

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

WANDERSON DA CRUZ WALBER

**ANÁLISE DE BATES PROPELENTES KNSU PRODUZIDOS UTILIZANDO
COMPACTAÇÃO A FRIO E SINTERIZAÇÃO**

FRANCISCO BELTRÃO

2021

WANDERSON DA CRUZ WALBER

**ANÁLISE DE BATES PROPELENTES KNSU PRODUZIDOS UTILIZANDO
COMPACTAÇÃO A FRIO E SINTERIZAÇÃO**

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentado como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

**Orientador: Prof. Dr. Guilherme Bertoldo.
Coorientador(a): Prof. Dr. Douglas Júnior Nicolin e
Prof.^a Dr.^a Maria Nalu Verona Gomes.**

FRANCISCO BELTRÃO

2021

WANDERSON DA CRUZ WALBER

**ANÁLISE DE BATES PROPELENTES KNSU PRODUZIDOS UTILIZANDO
COMPACTAÇÃO A FRIO E SINTERIZAÇÃO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito para obtenção do título de Engenheiro Químico pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Data de aprovação: 26 de agosto 2021

Guilherme Bertoldo

Graduado em Física pela Universidade Federal do Paraná
Doutor em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal do Paraná
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Douglas Júnior Nicolin

Graduado em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá
Doutor em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Maria Nalu Verona Gomes

Graduada em Engenharia de Materiais pela Universidade Estadual de Ponta Grossa
Doutora em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal do Paraná
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

FRANCISCO BELTRÃO

2021

AGRADECIMENTOS

Dedico esse trabalho primeiramente a meu pai, por ter me proporcionado a oportunidade de cursar o ensino superior.

Agradeço ao meu orientador professor Dr. Guilherme Bertoldo, não só por ter me dado a oportunidade de participar do projeto von Braun e do grupo de foguetes Tsiolkovsky, mas também, por sempre ter me auxiliado no que precisei durante a graduação, propiciando um enriquecimento intelectual, curricular e mudando o rumo da minha carreira profissional.

A todos os integrantes do grupo de foguetes Tsiolkovsky, que de forma direta ou indireta contribuíram para este trabalho.

A todos os meus amigos e amigas que estiveram comigo durante a graduação.

Muito Obrigado!

“Agir, eis a inteligência verdadeira. Serei o que quiser. Mas tenho que querer o que for. O êxito está em ter êxito, e não em ter condições de êxito. Condições de palácio tem qualquer grande terra, mas onde estará o palácio se não o fizerem ali?”
(Fernando Pessoa)

RESUMO

Propelentes sólidos são constituídos por uma mistura de compostos redutores e oxidantes. O desenvolvimento de novos propelentes ocorre primeiramente em escala laboratorial, com análises de repetibilidade do processo de fabricação e eficiência energética das formulações propostas. As principais características para propelentes utilizados em competições de foguetes experimentais são: disponibilidade de recurso; facilidade de fabricação; repetibilidade; e segurança. Tais características são encontradas no propelente KNSU, produzido a partir de nitrato de potássio e sacarose. A produção deste propelente é dividida em três etapas: moagem; derretimento dos grãos; e secagem/compactação. A etapa de derretimento dos grãos é vista como a mais crítica, devido à baixa repetibilidade do processo, dificuldade em moldar no formato desejado (devido à alta viscosidade) e fatores de segurança. O processo de sinterização trata-se do aquecimento abaixo da temperatura de fusão de um determinado material compactado, técnica muito utilizada para produção de materiais com alta densidade e melhores propriedades mecânicas. O presente trabalho visa estudar a substituição da etapa de derretimento dos grãos por uma etapa de sinterização do pó compactado, analisando diferentes tempos e temperaturas de sinterização, suas características mecânicas, repetibilidade do processo e a higroscopicidade do propelente sinterizado. Esse processo de produção, obteve um desvio padrão médio de $0,013 \text{ g/cm}^3$ nas 72 amostras produzidas. Foram realizados ensaios mecânicos de compressão axial e compressão diametral, para o primeiro, as amostras foram submetidas a uma escala gradual de temperatura no início da sinterização. No segundo ensaio, o processo de sinterização iniciou-se já na temperatura desejada. No ensaio de compressão axial foi obtida uma tensão máxima 589% maior com a sinterização a $137 \text{ }^\circ\text{C}$ e 4,5 horas. No ensaio de compressão diametral, amostras sinterizadas por 1,5 horas e $110 \text{ }^\circ\text{C}$ suportaram 40% a mais de carga. Supõe-se que o menor desempenho das amostras do segundo ensaio, deva-se à mudança no processo inicial de sinterização entre os dois testes. Quanto à higroscopicidade, não houve mudanças significativas entre o pó compactado e o pó compactado sinterizado.

Palavras-chave: KNSU; Sinterização; Fabricação de Propelente; Ensaio mecânico de propelente.

ABSTRACT

Solid propellants consist of a mixture of reducing and oxidizing compounds. The development of new propellants takes place primarily on a laboratory scale, with analysis of the repeatability of the manufacturing process and energy efficiency of the proposed formulations. The main characteristics for propellants used in experimental rocket competitions are: resource availability; ease of fabrication; repeatability; and secure processes. Such characteristics are found in the KNSU propellant, produced from potassium nitrate and sucrose. The production of this propellant is divided into three stages: milling; melting of the grains; and drying/compacting. The grain melting step is seen as the most critical, due to the low repeatability of the process, difficulty in molding into the desired shape (due to the high viscosity) and safety factors. Sintering is the process of heating below the melting temperature a certain compacted material, a technique widely used to produce materials with high density and better mechanical properties. The present work aims to study the replacement of the grain melting step by a compacted powder sintering step, analyzing different sintering times and temperatures, mechanical characteristics, process repeatability and the hygroscopicity of the sintered propellant. This production process obtained an average standard deviation of 0.013 g/cm^3 in the 72 samples produced. Mechanical tests of stress-strain and diametrical compression were performed. For the first, the samples were submitted to a gradual temperature scale at the beginning of the sintering. In the second test, the sintering process started already at the desired temperature. In the stress-strain test, a maximum stress 589% higher was obtained with sintering at $137 \text{ }^\circ\text{C}$ and 4.5 hours. In the diametrical compression test, samples sintered for 1.5 hours and $110 \text{ }^\circ\text{C}$ supported 40% more stress. It is supposed that the lower performance of the samples from the second test is due to the change in the initial sintering process. As for hygroscopicity, there were no significant changes between the compacted powder and the sintered compacted powder.

Keywords: KNSU; Sintering; Propellant Manufacturing; Mechanical Tests for Propellant.

SUMÁRIO

| | | |
|------------|---|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 10 |
| 2 | FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA | 15 |
| 2.1 | KNSU | 15 |
| 2.2 | Sinterização | 19 |
| 2.3 | Testes Mecânicos..... | 23 |
| 3 | MATERIAIS E MÉTODOS | 28 |
| 3.1 | Moagem..... | 28 |
| 3.2 | Compactação..... | 28 |
| 3.3 | Sinterização | 29 |
| 3.4 | Ensaio Mecânico e de Higroscopicidade | 31 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 32 |
| 4.1 | Compressão Axial | 34 |
| 4.2 | Compressão Diametral | 37 |
| 4.3 | Teste de umidade | 38 |
| 5 | CONCLUSÃO | 41 |
| | REFERÊNCIAS..... | 42 |
| | APÊNDICE A – IMAGENS DO ANTES E DEPOIS DOS BATES SINTERIZADOS..... | 44 |
| | APÊNDICE B – TABELAS COM MEDIDAS DAS AMOSTRAS..... | 46 |
| | A APÊNDICE C – GRÁFICOS DE TENSÃO DEFORMAÇÃO | 49 |

1 INTRODUÇÃO

Propelentes sólidos são constituídos basicamente por uma mistura estável entre compostos redutores e oxidantes. São materiais altamente energéticos, que, quando ignitados, formam moléculas gasosas de baixa densidade a altas temperaturas (MASON; ROLAND, 2019).

Existem basicamente duas classificações para propelentes sólidos: os homogêneos e os compostos, sendo que ambos os tipos são densos, estáveis a temperatura ambiente e facilmente armazenáveis (SUTTON; SEIFERT, 2001).

Propelentes homogêneos podem ser constituídos por uma base simples ou base dupla. Base simples consiste em um único composto, por exemplo a nitrocelulose, que possui uma boa capacidade de oxidação e redução. Os propelentes de base dupla podem consistir por exemplo em uma mistura de nitrocelulose e nitroglicerina, com a adição de um agente plastificante. Propelentes homogêneos geralmente não possuem grandes impulsos específicos. Sua principal característica é que eles não produzem fumaças rastreáveis e, portanto, são comumente usados em armas táticas militares. Em foguetes, eles são frequentemente utilizados para executar funções subsidiárias, como desacoplar determinada parte, ou separar um estágio do outro (BARRY, [s.d.]; BRAEUNIG, 1996; SUTTON; SEIFERT, 2001).

Propelentes compostos são misturas de pós heterogêneos, sendo um com funções oxidantes e outro como combustível. O oxidante é geralmente nitrato de amônio, clorato de potássio ou clorato de amônio, e compreende cerca de 60% a 90% de toda a mistura. Os combustíveis mais utilizados são hidrocarbonetos. O propelente composto é mantido unido e estável através de um aglutinante polimérico, sendo geralmente poliuretano ou polibutadienos. Às vezes, alguns compostos adicionais são incluídos, como um catalisador para ajudar a aumentar a taxa de queima ou outros agentes para facilitar a fabricação. O produto final é uma substância semelhante à uma borracha dura, com excelentes propriedades mecânicas e baixa higroscopia (BRAEUNIG, 1996; SUTTON; SEIFERT, 2001).

A pólvora foi o primeiro propelente a ser desenvolvido, seu uso é datado por volta do século XIII na dinastia Song na China, sendo utilizada basicamente para fogos de artifício. Essa pólvora era desenvolvida a partir de uma mistura de nitrato de potássio, enxofre e carvão vegetal. A dinastia Song utilizou a pólvora como armamento pela primeira vez no cerco mongol de Kaifeng em 1232, para tal, surgiu a necessidade

de uma redução do tamanho dos grãos e o desenvolvimento de melhores técnicas de compressão, para evitar rachaduras e combustões erráticas. Com tais avanços, esse propelente passou a ser utilizado como combustível em mísseis militares nos séculos seguintes (ALLSEN, 1994; MASON; ROLAND, 2019).

Desde então, grandes avanços no desenvolvimento de propelentes destinados a motores-foguete só ocorreram a partir do século XIX, com a utilização de nitroglicerina e/ou nitroguanidina. Além destes, outros tipos de ingredientes e propelentes foram utilizados em motores experimentais, incluindo compostos de flúor, berílio em pó, boro, hidretos de boro, lítio, berílio, plastificantes orgânicos sintéticos e materiais ligantes com grupos azida ou nitrato. Sendo que a maioria foi considerada não satisfatória ou prática para a utilização em um motor-foguete (HUNLEY, 1999; MASON; ROLAND, 2019; SUTTON; SEIFERT, 2001).

No ano de 1952, a empresa americana Thiokol financiada pelo exército dos Estados Unidos, iniciou uma pesquisa com o intuito de aumentar o desempenho dos propelentes sólidos e reduzir a temperatura de ignição, através da utilização de polímeros de hidrocarbonetos líquidos (HUNLEY, 1999).

Karl Klager é creditado pela importante descoberta do Polibutadieno Líquido Hidroxilado (PBLH) que permitiu um aumento da densidade energética, performance e melhores propriedades mecânicas. Muito utilizado nos dias atuais, o PBLH foi desenvolvido por Klager em 1961, ele propôs sua formulação para a NASA em 1969, que a utilizou nos foguetes Astrobe D e Astrobe F com resultados satisfatórios (DAVE, 2019; HUNLEY, 1999).

Diferentemente dos anos 50, em que a pesquisa e desenvolvimento de propelentes era restrita a apenas 3 países, nos dias atuais, motores-foguetes a propelentes sólidos vem sendo pesquisados e construídos por aproximadamente 35 países. Por ser uma tecnologia estratégica, é pouco disseminada nos meios científicos comuns, porém, a compreensão desta tecnologia permite tanto à empresas privadas quanto governamentais a capacidade de projetar, desenvolver e fabricar foguetes sólidos de várias categorias (SUTTON; SEIFERT, 2001).

Novos propelentes sólidos são primeiramente desenvolvidos em escala laboratorial. Os estudos sobre o processo de fabricação são voltados tanto para o desenvolvimento da formulação química do propelente, quanto para a avaliação da repetibilidade no processo de fabricação. Para tal, muitas vezes se torna necessário o design de novos equipamentos de produção, necessários para preparar

ingredientes, misturar, moldar e também para a cura do propelente (SUTTON; SEIFERT, 2001)

SUTTON (2001) classifica as 14 principais características de um bom propelente sólido como sendo:

1. Alto desempenho ou impulso específico; alta temperatura do gás e/ou baixa massa molecular.
2. Taxa de queima previsível, reproduzível e inicialmente ajustável, para atender as necessidades de empuxo requeridas.
3. Baixo coeficiente de temperatura e expoente da taxa de queima.
4. Propriedades físicas adequadas.
5. Alta densidade (permitindo um motor de menor volume).
6. Qualidades de ignição previsíveis e reproduzíveis.
7. Boas características de envelhecimento e longa vida.
8. Baixa absorção de umidade, que muitas vezes ocasiona na deterioração química do propelente.
9. Fabricação simples, reproduzível, segura, de baixo custo, controlável e de baixo risco.
10. Disponibilidade garantida de todas as matérias-primas e componentes adquiridos durante a vida útil de produção e operação do propulsor e bom controle sobre impurezas indesejáveis.
11. Baixo risco técnico, como histórico favorável de aplicações anteriores.
12. Insensibilidade relativa a certos estímulos energéticos.
13. Gases de combustão não tóxicos.
14. Boa estabilidade de combustão.

Várias dessas características estão às vezes em conflito entre si. Por exemplo, aumentar a força física com mais ligante ou plastificante reduzirá o desempenho e a densidade, uma redução da densidade acarreta em um aumento da taxa de queima. Dessa forma, uma modificação em certa característica do propelente, geralmente causará uma alteração em suas outras propriedades (SUTTON; SEIFERT, 2001).

Características que envolvem a disponibilidade de recurso, facilidade de fabricação e segurança, são as principais a serem analisadas na fabricação de um propelente destinado a competições de foguetes experimentais. Alguns dos propelentes mais utilizados nessas competições, geralmente utilizam nitrato de

potássio como oxidante, e como combustível a sacarose (KNSU), a dextrose (KNDX) ou sorbitol (KNSB) (NAKKA, 2001).

Tais propelentes são fabricados basicamente em três etapas, a moagem, o derretimento dos grãos, e a secagem. No processo de derretimento dos grãos, o propelente já misturado, é elevado a sua temperatura de fusão, o líquido é então despejado em um molde e posto para secar. Um dos grandes problemas da etapa de derretimento envolve o risco em submeter o propelente a altas temperaturas, levando em consideração que a sua temperatura de fusão (por volta de 190 °C) não é muito distante da sua temperatura de ignição (315 °C). Outro problema se encontra no controle desse processo, variáveis como temperatura, tempo e agitação, dificultam muito a sua reprodutibilidade. Além disso, todos os outros instrumentos e principalmente o molde, devem estar na mesma temperatura de derretimento do grão, caso contrário, ocorrerá um endurecimento prematuro do propelente fundido, gerando trincas e bolhas no interior do bate propelente. Essas bolhas são de difícil visualização e perigosíssimas durante a ignição no interior de um motor-foguete. Bolhas de ar causam um aumento da área de queima de forma progressiva e imprevisível, com o aumento da taxa de queima ocorre um aumento na pressão da câmara de combustão, que por sua vez, eleva ainda mais a taxa de queima. Esse ciclo levará a uma falha catastrófica do motor-foguete, que causará pôr fim a sua explosão (BRINLEY, 1960; NAKKA, 2001; SUTTON; SEIFERT, 2001).

A alternativa proposta se trata de substituir o derretimento pela sinterização, sendo que, na literatura não foi encontrado qualquer estudo relacionado com o processo de sinterização de propelentes sólidos.

Sinterização é, de fato, uma das mais antigas tecnologias humanas, sendo originada na era pré-histórica com a produção de cerâmicas e ferramentas. Trata-se de um processo em que um pó compactado é aquecido por um determinado tempo a uma temperatura abaixo do seu ponto de fusão. Essa técnica é muito utilizada para produzir materiais com alta densidade e com melhores propriedades mecânicas, como por exemplo na fabricação de peças metalúrgicas, cerâmicas, materiais hospitalares e qualquer outro material que requer um alto desempenho e um formato complexo (KANG, 2005).

Dessa forma, o objetivo primário desse trabalho é avaliar o processo de sinterização de bates propelentes compactados a frio, como forma de substituição ao processo de derretimento dos grãos durante a produção.

Para validar o objetivo primário, os objetivos específicos são: analisar as propriedades mecânicas em testes de compressão axial e compressão diametral de bates propelentes sólidos prensados a frio e sinterizados; avaliar a repetibilidade do processo de produção através da comparação da densidade obtida em cada amostra; comparar as propriedades higroscópicas entre bates propelentes compactados e bates propelentes compactados e sinterizados; e apresentar um método de produção de propelente e fabricação de bates propelentes compactados a frio e sinterizados.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O propelente escolhido para o presente estudo foi o KNSU, por possuir importantes características como: viabilidade de matéria-prima; baixo custo; manipulação segura à temperatura ambiente; e performance adequada e consistente (BRINLEY, 1960; NAKKA, 1984).

Neste capítulo, será apresentado um levantamento da literatura sobre este propelente, os mecanismos envolvidos no processo de sinterização e a teoria sobre os ensaios mecânicos realizados.

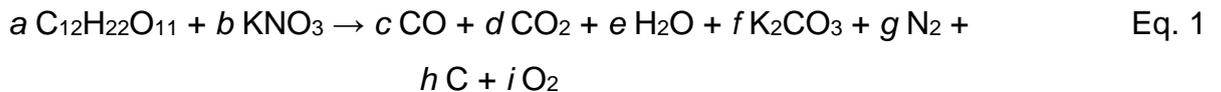
2.1 KNSU

Segundo NAKKA (2001), o KNSU foi primeiramente formulado por Bill Colburn em 1943. Foi originalmente nomeado de TF-1 e era utilizado na forma de pó compactado com água. Foram lançados cerca de 1200 foguetes experimentais entre 1947 e 1965 utilizando o TF-1. Sendo mencionado na literatura pela primeira vez somente em 1960 por BRINLEY.

Esse propelente é constituído de nitrato de potássio e sacarose. Com o nitrato de potássio agindo como oxidante e a sacarose como redutor. A razão da mistura oxidante e combustível (O/F) é escolhida com base em performance. Praticamente para todos os propelentes, incluindo este, o redutor é o agente limitante da queima, ou seja, o oxidante é incluso em excesso na mistura (BRINLEY, 1960).

Para propelentes contendo somente carbono, oxigênio, hidrogênio e nitrogênio (C,H,O,N) há, pelo menos, doze produtos possíveis: carbono; dióxido de carbono; monóxido de carbono; hidrogênio; vapor de água; oxigênio; nitrogênio; óxido nítrico; e produtos de dissociação, como H, O, N e OH. Se o propelente contém elementos metálicos como potássio (K), sódio (Na) ou alumínio (Al), ou cloro (Cl), resultará em produtos de combustão condensados (líquido ou sólido), como carbonato de potássio (ou equivalentes de sódio), óxido de alumínio ou cloreto de potássio (KUO, 1984; NAKKA, 2001).

A reação de combustão do KNSU é baseada na oxidação da sacarose pelo nitrato de potássio. A equação química dessa combustão é demonstrada na Equação 1, e seus reagentes e produtos especificados no Quadro 1.



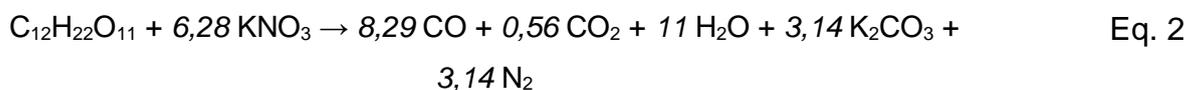
Podem ser formadas quantidades pequenas de outras substâncias, como KH, KOH, K₂O e CH₄, no entanto estas podem ser desconsideradas. Os coeficientes estequiométricos *c*, *h* ou *i*, podem ser zerados dependendo da razão O/F do propelente (NAKKA, 1984).

Quadro 1 - Substâncias envolvidas na reação de combustão do propelente.

| Substância | Estado físico | Fórmula |
|-----------------------|---------------|---|
| Sacarose | Sólido | C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ |
| Nitrato de potássio | Sólido | KNO ₃ |
| Dióxido de carbono | Gasoso | CO ₂ |
| Monóxido de carbono | Gasoso | CO |
| Vapor de água | Gasoso | H ₂ O |
| Nitrogênio molecular | Gasoso | N ₂ |
| Oxigênio | Gasoso | O ₂ |
| Carbono | Sólido | C |
| Carbonato de potássio | Líquido | K ₂ CO ₃ |

Fonte: (NAKKA, 2001).

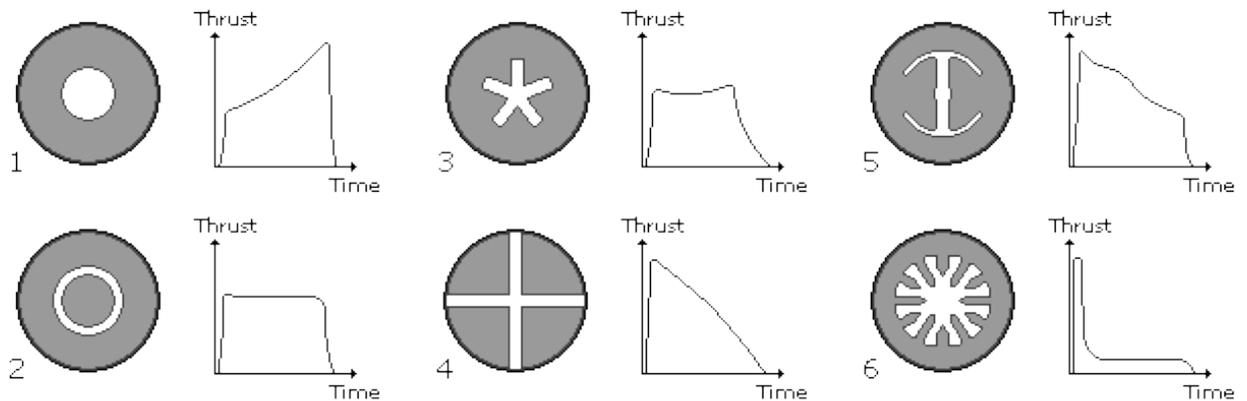
Segundo NAKKA (1984), a razão O/F que melhor se adequa para os propósitos desse propelente é a de 65/35. O balanço estequiométrico da reação de queima para esta razão é demonstrado na Equação 2.



os componentes faltantes da Equação 1 (Carbono e oxigênio), foram desconsiderados devido as suas quantidades ínfimas.

O propelente KNSU é geralmente preparado através da secagem do grão fundido no formato desejado. O critério para a escolha do seu formato dependerá da característica da curva de empuxo desejada. O empuxo é uma função da área de queima em um tempo específico. Várias geometrias de grão propelente e suas respectivas curvas de empuxo são demonstradas na Figura 1 (NAKKA, 1984).

Figura 1 - Geometrias de grão propelente e suas curvas de empuxo



Fonte: (MICHELE, 2013).

O termo “bate” é utilizado para nomear os segmentos prontos de propelente. Geralmente, um motor-foguete a combustível sólido pode possuir vários bates propelentes empilhados em seu interior. A utilização de bates propelentes - ao invés de somente um só segmento - é utilizada para facilitar a fabricação dos segmentos de propelente e sua montagem no motor-foguete, e também, mudar as características da curva de empuxo, causando um aumento do empuxo inicial devido a maior área de queima inicial (espaço entre um bate e outro).

Uma das características que é muito importante em um propelente é a sua massa específica. Quanto maior a massa específica, maior será a sua densidade energética. A massa específica ideal de um propelente sólido é diretamente dependente da sua razão O/F, devido às diferentes densidades dos seus constituintes. A Equação 3 expressa o cálculo da massa específica ideal, considerando um corpo sem poros (DAVE, 2019; NAKKA, 1984).

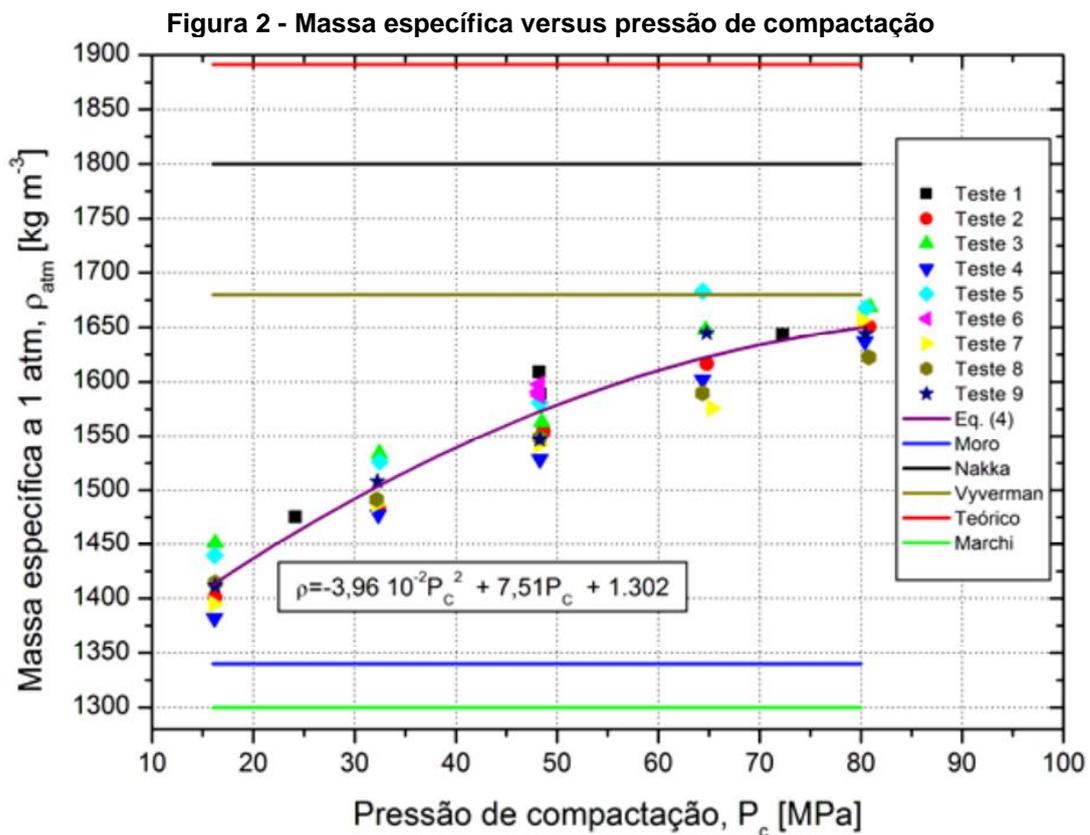
$$\frac{1}{\rho_p} = \frac{f_o}{\rho_o} + \frac{f_f}{\rho_f} \quad \text{Eq. 3}$$

ρ_p representa a massa específica ideal, f_o a fração do oxidante (KNO_3), f_f a fração do combustível ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$), ρ_o e ρ_f as massa específicas do oxidante ($2,11 \text{ g/cm}^3$) e combustível ($1,58 \text{ g/cm}^3$) respectivamente (PERRY, 1997).

Para a razão O/F recomendada por NAKKA (1984) de 65/35, a massa específica ideal para o KNSU é de $1,888 \text{ g/cm}^3$. Segundo ele, o KNSU fabricado através do processo de fundição padrão possui uma massa específica 5% menor que a ideal.

Existem poucos estudos referentes ao propelente KNSU compactado. FOLTRAN (2014) estudou a relação entre esse propelente compactado a frio e a sua taxa de queima. Em seu estudo, amostras em formatos de paralelepípedos com a base 60x20mm (e altura dependente da pressão de compactação), foram sujeitas a um teste de queima. FOLTRAN (2014) comparou as massas específicas obtidas através da compactação hidráulica, com as obtidas através de diferentes métodos de fabricação, como o de fundição de NAKKA (1984), e o de compactação manual com acetona de MARCHI (1990).

Os dados da massa específica versus pressão de compactação obtidos por FOLTRAN (2014) são demonstrados na Figura 2. Através desses dados experimentais, FOLTRAN (2014) gerou a Equação 4, uma função de ajuste polinomial de segunda ordem que relaciona a massa específica ρ_p com a pressão de compactação P_c .



$$\rho = -0,039619P_c^2 + 7,509303P_c + 1302,394 \quad \text{Eq. 4}$$

No gráfico é possível notar que a massa específica alcançada na pressão de

compactação de 80 MPa, alcançou em média 80% da massa específica ideal. Vale ressaltar que, no estudo de FOLTRAN (2014), o grão propelente não passou por nenhum outro processo após a prensagem. No presente trabalho, a pressão de compactação será variável com uma massa fixa, os bates propelentes serão prensados em um molde de forma a obter um volume pré-determinado, seguido do processo de sinterização no grão propelente compactado.

2.2 Sinterização

Sinterização se trata de uma técnica de processamento usada para produzir materiais e componentes a partir de pós compactados, aplicando-lhes energia térmica a uma temperatura abaixo do seu ponto de fusão (KANG, 2005).

Embora seja uma das mais antigas tecnologias humanas, foi somente após a década de 1940 que a sinterização foi estudada fundamental e cientificamente. Período, este, em que, desenvolvimentos notáveis na ciência da sinterização foram feitos (KANG, 2005).

De acordo com KANG (2005), Frenkel, em 1945, foi o primeiro a fazer uma tentativa no desenvolvimento de uma teoria para a sinterização. Em seu trabalho, ele assumiu que o processo consistia em uma lenta deformação de partículas cristalinas sob a influência da tensão superficial, que gera um fluxo viscoso.

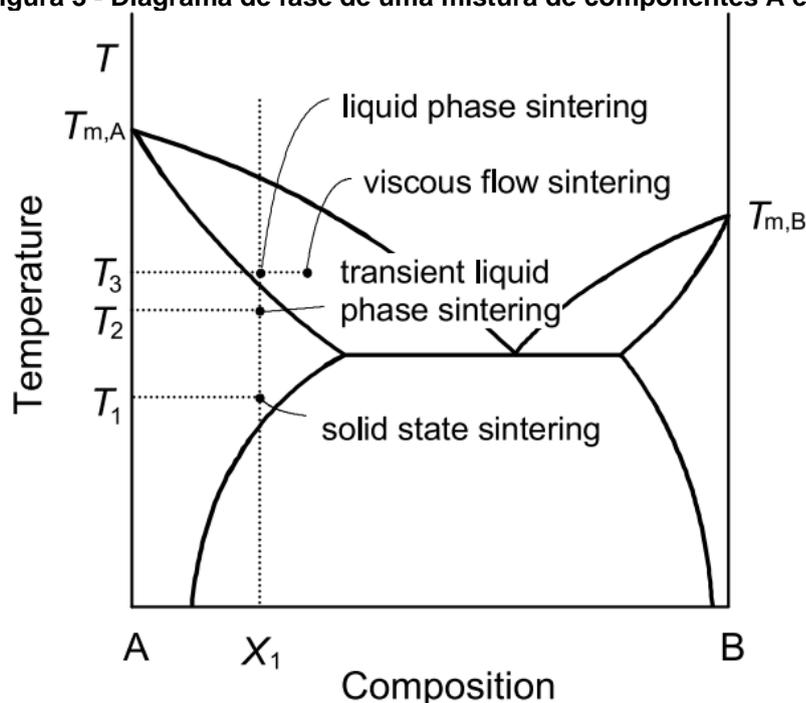
B. Pines, em 1946 desenvolveu uma teoria para a sinterização de pós compactados baseando-se em uma outra suposição. Segundo ele, os átomos da superfície migram para os poros do material compactado através da difusão, preenchendo-os gradualmente. Este mecanismo é essencialmente diferente do postulado por Frenkel. Visto que, enquanto Pines visualiza a sinterização como preenchimento dos poros por átomos, Frenkel visualiza que ela ocorre através de um fluxo viscoso do cristal (PINES, 1946).

Em 1949, G. C. Kuczynski estudou experimentalmente a formação da interface entre duas partículas metálicas, com o objetivo de determinar quais dos mecanismos estavam presentes no processo de sinterização, considerando: o fluxo viscoso ou plástico, a evaporação e condensação, a difusão de volume e a difusão de superfície. Em seu estudo, Kuczynski chegou à conclusão de que à medida que se aumenta o tamanho das partículas e a temperatura, o mecanismo de sinterização é

predominantemente o da difusão de volume (KUCZYNSKI, 1949).

Os processos de sinterização podem ser divididos em dois tipos: sinterização em estado sólido e sinterização em fase líquida. A sinterização em estado sólido ocorre quando um pó compactado é sinterizado totalmente em estado sólido à temperatura de sinterização, enquanto a sinterização em fase líquida ocorre quando uma fase líquida está presente no pó compacto durante a sinterização. A Figura 3 ilustra os dois casos em um diagrama de fase esquemático. Na temperatura T_1 , a sinterização em estado sólido ocorre em um pó compacto com os componentes A–B na composição X_1 , enquanto na temperatura T_3 , a sinterização em fase líquida ocorre no mesmo pó compacto e com as mesmas frações (KANG, 2005).

Figura 3 - Diagrama de fase de uma mistura de componentes A e B



Fonte: (KANG, 2005).

Além da sinterização no estado sólido e da fase líquida, existem outros tipos de sinterização, como por exemplo, a sinterização transitória da fase líquida e a sinterização de fluxo viscoso. A sinterização do fluxo viscoso ocorre quando a fração volumétrica do líquido é suficientemente alta, de modo que a densificação completa do compacto pode ser alcançada por um fluxo viscoso da mistura grão-líquido sem que a forma do grão seja alterada durante a densificação. A sinterização transitória em fase líquida é uma combinação de sinterização em fase líquida e sinterização em estado sólido. Nesta técnica de sinterização, uma fase líquida se forma no compacto

em um estágio inicial de sinterização, mas o líquido desaparece à medida que a sinterização prossegue e a densificação é concluída no estado sólido. Um exemplo de sinterização transitória de fase líquida também pode ser encontrado no diagrama de fase da Figura 3 na temperatura T2. Como a temperatura T2 está acima da temperatura eutética na qual A e B tornam-se sólidos simultaneamente, uma fase líquida é formada durante o aquecimento, porém, essa fase líquida desaparece durante a sinterização, permanecendo apenas uma fase sólida, devido ao equilíbrio de fase em T2 (KANG, 2005).

Em uma comparação, a sinterização em fase líquida permite um maior controle microestrutural, e em geral, uma redução no custo total do processo. Já a sinterização em fase sólida, fornece melhores propriedades mecânicas (KANG, 2005).

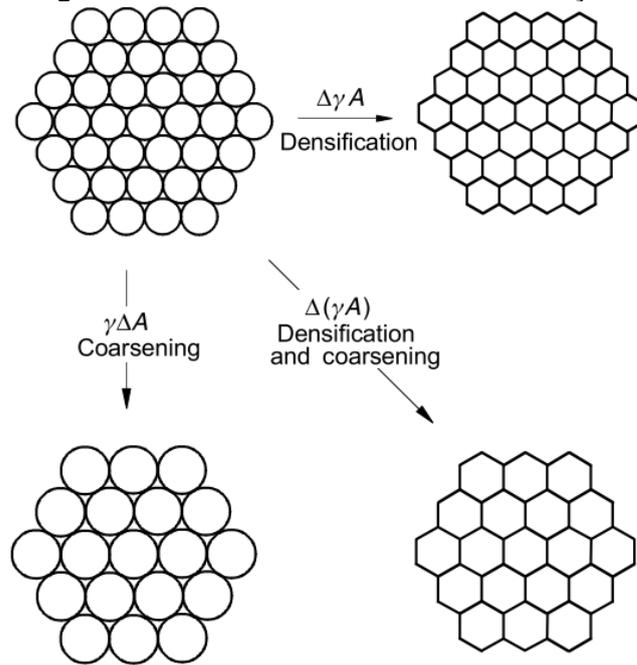
A força motriz que gera a sinterização é a redução da energia de superfície. A energia de superfície total de um pó compacto é expressa como γA , onde γ é a energia específica da superfície e A é a área total da superfície. A redução da energia total pode ser expressa através da equação 5:

$$\Delta(\gamma A) = A\Delta\gamma + \gamma\Delta A \quad \text{Eq 5.}$$

A mudança na energia interfacial ($\Delta\gamma$) é devida à densificação, e a mudança na área interfacial é devido ao crescimento dos grãos. Para sinterização em estado sólido, $\Delta\gamma$ está relacionado à substituição das interfaces sólido/vapor, por interfaces sólido/sólido. Como mostrado esquematicamente na Figura 4, dessa forma, a redução na energia interfacial total ocorre via densificação e crescimento (*coarsening*) dos grãos, sendo este, o fenômeno básico da sinterização (KANG, 2005).

As principais variáveis que determinam a microestrutura sinterizada de um pó compacto podem ser divididas em duas categorias: variáveis de material e variáveis de processo. As variáveis de material incluem: composição química, tamanho, forma, distribuição do tamanho, grau de aglomeração do pó compacto, etc. Essas variáveis influenciam a compressibilidade e sinterabilidade do pó (densificação e crescimento de grãos). Em particular, para compactos contendo mais de dois tipos de materiais, a homogeneidade da mistura é de primordial importância. As outras variáveis envolvidas na sinterização são principalmente variáveis termodinâmicas, como temperatura, tempo, atmosfera, pressão, taxa de aquecimento e refrigeração (KANG, 2005).

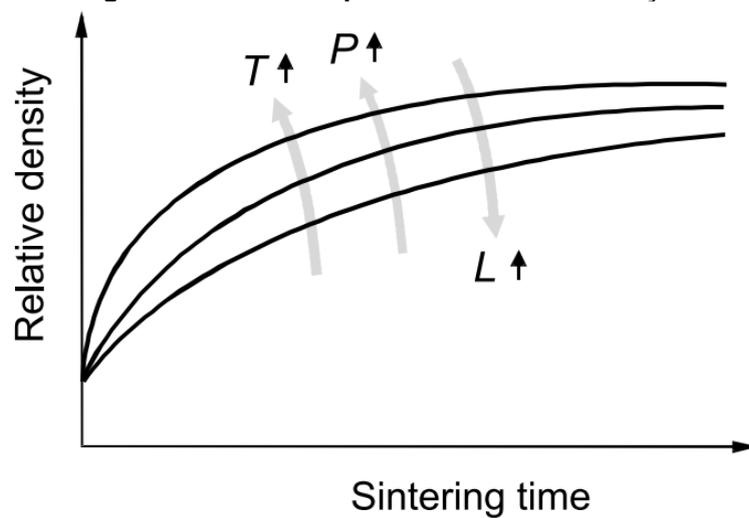
Figura 4 - Fenômenos básicos de sinterização



Fonte: (KANG, 2005).

Em geral, a taxa de sinterização aumenta com a redução do tamanho das partículas e/ou com o aumento da temperatura e do tempo de sinterização, demonstrado esquematicamente na Figura 5, onde T representa a temperatura, P a pressão e L o tamanho das partículas.

Figura 5 - Efeito dos parâmetros de sinterização



Fonte: (KANG, 2005).

2.3 Testes Mecânicos

Vários tipos de testes podem ser realizados para caracterizar as propriedades mecânicas de um propelente sólido, podendo ser multiaxiais, biaxiais ou unidirecionais.

Testes de estresse multiaxiais são significativamente mais difíceis de serem realizados em laboratório, e geralmente não são utilizados. Embora testes biaxiais sejam utilizados com frequência, os testes mais comuns e amplamente utilizados são os unidirecionais, devido à sua alta repetibilidade e baixa complexidade. Dentre eles, destacam-se os: testes de resistência à tração (usado para determinar um limite de tensão onde não ocorre danos significativos ao propelente), testes de compressão, testes de tenacidade à fratura e testes de tração em câmara pressurizada. A natureza do teste, o modo de teste e as condições ambientais utilizadas dependem do uso final e do tipo de dados a serem obtidos (KELLEY, 1969)

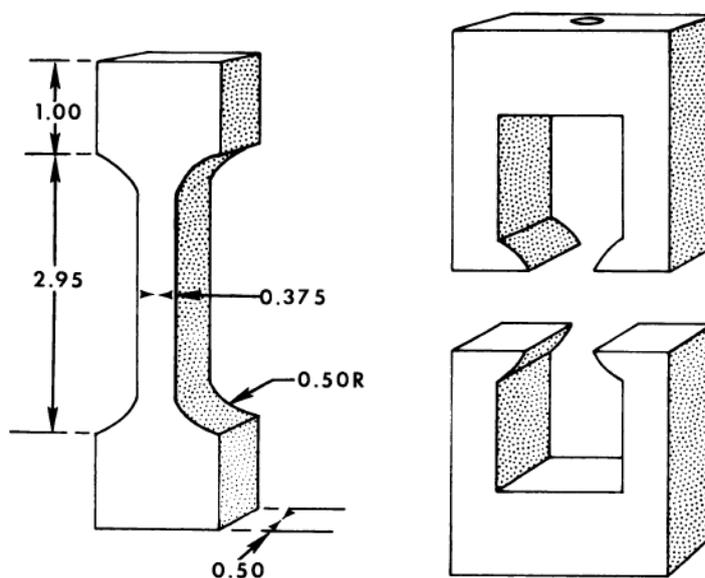
Embora testes laboratoriais possam ser realizados, através deles, não é possível descrever adequadamente o comportamento complexo envolvido durante a queima no interior de um motor-foguete. Isso ocorre devido a testes de laboratório serem realizados sob condições específicas de tensões (em vez de tensões tridimensionais complexas), com uma temperatura uniforme (em vez de um gradiente térmico) e geralmente sem danos prévios ao material. Em geral, esses testes são utilizados para comparações relativas de dados, e não para valores precisos da capacidade de tensão e deformação (SUTTON; SEIFERT, 2001).

Não existe um consenso sobre a melhor forma de caracterização de um propelente, porém, o teste mais comum realizado é o de tensão uniaxial com taxa constante de deformação. Além de ser utilizado como uma forma de controle de qualidade, esse tipo de teste auxilia no desenvolvimento de novos propelentes e na determinação de um critério de falha para um lote específico (SUTTON; SEIFERT, 2001).

O teste de tração JANAF recebe ampla aceitação entre os testes uniaxiais com taxa de deformação constante, devido à facilidade de preparação das amostras em grandes quantidades. A Figura 6 apresenta um exemplo de uma amostra produzida com dimensões específicas juntamente com um conjunto típico de garras para esse teste. A amostra pode ser preparada por corte, fundição ou fresagem. Sendo que a fresagem geralmente fornece uma amostra com uma qualidade superior,

e evita as irregularidades nas dimensões e composição normalmente produzidas pelos outros métodos (KELLEY, 1969).

Figura 6 – Amostra de tensão JANAF



Fonte: (KELLEY, 1969).

Um dos problemas enfrentados com esse teste é que as amostras tendem a extrudar nas garras quando uma tensão é aplicada, gerando erros substanciais e dificultando a obtenção de dados significativos. Vários métodos de testes utilizando esta técnica já foram desenvolvidos, porém, nenhum obteve resultados completamente satisfatórios. O teste de compressão diametral, por outro lado, evita esse tipo de problema, esse teste é realizado comprimindo um disco espesso de propelente no sentido radial (KELLEY, 1969).

Embora não seja perfeito, o teste de compressão diametral, tem sido utilizado para medir as propriedades de tração de materiais quebradiços, como concreto, rocha, carvão, polímeros, carbonetos cimentados, produtos farmacêuticos e cerâmica (ESSAHEB; ALBEDAH; BENYAHIA, 2011).

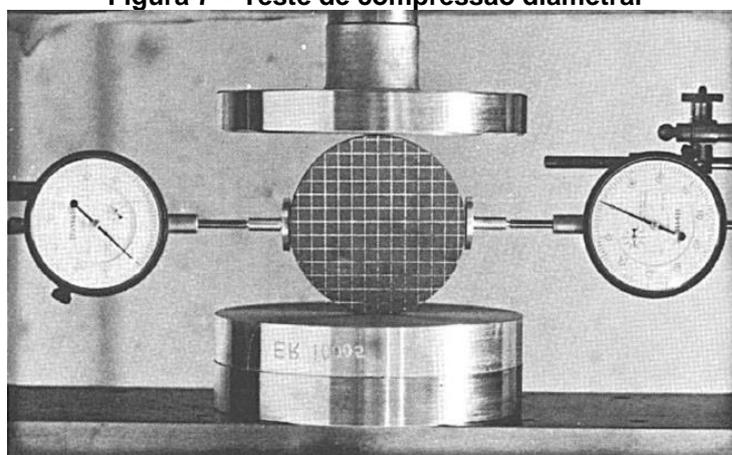
Em um teste para cerâmica, a fratura deve ser iniciada na região central do disco e não pelas tensões de contato geradas nos pontos de aplicação de carga. Técnicas tradicionais de análise fractográfica são comumente usadas para confirmar o estado de estresse em uma amostra ou componente de cerâmica (SWAB, 2011).

Os testes de compressão diametral são utilizados na indústria farmacêutica para encontrar a resistência ao esmagamento ou à tração dos comprimidos. Sendo que, para determinar a resistência à tração, os comprimidos devem se dividir em duas

metades iguais ao longo do plano diametral no momento da fratura. A fragmentação completa ocorre devido a um processo mais complexo, acontecendo geralmente em materiais quebradiços (FELL; NEWTON, 1970).

Em um teste de compressão diametral, Kelley (1969) recomenda que a relação entre o diâmetro e a espessura da amostra, devem ser de aproximadamente 3 para 1. A Figura 7 mostra um exemplo deste teste, a amostra é demarcada com linhas de grade para uma observação visual da sua deformação e os medidores são utilizados para medir as deformações desenvolvidas à medida que a amostra é comprimida.

Figura 7 – Teste de compressão diametral

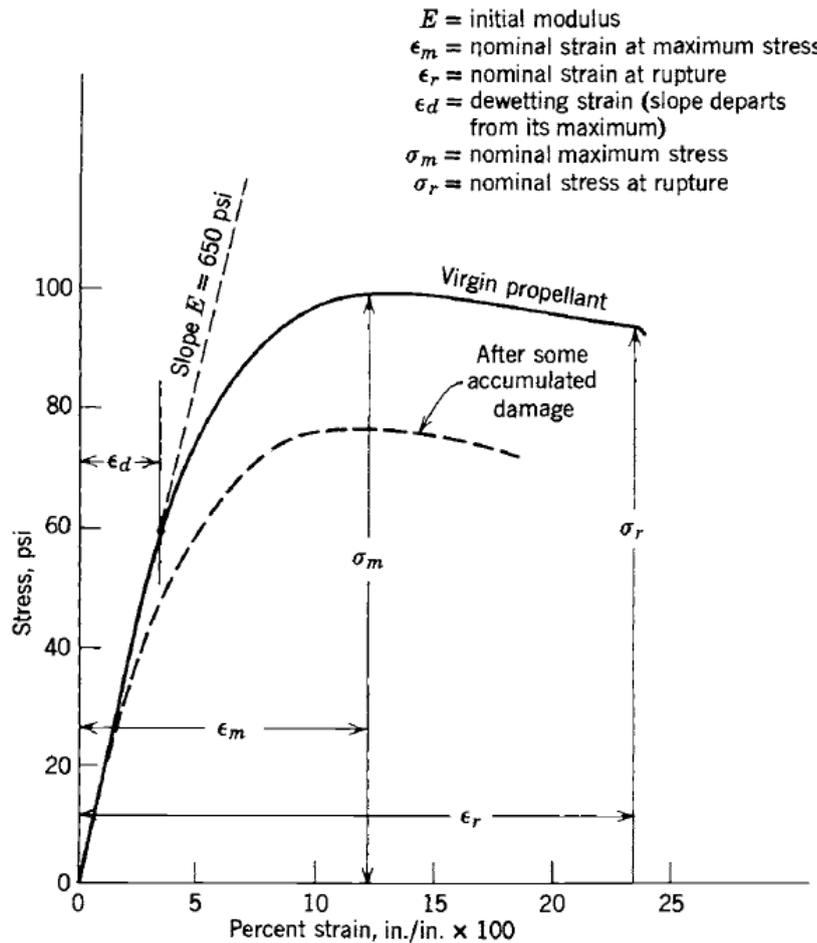


Fonte: (KELLEY, 1969).

O comportamento padrão de uma curva de estresse-deformação de um grão propelente em um teste de tensão uniaxial, é apresentado na Figura 8.

O termo *dewetting strain* " ϵ_d ", é a deformação correspondente a tensão máxima suportada pela amostra antes de danos internos irreparáveis ocorrerem. Sendo análoga ao limite de escoamento em materiais elásticos. A inclinação "*E*" *initial modulus*, não é normalmente usada em projetos, porém, pode ser utilizada como um parâmetro de controle de qualidade. O termo ϵ_m é a deformação correspondente ao limite máximo de tensão, e σ_r representa o limite máximo de deformação ou tensão de ruptura. Para os casos onde a amostra passa por carregamentos, transporte e descarga, a curva de estresse apresenta determinada variação, que é demonstrada através da linha pontilhada no gráfico (SUTTON; SEIFERT, 2001).

Figura 8 – Exemplo de uma curva tensão deformação de um propelente sólido

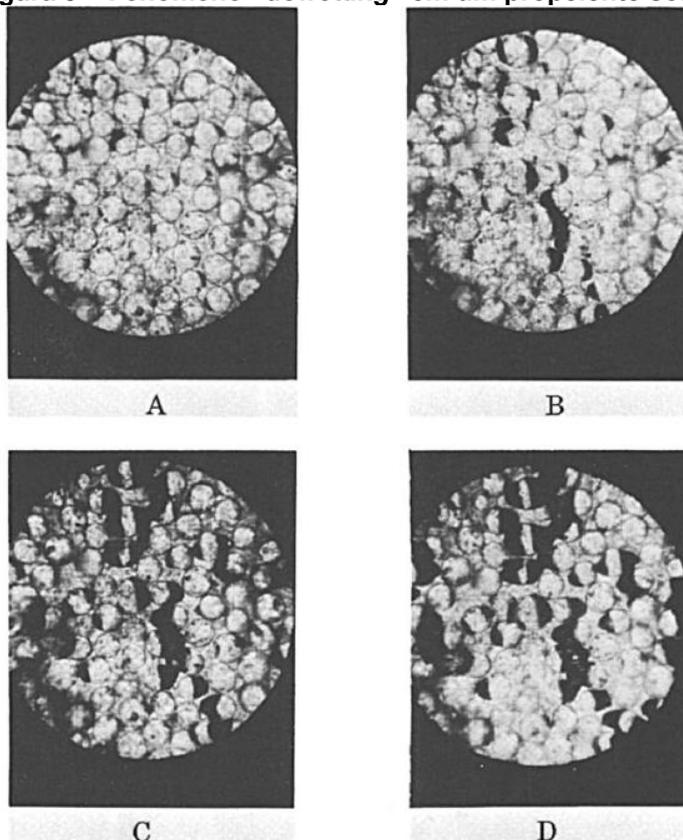


Fonte: (SUTTON; SEIFERT, 2001).

A Figura 9 ilustra o fenômeno “*dewetting*” que ocorre em propelentes sólidos compostos. Na figura, as deformações foram de: A, 5%; B 10%; C, 15%; D, 25%. Durante a compressão, o movimento relativo das partículas produz tensões suficientes para romper a ligação entre o oxidante e a matriz orgânica, ocasionando rachaduras microscópicas (áreas escuras) (KELLEY, 1969).

À medida em que ocorre a separação entre o oxidante e a matriz, a resistência do material chega a um limite máximo de tensão, e então decresce. Nessa fase, a deformação passa a ser sustentada apenas pelo aglutinante, até atingir a sua máxima deformação e romper sob a tensão de ruptura. No entanto, esse comportamento pode apresentar significativas variações em determinada amostra, provindas: da sua condição física; das diferenças de formulação e produção; e de diferenças nas condições do teste. Essa variabilidade pode ocasionar rompimentos localizados, diminuindo o limite máximo de tensão, e confundindo a interpretação dos resultados (KELLEY, 1969).

Figura 9 – Fenômeno “*dewetting*” em um propelente sólido



Fonte: (KELLEY, 1969).

Segundo SWAB (2011), existem controvérsias quanto a utilização da compressão diametral para o cálculo do módulo de determinado material. Porém, no presente trabalho, o teste de compressão diametral será utilizado apenas como uma forma de comparação entre as forças de rupturas das amostras sinterizadas e não sinterizadas de propelente, e não como uma forma de validação do teste ou como uma análise dos mecanismos envolvidos na distribuição da carga aplicada.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para os experimentos, foi utilizado o propelente sólido KNSU, com os bates produzidos através da compressão a frio seguido do processo de sinterização.

O propelente foi produzido utilizando açúcar refinado (sacarose), e o fertilizante Krista K (nitrato de potássio) com um grau de pureza de cerca de 95%. A razão O/F utilizada foi a recomendada por NAKKA (1984), sendo 65/35.

O processo de fabricação foi dividido em três etapas: a moagem; a compactação a frio; e a sinterização. Para uma melhor eficiência na primeira etapa e para evitar erros de medições mássicas devido à alta higroscopicidade dos materiais, os componentes foram previamente secados em uma estufa por 24 horas a 80 °C e em recipientes separados.

3.1 Moagem

Utilizando uma balança semi analítica, pesou-se 650 g de Krista K e 350 g de sacarose secos. Essa mistura permaneceu por 24 horas em um moinho de bolas com volume de $1024(\pm 12)$ cm³, a uma rotação de $63,8(\pm 0,1)$ rpm, com aproximadamente 230 esferas possuindo um diâmetro médio de $16,0(\pm 0,1)$ mm e massa de $5,3(\pm 0,3)$ g.

3.2 Compactação

Utilizando uma balança semianalítica, foram pesadas as amostras de propelente, que após, foram prensadas dentro de um molde em uma prensa hidráulica à cerca de 4,5 a 6 toneladas. De forma a diminuir o atrito do “socador” com as paredes do molde, foi adicionado grafite às paredes antes da adição do propelente.

Para a produção de todos os bates do primeiro ensaio (compressão axial), foi produzido um molde com um diâmetro de 24 mm e uma altura de 53 mm. Foram produzidas 24 amostras com uma massa específica aproximada de 1,65 g/cm³, que segundo FOLTRAN (2014), pode ser alcançada com uma pressão de compressão de cerca de 80MPa, sendo viável para o experimento.

No segundo ensaio (compressão diametral), para a produção de 48 amostras cilíndricas, foi mantido o mesmo molde com 24 mm de diâmetro com alteração no

“socador” para se obter uma altura de 8,3 mm, para se adequar a recomendação de KELLEY (1969) (razão diâmetro altura próximo de 3), sendo necessário cerca de 250 g de propelente.

3.3 Sinterização

Após a prensagem, as amostras foram todas sinterizadas separadamente, porém, em uma mesma estufa de forma a se evitarem possíveis erros de medições entre diferentes equipamentos. Todas as amostras foram sinterizadas na posição vertical (com a superfície plana do cilindro para baixo).

Os tempos de sinterização foram estimados por experiências empíricas prévias, não há na literatura dados referentes à temperatura ideal ou ao tempo ideal para sinterização desse material. Também não é possível obter um tempo ou temperatura exata por via de cálculos devido à ausência de dados com relação à variação da condutividade térmica com a densidade dos materiais, mudanças de temperatura, composição e granulometria. E também não há dados especificando a condutividade térmica da mistura na densidade e na composição estudada.

Para o primeiro ensaio, o teste de compressão axial, as amostras foram inseridas na estufa a temperatura ambiente. Então, a temperatura foi ajustada para a de sinterização. O tempo aproximado para atingir as temperaturas de 103, 120 e 137 °C foram de 25, 35 e 45 minutos respectivamente. Esses tempos foram contabilizados junto com o tempo de sinterização, ou seja, o tempo total de permanência na estufa foram os especificados na Tabela 1. Foi escolhida uma temperatura central de 120 °C, cerca de 2/3 da temperatura de fusão da sacarose (186 °C), e uma variação de 17 °C para mais e para menos. Experimentos prévios demonstraram uma alta deformação para temperaturas superiores a 140 °C. A Tabela 1 ainda apresenta as temperaturas e os tempos de sinterização de cada amostra. Os prefixos A, B e C representam as temperaturas de sinterização sendo 103, 120 e 137 °C respectivamente, as potências “1” e “2” representam os testes de compressão 1 (compressão axial) e 2 (compressão diametral) respectivamente.

Tabela 1 - Temperatura e tempo de sinterização do primeiro ensaio

| Amostras | T (°C) | t(h) |
|--|-----------------|------|
| 1 ¹ , 2 ¹ e 3 ¹ | Não sinterizado | |
| 1A1 ¹ , 1A2 ¹ e 1A3 ¹ | 103 | 4,5 |
| 2A1 ¹ , 2A2 ¹ e 2A3 ¹ | 103 | 7,5 |
| 1B1 ¹ , 1B2 ¹ e 1B3 ¹ | 120 | 3 |
| 2B1 ¹ , 2B2 ¹ e 2B3 ¹ | 120 | 6 |
| 3B1 ¹ , 3B2 ¹ e 3B3 ¹ | 120 | 9 |
| 1C1 ¹ , 1C2 ¹ e 1C3 ¹ | 137 | 4,5 |
| 2C1 ¹ , 2C2 ¹ e 2C3 ¹ | 137 | 7,5 |

Fonte: (Autoria própria 2020).

Para o segundo ensaio, o de compressão diametral, as temperaturas e os tempos de sinterização são apresentados na Tabela 2. Neste ensaio, as amostras foram inseridas após a estufa atingir a temperatura de sinterização. Foi escolhida uma temperatura central de 125 °C, e uma variação de 15 °C para mais e para menos, com o intuito de avaliar o extremo da temperatura de sinterização. O tempo de sinterização foi arbitrado.

Tabela 2 - Temperatura e tempo de sinterização do segundo ensaio

| Amostra | T (°C) | t(h) |
|-------------------------------------|-----------------|------|
| 1 ² a 8 ² | Não sinterizado | 0 |
| 1A ² a 8A ² | 110 | 1,5 |
| 1B1 ² a 1B8 ² | 125 | 0,75 |
| 2B8 ² a 2B8 ² | 125 | 1,5 |
| 3B1 ² a 3B8 ² | 125 | 3 |
| 1C ² a 8C ² | 140 | 1,5 |

Fonte: (Autoria própria 2020).

Para evitar possíveis rachaduras causadas por choque térmico, após atingirem o tempo de sinterização a temperatura da estufa era ajustada para 75 °C e após atingir essa temperatura era aguardado mais 15 minutos com a porta da estufa entreaberta, para então retirar as amostras. Todas as amostras eram envoltas em papel toalha e armazenadas com porções de sílica em frascos de vidro fechado com tampa de rosca.

Para o primeiro ensaio (compressão axial), foram medidos os diâmetros da base, diâmetro central e diâmetro superior, além de três medidas cruzadas de altura para cada bate propelente. A partir dessas medidas foi feita uma média do diâmetro e altura de cada bate, que foram utilizadas para o cálculo do volume e da densidade.

Para o segundo ensaio, devido à menor altura dos bates, foram realizadas

duas medidas cruzadas de diâmetro e altura, a média dessas medidas foi utilizada no cálculo do volume e da densidade das amostras. Diferente do primeiro ensaio, foram tomadas as medidas antes e depois da sinterização. Cada medida de altura e diâmetro é uma média de 16 medições (8 bates com 2 medidas cada).

3.4 Ensaios Mecânicos e De Higroscopicidade

Ambos os testes de compressão axial e diametral foram realizados no equipamento modelo WDW-100E, da fabricante Time Group Inc, com nível de precisão de carga de $\pm 0,5\%$ e resolução de curso de 0,001 mm.

As taxas de compressão geralmente utilizadas em testes de compressão axial são relativamente lentas e em regime "quase estático". Segundo (THORNTON; CIOMOCOS; ADAMS, 2004) a tensão de ruptura é atingida após a propagação de uma ou algumas rachaduras, sendo relativamente insensível à taxa de compressão.

SWAB (2011) utilizou o teste de compressão diametral para determinar a resistência de espinélio de aluminato de magnésio utilizando uma taxa de compressão de 0,5 mm/min. Já FELL em 1970, utilizou-se do mesmo teste para determinar a resistência de tabletes de lactose a uma taxa de compressão de 1 mm/min. Para o teste de compressão diametral dos bates propelentes no presente estudo, foi utilizada uma taxa de compressão de 0,25 mm/min, devido à disponibilidade do equipamento utilizado.

O teste de umidade consistiu na aferição da quantidade de água absorvida pelo material em uma sala com a umidade parcialmente controlada. Foram produzidos dois bates propelentes cilíndricos de base 24mm e com densidade aproximada de 1,7 g/cm³. Sendo que o primeiro (H1) foi sinterizado por 3 horas a 125 °C e o segundo (H2) não sinterizado.

Os bates propelentes permaneceram em uma balança analítica para aferição das suas respectivas massas. Foi utilizado um umidificador de ambiente para manter uma alta umidade e três termo-higrômetros para aferição da umidade ambiente.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 3 e 4 apresentam as médias das medidas de altura e diâmetro, densidade e massa das amostras classificadas por temperatura e tempo de sinterização do primeiro ensaio após o processo de sinterização. Todas as medidas são apresentadas no Apêndice B.

Tabela 3 - Média das dimensões e densidade pós-sinterização do primeiro ensaio

| Amostras | Massa (g) | Altura (mm) | Diâmetro (mm) | Densidade (g/cm ³) |
|--|---------------|---------------|---------------|--------------------------------|
| 1 ¹ , 2 ¹ e 3 ¹ | 37,07 (±0,01) | 51,97 (±0,15) | 23,90 (±0,03) | 1,59 (±0,01) |
| 1A1 ¹ , 1A2 ¹ e 1A3 ¹ | 37,06 (±0,01) | 52,24 (±0,17) | 23,92 (±0,02) | 1,58 (±0,01) |
| 2A1 ¹ , 2A2 ¹ e 2A3 ¹ | 37,07 (±0,01) | 52,30 (±0,11) | 23,91 (±0,02) | 1,58 (±0,01) |
| 1B1 ¹ , 1B2 ¹ e 1B3 ¹ | 37,06 (±0,01) | 52,19 (±0,15) | 23,90 (±0,01) | 1,58 (±0,01) |
| 2B1 ¹ , 2B2 ¹ e 2B3 ¹ | 36,98 (±0,01) | 52,21 (±0,20) | 23,89 (±0,01) | 1,58 (±0,01) |
| 3B1 ¹ , 3B2 ¹ e 3B3 ¹ | 36,92 (±0,01) | 52,40 (±0,09) | 23,89 (±0,02) | 1,57 (±0,01) |
| 1C1 ¹ , 1C2 ¹ e 1C3 ¹ | 37,08 (±0,01) | 52,13 (±0,10) | 23,83 (±0,07) | 1,59 (±0,01) |
| 2C1 ¹ , 2C2 ¹ e 2C3 ¹ | 37,06 (±0,01) | 52,27 (±0,15) | 23,85 (±0,05) | 1,59 (±0,01) |

Fonte: Autoria própria (2020)

Tabela 4 - Média das dimensões e densidade pré e pós sinterização do segundo ensaio

| Amostras | Massa (g) | Altura (mm) | Diâmetro (mm) | Densidade (g/cm ³) |
|-------------------------------------|--------------|--------------|---------------|--------------------------------|
| Pré-sinterização | | | | |
| 1 ² a 8 ² | 6,36 (±0,01) | 8,33 (±0,04) | 23,99 (±0,01) | 1,69 (±0,01) |
| 1A ² a 8A ² | 6,36 (±0,01) | 8,22 (±0,03) | 23,95 (±0,01) | 1,72 (±0,01) |
| 1B1 ² a 1B8 ² | 6,39 (±0,01) | 8,31 (±0,03) | 24,00 (±0,01) | 1,70 (±0,01) |
| 2B1 ² a 2B8 ² | 6,36 (±0,01) | 8,33 (±0,05) | 23,99 (±0,01) | 1,69 (±0,01) |
| 3B1 ² a 3B8 ² | 6,35 (±0,01) | 8,32 (±0,07) | 24,00 (±0,01) | 1,69 (±0,01) |
| 1C ² a 8C ² | 6,37 (±0,01) | 8,27 (±0,06) | 23,95 (±0,01) | 1,71 (±0,02) |
| Pós-sinterização | | | | |
| 1A ² a 8A ² | 6,34 (±0,01) | 8,22 (±0,06) | 23,96 (±0,01) | 1,71 (±0,01) |
| 1B1 ² a 1B8 ² | 6,41 (±0,01) | 8,31 (±0,04) | 23,98 (±0,01) | 1,71 (±0,01) |
| 2B1 ² a 2B8 ² | 6,36 (±0,01) | 8,33 (±0,03) | 23,98 (±0,01) | 1,69 (±0,01) |
| 3B1 ² a 3B8 ² | 6,35 (±0,01) | 8,32 (±0,05) | 23,96 (±0,01) | 1,69 (±0,01) |
| 1C ² a 8C ² | 6,34 (±0,01) | 8,50 (±0,28) | 24,02 (±0,07) | 1,65 (±0,03) |

Fonte: Autoria própria (2020)

Todas as medidas detalhadas estão presentes no Apêndice 2

O desvio padrão da densidade para ambos os casos foi calculado utilizando todas as medições (e não a média apresentada na tabela). O primeiro ensaio

apresentou um desvio padrão médio na densidade de $0,009 \text{ g/cm}^3$, com o coeficiente de variação sendo $0,55\%$. Para o segundo ensaio o desvio padrão médio da densidade antes e depois da sinterização foi de $0,015$ e $0,027 \text{ g/cm}^3$ e o coeficiente de variação $0,88$ e $1,61\%$ respectivamente.

Com os dados da segunda batelada, foi possível notar um aumento do desvio padrão da densidade após a sinterização. Isso ocorreu devido ao fato de os bates C^2 terem deformado no processo de sinterização devido à alta temperatura ($140 \text{ }^\circ\text{C}$). Excluindo os dados dos bates C^2 , o desvio padrão depois da sinterização fica $0,013 \text{ g/cm}^3$ com um coeficiente de variação de $0,75\%$, sendo menor que o não sinterizado. Demonstrando que o processo de sinterização acarretou em uma menor variabilidade das dimensões dos bates propelentes. Provavelmente, devido ao crescimento e densificação dos grãos durante a sinterização.

Apesar de não ter ocorrido um aumento significativo da densidade após o processo, o aspecto visual das amostras demonstrou que ocorreu um “alisamento” da superfície, deixando os bates com um aspecto cerâmico. Apesar de testes erosivos não terem sido realizados, essa “ceramificação” dos bates propelentes trouxeram às superfícies uma característica mais rígida e menos erosiva. A erosão é um fator importante no controle da pressão e conseqüentemente da taxa de queima do combustível sólido na câmara de combustão de motores-foguetes.

Como mencionado previamente, amostras sinterizadas a temperaturas iguais ou superiores a $140 \text{ }^\circ\text{C}$ sofrem deformações significativas. Além das deformações, as amostras C^2 apresentaram rachaduras externas, como mostrado na Figura 10. Após os testes de compressão, foi analisado o interior da amostra, sendo possível notar que ocorreu uma caramelização do propelente no interior dos bates C^2 .

Figura 10 - Exterior e interior de um bate C^2 sinterizado a $140 \text{ }^\circ\text{C}$



Fonte: (Autoria própria 2020)

A Figura 11 apresenta o antes e depois da sinterização das amostras C^2 s, e a Figura 12 mostra a superfície inferior que ficou em contato com a base. O Apêndice 1 apresenta as imagens do antes e depois de todas as amostras da segunda batelada.

Figura 11 - Antes e depois dos bates propelentes C² sinterizados a 140 °C por 1,5 horas



Fonte: (Autoria própria 2020)

Figura 12 - Parte inferior dos bates C²



Fonte: (Autoria própria 2020)

Novamente é possível notar que ocorreu a caramelização da sacarose no processo de sinterização à 140 °C. Tal efeito, compromete seriamente a performance e a segurança dos bates durante a queima no interior de um motor-foguete.

4.1 Compressão Axial

A tabela 5 apresenta a força máxima, tensão máxima, deslocamento e deformação das amostras do teste de compressão axial. As médias das tensões máximas atingidas para cada tempo e temperatura de sinterização são apresentadas na Figura 13.

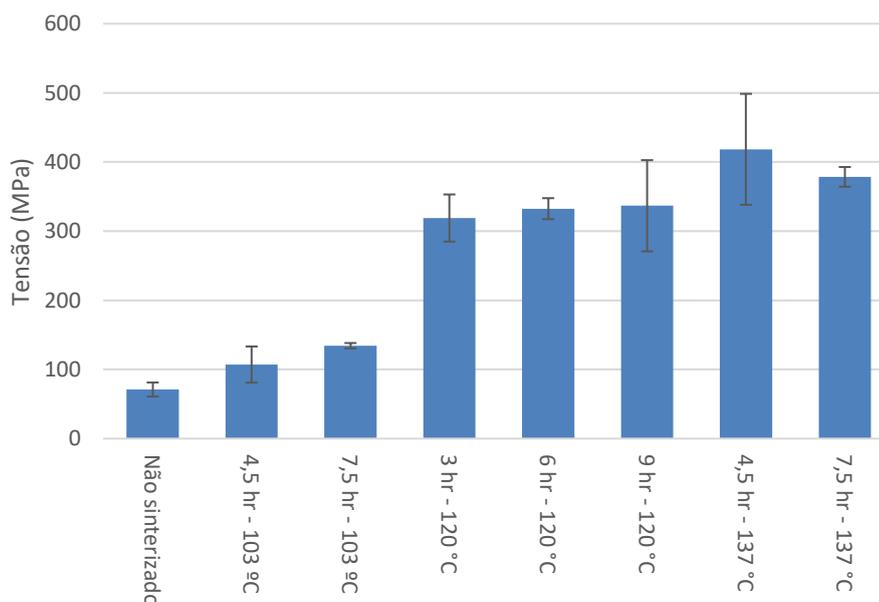
Tabela 5 - Dados do teste de compressão axial

| ID | T (°C) | t (h) | Força máxima (ton) | Tensão máxima (MPa) | Deslocamento (mm) | Deformação |
|------------------|--------|-------|--------------------|---------------------|-------------------|------------|
| 1 ¹ | - | - | 3,0 | 66 | 0,80 | 0,0153 |
| 2 ¹ | - | - | 3,8 | 83 | 0,79 | 0,0151 |
| 3 ¹ | - | - | 2,9 | 64 | 0,68 | 0,0132 |
| 1A1 ¹ | 103 | 4,5 | 3,8 | 83 | 0,49 | 0,0094 |
| 1A2 ¹ | 103 | 4,5 | 4,8 | 104 | 0,61 | 0,0117 |
| 1A3 ¹ | 103 | 4,5 | 6,2 | 135 | 0,72 | 0,0137 |
| 2A1 ¹ | 103 | 7,5 | 6,0 | 132 | 0,68 | 0,0130 |
| 2A2 ¹ | 103 | 7,5 | 6,1 | 133 | 0,79 | 0,0150 |
| 2A3 ¹ | 103 | 7,5 | 6,4 | 139 | 0,65 | 0,0125 |
| 1B1 ¹ | 120 | 3 | 15,8 | 344 | 1,17 | 0,0225 |
| 1B2 ¹ | 120 | 3 | 15,2 | 332 | 1,07 | 0,0206 |
| 1B2 ¹ | 120 | 3 | 12,8 | 280 | 1,06 | 0,0202 |
| 2B1 ¹ | 120 | 6 | 14,5 | 318 | 1,15 | 0,0220 |
| 2B2 ¹ | 120 | 6 | 15,9 | 348 | 1,10 | 0,0211 |
| 2B3 ¹ | 120 | 6 | 15,2 | 331 | 1,12 | 0,0216 |
| 3B1 ¹ | 120 | 9 | 12,2 | 267 | 1,09 | 0,0208 |
| 3B2 ¹ | 120 | 9 | 18,2 | 398 | 1,19 | 0,0227 |
| 3B3 ¹ | 120 | 9 | 15,8 | 346 | 1,11 | 0,0212 |
| 1C1 ¹ | 137 | 4,5 | 21,3 | 468 | 1,67 | 0,0320 |
| 1C2 ¹ | 137 | 4,5 | 14,8 | 326 | 1,20 | 0,0231 |
| 1C3 ¹ | 137 | 4,5 | 21,0 | 461 | 1,74 | 0,0333 |
| 2C1 ¹ | 137 | 7,5 | 17,5 | 384 | 1,26 | 0,0240 |
| 2C2 ¹ | 137 | 7,5 | 16,6 | 362 | 1,26 | 0,0241 |
| 2C3 ¹ | 137 | 7,5 | 17,7 | 389 | 1,51 | 0,0291 |

Fonte: Autoria própria (2020)

Obs: Deslocamento e Deformação referentes à tensão máxima.

Figura 13 - Média das tensões máximas do primeiro ensaio



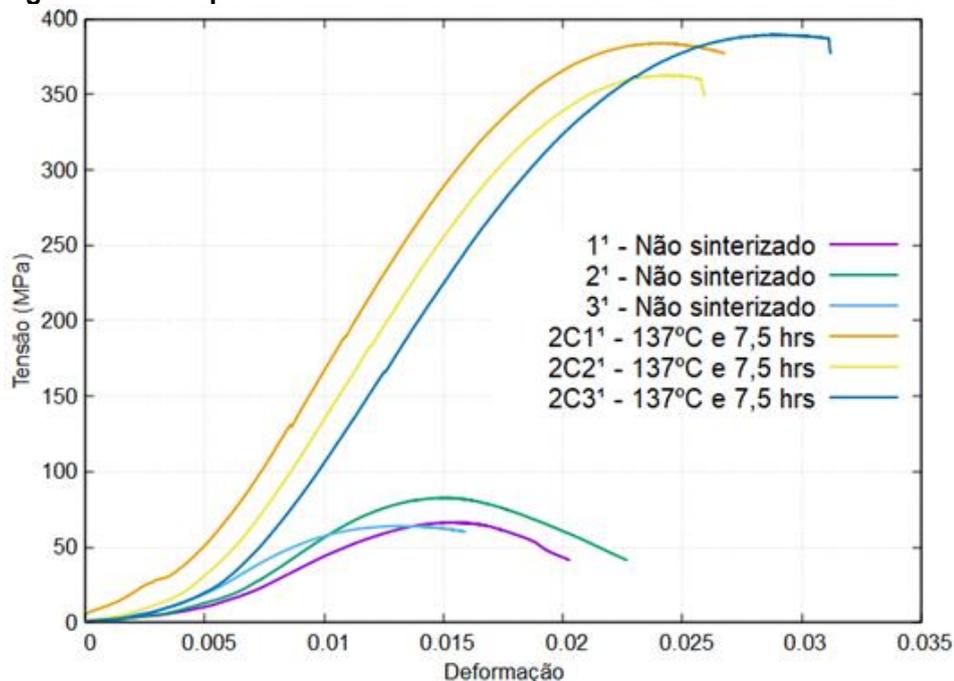
Fonte: Autoria própria (2020)

As amostras sinterizadas a 137 °C por 4,5 horas foram as que apresentaram

a maior média de tensão máxima (418 MPa), cerca de 589% maior do que as amostras não sinterizadas (71 MPa), porém, também foram as que apresentaram o maior desvio padrão (80,23 MPa). Esse alto desvio padrão pode ser atribuído a uma amostra que obteve resultado atípico em relação às demais, a amostra 1C1¹ e 1C3¹ obtiveram uma tensão máxima de 468 MPa e 461 MPa respectivamente, enquanto a amostra 1C2¹ (sinterizada pelo mesmo tempo e temperatura) obteve uma tensão máxima de 326 MPa, cerca de 30% a menos. Isso pode ter ocorrido devido a micro rachaduras no bate propelente, que podem ter sido causadas pelo choque térmico ao retirar da estufa ou por colisões durante o transporte, porém, tais hipóteses são inconclusivas.

As amostras que foram sinterizadas a 137 °C por 7,5 horas, sustentaram uma tensão máxima 573% maior do que as não sinterizadas, apresentando o segundo menor desvio padrão das amostras sinterizadas (14,25 MPa). As tensões máximas de tais amostras foram de 384 MPa (2C1¹), 362 MPa (2C2¹) e 389 MPa (2C3¹). A Figura 14 apresenta uma comparação dos resultados obtidos no teste de compressão axial das amostras não sinterizadas e das amostras sinterizadas a 137 °C por 7,5 horas.

Figura 14 – Compressão axial das amostras sinterizadas e não sinterizadas



Fonte: Autoria própria (2020)

Um gráfico para cada teste é apresentado no Apêndice C.

Através dos experimentos, foi possível constatar que o aumento da temperatura de sinterização acarreta em um aumento significativo das tensões máximas, já o tempo de sinterização possui uma menor influência.

4.2 Compressão diametral

A Tabela 6 apresenta a força de ruptura de cada amostra utilizada no teste de compressão diametral.

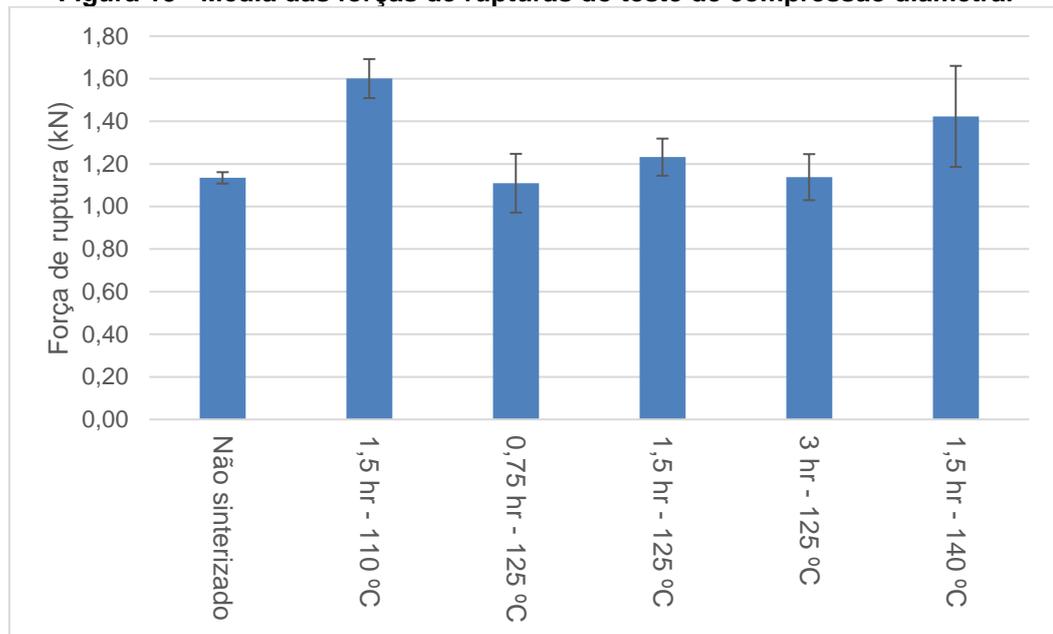
| Tabela 6 - Dados do teste de compressão diametral | | | | | | |
|---|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|
| Tempo (h) | - | 1,5 | 0,75 | 1,5 | 3 | 1,5 |
| Temp. (°C) | - | 110 | 125 | 125 | 125 | 140 |
| Força de ruptura (kN) | | | | | | |
| # Teste | Não sinterizado | A ² | 1B ² | 2B ² | 3B ² | C ² |
| 1 | 1,231 | 1,810 | 0,869 | 1,124 | 0,970 | 1,094 |
| 2 | 1,116 | 1,500 | 1,119 | 1,149 | 0,746 | 2,099 |
| 3 | 1,205 | 1,300 | 0,959 | 0,907 | 1,253 | 1,240 |
| 4 | 1,125 | 1,590 | 0,838 | 1,395 | 1,142 | 2,131 |
| 5 | 1,098 | 1,832 | 1,466 | 1,377 | 1,397 | 1,187 |
| 6 | 1,097 | 1,680 | 1,401 | 1,401 | 1,071 | 1,501 |
| 7 | 1,116 | 1,435 | 1,399 | 1,325 | 1,384 | 0,783 |
| 8 | 1,086 | 1,658 | 0,823 | 1,175 | 1,139 | 1,348 |

Fonte: Autoria própria (2020)

A Figura 15 apresenta as médias das forças de ruptura no teste de compressão diametral dos bates propelentes sinterizados à diferentes tempos e temperaturas.

As amostras sinterizadas por 1,5 horas e 110 °C suportaram 40% mais carga que as não sinterizadas. Porém, diferentemente do teste de compressão axial, as amostras estudadas pelo método da compressão diametral não apresentaram melhoras significativas acima da temperatura de 110 °C.

Uma hipótese para esse resultado, é a de que como as amostras para este teste foram inseridas na estufa já na temperatura de sinterização, possa ter ocorrido uma densificação mais rápida dos grãos na superfície exterior da amostra. Essa sinterização mais acelerada na superfície, impediu a passagem do ar presente no interior dos bates, que com o aquecimento e aumento do volume desse gás, possa ter ocorrido o surgimento de rachaduras e/ou lacunas internas, comprometendo a resistência mecânica dos bates propelentes.

Figura 15 - Média das forças de rupturas do teste de compressão diametral

Fonte: Autoria própria (2020)

Os testes foram realizados em dias diferentes, sendo assim, uma outra hipótese seria de que a umidade no dia do teste de compressão diametral possa ter interferido nos resultados, visto a alta higroscopicidade do material. Para estudar essa hipótese, foi realizado um teste para um melhor entendimento da propriedade neste material.

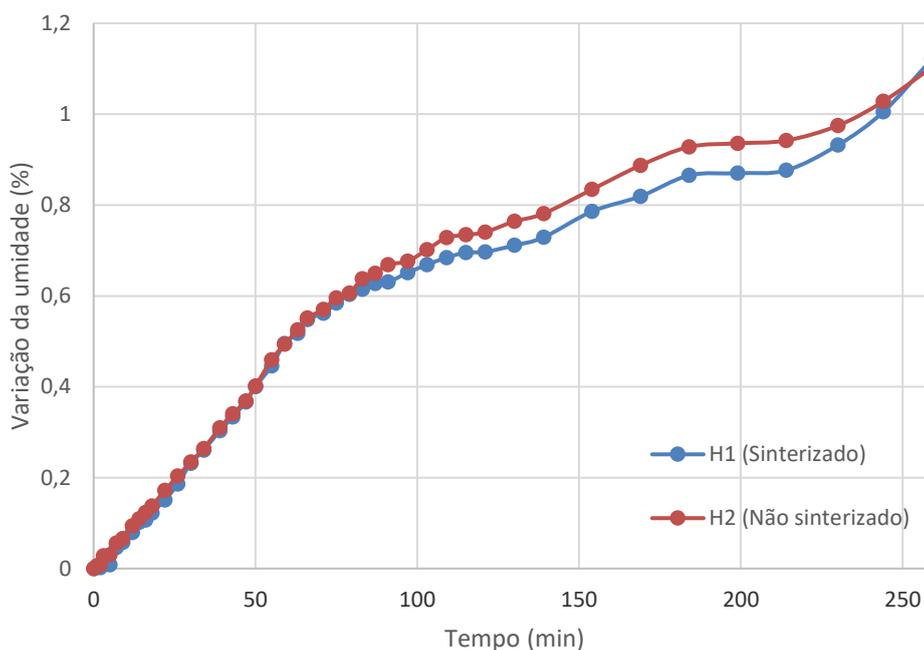
4.3 Teste De Umidade

A umidade do ambiente variou durante o experimento, com um mínimo de 70% e um máximo de 92%. A Tabela 7 e a Figura 16 apresentam a massa dos bates propelentes nos intervalos de tempo observado. Três termo-higrômetros foram utilizados para a leitura da umidade, o primeiro sendo mantido ao lado esquerdo da balança 1 (com o bate H1 sinterizado) o segundo entre as duas balanças e o terceiro ao lado direito da balança 2 (com o bate H2 não sinterizado). Em geral, a leitura do termo-higrômetro 1 foi ligeiramente maior que a do 2, que foi maior que a do 3.

Tabela 7 - Variação da umidade em bates propelentes

| Tempo (min) | Variação de massa (g) | | | | Variação relativa da umidade (%) | |
|----------------|-----------------------|--------|---------|--------|-------------------------------------|------|
| | H1 (g) | H2 (g) | H1 | H2 | H1 | H2 |
| 0 | 6,2995 | 6,4022 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1 | 6,2993 | 6,4026 | -0,0002 | 0,0004 | 0,00 | 0,01 |
| 2 | 6,2996 | 6,4027 | 0,0001 | 0,0005 | 0,00 | 0,01 |
| 3 | 6,2992 | 6,4040 | -0,0003 | 0,0018 | 0,00 | 0,03 |
| 5 | 6,3000 | 6,4041 | 0,0005 | 0,0019 | 0,01 | 0,03 |
| 7 | 6,3024 | 6,4058 | 0,0029 | 0,0036 | 0,05 | 0,06 |
| 9 | 6,3031 | 6,4064 | 0,0036 | 0,0042 | 0,06 | 0,07 |
| 12 | 6,3045 | 6,4082 | 0,0050 | 0,0060 | 0,08 | 0,09 |
| 14 | 6,3059 | 6,4092 | 0,0064 | 0,0070 | 0,10 | 0,11 |
| 16 | 6,3062 | 6,4101 | 0,0067 | 0,0079 | 0,11 | 0,12 |
| 18 | 6,3072 | 6,4110 | 0,0077 | 0,0088 | 0,12 | 0,14 |
| 22 | 6,3090 | 6,4132 | 0,0095 | 0,0110 | 0,15 | 0,17 |
| 26 | 6,3112 | 6,4152 | 0,0117 | 0,0130 | 0,19 | 0,20 |
| 30 | 6,3141 | 6,4172 | 0,0146 | 0,0150 | 0,23 | 0,23 |
| 34 | 6,3159 | 6,4191 | 0,0164 | 0,0169 | 0,26 | 0,26 |
| 39 | 6,3186 | 6,4220 | 0,0191 | 0,0198 | 0,30 | 0,31 |
| 43 | 6,3205 | 6,4240 | 0,0210 | 0,0218 | 0,33 | 0,34 |
| 47 | 6,3226 | 6,4258 | 0,0231 | 0,0236 | 0,37 | 0,37 |
| 50 | 6,3247 | 6,4279 | 0,0252 | 0,0257 | 0,40 | 0,40 |
| 55 | 6,3276 | 6,4316 | 0,0281 | 0,0294 | 0,45 | 0,46 |
| 59 | 6,3307 | 6,4338 | 0,0312 | 0,0316 | 0,50 | 0,49 |
| 63 | 6,3321 | 6,4358 | 0,0326 | 0,0336 | 0,52 | 0,52 |
| 66 | 6,3340 | 6,4375 | 0,0345 | 0,0353 | 0,55 | 0,55 |
| 71 | 6,3349 | 6,4387 | 0,0354 | 0,0365 | 0,56 | 0,57 |
| 75 | 6,3363 | 6,4403 | 0,0368 | 0,0381 | 0,58 | 0,60 |
| 79 | 6,3375 | 6,4410 | 0,0380 | 0,0388 | 0,60 | 0,61 |
| 83 | 6,3382 | 6,4430 | 0,0387 | 0,0408 | 0,61 | 0,64 |
| 87 | 6,3390 | 6,4438 | 0,0395 | 0,0416 | 0,63 | 0,65 |
| 91 | 6,3392 | 6,4450 | 0,0397 | 0,0428 | 0,63 | 0,67 |
| 97 | 6,3405 | 6,4455 | 0,0410 | 0,0433 | 0,65 | 0,68 |
| 103 | 6,3416 | 6,4471 | 0,0421 | 0,0449 | 0,67 | 0,70 |
| 109 | 6,3426 | 6,4488 | 0,0431 | 0,0466 | 0,68 | 0,73 |
| 115 | 6,3433 | 6,4492 | 0,0438 | 0,0470 | 0,70 | 0,73 |
| 121 | 6,3434 | 6,4496 | 0,0439 | 0,0474 | 0,70 | 0,74 |
| 130 | 6,3443 | 6,4511 | 0,0448 | 0,0489 | 0,71 | 0,76 |
| 139 | 6,3454 | 6,4522 | 0,0459 | 0,0500 | 0,73 | 0,78 |
| 154 | 6,3490 | 6,4556 | 0,0495 | 0,0534 | 0,79 | 0,83 |
| 169 | 6,3511 | 6,4590 | 0,0516 | 0,0568 | 0,82 | 0,89 |
| 184 | 6,3540 | 6,4616 | 0,0545 | 0,0594 | 0,87 | 0,93 |
| 199 | 6,3543 | 6,4621 | 0,0548 | 0,0599 | 0,87 | 0,94 |
| 214 | 6,3547 | 6,4625 | 0,0552 | 0,0603 | 0,88 | 0,94 |
| 230 | 6,3582 | 6,4646 | 0,0587 | 0,0624 | 0,93 | 0,97 |
| 244 | 6,3628 | 6,4680 | 0,0633 | 0,0658 | 1,00 | 1,03 |
| 259 | 6,3701 | 6,4728 | 0,0706 | 0,0706 | 1,12 | 1,10 |

Fonte: Autoria própria (2020)

Figura 16 - Evolução da variação da umidade vs tempo nos bates propelentes

Fonte: Autoria própria (2020)

Os bates propelentes apresentaram uma evolução da umidade semelhante, implicando que a sinterização no tempo e temperatura estudados, não causou mudanças significativas na higroscopicidade do material.

Apesar de atingirem cerca de 1% de umidade, as amostras apresentaram aparências de estarem secas ao final de 260 minutos. Não sendo perceptível mudanças na questão da erosão superficial.

Até aproximadamente os 80 minutos e após os 220 minutos, a umidade lida pelos três termo-higrômetros foram maiores que 85%. É perceptível um aumento do ângulo de inclinação da curva de umidade nesses momentos. Sendo um nível de umidade não recomendável para o manuseio do material.

Com relação ao teste de compressão diametral, as amostras ficaram expostas a umidade ambiente por cerca de 5 minutos. Tempo relativamente curto para haver uma mudança significativa.

5 CONCLUSÃO

Com o método proposto para a produção de bates propelentes prensados a frio e sinterizados, foi possível realizar a produção de 72 amostras obtendo um desvio padrão médio de $0,013 \text{ g/cm}^3$. Provando a eficácia e repetibilidade desse método.

A sinterização nas temperaturas e tempos estudados, não acarretaram em mudanças significativas na densidade dos bates propelentes. Já com relação a resistência mecânica, o teste de compressão axial comprovou um aumento de 589% na tensão máxima em amostras sinterizadas até $137 \text{ }^\circ\text{C}$. Mesmo havendo dados inconclusivos com relação ao teste de compressão diametral bates sinterizados à $110 \text{ }^\circ\text{C}$ e 1,5 horas suportaram 40% a mais de carga antes da falha. Temperaturas superiores a $140 \text{ }^\circ\text{C}$, causaram deformações nas amostras.

Os bates propelentes sinterizados apresentam uma aparência menos erosiva na sua superfície. Sabendo-se que a erosão do propelente é um fator primordial para um bom desempenho de um motor-foguete, um estudo sobre o efeito da sinterização nessa característica torna-se necessário.

Com o teste de higroscopicidade, foi possível verificar que uma umidade do ar superior a 85% ocasiona em um aumento significativo da taxa de aumento da umidade nos bates propelentes, sendo não recomendável para o manuseio dos mesmos. Ainda neste teste, foi possível notar que a sinterização a $125 \text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas não afetou significativamente na higroscopicidade.

Não há estudos na literatura referentes a processos de sinterização de propelentes prensados a frio, dessa forma, vários estudos tornam-se necessários para avaliar as demais características desse processo, como taxa de queima, higroscopicidade do propelente fundido e sinterizado, erosão, comparação das propriedades mecânicas com bates produzidos com o processo de fusão, desempenho em campo e avaliação do processo de produção em outros propelentes.

REFERÊNCIAS

- ALLSEN, T. **The rise of the Mongolian empire and Mongolian rule in north China**. New Jersey: Cambridge University Press, 1994.
- BARRY, B. **NASA History Division - PROPELLANTS**. Disponível em: <<https://history.nasa.gov/conghand/propelnt.htm>>. Acesso em: 28 maio. 2020.
- BRAEUNIG, R. A. **Rocket and Space Technology**. Disponível em: <<https://www.scss.tcd.ie/Stephen.Farrell/ipn/background/Braeunig/index.htm>>. Acesso em: 28 maio. 2020.
- BRINLEY, B. R. **Rocket Manual for Amateurs**. New York: Bellantine Books, 1960.
- DAVE, P. N. **Solid propellants: AP/HTPB composite propellants** *Arabian Journal of Chemistry* Elsevier B.V., , 1 dez. 2019.
- ES-SAHEB, M. H.; ALBEDAH, A.; BENYAHIA, F. Diametral compression test: Validation using finite element analysis. **International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 57, n. 5–8, p. 501–509, 2011.
- FELL, J. T.; NEWTON, J. M. Determination of tablet strength by the diametral-compression test. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 59, n. 5, p. 688–691, 1970.
- FOLTRAN, A. C.; MORO, D. F. Medição da Velocidade de Queima à Pressão Atmosférica do Propelente Sacarose / Nitrato de Potássio. p. 1–10, 2014.
- FRENKEL, J. Viscous Flow of Crystalline Bodies under the Action of Surface Tension. **The Journal of Physics, USSR**, 1945.
- HUNLEY, J. D. The history of solid-propellant rocketry: What we do and do not know. **35th Joint Propulsion Conference and Exhibit**, 1999.
- KANG, S.-J. L. **Sintering: Densification, Grain Growth, and Microstructure**. 1. ed. Burlington: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005.
- KELLEY, F. N. Solid Propellant Mechanical Properties Testing, Failure Criteria, and Aging. **Propellant Manufacture Hazards and Testing**, p. 188–243, 1969.
- KUCZYNSKI, G. C. **Self-Diffusion in Sintering of Metallic Particles** *Sintering Key Papers* New York Pennsylvania Electric Products Inc., , 1949.
- KUO, K. K. **Fundamentals of Solid-Propellant Combustion**. New York: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 1984.
- MARCHI, C. H. **Verificação experimental da Stefan-Boltzmann.pdf**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 1990.
- MASON, B. P.; ROLAND, C. M. SOLID PROPELLANTS. **RUBBER CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**, v. 92, n. 1, p. 1–24, 2019.

MICHELE, R. **Solid Rocket Motors | Aerospace Engineering**. Disponível em: <<http://www.aerospacengineering.net/1255/>>. Acesso em: 17 jun. 2020.

NAKKA, R. **Richard Nakka's Experimental Rocketry SiteNakka Rocketry**, 2001. Disponível em: <<http://www.nakka-rocketry.net/>>. Acesso em: 3 jun. 2020

NAKKA, R. A. **Solid Propellant Rocket Motor: Design and Testing**. [s.l.] University of Manitoba, 1984.

PERRY, R. **PERRY'S CHEMICAL ENGINEERS' HANDBOOK**. Sétima ed. [s.l.] McGrawHill Companies, 1997.

PINES, B. Y. Mechanism of Sintering. **Technical Physic**, v. 16, p. 737, 1946.

SUTTON, G. P.; SEIFERT, H. S. **Rocket Propulsion Elements**. 7. ed. New York: [s.n.]. v. 1

SWAB, J. J. et al. Analysis of the diametral compression method for determining the tensile strength of transparent magnesium aluminate spinel. **International Journal of Fracture**, v. 172, n. 2, p. 187–192, 2011.

THORNTON, C.; CIOMOCOS, M. T.; ADAMS, M. J. Numerical simulations of diametrical compression tests on agglomerates. **Powder Technology**, v. 140, n. 3, p. 258–267, 2004.

APÊNDICE A – IMAGENS DO ANTES E DEPOIS DOS BATES SINTERIZADOS

As seguir, são apresentadas as imagens referentes ao antes e depois da sinterização dos bates propelentes utilizados no ensaio de compressão diametral.

Figura A1 - Antes e depois dos bates propelentes sinterizados a 110 °C por 1,5 horas



Figura A2 - Antes e depois dos bates propelentes sinterizados a 125 °C por 0,75 horas



Figura A3 - Antes e depois dos bates propelentes sinterizados a 125 °C por 1,5 horas



Figura A4 - Antes e depois dos bates propelentes sinterizados a 125 °C por 3 horas



APÊNDICE B – TABELAS COM MEDIDAS DAS AMOSTRAS

As Tabelas apresentadas a seguir, referem-se as medidas aferidas após a sinterização dos bates utilizados no teste de compressão axial e antes e após sinterização dos bates utilizados no teste de compressão diametral. O erro propagado calculado para a densidade fica abaixo de $\pm 0,01 \text{ g/cm}^3$.

Tabela B1 - medidas dos bates do teste de compressão axial

| ID | D1 (mm) | D2 (mm) | D3 (mm) | H1 (mm) | H2 (mm) | H3 (mm) | massa (g) | massa específica (g/cm ³) |
|------------------|------------|------------|---------|---------|---------|---------|--------------|---|
| 1 ¹ | 23,93 | 23,91 | 23,88 | 51,89 | 51,96 | 52,06 | 37,074 | 1,59 |
| 2 ¹ | 23,93 | 23,90 | 23,88 | 52,13 | 52,25 | 52,23 | 37,058 | 1,58 |
| 3 ¹ | 23,94 | 23,88 | 23,87 | 51,89 | 51,92 | 51,88 | 37,218 | 1,60 |
| 1A1 ¹ | 23,91 | 23,91 | 23,89 | 52,52 | 52,40 | 52,59 | 36,998 | 1,57 |
| 1A2 ¹ | 23,90 | 23,92 | 23,93 | 52,27 | 52,19 | 52,26 | 37,063 | 1,58 |
| 1A3 ¹ | 23,95 | 23,92 | 23,91 | 52,12 | 52,13 | 52,17 | 37,323 | 1,59 |
| 2A1 ¹ | 23,93 | 23,88 | 23,89 | 52,33 | 52,40 | 52,43 | 37,127 | 1,58 |
| 2A2 ¹ | 23,93 | 23,92 | 23,89 | 52,59 | 52,48 | 52,34 | 37,029 | 1,58 |
| 2A3 ¹ | 23,94 | 23,92 | 23,90 | 52,48 | 52,51 | 52,23 | 37,074 | 1,58 |
| 1B1 ¹ | 23,90 | 23,89 | 23,91 | 52,04 | 52,11 | 52,12 | 36,965 | 1,58 |
| 1B2 ¹ | 23,91 | 23,90 | 23,90 | 52,39 | 52,36 | 52,23 | 37,058 | 1,58 |
| 1B2 ¹ | 23,92 | 23,90 | 23,88 | 52,50 | 52,29 | 52,29 | 37,068 | 1,58 |
| 2B1 ¹ | 23,90 | 23,89 | 23,87 | 52,56 | 52,44 | 52,62 | 37,134 | 1,58 |
| 2B2 ¹ | 23,89 | 23,88 | 23,91 | 52,09 | 52,19 | 52,23 | 36,980 | 1,58 |
| 2B3 ¹ | 23,90 | 23,88 | 23,89 | 52,15 | 52,22 | 52,10 | 36,918 | 1,58 |
| 3B1 ¹ | 23,92 | 23,89 | 23,86 | 52,49 | 52,40 | 52,44 | 36,947 | 1,57 |
| 3B2 ¹ | 23,89 | 23,87 | 23,88 | 52,37 | 52,40 | 52,46 | 36,922 | 1,57 |
| 3B3 ¹ | 23,89 | 23,89 | 23,89 | 52,56 | 52,44 | 52,64 | 36,808 | 1,57 |
| 1C1 ¹ | 23,71 | 23,85 | 23,85 | 52,15 | 52,19 | 52,04 | 36,974 | 1,60 |
| 1C2 ¹ | 23,71 | 23,88 | 23,89 | 52,10 | 52,19 | 52,36 | 37,122 | 1,60 |
| 1C3 ¹ | 23,80 | 23,91 | 23,84 | 52,24 | 52,25 | 52,33 | 37,085 | 1,59 |
| 2C1 ¹ | 23,78 | 23,87 | 23,87 | 52,32 | 52,30 | 52,31 | 37,105 | 1,59 |
| 2C2 ¹ | 23,86 | 23,90 | 23,87 | 52,40 | 52,46 | 52,47 | 37,003 | 1,58 |
| 2C3 ¹ | 23,75 | 23,88 | 23,88 | 52,10 | 52,11 | 52,12 | 37,062 | 1,59 |

Tabela B2 - medidas dos bates do teste de compressão diametral antes da sinterização

| | massa pré compactação (g) | massa pós compactação (g) | Altura 1 (mm) | Altura 2 (mm) | Diâmetro 1 (mm) | Diâmetro 2 (mm) | Volume (cm ³) | Massa específica (g/cm ³) |
|------------------|---------------------------------|---------------------------------|------------------|------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------------|---|
| 1A ² | 6,35 | 6,37 | 8,18 | 8,18 | 23,97 | 23,96 | 3,690 | 1,726 |
| 2A ² | 6,35 | 6,36 | 8,30 | 8,23 | 23,96 | 23,97 | 3,728 | 1,706 |
| 3A ² | 6,35 | 6,34 | 8,16 | 8,17 | 23,96 | 23,96 | 3,681 | 1,722 |
| 4A ² | 6,35 | 6,35 | 8,23 | 8,21 | 23,93 | 23,94 | 3,699 | 1,717 |
| 5A ² | 6,35 | 6,35 | 8,26 | 8,31 | 23,95 | 23,95 | 3,732 | 1,701 |
| 6A ² | 6,35 | 6,35 | 8,25 | 8,23 | 23,95 | 23,96 | 3,714 | 1,710 |
| 7A ² | 6,35 | 6,37 | 8,21 | 8,2 | 23,96 | 23,96 | 3,699 | 1,722 |
| 8A ² | 6,35 | 6,37 | 8,18 | 8,23 | 23,94 | 23,95 | 3,695 | 1,724 |
| 1B1 ² | 6,35 | 6,38 | 8,26 | 8,26 | 24,00 | 23,99 | 3,735 | 1,708 |
| 1B2 ² | 6,35 | 6,37 | 8,28 | 8,29 | 24,00 | 24,00 | 3,748 | 1,700 |
| 1B3 ² | 6,35 | 6,37 | 8,32 | 8,33 | 24,00 | 24,01 | 3,768 | 1,691 |
| 1B4 ² | 6,35 | 6,44 | 8,33 | 8,33 | 24,00 | 24,00 | 3,768 | 1,709 |
| 1B5 ² | 6,35 | 6,38 | 8,31 | 8,34 | 23,99 | 23,99 | 3,763 | 1,695 |
| 1B6 ² | 6,35 | 6,37 | 8,33 | 8,37 | 23,98 | 23,98 | 3,771 | 1,690 |
| 1B7 ² | 6,35 | 6,39 | 8,32 | 8,33 | 24,00 | 24,01 | 3,768 | 1,696 |
| 1B8 ² | 6,35 | 6,40 | 8,28 | 8,28 | 24,00 | 24,00 | 3,746 | 1,709 |
| 2B1 ² | 6,35 | 6,38 | 8,34 | 8,31 | 23,98 | 24,01 | 3,765 | 1,695 |
| 2B2 ² | 6,35 | 6,37 | 8,33 | 8,32 | 23,99 | 23,99 | 3,763 | 1,693 |
| 2B3 ² | 6,35 | 6,34 | 8,32 | 8,36 | 23,99 | 24,00 | 3,771 | 1,681 |
| 2B4 ² | 6,35 | 6,36 | 8,40 | 8,39 | 24,00 | 24,01 | 3,799 | 1,674 |
| 2B5 ² | 6,35 | 6,33 | 8,32 | 8,35 | 23,99 | 23,99 | 3,768 | 1,680 |
| 2B6 ² | 6,35 | 6,38 | 8,33 | 8,32 | 24,00 | 23,99 | 3,765 | 1,695 |
| 2B7 ² | 6,35 | 6,35 | 8,32 | 8,28 | 23,99 | 24,00 | 3,753 | 1,692 |
| 2B8 ² | 6,35 | 6,34 | 8,28 | 8,31 | 23,98 | 23,99 | 3,748 | 1,692 |
| 3B1 ² | 6,35 | 6,33 | 8,29 | 8,28 | 24,00 | 24,00 | 3,748 | 1,689 |
| 3B2 ² | 6,35 | 6,33 | 8,30 | 8,29 | 24,00 | 24,00 | 3,753 | 1,687 |
| 3B3 ² | 6,35 | 6,38 | 8,37 | 8,42 | 24,00 | 23,99 | 3,796 | 1,681 |
| 3B4 ² | 6,35 | 6,36 | 8,38 | 8,32 | 23,99 | 24,00 | 3,776 | 1,684 |
| 3B5 ² | 6,35 | 6,38 | 8,33 | 8,32 | 24,00 | 24,00 | 3,766 | 1,694 |
| 3B6 ² | 6,35 | 6,34 | 8,24 | 8,26 | 24,00 | 24,00 | 3,732 | 1,699 |
| 3B7 ² | 6,35 | 6,37 | 8,37 | 8,42 | 24,00 | 23,99 | 3,796 | 1,678 |
| 3B8 ² | 6,35 | 6,34 | 8,28 | 8,29 | 24,00 | 24,00 | 3,748 | 1,692 |
| 1C ² | 6,35 | 6,40 | 8,19 | 8,2 | 23,95 | 23,96 | 3,693 | 1,733 |
| 2C ² | 6,35 | 6,36 | 8,39 | 8,32 | 23,95 | 23,94 | 3,762 | 1,690 |
| 3C ² | 6,35 | 6,35 | 8,23 | 8,25 | 23,95 | 23,95 | 3,712 | 1,711 |
| 4C ² | 6,35 | 6,38 | 8,41 | 8,39 | 23,95 | 23,95 | 3,784 | 1,686 |
| 5C ² | 6,35 | 6,37 | 8,23 | 8,24 | 23,95 | 23,95 | 3,710 | 1,717 |
| 6C ² | 6,35 | 6,36 | 8,24 | 8,25 | 23,96 | 23,95 | 3,716 | 1,712 |
| 7C ² | 6,35 | 6,37 | 8,20 | 8,25 | 23,95 | 23,95 | 3,705 | 1,719 |
| 8C ² | 6,35 | 6,37 | 8,24 | 8,26 | 23,95 | 23,95 | 3,717 | 1,714 |

Tabela B3 - medidas dos bates do teste de compressão diametral depois da sinterização

| # | m g | Altura 1 mm | Altura 2 mm | Diâmetro 1 mm | Diâmetro 2 mm | Volume cm ³ | Massa específica g/cm ³ |
|------------------|--------|----------------|----------------|------------------|------------------|---------------------------|--|
| 1A ² | 6,34 | 8,18 | 8,19 | 23,97 | 23,96 | 3,692 | 1,717 |
| 2A ² | 6,35 | 8,21 | 8,26 | 23,96 | 23,97 | 3,715 | 1,709 |
| 3A ² | 6,32 | 8,16 | 8,17 | 23,96 | 23,96 | 3,681 | 1,717 |
| 4A ² | 6,32 | 8,20 | 8,28 | 23,95 | 23,94 | 3,711 | 1,703 |
| 5A ² | 6,34 | 8,37 | 8,29 | 23,95 | 23,95 | 3,753 | 1,689 |
| 6A ² | 6,33 | 8,22 | 8,26 | 23,96 | 23,96 | 3,715 | 1,704 |
| 7A ² | 6,35 | 8,21 | 8,22 | 23,95 | 23,96 | 3,702 | 1,715 |
| 8A ² | 6,35 | 8,19 | 8,17 | 23,94 | 23,95 | 3,684 | 1,724 |
| 1B1 ² | 6,42 | 8,26 | 8,25 | 23,98 | 23,99 | 3,730 | 1,721 |
| 1B2 ² | 6,39 | 8,30 | 8,27 | 23,98 | 23,98 | 3,742 | 1,708 |
| 1B3 ² | 6,38 | 8,30 | 8,34 | 23,98 | 23,97 | 3,756 | 1,699 |
| 1B4 ² | 6,47 | 8,31 | 8,32 | 23,99 | 23,98 | 3,757 | 1,722 |
| 1B5 ² | 6,39 | 8,32 | 8,36 | 23,96 | 23,97 | 3,762 | 1,699 |
| 1B6 ² | 6,4 | 8,39 | 8,35 | 23,97 | 23,96 | 3,775 | 1,695 |
| 1B7 ² | 6,41 | 8,30 | 8,35 | 23,98 | 23,97 | 3,758 | 1,706 |
| 1B8 ² | 6,43 | 8,25 | 8,25 | 23,98 | 23,98 | 3,726 | 1,726 |
| 2B1 ² | 6,38 | 8,30 | 8,35 | 23,98 | 23,98 | 3,760 | 1,697 |
| 2B2 ² | 6,38 | 8,34 | 8,31 | 23,99 | 23,97 | 3,760 | 1,697 |
| 2B3 ² | 6,34 | 8,31 | 8,33 | 23,97 | 23,98 | 3,756 | 1,688 |
| 2B4 ² | 6,36 | 8,39 | 8,39 | 23,97 | 23,97 | 3,786 | 1,680 |
| 2B5 ² | 6,33 | 8,35 | 8,28 | 23,99 | 23,98 | 3,757 | 1,685 |
| 2B6 ² | 6,37 | 8,32 | 8,32 | 23,99 | 23,98 | 3,759 | 1,695 |
| 2B7 ² | 6,35 | 8,36 | 8,30 | 23,98 | 23,97 | 3,761 | 1,689 |
| 2B8 ² | 6,35 | 8,28 | 8,31 | 23,98 | 23,98 | 3,746 | 1,695 |
| 3B1 ² | 6,32 | 8,28 | 8,29 | 23,96 | 23,95 | 3,734 | 1,693 |
| 3B2 ² | 6,32 | 8,29 | 8,33 | 23,95 | 23,96 | 3,745 | 1,687 |
| 3B3 ² | 6,37 | 8,42 | 8,34 | 23,95 | 23,95 | 3,775 | 1,687 |
| 3B4 ² | 6,35 | 8,30 | 8,34 | 23,97 | 23,96 | 3,753 | 1,692 |
| 3B5 ² | 6,37 | 8,33 | 8,33 | 23,97 | 23,96 | 3,757 | 1,695 |
| 3B6 ² | 6,35 | 8,26 | 8,31 | 23,95 | 23,96 | 3,734 | 1,701 |
| 3B7 ² | 6,37 | 8,43 | 8,34 | 23,96 | 23,97 | 3,782 | 1,684 |
| 3B8 ² | 6,33 | 8,26 | 8,32 | 23,95 | 23,97 | 3,738 | 1,694 |
| 1C ² | 6,36 | 8,55 | 8,49 | 8,6667 | 24,12 | 3,978 | 1,599 |
| 2C ² | 6,33 | 8,44 | 8,21 | 8,3333 | 23,95 | 3,754 | 1,686 |
| 3C ² | 6,32 | 8,31 | 8,25 | 8,3933 | 23,99 | 3,794 | 1,666 |
| 4C ² | 6,34 | 8,47 | 8,27 | 8,4000 | 23,98 | 3,794 | 1,671 |
| 5C ² | 6,34 | 8,27 | 8,53 | 8,5833 | 24,02 | 3,893 | 1,629 |
| 6C ² | 6,33 | 8,33 | 8,16 | 8,4500 | 23,99 | 3,821 | 1,657 |
| 7C ² | 6,34 | 8,25 | 8,36 | 8,6367 | 24 | 3,907 | 1,623 |
| 8C ² | 6,37 | 8,42 | 8,40 | 8,5233 | 24,04 | 3,862 | 1,649 |

APÊNDICE C – GRÁFICOS DE TENSÃO DEFORMAÇÃO

Os gráficos a seguir apresentam os resultados dos testes de compressão axial.

Figura C1 - Curvas de tensão x deformação das amostras não sinterizadas

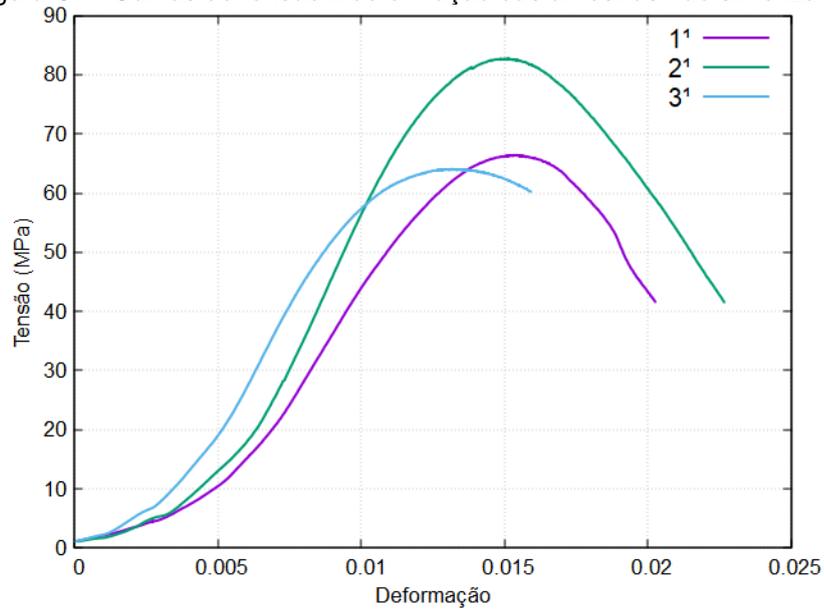


Figura C2 - Curvas de tensão x deformação das amostras sinterizadas a 103 °C e 4,5 horas

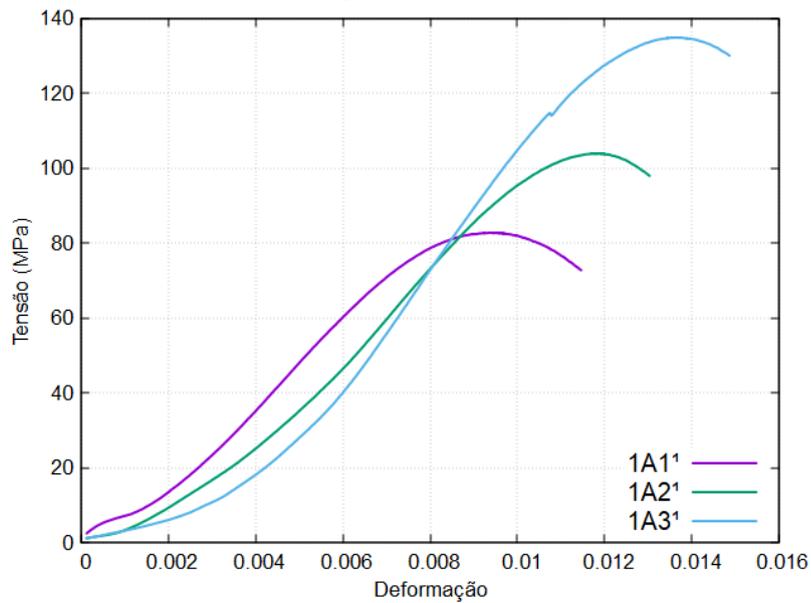


Figura C3 - Curvas de tensão x deformação das amostras sinterizadas a 103 C e 7,5 horas

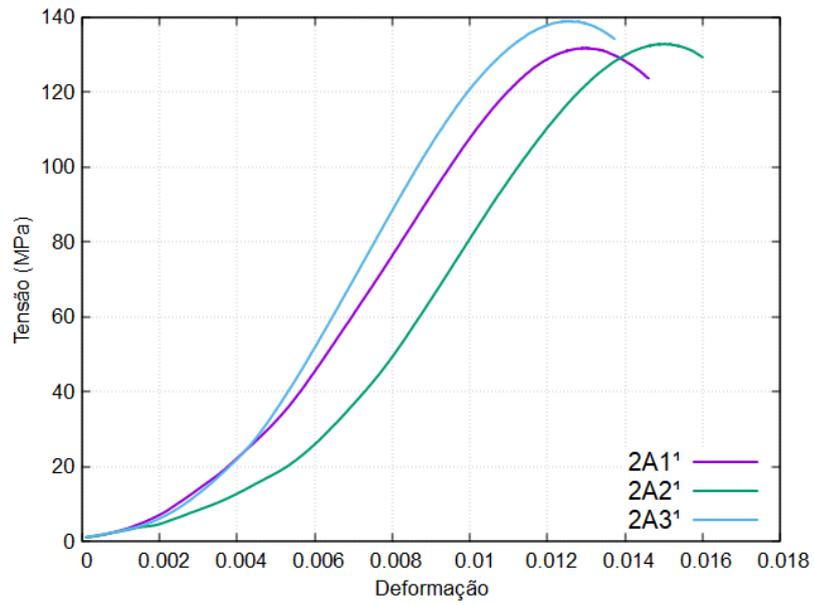


Figura C4 - Curvas de tensão x deformação das amostras sinterizadas a 120 °C e 3 horas

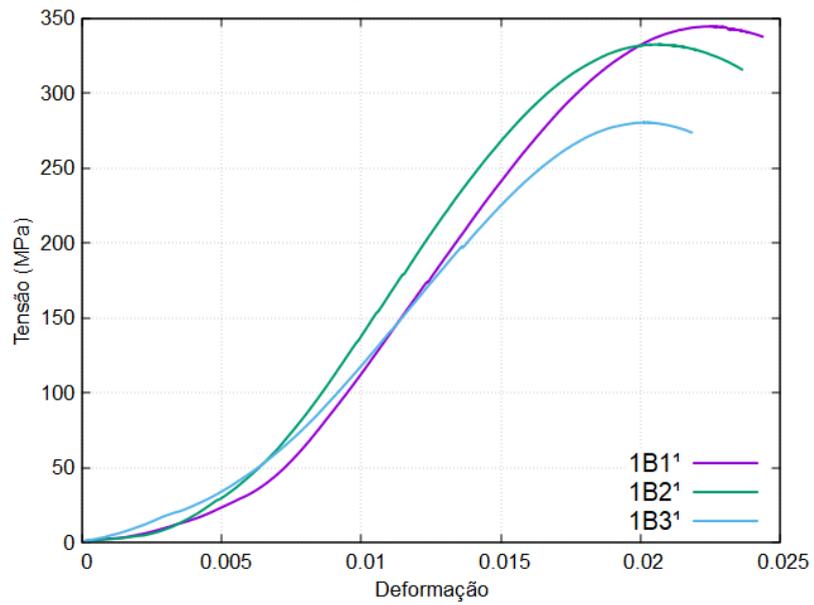


Figura C5 - Curvas de tensão x deformação das amostras sinterizadas a 120 °C e 6 horas

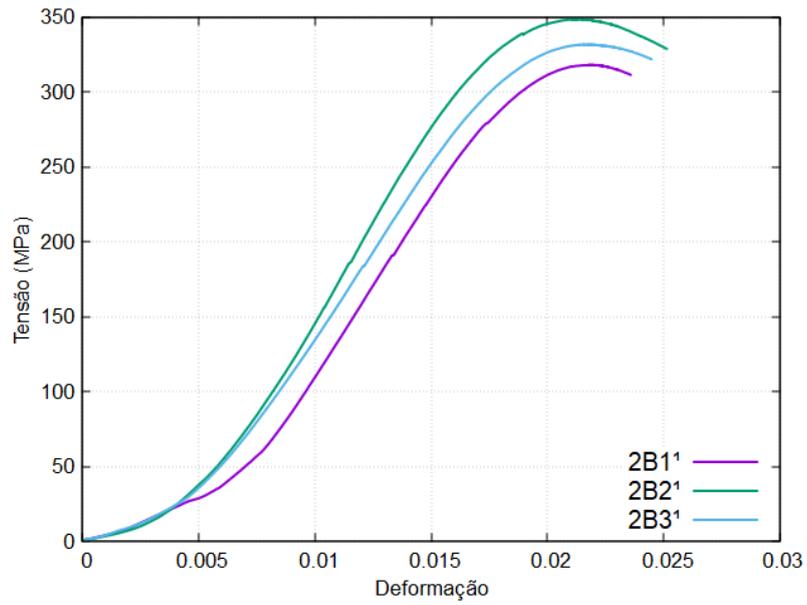


Figura C6 - Curvas de tensão x deformação das amostras sinterizadas a 120 °C e 9 horas

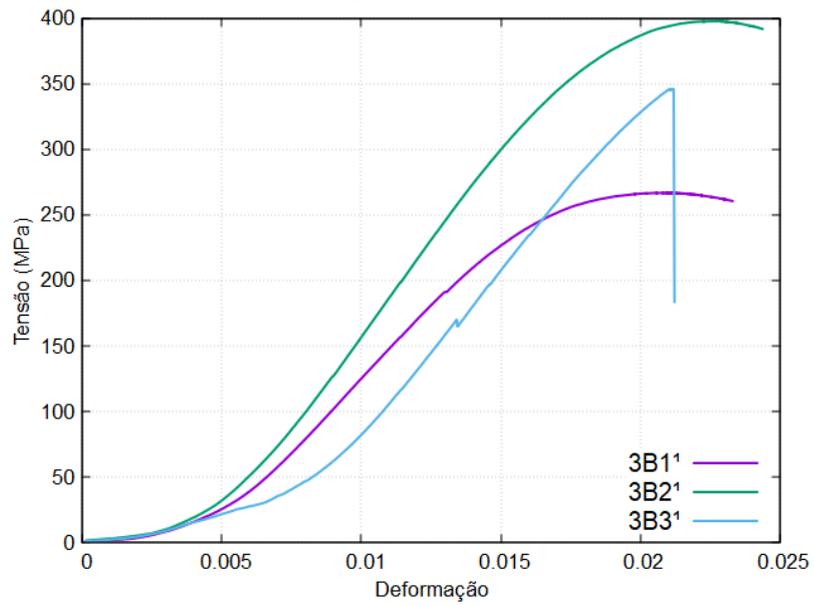


Figura C7 - Curvas de tensão x deformação das amostras sinterizadas a 137 °C e 4,5 horas

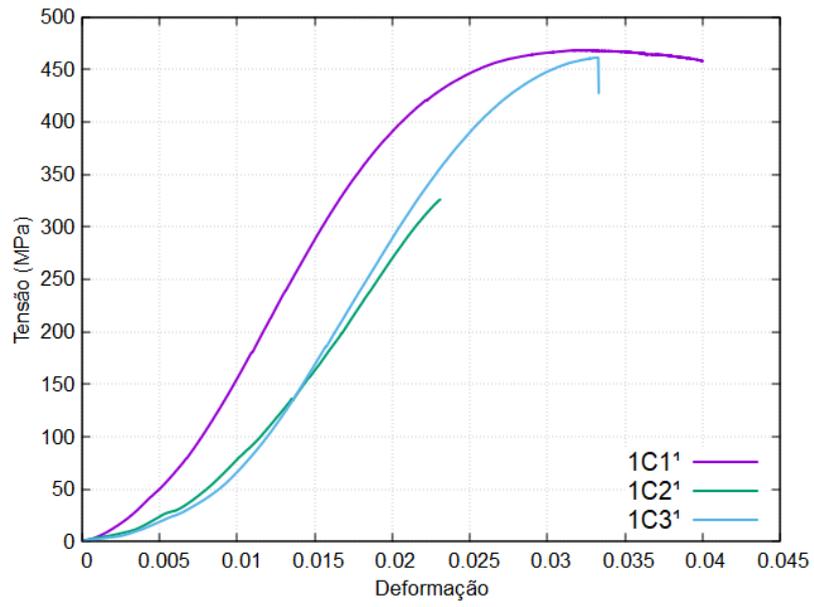


Figura C8 - Curvas de tensão x deformação das amostras sinterizadas a 137 °C e 7,5 horas

