



UNIVERSIDADE DA BEIRA INTERIOR  
Faculdade das engenharias

# **Análise teórica de propelante compósito de base de perclorato de amónia com RDX contendo pequenas partículas de boro**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

**Engenharia Aeronáutica**

(2º ciclo de estudos)

**Paulo Alexandre Rodrigues de Vasconcelos Figueiredo**

Orientador: Prof. Doutor Francisco Miguel Ribeiro Proença Brojo

Covilhã, Setembro de 2012

Dissertação - Análise teórica de propelante compósito de base de perclorato de amónia contendo pequenas partículas de boro

Paulo Alexandre Rodrigues de Vasconcelos Figueiredo

## **Dedicatória**

*Dedico este trabalho a todos os meus amigos e colegas que me apoiaram durante o curso na Covilhã, aos meus pais e irmãos, à Vera Joaquim ao João Quinta e ao Daniel Vilela, muito obrigado pelo vosso apoio.*

## **Agradecimentos**

Em primeiro lugar agradeço ao Professor Doutor Francisco Brojo por toda a paciência e dedicação que efectuou comigo desde o início da dissertação. Pelo apoio na procura de informação, pela orientação quando precisei e pelos conhecimentos que me forneceu, não só a nível de engenharia aeronáutica como também a nível de futuro.

Aos meus professores do curso de Mestrado em Engenharia aeronáutica da Universidade Da Beira Interior pela sua docência e ajuda neste curso.

Ao meu pai José de Vasconcelos Figueiredo, à minha mãe Maria Rodrigues, ao meu irmão Fernando de Vasconcelos Figueiredo, à minha irmã Cátia de Vasconcelos Figueiredo, aos meus primos Fábio e Cláudio Rodrigues pelo apoio e paciência.

A três pessoas em especial Vera Joaquim, João Quinta e Daniel Vilela, por todo o apoio, dedicação e pelo facto de acreditarem que seria possível.

Finalmente aos meus colegas e amigos da Covilhã, que me apoiaram e aturaram todas as indisposições, chatices, descrença e por ai a fora, entre eles Ricardo Coelho, David Medroa, Nelson Coelho, Flávio Raimundo, Isa Diana Carvalho, Diana Vieira (obrigado por tudo), Tiago Machado, Sandro Alves, Rafael Santos e Henrique Matos.

## Resumo

Na indústria aeronáutica/aeroespacial tem-se verificado uma procura de propelantes com melhores desempenhos, menos poluentes e mais eficazes para um motor foguete, o que tem levado a uma evolução considerável no ramo dos propelantes heterogéneos. Neste âmbito tem-se observado a eminente necessidade de conjugar os oxidantes (sendo o mais comum o perclorato de amónia), com as nitramidas (RDX) sob varias concentrações. Actualmente tem-se constatado ainda que a adição de combustíveis metálicos (mais concretamente o alumínio) e a adição de ligantes energéticos contribuem para o aumento dos parâmetros de desempenho de voo, nomeadamente, o impulso específico, o caudal, a velocidade característica, a velocidade dos gases de escape, entre outros.

Constata-se ainda que existem combustíveis metálicos promissores para além do alumínio, entre eles o boro, o berílio, o titânio e o magnésio.

Esta dissertação visa clarificar e modelar a influência de uma mistura de propelante compósito de base de perclorato de amónia, com o explosivo RDX (Cyclotrimethylene trinitramide), com e sem a adição de partículas finas de boro. Desta forma é possível verificar se o boro é um bom combustível metálico, sendo ou não passível a ser usado nos motores foguete.

As propriedades energéticas do boro, assim como o progresso do boro na superfície da queima do grão, são modeladas usando um algoritmo matemático em Matlab.

Este estudo visa então comparar dois propelantes muito semelhantes, um com boro e outro sem boro, de forma a compreender e verificar se esta aplicação é viável. Por fim far-se-á um estudo de comparação (apenas complementar) entre o boro e o alumínio a nível de desempenho.

### **Palavras-chave**

Propelante sólido, combustível metálico boro, perclorato de amónia, produtos da combustão.

## Abstract

In the study of heterogeneous propellant, that contain large amount of fine boron and ammonium perchlorate, it is appropriate to distinguish the combustion exhaustion products in order to evaluate/obtain the effects of the specific impulse, specific mass, Mach number and mass flow of the mixture.

Several composite propellant mixtures, ammonium perchlorate, nitramines (RDX – Cyclotrimethylene trinitramide), were considered with or without the addition of small particles of Boron and modeled.

The energetic properties of boron and the progress of boron particles on the burning surface of the ammonium perchlorate based composite propellants is modeled used a computer algorithm.

This work reports the analysis of the influence of Boron in the ammonium perchlorate based composite propellants.

**Keywords** – Solid propellant, Boron, Combustion products; RDX, ammonium perchlorate

## Nomenclatura

$a$ =Velocidade do som

$A_E=A_T$ =Área de saída

$C$ =Velocidade dos gases de escape

$C^*$ =Velocidade característica

$C_F$ =Coeficiente de tracção

$C_{F_{max}}$ =Coeficiente de tracção máximo

$CP_{mix}$ =Calor de específico da mistura

$F=T$ =Tracção

$F_{explosão}$ = Força de explosão

$H_{H_2O}$ =Entalpia molar da molécula de água

$H_n$ =Entalpia molar da molécula n

$I$ =Impulso total

$I_S=I_{ST}$ =Impulso específico

$k_b$ =Taxa de reacção específica indicada pela seta (função da pressão e temperatura)

$k_C$ =Constante de equilíbrio em função da pressão e da temperatura

$k_f$ =Constante de equilíbrio em função da pressão e da temperatura

$K_{mix}$ = Razão dos calores específicos

$kp$ =Constante de equilíbrio em função da quantidade molar das espécies

$M$ =Número de Mach

$\mathfrak{M}$ =Massa molar

$\mathfrak{M}_n$ =Peso atómico da espécie n

$n=n_{total}$  = número total de moles

$n_n$  = número de moles da espécie n

$P$ =Pressão

$P_a$ =Pressão ambiente

$P_e$ =pressão de explosão

$Q$ =Poder de explosão

$(Q_f^0)_i$ =Calor de formação das espécies à temperatura inicial  $T_0$

$(Q_f^{TS})_i$ =Calor de formação das espécies à temperatura inicial  $T_s$

$r$ =Taxa de queima

$t_b$ =Tempo de queima

$T_e$ = temperatura do explosivo

$V_E$ =Velocidade saída

$V_2$ =Velocidade na tubeira

$T_C$ =Temperatura da câmara de combustão

$\alpha_n$ = Quantidade molar de  $n$

$\Omega$  =Balanço de oxigénio

$\Delta G^\circ$ =Energia livre de Gibbs

$\Delta H_d$ =Variação da entalpia de formação padrão

$\rho$ =Massa específica

$\Phi$ = Razão de mistura

$\Phi_S$ =Razão de mistura estequiométrica

## Constantes

$Q_{\text{picric acid}}=3250 \text{ KJ Kg}^{-1}$

$R$ =Constante dos gases ideais= $8,314 \text{ J/molK}$

$R_{AR}$ =Constante do ar= $287 \text{ J/kgK}$

$V_i$ =Volume no contexto fechado = 1

$V_{\text{picric acid}}=0.831 \text{ dm}^3$

$\alpha$  = co-volume = 0.55

## **Conteúdo**

<i>Capítulo 1 - Conceitos básicos</i> .....	4
<i>Enquadramento do tema</i> .....	4
<i>Estrutura da dissertação</i> .....	4
<i>Propulsão foguete</i> .....	6
<i>Propelantes</i> .....	7
<i>Propelantes químicos</i> .....	7
<i>Propelante sólido</i> .....	8
<i>Características desejadas dos propelantes</i> .....	12
<i>Grão</i> .....	13
<i>Combustível utilizado (explosivo)</i> .....	14
<i>Estado da arte</i> .....	15
<i>Capítulo 2 - Termoquímica de misturas explosivas</i> .....	18
<i>Introdução</i> .....	18
<i>Classificação de explosivos</i> .....	18
<i>Termoquímica dos explosivos</i> .....	19
<i>Balanço de oxigénio</i> .....	20
<i>Decomposição/dissociação da reacção</i> .....	21
<i>Calor de formação</i> .....	22
<i>Calor de explosão</i> .....	23
<i>Valores dos produtos gasosos na explosão</i> .....	24
<i>Força e poder de explosão</i> .....	24
<i>Combustão, deflagração e detonação</i> .....	25
<i>Combustão</i> .....	26
<i>Aspectos físicos e químicos da combustão</i> .....	26
<i>Combustão de explosivos e propelantes</i> .....	26
<i>Deflagração</i> .....	27
<i>Detonação</i> .....	28
<i>Ignição</i> .....	29
<i>Processo de cálculo</i> .....	30

<i>Resultados</i> .....	31
<i>Conclusões:</i> .....	31
<i>Capítulo 3 - Aeroterموquímica dos produtos da combustão</i> .....	32
<i>Introdução</i> .....	32
<i>Conceitos importantes</i> .....	33
<i>Radicais livres</i> .....	34
<i>Peso molecular</i> .....	34
<i>Razão de mistura</i> .....	35
<i>Razão de mistura estequiométrica</i> .....	36
<i>Fenómeno da dissociação, fase única</i> .....	37
<i>Fenómeno da dissociação, uso do sistema intermédio</i> .....	42
<i>Temperatura da chama</i> .....	44
<i>Composição de referência</i> .....	45
<i>Temperatura adiabática da chama</i> .....	45
<i>Resultados</i> .....	48
<i>Conclusões</i> .....	48
<i>Capítulo 4 - Teoria da tubeira</i> .....	50
<i>Introdução</i> .....	50
<i>Foguete ideal</i> .....	50
<i>Teoria da tubeira</i> .....	52
<i>Escoamento da tubeira</i> .....	52
<i>Parâmetros de desempenho do foguete</i> .....	55
<i>Tracção</i> .....	56
<i>Velocidade de escape</i> .....	57
<i>Parâmetros físicos do foguete</i> .....	57
<i>Parâmetros físicos do foguete na garganta</i> .....	57
<i>Caudal</i> .....	58
<i>Parâmetros característicos</i> .....	58
<i>Coefficiente de tracção</i> .....	59
<i>Velocidade característica</i> .....	60
<i>Consumo específico</i> .....	61
<i>Velocidade efectiva de escape C</i> .....	62

Dissertação - Análise teórica de propelante compósito de base de perclorato de amónia contendo pequenas partículas de boro

Paulo Alexandre Rodrigues de Vasconcelos Figueiredo

<i>Impulso total e impulso específico</i> .....	62
<i>Taxa de queima</i> .....	64
<i>Resultados</i> .....	66
<i>Conclusões</i> .....	67
<i>Perspectivas de trabalhos futuros e conclusões finais</i> .....	69
<i>Perspectivas de trabalhos futuros</i> .....	69
<i>Conclusões e considerações finais</i> .....	70
<i>Bibliografia</i> .....	71
<i>Anexos</i> .....	1
<i>Anexo I - Dados atómicos</i> .....	1
<i>Anexo II - Gráficos e resultados capítulo 2</i> .....	1
<i>Anexo III - Gráficos e resultados capítulo 3</i> .....	4
<i>Anexo IV - Gráficos e resultados do capítulo 4</i> .....	5
<i>Anexo IV - Comparação entre o boro e o alumínio como combustível metálico para motor foguete</i> .....	8
<i>Conclusão</i> .....	11
<i>Anexo V - Artigo I</i> .....	12
<i>Nomenclature</i> .....	12
I. <i>Introduction</i> .....	13
II. <i>Theoretical background</i> .....	14
III. <i>Results and Discussion</i> .....	15
IV. <i>Conclusion</i> .....	19
<i>Acknowledgments</i> .....	20
<i>References</i> .....	20
<i>Anexo VI - Artigo II</i> .....	22
<i>Nomenclature</i> .....	22
V. <i>Introduction</i> .....	22
VI. <i>Theoretical background</i> .....	24
VII. <i>Results and Discussion</i> .....	25
VIII. <i>Conclusion</i> .....	29
<i>Acknowledgments</i> .....	30
<i>References</i> .....	30

## ***Capítulo 1 - Conceitos básicos***

### ***Enquadramento do tema***

Desde o início da exploração espacial que se tem procurado combustíveis novos e melhorados para aplicação no sector aeronáutico mundial. Neste sentido tem existido um aumento exponencial no que afere ao desenvolvimento desta vertente tecnológica, quer no campo aeroespacial, quer no campo da defesa militar aérea.

Outro ponto a ter em consideração são os actuais combustíveis utilizados na actualidade, entre eles os explosivos, os oxidantes, os ligantes e os combustíveis metálicos que carecem de uma constante evolução e aperfeiçoamento.

Existem motores foguete com vários tipos de propulsão, entre eles, propelante sólido, propelante líquido, propelante gasoso, propelante híbrido ou ainda a propelante thixotrópico (gelificado).

A procura por propelantes sem fumo tem encorajado os cientistas na procura de oxidantes providos de cloro como substituto do perclorato de amónia, pois este contribui para as chuvas ácidas e para o aumento da camada de ozono, para além do impacto que tem para o ser humano, pois deteriora a tiróide humana e é um grande contaminante para a água potável [1].

Neste sentido, neste trabalho faz-se um estudo, pelo que se sabe, não realizado até a data, sobre a possibilidade de substituição do alumínio (combustível metálico) pelo boro, com o único e exclusivo objectivo de aumentar o desempenho dos parâmetros de voo (impulso específico, velocidade dos gases de escape e velocidade característica).

### ***Estrutura da dissertação.***

No primeiro capítulo, ou o capítulo da introdução é descrito o enquadramento do tema, ou seja, o porquê de se ter escolhido este tema para a dissertação em causa, é também dado uma breve descrição do que é a propulsão foguete, o que é um propelante

assim como a descrição de um propelante sólido. São também referidas as diferenças entre propelantes homogéneos e heterogéneos. São evidenciadas ainda as características desejadas dos propelantes (parâmetros de desempenho) assim como a descrição do oxidante e uma breve descrição do combustível (explosivo) em questão, o RDX.

No segundo capítulo realiza-se uma análise aprofundada aos parâmetros da termoquímica de explosivos. Esta visa compreender determinados parâmetros que são de alta relevância, para a análise aerotermoquímica dos produtos da combustão (capítulo 3) que será efectuada posteriormente. Neste capítulo serão analisados parâmetros como o balanço de oxigénio, a classificação dos explosivos e o estudo dos fenómenos de dissociação dos produtos da reacção, para além de ainda se tentar compreender a lei de Springer - Roberts [2], verificar e compreender o que é o poder explosivo e a força de explosão do mesmo. Em término será feita uma descrição sobre a combustão, sobre as diferenças entre detonação e deflagração, pressão limite superior, calor de formação e calor de explosão de uma mistura explosiva.

O terceiro capítulo visa fornecer no final a temperatura da câmara de combustão, para que se possa efectuar uma análise aerotermoquímica dos produtos da combustão. Após este cálculo (mais preciso para a elaboração desta dissertação) será possível avançar-se metodicamente para o cálculo do desempenho de voo entre o propelante com boro e o propelante sem boro. No entanto neste capítulo serão abordados temas como pesos moleculares, radicais livres, razão de mistura, razão de mistura estequiométrica, dissociação dos produtos da combustão uni fase e uso do sistema intermédio e temperatura adiabática da chama [3, 4, 5, 6, 7 e 8].

No quarto capítulo é executado todo um conjunto de parâmetros de desempenho de voo desde o cálculo das pressões da câmara de combustão, as temperaturas da mesma, o cálculo das massas, dos calores específicos da razão dos calores específicos e da massa molecular da mistura, perceber o conceito de foguete ideal, da tracção, do consumo e impulso específico, da velocidade dos gases de exaustão, da taxa de queima e da velocidade característica. Depois será efectuada uma comparação sobre o propelante sólido com boro e o propelante sólido sem boro.

No último capítulo será complementado com uma conclusão geral e uma projecção de possíveis desenvolvimentos futuros sobre o tema dos propelantes sólidos para motor foguete, dada a amplitude que cada vez mais este tema atinge.

### ***Propulsão foguete***

Os sistemas de propulsão foguete, podem ser classificadas de acordo com vários parâmetros [3, 9];

- Fonte de energia (química, nuclear ou solar),
- Função básica (estágio de propulsão, sustentação, controlo de altitude, estação de orbita, etc.)
- Tipo de aeronave (aeronave, míssil, auxiliador de subida, veiculo espacial, etc.)
- Tamanho
- Tipo de propelante
- Tipo de construção
- Número de unidades de propulsões foguete usados num determinado veículo.

Outra forma de classificar os sistemas de propulsão foguete é ainda pelo método de produção de tracção, como é o caso da expansão termodinâmica do gás usado na maioria dos projectos de propulsores foguete. A energia interna do gás é convertida em energia cinética do escoamento de exaustão e a tracção é produzida pela pressão do gás nas superfícies de exposição do gás. A mesma teoria termodinâmica e o mesmo equipamento (tubeira) é usado na propulsão a jacto, na propulsão foguete, na propulsão nuclear, propulsão laser, propulsão solar/térmica e alguns tipos de propulsão eléctrica. Este trabalho centra-se na propulsão química foguete de propelante sólido [8].

### *Propelantes*

Os propelantes são materiais combustíveis que contêm dentro de si todo o oxigénio necessário para a sua combustão. Os propelantes são projectados para deflagrar sem detonar [6].

A queima é precedida por uma chama ou faísca inicial, ou por estalo e só depois procede a chama violenta, mas não acompanhada por um longo barulho como é o caso dos explosivos de detonação. Os exemplos de propelantes, são a pólvora, os propelantes sem fumo, os explosivos de base nitrato, ou o perclorato de amónia, o qual não contém nitroglicerina ou outro componente aromatizado de azoto [10].

### *Propelantes químicos*

A energia usada na propulsão foguete é geralmente obtida de uma reacção química exotérmica envolvendo 2 espécies moleculares, nomeadamente oxidante e combustível. O nome propelante químico é dado a qualquer par de líquidos ou sólidos que possa ser usado para produzir a reacção desejada.

A energia da alta pressão da reacção da combustão de propelantes químicos, normalmente combustível e oxidante químico, permite o aquecimento dos produtos gasosos da reacção até temperaturas elevadas (2500 a 4100, Kelvin). Estes produtos gasosos são subitamente expandidos na tubeira e acelerados a altas velocidades (1800 a 4300 m/s). Visto a temperatura dos produtos gasosos ser aproximadamente o dobro do ponto de fusão do aço, é necessário aquecer ou isolar as superfícies expostas pelos gases da combustão. De acordo com o estado físico do propelante existem diferentes tipos de propulsões de foguetes químicos. Os propelantes sólidos podem ser homogéneos ou heterogéneos [5].

A classificação periódica dos elementos pode ser usada para distinguir entre os oxidantes e os combustíveis. Os átomos à direita da substância neutra (azoto) são os oxidantes, enquanto os da esquerda são os combustíveis [3].

H	← Combustíveis				Oxidantes →		
Li	Be	B	C	N	O	F	
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	

O principal oxidante é o oxigénio e certos derivados com alto teor de oxigénio (perclorato de hidrogénio, ácido nítrico e percloratos), contudo o cloro é um dos compostos cada vez mais utilizados. O principal combustível é feito de átomos “leves”, tais como hidrogénio, lítio, boro, carbono, alumínio e magnésio. Os combustíveis mais usados são os compostos de carbono (hidrocarbonetos, álcoois etílicos, etc.), depois são os compostos de azoto (amónia, hidrazina, derivados alcalinos e amins). Hoje em dia são usados compostos de boro e lítio. A energia libertada pela combustão de propelantes químicos é contudo limitada pelo fenómeno da dissociação.

Acima de uma certa temperatura, os produtos da combustão deixam de consistir apenas de moléculas saturadas ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $B_2O_3$ ) mas também de radicais livres e átomos ou moléculas mais simples (OH, CO, O, H) formação na qual decresce a energia disponível.

### ***Propelante sólido***

Num foguete a propelante sólido, o propelante é totalmente armazenado dentro da câmara de combustão sob a forma de um ou mais blocos chamado grão, que é suportado pela casca ou por uma espécie de grelhas. A principal característica de um propelante sólido para motor foguete é a sua simplicidade. Um propelante sólido consiste em vários ingredientes químicos tais como oxidante, combustível, ligante, plasticizante e agente de cura. Neste trabalho apenas se vai dar relevância ao oxidante, ao explosivo (combustível) e ao combustível metálico (boro).

A propulsão foguete a propelante sólido não necessita de um sistema de alimentação, no entanto, a queima é limitada a alguns segundos, ou fracção de segundos. O tempo de queima é geralmente na ordem de 1 ou 2 minutos, se bem que existam motores foguete com tempo de queima bem superiores (de 10 a 20 minutos) em

motores de desempenho inferiores. No presente trabalho, o impulso específico varia entre 3 minutos a quatro minutos e meio.

Uma vez efectuada a ignição, a combustão geralmente ocorre até se gastar completamente o propelante. A lei da tracção é fixa e não pode ser regulada, contudo, parece teoricamente possível parar a combustão e reiniciar o propelante através do controlo da câmara de pressão (uma tracção precisa é imperativa para trajectórias balísticas). A combustão pode ser parada pela permissão de quebra na câmara e pela ventilação forte no grão.

A massa específica dos propelantes sólidos é cerca de 20 a 80% maior do que a dos propelantes líquidos e esta vantagem compensa particularmente a sua perda ligeira de impulso específico [7, 8].

A fiabilidade de um foguete a propelante sólido é fundamentalmente melhor que a dos motores a propelante líquido, cujo mecanismo requer um grande número de componentes, o que faz com que seja mais susceptível a falhas. Fiabilidade a 99% pode ser facilmente encontrada nos motores foguete a propelante sólido [7].

O manuseamento de um propelante sólido também é mais simples e mais viável que o de um propelante líquido.

O custo de desenvolvimento e produção de um motor a propelante sólido é inferior ao de um propelante líquido especialmente para tracções muito altas.

O preço do propelante sólido é mais elevado, mas devido aos outros factores acima mencionados não influencia o preço total.

A pressão da combustão no foguete a propelante sólido é geralmente maior que no propelante líquido visto que não está sujeito a limitações de um sistema de alimentação (de combustível) permitindo o uso de coeficientes de tracção superiores.

### ***Propelantes homogéneos***

Também chamados coloidais ou de base dupla (Double Base - DB) possuem nitrocelulose e nitroglicerina como principal ingrediente. Por vezes pequenas quantidades também possuem baixas quantidades de estabilizante, plastizantes não explosivos, refrigeradores, lubrificantes e modificadores de taxa de queima ou outros aditivos que fornecem propriedades desejadas aos propelantes. São fabricados de duas formas: extrusão ou moldagem. Aplicam-se nos mísseis antitanque. Propelantes homogéneos podem ainda existir em base simples, dupla ou tripla.

Base simples – consiste em nitrocelulose (NC) (mais de 90%) azoto que pode ir a um máximo de 13.25%. A NC é gelatinosa com plastizantes como Dibutyl Phtalate e estabilizados com carbamite, sendo extrudidos e cortados no tamanho de grão pretendido. São usados como propelante de artilharia. O calor de explosão varia de 3100-3700 J/g.

Base dupla – também contém nitroglicerina adicionada a nitrocelulose e a quantidade de nitroglicerina depende do desempenho desejado do propelante de base dupla. Estes propelantes (DB) são mais energéticos que os propelantes de uma só base. O calor de explosão varia entre 3300-5200 J/g. Existem duas desvantagens no uso dos propelantes de base dupla, erosão elevada resultante da alta temperatura e presença de clarão que desloca a posição do propelante. Usados em artilharia, morteiros, foguetes e mísseis. Os propelantes de base dupla (criados por meio de extrusão ou técnicas de moldagem da pólvora) são usados nos foguetes antitanque, ou mísseis tácticos. A principal vantagem é que produzem uma quantidade mínima de fumo (provenientes das poucas quantidades de aditivos).

Base tripla – Um material energético nitroqualdina (também chamada picrite) é geralmente adicionado ao propelante de base dupla de forma a reduzir a temperatura da chama e o clarão. A quantidade de nitroqualdina (vai de 50-55%) utilizada depende dos parâmetros da missão. O propelante de base tripla possui valores de energia que variam entre 3200-3700 J/g (intermédio entre propelantes de base simples e propelantes de base dupla). Usados em artilharia de tanques e artilharia de grande calibre.

### ***Propelantes heterogéneos***

Compósitos – Consistem essencialmente de combustível ou ligante e oxidante. O ligante ou combustível (explosivo) constitui a matriz que tem o oxidante sólido tal como nitrato de amónia, perclorato de amónia, dinitramina de amónia (ADN) ou Hydrazinium nitroformate (HNF) assim como o governo das suas propriedades físicas. O oxidante funciona como um preenchedor. Semelhante aos propelantes de base dupla, o plastizante pode ser um material inerte ou energético. Para altos impulsos específicos é necessário um grande carregamento de oxidante, contudo afecta as propriedades físicas do propelante. O oxidante mais usado é o perclorato de amónia. O impulso específico pode ser substancialmente aumentado recorrendo à incorporação de alumínio ou magnésio na formulação do propelante. Um propelante sólido compósito/composto é uma mistura heterogénea de um oxidante cristalino, um polímero como ligante e outros aditivos reguladores das propriedades físico-químicas requeridas para acomodar os objectivos de projecto.

Os propelantes compósitos, baseados em perclorato de amónia, sem alumínio, geram pouco fumo, HCl e H<sub>2</sub>O (vapor) vão precipitar e formar gotículas na nuvem de vapor sob determinada temperatura e condições de humidade. São usados em vários tipos de mísseis tácticos. Com alumínio são largamente usados em mísseis e lançadores espaciais podendo ser considerado no futuro como indesejável (juntamente com o HCl), devido a problemas ambientais.

Propelantes compósitos de base dupla modificados - Nos compósitos modificados de base dupla (CMDBS) são utilizadas quantidades significativas de oxidante cristalino (perclorato de amónia) e combustível metálico (pó de alumínio) incorporados numa matriz de propelante duplo resultando num propelante altamente energético. Se for utilizada moldagem na sua manufactura, estes dois ingredientes são inseridos no pó do propelante. Os propelantes CMDB são caracterizados pela sua alta energia de saída (ISP=260/270s) acoplada a temperatura elevada de combustão.

Propelantes ricos em combustível - (FRP) com alto teor de combustível metálico. Os combustíveis ricos em combustível são usados nos motores ram-rocket, nos quais operam com a combustão de gases pelo combustível gerado na primeira câmara ou

Paulo Alexandre Rodrigues de Vasconcelos Figueiredo

combustor e o ar induzido da atmosfera para a segunda câmara para completar a combustão. O maior benefício de um ram-rocket é a redução do peso do foguete ou míssil. Consistem em combustíveis ricos, combustíveis metálicos, ligantes e uma quantidade mínima de oxidante para sustentar a combustão.

Propelantes híbridos - Consistem num propelante com componente sólido e líquido no mesmo sistema. O processo de combustão é muito semelhante ao processo de propelante sólido e propelante líquido. O oxidante é injectado, ou através de bomba ou por vácuo na câmara de combustão onde se encontra o grão do explosivo, o que resulta numa combustão a alta velocidade, aumentando a velocidade dos gases de exaustão.

Propelantes thixotrópicos - São conhecidos como propelantes gelificados (Gel). Os combustíveis e oxidantes são convertidos em thixotrópicos pela adição de uma pequena quantidade de um agente gelificante, de forma, a assegurar uma suspensão uniforme dos aditivos sólidos (geralmente metálicos). Durante o armazenamento foi verificado em determinados estudos que com a pulverização de alumínio ou berílio suspensos no combustível líquido, é possível aumentar o impulso específico substancialmente.

Um propelante sólido consiste em vários ingredientes químicos tais como oxidante, combustível, ligante, plasticizante e agente de cura.

Os pós metálicos (combustíveis metálicos) melhoram as características energéticas do propelante pelo aumento da temperatura de combustão. A utilização de pequenas partículas metálicas suspensas no combustível pode aumentar o impulso específico em 9 a 18%. Neste trabalho aplicou-se a percentagem de 17% de boro na mistura.

Têm sido efectuados grandes progressos nas duas últimas décadas na modelação de processo de combustão e ignição dos ingredientes para propelante sólido.

### ***Características desejadas dos propelantes***

A escolha do propelante é muito importante para o projecto de um motor foguete. As características desejadas são [3, 4, 5, 6, 8]:

Paulo Alexandre Rodrigues de Vasconcelos Figueiredo

1. Alto desempenho, ou alto impulso específico, isto quer dizer alta temperatura do gás e/ou baixa massa molecular.
2. Taxa de queima previsível, reproduzível e ajustável inicialmente para o tamanho do grão e requisitos de projecto do que respeita a tracção
3. Para variações mínimas na tracção ou pressão na camara de combustão, a pressão ou expoente da taxa de queima e o coeficiente de temperatura deve ser reduzido.
4. Propriedades físicas adequadas (incluindo ligações de força) na gama de temperatura de operação
5. Alta massa específica (permite um motor com menor volume).
6. Previsibilidade, reprodutibilidade das qualidades da ignição (tal como ligação razoável sob pressão)
7. Boa característica de manuseamento e longa vida. O manuseamento e previsões de vida dependem dos componentes químicos e das propriedades física. O critério de dano e carregamento cíclico e térmico. Os testes actuais das amostras de propelantes e informações dos motores falhados.
8. Baixa absorção de humidade, pois causa deterioração química
9. Simples, reproduzível, baixo custo, controlável, de baixa perigosidade de manufactura.
10. Disponibilidade garantida de todas as matérias-primas e componentes de compra acima da produção e tempo de operação de vida do propelante. Bom controlo sobre as impurezas indesejadas.
11. Baixo risco técnico, história favorável de aplicação.
12. Relativa insensibilidade a certos estímulos energéticos.
13. Gases de exaustão não tóxicos.
14. Não propícios a combustão instantânea

### **Grão**

O grão constitui o corpo sólido do propelante e é responsável por cerca de 82 a 94% da massa total do motor. O grão pode ter várias configurações que alteram a

Dissertação - Análise teórica de propelante compósito de base de perclorato de amónia contendo pequenas partículas de boro

Paulo Alexandre Rodrigues de Vasconcelos Figueiredo

superfície inicial de queima e a taxa de queima, o que determina o caudal mássico e a tracção inicial. [8]

### ***Oxidante utilizado***

O perclorato de amónia é o principal oxidante usado nos foguetes de propelante sólido, os oxidantes providenciam o oxigénio necessário para realizar tracção. Devem constituir cerca de 70% do peso do propelante, assim como devem possuir os requisitos seguintes [1, 2, 11, 12]:

- ❖ Compatibilidade com outros ingredientes,
- ❖ Alto teor de oxigénio
- ❖ Baixo calor de formação
- ❖ Alta massa específica
- ❖ Alta estabilidade térmica
- ❖ Baixa higroscopia (capacidade de absorver água)
- ❖ Devem ser não metálicos de forma a produzir grandes volumes de produtos gasosos.
- ❖ Devem possuir o mínimo de perigosidade de manuseamento

### ***Combustível utilizado (explosivo)***

“Cyclotrimethylene trinitramide” (RDX), é um ingrediente de desempenho superior para a artilharia e motores foguetes. Tem gerado muita atenção desde que foi sintetizado. A estrutura cristalina e as propriedades físicas e químicas têm sido amplamente investigadas. Na procura de novos materiais ligantes para propelantes “Nitramide” tem havido um grande interesse para os compostos de Azidas tais como o GAP. Esta mistura de combustão nitramida/azida caracteriza-se pela boa estabilidade térmica. Estas características são especialmente úteis como propelante para motor foguete visto que providenciam um impulso específico elevado com sensivelmente pouco fumo [13 - 20].

### ***Estado da arte***

A indústria aeroespacial tem procurado novos materiais energéticos para os motores foguete de propelante sólido. Uma das formas actuais de melhorar o desempenho dos mesmos incide na introdução de combustíveis metálicos no grão do propelante. Tem existido uma eminente necessidade de optimização e desenvolvimento de ligantes melhorados assim como combustíveis metálicos de forma a aumentar o impulso específico, podendo ser utilizados por exemplo o alumínio [21] e o titânio [22].

É do conhecimento geral que o impulso específico sofre uma melhoria de desempenho quanto pós de combustíveis metálicos (caso do pó de alumínio tradicional) é substituído por alumínio nano escala [23]. Vários autores têm estudado o fenómeno dos efeitos do alumínio e titânio fino e ultrafino na mistura do propelante [1, 10, 13 - 16, 21, 24].

Valery Babuk et al [23] estudaram o efeito do nano alumínio como propelante para motor foguete e concluíram que o nano alumínio influencia apreciavelmente a taxa de queima do propelante. Estes autores elaboraram uma descrição matemática da taxa de queima e ignição do alumínio na superfície do propelante, tendo concluído que aumenta a taxa de queima e decresce a dependência da pressão minimizando-se as perdas no impulso específico.

Matthew A. Stephens e Eric L. Petersen [22] determinaram os parâmetros da estabilização e sensibilidade da chama com vários estabilizadores dos quais se verificou que o titânio era o melhor estabilizador entre titânio e alumínio.

No estudo de V.A. Arkhipov et al [25], foram observados os efeitos do alumínio ultra fino nos propelantes sólidos a pressões sub-atmosféricas. Os autores concluíram neste estudo que a dualidade perclorato de amónia/RDX observava melhor desempenho a maiores gamas de pressões sub-atmosféricas devido à influência do alumínio. Os propelantes promissores contendo oxidante de base dupla (perclorato de amónia e nitramidas (RDX, HMX) aumentam o impulso específico até cerca de 20% com a utilização o pó de alumínio. A mudança parcial de HMX/RDX aumenta o impulso

específico e reduz o dano ambiental da libertação de cloreto de hidrogénio nos produtos da combustão.

Durante a combustão do propelante a pressões sub-atmosféricas, as camadas são mais longas e mais afastadas da superfície, o que resulta numa redução de caudal quente na superfície da chama. A taxa de queima é influenciada pelo tamanho das partículas de alumínio. O alumínio é definido como aerogel ultra fino cuja condutividade térmica é muito inferior à condutividade térmica do alumínio na micro escala.

W. Y. Li et al [26] efectuaram um estudo que caracterizava as características termoquímicas dos propelantes assim como o comportamento da combustão. No caso das nitramidas observou-se que os propelantes compósitos cujo combustível metálico estivesse na própria matriz gerava um desempenho superior ao contrário daqueles que não possuíam o combustível metálico.

W.W. Jing, Z.-M. Dang e G.-P. Yang [27] realizaram um estudo sobre a decomposição térmica das nitramidas juntamente com a nitroglicerina onde se concluiu que a decomposição dos produtos da combustão se efectuou mais rapidamente devido ao aumento da nitroglicerina, contudo na junção com a nitrocelulose verificou-se um decréscimo da temperatura.

W.W. Jing et al [27] estudaram a decomposição do RDX através da calorimetria, também foi verificado neste estudo que a decomposição do RDX é acelerada pela quebra da nitroglicerina, foi também observável que embora os ingredientes do propelante de base dupla produzissem um desempenho inferior quando comparados com os anteriores, tinham no entanto um efeito notável na temperatura inicial do propelante. Finalmente foi comprovado que nas partículas com dimensão superior a 10  $\mu\text{m}$  existia um aspecto negativo na combustão (instabilidade da combustão).

M. W. Beckstead [28], direccionou um estudo visando a compreensão dos progressos recentes na modelação de propelantes compósitos sólidos. Neste estudo é possível observar que existem três áreas de especial interesse, a primeira relativa ao modelo matemático da pré-chama usando mecanismos cinéticos; a segunda relativa ao desenvolvimento e modelação da disposição geométrica de partículas simulando um propelante heterogéneo; a terceira que visava o processo de cálculo usando um efeito de

difusão da chama crítica para perclorato de amónia /hidrocarbonetos em propelantes sólidos.

A. Zenin and S. V. Finjakon [29] elaboraram um estudo que visava a verificação dos parâmetros das zonas de combustão de RDX a temperaturas e pressões diferentes. Neste estudo verificaram-se duas zonas de combustão de especial interesse, a primeira acima do regime básico  $P > 0.1$  MPa e a segunda sobre um processo especial, ou seja quando  $P \leq 0.1$  MPa. Neste estudo verificou-se que ambos os processos estavam activos numa vasta área da reacção gasosa. Monitorizaram-se também altas libertações de calor no processo. Foi verificado que o processo dominante foi a vaporização a baixas pressões e que a decomposição térmica exotérmica aumentava rapidamente com o aumento de pressão.

O.G Glotov [30] estudou a condensação rápida dos produtos da combustão de propelantes aluminizados assim como os efeitos das nitramidas nesse processo e a eficiência da combustão.

O autor usou duas nitramidas com tamanhos diferentes (RDX e HMX) e verificou que nesse estudo embora as taxas de queima fossem comparadas com condições idênticas as partículas de HMX (propelante E-12, com alumínio) são aproximadamente superiores 1.5 vezes, em comparação com as partículas com o propelante R (com RDX). O propelante R é caracterizado através de uma aglomeração severa, o tamanho e massa da mesma é superior e a combustão completa do alumínio é inferior. A reacção do RDX é iniciada a baixas temperaturas o que leva a uma oxidação mais veloz do alumínio na fase condensada do sistema heterogéneo, o que resulta numa retenção da superfície elástica. Durante o processo de aglomeração da combustão, a oxidação resultante do alumínio é parcialmente retida no aglomerado devido à substituição do óxido de alumínio. A aglomeração da distribuição da massa varia ligeiramente dentro da gama dos parâmetros estudados independentemente da variação da combustão completa do alumínio.

Existem estudos que apontam para a potencialidade do boro ou berílio como possíveis candidatos para substituir o actual alumínio com desempenhos superiores [9]. Neste trabalho será analisado o incremento de partículas ( $5 \times 10^{-6}$   $\mu\text{m}$ ) de boro num

Dissertação - Análise teórica de propelante compósito de base de perclorato de amónia contendo pequenas partículas de boro

Paulo Alexandre Rodrigues de Vasconcelos Figueiredo

propelante sólido de base de perclorato de amónia com RDX apesar de se conhecer que através do incremento de boro na mistura se visualizará também um potencial aumento de cenário de perigosidade ambiental.

O objectivo deste estudo é efectuar um modelo de combustão para a aerotermo química de um propelante sólido com e sem a adição do combustível metálico boro e comparar os resultados dos parâmetros característicos incluindo impulso específico, caudal, consumo específico e propriedades físicas de forma a determinar a viabilidade do uso do boro como combustível metálico.

## ***Capítulo 2 - Termoquímica de misturas explosivas***

### ***Introdução***

De forma a dar seguimento ao tema proposto é necessário estimar os constituintes dos propelantes. Após a análise teórica no capítulo anterior verifica-se uma necessidade da dissociação dos constituintes do propelante sólido para motor foguete, mais propriamente na constituição dos combustíveis (explosivos). Neste capítulo é evidenciada uma análise detalhada do processo de cálculo do material energético (explosivo, RDX). Este processo é aplicável à maioria dos materiais energéticos explosivos. Neste sentido verifica-se então uma necessidade de efectuar uma introdução dos mesmos, direccionada para o material energético em utilização.

Materiais energéticos são definidos como aqueles que convertem rapidamente entalpia química. Os materiais energéticos orgânicos podem-se classificar em três grandes categorias: nitro-aromáticos, nitramidas e nitratos. O RDX situa-se nos materiais orgânicos energéticos nitramidas.

### ***Classificação de explosivos***

Uma explosão ocorre quando uma larga quantidade de energia é libertada repentinamente. Esta energia pode vir de uma caldeira altamente pressurizada, de

Paulo Alexandre Rodrigues de Vasconcelos Figueiredo

produtos de uma reacção química envolvendo materiais explosivos, ou ainda de uma reacção nuclear incontrolada. Para que uma explosão ocorra tem de existir uma acumulação local de energia no local do explosivo que é rapidamente libertada. Esta libertação de energia pode ser dissipada em vagas de explosões, propulsão de estilhaços ou pela emissão de uma radiação ionizada ou térmica. Existem 3 tipos de explosões: as físicas (pressão ou vapor) as químicas (explosão química) e as nucleares (explosões atómicas) [2, 31, 32, 33].

### ***Termoquímica dos explosivos***

A termoquímica é uma parte importante da química dos explosivos, providencia informação sobre o tipo de reacções químicas, mudanças de energia, mecanismos e cinética na qual ocorrem quando o material se transforma em explosivo. Quando uma reacção de um explosivo acontece, a molécula “parte-se” nos seus átomos constituintes. Depois deste processo segue-se rapidamente um arranjo de átomos em moléculas mais simples e estáveis. Essas moléculas são geralmente vapor de água ( $H_2O$ ), dióxido de carbono ( $CO_2$ ), monóxido de carbono ( $CO$ ) e azoto ( $N_2$ ), existem também moléculas de Hidrogénio ( $H_2$ ), carbono ( $C$ ), e óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ), encontrado nos produtos de alguns explosivos. Para o caso da mistura 1 (a mistura 1 e 2 só serão definidas mais adiante) neste trabalho verifica-se que contem RDX ( $C_3H_6N_6O_6$ ) e perclorato de amónia ( $NH_4ClO_4$ ), para a mistura 2 para além dos ingredientes anteriores contém também boro (B), logo os produtos da reacção serão acrescidos na mistura 2 com  $B_2O_3$  [18].

A natureza dos produtos vai depender da quantidade de oxigénio disponível durante a reacção. Este suplemento de oxigénio por sua vez vai depender da quantidade de átomos de oxidante presente na molécula explosiva.

Compreender a decomposição térmica de um material energético e as características da combustão é um dos principais objectivos das modelações teóricas. A característica da combustão incluem a sensibilidade à temperatura e à pressão (parâmetros não calculados neste trabalho), taxa de queima e condições da superfície do

Paulo Alexandre Rodrigues de Vasconcelos Figueiredo

propelante/grão, decomposição da reacção, balanço de oxigénio, distribuição espacial da energia libertada, temperatura e concentração das espécies.

### ***Balanço de oxigénio***

“O balanço de oxigénio é a deficiência ou excesso de oxigénio num determinado composto necessário para converter todos os átomos” [12] A concentração de oxigénio dentro de um explosivo é representado por um termo designado balanço de oxigénio (OB ou  $\Omega$ ).

Este parâmetro é um factor importante para identificar se estamos perante um possível explosivo ou oxidante. O balanço de oxigénio pode ser definido como a quantidade de oxigénio remanescente depois da oxidação do hidrogénio, carbono e combustíveis metálicos (alumínio, magnésio, boro etc.), que vão produzir  $H_2O$   $CO_2$ ,  $MgO$ ,  $Al_2O_3$  etc. Se houver excesso de oxigénio remanescente depois da reacção de oxidação ou da reacção explosiva ou oxidante não consumido, esta reacção é considerada como tendo balanço de oxigénio positivo. Por outro lado se o oxigénio for completamente consumido e houver excesso de combustível, explosivo ou combustível é considerada como tendo balanço de oxigénio negativo.

No entanto, se uma molécula de explosivo contiver a quantidade correcta de oxigénio para converter todos os átomos de carbono em dióxido e monóxido de carbono, todo o hidrogénio em vapor de água e todo o metal em óxido desse mesmo metal, o explosivo é considerado como possuindo um balanço de oxigénio de zero. Os explosivos são raramente perfeitos em termos de balanço de oxigénio. Por outras palavras OB é uma expressão na qual se indica em que grau o explosivo pode ser oxidado.

O balanço de oxigénio é calculado de forma empírica da percentagem de oxigénio para completar a oxidação  $C \rightarrow CO_2$  e  $H \rightarrow H_2O$  pela expressão seguinte com a fórmula geral

$$C_a H_b N_c O_d Cl_e S_f \quad (2.1)$$

Paulo Alexandre Rodrigues de Vasconcelos Figueiredo

$$\Omega = - \left\{ (a + f) + \frac{1}{4}(b - e) - \frac{d}{2} \right\} * \frac{32}{M} * 1000 \quad (2.2)$$

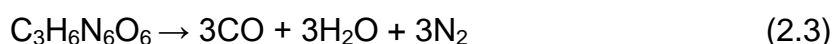
O balanço de oxigénio fornece informação do tipo de gás libertado. Se o  $\Omega$  for muito negativo, então o oxigénio não é suficiente para formar dióxido de carbono, consequentemente gases tóxicos tais como monóxido de carbono são libertados. Este parâmetro é muito importante para os explosivos comerciais em que se pretende a libertação mínima desejável de gases tóxicos.

### ***Decomposição/dissociação da reacção***

A detonação de um material energético vai resultar da decomposição dos seus reagentes transformando-os em produtos da decomposição. De forma a clarificar o problema da decomposição, um conjunto de regras foi desenvolvido durante a 2ª Guerra Mundial por Kistiakowlosky and Wilson, que serviram de base para as regras de Springer Roberts. Estas regras definem que [2]:

1. Átomos de carbono são convertidos em monóxido de carbono CO
2. Se sobrar oxigénio então com o hidrogénio formar-se-á vapor de água (H<sub>2</sub>O).
3. Se ainda houver oxigénio, o monóxido de carbono é oxidado em dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>)
4. Todo o azoto é convertido em azoto molecular (N<sub>2</sub>)
5. Um terço do monóxido de carbono é convertido em carbono e em dióxido de carbono CO<sub>2</sub>
6. Um sexto da quantidade inicial de monóxido de carbono é convertido para se transformar em carbono e água.

Logo para o caso generalizado do RDX



Deve-se analisar o fenómeno da dissociação mais ao pormenor, pois esta é importante no que respeita à reacção da combustão a temperaturas superiores a 3000K. Cada espécie química possui dois tipos de energia.

Paulo Alexandre Rodrigues de Vasconcelos Figueiredo

- Energia química, ou energia de formação.
- Energia térmica, a qual corresponde ao aquecimento de forma bruta que pode ser representado por uma linha direita no diagrama de energia e temperatura.

### ***Calor de formação***

O calor de formação dos explosivos químicos pode ser descrito como o calor total envolvido quando uma dada quantidade de substância é completamente oxidada numa quantidade excessiva de oxigénio resultando na formação de dióxido de carbono, água e dióxido de enxofre (quando aplicável) para uma substância explosiva, que não contem oxigénio suficiente para que a molécula oxide completamente, e.g, para TNT, são formados produtos de combustão contendo monóxido de carbono e gases de hidrogénio. A energia libertada durante a formação desses produtos é conhecida como calor de explosão.

Se esses produtos forem isolados e permitida a sua combustão em excesso de oxigénio formam substâncias como dióxido de carbono, água, etc. A energia envolvida adicionada ao calor de explosão será igual ao calor da combustão, conseqüentemente o valor para o calor de combustão é maior que o valor do calor de explosão para substâncias com insuficiência de oxigénio e para a oxidação completa. Para substâncias explosivas com balanço de oxigénio positivo, e.g, nitroglicerina não existe normalmente diferença entre o valor de calor de explosão e calor de combustão. O valor para o calor de formação pode ser negativo ou positivo. Se o valor é negativo, o calor é libertado durante a reacção e a combustão é exotérmica. Se o valor for positivo o calor é absorvido durante a reacção e é então endotérmica.

A energia libertada quando um explosivo deflagra é chamada de calor de deflagração, ao passo que a energia libertada pela detonação de um explosivo é chamada calor de detonação.

### **Calor de explosão**

Quando um explosivo começa a queimar ou detona, a energia é libertada e dá-se a transformação de calor. A libertação de calor sob uma condição adiabática é chamada calor de explosão, denominada pela letra Q.

O calor de explosão [33, 34] providencia informação sobre o tipo de trabalho eficaz que o explosivo produz, onde os propelantes eficazes e os explosivos secundários geralmente possuem altos valores de Q. Para propelantes que ardam na câmara de uma arma, ou no caso de explosivos secundários dos dispositivos de detonação, o calor de explosão é convencionalmente expresso em termos de condições de volume constante. A queima do grão na câmara de combustão é efectuada sob condições de livre expansão na qual se empreguem as condições de pressão constante. Nesses casos, o calor de explosão é expresso como  $Q_p$ , se bem que também possa ser observável com volume constante  $Q_v$ , ou seja:

$$Q_v = \sum \Delta U f^\circ (\text{produtos}) - \sum \Delta U f^\circ (\text{componentes do explosivo}) \quad (2.4)$$

$$Q_p = \sum \Delta H f^\circ (\text{produtos}) - \sum \Delta H f^\circ (\text{componentes do explosivo}) \quad (2.5)$$

$\Delta U f^\circ$  = Energia interna padrão;  $\Delta H f^\circ$  = entalpia de formação padrão

Em termos de termoquímica de um sólido ou líquido (explosivo) é geralmente adequado considerar que o valor de  $\Delta H$  e  $\Delta U$ , como sendo aproximadamente o mesmo, logo usando a equação 2.4 ou a equação 2.5 tem-se que:

$$\Delta H_d = \Delta H_2 - \Delta h_1 \quad (2.6)$$

Usando a equação 2.6, e a massa molar do explosivo podemos obter o poder de explosão Q

$$Q = \frac{\Delta H_d * 1000}{M} \quad (2.7)$$

### **Valores dos produtos gasosos na explosão**

O volume de gás produzido durante uma explosão vai providenciar informações sob a quantidade de trabalho efectuado pelo explosivo. De forma a medir o volume de gás devem ser estabelecidas condições normalizadas pois o volume de gás vai variar de acordo com a temperatura na qual a medida é efectuada [2].

Deve-se usar as temperaturas de 0 a 273K com a pressão a 1atm. Sob estas condições uma mole de gás vai ocupar 22,4 dm<sup>3</sup>, que é conhecido como a massa molar volúmica. O volume de gás V vai produzir uma detonação de um explosivo que pode ser calculado pela equação da decomposição. Se uma mol de gás equivale 22.4 dm<sup>3</sup>, então 9 moles de gás equivalem 201.6 dm<sup>3</sup> e se 1 grama de RDX produz 201.6 dm<sup>3</sup> de gás, dividindo pela massa molar de RDX

$$V = 0.908 \text{ dm}^3 \text{ g}^{-1} \quad (2.8)$$

Poder explosivo e índice de poder explosivo – numa reacção explosiva, os gases são libertados, e o volume de gás V e o calor de explosão Q, podem ser calculados independentemente, mas com esses valores podemos calcular o poder explosivo utilizando a equação seguinte (equação 2.7 e equação 2.8):

$$\text{Poder explosivo} = Q \cdot V \quad (2.9)$$

Os valores para o poder explosivo podem ser comparados com o poder explosivo de um explosivo de referência (padrão), como é o caso do ácido pícrico resultante do índice explosivo, logo calculando o índice explosivo usando a equação 2.9 e os valores referentes ao ácido pícrico:

$$\text{Índice explosivo} = \frac{\text{Poder explosivo}}{Q_{\text{picric acid}} V_{\text{picric acid}}} \quad (2.10)$$

### **Força e poder de explosão**

A energia do explosivo é libertada por uma explosão sobe a forma cinética e por um período de tempo muito curto, micro segundos [32].

Paulo Alexandre Rodrigues de Vasconcelos Figueiredo

A pressão de explosão ( $P_e$ ) é pressão estática máxima possível que um componente explosivo pode ter quando o peso de explosivo é queimado num volume fixo. A pressão obtida é tão alta que as leis dos gases não possuem precisão suficiente e necessitam de ser reajustadas a um co-volume  $\alpha$ :

$$P_e = (V_i - \alpha) = nRT_e = P_e = \frac{n_{total}RT_C}{(1 - 0.55)10^{-6}} \quad (2.11)$$

A pressão de explosão está numa ordem de grandeza inferior que a pressão de detonação. O poder de um explosivo de topo pode ser expresso em termos de “força” e tem as unidades kJ/g ou MJ/kg, na qual é o mesmo que o poder de explosão

$$F_{explosão} = n_{total}RT_C \quad (2.12)$$

### ***Combustão, deflagração e detonação***

O processo de queima pode ser dividido em três géneros. Ambos podem ser comparados através do som da própria queima. Quando se ouve um longo “Bang” semelhante a uma granada ou bomba a explodir é conhecido como detonação. Se o barulho/ruido não for muito alto como uma detonação e sendo superior em termos de tempo e parecer um som sibilante (motor foguete/assobio) é classificado como deflagração, em muitos casos é acompanhado por fogo. Se o fogo não for acompanhado por um “som de trovão” ou “explosão de edifício” é classificado como queima ou como combustão.

Alguns materiais explosivos vão arder relativamente devagar (alguns milímetros ou centímetros por segundo), outros demasiadamente depressa, se o material se espalhar numa linha fina, a taxa de queima aumentará e por vezes desenvolver-se-á uma deflagração ou detonação (se o material desse explosivo estiver confinado num espaço).

## ***Combustão***

É uma reacção química que ocorre entre uma substância e o oxigénio. A reacção química é muito rápida e altamente exotérmica, geralmente é acompanhada por uma chama. A energia gerada durante a combustão vai aumentar a temperatura do material que ainda não reagiu e aumentar a taxa de reacção.

Na ignição o calor é gerado e os reagentes ardem com uma chama. Se o calor for reduzido para uma “explosão de vento”, ou se estiver molhado/húmido a chama vai-se extinguir [9, 35, 36].

## ***Aspectos físicos e químicos da combustão***

A combustão é um processo completo que envolve muitas etapas dependendo das propriedades e das substâncias do combustível. A baixas temperaturas a oxidação do material dos combustíveis pode ocorrer muito devagar sem a presença de uma chama. Quando a temperatura é aumentada como por exemplo pela aplicação de uma fonte de calor externa, a taxa de oxidação é aumentada também. Se a temperatura dos reagentes for aumentada acima do valor da temperatura de ignição, o calor gerado será maior que o calor perdido para o exterior e será observada uma chama [9, 35, 36].

## ***Combustão de explosivos e propelantes***

O processo de combustão de um propelante ou de uma substância explosiva pode ser definido como uma reacção auto-suportada exotérmica de rápida oxidação.

Propelantes e substâncias explosivas vão libertar uma enorme quantidade de gás a alta temperatura durante a combustão e o processo vai-se manter auto-sustentado sem a presença de oxigénio na atmosfera circundante. Propelantes e explosivos contêm ambos oxigénio e combustível na sua composição e são ambos classificados como materiais combustíveis. A composição química dos propelantes e dos explosivos é

essencialmente a mesma. Consequentemente, alguns propelantes podem ser usados como combustíveis e vice-versa. Em geral os propelantes geram gases de combustão pelo processo de deflagração, enquanto os explosivos geram gases por deflagração ou detonação.

O processo de combustão dos propelantes é geralmente subsónico, enquanto o processo de combustão dos explosivos é supersónico.

As situações na zona de combustão são descritas como:

- Fase condensada, a espessura no perfil de temperatura e da zona de decomposição, a cinética da decomposição, a energia libertada, a natureza dos gases envolvida, a temperatura da superfície.

- Fase gasosa, o tipo de chama estrutural (controlado de forma cinética ou difusiva), a possibilidade de encenação (tal como nos propelantes de base dupla), a cinética da reacção, a energia libertada, a temperatura da chama (inicial e final quando aplicada).

A combustão de um propelante sólido envolve calor libertado na zona da chama apenas a uma pequena diferença acima da superfície. A transferência de calor entre a zona da chama à superfície aumenta a temperatura da superfície. O aumento da temperatura na superfície causa ainda mais transferência de calor para o propelante sólido, aquecendo continuamente as camadas inferiores, assim como leva ao aumento da taxa gasosa na superfície. Este aumento da taxa gasosa empurra a zona de chama para mais longe da superfície, o que leva a um decréscimo da transferência de calor para a superfície.

### ***Deflagração***

Uma substância é considerada como um explosivo de deflagração quando uma pequena quantidade dela própria numa situação específica inicia o processo de combustão através de uma chama, faísca, choque, ou com um som sibilante (tipo assobio) fricção, com um ruído tipo crack ou alta temperatura.

Na ignição ou deflagração do explosivo, localmente geram-se zonas muito quentes, desenvolvidas pela fricção das partículas sólidas com a compressão de espaços ou bolhas no componente líquido, ou também pelo escoamento plástico do material. Por sua vez, esta situação gera intermediários de calor e volatilidade, que em seguida são submetidos a reações altamente exotérmicas na fase gasosa. Todo este processo cria mais que energia suficiente para aquecer ou iniciar a decomposição ou volatilização das novas camadas nas superfícies expostas. A taxa de deflagração aumentará com o aumento de temperatura (este parâmetro da taxa de queima será mais desenvolvido no capítulo 3).

$$r = \beta * P^\alpha \quad (2.13)$$

$r$ = taxa de queima (mm/s);  $P$ = pressão contante;  $\beta$ =coeficiente da taxa de queima;  $\alpha$ = expoente da taxa de queima, com:  $0.3 < \alpha < 1.5$  [2]

### ***Detonação***

Quando o propelante de um motor foguete é pressurizado pode deflagrar (queimar) ou detonar (explodir violentamente). Numa detonação a energia da reação química de todo o grão pode ser libertada num período de tempo muito pequeno (micro segundos) e como efeito torna-se uma bomba. A condição de detonação pode acontecer em alguns propelantes ou ingredientes [41, 44].

Substâncias explosivas que se iniciam com a passagem de uma onda de choque ao invés de um mecanismo térmico são chamados explosivos de detonação. A velocidade de uma onda de choque num explosivo líquido ou sólido está entre 1500 e 9000 m/s, uma ordem de magnitude maior que para o processo de deflagração.

A taxa na qual o material se decompõe é governada pela velocidade na qual o material vai transmitir a onda de choque e não através da taxa de transferência de calor. A detonação pode ser encontrada ou através da queima para a detonação ou através de um choque inicial.

### ***Pressão limite superior***

Se a razão de aumento de pressão se tornar extremamente alta (tal como em testes de impacto ou aceleração da taxa de queima) alguns propelantes irão detonar. Para muitos propelantes estas pressões estão por volta dos 1500 MPa, outros são mais baixos (300 MPa). Estes representam a pressão limite superior acima da qual o propelante não deve actuar. Este parâmetro é chamado também de pressão de explosão (2.5.4), equação 2.11 [6].

### ***Ignição***

A ignição ocorre quando parte do combustível é aquecido até à temperatura mínima requerida para que o processo de iniciação seja auto sustentado [16].

Materiais explosivos são iniciados pela acção de um estímulo externo o qual imputa efectivamente energia ao explosivo e aumenta a temperatura local. O estímulo externo pode ser fricção, percussão, impulso eléctrico, calor, etc. Uma vez estimulado, o aumento de temperatura no explosivo gera uma sequência de pré ignição, o que faz com que a reacção se inicie. Este estímulo envolve a transmissão da estrutura cristalina para a fase líquida e depois para a fase gasosa assim como para a decomposição térmica de um ou mais ingredientes.

Estas reacções levam então a uma combustão auto sustentada dos reagentes da combustão. Com o aumento da temperatura, a taxa de calor gerada aumenta exponencialmente enquanto a taxa de calor perdida é linear.

O princípio da reacção química ou combustão para um ou mais combustíveis com um ou mais reagentes e oxidantes é a base da propulsão foguete, o calor libertado na reacção transforma o propelante (reagentes) em produtos da reacção gasosos quentes (produtos da reacção, expansão térmica), os quais são expandidos termodinamicamente na tubeira para produzir tracção.

Paulo Alexandre Rodrigues de Vasconcelos Figueiredo

Na reacção química os reagentes ou propelantes, podem ser inicialmente líquidos, sólidos ou ocasionalmente gasosos. No caso dos combustíveis metálicos (parte do propelante) a reacção da câmara contém alumínio (ou outro combustível metálico) líquido/sólido e formam-se os gases da exaustão. Neste trabalho, a ignição é assumida como imediata sem perdas nem descontinuidades.

### **Processo de cálculo**

Inicialmente é necessário calcular-se a massa molar (necessária também para o cálculo da equação 2.2 ( $\Omega$ ) e recorre ao anexo I para as propriedades.

$$\mathfrak{M} = \frac{\sum_{j=1}^m n_j M_j}{\sum_{j=1}^m n_j} \quad (2.14)$$

Depois para o cálculo da termoquímica dos explosivos e após se ter calculado o balanço energético (2.2), e a equação do volume (2.8) usa-se a equação dos gases perfeitos

$$PV = nRT \quad (2.15)$$

Esta equação é aplicável para gases a temperaturas elevadas. Na equação (2.15),  $V$  é o volume específico ou volume por unidade de massa da mistura de gás. Para a continuação do cálculo deve-se ter em atenção a Lei de Dalton

A lei de Dalton aplica-se ao gás resultante da combustão. Refere que a mistura de gases em equilíbrio exerce a pressão que é a soma de todas as pressões parciais dos gases individuais, todos à mesma temperatura.

$$P = P_a + P_b + P_c + P_d + \dots P_n \quad (2.16)$$

$$T = T_a + T_b + T_c + T_d + \dots T_n \quad (2.17)$$

Usando a lei de Dalton podemos escrever:

$$P = \frac{R_a T}{V_a} + \frac{R_b T}{V_b} + \frac{R_c T}{V_c} + \dots \frac{R_n T}{V_n} = \frac{R' T}{MV_{mix}} \quad (2.18)$$

Paulo Alexandre Rodrigues de Vasconcelos Figueiredo

A proporção volúmica das espécies de gás na mistura são determinados a partir da concentração molar, ou da soma das fracções molares,  $n_j$  é expresso em kg/mol. Se  $n$  é o numero total da espécie da mistura uniforme de gás, recorrendo à equação 2.18 e às regras de Springer Roberts, tem-se que:

$$n = \sum_{j=1}^{j=m} n_j \quad (2.19)$$

Após o cálculo das quantidades molares pelas equações 2.19 e 2.18. podemos calcular então os valores da pressão e temperatura de detonação.

## Resultados

Tabela 1 - Características das misturas 1 e 2

	Mistura 1	Mistura 2
Balanço energético	12,339	7,664
Razão estequiométrica da mistura	0,4905	4,637
Pressão de explosão,	$2,6524 \cdot 10^{11}$ Pa	$2,7063 \cdot 10^{11}$ Pa
Força de explosão	119360 N	121780 N

## Conclusões:

Após a análise dos gráficos (Anexo II) podemos concluir que o calor de detonação da mistura com boro (figura 2) possui um valor inferior a mistura sem boro (figura 1). Relativamente ao poder explosivo verifica-se que a mistura 2 (figura 4) tem um valor inferior comparativamente com a mistura 1 (figura 3), podemos concluir que devido ao facto se retirar uma percentagem de RDX na mistura 1 e substitui-la pelo combustível metálico boro (mistura 2) a mistura perde tanto o poder explosivo como o próprio calor de explosão.

Analisando o calor de explosão da mistura 2 (figura 6), esta sofre uma ligeira perda relativamente a mistura 1 (figura 5) devido a presença do boro, verificamos que a perda é pouco acentuada mas facilmente identificável.

Paulo Alexandre Rodrigues de Vasconcelos Figueiredo

Analisando o poder de explosão, a mistura 1 possui um valor de 119.36 kJ/kg enquanto a mistura 2 possui um valor de 121.78 kJ/kg.

Relativamente à pressão de explosão da mistura 2 (figura 8) verifica-se um ligeiro decréscimo comparativamente a mistura sem boro (figura 7), verifica-se que ambos os gráficos são gerados em função do impulso específico da mistura. Deste modo podemos verificar que a mistura 2 atinge um máximo mais alto em valor no final da queima no entanto é mais lento que a mistura 1. A força de explosão da mistura 1 (figura 9) apresenta uma subida mais acentuada que a mistura 2 (figura 10), pois visto tem explosivo que a mistura 2, a mistura 1 tem mais probabilidade de detonação enquanto que a mistura 2 tem mais probabilidade de deflagração. Pode-se verificar também na tabela 1 os valores exactos do balanço de oxigénio, razão de mistura estequiométrica, pressão e força de explosão para as melhores misturas.

Por fim ao analisar-se o balanço de oxigénio em função ao impulso específico verifica-se que a mistura 1 (figura 11) apresenta um decréscimo mais rápido comparativamente a mistura 2 (figura 12), verificamos deste modo a influência do boro em questão de balanço de oxigénio. No próximo capítulo analisar-se-á com mais atenção a melhor mistura em função do maior impulso específico e seu valor exacto do balanço de oxigénio.

### ***Capítulo 3 - Aeroterموquímica dos produtos da combustão***

#### ***Introdução***

Este capítulo, de grande importância para o desenvolvimento desta dissertação visa compreender os mecanismos da reacção química do propelante. No capítulo anterior verificou-se a formação de moléculas da reacção água-gás de um explosivo simples através de reacções exotérmicas, torna-se então necessário verificar a formação de moléculas mais complexas e outras também mais instáveis como é o caso de átomos agrupados, isolados ( $H_2$ ) ou mesmo de radicais livres [3].

Para o cálculo da aerotermoquímica é necessário ter-se em atenção determinadas condições iniciais definidas no capítulo anterior. Estas condições são complementares ao balanço de oxigénio, ao cálculo do calor de formação e ao cálculo da entalpia de formação, neste caso aplicado a um propelante e não a um explosivo como exemplificado acima. Torna-se necessário então compreender determinados parâmetros, como é o caso da formação de radicais livres, a formação dos produtos da combustão através de um cálculo iterativo com precisão à sexta casa decimal (ao contrário das regras de Springer Roberts) [2]. Outros parâmetros importantes são a razão de mistura e a razão estequiométrica da mistura [3]. É necessário também compreender o fenómeno da dissociação de uma fase gasosa e aplicação deste processo a várias fases, obter o parâmetro da constante de equilíbrio das moléculas individuais para por fim se obter as quantidades molares exactas da mistura dos produtos da combustão.

Através do calor de formação e do cálculo da entalpia molar da mistura dos produtos da combustão proceder-se-á ao cálculo da temperatura adiabática da chama. Com este parâmetro (de extrema importância) são calculados os parâmetros de desempenho de voo, com os quais se poderá efectuar uma comparação precisa entre a mistura 1 e a mistura 2, quer a nível de percentagens de ingredientes quer a nível de parâmetros característicos, em especial o impulso específico.

### ***Conceitos importantes***

Inicialmente torna-se necessário compreender o funcionamento teórico da formação de átomos, moléculas e radicais livres dos produtos da combustão. Em termos gerais, ao iniciar um propelante, este reage a nível de precisão intermolecular. Através da entalpia e do calor de formação podemos obter o calor latente proveniente dos reagentes de forma à obtenção das características dos produtos da combustão.

No capítulo anterior e com o auxílio da química orgânica [12, 18, 32] podemos verificar como se dá a formação de moléculas. É necessário no entanto compreender o conceito de radical livre e sua importância para este capítulo.

### ***Radicais livres***

Um radical livre pode ser definido como um átomo neutro ou grupos de átomos com configuração electrónica estável, que pode ser combinado com outros radicais livres ou com moléculas para formar uma molécula estável [3].

Analisando o exemplo de uma molécula simples ( $H_2$ ) e sua equação de dissociação (aplicado a um caso da mistura 1), ao aumentar a temperatura, a molécula de  $H_2$ , pode ser dissociada em 2 átomos de hidrogénio de acordo com a reacção endotérmica.



Se fosse possível armazenar átomos de hidrogénio, eles iriam combinar-se numa camada de combustão para fornecer  $H_2$  de acordo com a reacção exotérmica.



A fórmula molecular de um composto molecular (como por exemplo a fórmula específica de uma substância usada na ciência dos foguetes, definida como a fórmula de uma substância por unidade de massa) pode ser escrita como:



### ***Peso molecular***

O peso molecular de uma substância é também definido como:

$$\mathfrak{M}_{total} = C\mathfrak{M}_c + H\mathfrak{M}_h + \dots + F\mathfrak{M}_f \quad (3.4)$$

Onde  $\mathfrak{M}_c$ ,  $\mathfrak{M}_h$ ,...  $\mathfrak{M}_f$  são os pesos/massas atómicas dos átomos C, H,...F, e as constantes c, h, b,..., f são os números de átomos grão dos vários elementos por unidade de massa da substância (um átomo grão de um elemento é definido como a quantidade desse elemento que contém o número de avogado em átomos. O peso de um átomo grão

Paulo Alexandre Rodrigues de Vasconcelos Figueiredo

é então igual ao peso atómico do elemento. O coeficiente molecular específico é relacionado pela equação:

$$\frac{C}{c} = \frac{H}{h} = \frac{B}{b} = \dots = \frac{F}{f} = \mathfrak{M}_{total} \quad (3.5)$$

Os coeficientes da fórmula química específica da mistura são determinadas pelo seguinte sistema:

$$c = \frac{\alpha_{C1} + \beta_{C2} + \dots}{\alpha + \beta + \dots} \quad (3.6)$$

$$h = \frac{\alpha_{h1} + \beta_{h2} + \dots}{\alpha + \beta + \dots} \quad (3.7)$$

Onde o coeficiente c diz respeito ao carbono, o h ao hidrogénio etc. Através da obtenção destes coeficientes podemos calcular a razão de mistura [9].

### **Razão de mistura**

A razão de mistura ( $\Phi$ ) é definida pela razão de combustível pelo oxidante, ou seja [9]:

$$\Phi = \frac{\text{Massa de combustível}}{\text{Massa de oxidante}} = \frac{\text{Escoamento de combustível}}{\text{Escoamento de oxidante}} \quad (3.8)$$

Assim podemos reescrever a fórmula dos átomos grão de oxidante da fórmula específica do propelante, a ser escrito como:

$$\Phi CcHh \dots OoFf + Cc'Hh' \dots Oo'Ff' = (1 + \Phi)C_{Nc} \dots O_{No}F_{Nf} \quad (3.9)$$

Logo podemos escrever a nossa quantidade molar numa primeira aproximação através da razão da mistura como:

Paulo Alexandre Rodrigues de Vasconcelos Figueiredo

$$N_c = \frac{c' + \phi c}{1 + \phi} \quad (3.10)$$

$$N_h = \frac{h' + \phi h}{1 + \phi} \quad (3.11)$$

$$N_n = \frac{n' + \phi n}{1 + \phi} \quad (3.12)$$

### **Razão de mistura estequiométrica**

Um valor particularmente importante na mistura é a razão de mistura estequiométrica ( $\Phi_s$ ) que corresponde a combustão completa. Isto é à formação de moléculas saturadas dos produtos da combustão [9]:

A razão de mistura estequiométrica pode ser escrita como:

$$\Phi_s = \frac{(\sum_{i'} i'VI)_{oxidante}}{(-1)(\sum_{i'} i'VI)_{combustível}} \quad (3.13)$$

$\sum_{i'} i'VI$  representa a soma das valências disponíveis no oxidante (VI) é a valência do elemento I' com i'. Os átomos grão são apresentados na formula específica do oxidante e  $\sum_{i'} i'VI$  é a soma das valências do combustível.

Se usarmos a fórmula molecular (combinando a equação 3.13 com a equação 3.8 obtém-se:

$$\Phi_s = \frac{\mathfrak{M}_{combustível} (\sum_{i'} i'VI)_{oxidante}}{\mathfrak{M}_{oxidante} (-1)(\sum_{i'} i'VI)_{combustível}} \quad (3.14)$$

Este parâmetro é de grande importância pois através dele podemos verificar a capacidade do propelante, ou seja, se este deflagrará ou de detonará, este parâmetro deve-se situar entre 0.4 e 5 [3].

### ***Fenómeno da dissociação, fase única***

Para o cálculo da dissociação é necessário ter em conta a forma como se dá o preenchimento de átomos e moléculas na câmara de combustão tendo como princípio os seus reagentes. Para o caso simples de uma fase gasosa única, na câmara de combustão dos foguetes encontram-se gases superaquecidos que geram moléculas saturadas, tais como CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, HCl, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (para o caso da utilização do alumínio como combustível metálico), B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (para o caso da mistura 2), etc. [3, 6, 7, 8, 12]

Quando uma reacção química está em equilíbrio, uma constante de equilíbrio relaciona as pressões parciais molares das espécies:



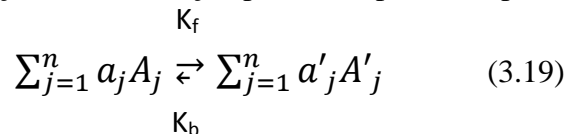
a,b,c,d são as concentrações de coeficientes molares da molécula química (ou átomos) A,B,C,D. A constante de equilíbrio K<sub>f</sub>, quando expressa nas pressões parciais é função da temperatura

$$K_f = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} P_0^{-c-d+a+b} \quad (3.16)$$

Estas moléculas podem dissociar-se em reacções tais como:



Ou seja a reacção de dissociação pode-se representar pela equação geral:



Dos quais “a<sub>j</sub> e a’<sub>j</sub>” São os coeficientes da substância A<sub>j</sub>, K<sub>f</sub> e K<sub>b</sub> são as taxas de reacção específicas nas direcções indicadas pelas setas.

Paulo Alexandre Rodrigues de Vasconcelos Figueiredo

Deve-se notar que as mesmas espécies químicas necessitam de estar de acordo com a lei fundamental da cinética química, a taxa de produção ou desaparecimento da espécie  $i$  é dada por:

$$\frac{d[A_i]}{dt} = (a'_i a_i) K_f \prod_{j=1}^n [A_j]^{a_j} + (a_i a'_i) K_b \prod_{j=1}^n [A_j]^{a'_j} \quad (3.20)$$

Onde  $[A_i]$  é a concentração molar da espécie  $i$  no sistema, no equilíbrio tem-se que:

$$\frac{d[A_i]}{dt} = 0 \quad (3.21)$$

$[A_i]$  é igual ao equilíbrio de forma a que a uma temperatura e pressão especificada se terá:

$$\frac{\prod_j [A_j]^{a'_j}}{\prod_j [A_j]^{a_j}} = \frac{K_f}{K_b} = K_c(P, T) \quad (3.22)$$

$K_c$  é a constante de equilíbrio da reacção em função da pressão e da temperatura. A concentração molar pode ser expressa em termos de pressões parciais  $P_{A_i}$ , ou em termos dos seus números de moles  $n_{A_i}$ :

$$[A_i] = \frac{n_{A_i}}{V} = \frac{P_{A_i}}{R_0 T} \quad (3.23)$$

Logo, resulta em:

$$\frac{\prod_j [A_j]^{a'_j}}{\prod_j [A_j]^{a_j}} (R_0 T)^{\sum_j (a'_j - a_j)} = \prod_j P_{A_j}^{(a'_j - a_j)} = K_p T \quad (3.24)$$

$K_p$  é a nova constante de equilíbrio que no caso de gases perfeitos, depende apenas da temperatura. Entre  $K_c$  e  $K_p$  encontramos a relação:

$$K_p = K_c (R_0 T)^{\sum_j (a'_j - a_j)} \quad (3.25)$$

Assim como:

$$\frac{P_{A1}}{n_{A1}} = \frac{P_{A2}}{n_{A2}} = \dots = \frac{P}{n} \quad (3.26)$$

“n” é o número total de moles no sistema, esta relação pode por fim ser escrita em termos de número de moles

$$\prod_j n_{Aj}^{(a'_j - a_j)} = K_P \left(\frac{P}{n}\right)^{\sum_j (a'_j - a_j)} \quad (3.27)$$

Visto que  $K_f$  deve ser igual a  $K_b$  (com valores opostos), sabendo também que  $K_c$  é em função da pressão e da temperatura e sabendo que  $K_P$  é função apenas da temperatura utiliza-se a constante de equilíbrio  $K_P$ . É necessário assumir também que as moléculas são dissociadas nos seus constituintes atômicos, no entanto este sistema gera duas situações que é necessário ter em conta:

**A. A primeira, como eliminar uma das espécies da equação de equilíbrio e quando estas espécies podem ser ignoradas?**

Para responder a estas questões necessitamos de observar uma equação de dissociação de uma molécula simples como é o caso da molécula de vapor de água. Então:



Associando as quantidades molares e as pressões parciais pela entalpia molar, tem-se que:

$$H_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}}{n_H^2 n_O} \left(\frac{P}{n}\right)^{-2} \quad (3.31)$$

$$H_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n_H^2} \left(\frac{P}{n}\right)^{-1} \quad (3.32)$$

Paulo Alexandre Rodrigues de Vasconcelos Figueiredo

$$H_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_O^2} \left(\frac{P}{n}\right)^{-1} \quad (3.33)$$

Se o oxigénio e o hidrogénio puderem ser ignorados, a eliminação de  $n_O$  e  $n_H$  entre as 3 equações resulta em:

$$\frac{K_{H_2O}}{K_{H_2}K_{O_2}^{0.5}} = \frac{n_{H_2O}}{n_{H_2}n_{O_2}^{0.5}} \left(\frac{P}{n}\right)^{-0.5} \quad (3.34)$$

Desta forma conseguimos então resolver tanto a questão A, pois podemos eliminar uma das espécies

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons \left(\frac{P}{n}\right)^{-0.5} \quad (3.35)$$

## B. A segunda, como é que se utiliza a constante de equilíbrio

Desta forma podemos verificar que:

$K_{P1}$  corresponde a reacção



Ou,

$$\frac{n_O}{n_{O_2}^{0.5}} = K_{P1} \left(\frac{P}{n}\right)^{0.5} \quad (3.37)$$

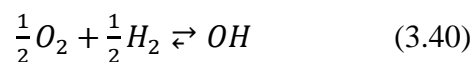
$K_{P2}$  corresponde a reacção:



Ou,

$$\frac{n_H}{n_{H_2}^{0.5}} = K_{P2} \left(\frac{P}{n}\right)^{0.5} \quad (3.39)$$

$K_{P2}$  corresponde a reacção:



Ou,

$$\frac{n_{OH}}{n_{O_2}^{0.5}n_{H_2}^{0.5}} = K_{P3} \quad (3.41)$$

O que se conclui que:

$$K_{O_2} = \frac{1}{K_{P1}^2} \quad (3.42)$$

$$K_{H_2} = \frac{1}{K_{P2}^2} \quad (3.43)$$

$$K_{OH} = \frac{K_{P3}}{K_{P1}K_{P2}} \quad (3.44)$$

Aqui  $P_0, P_1, P_2, P_n$ , é a pressão de referência. Logo:

$$a + b = c + d \quad (3.45)$$

Então para o cálculo da constante de equilíbrio  $K_P$ , em função da quantidade molar das espécies:

$$K_P = \frac{n_C^c n_D^d P^{c+d-a-b}}{n_A^a n_B^b P_0} \quad (3.46)$$

Sabe-se também que:

$$K_P = e^{\left(-\frac{\Delta G^0(T)}{R_0 T}\right)} \quad (3.47)$$

Manipulando esta equação podemos verificar um factor conhecido ou seja a energia livre de Gibbs (parâmetro que visa medir a totalidade da energia de um sistema termodinâmico, ou seja trabalho útil).

Para a energia livre de Gibbs [45],

$$\Delta G^0 = -RT \ln(kf) \quad (3.48)$$

Sabe-se que a energia livre de Gibbs é extensiva, logo a soma do trabalho útil individual das espécies é igual a soma total do sistema, usando as equações abaixo descritas e recorrendo às tabelas termoquímica [37]:

Paulo Alexandre Rodrigues de Vasconcelos Figueiredo

$$\Delta G^0_{CO_2} = g_f^0_{CO_2} - g_f^0_{CO} - g_f^0_{O_2} \quad (3.49)$$

$$\Delta G^0_{H_2O} = g_f^0_{H_2O} - g_f^0_{H_2} - g_f^0_{O_2} \quad (3.50)$$

$$\Delta G^0_{HCl} = g_f^0_{HCl} - g_f^0_{H_2} - g_f^0_{Cl_2} \quad (3.51)$$

$$\Delta G^0_{N_1N_2} = g_f^0_{N_1N_2} - g_f^0_{N_1} - g_f^0_{N_2} \quad (3.52)$$

### ***Fenómeno da dissociação, uso do sistema intermédio***

Neste método, as espécies mais importantes são introduzidas num sistema simplificado o qual fornece uma aproximação inicial razoável. Para o caso de perclorato de amónia mais RDX, os produtos da combustão são compostos pelas moléculas CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O, OH, H<sub>2</sub>, H, O<sub>2</sub>, O, N<sub>2</sub>, N, NO, HCl, Cl<sub>2</sub> e Cl [9].

Desta forma podemos fazer uma aproximação real com as moléculas mais importante. Sabe-se que:

$$N_C = n_{CO_2} + n_{CO} \quad (3.53)$$

$$N_H = 2n_{H_2O} + n_{OH} + 2n_{H_2} + n_H + n_{HCl} + 2n_{H_2} \quad (3.54)$$

$$N_N = 2n_{N_2} + n_N + n_{NO} \quad (3.55)$$

$$N_O = 2n_{CO_2} + n_{CO} + n_{H_2O} + n_{OH} + 2n_{O_2} + n_O + n_{NO} \quad (3.56)$$

$$N_{Cl} = n_{HCl} + 2n_{Cl_2} + n_{Cl} \quad (3.57)$$

Sabe-se também que a totalidade dos produtos da combustão é igual à soma de todas as moléculas dos produtos da combustão, ou seja:

$$N_{total} = \sum n(n) \quad (3.58)$$

Desta forma podemos relacionar as quantidades molares com as constantes de equilíbrio, logo para as devidas moléculas dos produtos da combustão:

Paulo Alexandre Rodrigues de Vasconcelos Figueiredo

$$\frac{n_{CO_2}}{n_{CO}n_O} = \frac{Kp_{CO_2} P}{Kp_{CO} n} \quad (3.59)$$

$$\frac{n_{H_2O}}{n_H^2 n_O} = Kp_{H_2O} \left(\frac{P}{n}\right)^2 \quad (3.60)$$

$$\frac{n_{OH}}{n_H n_O} = Kp_{OH} \left(\frac{P}{n}\right) \quad (3.61)$$

$$\frac{n_{H_2}}{n_H^2} = K_{H_2} \frac{P}{n} \quad (3.62)$$

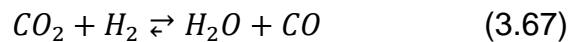
$$\frac{n_{O_2}}{n_O^2} = K_{O_2} \frac{P}{n} \quad (3.63)$$

$$\frac{n_{N_2}}{n_N^2} = K_{N_2} \frac{P}{n} \quad (3.64)$$

$$\frac{n_{HCl}}{n_H n_{Cl}} = Kp_{HCl} \left(\frac{P}{n}\right) \quad (3.65)$$

$$\frac{n_{Cl_2}}{n_{Cl}^2} = K_{Cl_2} \frac{P}{n} \quad (3.66)$$

Os propelantes sólidos são quase sempre combustíveis ricos em combustível ( $\phi^* > 1$ ), a reacção água gás, é constantemente predominante. A equação química é:



A concentração em  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $H_2O$ ,  $H_2$ ,  $N_2$  e  $HCl$  são predominantes e podem ser determinadas numa primeira aproximação pelo sistema simplificado abaixo descrito, ou seja, inicialmente é necessário ignorar os parâmetros das moléculas mais simples e dos radicais livres, sendo esses introduzidos no sistema mais adiante, então:

$$N_C = n_{CO_2} + n_{CO} \quad (3.68)$$

$$N_H = 2n_{H_2O} + 2n_{H_2} + n_{HCl} + 2n_{H_2} \quad (3.69)$$

$$N_N = 2n_{N_2} \quad (3.70)$$

$$N_O = 2n_{CO_2} + n_{CO} + n_{H_2O} \quad (3.71)$$

$$N_{Cl} = n_{HCl} \quad (3.72)$$

$$\frac{n_{CO_2}n_{H_2O}}{n_{CO}n_{H_2}} = K(T) \quad (3.73)$$

O sistema é independente da pressão pode então ser resolvido por:

$$K(t) = \frac{K_{CO}K_{H_2O}}{K_{CO_2}K_{H_2}} \quad (3.74)$$

Uma vez que as moléculas das equações (3.68-3.72) foram calculadas, através das equações acima referidas verificamos que na nova aproximação as moléculas de carbono não se formam livremente, contudo existem novas moléculas de base de hidrogénio ( $N_H$  e  $N_{OH}$ ), novas moléculas de base de oxigénio ( $N_O$ ,  $N_{OH}$ ,  $N_{O_2}$ ,  $N_O$  e  $N_{NO}$ ), novas moléculas de base de cloro ( $N_{Cl}$  e  $N_{Cl_2}$ ), ou seja,

$$N'_C = N_C \quad (3.75)$$

$$N'_H = N_H - n_{OH} - n_H \quad (3.76)$$

$$N'_O = N_O - n_{OH} - 2n_{O_2} - n_O - n_{NO} \quad (3.77)$$

$$N'_{Cl} = N_{Cl} - 2n_{Cl_2} - n_{Cl} \quad (3.78)$$

O novo sistema simplificado pode ser escrito reescrevendo as equações 3.68-3.72. O sistema pode ser resolvido várias vezes até se obter a aproximação/precisão desejada, para este caso em estudo a aproximação foi efectuada à sexta casa decimal.

### ***Temperatura da chama***

A temperatura adiabática no final de uma combustão rápida isobárica, pode ser deduzida de um balanço de energia aplicado a toda a reacção. Este balanço pode ser definido pela escolha de um estado de referência que defina a composição, pressão e temperatura de referência. A pressão de referência é normalmente uma atmosfera [9].

### ***Composição de referência***

A uma temperatura  $T$ , cada espécie química tem uma entalpia molar  $H$  igual a:

$$H_i = (Q_f^{T_s})_i + \int_{T_s}^T (Cp)_i dt \quad (3.79)$$

Onde o primeiro termo é o calor de formação das espécies à temperatura  $T_s$  e o segundo termo é a entalpia específica por mole.

### ***Temperatura adiabática da chama***

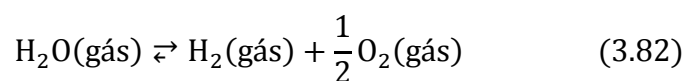
De acordo com as tabelas de constantes, a temperatura de referência pode ser uma de duas temperaturas, ou  $T_s=288K$  ou então o zero absoluto. A entalpia molar de uma espécie  $i$ , é então igual a:

$$H_i = (Q_f^{T_s})_i + \int_{T_s}^T (Cp)_i dt \quad (3.80)$$

Ou,

$$H_i = (Q_f^0)_i + \int_0^T (Cp)_i dt \quad (3.81)$$

A relação entre  $(Q_f^{T_s})_i$  e  $(Q_f^0)_i$  Pode ser obtida da composição de referência, por exemplo no caso da relação água gás:



Na qual se obtém:

Paulo Alexandre Rodrigues de Vasconcelos Figueiredo

$$(Q_f^{T_s})_{H_2O} - (Q_f^0)_{H_2O} = \int_0^{T_s} (Cp)_{H_2O} dt - \int_0^{T_s} (Cp)_{H_2} dt - \frac{1}{2} \int_0^{T_s} (Cp)_{O_2} dt \quad (3.83)$$

É óbvio que a mistura não se pode comportar como um gás ideal no zero absoluto. A equação (3.83) é aplicada a qualquer molécula monoatômica ou diatômica. O valor de  $(Q_f^0)_i$  corresponde à transformação fictícia, a qual é usada de forma a estabilizar o balanço de energia.

A temperatura de referência é 298.16 K para ambos os ingredientes, assim como para os produtos da combustão usando a entalpia original. Se as condições de queima/injecção forem diferentes das condições padrão, uma entalpia  $h_j$  pode ser expressa em termos de entalpia específica do oxidante  $(h_j)_o$  e o combustível  $(h_j)_h$  na temperatura da queima/injecção, usando a equação (3.8) temos que:

$$h_j = \frac{(h_j)_o - \Phi(h_j)_h}{1 + \Phi} \quad (3.84)$$

$\Phi$  é a razão de mistura. A temperatura do propelante  $T_s$ , é decomposta na composição de referência, o seu calor de decomposição específico  $(q_f^{T_s})_p$ , é igual ao calor de formação específico com sinal oposto ou o  $(q_f^{T_s})_o$ , sendo o calor específico de formação do oxidante o  $(q_f^{T_s})_h$  para o combustível. Logo,

$$(q_f^{T_s})_p = -\frac{(q_f^{T_s})_o + \Phi(q_f^{T_s})_h}{1 + \Phi} \quad (3.85)$$

A energia de requerida é então:

$$\sum_i n_i (q_f^{T_s})_i \quad (3.86)$$

Finalmente, os produtos da combustão são providos com uma entalpia:

$$\sum_i n_i \int_{T_s}^{T_c} (Cp)_i dt \quad (3.87)$$

A composição dos produtos da combustão devem satisfazer a igualdade expressa pela conservação da energia, logo usando as equações (3.87), (3.86) e (3.85),

$$\frac{(q_f^{Ts})_o + \Phi(q_f^{Ts})_h}{1 + \Phi} = \sum_i n_i \left[ (q_f^{Ts})_i + \int_{T_s}^{T_c} (Cp)_i dt \right] \quad (3.88)$$

A temperatura  $T_c$  é a temperatura adiabática da chama/câmara. É assumido que a perda de entalpia  $\Delta h$  ocorre durante o processo de combustão, a nova temperatura final  $T_s$  é dada pela equação:

$$\Delta h = \sum_i n_i \left[ (q_f^{Ts})_i + \int_{T_s}^{T_c} (Cp)_i dt \right] - \frac{(q_f^{Ts})_o + \Phi(q_f^{Ts})_h}{1 + \Phi} \quad (3.89)$$

A teoria precede de uma massa de propelante, e a reacção em termos de moles é igual a:



O que gera:

$$\Delta H = \sum_j b_j \left[ (q_f^{Ts})_j + \int_{T_s}^{T_c} (Cp)_j dt \right] - \sum_i a_i \left[ (q_f^{Ts})_i + \int_{T_s}^{T_c} (Cp)_i dt \right] \quad (3.91)$$

A temperatura da combustão isobárica/adiabática é obtida da extrapolação linear entre dois valores, onde  $\Delta h$  se aproxima do valor padrão da mistura, um valor positivo e outro negativo. Logo tem-se que:

$$T_c = T + \frac{100 * |\Delta h'|}{|\Delta h'| + |\Delta h''|} \quad (3.92)$$

Através dos cálculos efectuados em cima pode-se calcular determinados parâmetros, entre eles, o calor específico da mistura, a razão dos calores específicos e a constante dos gases específica.

Para o calor específico da mistura:

Paulo Alexandre Rodrigues de Vasconcelos Figueiredo

$$C_{p\text{mix}} = \frac{\sum_{j=1}^m n_j (C_p)}{\sum_{j=1}^m n_j} \quad (3.93)$$

E para a razão dos calores específicos:

$$K_{\text{mix}} = \frac{(C_p)_{\text{mix}}}{(C_p)_{\text{mix}} - R'} \quad (3.94)$$

## Resultados

Tabela - Resultados de cálculo para as misturas 1 e 2

	Mistura 1	Mistura 2
Percentagem de oxidante AP	61 %	46 %
Percentagem de combustível metálico	0 %	17 %
Percentagem de ligante	0 %	0 %
Percentagem de explosivo RDX	39 %	37 %
Temperatura da camara de combustão	2548,2 K	2948,2 K
Massa específica do propelante	1,59 g/Cm <sup>3</sup>	1,50 g/Cm <sup>3</sup>
Constante de gases da mistura	296,180 J/Kg K	315,850 J/Kg K
Cp da mistura	47,32 J/Kg K	45,65 J/KgK
K da mistura	1,213	1,223
Massa específica da mistura	1,124 g/Cm <sup>3</sup>	1,061 g/Cm <sup>3</sup>

## Conclusões

O objectivo deste capítulo era analisar numericamente as características aerotermoquímicas dos produtos da reacção pela implementação em Matlab dos reagentes cujos produtos da reacção auferissem os seguintes requisitos.

1. O balanço de oxigénio [2] - não deveria ser demasiado negativo nem demasiado positivo, quanto mais próximo do zero melhor. Este parâmetro significa que existe menos probabilidade de se formarem radicais livres, assim como assegurar que existe oxidante suficiente (cloro e oxigénio) para que o propelante possa ser completamente consumido (capítulo 2).

Paulo Alexandre Rodrigues de Vasconcelos Figueiredo

2. A razão estequiométrica da mistura [3] – Este parâmetro deve se situar entre 0.4 e 5. Nesta gama o valor mais baixo simboliza a quantidade mínima de oxigénio necessário para a combustão, se o valor decrescer, existirá uma detonação ao invés de uma combustão. Acima do valor mais alto da gama existirá demasiado oxidante o que resultará numa deflagração fraca.

3. A pressão de detonação [2, 32] – Este valor indica que o motor foguete explodirá se a pressão na câmara de combustão igualar a pressão de detonação (capítulo 2).

Depois das condições anteriores concluiu-se que a melhor mistura de perclorato de amónia com RDX (mistura 1) se localiza com as quantidades 39% de perclorato de amónia e 61% de RDX (Tabela 2). No caso da simulação com o incremento de boro (mistura 2) verifica-se que existe algum oxidante e algum explosivo substituído por boro (Tabela 2). Verificou-se desta maneira que a melhor percentagem que satisfaça os requisitos acima descritos e com o maior impulso específico assume os valores de 46% de perclorato de amónia, 17% de boro, e 37% de RDX, verifica-se desta forma que a combustão do boro necessita de mais oxigénio para queimar que o RDX (material energético). Estes parâmetros são calculados em função do impulso específico explicado no próximo capítulo.

Na figura [13 - Anexo III] podemos observar também a variação dos produtos da combustão. Relativamente à mistura 1, pode-se verificar que sendo uma reacção “água-gás” logo gera moléculas de maiores quantidades molares de CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, HCl, H<sub>2</sub>O, e H<sub>2</sub>, depois, são geradas moléculas de menor dimensão, caso de NO, OH, Cl<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e por fim verificamos as pequenas quantidades de radicais livres tais como C, N, H, Cl; na figura [14 - Anexo III] podemos observar a semelhança com a mistura 1 excepto que nesta mistura se dá a formação de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com formação de partículas pequenas de BCl e B<sub>2</sub>, por fim geram-se os radicais livres de átomos de Boro.

A razão dos calores específicos da mistura 1 obteve um valor de 1.213 kg/m<sup>3</sup> enquanto a mistura 2 teve um valor de 1.222 kg/m<sup>3</sup>. No caso do calor específico a pressão constante, a mistura 1 possui um valor de 47.32 J/K mol enquanto que a mistura 2 possui um valor de 45.65 J/K-mol. Relativamente à constante dos gases da mistura 1,

foi obtido o valor de 296.18 J/ kg K, enquanto na mistura 2 este parâmetro teve o valor de 315.59 J/ kg K.

No caso da temperatura da câmara de combustão, verificamos que na mistura 2 se verifica um aumento de temperatura comparativamente com a mistura 1, ou seja, para a mistura 1 a temperatura da camara de combustão é de 2548.2 K e a mistura 2 tem o valor 2948.2 K, ou seja sofreu um aumento de temperatura de 400.0 K. Este facto é explicado pela inserção de combustíveis metálicos nos propelantes sólidos, pois aumentam a temperatura da câmara de combustão, aumentando-se a velocidade dos gases de exaustão, o que por sua vez leva a um aumento de tracção do foguete.

## ***Capítulo 4 - Teoria da tubeira***

### ***Introdução***

Após uma análise cuidada da termoquímica das misturas explosivas, em especial às características necessárias de um bom explosivo (capítulo 2) e análise dos requisitos para um explosivo (balanço de oxigénio entre outros), verificou-se também todo o processo de combustão de um propelante sólido para motor foguete (capítulo 3). Este capítulo visa uma compreensão mais específica sobre o desempenho do propelante estimado pelo programa em Matlab, ou seja verificar a diferença entre um propelante de perclorato de amónia com o explosivo (RDX) (mistura 1) e um propelante com os mesmos ingredientes mais o incremento do combustível metálico boro (mistura 2). Desta forma pretende-se compreender a sua influência num foguete ideal, os mecanismos e teoria sobre o foguete (teoria e escoamento da tubeira, parâmetros de desempenho, parâmetros característicos, etc.) [3, 4, 5, 6, 7, 8, 12, 37, 38].

### ***Foguete ideal***

O conceito de sistema de propulsão foguete ideal é útil pois os princípios básicos relevantes termodinamicamente podem ser expostos simplesmente pelos princípios matemáticos. Estas equações descrevem teoricamente o escoamento na tubeira como

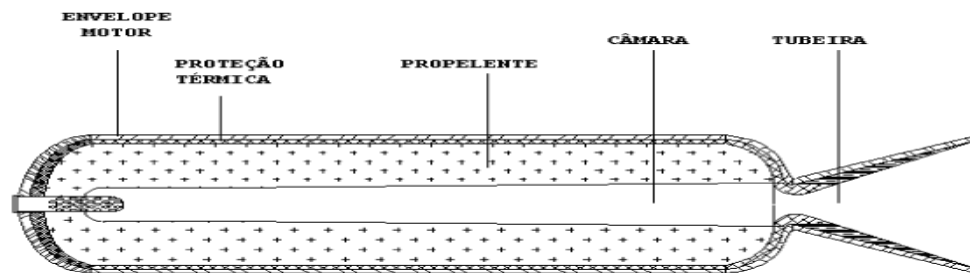
Paulo Alexandre Rodrigues de Vasconcelos Figueiredo

quase unidimensional, na qual corresponde a uma idealização e simplificação das duas ou três equações dimensionais e do comportamento real aerotermo-químico. Um foguete ideal possui os seguintes parâmetros [41]:

- 1- A substância de trabalho (ou reacção dos produtos químicos) é homogénea.
- 2- A combustão do propelante é completa e invariável por isso assumida pela equação da combustão.
- 3- Condição de estado estacionário
- 4- Todos os tipos de fluido de trabalho são gasosos. Qualquer fase condensada (líquida ou sólida) adiciona uma quantidade desprezável à massa total.
- 5- A substância de trabalho obedece às leis dos gases perfeitos
- 6- Não existe transferência de calor nas paredes (casca) dos foguetes, ou seja o escoamento é adiabático.
- 7- Não existe fricção apreciável e os efeitos da camada limite são ignorados.
- 8- Não existem ondas de choque ou descontinuidades no escoamento da tubeira.
- 9- O escoamento do propelante é firme e constante, a expansão do fluido de trabalho é firme e uniforme, sem vibrações. Efeitos transientes (início da queima e fim da queima) são extremamente curtos e podem ser desprezados
- 10- Todos os gases de exaustão que saem da tubeira possuem velocidade axial direccionada
- 11- A velocidade do gás, pressão, temperatura e massa específica são uniformes em qualquer direcção ao eixo normal da tubeira.
- 12- O equilíbrio químico é estabilizado dentro da câmara de combustão do foguete e a composição não muda na tubeira (escoamento frio).
- 13- Os propelantes armazenados estão à temperatura ambiente

### ***Teoria da tubeira***

O estudo de uma tubeira de um foguete envolve o estudo de um escoamento compressível, estável e unidireccional de um gás ideal. O escoamento actual difere de alguma forma de um modelo simplificado (Figura 4.1).



**Figura 4.1 - Representação esquemática de um motor foguete**

A análise do escoamento compressível envolve quatro equações de particular interesse, continuidade, momento, energia e equação de estado. Estas equações são aplicadas no projecto da tubeira com o objectivo de acelerar os gases da combustão (e partículas), para a velocidade possível. Este parâmetro de projecto é necessário para que o escoamento seja isentrópico, dessa forma, assume-se que o escoamento possua o mais pequeno efeito de fricção, distúrbios do escoamento e condições que levem a perdas, o mais pequenas possíveis, assim como perdas de calor que teriam de ser minimizadas.

### ***Escoamento da tubeira***

Na descrição do estado de fluido em qualquer ponto é conveniente encontrar o ponto de estagnação como um estado de referência (este estado é caracterizado como o ponto de velocidade nula). As propriedades isentrópicas locais de estagnação são aquelas que seriam obtidas em qualquer ponto num escoamento se o fluido nesse ponto fosse desacelerado das condições locais para velocidade zero seguida de fricção adiabática, isto é o processo isentrópico.

Para um escoamento isentrópico e desprezando as variações da energia cinética e potencial. A equação da energia para um escoamento adiabático entre 2 pontos (x e y) na qual decresce a entalpia é igual ao aumento da energia cinética escrita como:

$$h_2 - h_1 = \frac{1}{2}(V_1^2 - V_2^2) = C_p(T_2 - T_1) \quad (4.1)$$

As relações entre calores específicos calculados da equação 3.93 e 3.94

$$k = \frac{C_p}{C_v} \quad (4.2)$$

$$C_p - C_v = R \quad (4.3)$$

$$C_p = \frac{kR}{k - 1} \quad (4.4)$$

A temperatura de estagnação, definida na equação da energia, assume a forma de:

$$T_0 = T + \frac{V^2}{2C_p} \quad (4.5)$$

No processo de escoamento isentrópico, as seguintes relações para as condições de estagnação podem ser aplicadas,

$$\frac{T_0}{T} = \left(\frac{P_0}{P}\right)^{\frac{k-1}{k}} = \left(\frac{\rho_0}{\rho}\right)^{k-1} \quad (4.6)$$

Após este cálculo torna-se necessário compreender a equação da velocidade do som assim como o número de Mach. A velocidade local do som para um gás ideal é definida como:

$$a = \sqrt{kRT} \quad (4.7)$$

O número de mach é definido como a razão na velocidade do escoamento com a velocidade do som, é igual a:

Paulo Alexandre Rodrigues de Vasconcelos Figueiredo

$$M = \frac{V}{a} = \sqrt{\frac{2}{k-1} \left( \frac{T_0}{T} - 1 \right)} \quad (4.8)$$

Das equações acima, verifica-se que a razão entre as temperaturas (ou temperatura total) pode ser relacionada com o aumento do número adimensional de Mach:

$$\frac{T_0}{T} = 1 + \frac{k-1}{2} M^2 \quad (4.9)$$

De acordo com a primeira e com a segunda lei da termodinâmica para um gás ideal com um processo isentrópico assume-se um calor específico constante, ou seja:

$$\frac{P}{\rho^k} = \text{constante} \quad (4.10)$$

Pela lei dos gases perfeitos, equação de estado:

$$P_x V_x = n R T_x \quad (4.11)$$

A massa específica e pressão de estagnação podem ser correlacionadas com o número de Mach e podem ser escritas como:

$$\frac{P_0}{P} = \left[ 1 + \frac{k-1}{2} M^2 \right]^{\frac{k}{k-1}} \quad (4.12)$$

$$\frac{\rho_0}{\rho} = \left[ 1 + \frac{k-1}{2} M^2 \right]^{\frac{1}{k-1}} \quad (4.13)$$

Aplicando as equações 4.8 e 4.9 podemos determinar a relações ao número de Mach e às propriedades conhecidas para que seja possível calcular as propriedades ( $T$ ,  $P$ ,  $\rho$ ). Da equação da energia para um escoamento adiabático, a entalpia de estagnação é definida como:

$$h_0 = h + \frac{V^2}{2} \quad (4.14)$$

Para o escoamento unidireccional, a equação da continuidade pode ser escrita por sua vez como:

$$\rho AV = constante = \rho^* A^* V^* \quad (4.15)$$

A= área de passagem; V= velocidade do escoamento;  $\rho$ = massa específica; os símbolos com asterisco (\*) são as condições no ponto crítico, onde o número de Mach assume o valor da unidade.

Das equações anteriores é possível expressar a razão das áreas:

$$\frac{A}{A^*} = \frac{1}{M} \left[ \frac{1 + \frac{k-1}{2} M^2}{1 + \frac{k-1}{2}} \right]^{\frac{k+1}{2(k-1)}} \quad (4.16)$$

No caso da velocidade da tubeira a relação aplica-se tanto aos foguetes ideais como aos não ideais. A equação pode ser escrita como:

$$V_2 = \sqrt{\frac{2k}{k-1} RT_1 \left[ 1 - \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right]} \quad (4.17)$$

$$V_2 = \sqrt{\frac{2k}{k-1} \frac{R'T_1}{M'} \left[ 1 - \frac{P_2^{\frac{k-1}{k}}}{P_1} \right]} \quad (4.18)$$

### ***Parâmetros de desempenho do foguete***

Esta secção lida com os parâmetros de desempenho que são usados para determinar e comparar o desempenho dos motores foguete de propelante sólido. Assim as modificações no modelo simplificado são consideradas como certas para o desempenho real ou actual. Entre eles temos a tracção, o coeficiente de tracção, cálculo da velocidade dos gases de escape, velocidade de escape,

### **Tracção**

A tracção  $F$ , para um motor foguete pode ser mostrada pela equação seguinte [5, 9, 41 - 44]:

$$F = \int P \partial A = \dot{m} V_e + (P_e - P_a) A_e \quad (4.19)$$

Onde a 1ª expressão relaciona as forças de pressão actuantes na câmara e tubeira projectadas ao plano normal ao eixo da tubeira. Na 2ª expressão  $\dot{m}$  é o caudal do escoamento dos produtos de exaustão e  $V_e$  é a velocidade de saída. No segundo termo da segunda expressão que é chamado de tracção da pressão é igual a zero para a tubeira com uma expansão óptima. Para esta dissertação a tracção proposta de projecto é assumida como  $F=50\,000\text{N}$

Da equação da continuidade, obtém-se a relação:

$$F = \rho^* A^* V^* V_e + (P_e - P_a) A_e \quad (4.20)$$

$$F = \rho^* A^* V^* V_2 + (P_2 - P_3) A_2 \quad (4.21)$$

O que resulta em:

$$F = A^* P_2 \sqrt{\frac{2k^2}{k-1} \frac{2}{k-1} \frac{k-1}{k} \left[ 1 - \frac{P_2}{P_3} \frac{k-1}{k} \right]} + (P_2 - P_3) A_2 \quad (4.22)$$

Logo,

$$F = \dot{m} V^2 + (P_2 - P_3) A_2 \quad (4.23)$$

### ***Velocidade de escape***

A velocidade efectiva de escape aplica-se a todos os motores foguete com escoamento expandido termodinamicamente se existirem os gases quentes na tubeira. A equação 4.21 pode ser modificada para [7, 8]:

$$C = \dot{m}V^2 + (P_2 - P_3)A_2 \quad (4.24)$$

$$C = I_s g_0 \quad (4.25)$$

Logo,

$$F = \left( \frac{\dot{W}}{g_0} \right) V_2 = \dot{m}C \quad (4.26)$$

Para a altitude de voo óptimo,

$$V_2 = C_2(Opt) \quad (4.27)$$

O valor máximo da velocidade de saída teórica da tubeira é obtido quando se realiza uma expansão infinita para o vácuo,

$$V_{2max} = \sqrt{\frac{2kRT_0}{k-1}} \quad (4.28)$$

### ***Parâmetros físicos do foguete***

#### ***Parâmetros físicos do foguete na garganta***

Na área da garganta, o volume na garganta 4.29, a temperatura na garganta 4.30 e a velocidade na garganta 4.31.

$$V_t = V_1 \left[ \frac{k-1}{2} \right]^{\frac{1}{k-1}} \quad (4.29)$$

$$T_t = \frac{2T_1}{k+1} \quad (4.30)$$

$$v_t = \sqrt{\frac{2k}{k+1}RT_1} = a_1 = \sqrt{kRT} \quad (4.31)$$

### ***Caudal***

A câmara de combustão de um foguete de propelante sólido é essencialmente um tanque de alta pressurização contendo toda a massa de propelante. A combustão prossegue da superfície do grão onde a taxa de gás gerada é igual à taxa de consumo do material sólido, no caso ideal onde apenas resultam produtos gasosos (não líquidos ou sólidos). O caudal, que é a quantidade de massa de fluido que atravessa uma área durante uma quantidade de tempo é dado por:

$$\dot{m} = rA\rho \quad (4.32)$$

A= área da queima; r= taxa de queima;  $\rho$  é a massa específica do propelante

Para um escoamento estrangulado se não for possível aumentar mais a velocidade na garganta pelo decréscimo da pressão de saída ou mesmo pela criação de vácuo na secção de escape, o fenómeno de “choking” (estrangulamento) toma a fórmula:

$$\dot{m} = A_t P_1 k \frac{\sqrt{\left[\frac{2}{k+1}\right]^{\frac{k+1}{k-1}}}}{\sqrt{kRT_1}} \quad (4.33)$$

### ***Parâmetros característicos***

A velocidade teórica de exaustão (4.24) obtida é extremamente alta na gama dos 1200 a 3000 m/s, no entanto o uso intermediário de tais propelantes não podem ser considerados devido às dificuldades de armazenamento. A temperaturas normais (padrão) a vida de tais espécies é extremamente curta ( $10^{-3}$  a  $10^{-8}$  segundos) [4].

Paulo Alexandre Rodrigues de Vasconcelos Figueiredo

Tais propelantes devem ser produzidos por uma aplicação instantânea de energia na qual são fixos e subitamente arrefecidos, a sua vida é proporcional a “ $e^{-RT}$ ”, onde “ $e$ ” é a energia de activação, “ $R$ ” é a constante dos gases ideais e “ $T$ ” é a temperatura absoluta, no entanto os radicais livres permanecem extremamente instáveis como pode ser esperado nas condições da sua formação. Uma quantidade muito pequena de energia pode ser suficiente para iniciar a recombinação na qual pode resultar a explosão do tanque de armazenamento [33].

A temperatura, peso molecular, peso dos gases e razão de expansão são difíceis de medir, como tal é difícil medir o desempenho de um motor foguete. De forma a avaliar um motor é conveniente usar os parâmetros característicos. Estes parâmetros são:

- a) Parâmetro característico do escoamento de gás através da tubeira. Isto é o coeficiente de tracção.
- b) Um parâmetro característico da combustão da câmara, é a velocidade característica  $c^*$ , ou o factor de escoamento de massa  $C_D$
- c) Parâmetro que combina os anteriores em todo o sistema (combinação de propelante motor). O consumo específico  $S_{FC}$ , a velocidade efectiva dos gases de escape  $C$ , o impulso e o impulso específico  $I_{sp}$

### ***Coefficiente de tracção***

O coeficiente de tracção  $C_F$  é definido como a tracção mínima pela pressão na câmara e área da garganta. O coeficiente de tracção determina a ampliação da tracção devido a expansão do gás na tubeira quando comparada com a esperada se a pressão na câmara actuasse apenas na área da garganta, logo:

$$C_F = \sqrt{\frac{2k^2}{k-1} \frac{2}{k-1} \frac{k-1}{k} \left[ 1 - \frac{P_2}{P_3} \frac{k-1}{k} \right]} + \frac{P_2 - P_3}{P_3} \frac{A_2}{A^*} \quad (4.34)$$

Para o caso da pressão em condições ideais:

$$C_F = \sqrt{\frac{2k}{k-1} \left[ 1 - \left( \frac{P_2}{P_c} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right]} \quad (4.35)$$

$P_c$  = Pressão na câmara de combustão

A partir deste parâmetro é possível efectuar-se o cálculo da razão das áreas, e posteriormente calcular-se o coeficiente de tracção normal.

Ou de uma forma simplificada o coeficiente de tracção é a razão da força pela pressão na câmara de combustão vezes a área da tubeira, ou seja:

$$C_F = \frac{F}{P_c A_t} \quad (4.36)$$

Para qualquer razão de pressões, o máximo  $C_F$  máximo pode ser encontrado pela derivada,

$$\frac{dC_F}{d\left(\frac{A_0}{A^*}\right)} = 0 \quad (4.37)$$

Neste ponto, o valor máximo do coeficiente de tracção  $C_F$  vai ocorrer quando  $P_e = P_0$ , ou seja, quando a tubeira for projectada para a expansão óptima. Ou seja;

$$C_{F_{max}} = \sqrt{\frac{2k^2}{k-1} \left( \frac{2}{k+1} \right)^{\frac{k+1}{k-1}}} \quad (4.38)$$

### ***Velocidade característica***

A velocidade característica de uma reacção ( $C^*$ ), é a razão da pressão na câmara vezes a área da tubeira pelo escoamento e é usada para comparar desempenhos relativos de diferentes propulsores foguete químico de projecto de propelante. O valor da velocidade característica geralmente situa-se entre os 800 e os 1800 metros por segundo, podendo ultrapassar este valor se houver incremento de combustíveis metálicos ou ligantes energéticos no grão.

Paulo Alexandre Rodrigues de Vasconcelos Figueiredo

$$C^* = \frac{P_1 A_t}{\dot{m}} \quad (4.39)$$

A velocidade característica de exaustão, pode ser definida por:

$$C^* = \frac{C}{C_F} \quad (4.40)$$

onde C é a velocidade dos gases de escape. Pode-se reescrever a equação como:

$$C^* = \frac{F}{\dot{m}} = V_2 + (P_2 - P_3) \frac{A_2}{\dot{m}} \quad (4.41)$$

A velocidade característica pode ser expressa com função das propriedades do gás na câmara de combustão:

$$C^* = \frac{RT_1}{k \left( \frac{2}{k+1} \right)^{\frac{k+1}{k-1}}} \quad (4.42)$$

$C^*$  é usualmente usado como uma fissura de uma combinação de propelante com o projecto na câmara de combustão e é essencialmente independente das características da tubeira.

### **Consumo específico**

Um motor foguete providencia uma tracção independente da velocidade do míssil (foguete) que carrega. O consumo específico  $S_{FC}$  é definido como a razão do peso de propelante consumido por unidade de tempo sobre a tracção. É particularmente importante e conveniente para medir o desempenho da combinação do motor propelante. Pode ser escrito então como [6, 7, 8, 12]:

$$S_{FC} = \frac{\dot{m} g_0}{F} \quad (4.43)$$

### ***Velocidade efectiva de escape C***

A velocidade efectiva dos gases de escape (ou exaustão) é a razão da tracção pelo caudal em metros por segundo. Este parâmetro quantifica a velocidade à saída da tubeira, o que pela segunda lei de Newton fornece a velocidade do projectil (foguetes).

$$C = \frac{F}{\dot{m}} \quad (4.44)$$

### ***Impulso total e impulso específico***

#### ***Impulso total***

O impulso total é dado pelo integral da tracção F pelo tempo de queima, ou seja é a interacção da tracção durante o tempo de operação. É expresso em quilogramas por segundo, ou em toneladas por segundo. É conveniente usado para foguetes na qual a taxa de queima é determinada pelos parâmetros de projecto do motor [8].

$$I = \int_0^{t_b} F dt \quad (4.45)$$

A duração de operação é aproximadamente igual ao tempo de queima “ $t_b$ ” (vários segundos). Para queimas pequenas tal como as associadas a motores pequenos, a duração da tracção seria considerada como o tempo de queima mais a duração para os resíduos dos gases de exaustão provenientes da câmara de combustão após a queima.

#### ***Impulso específico***

O impulso específico é um dos parâmetros de desempenho mais importantes usados na pesquisa de foguetes. Este parâmetro é a base deste trabalho, ou seja, neste trabalho foi proposto efectuar um cálculo percentual de vários ingredientes da mistura que visem

Paulo Alexandre Rodrigues de Vasconcelos Figueiredo

o melhor impulso específico possível. Este parâmetro é definido como a razão da tracção pelo caudal [8]:

$$I_{sp} = \frac{F}{\dot{W}} = \frac{C}{g} \quad (4.46)$$

Para motor foguete de propelante sólido é difícil medir o caudal em peso. Como tal é normalmente usado o impulso específico médio:

$$I_{sp} = \frac{I}{T} \quad (4.47)$$

Por fim o impulso específico ideal pode ser também calculado para um determinado propelante e combinação do motor:

$$I_{sp} = \sqrt{\frac{2k}{g^2(k-1)} \frac{R'}{M'} T_0 \left[ 1 - \frac{P_e}{P_0} \frac{k-1}{k} \right]} \quad (4.48)$$

Ou ainda como função do coeficiente de tracção:

$$I_{sp} = \frac{C^* C_F}{g} \quad (4.49)$$

O impulso específico (inverso do consumo específico):

$$I_{sp} = \frac{F}{\dot{m} g_0} \quad (4.50)$$

Após este cálculo, é necessário reformular/iterar novamente todos os cálculos para que não só vão ao encontro dos requisitos iniciais, balanço de oxigénio, razão estequiométrica, razão de mistura, razão estequiométrica da mistura, pressão de detonação e estabilidade da combustão como também um cálculo com as seguintes limitações:

Para a mistura 1 é necessário que o valor do oxidante (AP) varie numa gama entre 0 a 70%, o valor do explosivo (RDX) pode variar entre uma percentagem de 0 a 45%.

Paulo Alexandre Rodrigues de Vasconcelos Figueiredo

Para a mistura 2, assume-se o valor do boro a 17% (valor estimado como o melhor para percentagens de combustíveis metálicos segundo a referência [3, 6, 7]), depois assume-se de igual forma o oxidante e o explosivo a variar numa igualdade de valores da mistura 1. Desta forma efectua-se o cálculo para o melhor impulso específico.

Geralmente o impulso específico varia de 100 a 400 segundos com o propelante químico. Quando é usado para comparar reacções diferentes, implica um conhecimento da razão de expansão, e é completado para a tracção óptima. Por outro lado se não for especificado (para operações em vácuo) a razão da área deve ser indicada. Um parâmetro dividido do impulso específico é por vezes encontrado: é o impulso específico volúmico e é definido pelo impulso específico vezes a massa específica do propelante. Este parâmetro é usado para comparar a influência de diferentes propelantes em dimensões de mísseis e pesos.

### ***Taxa de queima***

Os propelantes sólidos não possuem sistema de arrefecimento da tubeira pois não existe nenhum tipo de fluido no foguete. Podem ser obtidas taxas de queima importantes usando materiais refractários ou ablativos (grafite ou nolybdenum) tanto na garganta, na tubeira, como por baixo do material condutivo (cerâmicas os plásticos especiais). Desta forma é possível isolar os componentes metálicos e reduzir o esforço térmico. No entanto em taxas de queima excessivas (40 a 60 mm/s) assim como propelantes altamente energéticos o arrefecimento na tubeira continua a permanecer um factor crítico [33, 39, 40, 41].

As taxas de queima ideais variam de 0,025 a 25 cm/s, dependendo principalmente da composição e da pressão, se bem que as taxas de queima devido a parâmetros de estabilidade estejam limitadas entre os 0,1 e 5 cm/s.

A relação empírica que fornece a taxa de queima  $r$  de um propelante como função da pressão pode ser escrito pela Lei de Muraour como:

$$r = a + b_p^n \quad (4.51)$$

Paulo Alexandre Rodrigues de Vasconcelos Figueiredo

“a” e “b” são funções da temperatura inicial do grão e o expoente n é uma constante chamada índice de combustão. A fórmula é simplificada então para a Lei de Vieille:

$$r = aP^n \quad (4.52)$$

Então, para o cálculo da taxa de queima recorrendo a referência [47]:

$$molecula = A_a B_b \quad (4.53)$$

Sendo “a” o número de átomos, da molécula A e b o número de átomos de B, para cada uma das moléculas

$$t_{AB} = \frac{a * \mathfrak{M}_A * n_{AB}}{\mathfrak{M}_{AB}} * \mathfrak{M}_A + \frac{b * \mathfrak{M}_B * n_{AB}}{\mathfrak{M}_{AB}} * \mathfrak{M}_B \quad (4.54)$$

$$especie_{total} = oxidante + ligante + metal_{fuel} + combustivel \quad (4.55)$$

Logo,

$$k_C = \frac{\sum t_{AB}}{\sum especie_{total} (\%especie * atomos_{especie} * \mathfrak{M}_{especie})} \quad (4.56)$$

A razão entre átomos de uma molécula

$$s_{AB} = \frac{A_{atomo}}{B_{atomo}} \quad (4.57)$$

$$R_{kin_{AB}} = \frac{s_{AB} R_0 T}{4\pi K_C n_{AB} \mathfrak{M}_{AB} P R_S^2} \quad (4.58)$$

Aplicando a fórmula resolvente, o parâmetro

$$a_{AB} = \frac{R_{kin_{AB}}}{4\pi \left(\frac{PC p_{mix}}{RT_C}\right) R_{dm}} \quad (4.59)$$

$$Y_{AB} = \frac{1}{4\pi R_s \left(\frac{PC p_{mix}}{RT_C}\right) R_{dm}} \quad (4.60)$$

$$b_{AB} = R_{kin_{AB}} + a_{AB} \quad (4.61)$$

Paulo Alexandre Rodrigues de Vasconcelos Figueiredo

Calculando agora a percentagem de oxidante pela percentagem total

$$\%_{fracção\ oxidante} = \frac{\%_{átomos\ oxidante}}{\sum \%} \quad (4.62)$$

$$c_{AB} = -\%_{fracção\ oxidante} * R_{kin_{AB}} \quad (4.63)$$

Aplicando a fórmula resolvente e atendendo apenas aos valores reais

$$d_{AB} = \frac{-b_{AB} \pm \sqrt{b_{AB}^2 - 4a_{AB}c_{AB}}}{2a_{AB}} \quad (4.64)$$

Por fim calculando a taxa de queima individual das moléculas

$$r_{AB} = \frac{\%_{fracção\ oxidante}}{R_{kin_{AB}} + a_{AB} + Y_{AB} * d_{AB}} \quad (4.65)$$

A taxa de queima varia com a pressão, a razão da pressão é normalmente determinada pelos testes em motores pequenos a pressões relativamente pequenas e constantes [42].

A propriedade mais desejável da taxa de queima é o equilíbrio unidimensional da mesma definida como a velocidade da onda de combustão numa pressão constante para uma amostra de propelante na qual a temperatura inicial, a formulação, a difusão térmica e massa específica são constantes e para o qual a perda de calor externo e velocidade de fluxo de corrente externa é zero.

## Resultados

Tabela 3 - Parâmetros geométricos de desempenho do motor foguete

Impulso específico	216,44	237,47	Segundos
Caudal	23,55	21,47	Quilograma por metro cubico
Velocidade do som	956,9	1067,0	Metros por segundo
Temperatura da garganta	2302,8	2652,8	Kelvin
Velocidade na garganta	909.6	1012.2	Metros por segundo
Pressão crítica na garganta	535500	532130	Pascal
Velocidade característica	1538,3	1687,7	Metros por segundo

Área da tubeira	0,180	0,182	Metros quadrados
Velocidade dos gases de exaustão	2122,8	2329	Metros por segundo
Consumo específico	0,0046	0,0042	Segundo menos um
Taxa de queima	389,22	374,76	Milímetros por segundo quadrado
Área da garganta	0,0380	0,0381	Metros quadrados
Área de queima	0,57	0,40	Metros quadrados
Número de Mach	2,22	2,18	Parâmetro adimensional
Diâmetro da garganta	0,22	0,22	Metros
Diâmetro total	0,88	0,88	Metros
Comprimento do foguete	4,84	4,85	Metros
Pressão da câmara de combustão	952970	950060	Pascal
Coefficiente de tracção	1,38	1,38	Adimensional
Coefficiente de tracção máximo	2,20	2,16	Adimensional

## **Conclusões**

Depois de se ter obtido a melhor mistura para ambos os casos, verificamos que a mistura 1 (sem boro) se traduz num propelante que obtém um impulso específico de 216,44 segundos, na segunda mistura (com o incremento de boro) obtém-se 237,37 segundos no impulso específico, verifica-se então que através do aumento/colocação do boro na mistura aumentamos o desempenho do motor foguete em 21,03 segundos (tabela 3). Podemos também verificar as diferenças de desempenho de ambos os propelantes nesta tabela.

Este trabalho, tanto quanto é do conhecimento do autor é um estudo inovador ainda não efectuado na indústria aeronáutica, no que respeita à previsão do desempenho na utilização do boro como combustível metálico para motor foguete de propelante sólido.

Relativamente ao caudal (Tabela 3), a mistura 1 obteve 23,55 kg/s enquanto que a mistura 2 obteve um caudal de menor quantidade, ou seja de 21,47 kg / s. Analisando estes valores verificamos que faz sentido visto que se o foguete tem mais impulso específico na mistura 2, tem de ter obrigatoriamente um caudal menor de forma a poder justificar o aumento de impulso específico comparativamente com a mistura 1. É possível verificar a quantidade de movimento a variar com o impulso específico [Anexo IV - Figura 15 e 16].

Na análise da velocidade característica, a primeira mistura (Figura 21) adquire um valor de 1538,3 m/s enquanto a mistura 2 (Figura 22) obtém um valor de 1687,7 m/s. A velocidade dos gases de exaustão (produtos da combustão) na mistura 1 obtiveram um valor de 2122,8 m/s enquanto na mistura 2 se obteve um valor de 2329 m/s, ou seja um acréscimo de 206,2 m/s. A variação da velocidade característica com o impulso específico é possível de se observar recorrendo ao Anexo IV - Figura 21 e 22.

Quanto ao terceiro ponto dos requisitos acima apresentados verificamos que a pressão na câmara de combustão da mistura 1 obteve o valor de 0,95297 MPa e a velocidade de detonação da mistura 1 tinha um valor de 26,5 GPa, o que significa que a pressão gerada pela combustão não chega para elevar o material ao ponto de explosão.

No caso da mistura 2 a câmara de combustão obteve uma pressão inferior à pressão da mistura 1 ou seja de 0,95 MPa, enquanto a pressão de detonação para a mistura 2 obteve um valor de 27,063 MPa, por outras palavras também não detona. (Tabela 3).

Outro parâmetro importante neste estudo é a análise do consumo específico de ambas as misturas (Tabela 3), a mistura 1 apresenta um consumo específico de 0,0046 s-1 enquanto a mistura 2 apresentou o valor de 0,0042 s-1. Foi possível também verificar o consumo a variar com o impulso específico com varias percentagens (Anexo IV - Figuras 25 e 26). No caso do número de Mach a mistura 1 teve o valor de 2,22 enquanto a mistura 2 obteve o valor de 2,18. Pode-se também verificar a variação do número de Mach para ambas as misturas a variar com o impulso específico para várias misturas (Anexo IV - Figuras 27 e 28).

É possível ainda verificar outros parâmetros de interesse recorrendo ao Anexo IV, onde se pode ver vários parâmetros a variar com o impulso específico, entre eles a temperatura da garganta para a mistura 1 (Figura 17) e para a mistura 2 (Figura 18) e a velocidade na garganta, quer para a mistura 1 (figura 19) como para a mistura 2 (Figura 20).

## ***Perspectivas de trabalhos futuros e conclusões finais.***

### ***Perspectivas de trabalhos futuros***

Numa perspectiva de trabalhos/investigações futuras, seria necessário efectuar um estudo que optimizasse a percentagem de boro, pois neste estudo a quantidade de boro foi estimada a 17% de início. Sabe-se contudo que quanto mais boro houver no grão melhor desempenho terá o motor foguete desde que se mantenham as condições acima descritas (balanço de oxigénio, razão estequiométrica, pressão na câmara, etc.).

Seria necessário também efectuar um estudo que optimizasse esta mesma percentagem mas de forma a que se pudesse verificar a opção mais barata de mercado, ou seja uma relação custo/desempenho para possível fabricação do foguete.

Neste estudo apenas foi efectuada a utilização de um oxidante (AP), um combustível sólido (RDX) e um combustível metálico. Seria interessante verificar o mesmo estudo recorrendo a mais oxidantes (entre eles: perclorato de lítio; perclorato de potássio; perclorato de sódio; nitrato de amónia; nitrato de lítio; dinitrato de amónia e GAP (Glycidyl azide polímero)), ou recorrendo a diferentes explosivos (HMX (her majesty explosive); nitrogualdina; trinitrotolueno; tetranitrato de pentaeritrol (PETN); Hexanitrohexaazaisowurtzitan (Cl20); nitrocelulose; nitrato de triaminogualdine (TAGN); trinitroazetidine (TNAZ); nitroglicerina ou o nitrometano), ou ainda recorrendo a ligantes energéticos de forma a tornar o grão gelificado/ligado/coeso, tal como o GAP (Glycidyl azide polímero) ou o hexametilene diisocyanate (HAN)).

Este estudo visava compreender os fenómenos e mecanismos de funcionamento característico do boro numa determinada mistura. Seria interessante adoptar o mesmo estudo mas recorrendo a utilização de outros combustíveis metálicos como por exemplo o titânio, o berílio, o magnésio, ou o enxofre.

Existe também uma necessária compreensão do funcionamento interno da câmara de combustão de forma a optimizar a mesma. Neste sentido seria necessário efectuar um estudo detalhado do desgaste do grão (ao microssegundo), com uma ferramenta que recorresse à análise estrutural de elementos finitos, (*Abaqus* ou *Nastran/Patran*),

Dissertação - Análise teórica de propelante compósito de base de perclorato de amónia contendo pequenas partículas de boro

Paulo Alexandre Rodrigues de Vasconcelos Figueiredo

agrupado à utilização de um software de *CFD's* (mecânica de fluidos computacional, *Fluent* ou *Fortran*), de forma a analisar o escoamento turbulento dentro da mesma, pois os vórtices e a temperatura na câmara de combustão influenciam as camadas mais próximas da tubeira reduzindo a eficiência do motor foguete.

### ***Conclusões e considerações finais***

A elaboração desta dissertação apresentou um grande desafio para o autor na medida que não existe muita informação disponível para a criação de raiz de um grão de propelante sólido para motor foguete.

Neste trabalho apesar da informação geral dos combustíveis metálicos para motor foguete, não foram encontrados dados para comparação de resultados obtidos.

Verificou-se também que este trabalho só é possível obter um desempenho partindo de uma tracção requerida, para este estudo o valor foi de 50 000 (cinquenta mil) Newton.

Foi observada uma necessidade de conhecimentos aprofundados de química orgânica na medida de se compreender a possibilidade de junção do oxidante perclorato de amónia com o explosivo RDX. Esta dificuldade só possível de superar partindo do pressuposto das qualidades do armazenamento e taxa de perigosidade dos materiais, verificado de acordo com as referências [12, 18, 32].

O objectivo deste trabalho era compreender o dimensionamento do grão do propelante sólido visando uma junção a nível molecular, os parâmetros iniciais tidos em conta foram o balanço de oxigénio, a razão estequiométrica da mistura e a pressão de explosão. No entanto para um estudo mais pormenorizado seria necessário também recorrer a um cálculo preciso da estabilidade à pressão e à temperatura, assim como instabilidades de Chugging, Buzzing e Screeching.

Seria também interessante analisar o funcionamento da chama deste propelante utilizado, ou seja analisar o seu atraso na ignição, intervalo de propagação da chama e

Paulo Alexandre Rodrigues de Vasconcelos Figueiredo

intervalo no enchimento da câmara de combustão. Neste trabalho estes parâmetros foram assumidos como desprezáveis.

Verifica-se também uma necessidade de cálculo estrutural do grão a nível de estimação de esforços (módulos elásticos), esforços devido a pressão e esforços devido a temperatura que não foram efectuados devido a falta de dados reais desta mistura (coeficiente de poisson, esforços normais e tangenciais).

Este estudo comprava as diferenças de funcionamento entre dois propelantes de materiais muito semelhantes, sendo um deles com o incremento de boro, verifica-se desta forma que o boro pode ser um bom substituto para o alumínio (mistura 3). Este estudo pode ser verificado no anexo 6.

De forma bastante positiva verificamos que este estudo viabilizou então o uso do boro para motor foguete a propelante sólido. Conclui-se que o boro à semelhança com o alumínio apesar de gerar fumo gera também um aumento de propriedades características de um propelante mais concretamente o impulso específico, a velocidade dos gases de exaustão e a velocidade característica diminuindo o consumo específico.

## ***Bibliografia***

- [1] Cai, W., Thakre, P., and Yang, V., “A model of AP/HTPB composite propellant combustion in rocket motor environments”, *Combust. Sci. and Tech.*, 180: 2145-2169, 2008
- [2] Akhavan, J., “The chemistry of explosives, 2nd edition”, RSC paperbacks 2004
- [3] Barrère, M., Jaumotte, A., Fraeijis de Veubere, D., Vanderkersckhove, D., “Rocket propulsion, Elsevier publishing company” 1960
- [4] Nakka, R., Richard Nakka's *Experimental Rocketry* Web Site [Online database] URL: <http://www.nakka-rocketry.net/techref.html>
- [5] Nakka, R., “Solid propellant rocket motor, design and testing”, Manitoba, 1984
- [6] Kubota, N., “Propellants and explosives – Thermochemical aspects of combustion”, Wiley-VCH, 2007

Paulo Alexandre Rodrigues de Vasconcelos Figueiredo

- [7] Sutton, G., "Rocket propulsion 7th edition", John Wiley & Sons 2001
- [8] Brojo, F., "Apontamentos das aulas", Propulsão de aeronaves III 2010,2011
- [9] Beckstead, M., Davidson, J., and Jing, Q., "A comparison of solid monopropellant combustion and modeling," AIAA Paper No. 97-0586 (1997).
- [10] Beckstead, M., "Solid propellant combustion mechanisms and flame structure", Pure Appl. Chem., Vol. &5, No. 2, pp 297-307, 1994
- [11] Meyer, R., Kohler, J., Homburg, A., "Explosives", Wiley-VCH 2008
- [12] Agrawal, J., Hodgson, R., "Organic chemistry of explosives", Wiley-VCH 2001
- [13] Li, M., Li, F., Shen, R., Guo, X., "Molecular dynamics study of the structures and properties of RDX/GAP propellant", journal of hazardous material 186 (2011) 2031-2036
- [14] Beckstead, M., Puduppakkam, K., Thakre, P., Yang, V., "Modeling of combustion and ignition of solid propellant ingredients, Progress in energy and combustion" Science 33 (2007) 497-551
- [15] Zhou, T., Huang, F., "Effects of Defects on thermal decomposition of HMX via ReaxFF molecular dynamics simulations", J. Phys. Chem. B 2011, 115, 278-287
- [16] Ulas, A., Lu, Y., Kuo, K., "Ignition and combustion characteristics of RDX-Based pseudopropellants", Science and Technology, 175:4, 695-720
- [17] Litzinger, T., Fetherolf, B., Lee, Y., Tang, C., "Study of the Gas-Phase Chemistry of RDX: Experiments and Modeling", Journal of Propulsion and Power. Vol. 11, No. 4, pp. 698-703 1995
- [18] Chang, R., "Química 5ª Edição" Mc Graw Hill 1994
- [19] Zenin, A., and Finjakov, S., "Studying RDX and HMX Combustion Mechanisms by Various Experimental Techniques", Combustion, Explosion, and Shock Waves, Vol. 45, No. 5, pp. 559-578, 2009
- [20] Zenin, A., Finjakov, S., "Response Functions of HMX and RDX Burning Rates with Allowance for Melting Combustion", Explosion, and Shock Waves, Vol. 43, No. 3, pp. 309-319, 2007
- [21] Gallier, S., Godfroy, F., "Aluminum combustion driven instabilities in solid rocket motors", journal of propulsion and power, 2009, Vol.25 no.2 pp.(509-521)

Paulo Alexandre Rodrigues de Vasconcelos Figueiredo

- [22] Stephens, M., Petersen, E., Carro, R., Reid, D., Seal, S., “Multi-parameter study of Nano scale TiO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub> additives in composite AP/HTPB Solid Propellants”, *Propellants explosive- pyrotech.* 2010, 35, 143-152
- [23] Babuk, V., Dolotkazin, I., Gamsov, A., Glebov, A., “Nano aluminum as solid propellant fuel, Propelantes”, *explosives pyrotechnics* 30 No.4
- [24] Tahsini, A., Farshchi, M., “Thrust Termination Dynamics of solid propellant rocket motors”, *Journal of Propulsion and power*, 2007; Numb , pages 1141-1142
- [25] Arkhipov, V., Gorbenko, M., Gorbenko, T., Savel’eva, L., “Effects of ultrafine aluminium on the combustion of composite solid propellants at subatmospheric pressures”, *combustion, explosion, and shock waves*, vol.45 No.1, pp 40-47, 2009
- [26] Li, W., “Combustion Behavior and Thermochemical Properties of RDX-Based Solid Propellants”, *Propellant explosives, pyrotechnics*, Volume 23, Issue 3, pages 128–136, 1998
- [27] Jing, W., Dang, Z., Yang, G., “The thermal decomposition behavior of RDX-Base propellants”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* Vol. 79, N. 1 Pages 107-113 2005
- [28] Beckstead M., “Recent Progress in Modeling Solid Propellant Combustion”, Translated from *Fizika Goreniya i Vzryva*, , Vol. 42, No. 6, pp. 4–24, 2006.
- [29] Zenin, A., Finjakov, S., “Characteristics of RDX Combustion Zones at Different Pressures and Initial Temperatures”, Translated from *Fizika Goreniya i Vzryva*, Vol. 42, No. 5, pp. 32–45 2006.
- [30] Glotov, O., “Condensed combustion products of aluminized propellants IV. Effects of the nature of nitramines on aluminum agglomeration and combustion efficiency”, Translated from *Fizika Goreniya i Vzryva*, *Combustion, Explosion, and Shock Waves* Vol. 42, No. 4, pp. 78–92 2006
- [31] Thottempud, V., GAO, H., Shreve, J., “Synthesis, Characterization and energetic properties”, *Journal of the American Chemistry Society*, 2010
- [32] Agrawal, J., “Organic High energetic Materials”, Wiley VCH 2005
- [33] Coelho, P., Costa, M., “Combustão”, Orion, 2008
- [34] Glassman, I., V/ette, R., “Combustion 4 edition”, Elsevier 2008
- [35] Davidson, J., Beckstead, M., “Improvements to steady-state combustion modeling of cyclotrimethylenetrinitramine,” *J. Propulsion and. Power*, 13, No. 3, 375–383 1997.

Paulo Alexandre Rodrigues de Vasconcelos Figueiredo

- [36] Zenin, A., “HMX and RDX: Combustion mechanism and influence on modern double-base propellant combustion,” *ibid.*, pp. 752–758.
- [37] J. J. P. Stewart Fujitsu Ltd. 2001, “Heat of formation”, [online database] URL: [http://www.cache.fujitsu.com/mopac/Mopac2002manual/table\\_of\\_heats.html](http://www.cache.fujitsu.com/mopac/Mopac2002manual/table_of_heats.html)
- [38] Nist Disclaimer “NIST-JANAF Thermochemical Tables” URL:<http://kinetics.nist.gov/janaf/>
- [39] Atwood, A., Boggs, T., Curran, P., Parr, T., Price C., Wiknich Sverdrup J., “Burning Rate of Solid Propellant Ingredients, Part2: Determination of Burning Rate Temperature Sensitivity”, 1999
- [40] Babcek, V., Dolotkazin, I. Gleboy, A., “Burning mechanism of aluminized solid propellant based on energetic binders”, *Propellantes, explosives* 2005
- [41] Atwood, A., Boggs, T., Curran, P., Parr T., Hanson, D., ”Burning rate of solid propellant ingredients, part I: pressure and initial temperature cells”, *Journal of Propulsion and Power* 1999
- [42] Prasad, A., Yetter, R., Mitchell, D. “Smooke An Eigenvalue Method for Computing the Burning Rates of RDX Propellants”, Taylor and Francis 2007

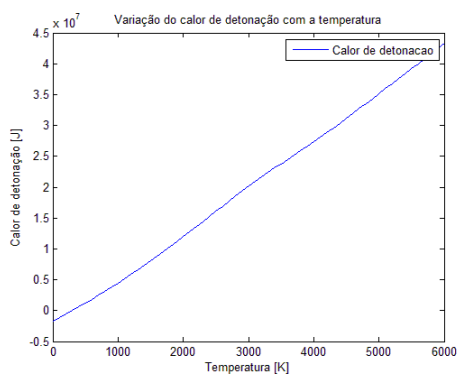
## Anexos

### Anexo I - Dados atômicos

Tabela 4 - Massa atômica dos elementos e electrões de valência

Elementos	Massa atômica	Valencia
H	1.008	-1
He	4.003	0
Li	6.940	-1
Be	9.200	-2
B	10.820	-3
C	12.010	-4
N	14.008	-
O	16.000	+2
F	19.000	+1
Ne	20.183	0
Na	22.997	-1
Mg	24.320	-2
Al	26.970	-3
Si	28.060	-4
P	30.980	-
S	32.066	+2
Cl	35.457	+1
A	39.944	0
K	39.096	-1

### Anexo II - Gráficos e resultados capítulo 2



1 – Calor de detonação mistura 1

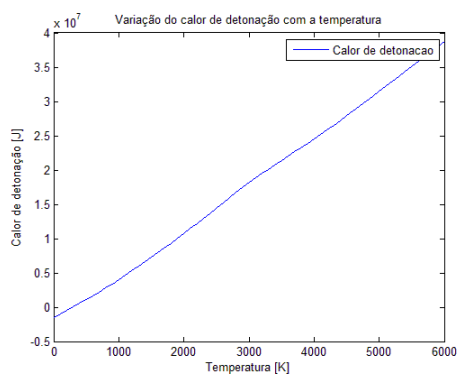


Figura 2 – Calor de detonação mistura 2

Figura

Dissertação - Análise teórica de propelente compósito de base de perclorato de amónia contendo pequenas partículas de boro

Paulo Alexandre Rodrigues de Vasconcelos Figueiredo

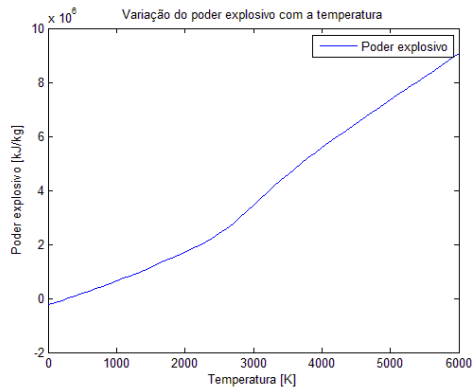


Figura 3 – Poder explosivo mistura 1

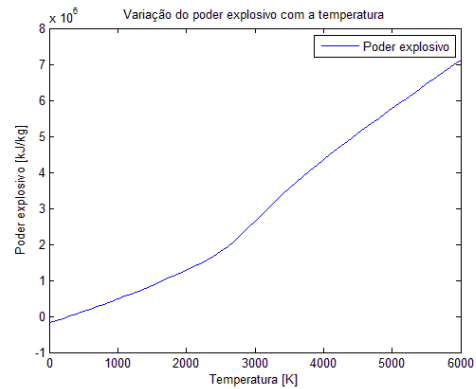


Figura 4 – Poder explosivo mistura 2

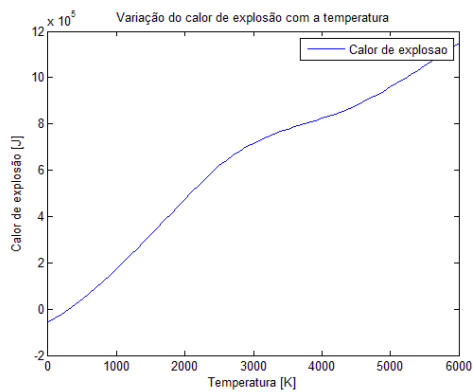


Figura 5 – Calor de explosão mistura 1

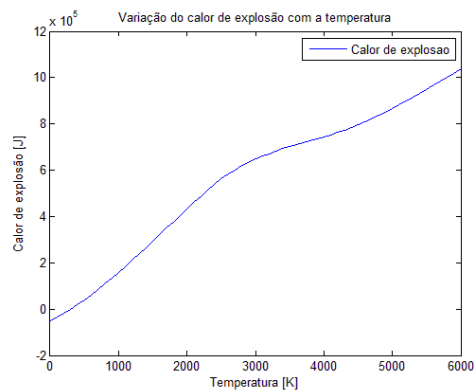


Figura 6 – Calor de explosão mistura 2

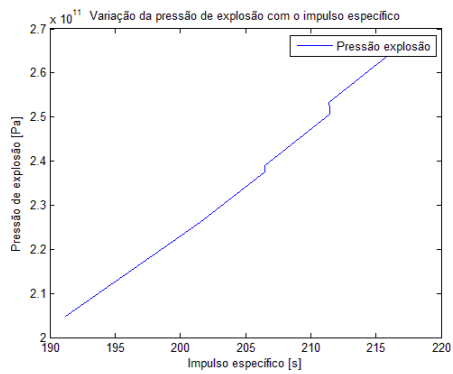


Figura 7 – Pressão de explosão mistura 1

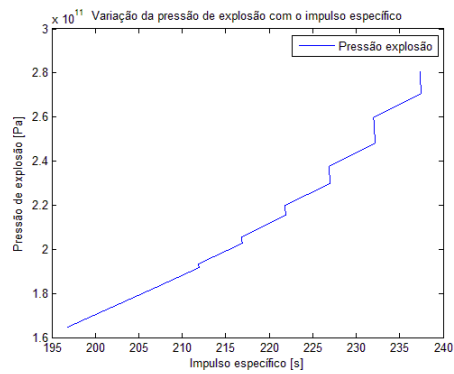


Figura 8 – Pressão de explosão mistura 2

Dissertação - Análise teórica de propelente compósito de base de perclorato de amônia contendo pequenas partículas de boro

Paulo Alexandre Rodrigues de Vasconcelos Figueiredo

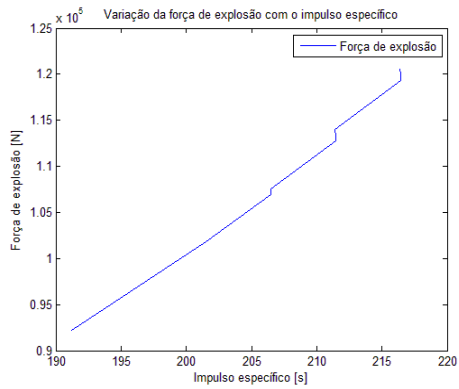


Figura 9 – Força de explosão mistura 1

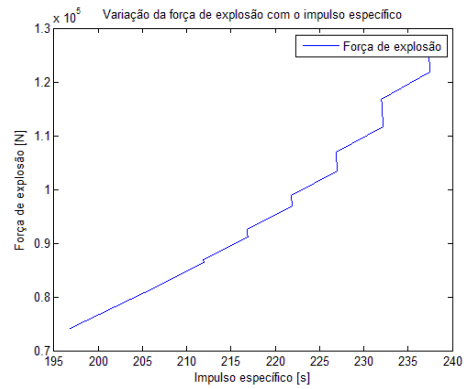


Figura 10 – Força de explosão mistura 2

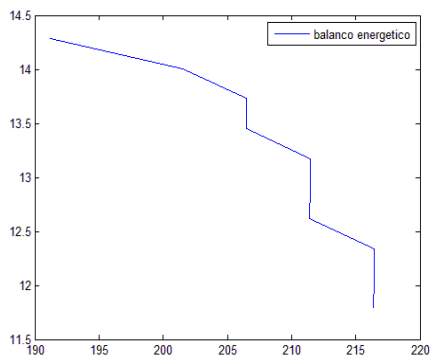


Figura 11 – Balanço energético mistura 1

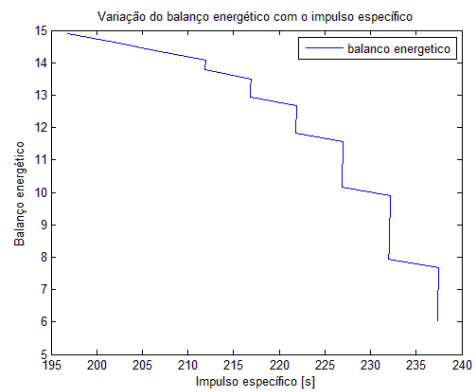


Figura 12 – Balanço energético mistura 2

### Anexo III - Gráficos e resultados capítulo 3

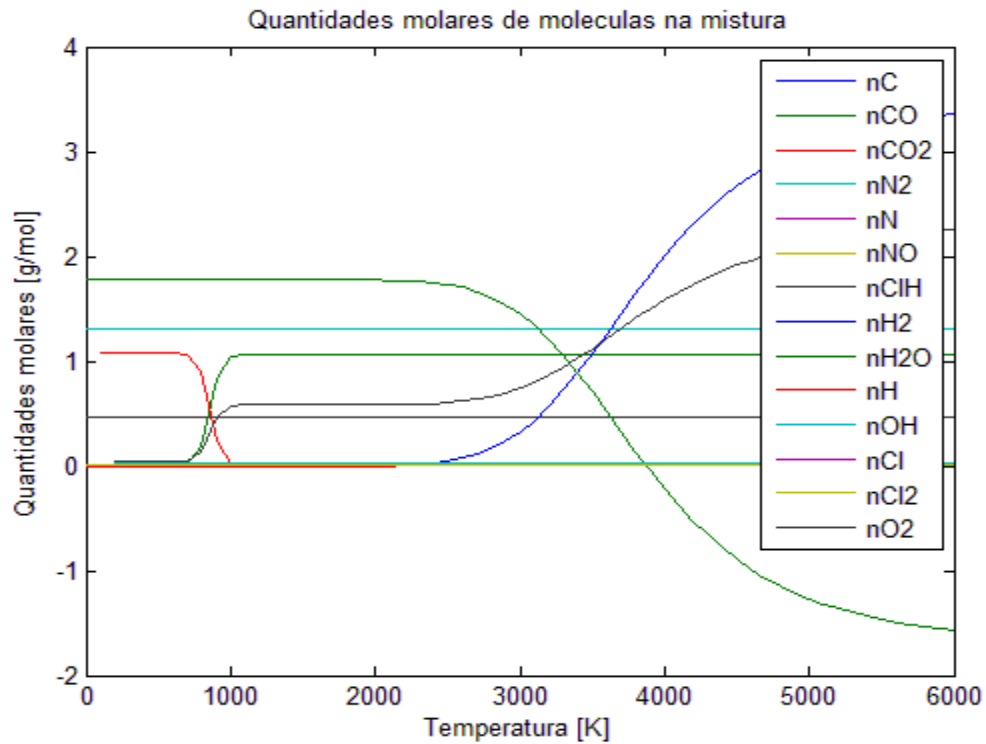


Figura 13 – Produtos da combustão

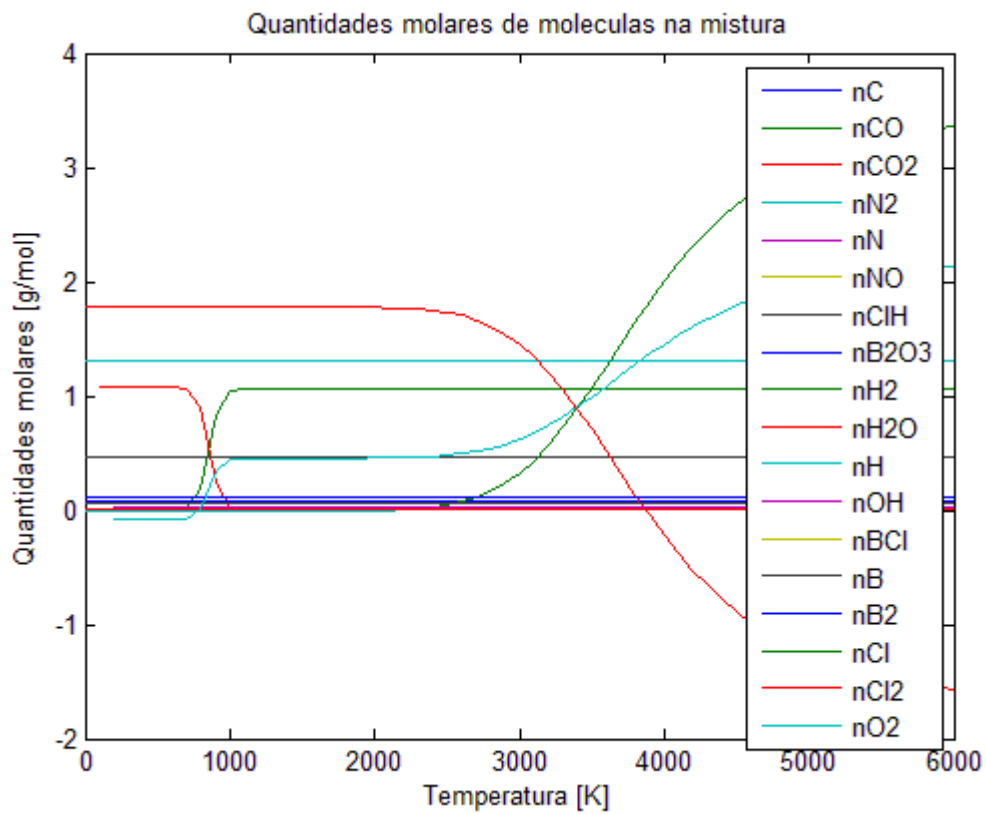


Figura 14 – Produtos da combustão mistura 2

### Anexo IV - Gráficos e resultados do capítulo 4

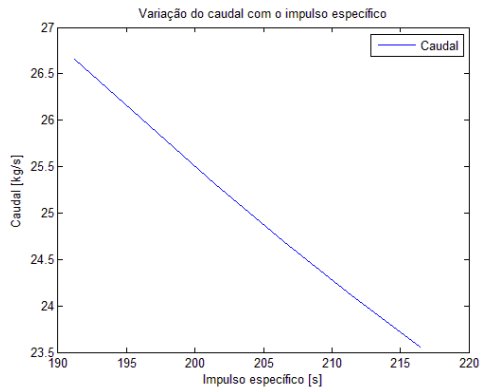


Figura 15 – Caudal mistura 1

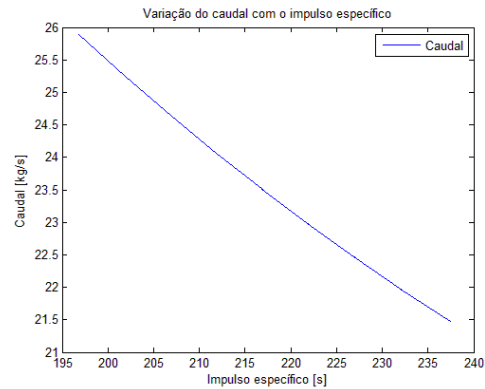


Figura 16 – Caudal mistura 2

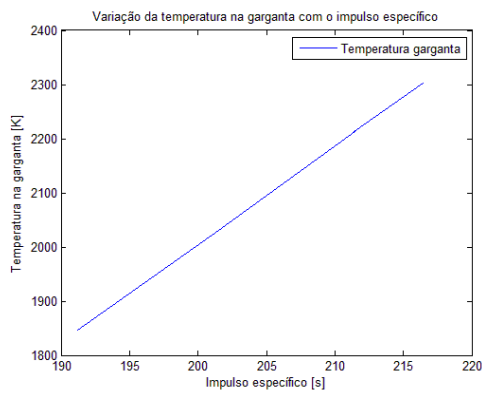


Figura 17 – Temperatura garganta mistura 1

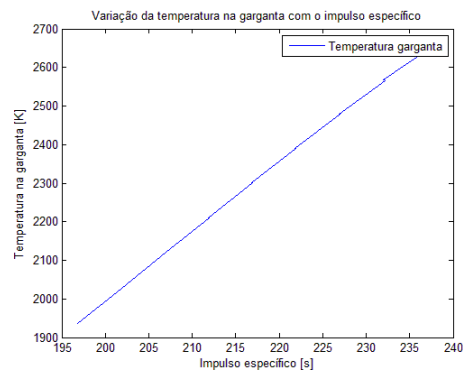


Figura 18 – Temperatura garganta mistura 2

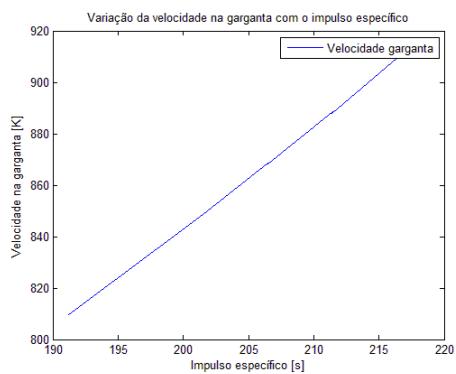


Figura 19 – Velocidade garganta mistura 1



Figura 20 – Velocidade garganta mistura 2

Dissertação - Análise teórica de propelente composto de base de perclorato de amónia contendo pequenas partículas de boro

Paulo Alexandre Rodrigues de Vasconcelos Figueiredo

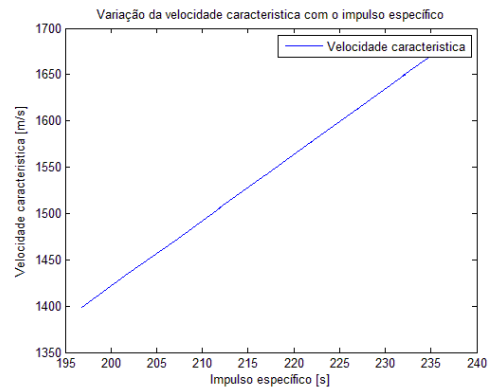
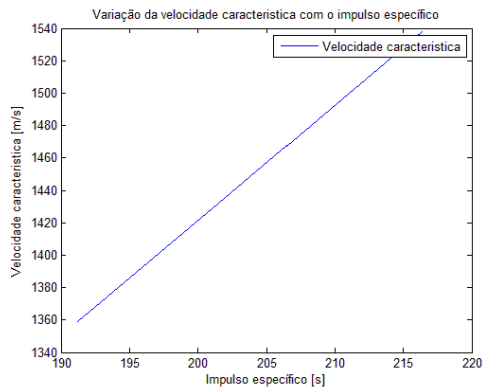


Figura 21 – Velocidade característica mistura 1 Figura 22 – Velocidade característica mistura 2

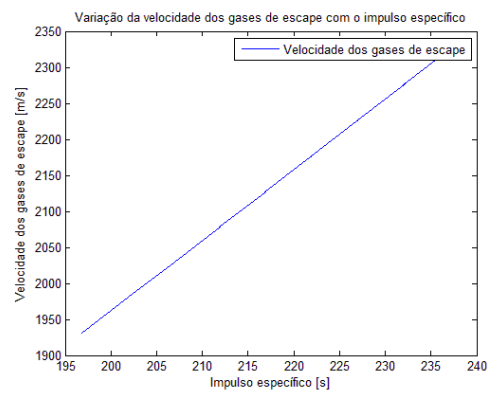
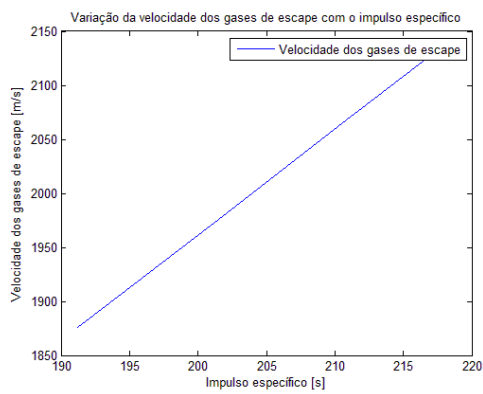


Figura 23 – Velocidade exaustão mistura 1 Figura 24 – Velocidade exaustão mistura 2

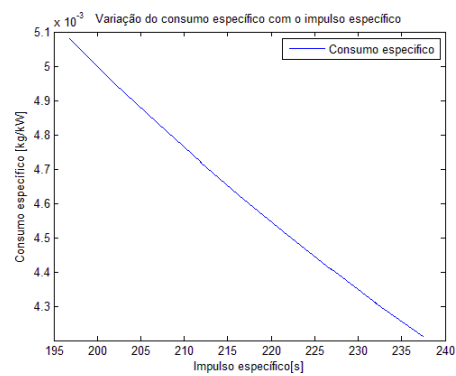
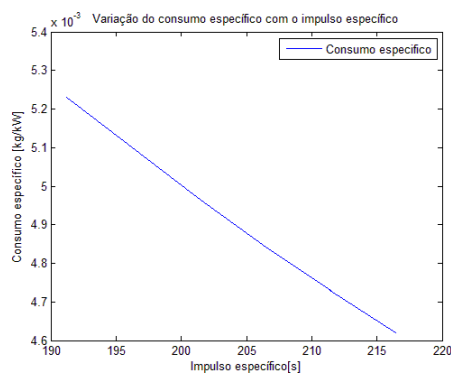


Figura 25 – Consumo específico mistura 1 Figura 26 – Consumo específico mistura 2

Dissertação - Análise teórica de propelante compósito de base de perclorato de amónia contendo pequenas partículas de boro

Paulo Alexandre Rodrigues de Vasconcelos Figueiredo

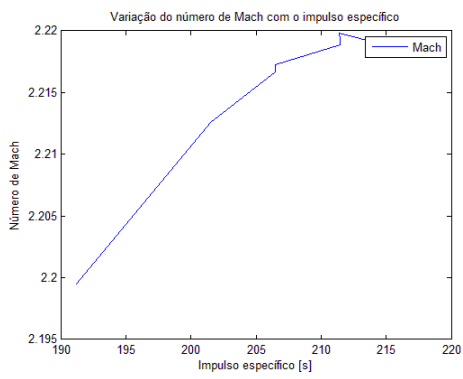


Figura 27 – Numero de Mach 1

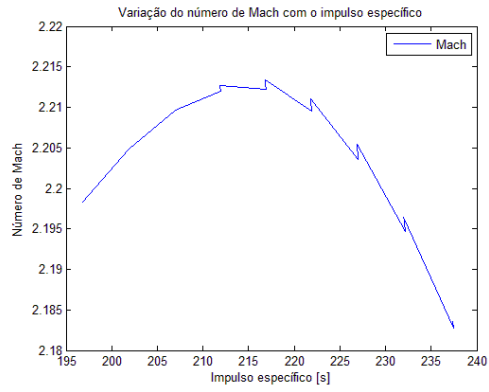


Figura 28 – Numero de Mac mistura 2

#### ***Anexo IV - Comparação entre o boro e o alumínio como combustível metálico para motor foguete***

Usando o mesmo processo de cálculo desta dissertação efectuou-se uma simulação usando o alumínio para comparação com o boro em estudo.

Desta forma este anexo IV serve para comparação de desempenho entre estes dois combustíveis metálicos para motor foguete. A percentagem de combustível metálico é a mesma que utilizada nesta dissertação, ou seja 17%, assim como a tracção requerida cujo valor se mantém ou seja  $F=50000$  N.

Neste anexo será utilizada a mistura 2 (propelante com boro como combustível metálico) e a mistura 3 (propelante com alumínio como combustível metálico).

Desta forma obteve-se os seguintes valores:

Tabela 4 - Comparação de propriedades da mistura 2 e da mistura 3

	Mistura 2	Mistura 3	Unidades
Balanco energético	7,66	5,99	Percentagem
Razão estequiométrica da mistura	4,64	3,15	Percentagem
Pressão explosão	3,0E+11	2,91E+11	Pascal
Força de explosão	121780	130700	Newton

Tabela 5 - Comparação de parâmetros gerais da mistura 2 e da mistura 3

	Mistura 2	Mistura 3	Unidades
Percentagem de oxidante AP	0,46	0,43	Percentagem
Percentagem de combustível metálico	0,17	0,17	Percentagem
Percentagem de explosivo RDX	0,37	0,4	Percentagem
Temperatura da camara de combustão	2948,2	2948,4	Kelvin
Massa específica do propelante	1,50	1,85	Grama por centímetro cúbico
Constante de gases da mistura	315,85	294,04	Joule Quilograma Kelvin
CP da mistura	45,65	46,86	Joule Quilograma Kelvin
K da mistura	1,222	1,216	Adimensional
Massa específica da mistura	1,06	1,31	Grama por centímetro cúbico

Tabela 6 - Parâmetros da tubeira comparação entre a mistura 2 e a mistura 3

	Mistura 2	Mistura 3	Unidades
Impulso específico	237,47	231,21	Segundos
Caudal	21,47	22,05	Quilograma por metro cubico
Velocidade do som	1067	1026,6	Metros por segundo
Temperatura da garganta	2652,8	2661,2	Kelvin
Velocidade na garganta	1012,2	975,32	Metros por segundo
Pressão crítica na garganta	532130	534620	Pascal
Velocidade característica	1687,7	1643,2	Metros por segundo
Área da tubeira	0,182	0,181	Metros quadrados
Velocidade dos gases de exaustão	2329	2267,6	Metros por segundo
Consumo específico	0,0042	0,0043	Segundo menos um
Taxa de queima	374,76	313,22	Milímetros por segundo quadrado
Área da garganta	0,0381	0,0381	Metros quadrados
Área de queima	0,401	0,566	Metros quadrados
Número de Mach	2,18	2,21	Parâmetro adimensional
Diâmetro da garganta	0,220	0,220	Metros
Diâmetro total	0,881	0,880	Metros
Comprimento do foguete	4,85	4,84	Metros
Pressão da camara de combustão	950060	952230	Pascal
Coefficiente de tracção	1,38	1,38	Adimensional
Coefficiente de tracção máximo	2,16	2,19	Adimensional

Após esta simulação pode-se verificar as diferenças entre o combustível metálico boro (mistura 2) e o combustível metálico alumínio (mistura 3).

Desta forma, analisando a Tabela 4 verificamos que o valor da pressão de explosão da mistura 2 é superior à mistura 3, no entanto a força de explosão da mistura 3 é superior à mistura 2. Podemos concluir que apesar do boro possuir mais pressão de explosão, a energia do alumínio é mais reactiva.

Analisando a Tabela 5 pode-se verificar que o boro necessita de mais oxidante para a queima que o alumínio. Apesar da temperatura da câmara de combustão para ambas as misturas ser sensivelmente igual, verifica-se que a massa específica do propelante da mistura 2 é inferior à mistura 3, no entanto a massa específica dos produtos da combustão da mistura 2 é superior à massa específica dos produtos da combustão da mistura 3.

Por fim analisando analogamente a Tabela 6, verificam-se varias situações:

1. O impulso específico da mistura 2 (com boro) é superior a mistura 3 (com alumínio). Este parâmetro para os sistemas de propulsão aeroespacial e aeronáutico é de extrema importância, verifica-se através desta comparação que trocando o actual alumínio pelo boro se pode obter mais desempenho e tempo de voo, para este caso específico mais 6,26 segundos que utilizando o comum alumínio.
2. O caudal da mistura 2 é inferior como esperado comparativamente com a mistura 3, ou seja se existe mais tempo de voo da mistura 2, logicamente o caudal tem de ser menor.
3. Apesar da temperatura da camara de combustão ser sensivelmente igual, a temperatura da garganta é superior na mistura 3, o que de certo modo leva à utilização de materiais ablativos de características superiores a mistura com boro. Apesar desta diferença não ser muito significativa.
4. A velocidade da garganta, a velocidade do som na tubeira e a velocidade característica é superior para a mistura de boro, podemos verificar um aumento comparativamente com a mistura com alumínio.
5. O consumo específico e o número de Mach da mistura 2 (com boro) são inferiores quando comparados com a mistura 3.
6. A pressão na câmara de combustão da mistura 3 é superior à pressão na câmara de combustão da mistura com boro, este parâmetro sendo superior leva a um dimensionamento diferente da espessura do foguete. Ou seja, visto que existe uma pressão superior na mistura com alumínio é necessário efectuar-se um aumento na espessura da casca do foguete aumentando o peso e consequentemente diminuindo ainda mais os parâmetros característicos.

## ***Conclusão***

Após esta comparação entre uma mistura (2) contendo boro e uma mistura (3) contendo alumínio pode-se constatar que o boro é um bom substituto para o actual alumínio tendo apenas em atenção os parâmetros de desempenho dos motores foguete.

Desta análise é necessário salientar que não foi efectuada uma comparação a nível de preços entre as duas misturas, nem um cálculo comparativo para uma missão em específico, nesses termos seria necessário verificar uma missão específica e então verificar o combustível metálico mais adaptável para a mesma. Neste parâmetro constatou-se que a mistura com boro é definitivamente superior à mistura com alumínio.

## **Anexo V - Artigo I**

# **Theoretical Analysis of Ammonium-Perchlorate Based Composite Propellants Containing Small Size Particles of Boron**

Paulo A. Figueiredo<sup>1</sup> and Francisco M. Brojo<sup>2</sup>

*Universidade da Beira Interior, Departamento de Ciências Aeroespaciais, Covilhã, Portugal, 6200-001*

To study heterogeneous propellant, containing large amount of fine boron and ammonium perchlorate, it is appropriate to estimate the combustion exhaustion products in order to evaluate/obtain the values of the specific impulse, density, Mach number and mass flow of the mixture. Several composite propellant mixtures, ammonium perchlorate, nitramides (RDX – Cyclotrimethylene trinitramide), were defined with or without the addition of small particles of Boron and modeled. The energetic properties of boron and the progress of boron particles on the burning surface of the ammonium perchlorate based composite propellants is modeled used a computer algorithm. This paper reports the analysis of the influence of boron in the performance parameters for ammonium perchlorate based composite propellants.

## **Nomenclature**

$a$	= Sound velocity
$A_T$	= Exhaust area
$C$	= Exhaust velocity
$C^*$	= Characteristic velocity
$C_F$	= Thrust Coefficient
$T$	= Thrust
$I_{SP}$	= Specific impulse
$M$	= Mach number
$\mathcal{M}$	= Molecular weight
$P$	= Pressure
$T_C$	= Temperature of the combustion chamber
$\rho$	= Density
$\Omega$	= Oxygen balance
$C_p$	= Specific heat
$\Delta G^0$	= Gibbs free energy
$\Delta H$	= Molar enthalpy
$\Phi$	= Mixture ratio
$\Phi_S$	= Stoichiometric mixture ratio

---

<sup>1</sup> MSc. Student, Departamento de Ciências Aeroespaciais, Covilhã, Portugal.

<sup>2</sup> Assistant Professor, Departamento de Ciências Aeroespaciais, Covilhã, Portugal, AIAA Senior Member.

## I. Introduction

THE aerospace industry is always looking for new energetic materials to use as solid rocket propellants. One of the nowadays trends to improve solid propellants is to introduce metallic fuels on the grain. There has been a need for development of new and improved binders and metal fuels in order to increase the specific impulse, such as aluminum [1] and titanium [2].

Another known fact about solid propellants is that the specific impulse increases when traditional aluminum powders are changed into nano aluminum [3]. Several authors had studied the effects of the mixture of thin and ultra-thin aluminum and titanium [4-11].

Valery Babuk et al [3] studied the effect on the nano aluminum as propellant for rocket motors and concluded that the nano aluminum appreciably influences the burning rate of the propellant. They performed a mathematical description of the ignition and burning rate of the metal fuel on the surface of the propellant. They concluded that there is an increase in the burning rate and a decreased dependence on the pressure having such as effect the specific impulse losses minimization.

Matthew A. Stephens e Eric L. Petersen [2], determined parameters of the flame stabilization and sensitivity of the flame, having concluded that titanium was the best stabilizer.

V.A. Arkhipov et al [12], observed the effect of ultra-fine aluminum in solid propellants at sub-atmospheric pressures, and they concluded that the dual oxidizer AP / RDX has better performance at the higher ranges of sub-atmospheric pressures due the influence of aluminum. Promising propellants contains a double-based oxidant ammonium perchlorate and nitramides (RDX and HMX) and up to 20% aluminum powder. The partial exchange of AP by HMX / RDX increases the specific impulse and reduces the danger of environmental release of hydrogen chloride in the combustion products.

During combustion of the propellant at sub-atmospheric pressures, the solid layers are longer and more distant from the surface which results in a reduction of heat flow of the flame on the surface. The burning rate is influenced by the aluminum particle size. Aluminum defined as a ultra-fine Aerogel has a thermal conductivity is much lower than the thermal conductivity of aluminum at micro scale.

W. Y. Li et al [13] conducted a study that characterized solid propellants thermochemical characteristics as well as the behavior of the combustion in case of nitramides and found that the composite propellant which had metal fuel in the matrix generated a superior performance unlike those who lacked metal fuel.

W.W. Jing, Z.-M. Dang and G.-P. Yang [14] performed a study of the thermal decomposition of nitramide together with nitroglycerine and concluded that the decomposition of the combustion products was higher due to the increase of the nitroglycerin. However when adding nitrocellulose, the temperature was considerably lower.

W.W. Jing et al [14] performed a study of the decomposition of RDX by calorimetry; they verified that the decomposition of RDX is accelerated by the nitroglycerine breakdown. Finally they verified that particles larger than 10  $\mu\text{m}$  have a negative effect on the decomposition (instability of the combustion).

M. W. Beckstead [15], initiated a study aimed to understand the recent progress in modeling of composite solid propellants. In this study they can see three areas of particular interest, first, the numerical modeling of pre flame using kinetic mechanisms. Second, the development of modeling to generate the geometrical distribution of particles simulating a heterogeneous propellant. Third the calculus process using the effect of the diffusion flame combustion critical for AP / hydrocarbon in solid propellants.

A A. Zenin and S. V. Finjakov [16] studied the parameters of the RDX combustion zones at different pressures and initial temperature, in this study were found two combustion zones, the first, under a basic regime  $P > 0.1 \text{ MPa}$  and a second one under a basic procedure when  $P \leq 0.1 \text{ MPa}$ . They concluded that both processes were active on a wide area in the gas phase reaction. In both cases was monitored a high heat release. It was also found that the dominant process was vaporization at low pressures and that the role of the exothermic thermal decomposition increased rapidly with the increase of pressure.

O.G Glotov [17] studied the condensed combustion products of aluminized propellants as well as the effects of nitramides, and the bonding of aluminum and the combustion efficiency of the combustion. The author used two nitramides with different sizes (RDX and HMX). He concluded with this study that, despite the burn rates are comparatively identical, with HMX particles in propellant E-12 (mixed with aluminum) the particle size is approximately 1.5 times wider than the ones of the RDX propellant R. The propellant RDX is characterized by a more severe agglomeration, the size and the agglomeration and mass are greater and aluminum complete combustion is lower. The reaction of the RDX is initiated at a

Paulo Alexandre Rodrigues de Vasconcelos Figueiredo

lower temperature, this leads to a faster oxidation of aluminum in the condensed phase of the heterogeneous system, which results in retention of the pellet surface. During the agglomeration of combustion, the resulting oxidation of aluminum is partially retained in the agglomerate due to substitution of aluminum oxide. The agglomeration of the mass distribution varies slightly within the range of the parameters studied despite the significant variation in the complete combustion of the aluminum.

Some other studies have reported that boron magnesium and beryllium are potential candidates to replace the current aluminum with superior performance [18]. In this paper was thoroughly examined the effects of the increment of particles (5e-6 $\mu$ m) of boron in ammonium-based composite solid propellant with RDX although it is known that with the increased performance from the addition of Boron to solid rocket propellant comes an increase of potential for hazardous scenarios.

The objective of this research is to use a combustion model for the aero thermochemistry of a composite solid propellant with and without the addition of boron (as metallic fuel) and to achieve a comparative study of combustion products as well as characteristic properties including specific impulse, flow mass, specific consumption and physical properties in order to determinate the possibility of using boron as metal fuel.

## II. Theoretical background

Ideal rocket motors are based on the assumptions and fundamental equations [19].

- 1- The combustion gases are homogeneous and invariant in composition
- 2- The combustion gases obey the perfect gas law
- 3- The specific heats of the gas do not vary with temperature and pressure
- 4- The flow is supposed to be on-dimensional, steady and isentropic
- 5- All kinds of fluid are gaseous. Any condensed phase (solid or liquid) adds a negligible amount to the total weight
- 6- There are no heat transfer at the shell of the rocket, that means that the evaporative flow is adiabatic
- 7- There is no appreciable friction and boundary layer effects are ignored.
- 8- There are no shock waves or discontinuities in the flow of the nozzle.
- 9- The flow of the propellant is firm and constant, the expansion of the working fluid is steady and uniform, without vibrations.
- 10- Transient effects (beginning of the burning and end of the burning) are extremely short and can be neglected
- 11- All the exhaust gases leaving the nozzle have a directed axial speed.
- 12- The gas velocity, pressure, temperature and specific mass are uniform in any direction to the normal axis of the nozzle.
- 13- The chemical equilibrium is stabilized within the combustion chamber of the rocket and the composition does not change the nozzle (cold flow).
- 14- Propellants are stored at room temperature.

In this paper were established working conditions in order to analysis the structure of the solid composite propellant.

The thrust required was  $F=50000N$ .

The calculus for the nozzle parameters (exhaust velocity, specific impulse, areas, mass flow, etc.) was made according to reference [18, 19, 20, 21]

Concerning the oxygen balance it was defined by Venugopal Thottempud [22] as the lack or excess of oxygen at a certain compound needed to transform all atoms of carbon into carbon dioxide and all hydrogens in water. The calculus for the oxygen balance was made according with the reference [4], the calculus using the Dalton Law was made though reference [5, 19]

$$P = \frac{R_a T}{V_a} + \frac{R_b T}{V_b} + \frac{R_c T}{V_c} + \dots + \frac{R_n T}{V_n} = \frac{R' T}{MV_{mix}} \quad (1)$$

Gibbs free energy of was estimated using [18, 19, 21].

Paulo Alexandre Rodrigues de Vasconcelos Figueiredo

$$\frac{d[A_i]}{dt} = (a'_i a_i) K_f \prod_{j=1}^n [A_j]^{a_j} + (a_i a'_i) K_b \prod_{j=1}^n [A_j]^{a'_j} \quad (2)$$

$$\prod_j n_{A_j}^{(a'_j - a_j)} = K_p \left(\frac{p}{n}\right)^{\sum_j (a'_j - a_j)} \quad (3)$$

$$K_p = e^{\left(\frac{-\Delta G^0(T)}{R_0 T}\right)} \quad (4)$$

Molar enthalpy and variation of stoichiometric mixture ratio were calculated according to reference [18] as

$$n = \sum_{j=1}^{j=m} n_j \quad (5)$$

$$\Phi_S = \frac{M_{\text{fuel}} (\sum_i i' V_i)_{\text{oxidizer}}}{M_{\text{oxidizer}} (-1) (\sum_i i' V_i)_{\text{fuel}}} \quad (6)$$

The calculus of the chamber temperature and variation of enthalpy were made according to reference [18]

$$\Delta H = \sum_j b_j \left[ (q_f^{Ts})_j + \int_{T_S}^{T_C} (C_p)_j dt \right] - \sum_i a_i \left[ (q_f^{Ts})_i + \int_{T_S}^{T_C} (C_p)_i dt \right] \quad (7)$$

$$T_C = T + \frac{100 * |\Delta h'|}{|\Delta h'| + |\Delta h''|} \quad (8)$$

The formulation heat was calculated in accordance with the reference [23] and the data for the thermochemical properties used were obtained from the reference [24].

The numerical algorithm was implemented considering the following constraints:

- 1- The oxygen balance should not be too negative or too positive, because the closer to zero the better, this means that there is less probability to form free radicals as well as to ensure there are sufficient oxidant (chlorine and oxygen) so that the propellant can be completely consumed.
- 2- Stoichiometric mixture ratio [9] - This parameter must be between 0.4 and 5. In this range, the lower value symbolizes the minimum amount of oxygen needed for combustion, if the value decreases, there will be a detonation instead of a combustion. Above the highest value of the range we would have more oxidizing, which would result in poor deflagration.

Detonation pressure [34] - indicates that the rocket engine will set off if a higher pressure in the chamber is equal to the detonation pressure.

### III. Results and Discussion

At Table 1 are presented the formulation working parameters with and without boron.

Table 1 - Working parameters with and without boron

	RDX+AP	RDX+AP+Bor
--	--------	------------

Paulo Alexandre Rodrigues de Vasconcelos Figueiredo

		on
Oxygen balance	12.34	7.67
Combustion chamber temperature [K]	2548.2	2948.2
Specific impulse [s]	216.4	237.5
Mass flow [kg/s]	23.6	21.5
Speed of sound [m/s]	956.9	1067.0
throat temperature [K]	2302.8	2652.8
throat velocity [m/s]	909.6	1012.2
critical throat pressure [Pa]	535500.0	532130.0
characteristic velocity [m/s]	1538.3	1687.7
nozzle area [m <sup>2</sup> ]	0.18024	0.18025
rate of exhaustion [kg/s]	2122.8	2329.0
specific consumption [kg/kW]	0.00462	0.00421
explosion pressure [Pa]	2.6524E+11	2.7063E+11
explosive power [kW]	119360.0	121780.0
throat diameter [m <sup>2</sup> ]	0.0380	0.0381
total diameter [m <sup>2</sup> ]	0.8801	0.8814
Length [m]	4.840	4.848
Chamber pressure [Pa]	952979.0	959960.0
R <sub>mix</sub> [kJ/kgK]	296.18	315.59
CP [kJ/kgK]	47.32	45.65
k	1.213	1.223
Density [kg/m <sup>3</sup> ]	1.5917	1.5021
Mach number	2.218	2.183

Paulo Alexandre Rodrigues de Vasconcelos Figueiredo

Can be included when considering performance parameters that the best mixture for (AP+RDX) lies with AP=61%, and RDX=39%, and for boron, the best mixture is for AP=46%, boron=17% and RDX=37%

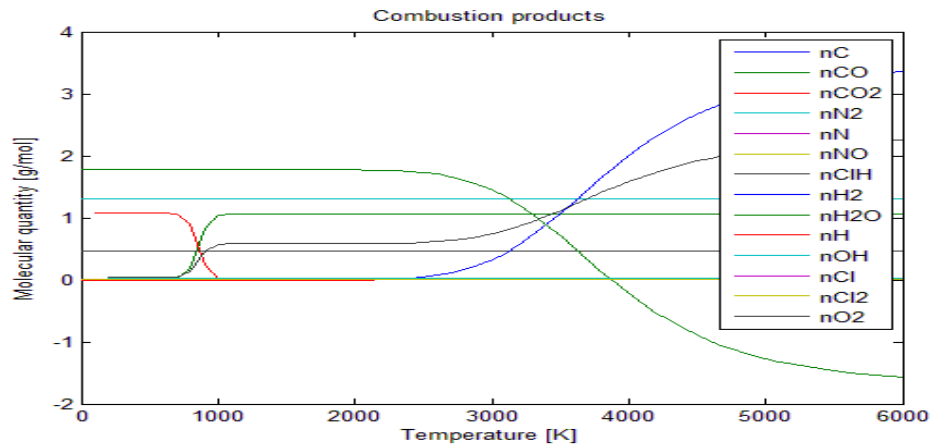


Figure 1. Combustion products AP+RDX.

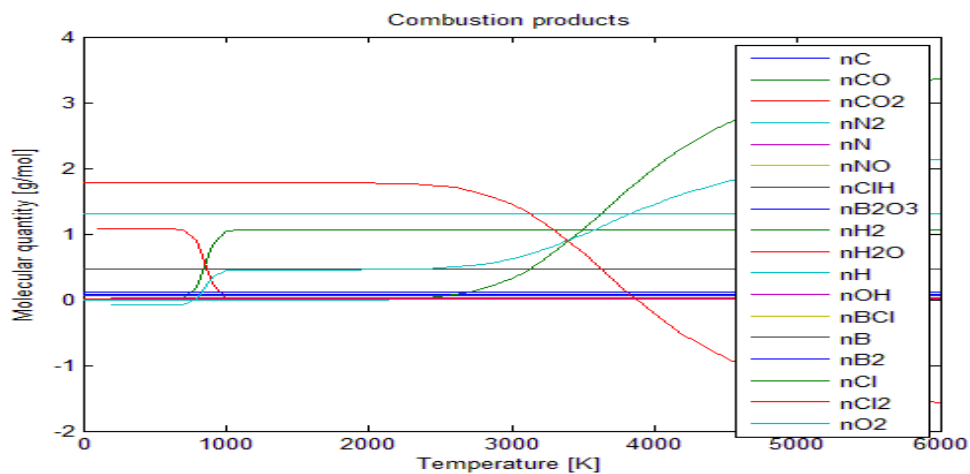
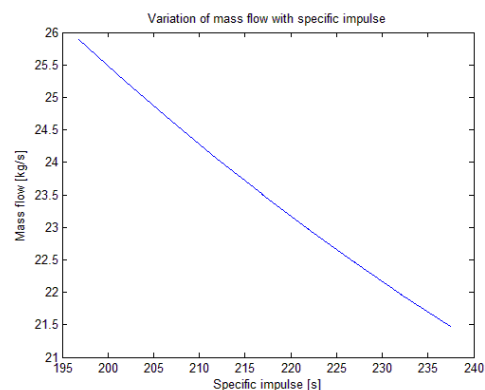
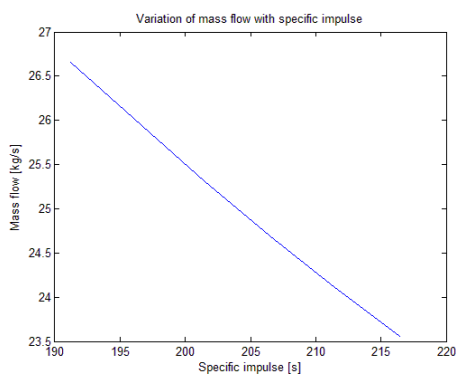
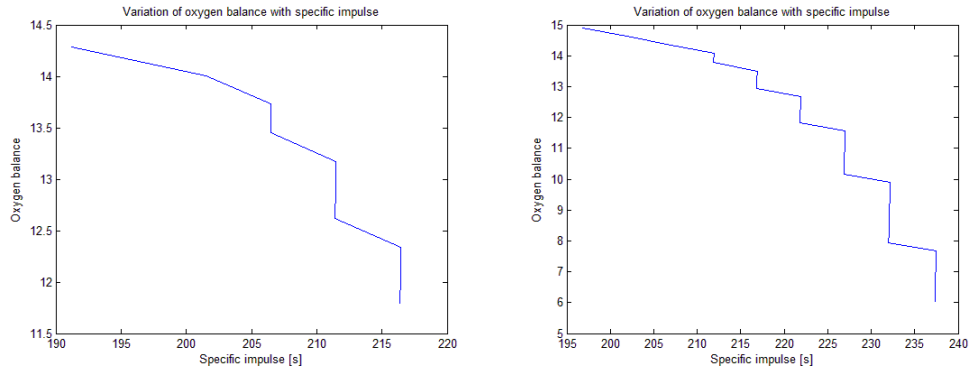


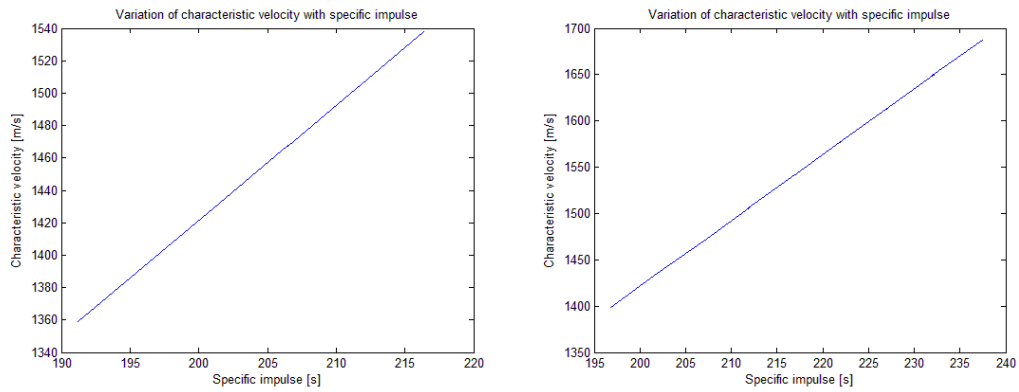
Figure 2. Combustion products AP+RDX+B.



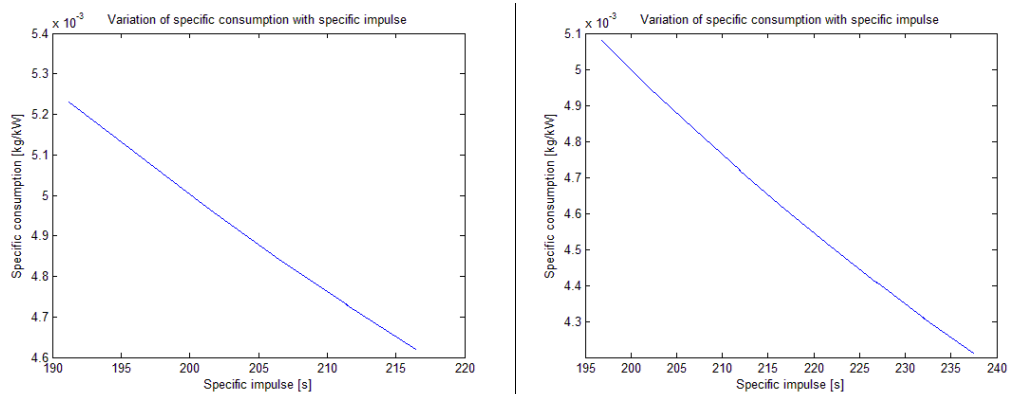
Figures 3 and 4. Mass Flow.



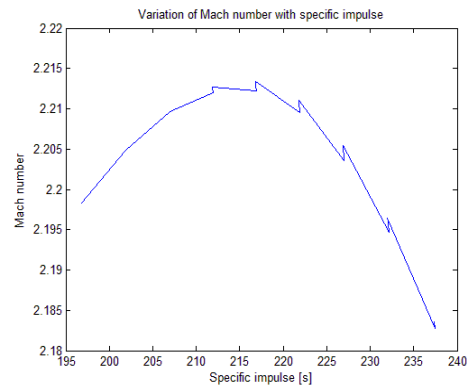
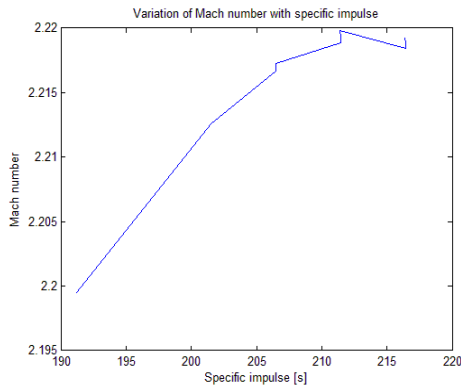
Figures 5 and 6. Oxygen balance.



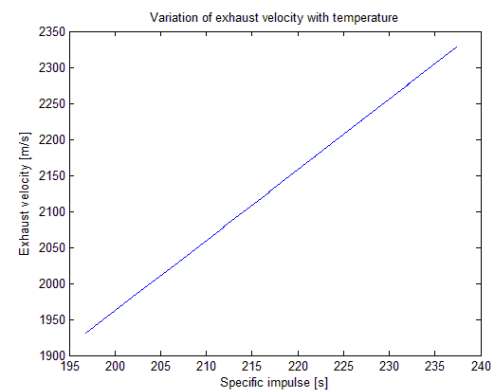
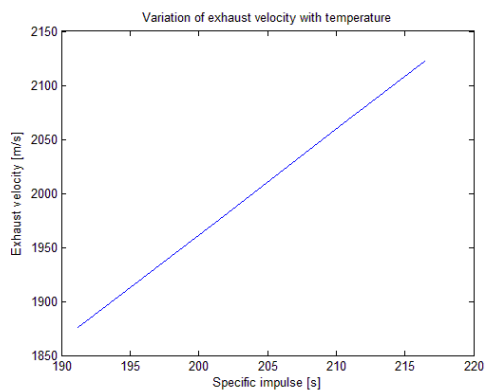
Figures 7 and 8. Characteristic velocity ( $C^*$ ).



Figures 9 and 10. Specific consumption.



Figures 11 and 12. Mach number.



Figures 13 and 14. Exhaust velocity.

## IV. Conclusion

With This work was estimated the effect of the boron use as metal fuel for composite solid propellant rocket motor on the performance parameters.

After obtaining the best mixture for both cases, it was found that the mixture 1 (without boron) reaches a specific impulse of 216.44 seconds, for the second mixture was obtained 237.47 seconds, which means that by introducing boron was obtained an increase of 9,7% on the specific impulse.

The obtained results show that the best mixture of RDX plus ammonium perchlorate (mixture 1) is located is for 39% ammonium perchlorate and 61% RDX. For the simulation with boron (second mixture) the RDX was replaced by boron as and a small percentage of ammonium perchlorate. The results clearly show that the better mixture is located with 46% ammonium perchlorate, 17% boron and 37% RDX, hence it can be concluded that boron need more oxygen to burn then RDX (energetic material).

Another important parameter is the mass flow, which in mixture 1 [Fig.5] is of 23,55 kg / s while for the second mixture is required a smaller flow rate, more specifically 21,468 kg / s [Fig 6], this parameter makes sense since it is obtained by longer firing, so that the flow rate must be logically smaller. It also appears that both the throat and combustion chamber temperature on mixture 2 rises compared to mixture 1 (a rise of 344.6 K on throat and 400 K on combustion chamber).

In what concerns the characteristic velocity, the first mixture has the value of 1538,3 m / s while for the second mixture is 1687,7 m / s. The exhaust gas velocity for the first mixture resulted in 2122,8 m / s while for the second mixture it is higher by 206.2 m / s, resulting in total amount of 2329 m / s.

For the third point it was concluded that the combustion chamber pressure for the mixture 1 has a value of 9.4 atmospheres or 0,95297 MPa and the detonation pressure has a value of 26,5 GPa meaning that the combustion pressure does not cause detonation. The mixture two has a pressure at the combustion chamber lower than the first mixture 0.95006 MPa and has a detonation pressure of 27.063 GPa, in other

Paulo Alexandre Rodrigues de Vasconcelos Figueiredo

words also does not lead to detonation.

For the mixture explosion power the first formulation obtained a value of 119,36 kJ/kg, while the second mixture obtained 121,78 kJ/kg. The gas constant of the mixture 1 has the value of 296,18 J / kg K while the mixture 2 has a value of 315,585 J/kg.K. Relatively for the specific heat at constant pressure the mixture 1 assumes a value of 47,316 J / K.mol while mixture 2 shows the value 45.648 J / K.mol.

The specific heat of the first mixture has a value of 1,2132 kg/m<sup>3</sup> while the second mixture has a value of 1,2227 kg/m<sup>3</sup>. Another important analysis is the specific consumption of both formulations. The mixture 1 has a value of 0,004602 s<sup>-1</sup> and the second mixture has a value of 0,0042111 s<sup>-1</sup>. The Mach number of the mixture 1 has a value of 2.2184 while the Mach number of the mixture 2 has a value of 2.1827.

In Fig. [1] we can observe the variation of the combustion products. It can be verified that the generated molecules, are CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, ClH, H<sub>2</sub>O, and H<sub>2</sub>, then the simplest molecules are formed NO, OH, Cl<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>. Finally, the formation of very small quantities of free radicals such as do C, N, H, Cl; In Fig. [2] Some of those molecules are formed in smaller amounts since there is formation of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BCl after B<sub>2</sub> and finally free radical B.

This work reveals theoretical behavior for the use of boron as a metallic fuel for solid composite propellant rocket motor, in which we can conclude that boron is a good metallic fuel to be used in modern aerospace industry

Directions of future works, should be focused in studying solid composite ammonium based propellants with the addition of magnesium, titanium and beryllium; other should be focused in the studying the effects of boron in a size range lower then this study (particles coming closer to the properties of nanostructures).

## Acknowledgments

This work was supported by AeroG-LAETA (Aeronautics and Astronautics Research Center - Associated Laboratory for Energy, Transports and Aeronautics), Portugal.

## References

- <sup>1</sup>Gallier, S., Godfroy, F., "Aluminium Combustion Driven Instabilities in Solid Rocket Motors", *Journal of Propulsion and Power*, Vol. 25, No. 2, 2009, pp. 509, 521.
- <sup>2</sup>Stephens, M., Petersen, E., Carro, R., Reid, D., Seal, S., "Multi-parameter Study of Nanoscale TiO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub> Additives in Composite AP/HTPB Solid Propellants", *Propellants, Explosives and Pyrotechnics*, Vol. 35, 2010, pp. 143, 152.
- <sup>3</sup>Babuk, V., Dolotkazin, I., Gamsov, A., Glebov, A., Deluca, L., Galfetti, L., "Nanoaluminium as Solid Propellant Fuel", *Journal of Propulsion and Power*, Vol. 25, No. 2, 2009, pp. 482, .
- <sup>4</sup>Li, M., Li, F., Shen, R., Guo, X., "Molecular Dynamics Study of the Structures and Properties of RDX/GAP Propellant", *Journal of Hazardous Material*, Vol. 186, 2011, pp. 2031, 2036.
- <sup>5</sup>Beckstead, M., Puduppakkam, K., Thakre, P., Yang, V., "Modeling of Combustion and Ignition of Solid Propellant Ingredients", *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 33, 2007, pp. 497, 551.
- <sup>6</sup>Zhou, T., Huang, F., "Effects of Defects on Thermal decomposition of HMX via ReaxFF molecular dynamics simulations, *J. Phys. Chem. B* 2011, 115, 278-287
- <sup>7</sup>Beckstead, M., "Solid Propellant Combustion Mechanisms and Flame Structure", *Pure Applied Chemistry*, Vol. 5, No. 2, 1994, pp. 297, 307.
- <sup>8</sup>Tahsini, A., Farshchi, M., "Thrust Termination Dynamics of Solid Propellant Rocket Motors", *Journal of Propulsion and Power*, Vol. 23, No. 5, 2007, pp. 1141, 1142.
- <sup>9</sup>Gallier, S., Godfroy, F., "Aluminium Combustion Driven Instabilities in Solid Rocket Motors", *Journal of Propulsion and Power*, Vol. 25, No.2, 2009, pp. 509, 521.
- <sup>10</sup>Ulas, A., Lu, Y., Kuo, K., "Ignition and Combustion Characteristics of RDX-Based Pseudopropellants", *Science and Technology*, Vol. 175, 2003, pp, 695, 720.
- <sup>11</sup>Cai, W., Thakre, P., Yang, V., "A Model of AP/HTPB Composite Propellant Combustion in Rocket Motor Environments", *Combustion Science and Technology*, Vol., 180, 2008, pp. 2143, 2169.
- <sup>12</sup>Arkipov, V., Gorbenko, M., Gorbenko, T., Savel'eva, L., "Effects of Ultrafine Aluminium on the Combustion of Composite Solid Propellants at Subatmospheric Pressures, Combustion, Explosion, and Shock Waves, Vol. 45, No.1, 2009, pp. 40, 47.

Paulo Alexandre Rodrigues de Vasconcelos Figueiredo

<sup>13</sup> Li, W., “Combustion Behavior and Thermochemical Properties of RDX-Based Solid Propellants”, *Propellants Explosives, Pyrotechnics*, Vol. 23, No. 3, 1998, pp. 128,136.

<sup>14</sup> Jing, W., Dang, Z., Yang, G., “The Thermal Decomposition Behavior of RDX-Base Propellants”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 79, No. 1, 2005, pp. 107, 113.

<sup>15</sup> Beckstead, M., “Recent Progress in Modeling Solid Propellant Combustion”, Translated from *Fizika Goreniya i Vzryva*, Vol. 42, No. 6, 2006, pp. 4, 24.

<sup>16</sup> Zenin, A., Finjakov, S., “Characteristics of RDX Combustion Zones at Different Pressures and Initial Temperatures”, Translated from *Fizika Goreniya i Vzryva*, Vol. 42, No. 5, 2006, pp. 32, 45.

<sup>17</sup> Glotov, O., “Condensed Combustion Products of Aluminized Propellants IV. Effects of the Nature of Nitramines on Aluminium Agglomeration and Combustion Efficiency”, Translated from *Fizika Goreniya i Vzryva*, Vol. 42, No. 4, 2006, pp. 78, 92.

<sup>18</sup> Barrère, M., Jaumotte, A., Veubere, D., Vanderkersckhove, J., *Rocket Propulsion*, Elsevier publishing company, 1960.

<sup>19</sup> Sutton, G., *Rocket Propulsion*, 7<sup>th</sup> ed, John Wiley & Sons, 2001.

<sup>20</sup> <http://www.nakka-rocketry.net/techref.html>, consulted at August 2012.

<sup>21</sup> Kubota, N., *Propellants and Explosives – Thermochemical Aspects of Combustion*, 2<sup>nd</sup> ed., John-Wiley, 2007.

<sup>22</sup> Thottempudi, V., Gao, H., Shreve, J., “Trinitromethyl-substituted 5-nitro- or 3-azo-1,2,4-triazoles: Synthesis, Characterization and Energetic Properties”, *Journal of the American Chemistry Society*, 2011 Apr 27;133(16):6464-71. Epub 2011 Mar 30.

<sup>23</sup> [http://www.cache.fujitsu.com/mopac/Mopac2002manual/table\\_of\\_heats.html](http://www.cache.fujitsu.com/mopac/Mopac2002manual/table_of_heats.html), consulted January 2012.

<sup>24</sup> <http://kinetics.nist.gov/janaf/>, consulted September 2011.

## Anexo VI - Artigo II

# Theoretical Analysis of Ammonium-Perchlorate Based Composite Propellants Containing Small Size Particles of Beryllium

Paulo A. Figueiredo<sup>3</sup> and Francisco M. Brojo<sup>4</sup>

*Universidade da Beira Interior, Departamento de Ciências Aeroespaciais, Covilhã, Portugal, 6200-001*

To study heterogeneous propellant, containing large amount of fine beryllium and ammonium perchlorate, it is appropriate to estimate the combustion exhaustion products in order to evaluate/obtain the values of the specific impulse, density, Mach number and mass flow of the mixture. Several composite propellant mixtures, ammonium perchlorate, nitramides (RDX – Cyclotrimethylene trinitramide), were defined with or without the addition of small particles of Beryllium and modeled. The energetic properties of beryllium and the progress of beryllium particles on the burning surface of the ammonium perchlorate based composite propellants is modeled used a computer algorithm. This paper reports the analysis of the influence of beryllium in the performance parameters for ammonium perchlorate based composite propellants.

## Nomenclature

$a$	= Sound velocity
$A_T$	= Exhaust area
$C$	= Exhaust velocity
$C^*$	= Characteristic velocity
$C_F$	= Thrust Coefficient
$T$	= Thrust
$I_{SP}$	= Specific impulse
$M$	= Mach number
$M$	= Molecular weight
$P$	= Pressure
$T_C$	= Temperature of the combustion chamber
$\rho$	= Density
$\Omega$	= Oxygen balance
$C_p$	= Specific heat
$\Delta G^0$	= Gibbs free energy
$\Delta H$	= Molar enthalpy
$\Phi$	= Mixture ratio
$\Phi_S$	= Stoichiometric mixture ratio

## V. Introduction

<sup>3</sup> **T** MSc. Student, Departamento de Ciências Aeroespaciais, Covilhã, Portugal.

<sup>4</sup> Assistant Professor, Departamento de Ciências Aeroespaciais, Covilhã, Portugal, AIAA Senior Member.

Paulo Alexandre Rodrigues de Vasconcelos Figueiredo

HE aerospace industry is always looking for new energetic materials to use as solid rocket propellants. One of the nowadays trends to improve solid propellants is to introduce metallic fuels on the grain. There has been a need for development of new and improved binders and metal fuels in order to increase the specific impulse, such as aluminum [1] and titanium [2].

Another known fact about solid propellants is that the specific impulse increases when traditional aluminum powders are changed into nano aluminum [3]. Several authors had studied the effects of the mixture of thin and ultra-thin aluminum and titanium [4-11].

Valery Babuk et al [3] studied the effect on the nano aluminum as propellant for rocket motors and concluded that the nano aluminum appreciably influences the burning rate of the propellant. They performed a mathematical description of the ignition and burning rate of the metal fuel on the surface of the propellant. They concluded that there is an increase in the burning rate and a decreased dependence on the pressure having such as effect the specific impulse losses minimization.

Matthew A. Stephens e Eric L. Petersen [2], determined parameters of the flame stabilization and sensitivity of the flame, having concluded that titanium was the best stabilizer.

V.A. Arkhipov et al [12], observed the effect of ultra-fine aluminum in solid propellants at sub-atmospheric pressures, and they concluded that the dual oxidizer AP / RDX has better performance at the higher ranges of sub-atmospheric pressures due the influence of aluminum. Promising propellants contains a double-based oxidant ammonium perchlorate and nitramides (RDX and HMX) and up to 20% aluminum powder. The partial exchange of AP by HMX / RDX increases the specific impulse and reduces the danger of environmental release of hydrogen chloride in the combustion products.

During combustion of the propellant at sub-atmospheric pressures, the solid layers are longer and more distant from the surface which results in a reduction of heat flow of the flame on the surface. The burning rate is influenced by the aluminum particle size. Aluminum defined as a ultra-fine Aerogel has a thermal conductivity is much lower than the thermal conductivity of aluminum at micro scale.

W. Y. Li et al [13] conducted a study that characterized solid propellants thermochemical characteristics as well as the behavior of the combustion in case of nitramides and found that the composite propellant which had metal fuel in the matrix generated a superior performance unlike those who lacked metal fuel.

W.W. Jing, Z.-M. Dang and G.-P. Yang [14] performed a study of the thermal decomposition of nitramide together with nitroglycerine and concluded that the decomposition of the combustion products was higher due to the increase of the nitroglycerin. However when adding nitrocellulose, the temperature was considerably lower.

W.W. Jing et al [14] performed a study of the decomposition of RDX by calorimetry; they verified that the decomposition of RDX is accelerated by the nitroglycerine breakdown. Finally they verified that particles larger than 10  $\mu\text{m}$  have a negative effect on the decomposition (instability of the combustion).

M. W. Beckstead [15], initiated a study aimed to understand the recent progress in modeling of composite solid propellants. In this study they can see three areas of particular interest, first, the numerical modeling of pre flame using kinetic mechanisms. Second, the development of modeling to generate the geometrical distribution of particles simulating a heterogeneous propellant. Third the calculus process using the effect of the diffusion flame combustion critical for AP / hydrocarbon in solid propellants.

A A. Zenin and S. V. Finjakov [16] studied the parameters of the RDX combustion zones at different pressures and initial temperature, in this study were found two combustion zones, the first, under a basic regime  $P > 0.1 \text{ MPa}$  and a second one under a basic procedure when  $P \leq 0.1 \text{ MPa}$ . They concluded that both processes were active on a wide area in the gas phase reaction. In both cases was monitored a high heat release. It was also found that the dominant process was vaporization at low pressures and that the role of the exothermic thermal decomposition increased rapidly with the increase of pressure.

O.G Glotov [17] studied the condensed combustion products of aluminized propellants as well as the effects of nitramides, and the bonding of aluminum and the combustion efficiency of the combustion. The author used two nitramides with different sizes (RDX and HMX). He concluded with this study that, despite the burn rates are comparatively identical, with HMX particles in propellant E-12 (mixed with aluminum) the particle size is approximately 1.5 times wider than the ones of the RDX propellant R. The propellant RDX is characterized by a more severe agglomeration, the size and the agglomeration and mass are greater and aluminum complete combustion is lower. The reaction of the RDX is initiated at a lower temperature, this leads to a faster oxidation of aluminum in the condensed phase of the heterogeneous system, which results in retention of the pellet surface. During the agglomeration of combustion, the resulting oxidation of aluminum is partially retained in the agglomerate due to

Paulo Alexandre Rodrigues de Vasconcelos Figueiredo

substitution of aluminum oxide. The agglomeration of the mass distribution varies slightly within the range of the parameters studied despite the significant variation in the complete combustion of the aluminum.

Some other studies have reported that boron magnesium and beryllium are potential candidates to replace the current aluminum with superior performance [18]. In this paper was thoroughly examined the effects of the increment of particles (5e-6µm) of beryllium in ammonium-based composite solid propellant with RDX although it is known that with the increased performance from the addition of Beryllium to solid rocket propellant comes an increase of potential for hazardous scenarios.

The objective of this research is to use a combustion model for the aero thermochemistry of a composite solid propellant with and without the addition of beryllium (as metallic fuel) and to achieve a comparative study of combustion products as well as characteristic properties including specific impulse, flow mass, specific consumption and physical properties in order to determinate the possibility of using beryllium as metal fuel.

## VI. Theoretical background

Ideal rocket motors are based on the assumptions and fundamental equations [19].

- 1- The combustion gases are homogeneous and invariant in composition
- 2- The combustion gases obey the perfect gas law
- 3- The specific heats of the gas do not vary with temperature and pressure
- 4- The flow is supposed to be on-dimensional, steady and isentropic
- 5- All kinds of fluid are gaseous. Any condensed phase (solid or liquid) adds a negligible amount to the total weight
- 6- There are no heat transfer at the shell of the rocket, that means that the evaporative flow is adiabatic
- 7- There is no appreciable friction and boundary layer effects are ignored.
- 8- There are no shock waves or discontinuities in the flow of the nozzle.
- 9- The flow of the propellant is firm and constant, the expansion of the working fluid is steady and uniform, without vibrations.
- 10- Transient effects (beginning of the burning and end of the burning) are extremely short and can be neglected
- 11- All the exhaust gases leaving the nozzle have a directed axial speed.
- 12- The gas velocity, pressure, temperature and specific mass are uniform in any direction to the normal axis of the nozzle.
- 13- The chemical equilibrium is stabilized within the combustion chamber of the rocket and the composition does not change the nozzle (cold flow).
- 14- Propellants are stored at room temperature.

In this paper were established working conditions in order to analysis the structure of the solid composite propellant.

The thrust required was  $F=50000N$ .

The calculus for the nozzle parameters (exhaust velocity, specific impulse, areas, mass flow, etc.) was made according to reference [18, 19, 20, 21]

Concerning the oxygen balance it was defined by Venugopal Thottempud [22] as the lack or excess of oxygen at a certain compound needed to transform all atoms of carbon into carbon dioxide and all hydrogens in water. The calculus for the oxygen balance was made according with the reference [4], the calculus using the Dalton Law was made though reference [5, 19]

$$P = \frac{R_a T}{V_a} + \frac{R_b T}{V_b} + \frac{R_c T}{V_c} + \dots + \frac{R_n T}{V_n} = \frac{R' T}{MV_{mix}} \quad (1)$$

Gibbs free energy of was estimated using [18, 19, 21].

$$\frac{d[A_i]}{dt} = (a'_i a_i) K_f \prod_{j=1}^n [A_j]^a_j + (a_i a'_i) K_b \prod_{j=1}^n [A_j]^{a'_j} \quad (2)$$

Paulo Alexandre Rodrigues de Vasconcelos Figueiredo

$$\prod_j n_{A_j}^{(a'_j - a_j)} = K_p \left(\frac{P}{n}\right)^{\sum_j (a'_j - a_j)} \quad (3)$$

$$K_p = e^{\left(\frac{\Delta G^0(T)}{R_o T}\right)} \quad (4)$$

Molar enthalpy and variation of stoichiometric mixture ratio were calculated according to reference [18] as

$$n = \sum_{j=1}^{j=m} n_j \quad (5)$$

$$\Phi_S = \frac{M_{fuel} (\sum_i i' V_i)_{oxidizer}}{M_{oxidizer} (-1) (\sum_i i' V_i)_{fuel}} \quad (6)$$

The calculus of the chamber temperature and variation of enthalpy were made according to reference [18]

$$\Delta H = \sum_j b_j \left[ (q_f^{T_s})_j + \int_{T_s}^{T_c} (C_p)_j dt \right] - \sum_i a_i \left[ (q_f^{T_s})_i + \int_{T_s}^{T_c} (C_p)_i dt \right] \quad (7)$$

$$T_c = T + \frac{100 * |\Delta h'|}{|\Delta h'| + |\Delta h''|} \quad (8)$$

The formulation heat was calculated in accordance with the reference [23] and the data for the thermochemical properties used were obtained from the reference [24].

The numerical algorithm was implemented considering the following constraints:

- 3- The oxygen balance should not be too negative or too positive, because the closer to zero the better, this means that there is less probability to form free radicals as well as to ensure there are sufficient oxidant (chlorine and oxygen) so that the propellant can be completely consumed.
- 4- Stoichiometric mixture ratio [9] - This parameter must be between 0.4 and 5. In this range, the lower value symbolizes the minimum amount of oxygen needed for combustion, if the value decreases, there will be a detonation instead of a combustion. Above the highest value of the range we would have more oxidizing, which would result in poor deflagration.

Detonation pressure [34] - indicates that the rocket engine will set off if a higher pressure in the chamber is equal to the detonation pressure.

## VII. Results and Discussion

At Table 1 are presented the formulation working parameters with and without beryllium.

Table 1 - Working parameters with and without boron

RDX+AP	RDX+AP+Beryllium m

Paulo Alexandre Rodrigues de Vasconcelos Figueiredo

Oxygen balance	12.34	8.22
Combustion chamber temperature [K]	2548.2	2948.2
Specific impulse [s]	216.4	239.18
Mass flow [kg/s]	23.6	21.32
Speed of sound [m/s]	956.9	1066.5
throat temperature [K]	2302.8	2658.3
throat velocity [m/s]	909.6	1012.7
critical throat pressure [Pa]	535500.0	533750.0
characteristic velocity [m/s]	1538.3	1699.9
nozzle area [m <sup>2</sup> ]	0.180	0.181
rate of exhaustion [kg/s]	2122.8	2345.8
specific consumption [kg/kW]	0.0046	0.0042
explosion pressure [Pa]	2.65E+11	2.87E+11
explosive power [kW]	119360.0	128980.0
throat area [m <sup>2</sup> ]	0.0380	0.0381
total diameter [m]	0.8801	0.8807
Length [m]	4.840	4.844
Chamber pressure [Pa]	952979.0	951470.0
R <sub>mix</sub> [kJ/kgK]	296.18	316.69
CP [kJ/kgK]	47.32	46.42
k	1.213	1.218
Density [kg/m <sup>3</sup> ]	1.5917	0,94
Mach number	2.218	2.200

Paulo Alexandre Rodrigues de Vasconcelos Figueiredo

Can be included when considering performance parameters that the best mixture for (AP+RDX) lies with AP=61%, and RDX=39%, and for boron, the best mixture is for AP=47%, boron=17% and RDX=36%

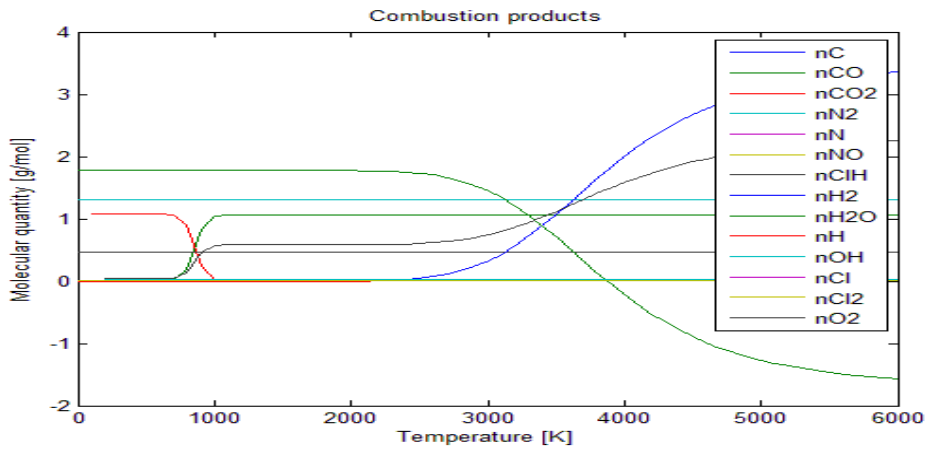


Figure 1. Combustion products AP+RDX.

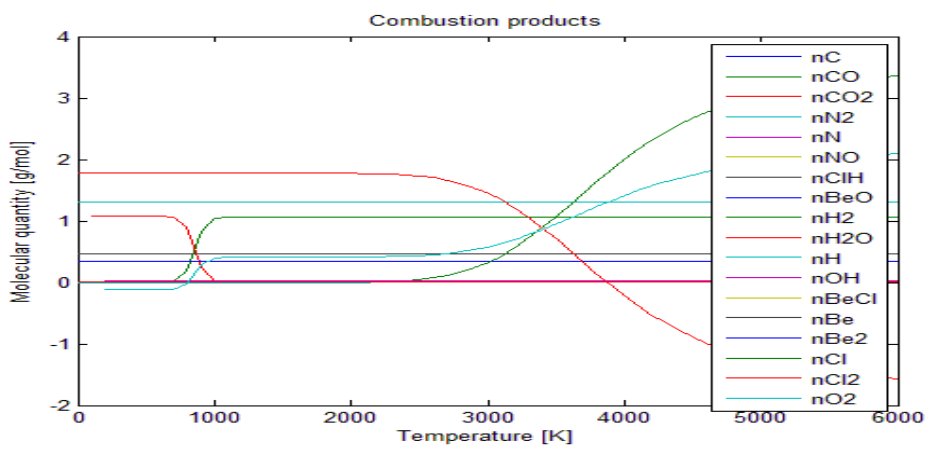
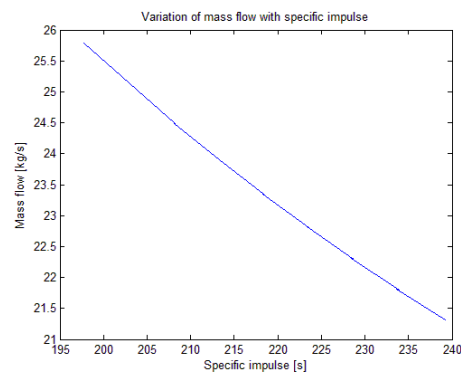
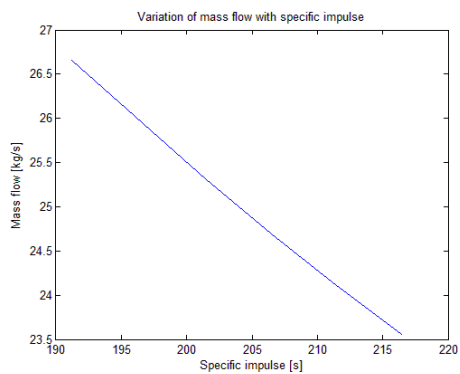


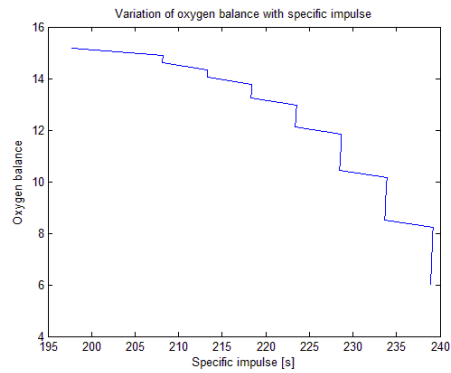
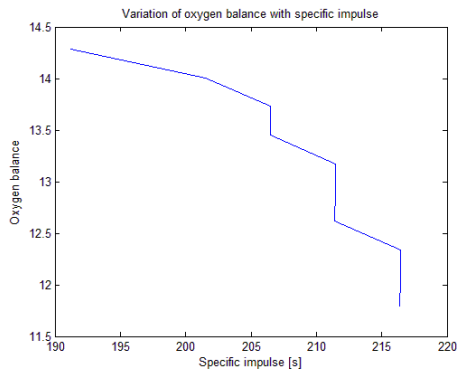
Figure 2. Combustion products AP+RDX+B.



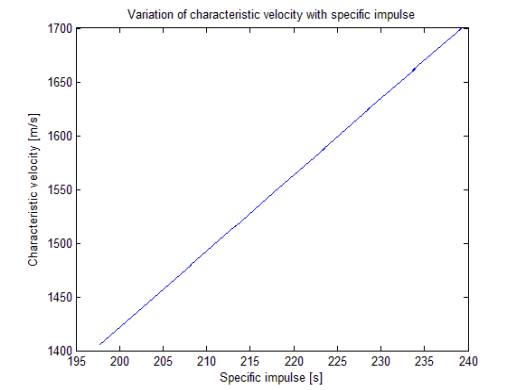
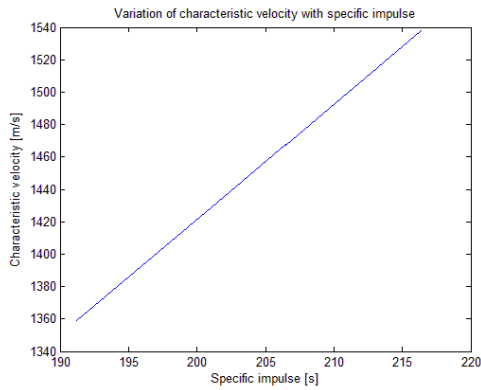
Figures 3 and 4. Mass Flow.

Dissertação - Análise teórica de propelante compósito de base de perclorato de amónia contendo pequenas partículas de boro

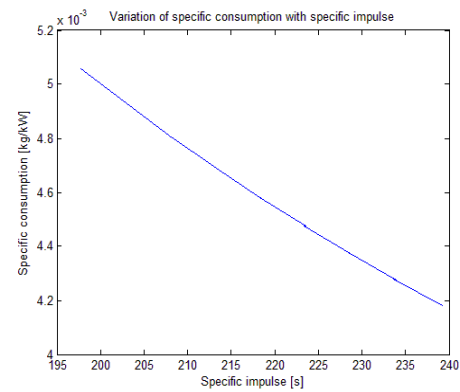
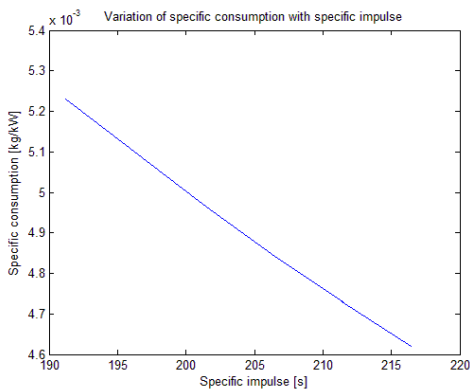
Paulo Alexandre Rodrigues de Vasconcelos Figueiredo



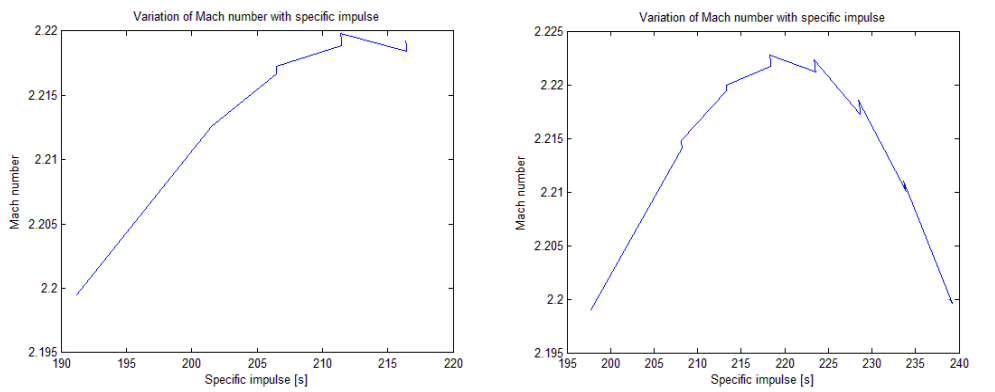
Figures 5 and 6. Oxygen balance.



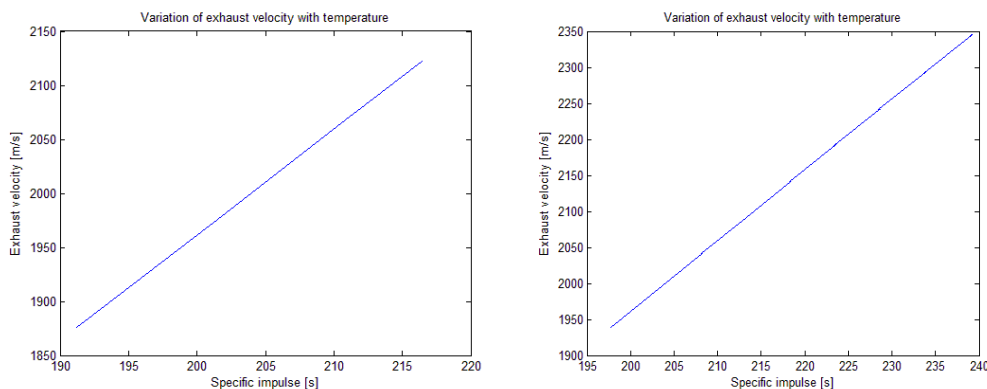
Figures 7 and 8. Characteristic velocity ( $C^*$ ).



Figures 9 and 10. Specific consumption.



Figures 11 and 12. Mach number.



Figures 13 and 14. Exhaust velocity.

## VIII. Conclusion

With This work was estimated the effect of the beryllium use as metal fuel for composite solid propellant rocket motor on the performance parameters.

After obtaining the best mixture for both cases, it was found that the mixture 1 (without beryllium) reaches a specific impulse of 216.44 seconds, for the second mixture was obtained 239.18 seconds, which means that by introducing beryllium was obtained an increase of 10,5% on the specific impulse.

The obtained results show that the best mixture of RDX plus ammonium perchlorate (mixture 1) is located is for 39% ammonium perchlorate and 61% RDX. For the simulation with beryllium (second mixture) the RDX was replaced by boron as and a small percentage of ammonium perchlorate. The results clearly show that the better mixture is located with 47% ammonium perchlorate, 17% boron and 36% RDX, hence it can be concluded that beryllium need more oxygen to burn then RDX (energetic material).

Another important parameter is the mass flow, which in mixture 1 [Fig.5] is of 23,55 kg / s while for the second mixture is required a smaller flow rate, more specifically 21,315 kg / s [Fig 6], this parameter makes sense since it is obtained by longer firing, so that the flow rate must be logically smaller. It also appears that both the throat and combustion chamber temperature on mixture 2 rises compared to mixture 1 (a rise of 355.5 K on throat and 400 K on combustion chamber).

In what concerns the characteristic velocity, the first mixture has the value of 1538,3 m / s while for the second mixture is 1699,9 m / s. The exhaust gas velocity for the first mixture resulted in 2122,8 m / s while for the second mixture it is higher by 223 m / s, resulting in total amount of 2345,8 m / s.

For the third point it was concluded that the combustion chamber pressure for the mixture 1 has a value of 9.4 atmospheres or 0.95297 MPa and the detonation pressure has a value of 28.7 GPa meaning that the combustion pressure does not cause detonation. The mixture two has a pressure at the combustion

Paulo Alexandre Rodrigues de Vasconcelos Figueiredo

chamber lower than the first mixture 0.95147 MPa and has a detonation pressure of 27.063 GPa, in other words also does not lead to detonation.

For the mixture explosion power the first formulation obtained a value of 119, 36 kJ/kg, while the second mixture obtained 128.98 kJ/kg. The gas constant of the mixture 1 has the value of 296, 18 J / kg K while the mixture 2 has a value of 316.69 J/kg.K. Relatively for the specific heat at constant pressure the mixture 1 assumes a value of 47,316 J / K.mol while mixture 2 shows the value 45.42 J / K.mol.

The specific heat of the first mixture has a value of 1,2132 kg/m<sup>3</sup> while the second mixture has a value of 1,218 kg/m<sup>3</sup>. Another important analysis is the specific consumption of both formulations. The mixture 1 has a value of 0,004602 s<sup>-1</sup> and the second mixture has a value of 0,004181 s<sup>-1</sup>. The Mach number of the mixture 1 has a value of 2.2184 while the Mach number of the mixture 2 has a value of 2.2.

In Fig. [1] we can observe the variation of the combustion products. It can be verified that the generated molecules, are CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, ClH, H<sub>2</sub>O, and H<sub>2</sub>, then the simplest molecules are formed NO, OH, Cl<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>. Finally, the formation of very small quantities of free radicals such as do C, N, H, Cl; In Fig. [2] Some of those molecules are formed in smaller amounts since there is formation of BeO, BeCl after Be<sub>2</sub> and finally free radical Be.

This work reveals theoretical behavior for the use of beryllium as a metallic fuel for solid composite propellant rocket motor, in which we can conclude that beryllium is a good metallic fuel to be used in modern aerospace industry

Directions of future works, should be focused in studying solid composite ammonium based propellants with the addition of magnesium, titanium boron; other should be focused in the studying the effects of beryllium in a size range lower then this study (particles coming closer to the properties of nanostructures).

## Acknowledgments

This work was supported by AeroG-LAETA (Aeronautics and Astronautics Research Center - Associated Laboratory for Energy, Transports and Aeronautics), Portugal.

## References

- <sup>1</sup>Gallier, S., Godfroy, F., "Aluminium Combustion Driven Instabilities in Solid Rocket Motors", *Journal of Propulsion and Power*, Vol. 25, No. 2, 2009, pp. 509, 521.
- <sup>2</sup>Stephens, M., Petersen, E., Carro, R., Reid, D., Seal, S., "Multi-parameter Study of Nanoscale TiO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub> Additives in Composite AP/HTPB Solid Propellants", *Propellants, Explosives and Pyrotechnics*, Vol. 35, 2010, pp. 143, 152.
- <sup>3</sup>Babuk, V., Dolotkazin, I., Gamsov, A., Glebov, A., Deluca, L., Galfetti, L., "Nanoaluminium as Solid Propellant Fuel", *Journal of Propulsion and Power*, Vol. 25, No. 2, 2009, pp. 482, .
- <sup>4</sup>Li, M., Li, F., Shen, R., Guo, X., "Molecular Dynamics Study of the Structures and Properties of RDX/GAP Propellant", *Journal of Hazardous Material*, Vol. 186, 2011, pp. 2031, 2036.
- <sup>5</sup>Beckstead, M., Puduppakkam, K., Thakre, P., Yang, V., "Modeling of Combustion and Ignition of Solid Propellant Ingredients", *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 33, 2007, pp. 497, 551.
- <sup>6</sup>Zhou, T., Huang, F., "Effects of Defects on Thermal decomposition of HMX via ReaxFF molecular dynamics simulations, *J. Phys. Chem. B* 2011, 115, 278-287
- <sup>7</sup>Beckstead, M., "Solid Propellant Combustion Mechanisms and Flame Structure", *Pure Applied Chemistry*, Vol. 5, No. 2, 1994, pp. 297, 307.
- <sup>8</sup>Tahsini, A., Farshchi, M., "Thrust Termination Dynamics of Solid Propellant Rocket Motors", *Journal of Propulsion and Power*, Vol. 23, No. 5, 2007, pp. 1141, 1142.
- <sup>9</sup>Gallier, S., Godfroy, F., "Aluminium Combustion Driven Instabilities in Solid Rocket Motors", *Journal of Propulsion and Power*, Vol. 25, No.2, 2009, pp. 509, 521.
- <sup>10</sup>Ulas, A., Lu, Y., Kuo, K., "Ignition and Combustion Characteristics of RDX-Based Pseudopropellants", *Science and Technology*, Vol. 175, 2003, pp, 695, 720.
- <sup>11</sup>Cai, W., Thakre, P., Yang, V., "A Model of AP/HTPB Composite Propellant Combustion in Rocket Motor Environments", *Combustion Science and Technology*, Vol., 180, 2008, pp. 2143, 2169.
- <sup>12</sup>Arkipov, V., Gorbenko, M., Gorbenko, T., Savel'eva, L., "Effects of Ultrafine Aluminium on the Combustion of Composite Solid Propellants at Subatmospheric Pressures, Combustion, Explosion, and Shock Waves, Vol. 45, No.1, 2009, pp. 40, 47.

Paulo Alexandre Rodrigues de Vasconcelos Figueiredo

<sup>13</sup> Li, W., “Combustion Behavior and Thermochemical Properties of RDX-Based Solid Propellants”, *Propellants Explosives, Pyrotechnics*, Vol. 23, No. 3, 1998, pp. 128,136.

<sup>14</sup> Jing, W., Dang, Z., Yang, G., “The Thermal Decomposition Behavior of RDX-Base Propellants”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 79, No. 1, 2005, pp. 107, 113.

<sup>15</sup> Beckstead, M., “Recent Progress in Modeling Solid Propellant Combustion”, Translated from *Fizika Goreniya i Vzryva*, Vol. 42, No. 6, 2006, pp. 4, 24.

<sup>16</sup> Zenin, A., Finjakov, S., “Characteristics of RDX Combustion Zones at Different Pressures and Initial Temperatures”, Translated from *Fizika Goreniya i Vzryva*, Vol. 42, No. 5, 2006, pp. 32, 45.

<sup>17</sup> Glotov, O., “Condensed Combustion Products of Aluminized Propellants IV. Effects of the Nature of Nitramines on Aluminium Agglomeration and Combustion Efficiency”, Translated from *Fizika Goreniya i Vzryva*, Vol. 42, No. 4, 2006, pp. 78, 92.

<sup>18</sup> Barrère, M., Jaumotte, A., Veubere, D., Vanderkersckhove, J., *Rocket Propulsion*, Elsevier publishing company, 1960.

<sup>19</sup> Sutton, G., *Rocket Propulsion*, 7<sup>th</sup> ed, John Wiley & Sons, 2001.

<sup>20</sup> <http://www.nakka-rocketry.net/techref.html>, consulted at August 2012.

<sup>21</sup> Kubota, N., *Propellants and Explosives – Thermochemical Aspects of Combustion*, 2<sup>nd</sup> ed., John-Wiley, 2007.

<sup>22</sup> Thottempudi, V., Gao, H., Shreve, J., “Trinitromethyl-substituted 5-nitro- or 3-azo-1,2,4-triazoles: Synthesis, Characterization and Energetic Properties”, *Journal of the American Chemistry Society*, 2011 Apr 27;133(16):6464-71. Epub 2011 Mar 30.

<sup>23</sup> [http://www.cache.fujitsu.com/mopac/Mopac2002manual/table\\_of\\_heats.html](http://www.cache.fujitsu.com/mopac/Mopac2002manual/table_of_heats.html), consulted January 2012.

<sup>24</sup> <http://kinetics.nist.gov/janaf/>, consulted September 2011.