as partículas e o polímero, a altura do pico de  $\tan\delta$  e  $G''$  que estariam inversamente relacionados à qualidade da adesão. Comparou também com resultados obtidos em ensaios de tração uniaxial para avaliação da influência de fatores como; mudança de agente de ligação e quantidade, envelhecimento, influência de catalisador, da razão NCO/OH e da temperatura de cura. Mostram que os ensaios nem sempre podem ser comparados, porém, são complementares na avaliação do propelente.

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL  
SEÇÃO CIRCULANTE

### 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 - Materiais

O propelente utilizado nessa tese é o empregado no 1º, 2º e 3º estágio do VLS, denominado PC01/00/H05 e tem a seguinte composição básica (em peso):

Polibutadieno líquido hidroxilado (Petroflex).....	11,03%
Perclorato de amônio (AG Química).....	69,00%
Alumínio em pó (Alcoa).....	15,00%
Isoforona diisocianato (Hülls).....	0,90%
Aditivos complementares .....	4,07%

O material utilizado nos ensaios de resistência à tração e análise térmica DMA (corrida de temperatura) foi proveniente do lote C6/08/97 e o utilizado para os ensaios de relaxação de tensão DMA do lote S43/04/98.

As figuras 3.1 e 3.2 mostram as partículas de perclorato de amônio grosso (diâmetro de 400 $\mu$ ) e médio (diâmetro de 200 $\mu$ ) utilizados na composição do propelente.

A figura 3.3 mostra as partículas de alumínio utilizada na composição do propelente (diâmetro de 20 $\mu$ ).

A figura 3.4 mostra o ligante polimérico sem as partículas de perclorato de amônio após a cura. Para obter esse efeito o propelente curado foi lavado com água para retirar as partículas do perclorato de amônio. Os vazios observados na figura correspondem aos locais que essas partículas ocupariam.

As fotografias foram obtidas utilizando o Fotomicroscópio III Carl Zeiss, com a ampliação indicada nas figuras.

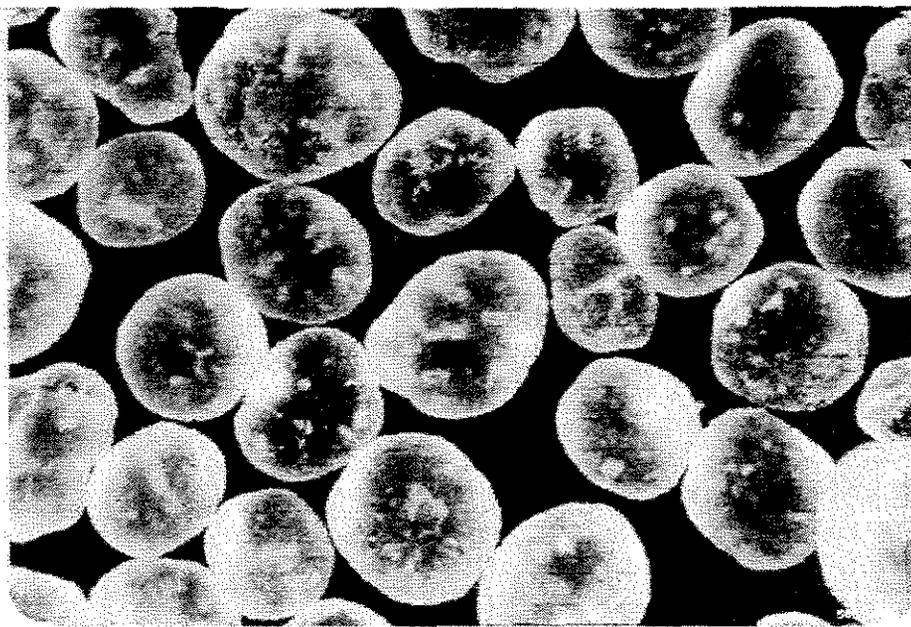


Figura 3.1 - Perclorato de amônio grosso. Ampliação 50 vezes.

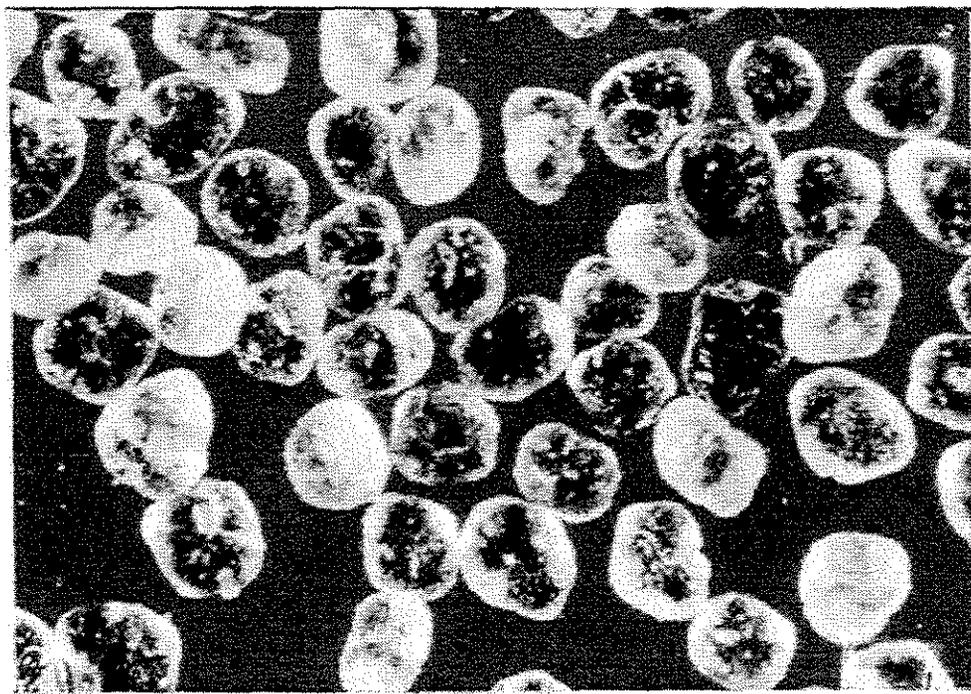


Figura 3.2 - Perclorato de amônio médio. Ampliação 31,25 vezes.

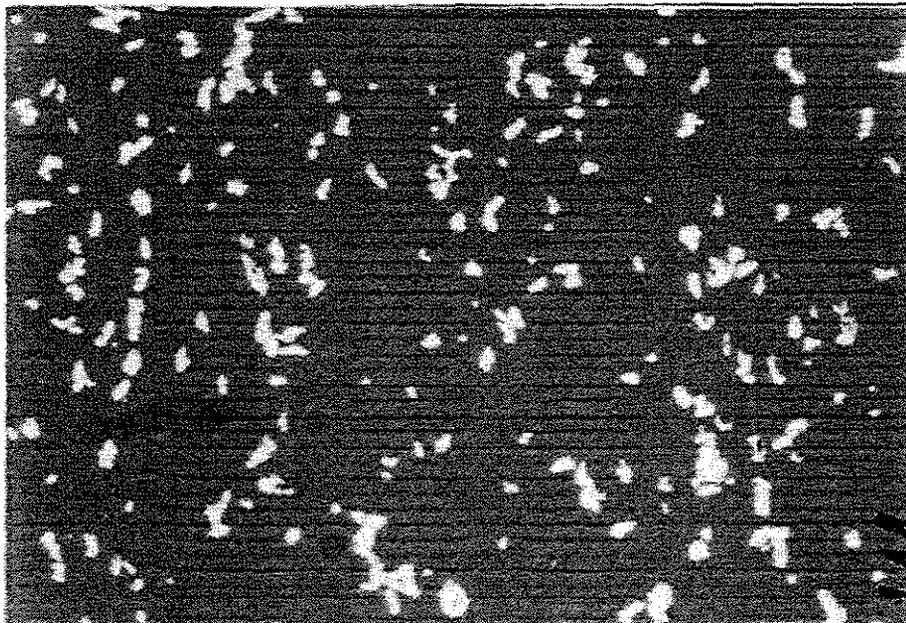


Figura 3.3 - Partículas de alumínio. Ampliação 78,75 vezes.

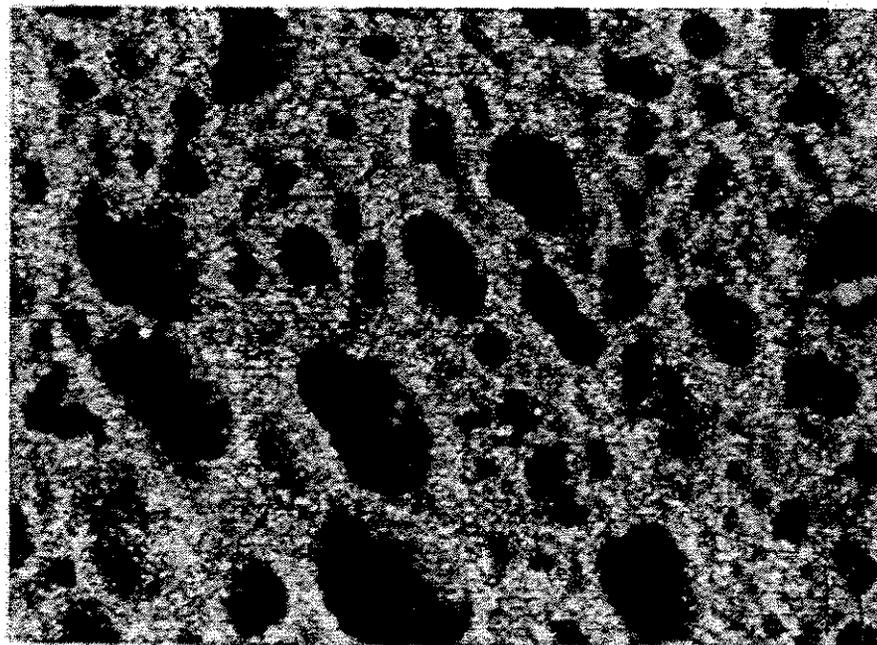


Figura 3.4 - Ligante polimérico. Ampliação 31,25 vezes.

## 3.2 - Métodos

### 3.2.1 - Preparação dos corpos de prova

O material utilizado na fabricação dos corpos de prova foi obtido carregando-se o propelente em caixas apropriadas, denominadas C-6, com capacidade de 10kg, que forneceram após a cura, blocos de propelente.

A cura ocorreu em estufas elétricas a 45°C por 192 horas. O material foi retirado das caixas e envolvido em papel alumínio e estocado a temperatura ambiente, em ambiente não climatizado até a data de ensaio.

Os ensaios só puderam ser realizados após 326 dias de armazenagem. O efeito do envelhecimento do propelente não é considerado nessa tese, porém deve-se ter em mente que as propriedades obtidas não são de um material recém-preparado.

Cada bloco do material forneceu 14 fatias de propelente. As fatias das extremidades dos blocos foram desprezadas por estarem mais expostas às condições ambiente. Cada fatia forneceu 12 corpos de prova. Os corpos de prova das pontas das fatias foram destinados a testes prévios, sendo aproveitados para os ensaios efetivos apenas os corpos de prova internos, considerados mais protegidos.

O corte das fatias foi realizado utilizando uma serra elétrica e os corpos de prova obtidos através de prensagem de um cunho no formato desejado sobre a fatia de propelente.

Todos os corpos de prova foram preparados no mesmo dia e estocados em estufa à vácuo e temperatura ambiente até o momento do ensaio. Cada condição de ensaio utilizou de 6 a 8 corpos de prova.

O corpo de prova utilizado para os ensaios de resistência a tração uniaxial é o modelo JANNAF mostrado na Figura 3.5. O Procedimento de ensaio seguiu a norma NBR 9719/87 "Propelentes Composite ou Base Dupla para uso Aeroespacial. Ensaio de Tração - Método de ensaio".

Para o ensaio de DMA, corrida de temperatura, utilizou-se o corpo de prova retangular mostrado na Figura 3.6a. Foram preparados 3 corpos de prova, ensaiados sob mesma condição.

Para o ensaio de DMA, relaxação de tensão, utilizou-se o corpo de prova retangular mostrado na Figura 3.6b. Foram fabricados 9 corpos de prova, sendo que foram testados a 7 temperaturas e 3 deformações diferentes. Para cada condição de deformação foram utilizados 3 corpos de prova, que eram submetidos à variação da temperatura.

### **3.2.2 → Ensaio de resistência à tração uniaxial**

O ensaio foi realizado no Laboratório de Propriedades Mecânicas da Divisão de Química do IAE/CTA, e foi utilizada a máquina de tração universal Instron modelo 1130, com capacidade de carga máxima de 500kg, afastamento máximo das travas 1145mm. Acoplada a mesma utilizou-se uma câmara climática Instron modelo 3111, que manteve a temperatura na faixa de 60°C a -60°C. As amostras foram resfriadas utilizando nitrogênio líquido ou aquecidas através de resistência elétrica. Para cada condição de ensaio era permitido um tempo de 20 minutos para acondicionamento do corpo de prova. Os ensaios foram realizados sob as temperaturas de -60°C, -40°C, -20°C, 0°C, 26°C, 40°C e 60°C. As velocidades de deformação utilizadas foram; 0,5; 5; 50 e 500mm/min.

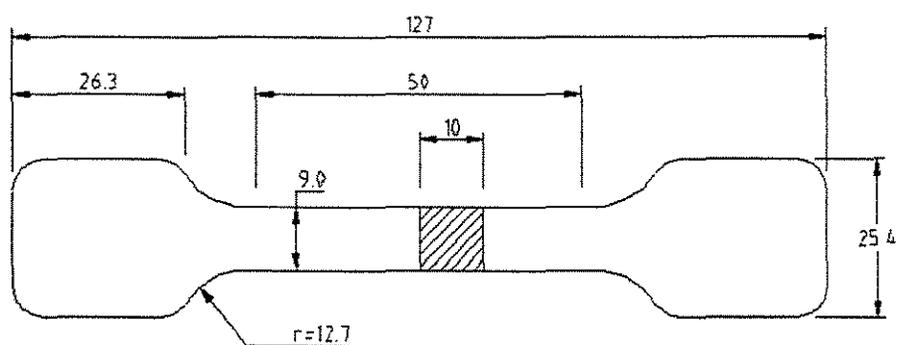
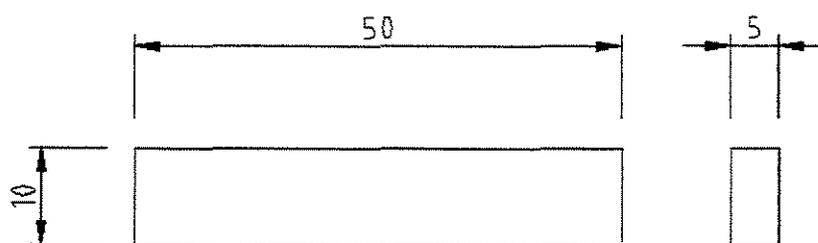


Figura 3.5 - Corpo de prova JANNAF (dimensões em mm).



(a)

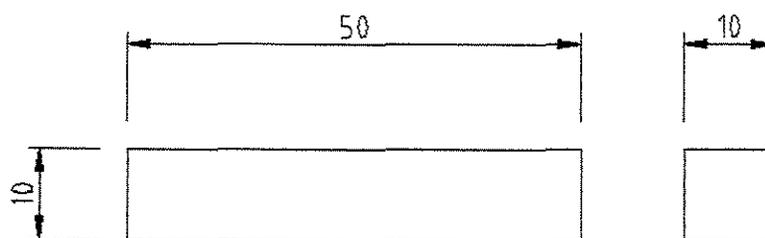


Figura 3.6 Corpos de prova para análise térmica.

a) ensaio dinâmico mecânico (dimensões em mm)

b) ensaio de relaxação de tensão (dimensões em mm)

A área de cada corpo de prova foi determinada medindo a espessura do mesmo e multiplicando pela largura, que é constante e determinada pelo cunho.

Mediu-se a carga aplicada à cada corpo de prova e o alongamento correspondente até a ruptura. Calculou-se a média e o desvio padrão dos ensaios para cada condição (6 a 8 ensaios aproveitáveis). Para a confecção das curvas mestre e envelope de falha são utilizados os resultados referentes à resistência máxima corrigida e correspondente alongamento corrigido.

O módulo é calculado pelo método da tangente na região de baixa deformação ( $\epsilon=2\%$ ). Escolheu-se esse nível de deformação para possibilitar a comparação com os resultados dos ensaios de relaxação de tensão, que são dessa ordem de grandeza.

A taxa de deformação R foi calculada da seguinte forma:

$$R = \frac{\text{deformação}}{\text{tempo}} = \frac{\Delta l}{t \ l_0} = \frac{\text{velocidade}}{l_0}$$

$$R = \frac{\text{mm/min}}{\text{mm}} = \text{min}^{-1} \quad \text{Eq. 3.1}$$

Para o corpo de prova utilizado (JANNAF);  $l_0 = 50\text{mm}$ .

A temperatura de referência utilizada na equação WLF para o cálculo de  $a_T$  é  $T_r = (T_g + 50)$  e as constantes  $C_1 = 8,86$  e  $C_2 = 101,6$ . A  $T_g$  foi determinada experimentalmente pelo DMA e  $T_g = -61,52^\circ\text{C}$  (211,63K).

Para a elaboração das curvas mestre e envelope de falha do propelente, utilizou-se as correções;  $T_r/T$  para compensar

as variações de temperatura como prediz a teoria clássica da elasticidade e  $(1+\varepsilon)$  para compensar o decréscimo na área da amostra sob carga. Portanto o valor da tensão corrigida será:

$$\sigma_{\text{corrigida}} = \sigma_{\text{max}} (1 + \varepsilon) \frac{T_r}{T} \quad \text{Eq. 3.2}$$

Para o alongamento utilizou-se a correção  $(1+\varepsilon)$  e não a indicada pela equação 2.14 por ser a fórmula mais utilizada por vários autores.

### 3.2.3 - Ensaio dinâmico mecânico

O ensaio foi realizado no Laboratório Instrumental da Divisão de Química do IAE/CTA, utilizando o analisador térmico TA 2100, com módulo DMA 983 (TA Instruments).

As amostras foram acondicionadas a temperatura de 25°C por 40 horas antes de iniciar o teste. Utilizou-se o modo de frequência fixa de 1Hz com amplitude de oscilação de 0,2mm. Os corpos de prova com dimensões (50x10x5mm) foram colocados entre as garras verticais sob as molas de tensão constante, (distância=25,00mm) e receberam o torque manual. O resfriamento foi feito através do acessório LNCA II utilizando nitrogênio líquido até -110°C e aquecimento realizado à taxa de 3°C/min até 60°C.

Foram realizadas 3 corridas e calculou-se a média dos resultados obtidos para módulo de perda  $E''$ , módulo de armazenagem  $E'$  e  $\tan\delta$ . A  $T_g$  é obtida através da temperatura correspondente ao máximo da curva do módulo de perda.

### 3.2.4 - Ensaio de relaxação de tensão

O ensaio foi realizado no mesmo laboratório e equipamento citado no item anterior.

Os corpos de prova (50x10x10mm) foram acondicionados à temperatura ambiente até o momento do ensaio. Foram utilizadas garras verticais, com 15mm de distância e torque manual para não deformar a amostra.

O corpo de prova foi resfriado com nitrogênio líquido até  $-60^{\circ}\text{C}$ , acondicionado por 10 minutos e submetido à um deslocamento de 1,0mm durante 30 minutos e medindo a tensão na temperatura inicial. A seguir era permitido um tempo de recuperação de 20 minutos com a retirada da força aplicada, com a amostra voltando a posição inicial. Então a amostra era submetida à temperatura seguinte, deformada novamente e o ciclo repetido.

Foram utilizadas as temperaturas de  $-60^{\circ}\text{C}$ ,  $-40^{\circ}\text{C}$ ,  $-20^{\circ}\text{C}$ ,  $0^{\circ}\text{C}$ ,  $20^{\circ}\text{C}$ ,  $40^{\circ}\text{C}$ ,  $60^{\circ}\text{C}$ .

A seguir, repetiu-se o procedimento para os deslocamentos de 0,8 e 0,6 mm.

A deformação sofrida pelo corpo de prova depende das dimensões da amostra, do deslocamento do braço e de parâmetros do equipamento sendo que foram utilizadas as permitidas pelo mesmo. Para os deslocamentos fornecidos, obtém-se as deformações de 1,61;1,30 e 0,97% respectivamente.

A curva mestre para o módulo de relaxação foi construída para deformação de 1,61% para a temperatura de referência de  $-11,52^{\circ}\text{C}$ , utilizando a equação de WLF. Utilizando  $a_T$  construiu-se também a curva mestre para a temperatura de  $20^{\circ}\text{C}$ .

## 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 - Ensaio de Resistência à Tração Uniaxial

Os resultados dos ensaios realizados são mostrados nas figuras 4.1 a 4.11. As curvas não apresentam os dados com os valores corrigidos como descrito pelas equações 2.14 porque foram geradas logo após os ensaios e devem ser analisadas qualitativamente. Na tabela 4.1 estão registrados os valores médios e respectivos desvios padrão, da resistência à tração máxima e alongamento correspondente. Os valores utilizados para a construção das curvas mestras são; resistência à tensão corrigida (em MPa), módulo (obtido pelo método da tangente na região de baixa deformação como indicado na figura 4.1 pelo ângulo  $\theta$ ) e alongamento corrigido.

As figuras 4.1 a 4.4 mostram a influência da temperatura nas propriedades medidas nas diversas velocidades. As figuras 4.5 a 4.11 mostram os resultados reorganizados para mostrar a influência da velocidade para cada temperatura de ensaio.

Pode-se observar que para todas as velocidades utilizadas a resistência e o módulo do propelente aumentam quando se diminui a temperatura. O alongamento à resistência máxima aumenta progressivamente quando se abaixa a temperatura até  $-20^{\circ}\text{C}$  e depois volta a diminuir, para todas as velocidades de ensaio testadas. Este comportamento pode ser explicado devido à proximidade da  $T_g$  que dificulta a movimentação das moléculas poliméricas. A  $60^{\circ}\text{C}$  o valor decresce significativamente e pode indicar a ocorrência de fenômenos como envelhecimento, descolamento das partículas de perclorato do ligante polimérico, cisão de cadeias ou degradação superficial do corpo de prova.

Tabela 4.1- Resultados de ensaio de tração uniaxial

T (°C)	T (K)	Velocidade mm/min	R(taxa def.) min <sup>-1</sup>	log R	log a <sub>r</sub>	log R · a <sub>r</sub>	Tr/T	s(%)	(1 + s)	σ <sub>n</sub> (kgf/cm <sup>2</sup> )	σ <sub>n</sub> (MPa)	σ <sub>corrigido</sub> (MPa)	Módulo (MPa)
- 60	213,15	0,5	0,01	-2		6,086		19 ± 3	1,19	20,69 ± 0,96	2,03	2,97	37,5 ± 11,0
		5,0	0,1	-1		7,086		20 ± 2	1,20	26,24 ± 1,21	2,57	3,79	20,0 ± 3,5
		50	1	0	8,086	8,086	1,23	21 ± 2	1,21	36,64 ± 1,96	3,59	5,34	15,0 ± 4,5
		500	10	1		9,086		20 ± 2	1,20	49,66 ± 1,10	4,87	7,19	16,0 ± 6,5
- 40	233,15	0,5	0,01	-2		1,451		28 ± 4	1,28	12,04 ± 0,96	1,18	1,69	20,0 ± 5,5
		5,0	0,1	-1		2,451		26 ± 2	1,26	14,14 ± 0,19	1,39	1,96	26,5 ± 1,5
		50	1	0	3,451	3,451	1,12	28 ± 1	1,28	18,62 ± 0,67	1,82	2,67	44,0 ± 5,0
		500	10	1		4,451		29 ± 2	1,29	25,63 ± 0,70	2,51	3,63	29,5 ± 11,0
- 20	253,15	0,5	0,01	-2		- 1,193		36 ± 2	1,36	7,98 ± 0,52	0,78	1,09	9,0 ± 2,5
		5,0	0,1	-1		- 0,193		36 ± 1	1,36	9,8 ± 0,14	0,96	1,34	11,0 ± 3,0
		50	1	0	0,807	0,807	1,03	37 ± 2	1,37	11,56 ± 0,22	1,13	1,59	16,0 ± 3,0
		500	10	1		1,807		45 ± 4	1,45	15,05 ± 0,30	1,48	2,21	16,0 ± 2,0
0	273,15	0,5	0,01	-2		- 2,902		33 ± 6	1,33	5,14 ± 0,49	0,50	0,64	7,5 ± 2,0
		5,0	0,1	-1		- 1,902		31 ± 2	1,31	7,00 ± 0,25	0,69	0,87	10,0 ± 0,5
		50	1	0	-0,902	- 0,902	0,96	34 ± 1	1,34	8,38 ± 0,14	0,82	1,05	9,5 ± 1,5
		500	10	1		0,098		44 ± 2	1,44	10,72 ± 0,25	1,05	1,45	9,0 ± 2,5
27	300,15	0,5	0,01	-2		- 4,436		26 ± 4	1,26	4,23 ± 0,30	0,41	0,45	6,0 ± 3,0
		5,0	0,1	-1		- 3,436		29 ± 2	1,29	5,12 ± 0,25	0,50	0,56	6,5 ± 1,0
		50	1	0	- 2,436	- 2,436	0,87	34 ± 2	1,34	5,44 ± 0,52	0,53	0,62	6,5 ± 1,0
		500	10	1		- 1,436		45 ± 2	1,45	7,53 ± 0,29	0,74	0,93	6,0 ± 1,0
40	313,15	0,5	0,01	-2		- 4,981		27 ± 2	1,27	3,15 ± 0,10	0,31	0,33	4,5 ± 1,5
		5,0	0,1	-1		- 3,981		29 ± 2	1,29	4,06 ± 0,14	0,40	0,43	4,5 ± 1,5
		50	1	0	- 2,981	- 2,981	0,84	35 ± 2	1,35	5,58 ± 0,09	0,55	0,62	4,5 ± 0,5
		500	10	1		- 1,981		41 ± 1	1,41	6,79 ± 0,06	0,67	0,79	3,5 ± 1,0
60	333,15	0,5	0,01	-2		- 5,66		24 ± 3	1,24	2,83 ± 0,12	0,28	0,27	4,0 ± 1,5
		5,0	0,1	-1		- 4,66		25 ± 1	1,25	3,75 ± 0,04	0,37	0,37	3,5 ± 0,5
		50	1	0	- 3,660	- 3,66	0,79	27 ± 1	1,27	4,88 ± 0,13	0,48	0,48	4,5 ± 1,0
		500	10	1		- 2,66		35 ± 1	1,35	6,08 ± 0,10	0,60	0,64	2,5 ± 0,5

Existe uma diferença básica entre ruptura acima da  $T_g$  quando as cadeias têm chance de mudar sua configuração antes da falha ocorrer na amostra e abaixo ou próximo da  $T_g$  quando a configuração está imobilizada durante o tempo de experimento.

A ruptura está associada com quebra de ligações primárias e este processo depende da taxa de deformação. O início da fratura envolve as não homogeneidades estruturais, microscópicas, que podem levar à cavitação no ligante ou descolamento quando se trata de compósitos, formando as microfalhas e se a tensão é suficiente para causar a propagação, ocorre a ruptura.

O efeito da velocidade de ensaio é aumentar o módulo e a resistência para qualquer temperatura. Para o alongamento também ocorre essa melhora, porém para temperaturas abaixo de  $-20^\circ\text{C}$  essa melhora é pouco acentuada, devido à proximidade da  $T_g$  que mantém as cadeias mais congeladas.

Deve-se ter bastante cuidado ao interpretar os valores obtidos para o módulo. O método, inclinação inicial da curva é muito impreciso, porque os valores obtidos nessa região têm um erro experimental muito grande.

Para se definir o alongamento de descolamento de forma precisa é necessário realizar ensaios pressurizados para determinar o aumento de volume da amostra, através da variação da pressão, para detectar o início da formação dos vazios<sup>(25)</sup>.

Pode-se afirmar que o início do descolamento ocorre quando o desvio da linearidade da curva se torna evidente. Os pontos de descolamento partícula-polímero começam a agir como microfalhas que iniciam as pequenas trincas no ligante, sendo que ao atingir o alongamento correspondente à resistência

máxima começa a ocorrer o rasgamento do ligante polimérico<sup>(25, 41)</sup>.

O alongamento de descolamento varia com a velocidade de ensaio e temperatura e a partir da análise das figuras 4.5 e 4.11 podemos definir os seguintes valores aproximados:

Velocidade de ensaio	Alongamento de descolamento
0,5 mm/min	5% (-60°C) a 2% (60°C)
5 mm/min	8% (-60°C) a 4% (60°C)
50 mm/min	10% (-60°C) a 5% (60°C)
500 mm/min	12% (-60°C) a 5% (60°C)

O aumento da velocidade de ensaio aumenta o valor do alongamento de descolamento. Quanto maior o valor desse alongamento, melhor é a adesão partícula-polímero, sendo portanto um indicativo da qualidade de integridade estrutural do grão. Nos ensaios à alta velocidade a deformação é sustentada principalmente pelo ligante<sup>(25)</sup>.

O efeito da pressão é de adiar o início do descolamento o que é vantajoso na ignição. Além disso, diminui o número de vazios, portanto pode-se generalizar que as propriedades limites, resistência à tração máxima e alongamento correspondente, aumentam com o aumento da pressão. Esse aumento das propriedades ocorre até uma pressão limite denominada de pressão de saturação e depende das condições de ensaio, como temperatura e velocidade, e parece ser proporcional ao módulo elástico do propelente<sup>(25, 29)</sup>.

Sob condições reais no grão propelente, as tensões induzidas por encolhimento térmico e por aumento de pressão na ignição são as mais severas. O nível médio de deformação é inferior à deformação à qual começa a ocorrer os vazios

(alongamento de descolamento). A presença desses vazios é que vai tornar o propelente compressível<sup>(25,29)</sup>.

Pode-se então assumir que o propelente é incompressível para baixas deformações, visto que não ocorre aumento de volume devido à formação dos vazios. Isto é particularmente válido para as deformações induzidas termicamente. Na ignição o comportamento do propelente sob pressão leva a um material incompressível seja qual for a carga aplicada.

O comportamento a baixas velocidades é similar ao comportamento a altas temperaturas, sugerindo o conceito de superposição de tempo e temperatura. Nos ensaios onde se varia a velocidade, o efeito do tempo é representado pela velocidade de ensaio,  $R^{(25)}$ .

A figura 4.12 mostra a equação WLF em sua forma gráfica. Os valores altos de  $a_T$  correspondem às temperaturas baixas e aos eventos que ocorrem num curto espaço de tempo como a ignição. Analogamente os baixos valores de  $a_T$  correspondem às temperaturas altas, a eventos longos como estocagem do propelente<sup>(25,29,40,43,44,45)</sup>.

A figura 4.13 mostra os resultados de resistência a tração máxima x velocidade de ensaio em gráfico logarítmico em função da temperatura. Utilizando  $a_T$  obtido pela equação de WLF, constrói-se a curva mestre na temperatura de referência como mostrado na figura 4.14. Através dessa curva mestra os valores de resistência à tração máxima são definidos para tempos mais longos, equivalente ao propelente estocado e tempos curtos, equivalente à ignição, condições experimentais difíceis de se estabelecer.

A figura 4.15 mostra a curva mestre para alongamento à tensão máxima que pode ser utilizada para prever se o propelente mantém a integridade na ignição. Sabendo-se a que temperatura o foguete vai operar, calcula-se  $a_T$  pela equação WLF. A velocidade de deformação  $R$ , é estimada através da deformação em anel do envelope motor causado pelo aumento da pressão interna. Com o valor determinado de  $Ra_T$ , determina-se o alongamento que o propelente vai sofrer na ignição. Se esse valor for inferior ao valor determinado experimentalmente, o propelente suportará as cargas de ignição e não ocorre a falha<sup>(40)</sup>.

Durante a estocagem os valores de  $\log a_T$  situam-se próximos a -4 ( $R$  baixo, temperatura alta,  $a_T$  baixo) e para a ignição próximos a 7 ( $R$  alto, temperatura baixa,  $a_T$  alto) (25, 29, 40, 43, 44, 45).

A figura 4.16 mostra os resultados do módulo  $\times$  velocidade de ensaio em função da temperatura em escala logarítmica. Pode-se observar alguns desvios principalmente para as temperaturas limites (-60 e 60°C) devido aos erros experimentais associados ao método de determinação do módulo e às características do material nessas temperaturas como citado anteriormente. A curva mestre para o módulo na temperatura de referência como mostrado na figura 4.17 é construída utilizando  $a_T$  obtida pela equação WLF. Os resultados a 60°C foram desconsiderados.

A figura 4.18 mostra a curva mestre para o módulo à temperatura de 26°C construída utilizando  $a_T$  obtido pela equação WLF. Para isso somou-se aos valores da abcissa da figura 4.17, o valor de  $\log a_T$  para a temperatura desejada, no caso  $\log a_T = -2,436$ . Analogamente é possível obter a curva mestre para qualquer temperatura, desde que dentro da faixa experimental.

A construção de curvas mestre é bastante útil para caracterizar o comportamento mecânico do propelente desde eventos rápidos como ignição que ocorrem em milissegundos a eventos longos, como estocagem que leva anos, condições difíceis de se obter experimentalmente.

Os valores obtidos para  $a_T$  através da equação de WLF nem sempre são os mais adequados para os dados experimentais. Pode-se utilizar o deslocamento manual, ou outros modelos matemáticos para  $a_T$ .

A curva mestre para alongamento exhibe um espalhamento maior. Resultados práticos demonstram que para propelente a variação do alongamento é maior do que a resistência à tração sob influência dos fatores externos<sup>(25)</sup>.

O envelope de falha é uma forma útil de caracterizar o propelente porque indica a região de integridade, o efeito de tensões ou deformações constantes. Como é independente do ensaio (caminho) a falha sempre ocorre no limite do envelope, independente se está havendo escoamento, relaxação de tensão, extensão à ruptura ou qualquer outro caminho tensão-deformação<sup>(40,45,48)</sup>.

A figura 4.19 mostra o envelope de falha para o propelente utilizado. A mudança na velocidade de ensaio ou na temperatura desloca o ponto de ruptura ao longo da linha de falha. Indica sob que condições o propelente se mantém íntegro, mostrando pela linha de ruptura que condições acarreta a falha. Na figura está indicado os ensaios de fluência e relaxação de tensão genéricos que levariam à falha.

Observando essa figura, nota-se um valor limite de resistência à tração, correspondente à deformações bem pequenas em baixas temperaturas (próxima da  $T_g$ ). À taxas moderadas e temperaturas maiores, a capacidade de deformação

do propelente aumenta e a resistência diminui correspondentemente. Finalmente à taxas bem baixas (ou altas temperaturas) o envelope de falha indica um valor limitante de deformação que não pode ser excedido sem ocorrência de falha. Esta condição corresponde à deformação por estocagem imposta ao grão propelente.

Os dados obtidos de tensão x alongamento, são utilizados para monitorar a reprodutibilidade entre os diversos lotes de propelente. Os testes mais elaborados e construção de curvas mestres são usados para caracterizar novos materiais em desenvolvimento, criação de bancos de dados e análise estrutural do grão.

Propelentes colados exigem um alongamento de ruptura alto durante a ignição e armazenagem e uma alta resistência à tração durante a aceleração em vôo<sup>(25)</sup>.

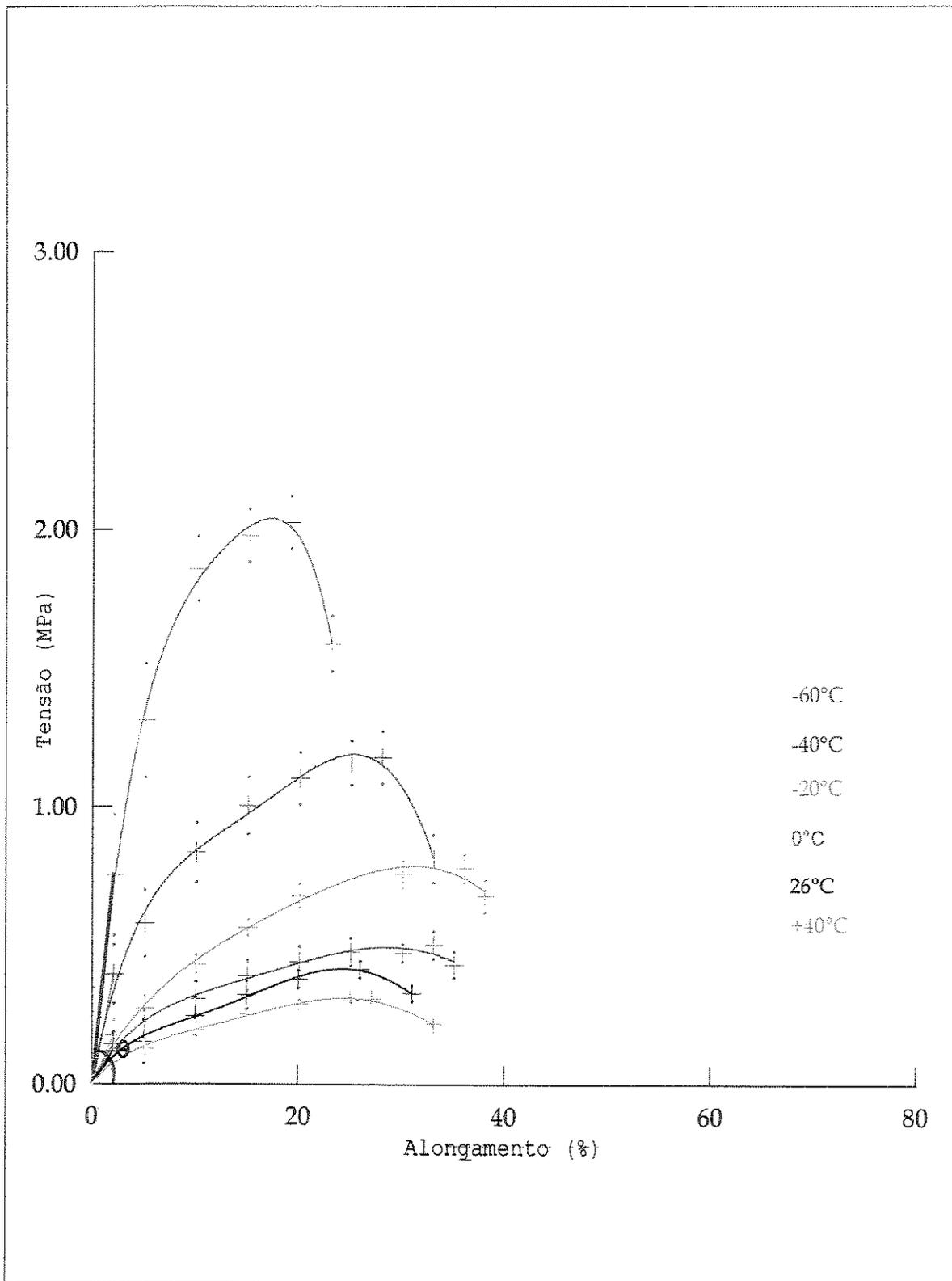


Figura 4.1 - Curvas tensão x alongamento em função da temperatura para velocidade de ensaio: 0,5 mm/min

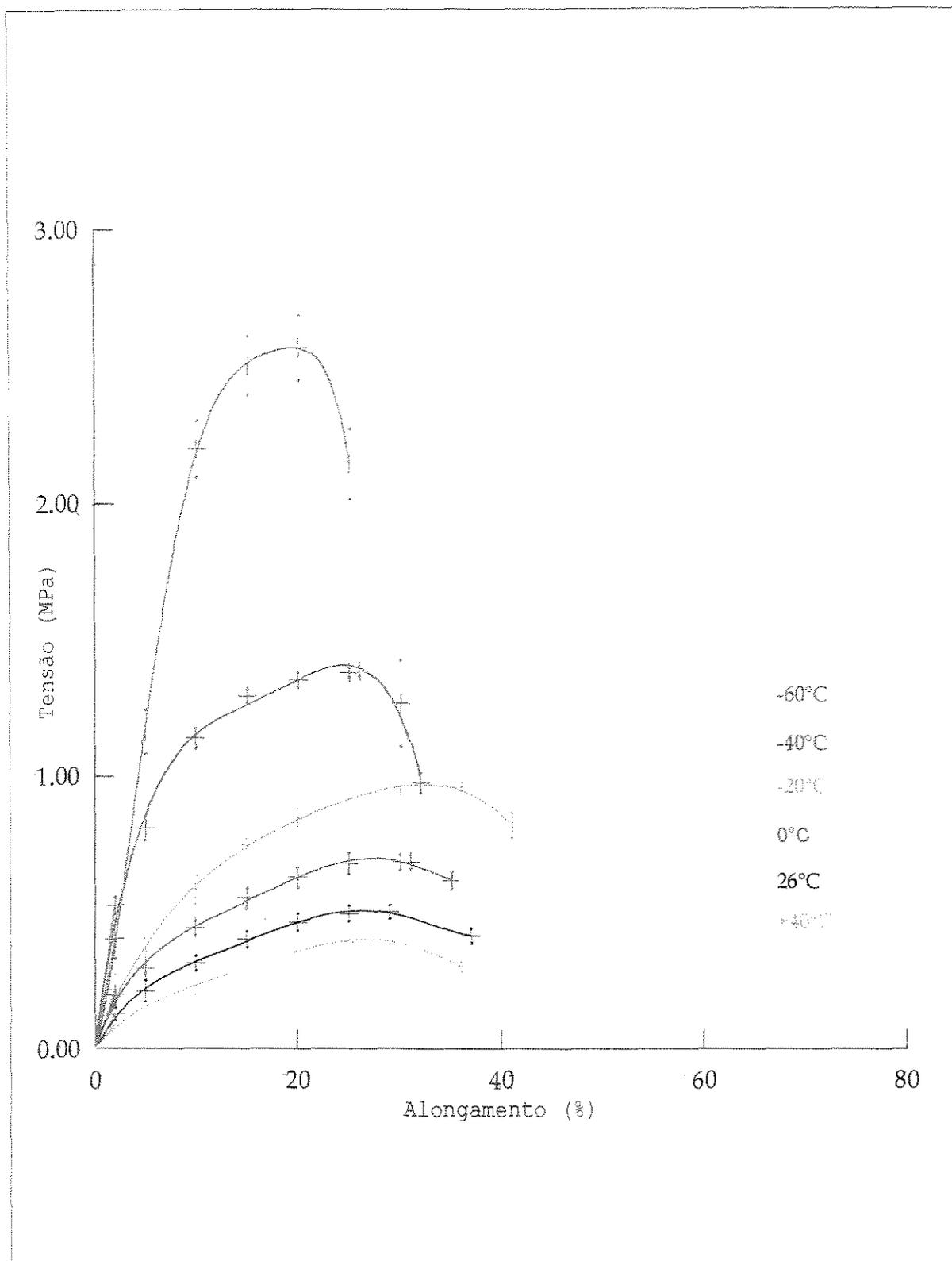


Figura 4.2 - Curvas tensão x alongamento em função da temperatura para velocidade de ensaio: 5 mm/min

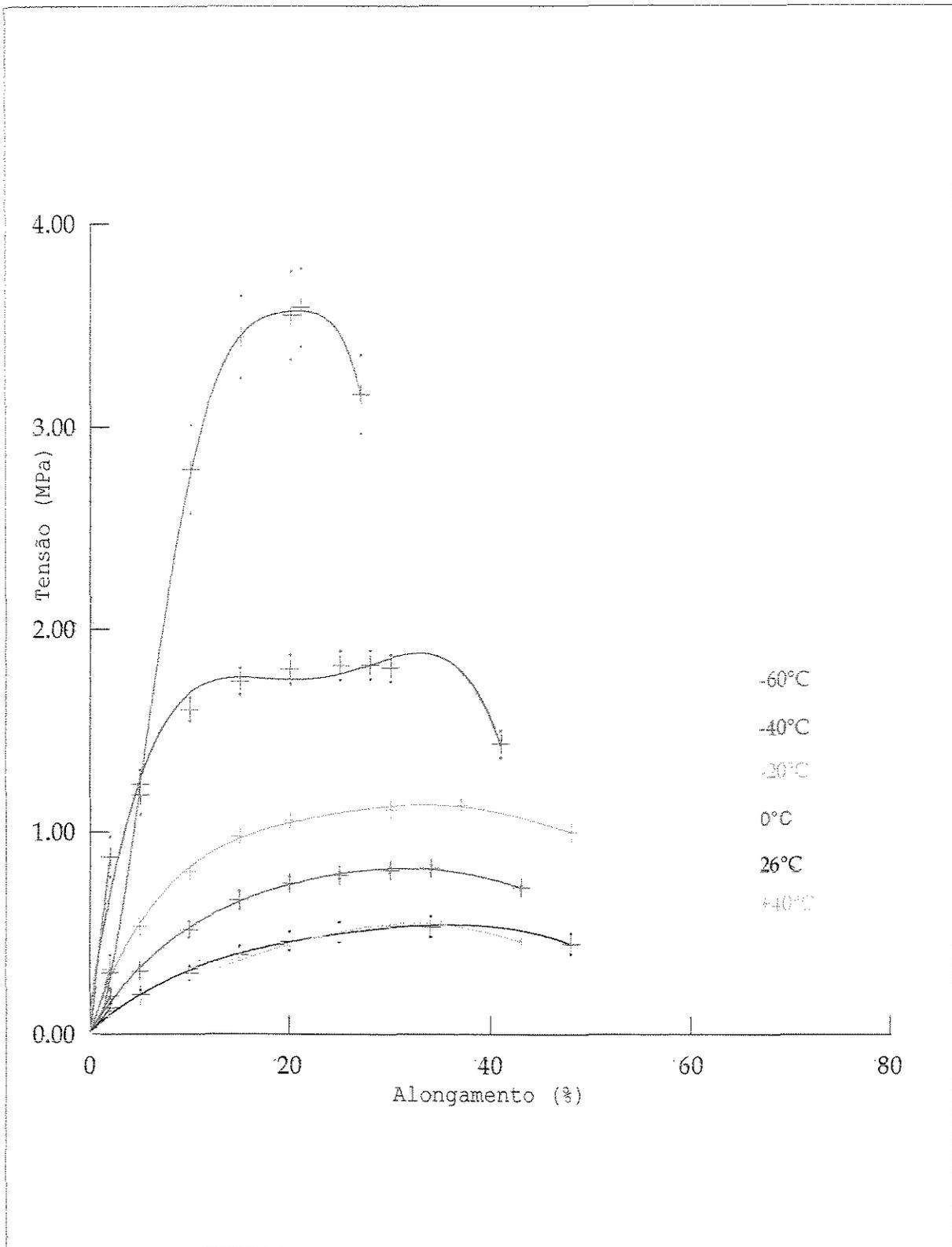


Figura 4.3 - Curvas tensão x alongamento em função da temperatura para velocidade de ensaio: 50 mm/min

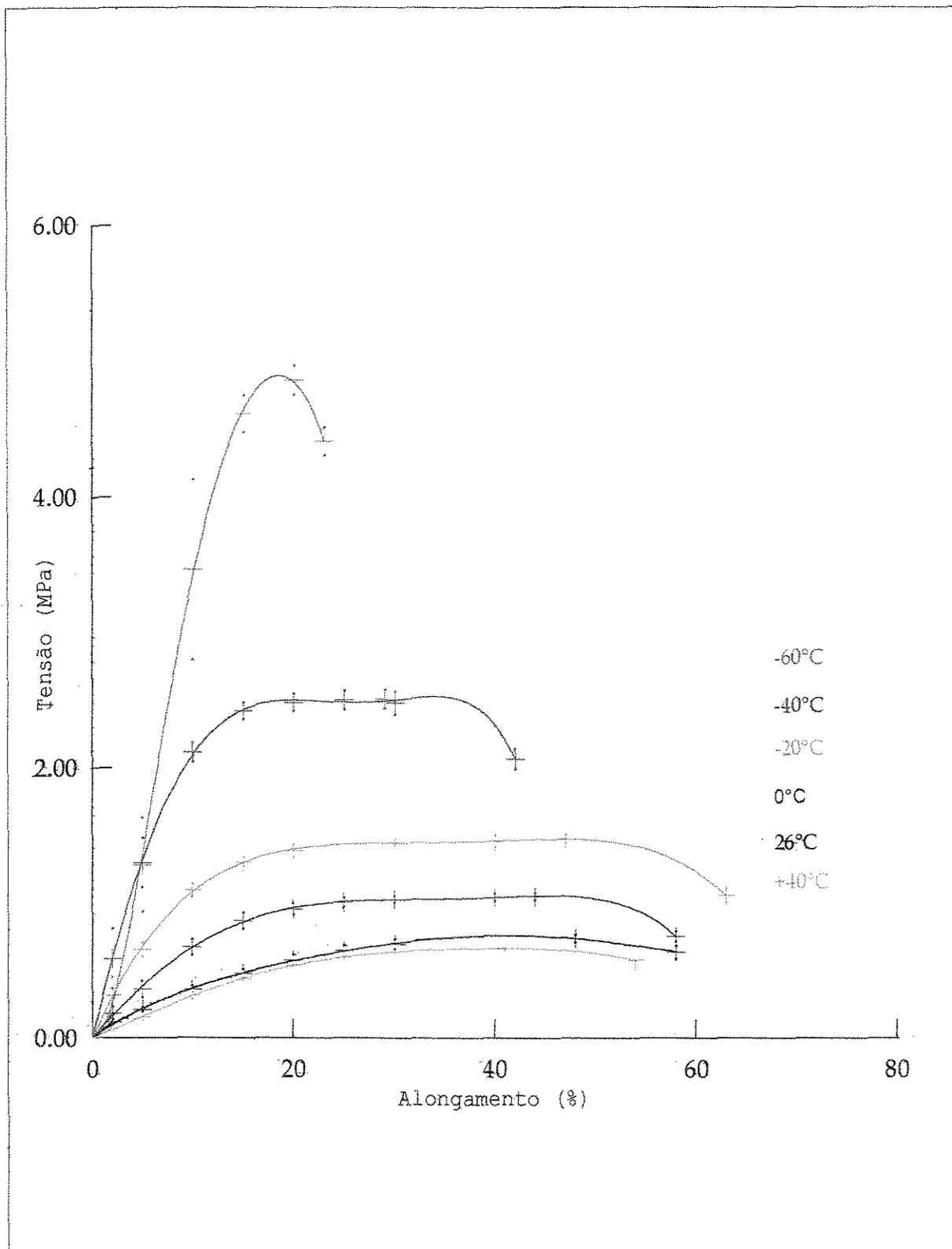


Figura 4.4 - Curvas tensão x alongamento em função da temperatura para velocidade de ensaio: 500 mm/min

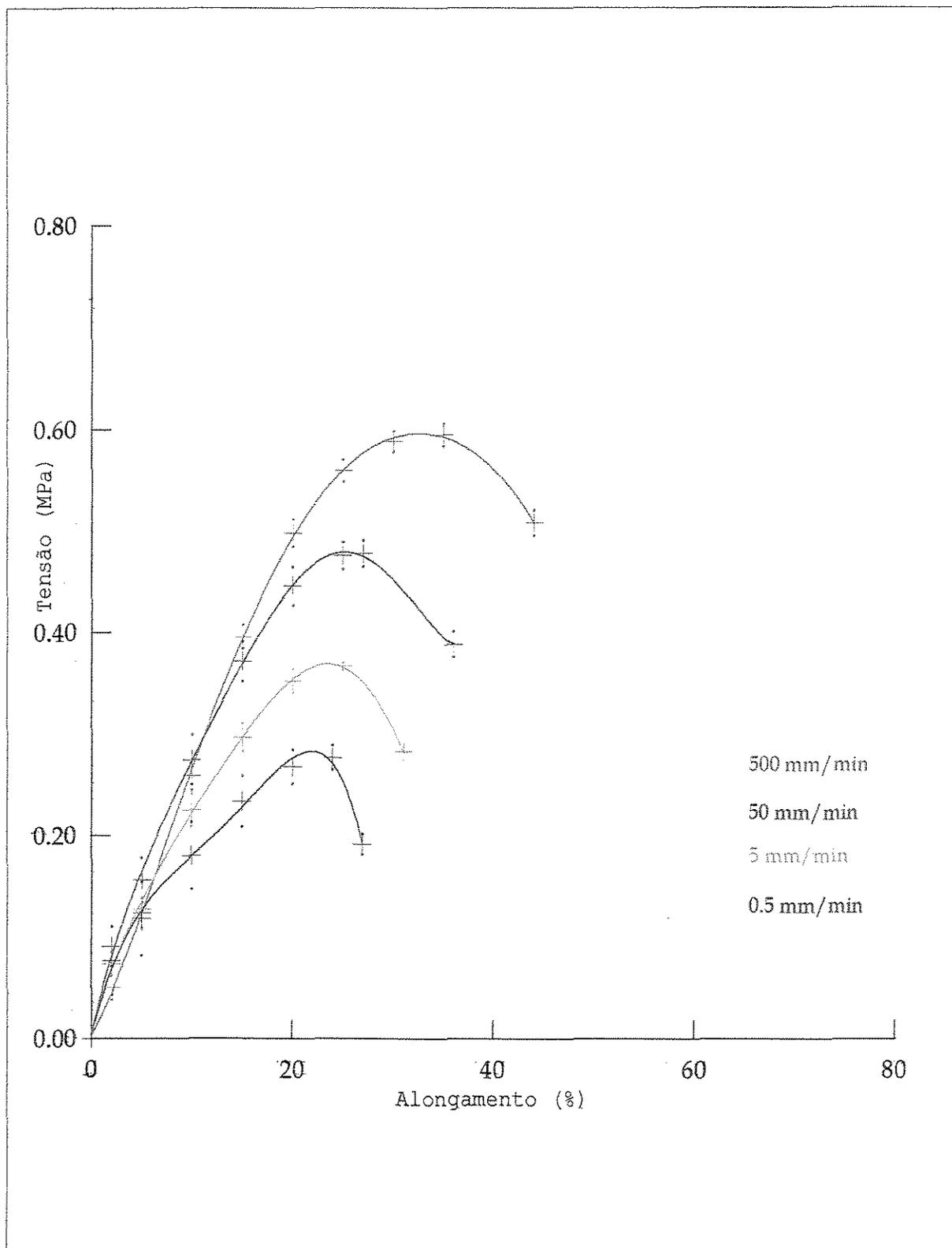


Figura 4.5 - Curvas tensão x alongamento em função da velocidade de ensaio  
Temperatura 60°C

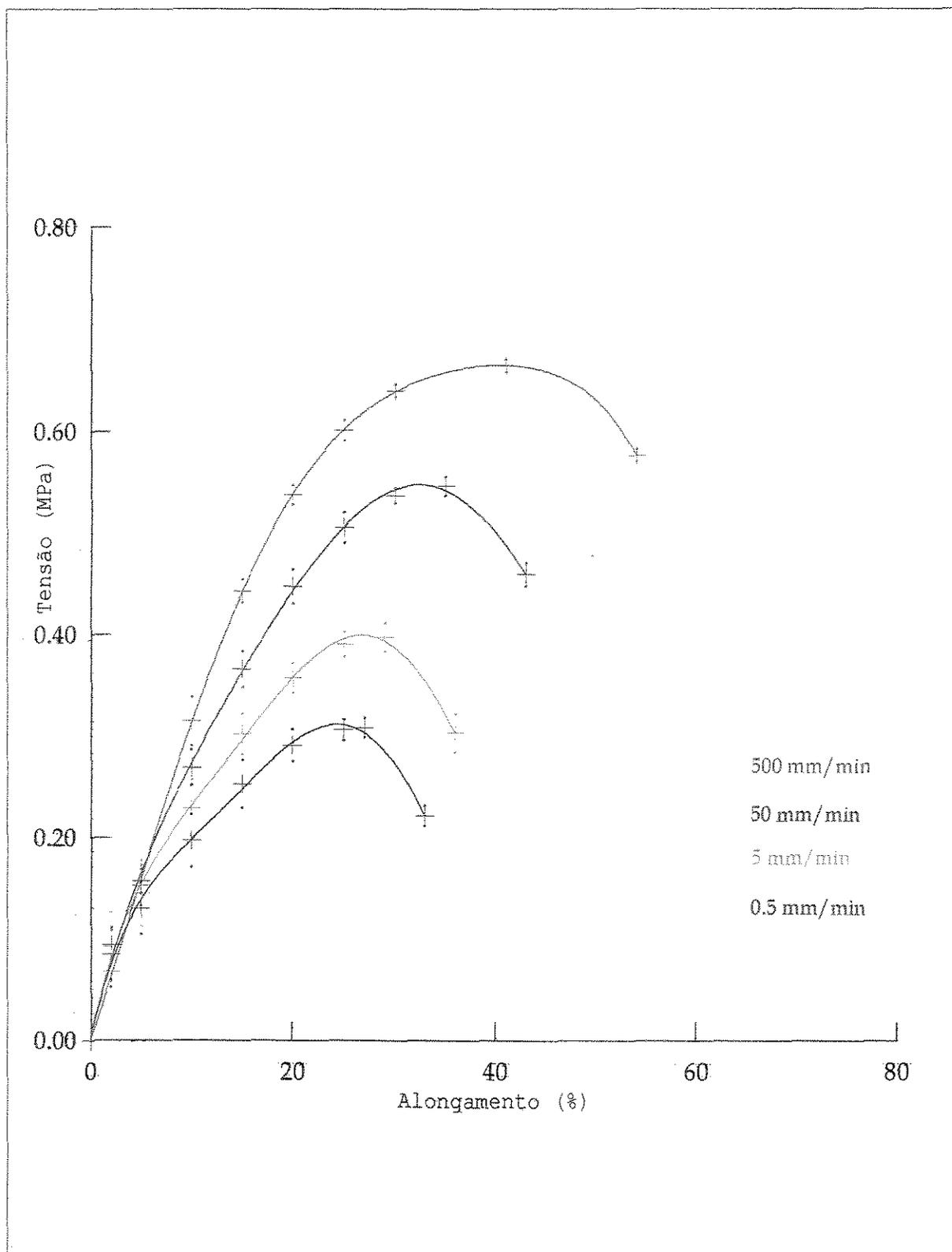


Figura 4.6 - Curvas tensão x alongamento em função da velocidade de ensaio  
Temperatura 40°C

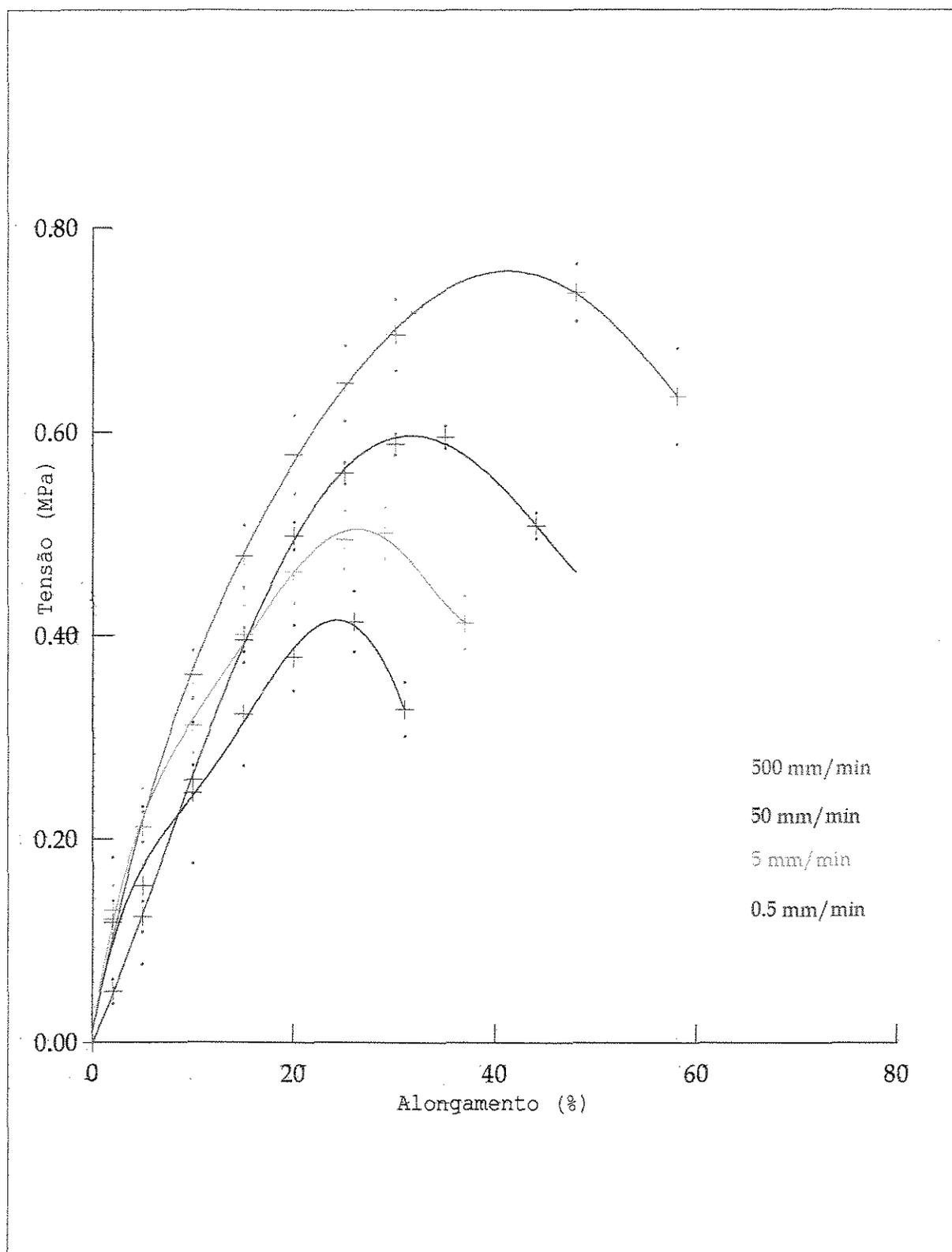


Figura 4.7 - Curvas tensão x alongamento em função da velocidade de ensaio. Temperatura 26°C

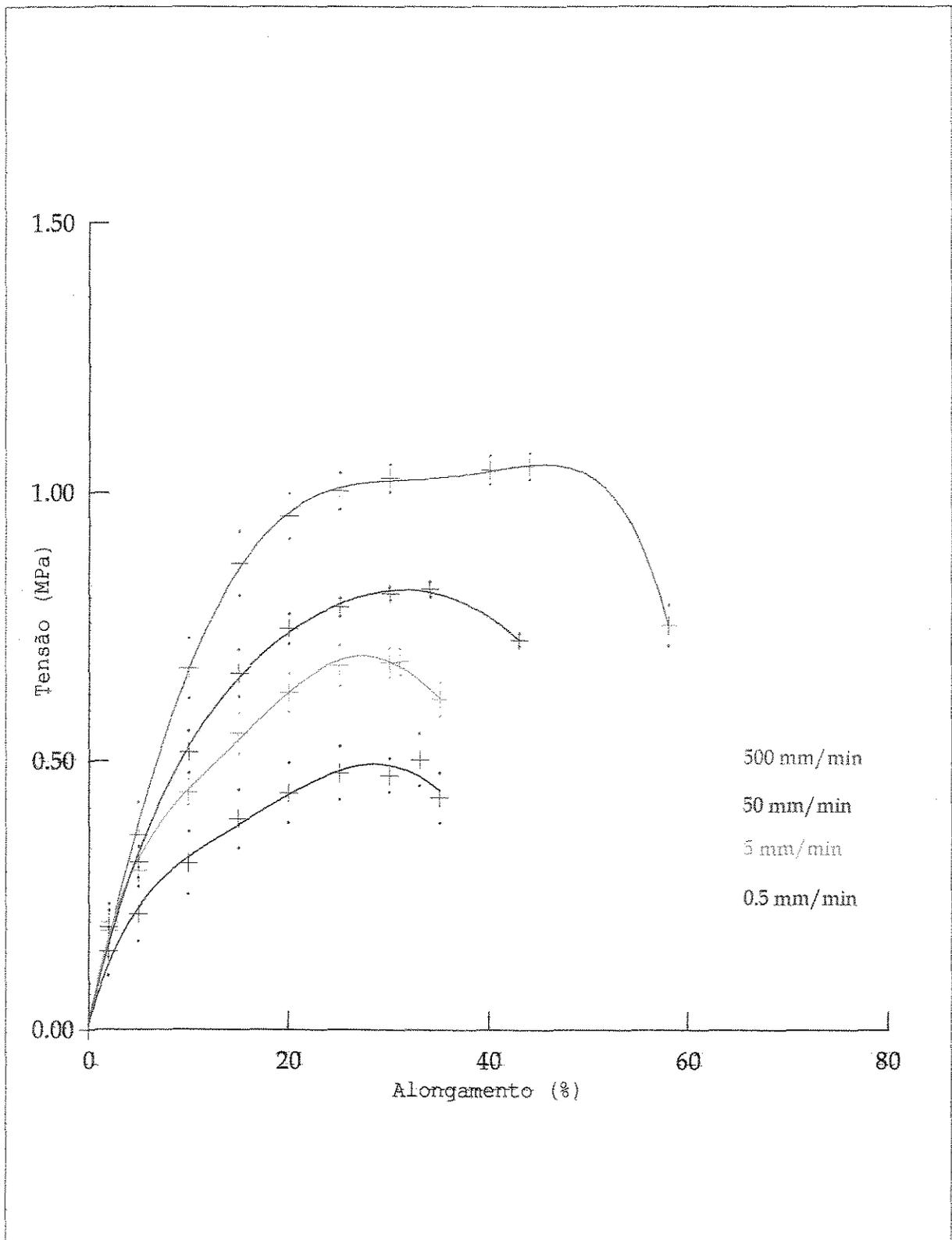


Figura 4.8 - Curvas tensão x alongamento em função da velocidade de ensaio  
Temperatura 0°C

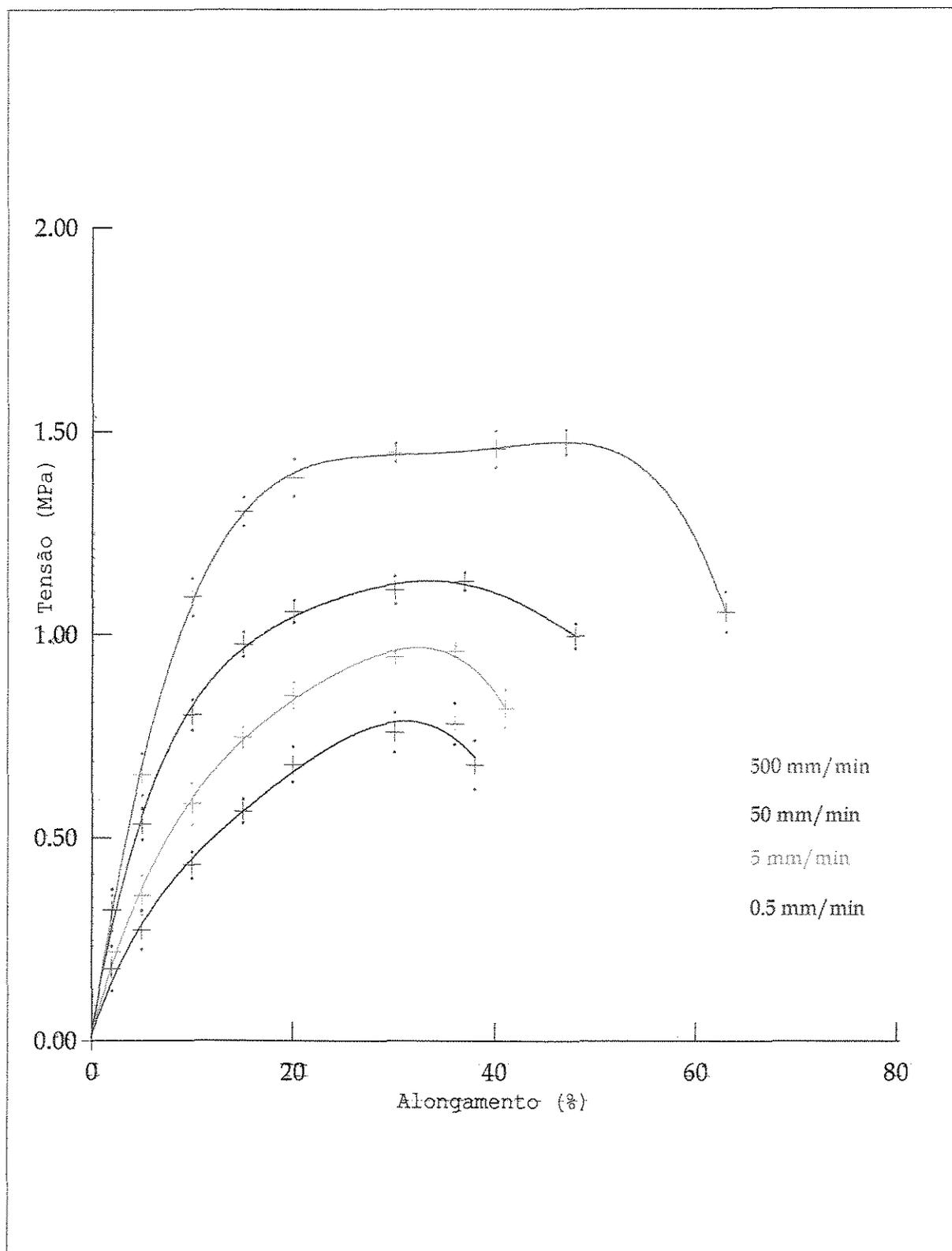


Figura 4.9 - Curvas tensão x alongamento em função da velocidade de ensaio. Temperatura  $-20^{\circ}\text{C}$

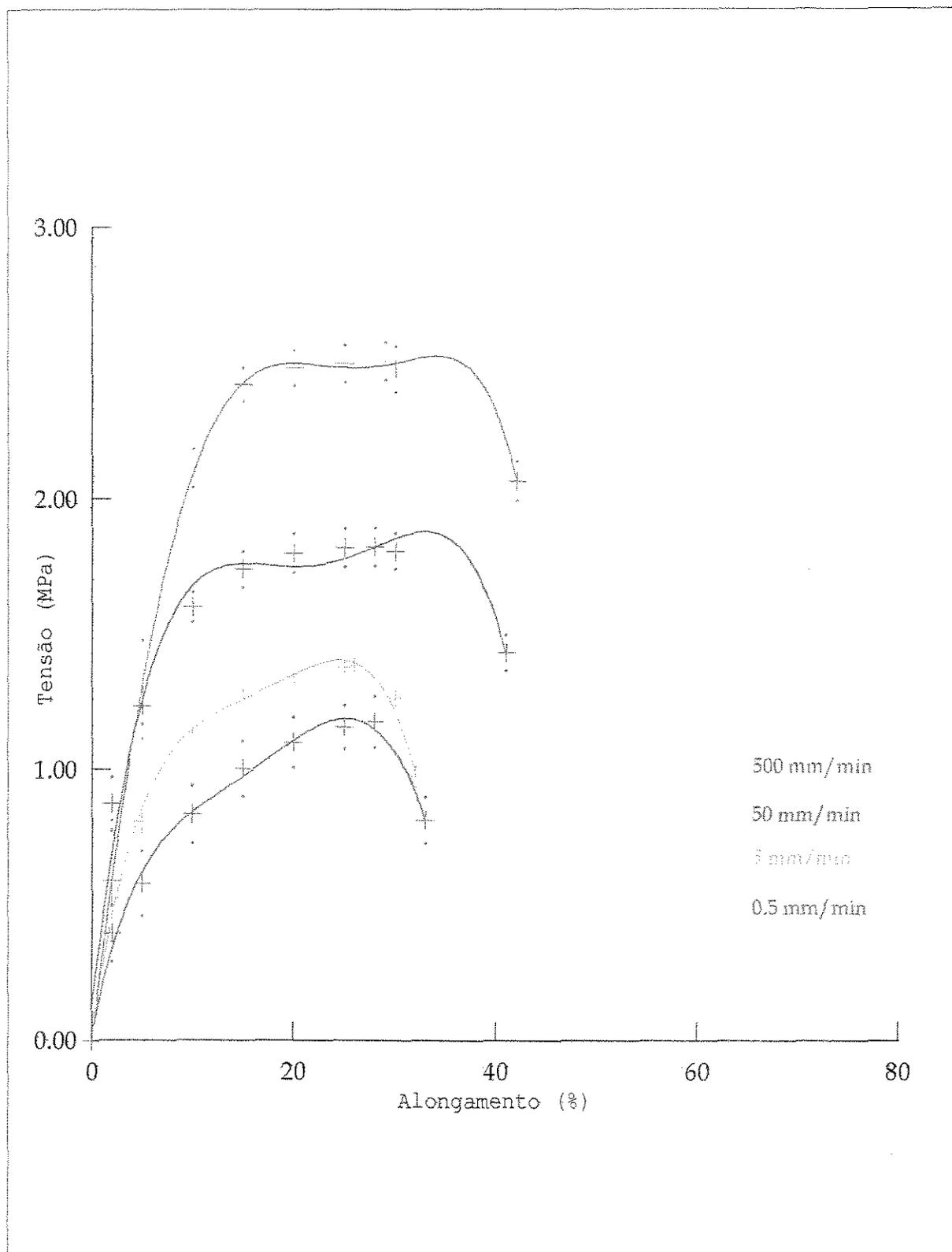


Figura 4.10 - Curvas tensão x alongamento em função da velocidade de ensaio. Temperatura  $-40^{\circ}\text{C}$

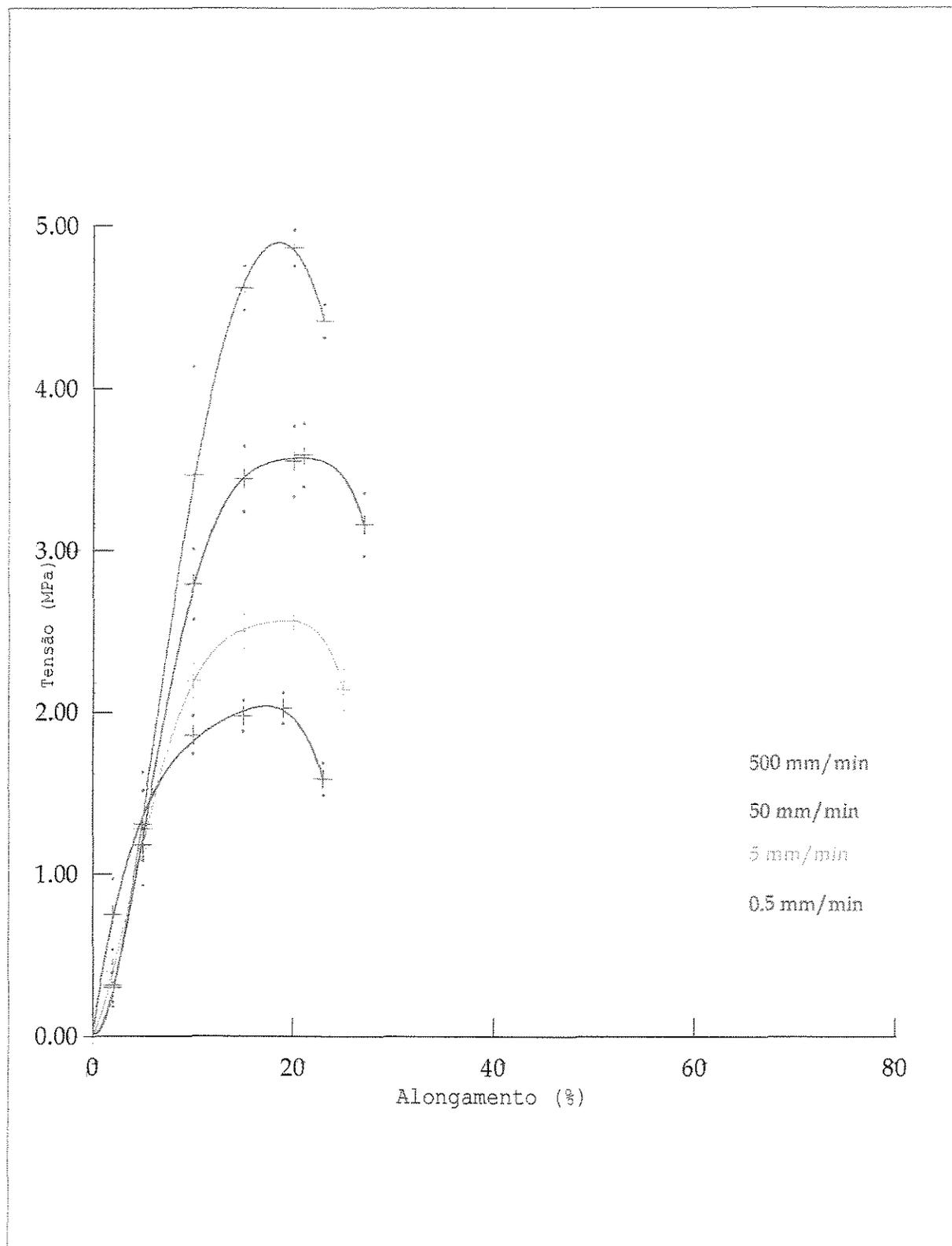


Figura 4.11 - Curvas tensão x alongamento em função da velocidade de ensaio. Temperatura  $-60^{\circ}\text{C}$

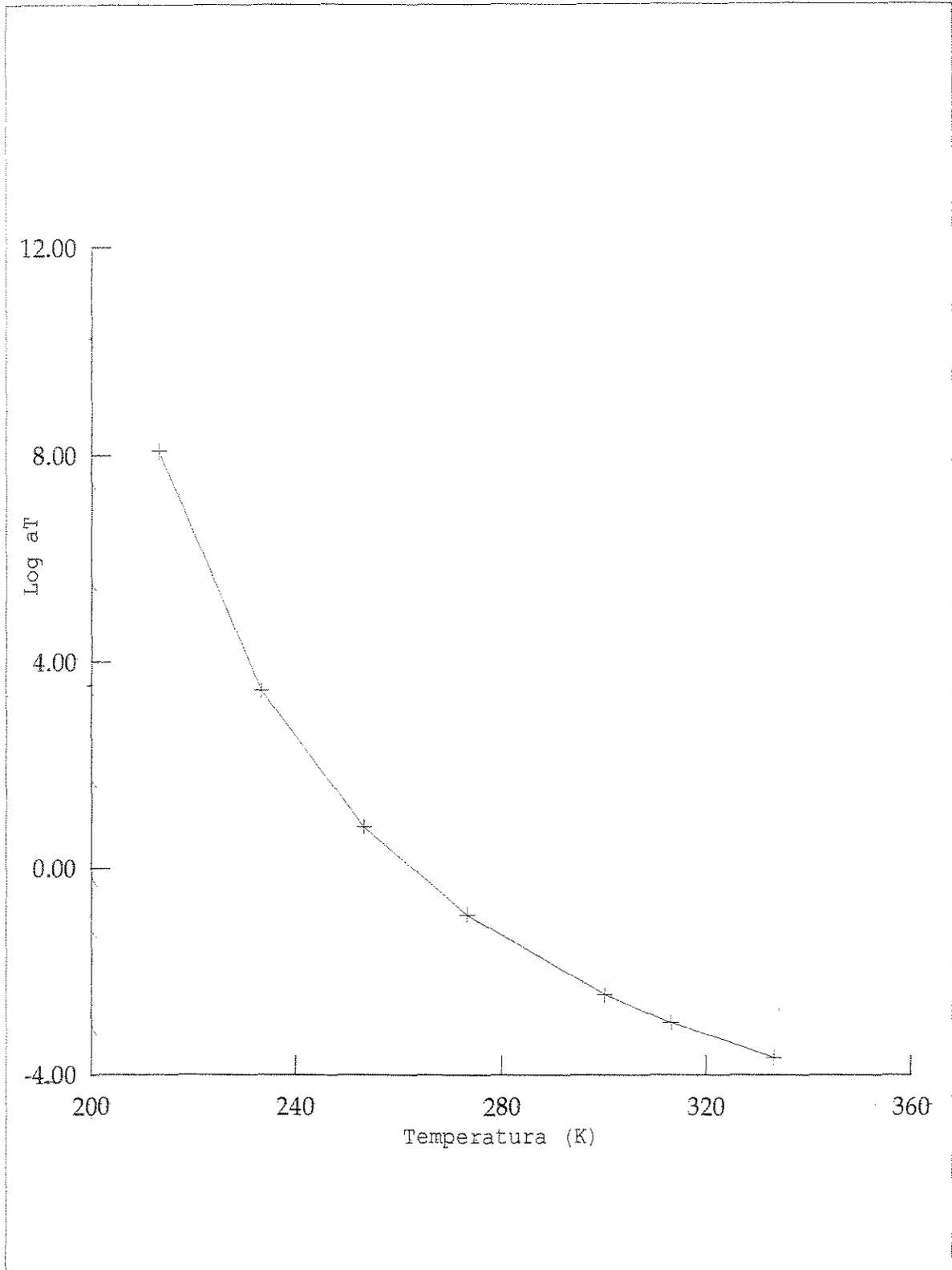


Figura 4.12 - Equação de WLF na forma gráfica para temperatura de referência de  $-11,62\text{ }^{\circ}\text{C}$

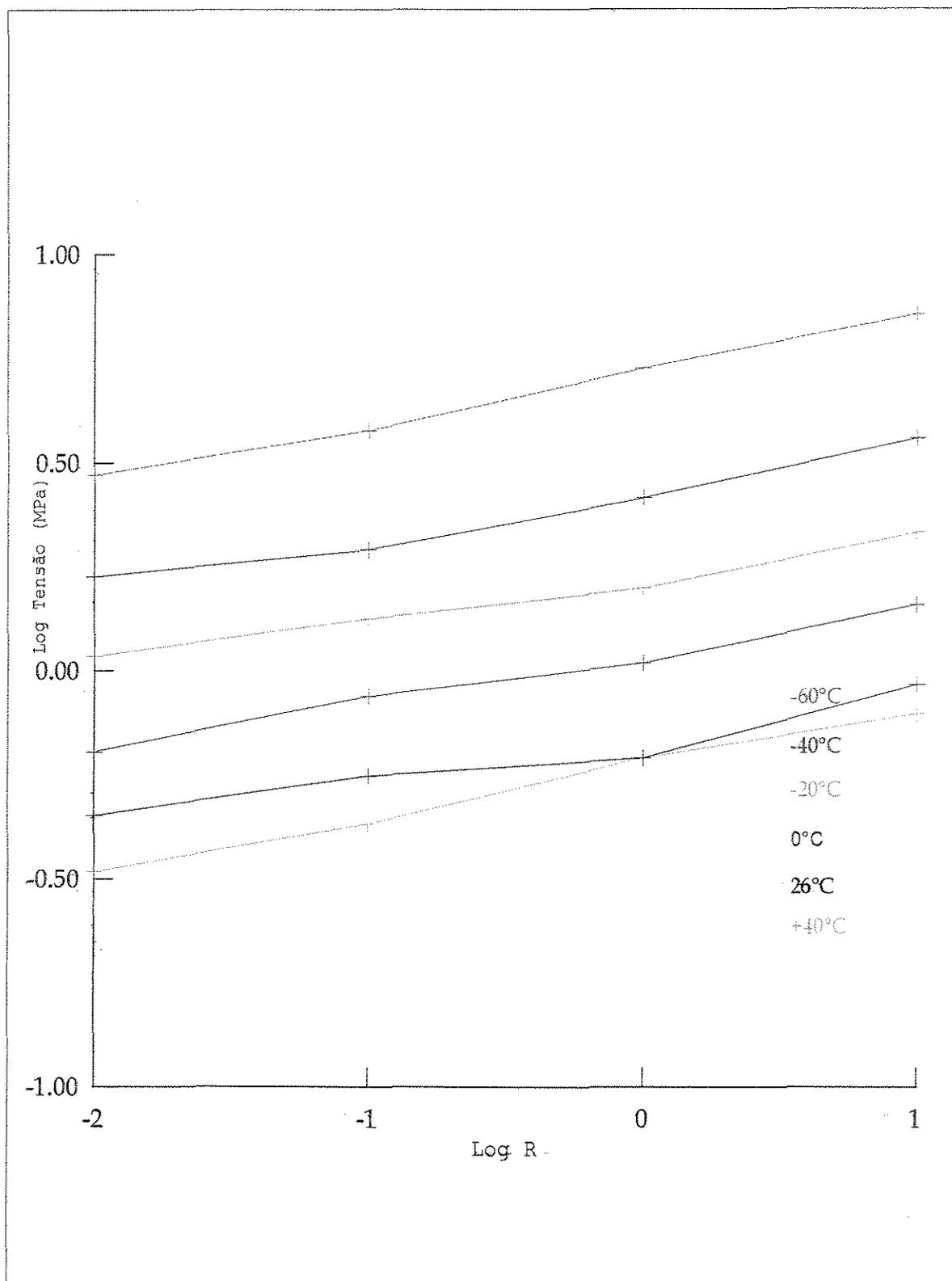


Figura 4.13 - Curvas log tensão x log R em função da temperatura.

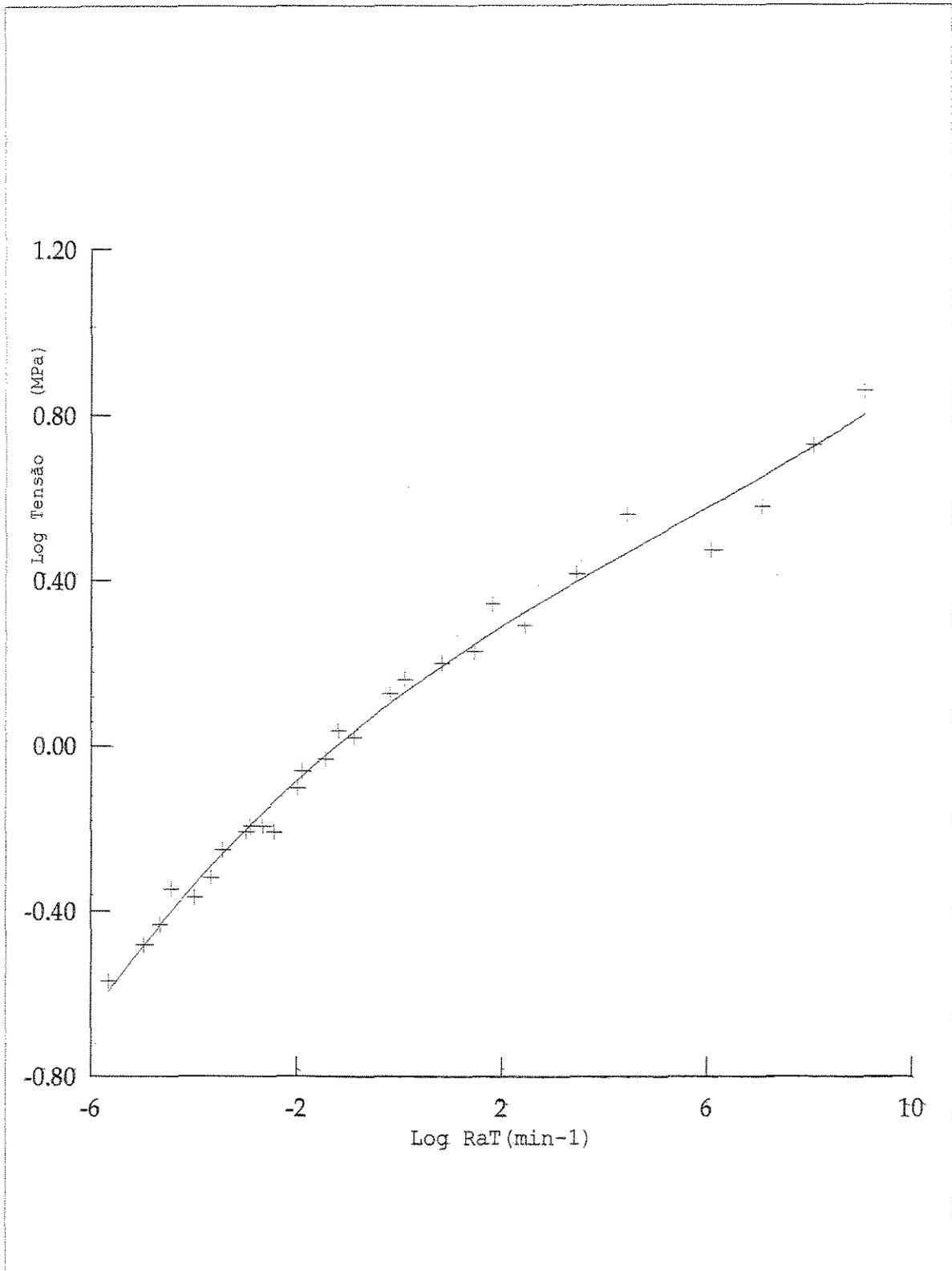


Figura 4.14 - Curva mestra para resistência à tração máxima para a temperatura de referência de  $-11,62^{\circ}\text{C}$ .

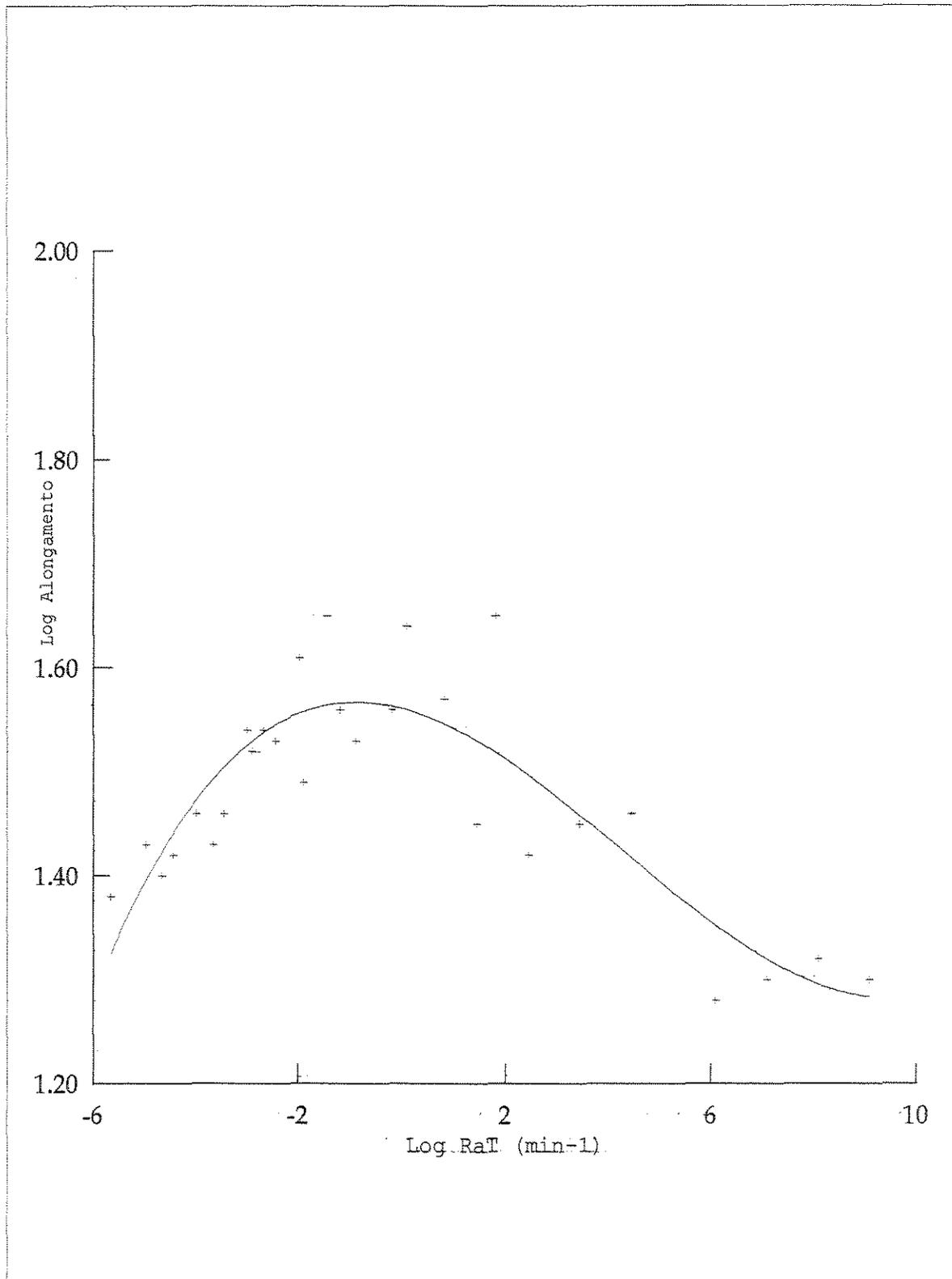


Figura 4.15 - Curva mestra do alongamento à tração máxima para temperatura de referência de  $-11,62^{\circ}\text{C}$ .

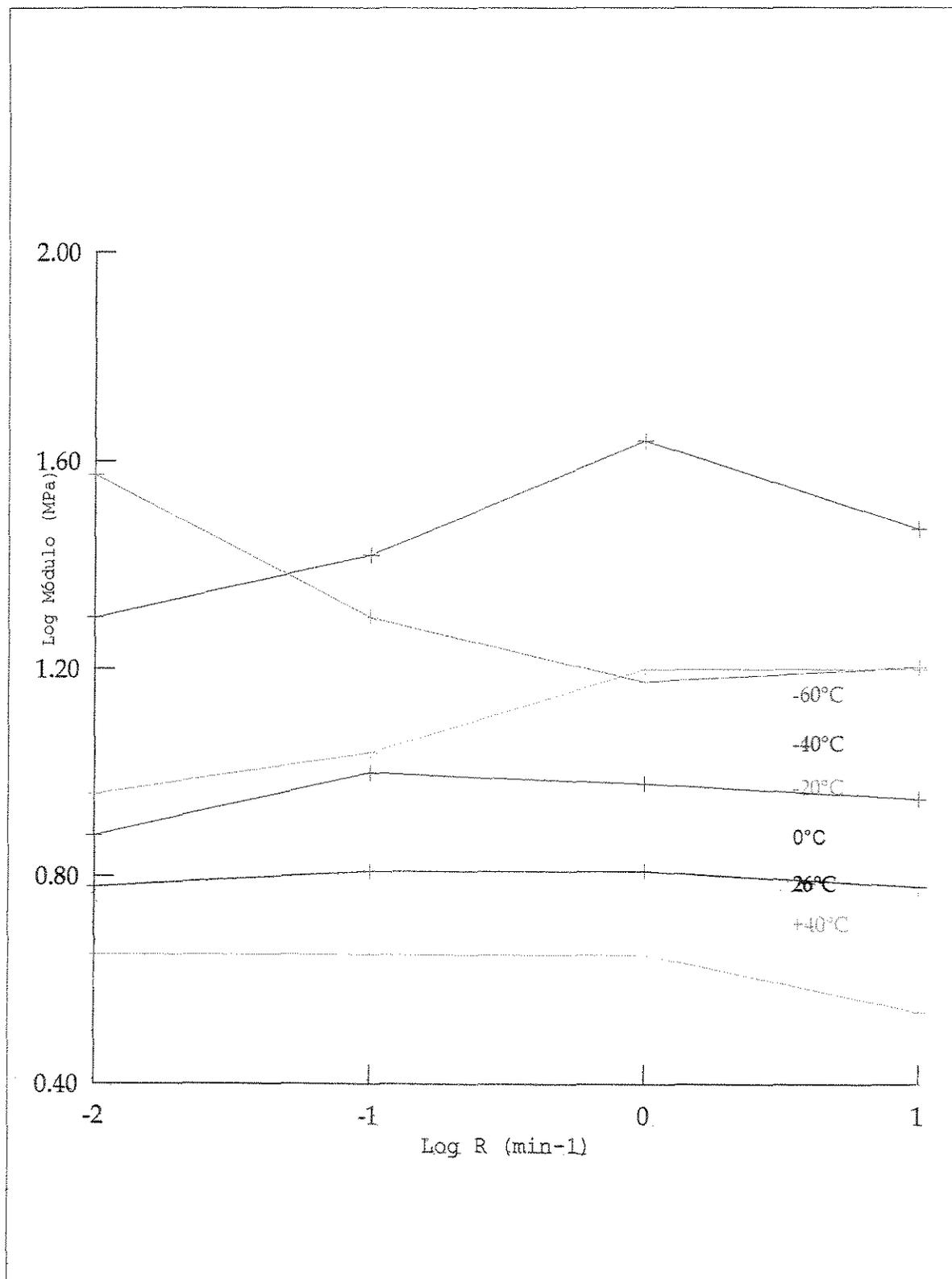


Figura 4.16 - Curvas log módulo x log R em função da temperatura.

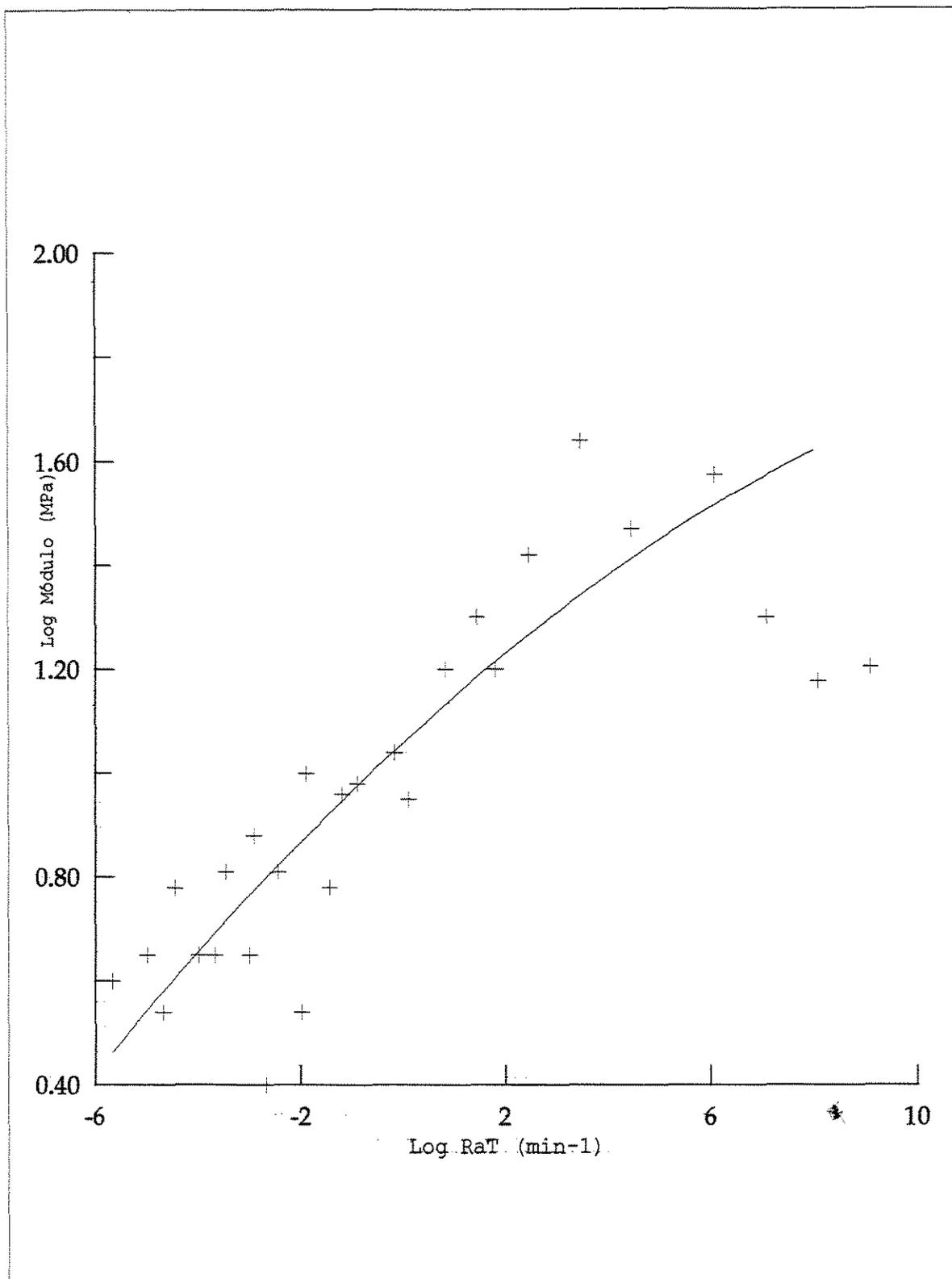


Figura 4.17 -- Curva mestra para o módulo de Young para temperatura de referência de  $-11,62^{\circ}\text{C}$ .

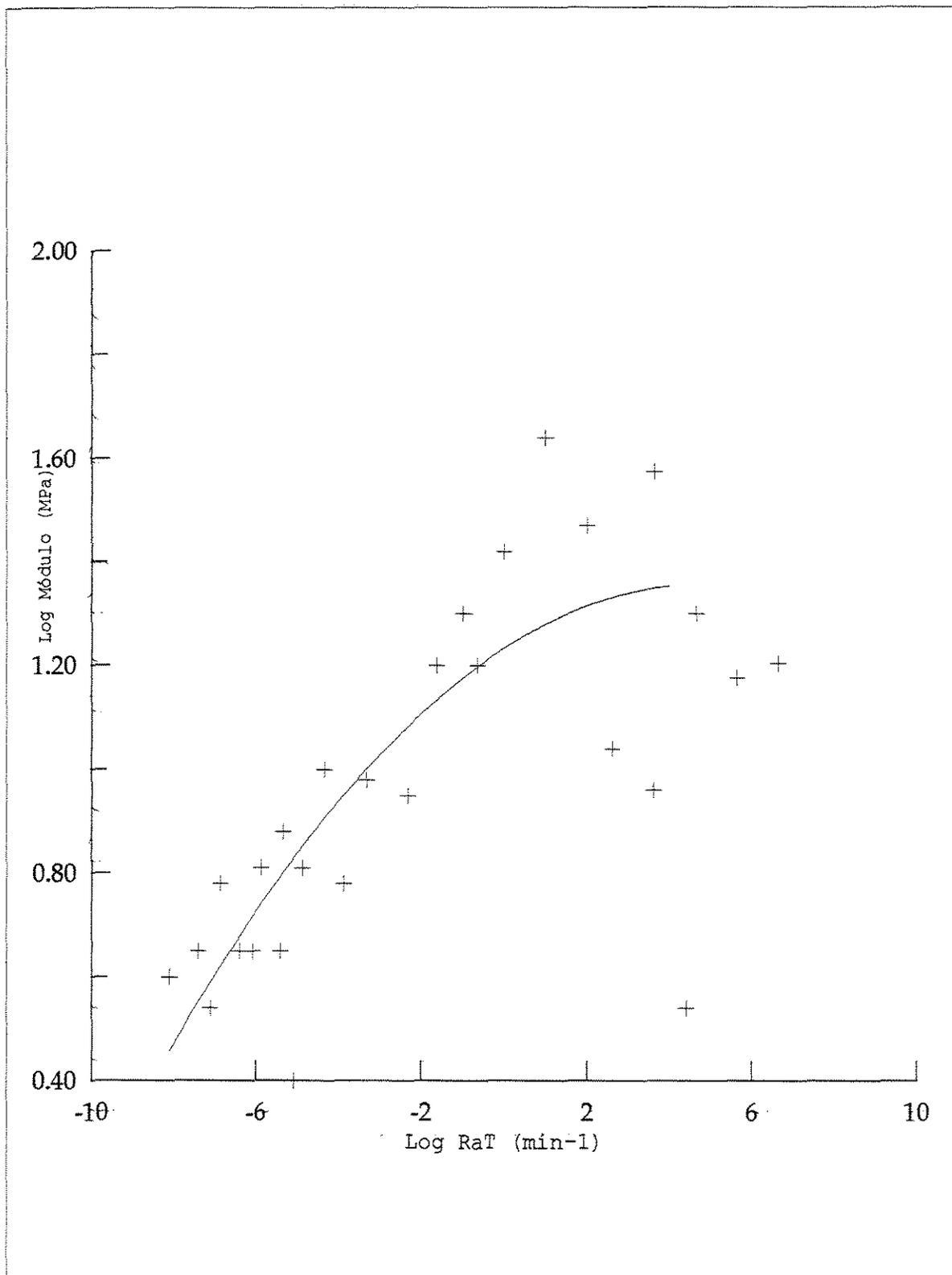


Figura 4.18 - Curva mestra do módulo de Young para temperatura de 26°C.

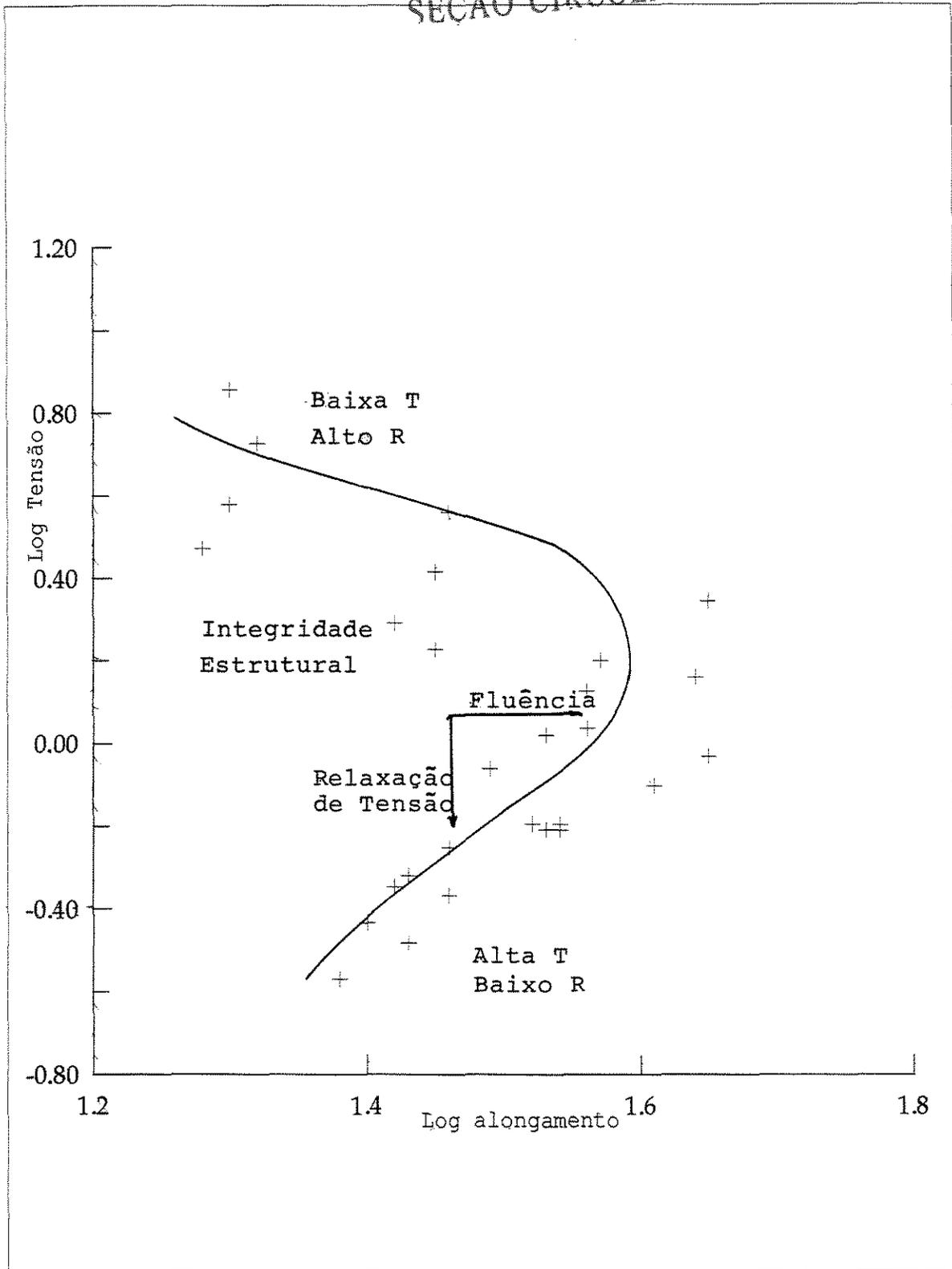


Figura 4.19 - Envelope de falha para o propelente.

## 4.2 Ensaio Dinâmico Mecânico

As figuras 4.20, 4.21 e 4.22 mostram a variação do módulo de perda  $E''$ , módulo de armazenagem  $E'$  e  $\tan\delta$  com a temperatura para o propelente.

À temperatura correspondente ao máximo da curva do módulo de perda ( $E''$ ), é atribuída a temperatura de transição vítrea, pois como o próprio nome indica, uma energia mecânica é perdida ou transformada em calor, devido à processos de relaxação. Nas temperaturas abaixo de  $T_g$  os segmentos das cadeias tem baixa mobilidade e portanto os tempos de relaxação são muito altos. Na região de  $T_g$  as cadeias ganham mobilidade e com isto aumenta o número de processos de relaxação, que são responsáveis pela perda de energia mecânica. O máximo da curva de  $\tan\delta$  também pode ser utilizada como indicação da  $T_g$ , desde que  $\tan\delta$  é a razão entre a energia perdida e a energia armazenada<sup>(52)</sup>.

É um método útil e simples para comparação entre formulações, para avaliar a influência de aditivos, parâmetros de processamento, fenômenos como envelhecimento e outros.

A altura de  $\tan\delta$  e  $E'$  é inversamente proporcional à qualidade de adesão ligante-polímero e pode ser utilizado como indicativo da qualidade estrutural<sup>(62)</sup>.

Determinando  $E'$ ,  $E''$  e  $\tan\delta$  é possível determinar as transições importantes (térmicas e mecânicas) relacionadas com os componentes elásticos ou viscosos que ocorrem a nível micro ou macroestrutural<sup>(46,52)</sup>.

O valor obtido para  $T_g$  foi de  $-61,52^\circ\text{C}$  que foi utilizado nessa tese para caracterizar o propelente e foi utilizado como a temperatura de referência para a equação WLF.

A análise dinâmica mecânica é muito sensível a materiais macios e o equipamento tem dificuldade em manter a amostra em oscilação, observando ruídos nas curvas de aquecimento, sempre na região da  $T_g$ . Os resultados são bastante aceitáveis em vista de ser um compósito de alto teor de partículas sólidas de diferentes granulometrias.

O valores do módulo elástico ( $E'$ ) obtido no início do aquecimento é próximo de  $4,0\text{GPa}$ , caindo para  $1,97\text{GPa}$  na região da  $T_g$ , e diminuindo até o final do aquecimento.

O gráfico de  $E''$  fornece uma referência bem rápida para se determinar a temperatura de uso do material, desde que seu máximo corresponde à  $T_g$ , sabe-se então temperatura limite onde começa a ocorrer a perda de extensibilidade.

A aproximação  $E^* = E'$  não é válida porque os valores de  $\tan \delta$  são muito superiores a  $0,1$  como pode ser verificado pela figura 4.22; isto mostra que o módulo de perda tem grande contribuição no módulo complexo<sup>(52)</sup>.

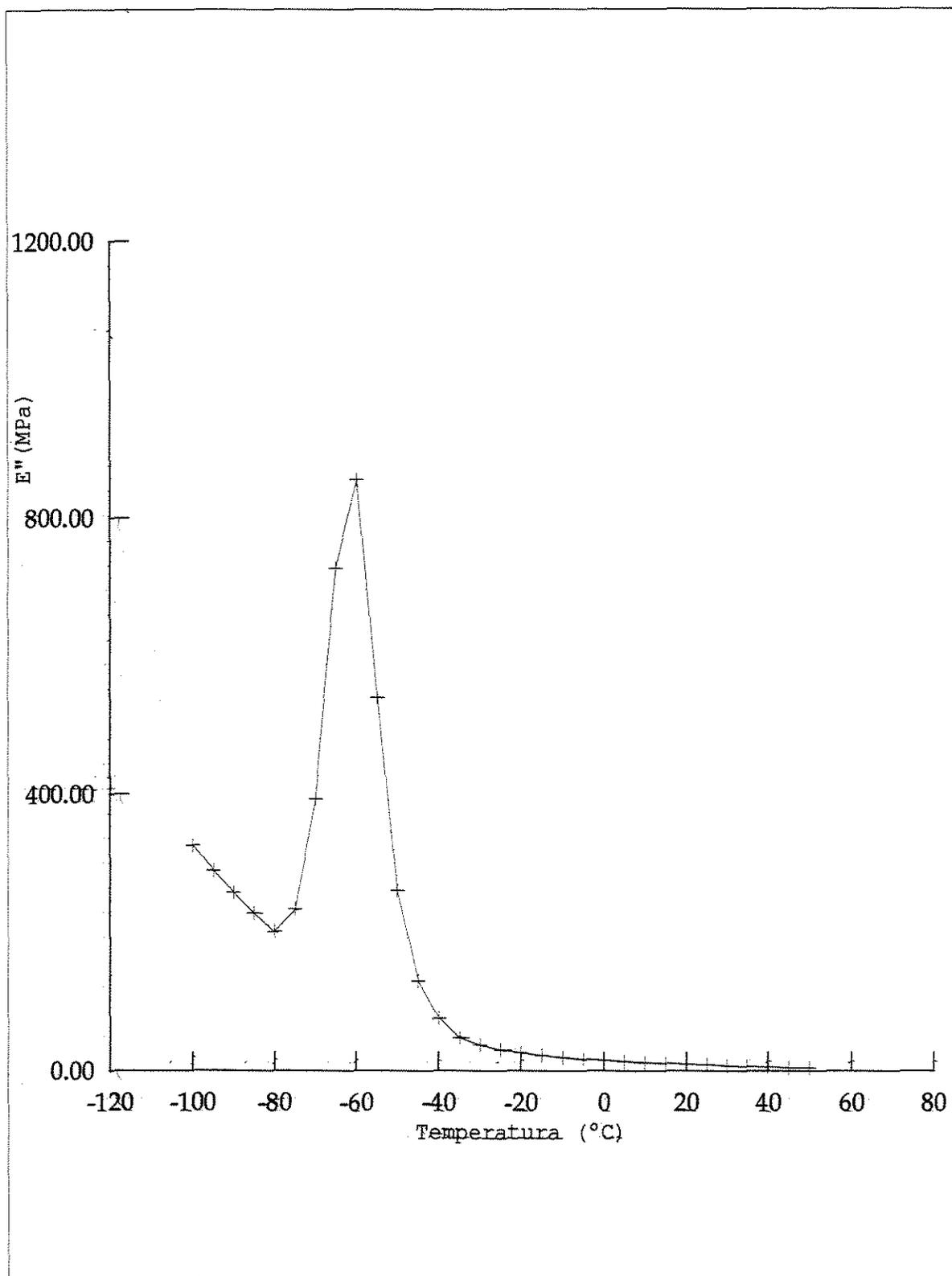


Figura 4.20 - Curva do módulo de perda  $E''$  em função da temperatura.

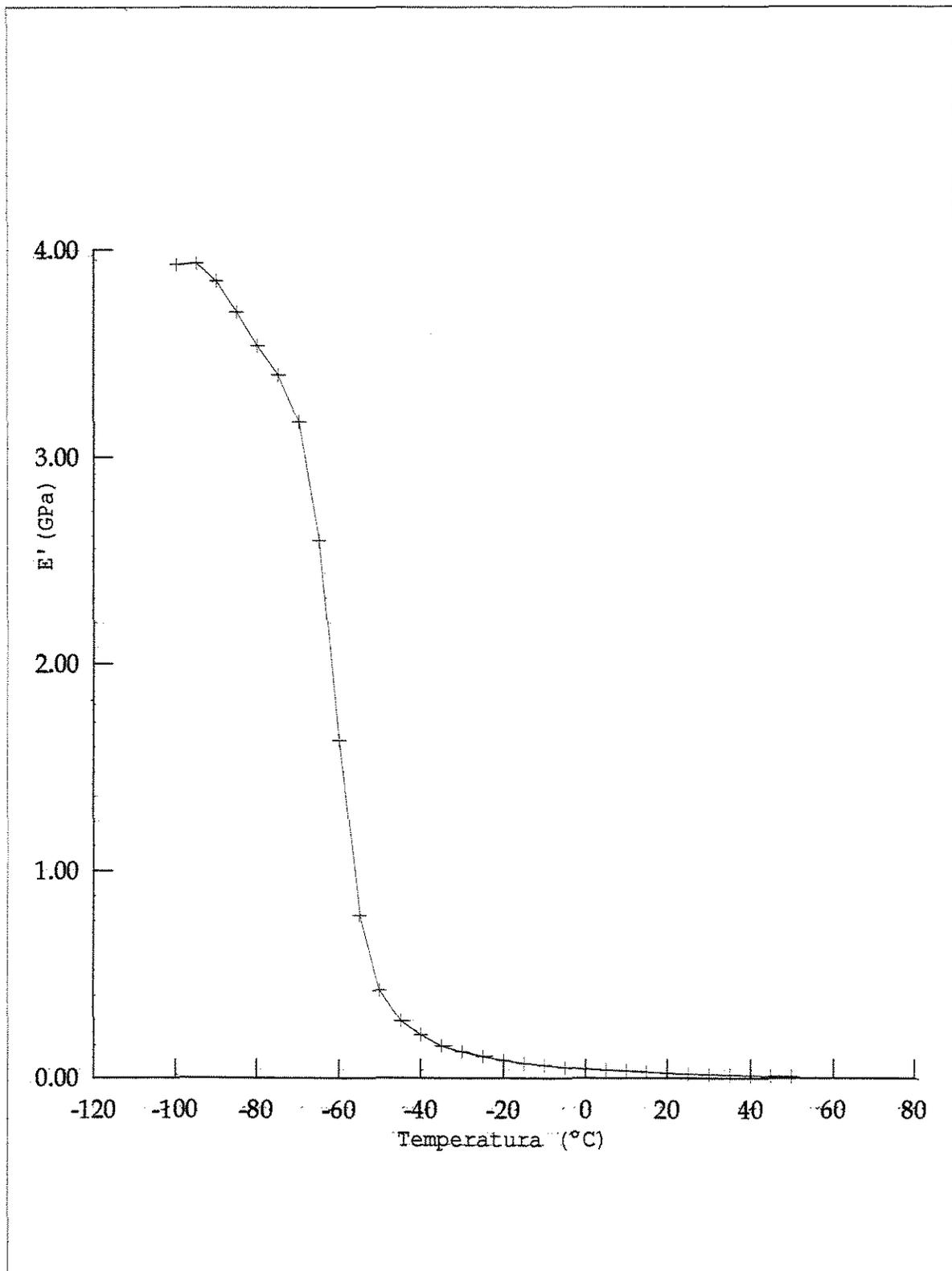


Figura 4.21 - Curva do módulo de armazenagem  $E'$  em função da temperatura.

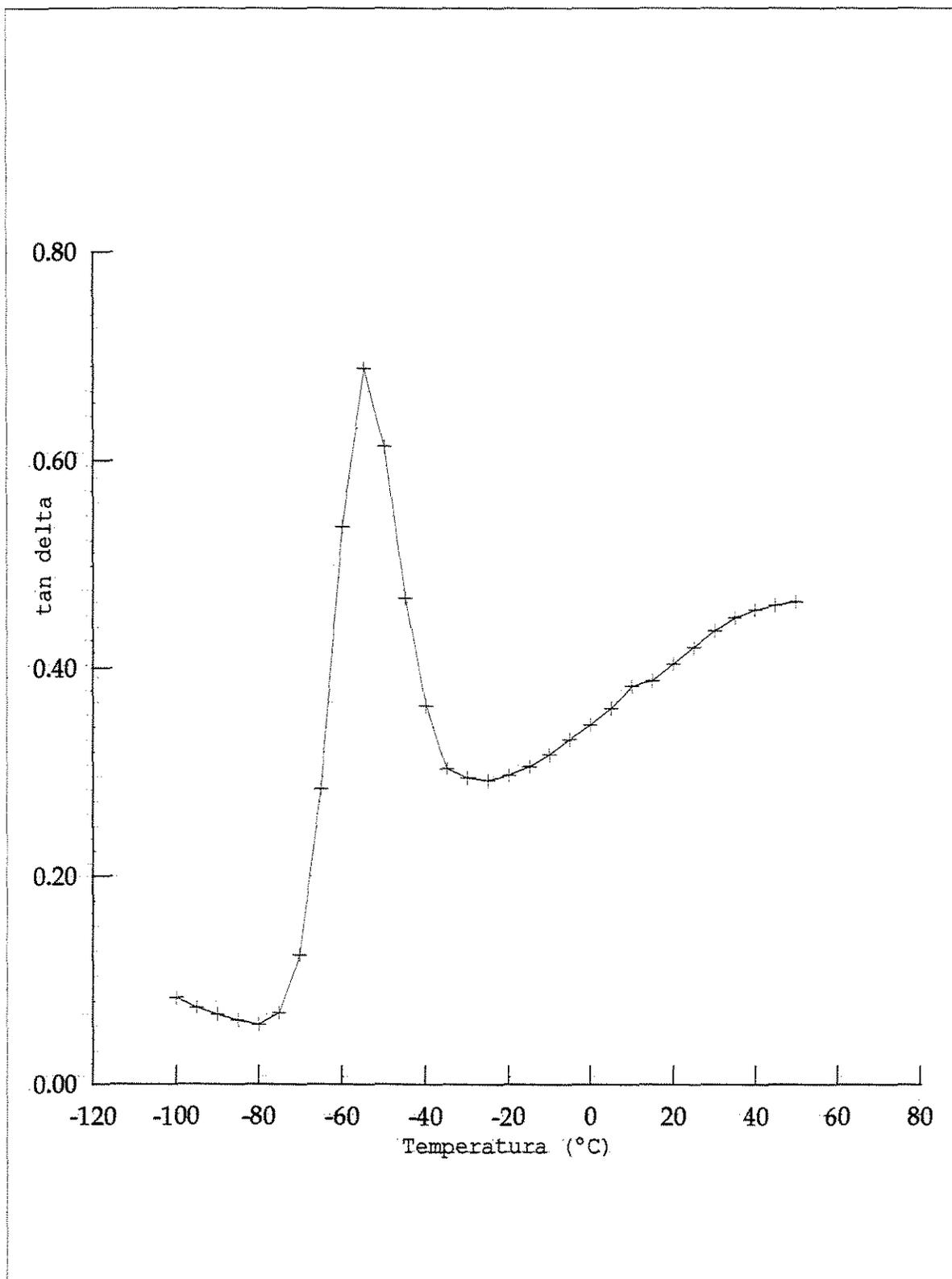


Figura 4.22 - Curva de tan delta em função da temperatura.

### 4.3 Ensaio Relaxação de Tensão

O ensaio de relaxação de tensão, consiste em submeter a amostra a uma deformação constante e medir a evolução da tensão<sup>(39,46,52)</sup>.

As figuras 4.23 a 4.25 mostram os gráficos do módulo de relaxação x tempo em função da temperatura para as deformações de 1,61 ,1,3 e 0,97%. Observou-se que o módulo de relaxação diminui com o aumento da temperatura.

Para temperaturas acima da ambiente o comportamento do material é pouco influenciado pela temperatura. Já para temperaturas próximas a  $T_g$  o comportamento é bastante influenciado, como pode ser visto pelas figuras citadas.

O módulo de relaxação do propelente pode ser representado por uma equação exponencial, como a série de Prony, muito utilizada por vários autores<sup>(25)</sup>.

As figuras 4.26 a 4.32 comparam a influência da deformação no módulo para cada temperatura de ensaio. O aumento da porcentagem de deformação diminui o módulo de relaxação, isto é, o módulo de relaxação é menor para deformações maiores. Como essa variação com o nível de deformação é acentuada podemos considerar que o propelente possui comportamento viscoelástico não linear.

A curva mestre foi construída utilizando a equação de WLF e temperatura de referência  $T_r = -11,52^\circ\text{C}$ , ( $T_g + 50$ ), para deformação de 1,61%.

A figura 4.33 mostra os resultados em escala logarítmica do módulo de relaxação x tempo para todas as temperaturas de ensaio.

A figura 4.34 mostra a curva mestra do módulo de relaxação para a temperatura de referência de  $-11,52^{\circ}\text{C}$  e a figura 4.35 a curva mestra para a temperatura de  $20^{\circ}\text{C}$  obtida com utilização do fator  $a_T$ . Na ignição tem-se um evento de tempo curto com valores de  $\log t/a_T$  por volta de  $-2$ . Para estocagem os valores de  $\log t/a_T$  situam-se na faixa de  $6$  e durante o vôo entre  $1$  e  $2^{(56)}$ .

Os ensaios de resistência à tração medem resistência e alongamento máximos e são bons para propriedades de ruptura, que ocorrem a relativamente altas deformações. Não oferecem informações sobre as mudanças na microestrutura. Quando realizados à várias temperaturas e velocidades oferecem algumas informações sobre a natureza viscoelástica do material. Porém nenhuma informação sobre os componentes elásticas e viscosas.

A análise térmica determina as propriedades à baixas deformações e a vantagem é de ser um método rápido que utiliza pouca amostra, apresentando alta sensibilidade e reprodutibilidade.

A equação de WLF se aplica bem aos resultados experimentais, tanto para os testes de resistência à tração como para testes de relaxação de tensão, exceto para os resultados próximos da  $T_g$  ( $-60^{\circ}\text{C}$ ) e para a temperatura de  $60^{\circ}\text{C}$  que apresentam desvio da tendência das outras temperaturas. Esses resultados são desconsiderados oferecendo um ajuste melhor dos pontos experimentais, na construção da curva mestre para o módulo.

Comparando as figuras do ensaio de resistência à tração com as de relaxação de tensão podemos concluir que para as temperaturas baixas temos altos valores de módulo de relaxação, alto módulo de Young, alta resistência à tração e baixo alongamento na ruptura.

Pode-se observar duas tendências de comportamento do módulo de relaxação através de análise da figura 4.33. À temperaturas inferiores a  $-20^{\circ}\text{C}$  o comportamento é similar e acima o comportamento se agrupa em outra tendência.

Analisando a figura 4.13 para ensaios de resistência à tração uniaxial o mesmo comportamento é observado. Este comportamento é explicado devido à proximidade da  $T_g$  que reduz a mobilidade molecular do polímero.

Considerando a natureza viscoelástica do propelente, pode-se comparar o módulo de relaxação,  $G$  (medido em cisalhamento) e módulo de Young  $E$  (medido em extensão, convertido então para cisalhamento) à taxa equivalente de carga (no caso 1,61% para relaxação e 2% para extensão) e tempos correspondentes, dentro de seus respectivos domínios ( $t/a_T$  e  $1/Ra_T$ )<sup>(59,61)</sup>.

Na figura 4.36 os dois módulos são comparados e embora não exista uma relação direta entre o período de relaxação e o inverso da taxa de deformação, as curvas têm mesma tendência estando uma deslocada da outra por um fator  $A$ . A determinação desse fator de forma segura e que pudesse ser utilizada de forma precisa deve ser feita cuidadosamente e para isso o valor do módulo em ensaios de resistência à tração deve ser calculado de forma mais precisa. Para os resultados obtidos nessa tese o valor de  $A=0,9$  foi definido.

A figura 4.37 mostra graficamente a relação entre os dois módulos, utilizando o fator de correção  $A$ . Pode-se observar que a correlação não é muito boa, mas pode ser melhorada se o cálculo do módulo para os ensaios de resistência à tração for mais preciso.

A correlação entre os módulos permite a extensão do comportamento do propelente por outras décadas de tempo

módulos a partir da determinação experimental do outro de acordo com a necessidade.

As equações de ajuste para o módulo na curva mestre seguem a forma de polinômio de grau 2. Então para os ensaios de relaxação de tensão:

$$\log G = \log G_0 + a(\log t/a_T)^2 - b(\log t/a_T) \quad \text{Eq. 4.1}$$

com os coeficientes:

$$a = 0,01$$

$$b = -0,17$$

$$c = 3,45 \text{ (coeficiente de ajuste } R=0,98)$$

Para o módulo uniaxial:

$$\log G = \log G_0 + a(\log 1/Ra_T)^2 - b(\log 1/Ra_T) \quad \text{Eq. 4.2}$$

com os coeficientes:

$$a = 0,01$$

$$b = -0,14$$

$$c = 3,77 \text{ (coeficiente de ajuste } R=0,84)$$

Para o módulo uniaxial ajustado pelo fator  $A=0,9$ :

$$a = 0,01$$

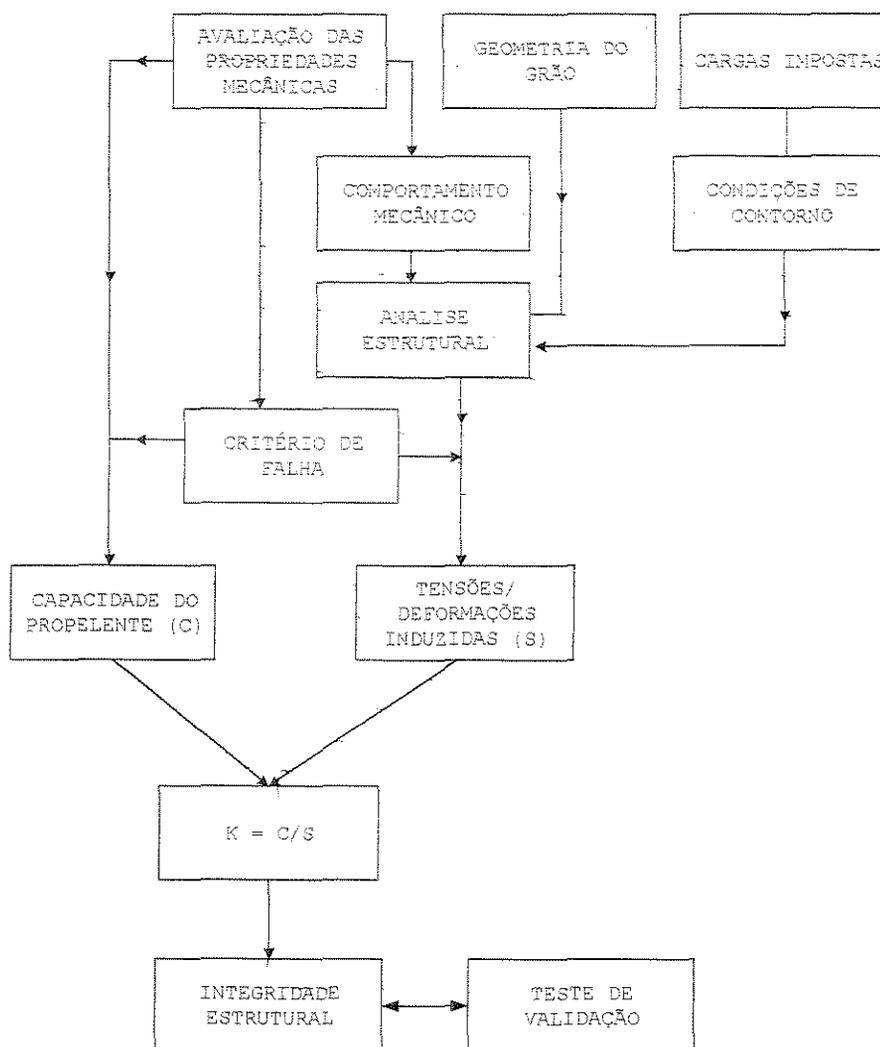
$$b = -0,12$$

$$c = 3,39 \text{ (coeficiente de ajuste } R=0,84)$$

Para a temperatura de referência ( $-11,62^\circ\text{C}$ ), o módulo de extensão do propelente compósito varia de 3 MPa na estocagem a 32 MPa na ignição. A tensão varia de 0,25 MPa a 6,3 MPa e o alongamento de 25% a 20% nas condições acima.

Para o módulo de relaxação, deformação de 1,61%, o propelente apresenta os valores de 0,6MPa na estocagem e 10MPa na ignição para temperatura de referência ( $-11,62^\circ\text{C}$ ).

A análise estrutural do grão propelente é ilustrada a seguir. Os resultados experimentais cobrem a parte marcada e podem ser utilizados para a análise do propelente do VLS.



As propriedades de fratura tem sido priorizadas quando da caracterização das propriedades mecânicas do propelente, devido à sua relação com as falhas durante a operação do foguete. Entretanto, para várias deformações às quais o propelente é submetido, as propriedades de respostas à baixas deformações (por volta de 2%) são de maior importância<sup>(25, 40, 29)</sup>.

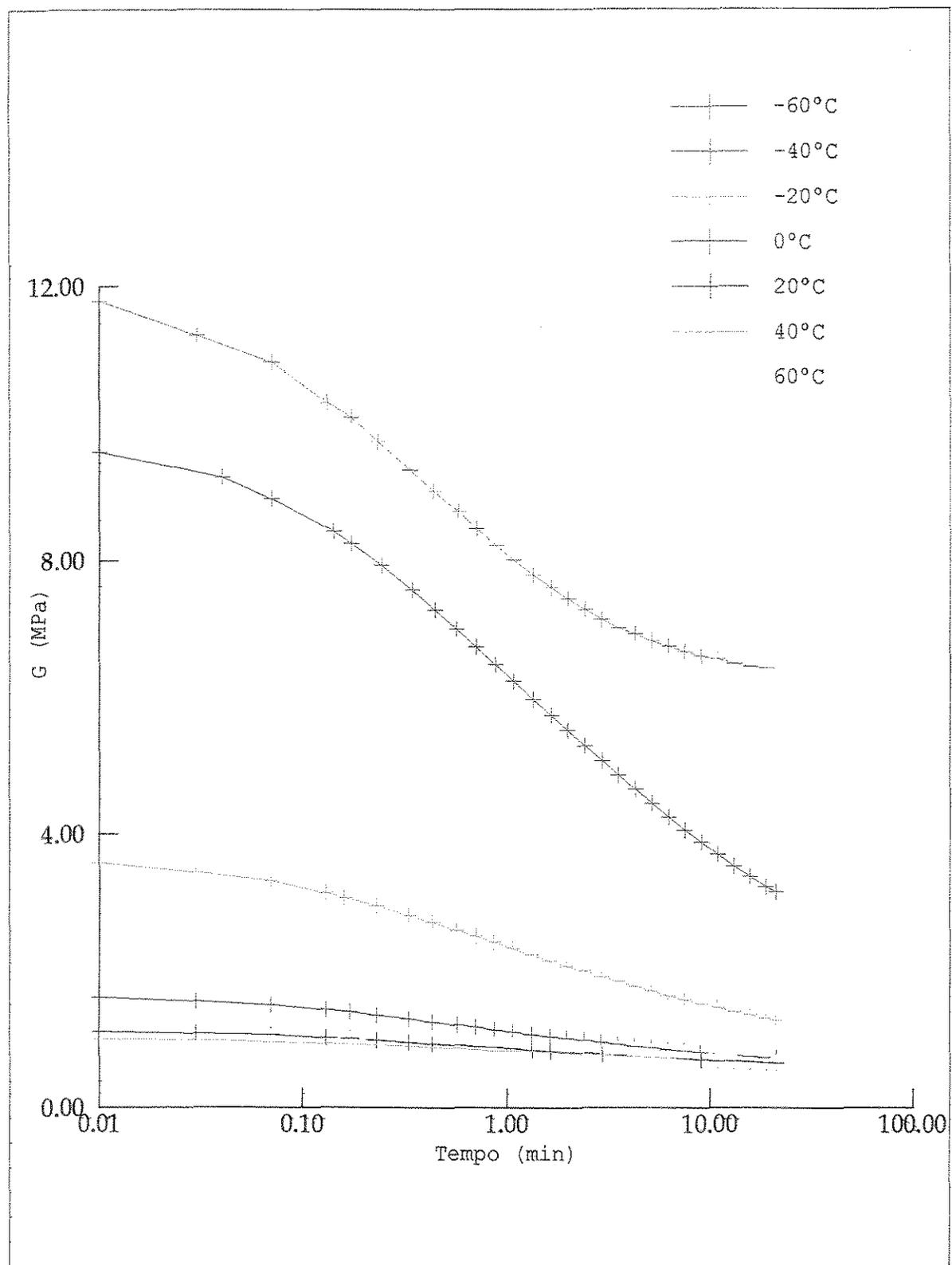


Figura 4.23 - Curva do módulo de relaxação em função do tempo e temperatura para deformação de 1,61%

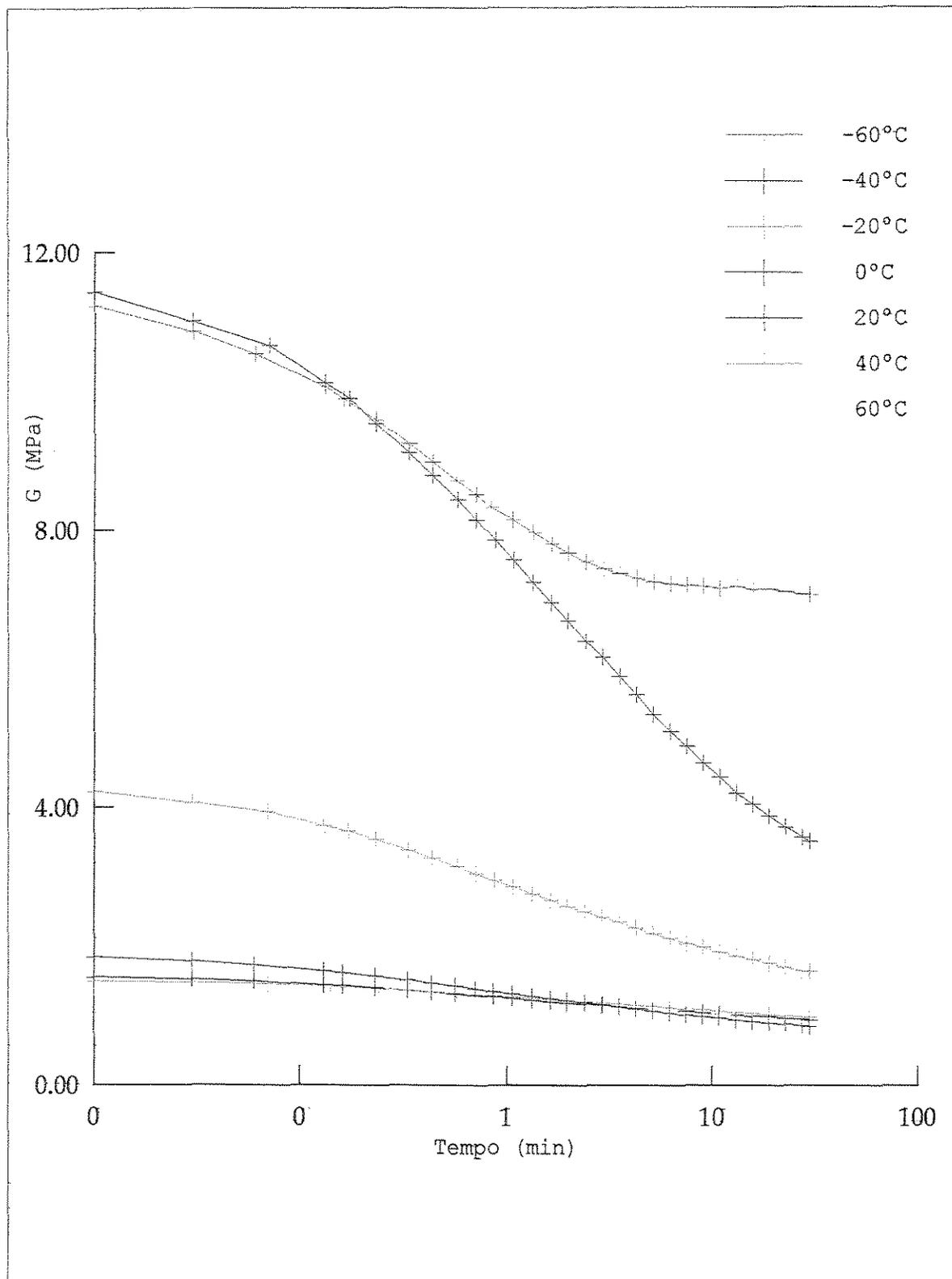


Figura 4.24 - Curva do módulo de relaxação em função do tempo e temperatura para deformação de 1,3%.

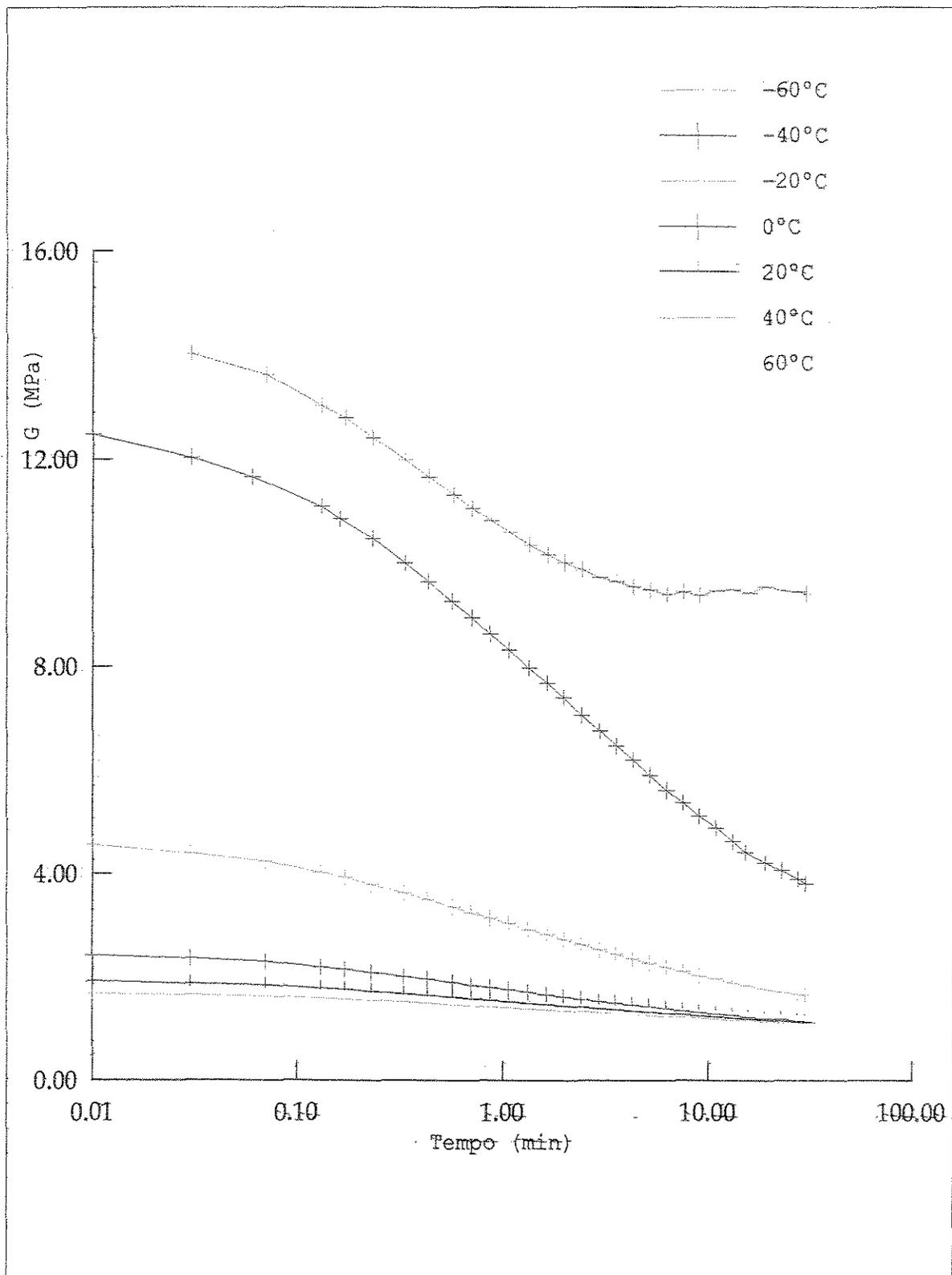


Figura 4.25 - Curva do módulo de relaxação em função do tempo e temperatura para deformação de 0,97%.

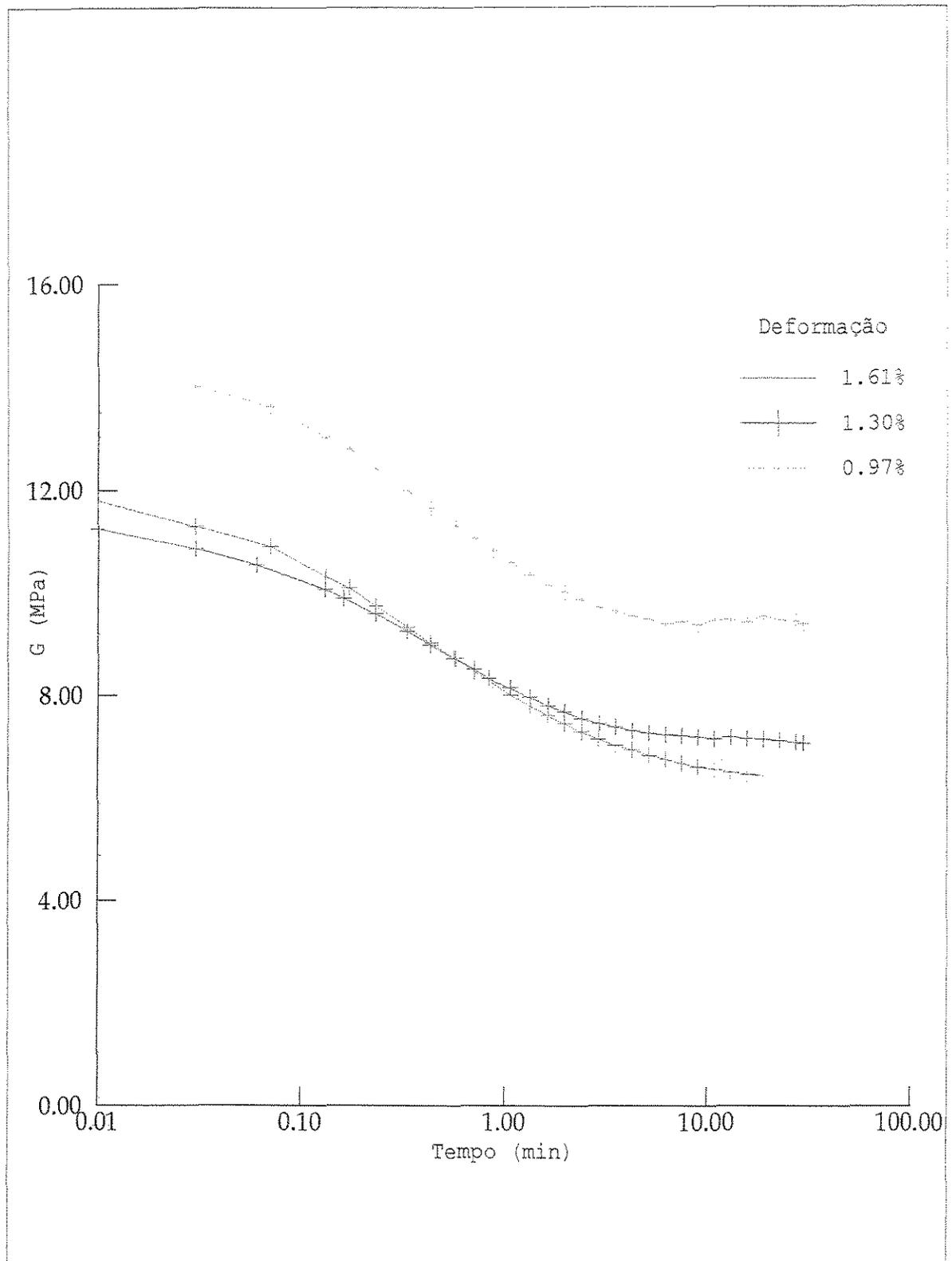


Figura 4.26 - Curva do módulo de relaxação em função da deformação e tempo para temperatura de  $-60^{\circ}\text{C}$ .

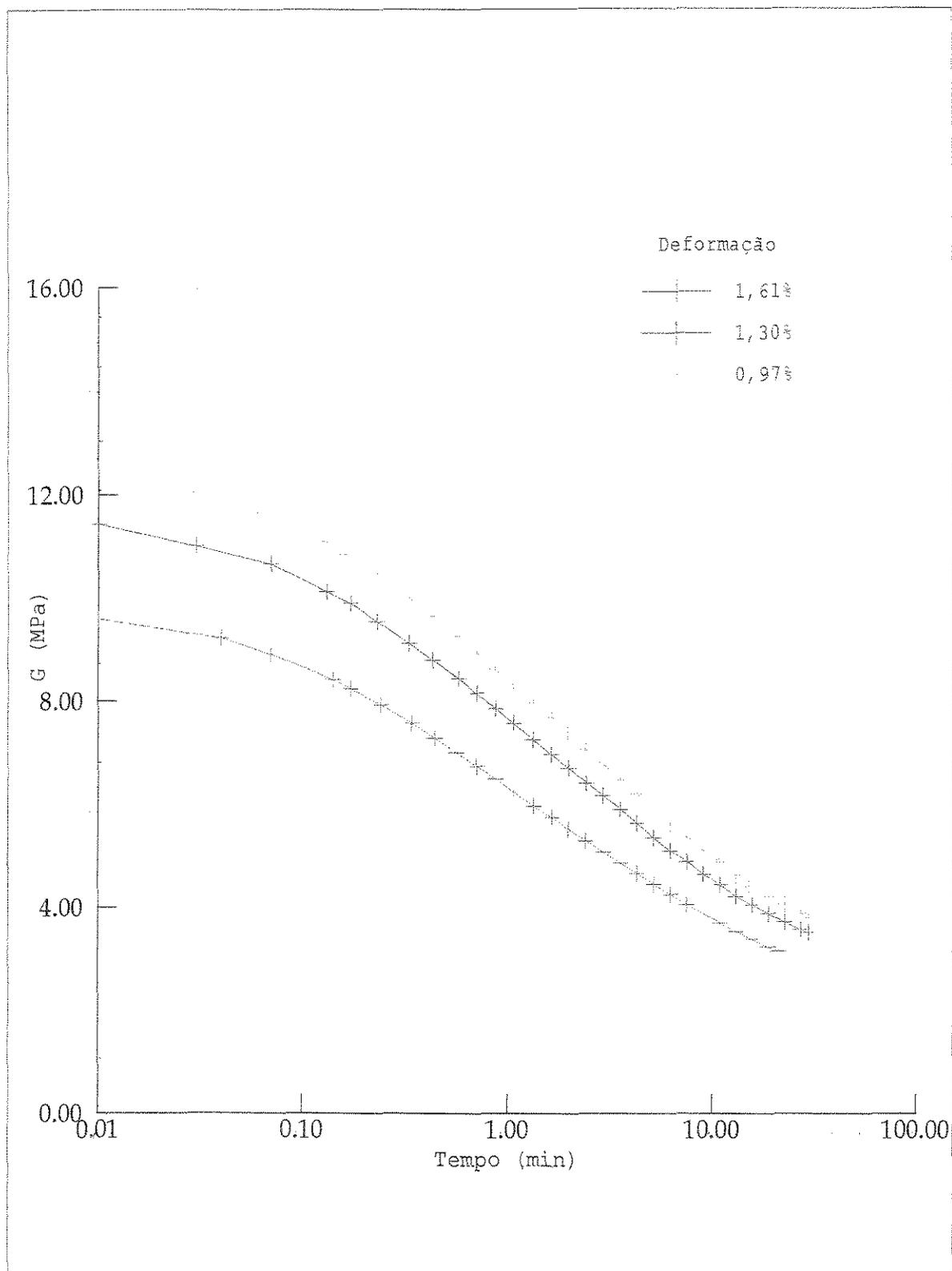


Figura 4.27 - Curva do módulo de relaxação em função da deformação e tempo para temperatura de  $-40^{\circ}\text{C}$ .

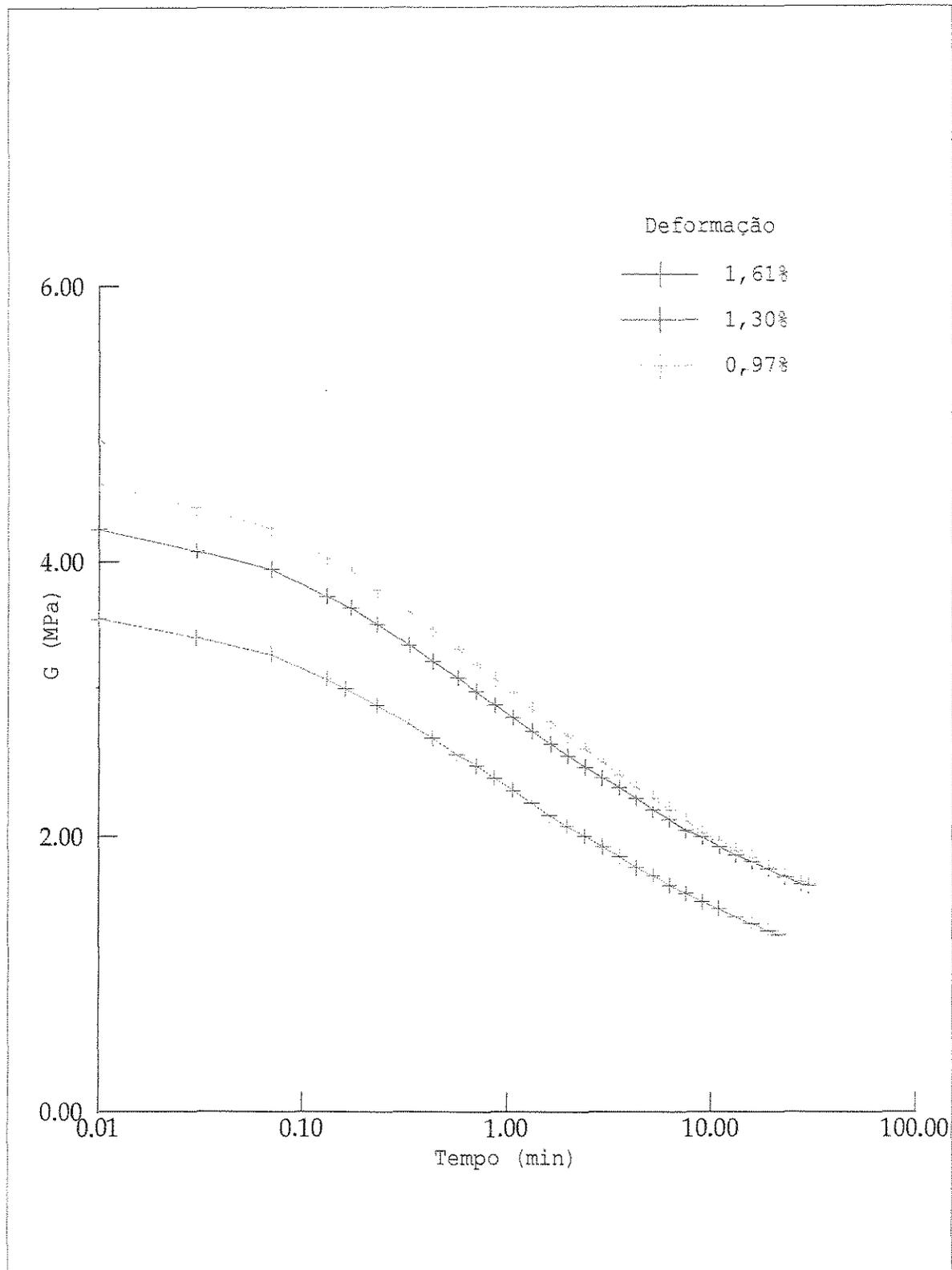


Figura 4.28 - Curva do módulo de relaxação em função da deformação e tempo para temperatura de  $-20^{\circ}\text{C}$ .

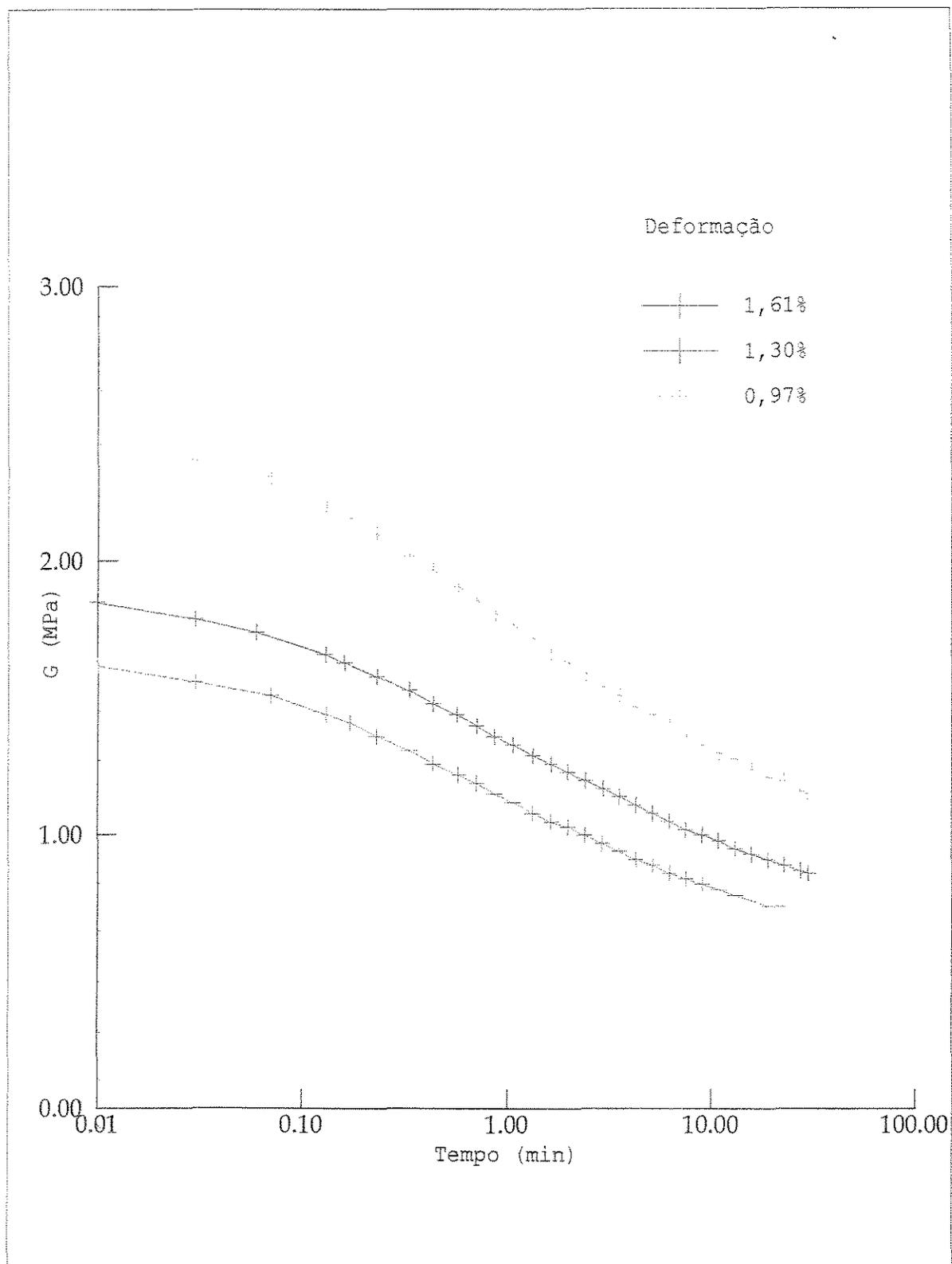


Figura 4.29 - Curva do módulo de relaxação em função da deformação e tempo para temperatura de 0°C.

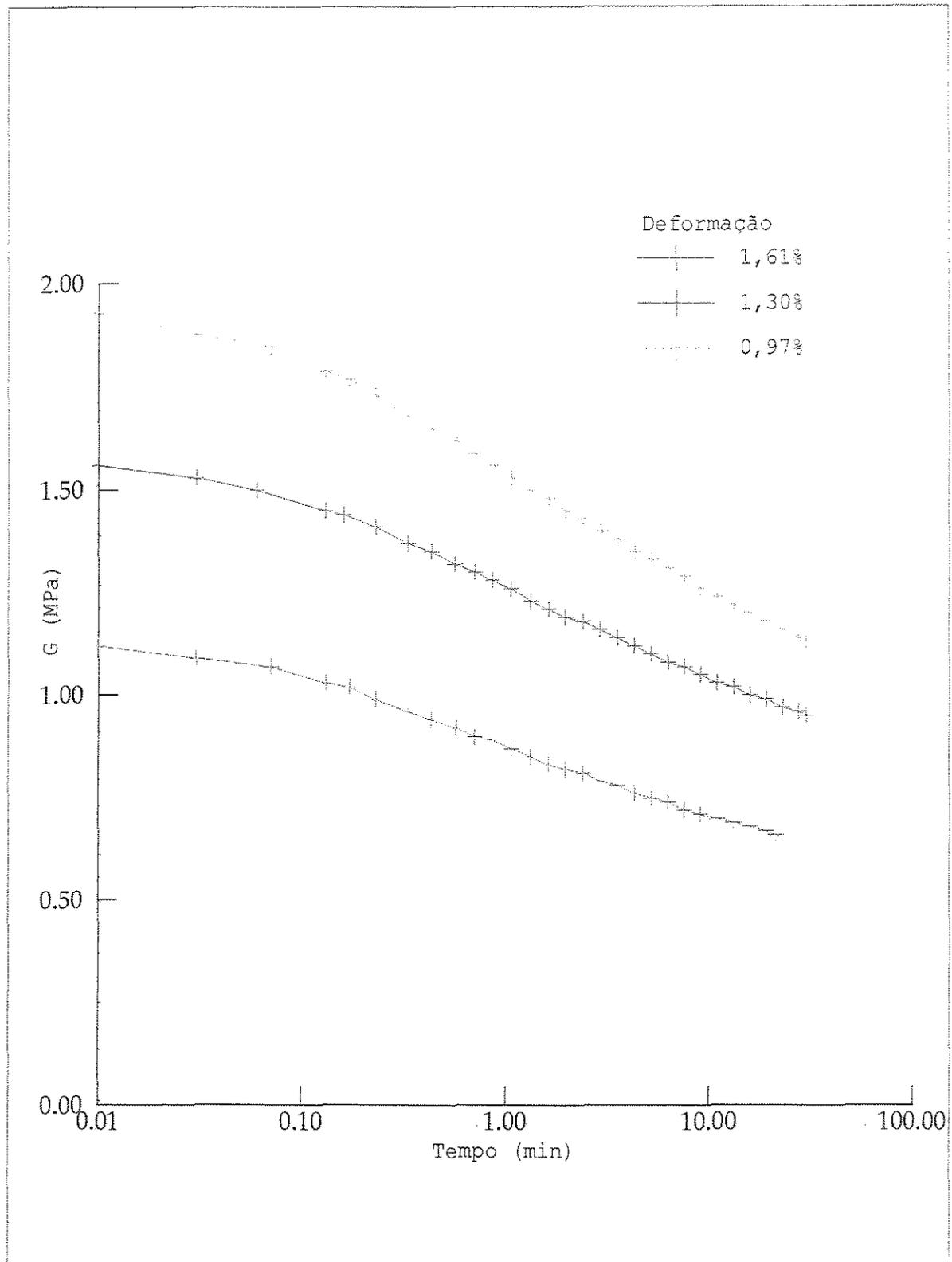


Figura 4.30 - Curva do módulo de relaxação em função da deformação e tempo para temperatura de 20°C.

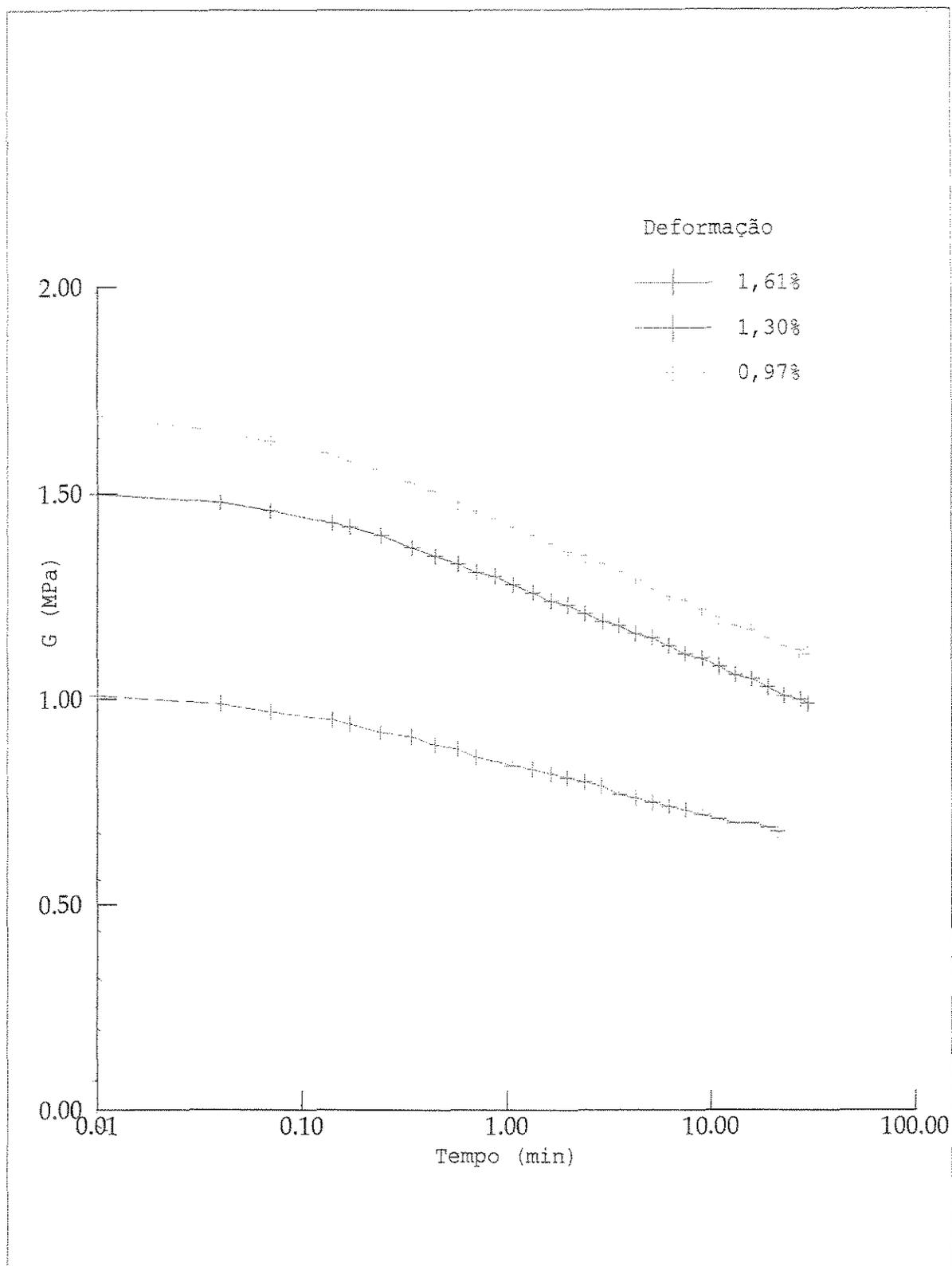


Figura 4.31 - Curva do módulo de relaxação em função da deformação e tempo para temperatura de 40°C.

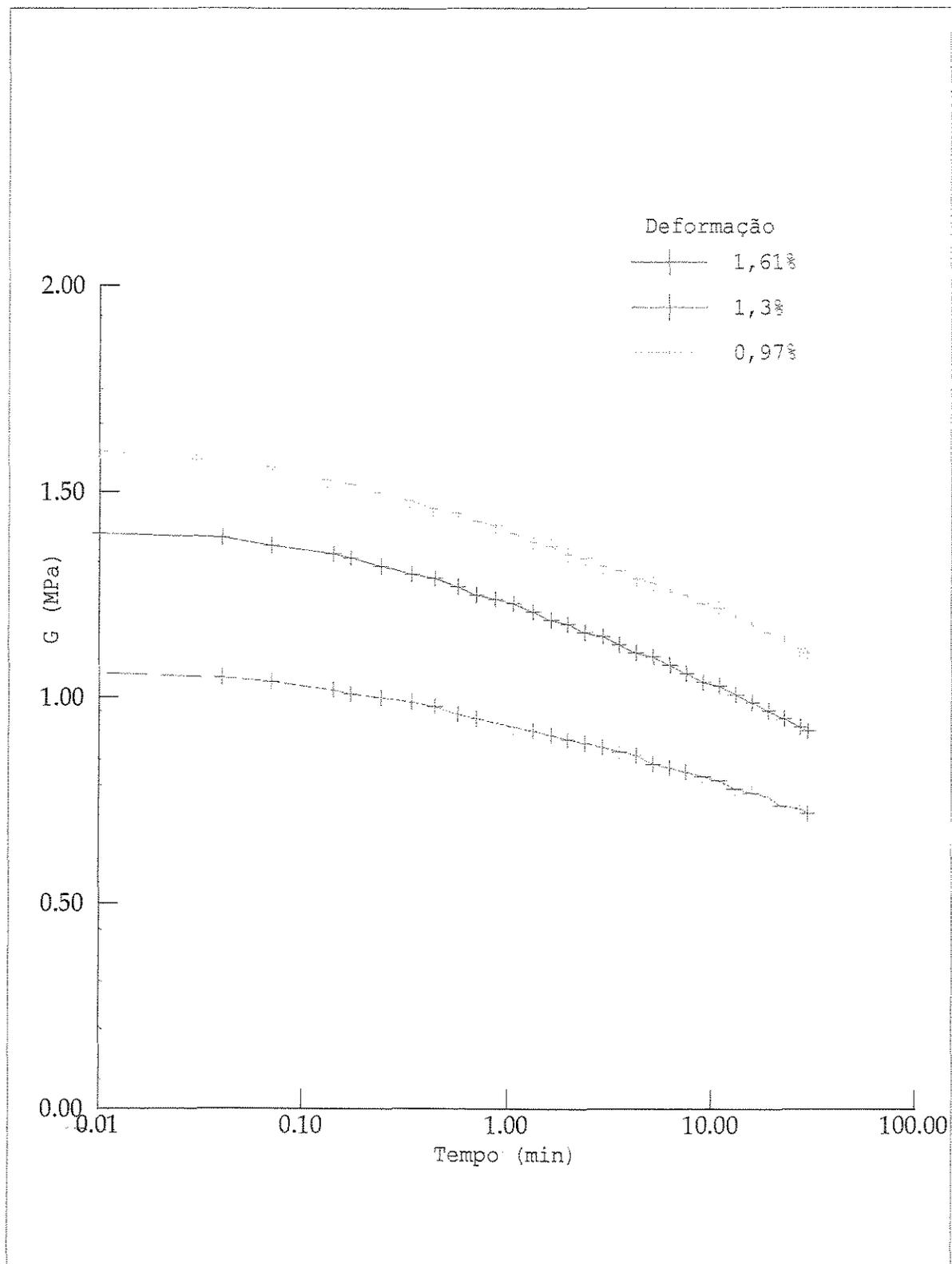


Figura 4.32 - Curva do módulo de relaxação em função da deformação e tempo para temperatura de 60°C.

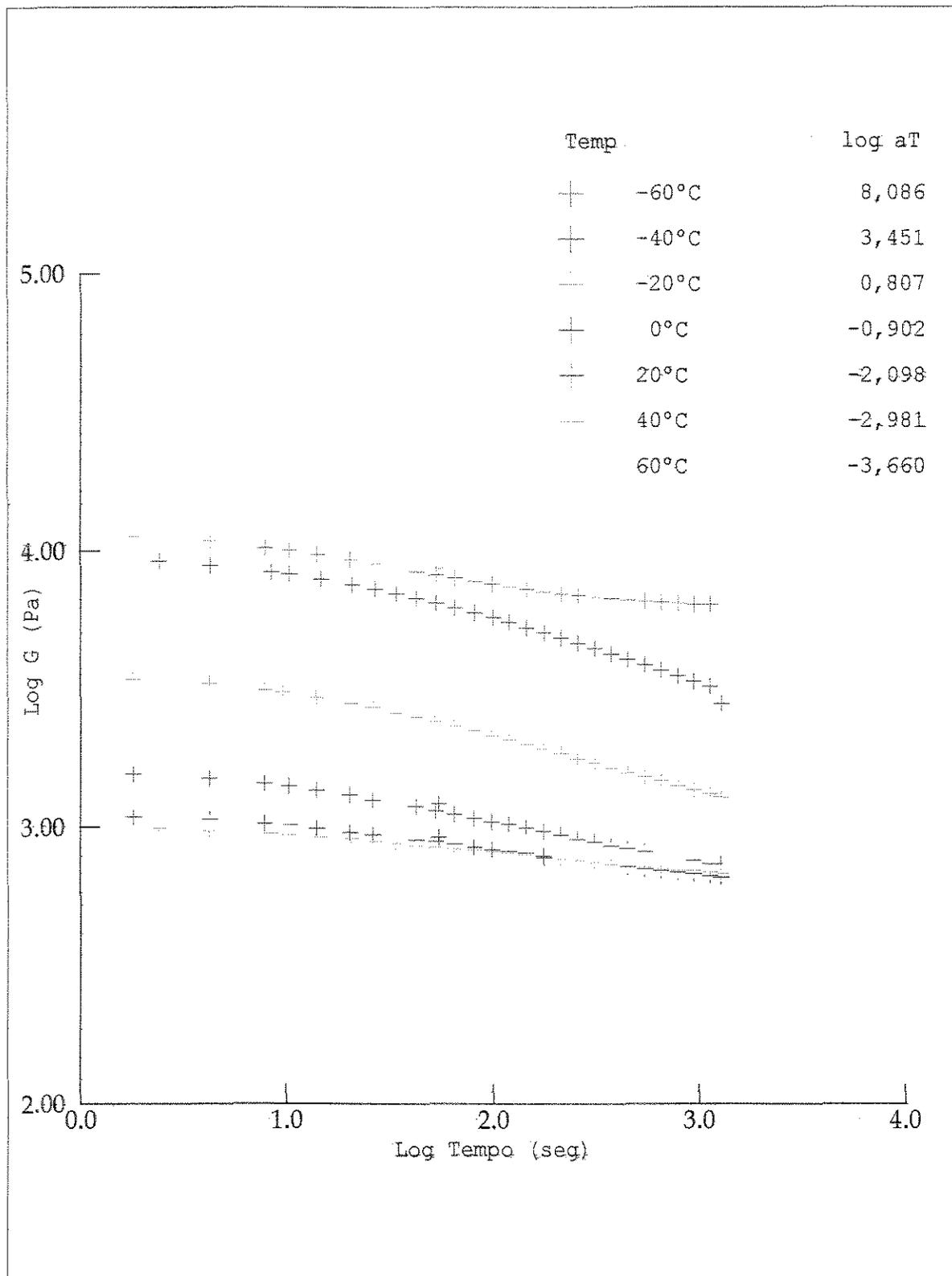


Figura 4.33 - Curvas do módulo de relaxação em função do tempo em escala logaritmica para as várias temperaturas, para deformação de 1,61%.

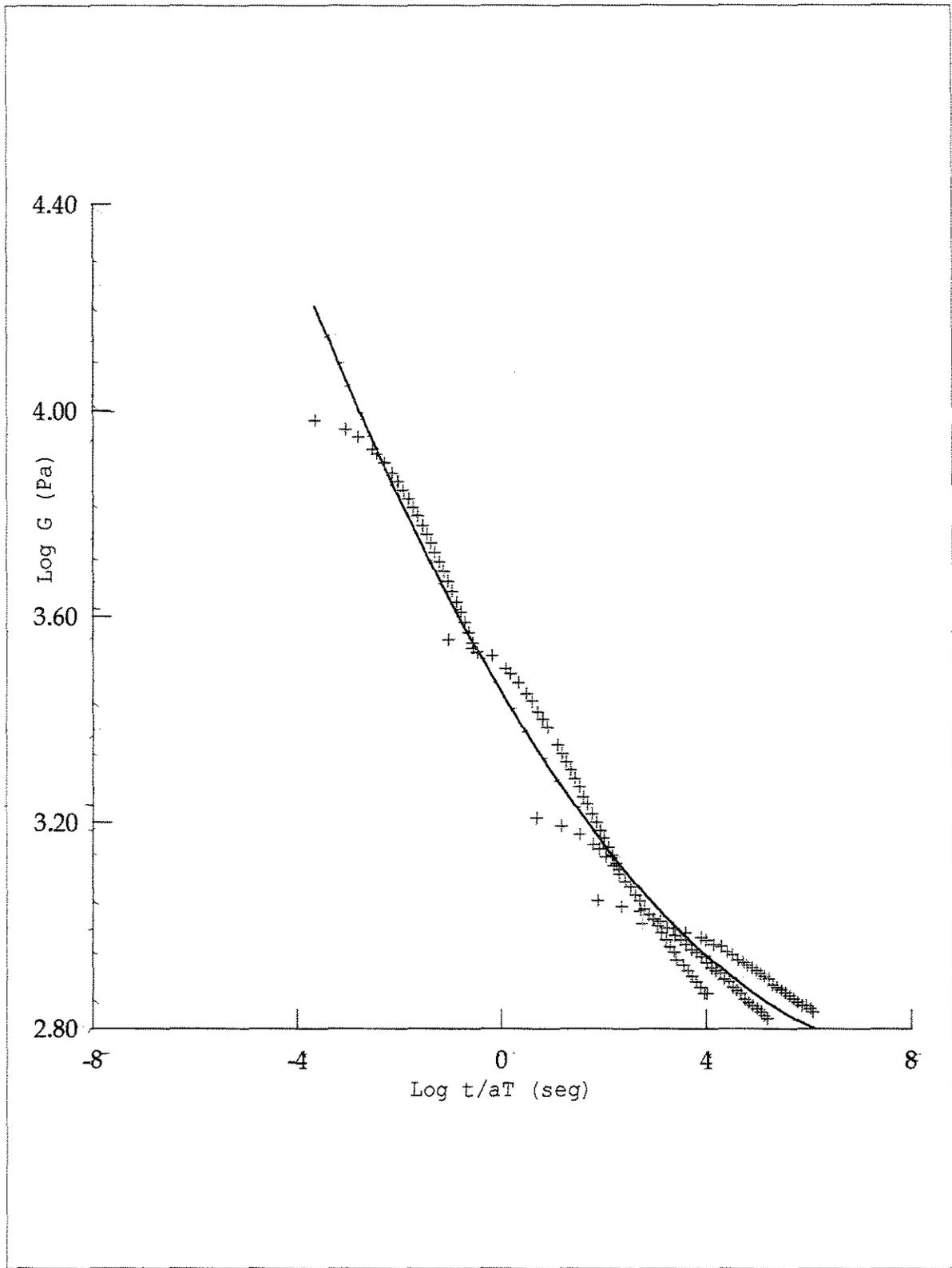


Figura 4.34 - Curva mestra do módulo de relaxação para deformação de 1,61% para temperatura de referência de  $-11,52^{\circ}\text{C}$

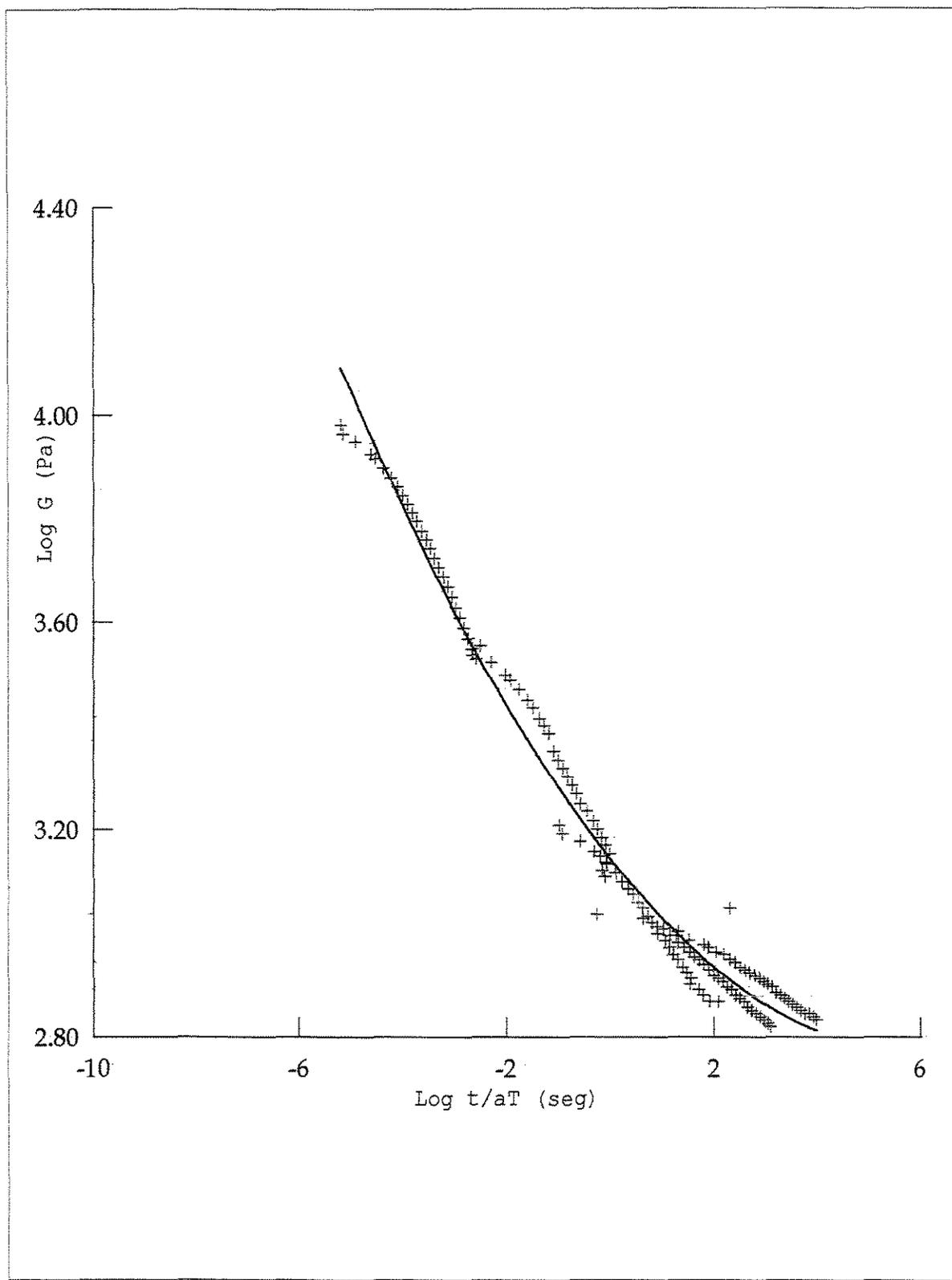


Figura 4.35 - Curva mestre do módulo de relaxação para deformação de 1,61% para temperatura de referência de 20°C.

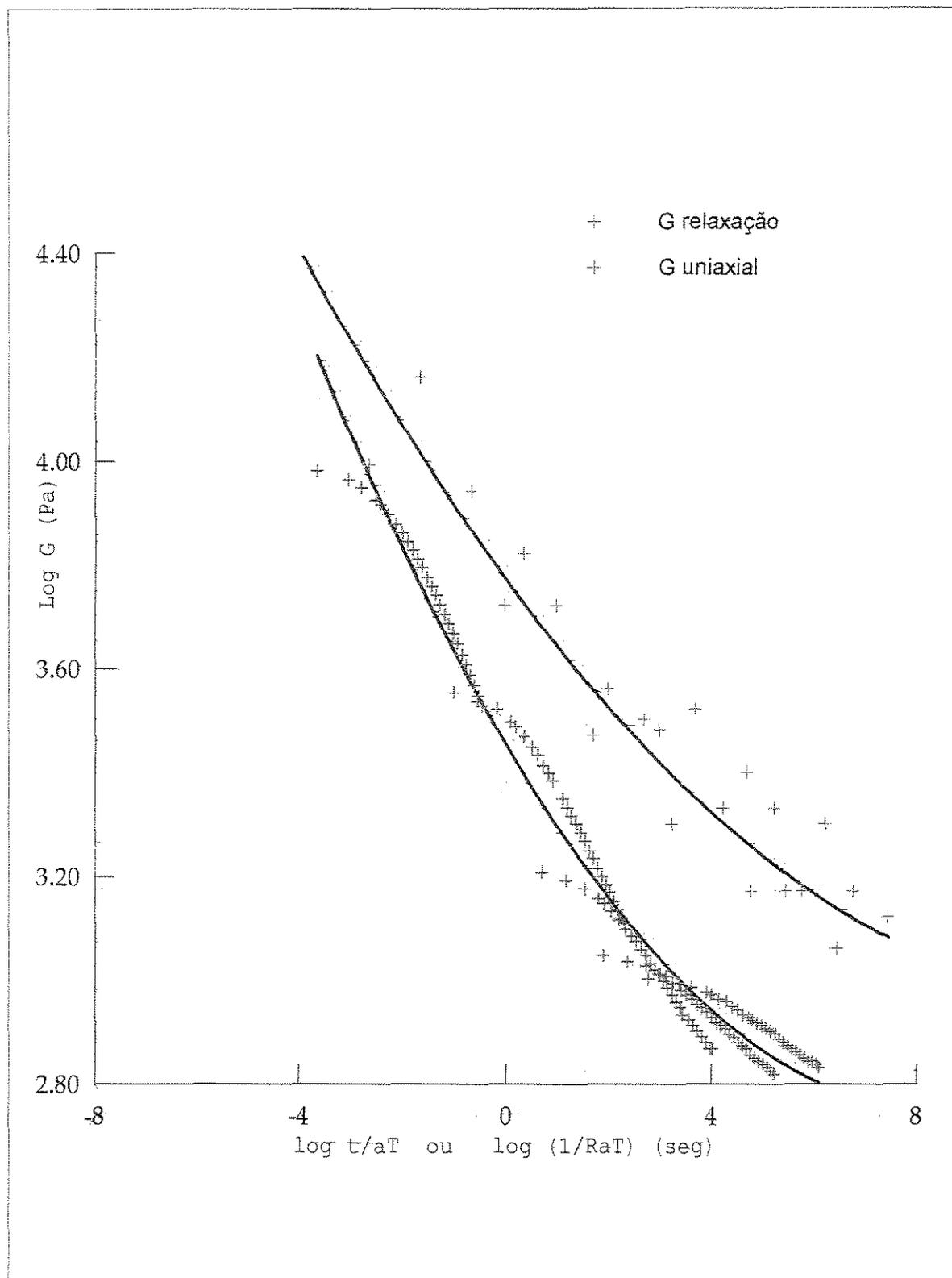


Figura 4.36 - Comparação entre o módulo de relaxação e o módulo uniaxial para temperatura de referência de  $-11,62^{\circ}\text{C}$ .

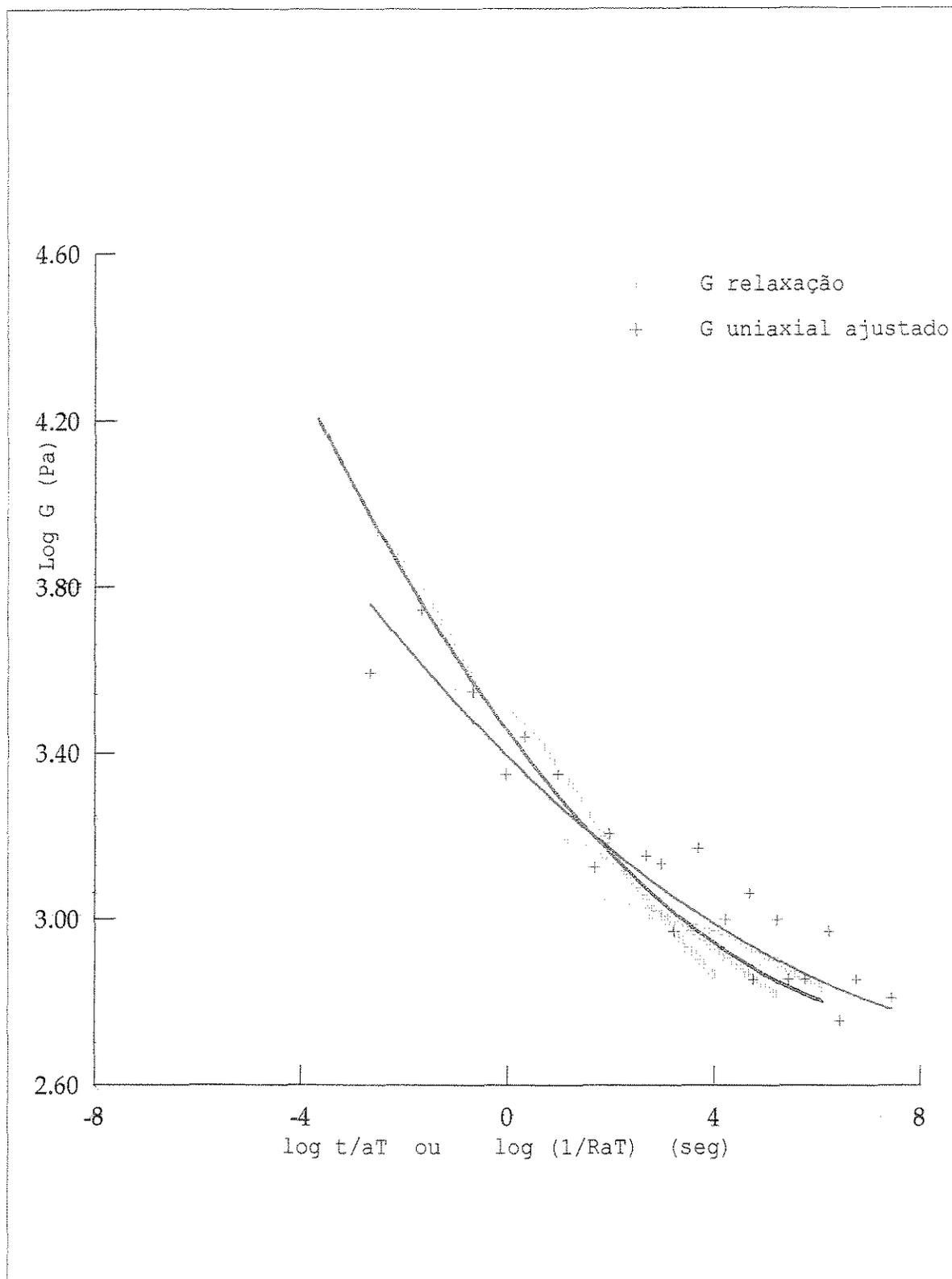


Figura 4.37 - Comparação entre o módulo de relaxação e o módulo uniaxial ajustado pelo fator  $A=0,9$  para temperatura de referência de  $-11,62^{\circ}\text{C}$ .

## 5. CONCLUSÕES

A estrutura hetoregênea do propelente sólido compósito leva aos fenômenos específicos que produz uma resposta particular às cargas mecânicas.

As curvas mestre podem ser utilizadas como método de caracterização para descrever o comportamento do propelente durante eventos difíceis de se reproduzir, como a ignição, que ocorre em milsegundos e sob pressão, e a estocagem, que pode levar 5 ou mais anos. É possível ainda a construção de curvas mestre para qualquer outra temperatura de interesse, simplesmente adicionando o valor de  $a_T$  correspondente à essa temperatura, no eixo das abcissas.

A equação de WLF utilizada para se obter o fator de deslocamento  $a_T$ , mostrou se adequada, com exceção para as temperaturas mais baixas ( $-60^\circ\text{C}$ ) e as mais altas ( $60^\circ\text{C}$ ). Isto deve se à proximidade da  $T_g$  para o primeiro caso e possíveis reações de degradação para o segundo.

O propelente tem comportamento viscoelástico não linear e pode ser considerado como incompressível para pequenas deformações. O alongamento de descolamento indica o início da compressibilidade estimado através do desvio da linearidade no início das curvas dos ensaios de resistência à tração uniaxial. Não é um método preciso porém dá uma indicação segura para os níveis de deformações experimentados, e avalia a qualidade estrutural do propelente.

O envelope de falha é um método que pode avaliar a integridade do grão propelente e ser utilizado como um critério de falha.

Observou-se o mesmo efeito da temperatura no comportamento do propelente nos ensaios uniaxiais e nos de

relaxação de tensão; acima de  $-20^{\circ}\text{C}$  as curvas se agrupam em uma mesma tendência, muito diferente das temperaturas mais baixas. Tal comportamento se deve à proximidade da  $T_g$  que imobiliza as cadeias poliméricas.

Os módulos obtidos, desde que nos mesmos domínios de tempo e níveis de deformação podem ser correlacionados. A curva do módulo uniaxial, transformado para cisalhamento, ajusta-se à curva do módulo de relaxação de tensão se tiver seus valores multiplicados por 0,9. O ajuste seria mais eficiente se o cálculo do módulo uniaxial fosse mais preciso.

As equações que descrevem as curvas mestras para os módulos seguem um modelo polinomial de grau 2 e podem ser utilizadas diretamente na análise estrutural.

Para trabalhos futuros sugere-se:

- a utilização de método mais preciso para o cálculo do módulo em testes de resistência à tração uniaxial, corrigindo os dados experimentais na região inicial que apresenta alto erro experimental.
- utilizando testes pressurizados em ensaios de resistência à tração uniaxial, determinar o alongamento de descolamento.
- a utilização de outros modelos para o fator de deslocamento  $a_T$ , como o deslocamento manual, o deslocamento vertical e outros.
- definição de um critério de falha que possibilite a comparação dos resultados unidimensionais obtidos nessa tese com a situação de tensão/deformação tridimensional real de um motor foguete.

- avaliar o grau de reticulação obtido após a cura do propelente, através de análise térmica e verificar a sua influência no comportamento mecânico do propelente.
- avaliar como ocorre o início de uma trinca e sua propagação no propelente.
- avaliar a nível microscópico o efeito da forma, tamanho e distribuição das partículas sólidas presentes na composição do propelente, no seu comportamento mecânico.
- avaliar o comportamento mecânico do propelente através dos ensaios de compressão.
- realizar a análise estrutural dos motores foguete do VLS.

## 6. BIBLIOGRAFIA

1. SUTTON, G.P., Rocket Propulsion Elements, 3 ed., John Wiley and Sons, Inc., New York, (1976).
2. BARRÉRE, M. e JAUNOTTE, A., Rocket Propulsion, Elsevier Publishing Co., New York, (1960).
3. SARNER, S. F., Propellant Chemistry, Chapman & Hall Ltd., London, (1960).
4. KILLIAN, W.P., Loading Composite Solid Propellant Rockets Current Technology. Symposium of Selected Topics in Aerospace Chemistry - 64<sup>th</sup> National Meeting, American Institute of Chemical Engineering, Pub. 468-18547, Tampa (1968).
5. HERTY, C.H., Making Solid Propellants. Chem. Eng. (3), 85 (1964).
6. MARSH, H.E., Formulation and Quality Control in Polyurethane Propellant. Ind. Eng. Chem. (52), 768 (1960).
7. GLASSMAN, I., The Chemistry of Propellants. Amer. Scist. (53), 508 (1965).
8. ZELLER, B., Solid Propellant Grain Design em Solid Rocket Propulsion Technology, Pergamon Press, Oxford (1993).
9. KLAGER, K. e Di MILO, A.J., Rocket Propellants em Encyclopedia of Polymer Science and Technology - John Wiley and Sons, New York, (1976).
10. RASTOGI, R. P. e KISHORE, K., Polymers as Fuel Binder in Composite Solid Propellant. J. Sci. Ind. Res. (32), 279 (1973).

11. KLAGER, K. e WRIGTON, J. M., Recent Advances in Solid Propellant Binder Chemistry. 4<sup>th</sup> Symposium on Naval Structural Mechanics, New York, (1965).
12. ARENDALE, W. F., Fuel Binder Requirements for Composite. Ind. Eng. Chem. (48), 725 (1956).
13. DOUGHERTY, C. F., Processing Rubber-base Composite Rocket Propellant. Chem. Eng. Prog. (53), 489 (1957).
14. MISHUCK, E. e CARLETON, L. T., Chemical Principles of Solid Propellant. Ind. Chem. Eng. (52), 754 (1960).
15. ARENDALE, W.F., Chemistry of Propellant Based on Chemically Crosslinked Binder. em Propellants Manufacture, Hazards and Testing - Am. Chem. Soc. Pub., Washington (1976).
16. COHEN, N. S.; FLEMING, R.W. e DERS, R. L., Role of Binders in Solid Propellants Combustion. AIAA Journal (12), 212 (1974).
17. STUTCHBURY, J.E.; Polymers as Fuel Binder for Solid Rocket Propellants. Proceedings of the RACI , 37, (1970).
18. Di MILO, A.J. e JOHNSON, D.E., Saturated Hydrocarbon Polymers for Solid Rocket Propellants. J. Macromol. Sci. Chem. A3(7), 1419 (1969).
19. MARSH, H.E., Recent Developments in Solid Propellant Binders. J. Macromol. Sci. A3(7), 1397 (1969).
20. OBERTH, A.E. e BRUENNER, R.S., Polyurethane Based Propellant. em Propellants, Manufacture, Hazards and Testing- Am. Chem. Soc. Pub., Washington (1969).
21. MASTROLIA, E.J. e KLAGER, K., Solid Propellant Based on Polybutadiene Binder. em Propellants Manufacture, Hazards and Testing - Am. Chem. Soc. Pub., Washington (1976).

22. FLUKE, G.A., Composite Solid Propellant Processing Techniques, em Propellants Manufacture, Hazards and Testing, Am. Chem. Soc. Pub., Washington (1976).
23. SMITH, T.L., Elastomeric Binder and Mechanical Property Requirements, Ind. Eng. Chem. (52), 776 (1960)
24. HORI, K. e IWANA, A., On the Adhesion Between Hydroxyl Terminated Polybutadiene Fuel Binder and Amonium Perchlorate. Performance of bonding agents, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, (10), 176 (1985).
25. GONDOUIN, B., Structural Analysis of Propellant Grains em Solid Rocket Propulsion Technology, England: Pergamom Press, (1993).
26. NAGESWARA RAO, B., Fracture of Solid Rocket Propellants Grains, Engineering Fracture Mechanics, 43(3), 445 (1992).
27. LAJ CZOK, M. R., Effective Propellant Modulus Approach for Solid Rocket Motor Ignition Structural Analysis, Computers & Structures, (56), 101 (1995).
28. HO, S.; CARÉ, G. Modified Fracture Mechanics Approach in Structural Analysis of Solid Rocket Motors. Journal of Propulsion and Power, (14), 409 (1998).
29. DUERR, T.H.; MARSH, B.P., Solid Propellant Grain Structural Behavior and Service Life Prediction, Tactical missil propulsion, (170), 115 (1996).
30. HELLER, R.A.; KAWAT, M.P. e SINGH, M.P., Probability of Solid Propellant Motor Failure Due to Environmental Temperature, Journal of Spacecraft, (16), 140 (1979).
31. TORMEY, J.F. e BRITTON, S.C., Effect of Cyclic Loading on Solid Propelland Grain Structures, A.I.A.A. Journal, (1), 1763 (1963).

32. CHANG, I.; PATEL, N.R. e YANG, S., Titan IV Motor Failure and Redesign Analysis, Journal Spacecraft and Rockets, (32), 4, (1995).
33. HASKA, S.B.; BAYRAMLI, E.; PEKEL, F. e OZKAR, S., Mechanical Properties of HTPB-IPDI Based Elastomers, Journal of Applied Polymer Science, (64), 2347 (1997).
34. KELLEY, F.N., Solid Propellant Mechanical Properties Testing, Failure Criteria and Ageing em Propellants Manufacture, Hazards and Testing - Am. Chem. Soc. Pub., Washington (1976).
35. KIM, H.; SHIM, J. e PARK, B., Effects of Surface Interactions on the Mechanical Properties of PBX's, in International Annual Conference of I.C.T., 31, 2000, Karlsruhe Proceedings: Franhofer-Institut fur Treib und Explosistoffe, (2000).
36. CHUNG, H. L.; KAWATA, K. e ITABASHI, M., Tensile Strain Rate Effect in Mechanical Properties of Dummy HTPB Propellants, Journal of Applied Polymer Sci, (50), 57 (1993).
37. AKSEL, N. e HÜBNER, C., Investigation of the Reason for the Softening Behaviour of Solid Propellants, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, (17), 207 (1992).
38. LANDEL, R. F. e SMITH, T. L., Viscoelastic Properties of Rubberlike Composite Propellants and Filled Elastomers, A.R.S. Journal, (31), 599 (1961).
39. FERRY, J.D., Viscoelastic Properties of Polymers, John Willey & Sons Inc., New York, (1970).
40. BUSWELL, H.J., Introduction to Mechanical Properties of Solid Propellants, Monografia, Propellants Explosives Rocket Motor Establishment, Westcott, Inglaterra, (1989).

41. LOHRMANN, M. e HÜBNER, Ch., The Influence of Matrix-filler Interaction on the Mechanical Properties of Filled Elastomers, in International Annual Conference of I.C.T, 29, 1998, Karlsruhe Proceedings Karlsruhe: Franhofer-Institut für Treib Und Explosistoffe, (1998).
42. TODA, Y.; NAGAOKA, T.; VENO, Z. e OKADA, Y., Failure Criterion for a Propellant of Spherical Solid Rocket Motor. Journal of Spacecraft, (10), 807 (1973).
43. WILLIAMS, M.L., Structural Analysis of Viscoelastic Materials, A.I.A.A. Journal, (2), 785 (1964).
44. BRITTON, S.C., Characterization of Solid Propellants as Structural Material em Solid Rocket Structural Integrity Abstracts, Edited by R. A. Westman, (11), 4 (1965).
45. KRUSE, R.B., Laboratory Characterization of Solid Propellant Rocket Conference, Washington, D.C, Feb, (1965).
46. NIELSEN, L.E., Mechanical Properties of Polymers and Composites, Marcel Dekker Inc., New York, (1974).
47. SMITH, T.L., Viscoelastic Behavior of Polysobutylene Under Constant Rates of Elongation, Journal of Polymer Science, XX, 89 (1956).
48. SMITH, T.L., Ultimate Tensile Properties of Elastomers. I. Characterization by a Time and Temperature Independent Failure Envelope, Journal of Polymer Science; (A1) 3597 (1963).
49. LEPIE, A.H. e ADICOFF, A., Energy Balances and Uniaxial Failure of Solid Propellants, Journal of Applied Polymer Science, (23), 2169 (1979).

50. ZHAO, W. e JIM, G., An Experimental Study on Measurement of Poisson's Ratio with Digital Correlation Method, Journal of Applied Polymer Science, (160), 1083 (1996).
51. TRAISSAC, Y.; NINOUS, J. e NEVIERE, R., Mechanical Behaviour of a Solid Composite Propellant During Motor Ignition, Rubber Chemistry and Technology, (68), 146 (1995).
52. SEPE, M.P., Dynamic Mechanical Analysis for Plastics Engineering, Plastic Design Library, Norwich, NY, (1998).
53. KAVANAGH, G.M.; THEOBALD, J. e TOD, D. A., Mechanical Characterization of Energetic Materials Using Multi-wave Experiments, in International Annual Conference of I.C.T., 31, 2000, Karlsruhe Proceedings: Franhofer-Institut fur Treib und Explosistoffe, (2000).
54. GERBER, P.; HUBNER, C. e MENKE, K., Characterization of the Matrix/filler Properties of the GAP/RDX Propellant System, in International Annual Conference of I.C.T., 31, 2000, Karlsruhe Proceedings: Franhofer-Institut fur Treib und Explosistoffe, (2000).
55. BHAGAWAN, S.S.; PRABHAKARAN, N.; RAO, S.S. e NINAN, K.N., Viscoelastic Behaviour of Solid Propellant Based on Various Polymeric Binders, Defense Science Journal, (45), 17 (1995).
56. STACER, R.G.; HUSBAND, D.M. e STACER, H.L., Viscoelastic Response and Adhesion Properties of Highly Filled Elastomers, Rubber Chemistry and Technology, (60), 227 (1986).
57. HO, S.H., Viscoelastic Response of Solid Rocket Motor Components for Service Life Assessment, Journal of Materials Science, (32), 5155 (1997).

58. KAVANAGH, G.M.; THEOBALD, J. e TOD, D.A., Mechanical Characterization of Materials Applying WLF Theory, in International Annual Conference of I.C.T., 31, 2000, Karlsruhe Proceedings: Franhofer-Institut fur Treib und Explosistoffe, (2000).
59. DUNCAN, E.J.S. e BROUSSEAU, P., Comparison of the Uniaxial Tensile Modulus and Dynamic Shear Storage Modulus of Filled Hydroxyterminated Polybutadiene and GAP Propellant, Journal of Materials Science, (31), 1275 (1996).
60. DUNCAN, E.J.S., Characterization of a GAP Composite Propellant: Strain Rate Effects and Relaxation Response, Journal of Applied Polymer Science, (56), 365 (1995).
61. VILLENEUVE, S. e LESSARD, P., Correlation of Tensile and Dynamic Mechanical Analysis Results in Ageing Studies of Rocket Propellants, in International Annual Conference of I.C.T., 31, 2000, Karlsruhe Proceedings: Franhofer-Institut fur Treib und Explosistoffe, (2000).
62. PERRAULT, G. e DUCHESNE, G., Evaluation of Surface-active Agents by Mechanical Properties of Highly Filled composites, Journal of Applied Polymer Science, (21), 3153 (1977).
63. WARD, I.M., Mechanical Properties of Solid Polymers, 2ed., John Wiley & Sons, England, (1983).