

Flávio Rodrigues Fernandes Chaves

Caraterização da decomposição térmica e do efeito gerado pela reação de um explosivo plástico de base RDX em cenário de cookoff

Tese de Doutoramento em Engenharia Mecânica, Especialização em Materiais Energéticos e Sistemas de Conversão de Energia, orientada pelo Professor Doutor José Carlos Miranda Góis, apresentada ao Departamento de Engenharia Mecânica da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Setembro 2016



UNIVERSIDADE DE COIMBRA



• C •

FCTUC FACULDADE DE CIÊNCIAS
E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

DEPARTAMENTO DE
ENGENHARIA MECÂNICA

Flávio Rodrigues Fernandes Chaves

CARATERIZAÇÃO DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA E DO EFEITO GERADO PELA REAÇÃO DE UM EXPLOSIVO PLÁSTICO DE BASE RDX EM CENÁRIO DE COOKOFF

Tese de Doutoramento em Engenharia Mecânica, Especialização em Materiais Energéticos e Sistemas de Conversão de Energia, orientada pelo Professor Doutor José Carlos Miranda Góis, apresentada ao Departamento de Engenharia Mecânica da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Setembro 2016

Página intencionalmente deixada em branco

*Torne o resto da sua vida tão significativo quanto possível.
Consiste apenas em agir levando os outros em consideração.
Assim, encontrará paz e felicidade para si mesmo.*

Dalai Lama

Página intencionalmente deixada em branco

AGRADECIMENTOS

O trabalho que aqui se apresenta só foi possível graças à colaboração e apoio de algumas pessoas, às quais não posso deixar de prestar o meu reconhecimento.

Ao meu orientador Professor Doutor José Góis agradeço o apoio e confiança sempre presentes nos seus comentários, fundamentais para a execução deste trabalho.

Ao Professor Doutor Pedro Simões e ao Professor Doutor José Baranda Ribeiro agradeço a ajuda prestada com as suas análises críticas em determinadas etapas do trabalho.

Aos meus pais e irmã, que inúmeras vezes me incentivaram e acreditaram em mim.

Aos meus sogros o carinho e amizade.

À Joana que vezes sem conta esteve presente nas dificuldades e proporcionou o tempo e espaço necessário à concretização deste trabalho.

À Rita e à Maria Inês
Os meus verdadeiros Tesouros

Página intencionalmente deixada em branco

RESUMO

Neste trabalho é feita a simulação numérica do processo de decomposição térmica de um explosivo plástico de base RDX confinado num veículo de teste de escala laboratorial submetido a um cenário de incêndio, designado na literatura por *cookoff*, e do processo de deformação e rotura das paredes do veículo de teste devido à violência da reação do explosivo após ignição. O trabalho compreendeu quatro fases. Na primeira fase procedeu-se à determinação dos parâmetros termoquímicos e cinéticos dos reagentes e do explosivo plástico de base RDX, considerando diferentes composições até à adição de todos os reagentes, a partir do tratamento das curvas de DSC e TG para diferentes métodos de análise térmica. A segunda fase envolveu a determinação dos parâmetros da equação de estado JWL para descrever o comportamento hidrodinâmico dos produtos da reação do explosivo plástico em regime de detonação. A terceira e quarta fase compreenderam a simulação do processo de decomposição térmica do explosivo até à ignição e pós-ignição respetivamente, em cenários de *slow* e *fast cookoff* (*SCO* e *FCO*), tendo por base o programa de elementos finitos ABAQUS 2D. Os resultados mostraram que entre os parâmetros termoquímicos e cinéticos, a energia de ativação é o parâmetro que mais afeta os resultados do tempo, temperatura e decomposição mássica no momento de ignição. Variações até $\pm 10\%$ nos valores do calor de reação, calor específico e condutividade térmica exercem pouca influência na alteração dos resultados. Na simulação numérica do *cookoff* do PBX RH8515, o modelo cinético de SB (m, n) por comparação com o modelo cinético JMA (m), conduziu a valores de tempo e de temperatura no instante de ignição mais próximos dos resultados experimentais tanto para *SCO* como para *FCO*. Em cenário de *SCO* a diferença relativamente ao valor da temperatura de ignição experimental foi inferior a 2,4 % enquanto para *FCO* foi inferior a 0,5 %. Para o tempo no instante da ignição as diferenças foram superiores, sendo de 15 % para *SCO* e de 6,3 % para *FCO*. O efeito dinâmico da reação de detonação do explosivo após ignição mostrou ser suficiente para deformar e romper a parede cilíndrica na zona central do veículo de teste.

Palavras-chave: Decomposição térmica, análise térmica, parâmetros cinéticos, equações de estado, simulação, *cookoff*.

ABSTRACT

In this work is carried out a numerical simulation of the thermal decomposition process of a plastic bonded explosive based on RDX restricted in a laboratory test vehicle, when submitted to a fire scenario, known in the literature as *cookoff*, and the deformation process and rupture of the walls of test vehicle due to the reaction violence of explosive after ignition. The work included four steps. The first step involved the calculation of the thermochemical and kinetic parameters of the reagents and the plastic bonded explosive based on RDX, considering different compositions until the addition of all reagents, from DSC and TG curves for different methods of thermal analysis. The second step was about the calculation of JWL equation of state parameters to describe the hydrodynamic behavior of the products of reaction under detonation regime. The third and fourth steps were regarding the numerical simulation of thermal decomposition process of the explosive until ignition and post-ignition respectively, in slow and fast cookoff scenarios, (SCO and FCO), based on the finite element program ABAQUS 2D. The results showed that among the thermochemical and kinetic parameters, the activation energy was the parameter that most affects the outcome of time, temperature and mass decomposition at ignition point. Variations up to $\pm 10\%$ in the values of the heat of reaction, specific heat capacity and thermal conductivity have little influence on changing results. In numerical simulation of cookoff PBX RH8515, the kinetic model SB (m, n) when compared with the kinetic model JMA (m) led to time and temperature values at ignition point closer to experimental results for both SCO and FCO scenarios. In SCO scenario the difference to experimental results of ignition temperature was less than 2,4 %, while for FCO was less than 0,5%. For time at ignition point differences were 15 % to SCO and 6,3 % to FCO. The dynamic effect of the detonation after ignition has proved to be sufficient for the deformation and rupture the cylindrical wall in the central zone of the test vehicle.

Keywords: Thermal decomposition, thermal analysis, kinetic parameters, equations of state, simulation, *cookoff*.

ÍNDICE

| | |
|--|-------------|
| AGRADECIMENTOS | III |
| RESUMO | V |
| ABSTRACT | VI |
| ÍNDICE | VII |
| ÍNDICE DE FIGURAS | X |
| ÍNDICE DE TABELAS | XIII |
| NOMENCLATURA | XVII |
| CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1 ENQUADRAMENTO | 2 |
| 1.2 MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS | 4 |
| 1.3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 6 |
| 1.3.1 ANÁLISE TÉRMICA – TÉCNICAS E MÉTODOS | 6 |
| 1.3.1.1 Determinação dos parâmetros cinéticos | 6 |
| 1.3.1.2 Determinação do calor específico com base nas curvas DSC | 8 |
| 1.3.2 RESULTADOS DA ANÁLISE TÉRMICA DO RDX, HTPB E IPDI | 9 |
| 1.3.2.1 Parâmetros cinéticos do RDX | 9 |
| 1.3.2.2 Parâmetros cinéticos do HTPB e IPDI | 11 |
| 1.3.2.3 Calor específico de PBX's com características semelhantes aos em estudo | 13 |
| 1.3.3 RESULTADOS DE SIMULAÇÃO NUMÉRICA E DE ENSAIOS EXPERIMENTAIS DE <i>COOKOFF</i> | 14 |
| 1.4 ESTRUTURA DA TESE | 22 |
| CAPÍTULO 2. MATERIAIS, MÉTODOS E MODELOS | 23 |
| 2.1 CARGA ENERGÉTICA – RDX | 24 |
| 2.2 LIGANTE – HTPB..... | 24 |
| 2.3 PLASTIFICANTE – DOS..... | 25 |
| 2.4 AGENTE DE CURA/ENDURECEDOR – IPDI..... | 25 |
| 2.5 EXPLOSIVOS PLÁSTICOS DE BASE RDX | 26 |
| 2.6 COMPATIBILIDADE DOS MATERIAIS CONSTITUINTES DOS PBX'S EM ESTUDO | 28 |
| 2.7 CALOR ESPECÍFICO | 29 |
| 2.8 MÉTODOS DE ISOCONVERSÃO – ENERGIA DE ATIVAÇÃO E FATOR PRÉ- EXPONENCIAL | 31 |
| 2.8.1 OZAWA | 32 |
| 2.8.2 KISSINGER | 33 |
| 2.8.3 ASTM E 698..... | 34 |
| 2.8.4 OZAWA-FLYNN-WALL | 36 |

| | | |
|--|--|----|
| 2.8.5 | CORREÇÃO DA APROXIMAÇÃO DE DOYLE | 37 |
| 2.8.6 | FRIEDMAN | 38 |
| 2.8.7 | KISSINGER-AKAHIRA-SUNOSE | 39 |
| 2.9 | PRECISÃO DOS MÉTODOS DE ISOCONVERSÃO | 40 |
| 2.9.1 | ERROS E CONSIDERAÇÕES | 40 |
| 2.9.2 | COMPARAÇÃO DO GRAU DE PRECISÃO | 43 |
| 2.9.2.1 | Método tipo A – Determinação da taxa de reação em estágios equivalentes para diferentes taxas de aquecimento | 43 |
| 2.9.2.2 | Método tipo B – Integração da temperatura | 44 |
| 2.9.2.3 | Integral da temperatura e suas aproximações | 45 |
| 2.9.2.4 | Tipo B-k: métodos diretos $p(x)$ -isoconversão | 47 |
| 2.9.2.5 | Tipo B-k(it): métodos iterativos $p(x)$ -isoconversão | 47 |
| 2.9.2.6 | Métodos de taxa máxima – métodos de pico | 48 |
| 2.9.3 | RESUMO | 48 |
| 2.10 | MODELOS CINÉTICOS – SESTAK BERGGREN E JOHNSON-MEHL-AVRAMI | 51 |
| 2.11 | EQUAÇÃO DE ESTADO JWL PARA DETERMINAÇÃO DA PRESSÃO DOS PRODUTOS DE DETONAÇÃO | 55 |
| CAPÍTULO 3. ANÁLISE TÉRMICA E PARÂMETROS DA EOS DOS PRODUTOS DE REAÇÃO – RESULTADOS E DISCUSSÃO | | |
| 59 | | |
| 3.1 | CONDIÇÕES DE ENSAIO – CURVAS DSC E TG | 60 |
| 3.2 | CALOR ESPECÍFICO | 65 |
| 3.3 | ENERGIA DE ATIVAÇÃO PELOS MÉTODOS DE TAXA MÁXIMA | 70 |
| 3.4 | ENERGIA DE ATIVAÇÃO PELOS MÉTODOS DE FRIEDMAN, KAS E OFW | 71 |
| 3.4.1 | RDX | 71 |
| 3.4.2 | PBX RH8515 | 72 |
| 3.4.3 | PBX RHD8515 | 74 |
| 3.4.4 | PBX RHDI8515 | 75 |
| 3.5 | ENERGIA DE ATIVAÇÃO PELOS MÉTODOS ITERATIVOS APLICADOS A FRIEDMAN, KAS E OFW | 76 |
| 3.6 | MODELOS CINÉTICOS | 80 |
| 3.6.1 | RDX | 80 |
| 3.6.2 | PBX RH8515 | 86 |
| 3.6.3 | PBX RHD8515 | 88 |
| 3.6.4 | PBX RHDI8515 | 90 |
| 3.7 | CALOR DE REAÇÃO | 91 |
| 3.7.1 | RDX | 92 |
| 3.7.2 | PBX RH8515 | 93 |
| 3.7.3 | PBX RHD8515 | 93 |
| 3.7.4 | PBX RHDI8515 | 94 |
| 3.8 | RESUMO DOS MÉTODOS DE ISOCONVERSÃO E MODELOS CINÉTICOS | 94 |

| | | |
|--------------------------|---|------------|
| 3.8.1 | RDX..... | 94 |
| 3.8.2 | PBX RH8515..... | 95 |
| 3.8.3 | PBX RHD8515..... | 96 |
| 3.8.4 | PBX RHDI8515..... | 97 |
| 3.9 | DETO-CARACTERÍSTICAS E PARÂMETROS DA EOS JWL REPRESENTATIVA DA EXPANSÃO DOS PRODUTOS DE REAÇÃO | 98 |
| 3.9.1 | PREVISÃO DAS DETO-CARACTERÍSTICAS..... | 99 |
| 3.9.1.1 | Parâmetros da EoS JWL..... | 100 |
| CAPÍTULO 4. | SIMULAÇÃO NUMÉRICA DO PROCESSO DE <i>COOKOFF</i> | 103 |
| 4.1 | INTRODUÇÃO | 104 |
| 4.2 | CARACTERIZAÇÃO DO VTL | 105 |
| 4.2.1 | SIMETRIA E MALHA | 106 |
| 4.2.2 | CONETIVIDADE | 107 |
| 4.3 | SIMULAÇÃO TÉRMICA | 107 |
| 4.3.1 | ELEMENTOS, CARGA TÉRMICA E CONDIÇÕES FRONTEIRA | 108 |
| 4.3.2 | MODELO DE AUTO-AQUECIMENTO | 110 |
| 4.3.3 | <i>SCO</i> – DISTRIBUIÇÃO DA TEMPERATURA E DA DECOMPOSIÇÃO MÁSSICA | 111 |
| 4.3.3.1 | Processo de <i>SCO</i> para o RDX..... | 112 |
| 4.3.3.2 | Processo de <i>SCO</i> para o PBX RH8515 | 117 |
| 4.3.3.3 | Processo de <i>SCO</i> para o PBX RHD8515 | 123 |
| 4.3.3.4 | Processo de <i>SCO</i> para o PBX RHDI8515 | 127 |
| 4.3.4 | <i>FCO</i> – DISTRIBUIÇÃO DA TEMPERATURA E DA DECOMPOSIÇÃO MÁSSICA | 130 |
| 4.4 | SIMULAÇÃO DO EFEITO DINÂMICO NO VTL..... | 141 |
| 4.4.1 | CARACTERIZAÇÃO DO VTL, ELEMENTOS E MALHA | 141 |
| 4.4.2 | AVALIAÇÃO DA VIOLÊNCIA DA REAÇÃO SOBRE A PAREDE DO VTL..... | 142 |
| 4.4.2.1 | RDX..... | 143 |
| 4.4.2.2 | PBX RH8515 | 148 |
| 4.4.2.3 | PBX RHD8515 | 152 |
| 4.4.2.4 | PBX RHDI8515 | 155 |
| CAPÍTULO 5. | CONCLUSÕES | 159 |
| BIBLIOGRAFIA..... | | 163 |
| APÊNDICE | | 171 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1.1: Ignição do PBX 9501 [64]. | 15 |
| Figura 1.2: Comparação da T_{ign} calculada com a equação (1.4), com os dados de <i>cookoff</i> obtidos para o propergól AP/HTPB [74]. | 20 |
| Figura 2.1: Esquema ilustrativo para determinação do calor específico [95]. | 30 |
| Figura 2.2: Fator de correção $F(x)$ vs. x [38]. | 38 |
| Figura 2.3: Esquema para a escolha da função empírica característica dos modelos cinéticos JMA (n) e SB (m, n) [41, 102]. | 54 |
| Figura 3.1: Equipamento Rheometric STA 1500 e porta-cadinhos da balança do STA1500 [45, 95]. | 60 |
| Figura 3.2: Curvas TG características dos componentes individuais, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. | 61 |
| Figura 3.3: Curvas DSC características dos componentes individuais, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. | 62 |
| Figura 3.4: Curvas TG características das misturas PBX de base RDX, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. | 63 |
| Figura 3.5: Curvas DSC características das misturas PBX de base RDX, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. | 63 |
| Figura 3.6: Calor específico em função da temperatura para o RDX, HTPB, DOS e IPDI. | 66 |
| Figura 3.7: Calor específico em função da temperatura para o PBX RH8515 e PBX RHDI8515 entre 340 K e 410 K. | 67 |
| Figura 3.8: Energia de ativação em função de α , segundo os métodos de Friedman, KAS e OFW-RDX. | 71 |
| Figura 3.9: Energia de ativação em função de α , segundo os métodos de Friedman, KAS e OFW-PBX RH8515. | 73 |
| Figura 3.10: Energia de ativação em função de α , segundo os métodos de Friedman, KAS e OFW-PBX RHD8515. | 74 |
| Figura 3.11: Energia de ativação em função de α , segundo os métodos de Friedman, KAS e OFW-PBX RHDI8515. | 75 |
| Figura 3.12: Energia de ativação em função de α , segundo os métodos iterativos de isoconversão de Friedman, KAS e OFW – RDX. | 78 |
| Figura 3.13: Energia de ativação em função de α , segundo os métodos iterativos de isoconversão de Friedman, KAS e OFW – PBX RH8515. | 78 |
| Figura 3.14: Energia de ativação em função de α , segundo os métodos iterativos de isoconversão de Friedman, KAS e OFW – PBX RHD8515. | 79 |
| Figura 3.15: Energia de ativação em função de α , segundo os métodos iterativos de isoconversão de Friedman, KAS e OFW – PBX RHDI8515. | 79 |
| Figura 3.16: Curvas $d\alpha/dt$ vs. T , de acordo com as curvas DSC e TG – RDX. | 81 |
| Figura 3.17: Representação típica de $d\alpha/d\theta$ vs. α para determinação de α_M . | 82 |

| | |
|--|-----|
| Figura 3.18: Representação típica do parâmetro cinético n , relativo ao modelo cinético SB (m, n) através de regressão linear da equação (2.59) – Taxa de aquecimento de 15 °C/min. | 82 |
| Figura 3.19: Representação gráfica de $h(\alpha)$ vs. $d\alpha/d\theta$. Modelos cinéticos SB (m, n) e JMA (n) aplicados às curvas DSC – Friedman. | 83 |
| Figura 3.20: Curvas da expansão isentrópica adiabática dos produtos de detonação para os PBX's e curvas de ajuste da equação JWL, equação (2.64). | 101 |
| Figura 3.21: Curvas da expansão isentrópica adiabática dos produtos de detonação para os PBX's e curvas de ajuste da equação JWL, equação (2.63). | 101 |
| Figura 4.1: VTL utilizado nas experiências de <i>cookoff</i> e representação 3D do modelo. | 105 |
| Figura 4.2: Representação de metade do VTL com a malha utilizada, assinalando-se a vermelho a zona relativa ao ME. | 106 |
| Figura 4.3: Identificação dos nós sujeitos à rampa de aquecimento. | 108 |
| Figura 4.4: Evolução temporal da distribuição da temperatura ao longo do VTL para o RDX em cenário de <i>SCO</i> | 113 |
| Figura 4.5: Identificação dos nós para a simulação em cenário de <i>SCO</i> | 113 |
| Figura 4.6: Evolução da temperatura e decomposição mássica nos nós 29, 30, 31 e 330 para o RDX. Cenário de <i>SCO</i> – modelo cinético SB (m, n) (cima) e JMA (n) (baixo). | 114 |
| Figura 4.7: Evolução temporal da distribuição da temperatura ao longo do VTL para o PBX RH8515 em cenário de <i>SCO</i> | 118 |
| Figura 4.8: Evolução da temperatura e decomposição mássica nos nós 29, 30, 31 e 330 para o PBX RH8515. Cenário de <i>SCO</i> – modelo cinético SB (m, n) (cima) e JMA (n) (baixo). | 119 |
| Figura 4.9: Evolução da temperatura e decomposição mássica nos nós 29, 30, 31 e 330 para o PBX RHD8515. Cenário de <i>SCO</i> – modelo cinético SB (m, n) (cima) e JMA (n) (baixo). | 124 |
| Figura 4.10: Evolução da temperatura e decomposição mássica nos nós 29, 30, 31 e 330 para o PBX RHDI8515. Cenário de <i>SCO</i> – modelo cinético SB (m, n) (cima) e JMA (n) (baixo). | 128 |
| Figura 4.11: Evolução temporal da distribuição da temperatura ao longo do VTL para o PBX RH8515 em cenário de <i>FCO</i> | 131 |
| Figura 4.12: Evolução da temperatura e decomposição mássica nos nós 29, 30, 31 e 330 para o RDX. Cenário de <i>FCO</i> – modelo cinético SB (m, n) (cima) e JMA (n) (baixo). | 132 |
| Figura 4.13: Evolução da temperatura e decomposição mássica nos nós 29, 30, 31 e 330 para o PBX RH8515. Cenário de <i>FCO</i> – modelo cinético SB (m, n) (cima) e JMA (n) (baixo). | 133 |
| Figura 4.14: Evolução da temperatura e decomposição mássica nos nós 29, 30, 31 e 330 para o PBX RHD8515. Cenário de <i>FCO</i> – modelo cinético SB (m, n) (cima) e JMA (n) (baixo). | 134 |
| Figura 4.15: Evolução da temperatura e decomposição mássica nos nós 29, 30, 31 e 330 para o PBX RHDI8515. Cenário de <i>FCO</i> – modelo cinético SB (m, n) (cima) e JMA (n) (baixo). | 135 |
| Figura 4.16: Identificação dos nós para a simulação em cenário de <i>FCO</i> | 142 |
| Figura 4.17: Identificação dos nós para análise da variação dos valores da tensão, pressão, deformação plástica e deslocamento da parede do VTL. | 143 |
| Figura 4.18: Tensão vs. deformação na direção radial – RDX – <i>SCO</i> | 144 |
| Figura 4.19: Pressão gerada no interior do VTL – direção radial – RDX – <i>SCO</i> | 145 |

| | |
|---|-----|
| Figura 4.20: Deslocamento da parede do VTL – direção radial – RDX – <i>SCO</i> | 146 |
| Figura 4.21: Tensão vs. deformação na direção radial – RDX – <i>FCO</i> | 147 |
| Figura 4.22: Pressão gerada no interior do VTL – direção radial – RDX – <i>FCO</i> | 147 |
| Figura 4.23: Deslocamento da parede do VTL – direção radial – RDX – <i>FCO</i> | 148 |
| Figura 4.24: Tensão vs. deformação na direção radial – PBX RH8515 – <i>SCO</i> | 149 |
| Figura 4.25: Pressão gerada no interior do VTL – direção radial – PBX RH8515 – <i>SCO</i> | 149 |
| Figura 4.26: Deslocamento da parede do VTL – direção radial – PBX RH8515 – <i>SCO</i> | 150 |
| Figura 4.27: Tensão vs. deformação na direção radial – PBX RH8515 – <i>FCO</i> | 151 |
| Figura 4.28: Pressão gerada no interior do VTL – direção radial – PBX RH8515 – <i>FCO</i> | 151 |
| Figura 4.29: Pormenor do VTL após rebentamento – PBX RH8515 – <i>FCO</i> [27]. | 152 |
| Figura 4.30: Tensão vs. deformação na direção radial – PBX RHD8515 – <i>SCO</i> | 153 |
| Figura 4.31: Pressão gerada no interior do VTL – direção radial – PBX RHD8515 – <i>SCO</i> | 153 |
| Figura 4.32: Tensão vs. deformação na direção radial – PBX RHD8515 – <i>FCO</i> | 154 |
| Figura 4.33: Pressão gerada no interior do VTL – direção radial – PBX RHD8515 – <i>FCO</i> | 155 |
| Figura 4.34: Tensão vs. deformação na direção radial – PBX RHDI8515 – <i>SCO</i> | 156 |
| Figura 4.35: Pressão gerada no interior do VTL – direção radial – PBX RHDI8515 – <i>SCO</i> | 156 |
| Figura 4.36: Tensão vs. deformação na direção radial – PBX RHDI8515 – <i>FCO</i> | 157 |
| Figura 4.37: Pressão gerada no interior do VTL – direção radial – PBX RHDI8515 – <i>FCO</i> | 157 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1.1: Parâmetros cinéticos do RDX [52]. | 10 |
| Tabela 1.2: Parâmetros cinéticos da reação de cura HTPB-IPDI, para diferentes taxas de aquecimento e curvas DSC [53]. | 11 |
| Tabela 1.3: Parâmetros cinéticos de reações de cura do HTPB catalisadas [54]. | 11 |
| Tabela 1.4: Parâmetros cinéticos do processo de decomposição térmica da amostra AP/HTPB [55]. | 12 |
| Tabela 1.5: Parâmetros cinéticos do HTPB [56], com base nas técnicas de TG, DTG e DTA. | 12 |
| Tabela 1.6: Parâmetros cinéticos do HTPB [57], com base nas técnicas de TG, DTG e DTA. | 12 |
| Tabela 1.7: Parâmetros cinéticos do HTPB [58], com base nas técnicas de DSC segundo os métodos de Ozawa [59] e Kissinger [33]. | 13 |
| Tabela 1.8: Calor específico de diferentes ME [46] obtidos com base nos termogramas de DSC. | 13 |
| Tabela 1.9: Parâmetros cinéticos, condutibilidade térmica e calor específico de alguns ME [61, 65]. | 17 |
| Tabela 1.10: Propriedades termofísicas e parâmetros cinéticos do RDX [68]. | 19 |
| Tabela 2.1: Propriedades físico-químicas e termodinâmicas do RDX [14, 87]. | 24 |
| Tabela 2.2: Propriedades físico-químicas e termodinâmicas do HTPB [89]. | 24 |
| Tabela 2.3: Propriedades físico-químicas e termodinâmicas do DOS [90]. | 25 |
| Tabela 2.4: Propriedades físico-químicas e termodinâmicas do IPDI [91]. | 25 |
| Tabela 2.5: Massa volúmica dos explosivos plásticos de base RDX e comparação com a <i>TMD</i> . | 27 |
| Tabela 2.6: Padrões de compatibilidade dos ME [91]. | 28 |
| Tabela 2.7: Compatibilidade dos explosivos plásticos de base RDX analisados, de acordo com as classes definidas em Jizhen [91]. | 29 |
| Tabela 2.8: Relação de Doyle [38], $\left(\frac{E}{R \cdot T}\right) = f(D)$. | 35 |
| Tabela 2.9: Resumo da classificação dos métodos de isoconversão. | 49 |
| Tabela 2.10: Fontes de erro dos métodos de isoconversão na determinação da energia de ativação. | 50 |
| Tabela 2.11: Modelos cinéticos utilizados na caracterização do processo de decomposição mássica. | 54 |
| Tabela 2.12: Parâmetros da EoS JWL para os produtos de detonação de alguns explosivos. | 57 |
| Tabela 3.1: Gama de temperaturas de <i>onset</i> e temperaturas de pico para os ME analisados. | 64 |
| Tabela 3.2: Parâmetros cinéticos do RDX, disponíveis na literatura. | 65 |
| Tabela 3.3: Calor específico do RDX, HTPB, DOS e IPDI na gama de temperatura de 340 K e 420K [116]. | 66 |
| Tabela 3.4: Calor específico para o RDX disponíveis na literatura, para 298K. | 67 |
| Tabela 3.5: Calor específico do PBX RH8515 e PBX RHDI8515 [116]. | 68 |
| Tabela 3.6: Calor específico para alguns explosivos plásticos de base RDX disponíveis na literatura. | 68 |
| Tabela 3.7: Comparação dos valores experimentais e teóricos do calor específico para os PBX RH8515 e o PBX RHDI8515 em função da temperatura. | 69 |
| Tabela 3.8: Energia de ativação e fator pré-exponencial calculados pelos métodos de taxa máxima: Ozawa, Kissinger e ASTM E698. | 70 |

| | |
|--|----|
| Tabela 3.9: Energia de ativação, gama de temperatura e grau de decomposição, segundo os métodos de isoconversão Friedman, KAS e OFW – RDX. | 72 |
| Tabela 3.10: Energia de ativação, gama de temperatura e grau de conversão, segundo os métodos de isoconversão Friedman, KAS e OFW – PBX RH8515. | 73 |
| Tabela 3.11: Energia de ativação, gama de temperatura e grau de conversão, segundo os métodos de isoconversão Friedman, KAS e OFW – PBX RHD8515. | 75 |
| Tabela 3.12: Energia de ativação, gama de temperatura e grau de conversão, segundo os métodos de isoconversão Friedman, KAS e OFW – PBX RHDI8515. | 76 |
| Tabela 3.13: Energia de ativação, gamas de temperatura e grau de conversão, segundo os métodos iterativos de isoconversão de Friedman, KAS e OFW – RDX e PBX's de base RDX. | 77 |
| Tabela 3.14: Fator pré-exponencial, $\ln A$, obtidos pelos métodos de isoconversão – RDX. | 83 |
| Tabela 3.15: Fator pré-exponencial, $\ln A$, obtidos pela equação (2.59) – métodos de isoconversão iterativos – RDX. | 84 |
| Tabela 3.16: Parâmetros cinéticos segundo os modelos SB (m, n) e JMA (n) – métodos de isoconversão Friedman, KAS e OFW – RDX. | 85 |
| Tabela 3.17: Parâmetros cinéticos segundo os modelos SB (m, n) e JMA (n) – métodos iterativos de isoconversão Friedman, KAS e OFW – RDX. | 86 |
| Tabela 3.18: Parâmetros cinéticos segundo o modelo SB (m, n) – métodos iterativos de isoconversão Friedman e KAS – PBX RH8515. | 87 |
| Tabela 3.19: Resumo dos parâmetros cinéticos segundo o modelo SB (m, n) – métodos iterativos de isoconversão Friedman e KAS – PBX RH8515. | 87 |
| Tabela 3.20: Fator pré-exponencial, $\ln A$, segundo os modelos SB (m, n) e JMA (n) – métodos iterativos de isoconversão Friedman, KAS e OFW – PBX RH8515. | 87 |
| Tabela 3.21: Fator pré-exponencial, $\ln A$, obtidos pela equação (2.59) – métodos de isoconversão iterativos-PBX RHD8515. | 88 |
| Tabela 3.22: Parâmetros cinéticos segundo o modelo SB (m, n) – métodos iterativos de isoconversão Friedman e KAS – PBX RHD8515. | 89 |
| Tabela 3.23: Fator pré-exponencial, $\ln A$, segundo os modelos SB (m, n) e JMA (n) – métodos iterativos de isoconversão Friedman, KAS e OFW – PBX RHD8515. | 89 |
| Tabela 3.24: Fator pré-exponencial, $\ln A$, obtidos pela equação (2.59) – métodos de isoconversão iterativos-PBX RHDI8515. | 90 |
| Tabela 3.25: Parâmetros cinéticos segundo o modelo SB (m, n) – métodos iterativos de isoconversão Friedman e KAS – PBX RHDI8515. | 90 |
| Tabela 3.26: Fator pré-exponencial, $\ln A$, segundo os modelos SB (m, n) e JMA (n) – métodos iterativos de isoconversão Friedman, KAS e OFW – PBX RHDI8515. | 91 |
| Tabela 3.27: Parâmetros característicos do RDX – calor de reação. | 92 |
| Tabela 3.28: Valores de calor de reação obtidos por diferentes autores. | 92 |
| Tabela 3.29: Parâmetros característicos do PBX RH8515. | 93 |
| Tabela 3.30: Parâmetros característicos do PBX RHD8515. | 93 |
| Tabela 3.31: Parâmetros característicos do PBX RHD8515. | 94 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 3.32: Análise da adição do HTPB, DOS e IPDI no PBX de base RDX – Valores de $\ln A$ | 98 |
| Tabela 3.33: Previsão das deto-características dos ME em estudo, com base na EoS térmico BKW. | 99 |
| Tabela 3.34: Comparação entre os resultados teóricos obtidos com a EoS BKW e os resultados experimentais para o PBX RH8515 [125]. | 99 |
| Tabela 3.35: Parâmetros da EoS JWL dos produtos de detonação, obtidos pela equação (2.64). | 100 |
| Tabela 4.1: Características do aço DIN 42CrMo4 [133]. | 105 |
| Tabela 4.2: Resumo das características da malha aplicada ao VTL e ao ME. | 106 |
| Tabela 4.3: Parâmetros de referência utilizados na simulação numérica para o RDX. | 112 |
| Tabela 4.4: Evolução temporal da temperatura e decomposição mássica ao longo do VTL para o RDX. Cenário de <i>SCO</i> – modelo cinético SB (m, n) e JMA (n). | 115 |
| Tabela 4.5: Comparação entre os resultados obtidos segundo os modelos cinéticos SB (m, n) e JMA (n) para o RDX em cenário de <i>SCO</i> | 116 |
| Tabela 4.6: Quadro comparativo da variação dos parâmetros da simulação do RDX em cenário de <i>SCO</i> em função do tempo, temperatura e decomposição mássica. | 117 |
| Tabela 4.7: Parâmetros de referência utilizados na simulação numérica para o PBX RH8515. | 118 |
| Tabela 4.8: Evolução temporal da temperatura e decomposição mássica ao longo do VTL para o PBX RH8515. Cenário de <i>SCO</i> – modelo cinético SB (m, n) e JMA (n). | 120 |
| Tabela 4.9: Quadro comparativo da variação dos parâmetros da simulação do PBX RH8515 em cenário de <i>SCO</i> em função do tempo, temperatura e decomposição mássica. | 121 |
| Tabela 4.10: Resultados experimentais para o PBX RH8515 em cenário de <i>SCO</i> [27]. | 121 |
| Tabela 4.11: Comparação entre os resultados obtidos segundo os modelos cinéticos SB (m, n) e JMA (n) para o PBX RH8515 em cenário de <i>SCO</i> | 122 |
| Tabela 4.12: Parâmetros de referência utilizados na simulação numérica para o PBX RHD8515. | 124 |
| Tabela 4.13: Evolução temporal da temperatura e decomposição mássica ao longo do VTL para o PBX RHD8515. Cenário de <i>SCO</i> – modelo cinético SB (m, n) e JMA (n). | 125 |
| Tabela 4.14: Quadro comparativo da variação dos parâmetros da simulação do PBX RHD8515 em cenário de <i>SCO</i> em função do tempo, temperatura e decomposição mássica. | 126 |
| Tabela 4.15: Comparação entre os resultados obtidos segundo os modelos cinéticos SB (m, n) e JMA (n) para o PBX RHD8515 em cenário de <i>SCO</i> | 126 |
| Tabela 4.16: Parâmetros de referência utilizados na simulação numérica para o PBX RHDI8515. | 127 |
| Tabela 4.17: Evolução temporal da temperatura e decomposição mássica ao longo do VTL para o PBX RHDI8515. Cenário de <i>SCO</i> – modelo cinético SB (m, n) e JMA (n). | 129 |
| Tabela 4.18: Quadro comparativo da variação dos parâmetros da simulação do PBX RHDI8515 em cenário de <i>SCO</i> em função do tempo, temperatura e decomposição mássica. | 129 |
| Tabela 4.19: Comparação entre os resultados obtidos segundo os modelos cinéticos SB (m, n) e JMA (n) para o PBX RHDI8515 em cenário de <i>SCO</i> | 130 |
| Tabela 4.20: Quadro comparativo da variação dos parâmetros da simulação do RDX em cenário de <i>FCO</i> em função do tempo, temperatura e decomposição mássica. | 136 |
| Tabela 4.21: Quadro comparativo da variação dos parâmetros da simulação do PBX RH8515 em cenário de <i>FCO</i> em função do tempo, temperatura e decomposição mássica. | 137 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 4.22: Quadro comparativo da variação dos parâmetros da simulação do PBX RHD8515 em cenário de <i>FCO</i> em função do tempo, temperatura e decomposição mássica. | 138 |
| Tabela 4.23: Quadro comparativo da variação dos parâmetros da simulação do PBX RHDI8515 em cenário de <i>FCO</i> em função do tempo, temperatura e decomposição mássica. | 139 |
| Tabela 4.24: Resultados experimentais para o PBX RH8515 em cenário de <i>FCO</i> [27]..... | 140 |
| Tabela 4.25: Comparação entre os valores de tempo e temperaturas de ignição experimentais e das simulações para o PBX RH8515 em cenário de <i>FCO</i> | 140 |
| Tabela 4.26: Variação da deformação plástica em função da tensão – aço DIN 42CrMo4 [132]. | 142 |
| Tabela 4.27: Conjunto de imagens da evolução temporal do deslocamento, pressão e deformação plástica no RDX e parede do VTL em cenário de <i>SCO</i> | 143 |
| Tabela 4.28: Coordenadas dos nós usados na análise da variação dos valores da tensão, pressão, deformação plástica e deslocamento da parede do VTL. | 144 |
| Tabela 4.29: Conjunto de imagens da evolução temporal do deslocamento, pressão e deformação plástica no RDX e parede do VTL em cenário de <i>FCO</i> | 146 |
| Tabela 4.30: Conjunto de imagens da evolução temporal do deslocamento, pressão e deformação plástica no PBX RH8515 e parede do VTL em cenário de <i>SCO</i> | 148 |
| Tabela 4.31: Conjunto de imagens da evolução temporal do deslocamento, pressão e deformação plástica no PBX RH8515 e parede do VTL em cenário de <i>FCO</i> | 150 |
| Tabela 4.32: Conjunto de imagens da evolução temporal do deslocamento, pressão e deformação plástica no PBX RHD8515 e parede do VTL em cenário de <i>SCO</i> | 152 |
| Tabela 4.33: Conjunto de imagens da evolução temporal do deslocamento, pressão e deformação plástica no PBX RHD8515 e parede do VTL em cenário de <i>FCO</i> | 154 |
| Tabela 4.34: Conjunto de imagens da evolução temporal do deslocamento, pressão e deformação plástica no PBX RHDI8515 e parede do VTL em cenário de <i>SCO</i> | 155 |
| Tabela 4.35: Conjunto de imagens da evolução temporal do deslocamento, pressão e deformação plástica no PBX RHDI8515 e parede do VTL em cenário de <i>FCO</i> | 157 |

NOMENCLATURA

Sempre que ao mesmo símbolo ou índice correspondam significados diferentes, a distinção ocorre claramente do contexto em que se insere. Portanto, os símbolos abaixo indicados significarão, salvo indicação contrária:

Caracteres Romanos

| | |
|-------------|---|
| A | Fator pré-exponencial da lei de Arrhenius, 1/s. |
| c_p | Calor específico, J/(kg.K). |
| E | Energia de ativação da lei de Arrhenius, kJ/mol. |
| $f(\alpha)$ | Função de conversão independente da temperatura, encontra-se relacionada com a ordem de reação. |
| q | Calor de reação, kJ/kg. |
| R | Constante universal dos gases, 8,314 J/(mol.K). |
| T | Temperatura, K. |
| T_f | Temperatura para dado grau de conversão, K. |
| T_{on} | Temperatura de <i>onset</i> , K. |
| T_p | Temperatura de pico (endotérmico ou exotérmico) máximo da curva DSC, K. |
| Tr | Taxa de reação. |

Acrónimos

| | |
|------|---|
| 1D | Unidimensional. |
| 2D | Bidimensional. |
| 3D | Tridimensional. |
| DOS | Bis (2-etilhexil) sebacato. |
| DSC | Calorimetria de varrimento diferencial. |
| DTA | Análise térmica diferencial. |
| DTG | Termogravimetria diferencial. |
| EoS | Equação de estado. |
| HTPB | Polibutadieno de terminação hidroxilo. |

| | |
|------|--|
| IPDI | Diisocianato de isofurona. |
| ME | Material energético. |
| PBX | <i>Plastic-bonded explosive</i> , ou explosivo plástico. |
| RDX | Ciclotrimetilenotrinitramina. |
| TA | Termoanalíticas. |
| TGA | Análise termogravimétrica. |
| TG | Termogravimetria. |
| TMD | Massa volúmica teórica. |
| VTL | Veículo de teste laboratorial. |

Caracteres Gregos

| | |
|----------|-------------------------------------|
| ρ | Massa volúmica, kg/m ³ . |
| α | Grau de avanço da reação. |
| β | Taxa de aquecimento, °C/min. |

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

Neste capítulo apresenta-se uma introdução ao tema de investigação, evidenciando a relevância do estudo para o conhecimento do comportamento e previsão da resposta de explosivos plásticos em munições sujeitas a cenários de incêndio, em casos de armazenagem ou de transporte. São apresentadas também as motivações e os principais objetivos do trabalho.

1.1 ENQUADRAMENTO

Os explosivos integram substâncias puras ou misturas que se caracterizam por uma elevada energia, sendo muitas delas instáveis e de reação muito rápida. Tratam-se de materiais que exigem cuidados especiais do ponto de vista da segurança ao longo do seu ciclo de vida. As substâncias para o seu fabrico são selecionadas em função da energia e potência pretendidas para o explosivo e da intensidade dos estímulos a que pode estar sujeito.

Os explosivos para uso civil, destinados nomeadamente a operações de desmonte de rocha em pedreiras, à escavação de minas e túneis e a demolições, devem possuir alta energia, média potência e uma razoável resistência a estímulos mecânicos (*eg.* fricção, impacto), térmicos (*e.g.* calor) e elétricos (*e.g.* eletricidade estática). As composições pirotécnicas de uso civil usadas no fabrico de artigos pirotécnicos, como foguetes, *airbags* e fogos-de-artifício devem possuir elevada energia, baixa potência e média resistência aos estímulos atrás enunciados. Por sua vez, os explosivos para uso militar devem possuir maior energia e potência que os explosivos de uso civil e devem ser mais insensíveis aos estímulos referidos. Estes explosivos são usados no fabrico de munições e exibem velocidades e pressões de detonação muito superiores às geradas pelos explosivos de uso civil. Esse efeito é comprovado pelo grau de destruição que provocam e que está associado à elevada potência¹. As composições pirotécnicas para uso militar destinam-se fundamentalmente ao fabrico de foguetes de sinalização, mísseis e dispositivos de segurança para aeronaves. À semelhança dos explosivos devem ter uma baixa sensibilidade aos estímulos anteriormente referidos.

A rápida decomposição química que alguns dos estímulos podem provocar nos materiais energéticos (ME) constitui um sério risco para as diversas operações a que podem estar sujeitos. São inúmeros os relatos de acidentes com explosivos e composições pirotécnicas, com danos materiais e humanos significativos [1-4]. É por isso fundamental que a investigação científica, no desenvolvimento de novos materiais, aprofunde o conhecimento dos mecanismos que regem as reações de decomposição química e a resposta hidrodinâmica do ME e do material de confinamento para poder prever os possíveis efeitos na vizinhança. Ainda que os explosivos e composições pirotécnicas de

¹ A potência do explosivo está associada ao poder de fragmentação (designado por *brisançe* em língua francesa, mas adotado pela comunidade internacional para exprimir o poder de fragmentação de bombas, granadas devido à pressão de detonação do explosivo).

uso civil tenham um mercado bastante significativo² [5, 6], para que se investigue este tipo de ME, são os explosivos e composições pirotécnicas para uso militar que constituem as principais áreas de investigação [7-9], muito por força dos investimentos dos governos no aumento do arsenal bélico.

Nas últimas décadas muita da investigação sobre explosivos militares tem sido dirigida para o desenvolvimento de munições insensíveis – designação internacionalmente usada pela comunidade militar para munições, que para além de possuírem as características que as tornam seguras para o transporte, armazenagem e emprego em condições de operação normais, sejam insensíveis a estímulos considerados frequentes em cenários de guerra como seja o fogo e o impacto de balas ou de fragmentos de explosões³. Muita da investigação para este propósito passa pela adição de substâncias que reduzam a sensibilidade do explosivo a determinados estímulos mantendo ou elevando a potência.

A decomposição química e o efeito dinâmico gerado pelo trabalho de expansão dos produtos de reação do explosivo têm sido objeto de vários projetos de investigação e desenvolvimento nas últimas décadas [10, 11]. Alguns tipos de ensaios vêm sendo usados, por exemplo, ensaios de *cookoff*, e outros têm sido propostos para caracterizar o comportamento dos ME sujeitos à decomposição térmica. Ao mesmo tempo têm sido desenvolvidos modelos cinéticos para tentar descrever o processo de decomposição térmica e modelos hidrodinâmicos para prever o comportamento dinâmico produzido pela expansão dos produtos da reação [12]. Contudo, os resultados disponíveis neste domínio, alguns com carácter classificado, revelam algumas fragilidades em termos da ligação entre o período de pré-ignição e de pós-ignição. O desafio que se coloca é a interligação entre os parâmetros termoquímicos e cinéticos característicos do ME e os modelos cinéticos e termo-hidrodinâmicos representativos do processo de decomposição e o trabalho de expansão gerado pelos produtos da reação. Para a determinação dos parâmetros termoquímicos e cinéticos são propostos vários métodos de cálculo, pelo que importa investigar quais os que melhor reproduzem o comportamento real para que se possam implementar em programas de simulação numérica, capazes de prever o processo de decomposição do ME nas diferentes fases do processo de reação. Devido aos elevados

² Em 2007, o consumo de explosivos nos Estados Unidos da América (EUA) era de cerca de 2,5 milhões de toneladas (39 % do total mundial), na Ásia de aproximadamente 1,3 milhões de toneladas (21 % do total mundial) e na EU-27 de apenas 0,5 milhões de toneladas (8 % do total global). No mesmo ano o consumo de composições pirotécnicas de uso civil atingiu 73,3 mil toneladas, subindo para 106,2 mil toneladas em 2011.

³ As normas STANAG 4439 e AOP39 estabelecem os protocolos de teste e os critérios para a atribuição da classificação de munição insensível.

custos que a experimentação à escala real ou intermédia impõem, pelo custo dos materiais e dos equipamentos de medida, e às dificuldades de conseguir áreas disponíveis para este tipo de ensaios, a comunidade científica tem dirigido a investigação para a simulação numérica e para a validação dos modelos com recurso a medidas experimentais à escala laboratorial.

1.2 MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS

Conforme atrás referido procura-se de um modo geral que os explosivos aliem a uma elevada potência uma alta estabilidade química que lhes permita resistir a estímulos de natureza térmica, mecânica ou elétrica. Pela elevada estabilidade química e potência, o RDX e o HMX têm sido, num passado recente, os explosivos de base da maioria dos explosivos plásticos, sendo de prever que essa situação se mantenha no médio prazo, devido aos elevados custos de fabrico de novos ME de maior potência e estabilidade química. Acresce ainda o facto destes ME estarem a ser recuperados de munições em fim de vida para poderem ser reintegrados no fabrico de explosivos de menor *performance* [13]. O RDX e o HMX são usados normalmente no fabrico de munições cuja forma mais comum é cilíndrica em confinamento metálico. Na literatura [13, 14] existe informação sobre a caracterização individual ou em misturas destes dois ME, no entanto são escassos os resultados do comportamento cinético e hidrodinâmico em cenário de *cookoff*, e continua em aberto o estudo da interligação entre os parâmetros termoquímicos, os modelos cinéticos de decomposição térmica e os modelos hidrodinâmicos que descrevem a expansão dos produtos da reação e a resposta violenta da munição [15-26].

Em trabalho anterior, para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica pela Universidade de Coimbra, o autor desenvolveu algum trabalho neste domínio, usando RDX [27]. A motivação para o presente trabalho é assim contribuir para o aprofundamento do conhecimento dos mecanismos associados ao processo de decomposição química do RDX isolado ou misturado e da ação dinâmica dos produtos da reação quando o explosivo é submetido a um cenário de *cookoff*. As motivações passam ainda pela avaliação de modelos hidrodinâmicos representativos da expansão dos gases da reação e do efeito dinâmico gerado no material de confinamento, tendo por finalidade desenvolver formas que permitam estudar a ação dinâmica da reação, em caso

de cenários de incêndio, contribuindo assim para baixar os possíveis danos humanos e materiais em caso de acidente.

Assim, os objetivos definidos para este trabalho são:

- Analisar a estabilidade térmica do ME de base (RDX) e a sua compatibilidade com outros materiais (HTPB, DOS e IPDI) no fabrico de um PBX de base RDX, com características ligantes, plasticizantes e endurecedoras.
- Estudo termoanalítico dos ME por técnicas de DSC e TG. Determinação de parâmetros cinéticos (parâmetros de Arrhenius e modelo cinético) e termoquímicos característicos da decomposição térmica dos ME, com base em dados termoanalíticos (TA) e da equação de estado (EoS) capaz de descrever a expansão dos produtos da reação.
- Simulação numérica do processo de decomposição térmica em cenário de *cookoff* e do efeito da onda de choque associado à reação de detonação.

A caracterização inicial dos ME visa determinar as propriedades termofísicas e os parâmetros cinéticos que descrevem a reação de decomposição química por ação térmica. Para concretizar esse objetivo serão aplicadas técnicas de análise de térmica, fazendo uso de um equipamento disponível no Laboratório de Energética e Detónica, Associação de Apoio (LEDAP), que permite obter em simultâneo termogramas de DSC e TG até à temperatura de 1500 °C.

Para simular o processo de decomposição térmica da carga explosiva da munição em cenários de *slow cookoff* (SCO) e *fast cookoff* (FCO) e a sua resposta dinâmica, é necessário uma EoS capaz de descrever a expansão dos produtos da reação para diferentes cenários de reação. Para alcançar esse objetivo será usado o programa termoquímico THOR, desenvolvido no LEDAP [28].

Para descrever o efeito dinâmico dos produtos da reação do PBX de base RDX, em cenários de SCO e FCO serão aplicados modelos matemáticos e um algoritmo para simular o aquecimento de uma munição, fazendo uso do programa de elementos finitos ABAQUS 2D, recomendado para simular o comportamento dinâmico de metais, polímeros e materiais energéticos em cenários que envolvem transferência de calor e massa [29].

Desta forma pretende-se contribuir para um aprofundamento do conhecimento dos fenómenos associados ao estímulo térmico e ao efeito dinâmico gerado pelos produtos da reação de ME.

1.3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O estudo da decomposição térmica de ME por ação do calor passa pelo conhecimento dos mecanismos que levam às alterações físicas e químicas associadas ao aumento de temperatura. Para poder descrever o aumento de temperatura e acumulação de energia é fundamental conhecer o calor específico e a sua variação com a temperatura. Ultrapassada a temperatura de estabilidade térmica do ME, devido ao aumento de temperatura, este entra em processo de decomposição de massa. A caracterização da cinética dessas reações é realizada através de estudos de análise térmica. Atingida a temperatura de ignição do ME, a reação pode evoluir para uma reação de *runaway*⁴, caracterizada por uma intensa formação de gases e conseqüente rápido aumento da pressão. Para caracterizar esta fase do processo de reação do ME é importante conhecer a EoS que descreva a variação da pressão e energia associada aos produtos da reação.

1.3.1 ANÁLISE TÉRMICA – TÉCNICAS E MÉTODOS

1.3.1.1 Determinação dos parâmetros cinéticos

O estudo da decomposição térmica de ME pode envolver variadas técnicas de análise térmica baseadas em termogramas de DSC, TG, DTG e DTA. A transformação de alguns destes termogramas na sua derivada, e a sobreposição com outros termogramas é usada para ajudar na interpretação. Os melhores resultados podem ser obtidos combinando várias técnicas, *e.g.* TG com DSC ou DTA. Importa reconhecer que os resultados de análise térmica são muito dependentes das condições e dos parâmetros operacionais, como por exemplo, a quantidade de massa, a natureza do porta-amostra, a taxa de aquecimento e a natureza da atmosfera.

As técnicas de análise térmica têm-se revelado uma ferramenta muito útil na obtenção dos parâmetros cinéticos, embora nem sempre haja uma concordância nos valores obtidos pelas diferentes técnicas e métodos. A obtenção dos parâmetros cinéticos passa pela aplicação de diferentes métodos de análise dos termogramas. De entre esses métodos destacam-se os de isoconversão, que permitem determinar a energia de ativação sem ser necessário conhecer o modelo de reação. Isso não significa que os métodos de

⁴ Por *runaway* entende-se o fenómeno que ocorre na decomposição térmica do material em estudo, correspondendo ao ponto a partir do qual nada pode ser feito para evitar a ocorrência de uma rápida reação química.

isoconversão não possam ser utilizados para determinar os modelos de reação. Tanto o modelo de reação, como o fator pré-exponential, podem ser facilmente determinados quando se utiliza métodos de isoconversão sujeitos nomeadamente a uma cinética de um único estágio [30].

Os métodos de isoconversão são considerados os mais credíveis, pois para além de terem em consideração várias taxas de aquecimento, também têm em conta a evolução da temperatura ao longo da reação [31]. Os métodos de isoconversão podem ser categorizados em dois grupos principais:

- Os métodos integrais designados por métodos de $p(x)$ -isoconversão. Este conjunto de métodos inclui os de Ozawa [32], Kissinger [33], Ozawa [32]-Flynn-Wall [34] e o de Kissinger [33]-Akahira-Sunose [35];
- Os métodos diferenciais que recorrem à determinação da taxa de reação, para um estágio equivalente, e para várias taxas de aquecimento, β . Um método bem conhecido deste tipo de formulação é o de Friedman [36].

Os métodos de Ozawa e de Kissinger baseiam-se na temperatura máxima do pico exotérmico das curvas DSC para a determinação da energia de ativação. Outra limitação destes métodos está relacionada com o facto da determinação da energia de ativação necessitar que a reação seja independente da taxa de aquecimento [30]. Numa primeira análise podem ser considerados pouco precisos mas, em casos particulares em que se têm reações de 1ª ordem (reação independente da taxa de aquecimento), as suas previsões podem ser suficientemente precisas. A aplicação da norma ASTM E698 [37] aos valores da energia de ativação, obtidos pelos dois métodos, serve de refinamento dos valores obtidos.

O método de Ozawa-Flynn-Wall torna-se mais preciso que os anteriores, pois ao fixar a taxa de reação, Tr , através do grau de conversão, α , tem em conta todos os pontos das curvas TG, podendo ser aplicado a reações de ordem superior. A correção da aproximação de Doyle [38] é utilizada no refinamento dos valores obtidos pelo método de Ozawa-Flynn-Wall, de forma análoga à norma ASTM E698, no caso dos métodos de Ozawa e Kissinger.

O método de Kissinger [33]-Akahira-Sunose [35] surge na mesma linha dos métodos de Ozawa-Flynn-Wall e de Friedman.

Todos os resultados de TG e DSC apresentam ruído de sinal. Embora o ruído possa afetar a escolha do método de análise, os métodos matemáticos e as ferramentas informáticas

atualmente disponíveis para o tratamento dos dados tornou viável a utilização dos métodos integrais e diferenciais dos valores das curvas de TG e de DSC. Se os dados forem escassos, os métodos integrais são mais adequados às curvas TG e os métodos diferenciais às DSC.

Quando os termogramas não podem ser descritos por funções $f(\alpha)$ convencionais, devido à complexidade da reação, os parâmetros cinéticos que daí resultam afastam-se dos valores reais. Nestes casos, recorre-se a funções empíricas que apresentem uma flexibilidade suficiente para descrever o processo cinético em causa. São exemplos os modelos empíricos de Sestak-Berggren [39, 40], SB (m, n), e de Johnson-Mehl-Avrami, JMA (n) [41-43].

Com o objetivo de desenvolver um modelo cinético, baseado na lei de Arrhenius, que funcionasse como ferramenta de análise a vários ME, Koga e Málek [42] desenvolveram um método baseado na análise de Friedman [36] e em modelos empíricos, como por exemplo, o de Sestak-Berggren [39], aplicável a curvas TG para reações controladas. Este e outros métodos semelhantes apresentam-se como uma boa solução para alguns materiais, por serem independentes da taxa de aquecimento e do modelo cinético adotado. Outro método de análise é o proposto por Opferman e Kaiserberger [44] que se baseia na análise de Ozawa-Flynn-Wall, mas que neste caso apresenta uma dependência da taxa de aquecimento e, ao contrário do anterior, possui um caráter integral. De referir ainda que estes dois métodos de análise baseiam-se nas curvas de TG.

1.3.1.2 Determinação do calor específico com base nas curvas DSC

O calor específico, c_p , pode ser determinado através das curvas de DSC para intervalos de temperatura abaixo do início do processo de decomposição do ME. Com base nas curvas de DSC são possíveis dois métodos para determinação do c_p .

No primeiro método [45], a determinação do c_p faz-se por intermédio de três ensaios a uma mesma taxa de aquecimento. O primeiro ensaio é feito com o cadinho vazio. No segundo ensaio coloca-se no cadinho um material de referência, com massa e calor específico conhecidos (*e.g.* safira). Por fim coloca-se no cadinho uma amostra do material a estudar. Em termos gerais, este método serve-se de um material de referência, cujo c_p é bem conhecido, para determinar o c_p da amostra, através da relação:

$$\left(\frac{\Delta T}{c_p \cdot m} \right)_{amostra} = \left(\frac{\Delta T}{c_p \cdot m} \right)_{referência} \quad (1.1)$$

Onde ΔT corresponde à variação de temperatura entre o material (amostra ou referência) e o cadinho vazio e m representa a massa do material.

O segundo método [46] baseia-se no princípio que a potência térmica que é absorvida pela amostra é diretamente proporcional ao calor específico da amostra e exprime-se pela equação (1.2).

$$\frac{dH}{dt} = m \cdot c_p \cdot \frac{dT}{dt} \quad (1.2)$$

Onde dH/dt corresponde à potência térmica, m à massa da amostra e dT/dt à taxa de aquecimento.

1.3.2 RESULTADOS DA ANÁLISE TÉRMICA DO RDX, HTPB E IPDI

1.3.2.1 Parâmetros cinéticos do RDX

O RDX tem sido objeto de vários estudos de análise térmica. Quintana *et al.* [47] investigaram o comportamento térmico de RDX puro e em misturas de RDX/HMX, com atmosfera controlada por azoto, tendo observado para o RDX um pico endotérmico a 204°C na curva de DTA, que atribuíram ao efeito de fusão do material, a que se segue uma reação exotérmica, com um pico máximo a 245 °C. Da curva de TG verificaram que o RDX perde cerca de 94 % da sua massa no intervalo de temperatura entre os 150 °C e os 250 °C. O aumento da percentagem de HMX na mistura faz com que a fusão do material ocorra mais cedo e que a entalpia associada ao processo de fusão diminua. Verificaram ainda que a atmosfera de azoto, associado à diminuição da quantidade de oxigénio presente na atmosfera da câmara de ensaio, provoca um aumento da temperatura de pico da reação exotérmica do explosivo RDX/HMX.

Bradley *et al.* [48] verificaram que a decomposição do RDX ocorre em fase gasosa e em fase condensada, e que os produtos de decomposição da primeira são influenciados pela reação na fase condensada e estão envolvidos na perda de NO₂. Jinglin e Baomi [49] verificaram que o aumento da taxa de aquecimento de 2 °C/min para 10 °C/min, diminui a temperatura de ignição do RDX de 220 °C para 217 °C.

Embora existam diversos estudos de análise térmica para o RDX, os resultados dos parâmetros cinéticos não são consistentes. Contudo, alguns trabalhos revelam alguma concordância, como são os casos de Kimura *et al.* (1980), Farber *et al.* (1979), Kishore (1977) e Gasgrove *et al.* (1974), citados por McGuire e Tarver [50]. Nestes trabalhos são

apresentados estudos das reações químicas intermédias do processo de decomposição do RDX. Até à ignição do RDX ocorrem três processos relativamente lentos. Numa primeira fase ocorre uma reação endotérmica, correspondente à quebra das ligações C-N, cuja energia de ativação tem um valor de 197,2 kJ/mol, seguindo-se uma segunda fase de reajustamento exotérmico, com uma energia de ativação de 184,6 kJ/mol. Por fim ocorre uma forte reação exotérmica cuja energia de ativação é de 142,8 kJ/mol, da qual resultam produtos gasosos estáveis. Tonglai *et al.* [51] determinaram, com base nas curvas de DSC, as temperaturas de *onset*⁵ do RDX em função da taxa de aquecimento, para uma variação entre 2 °C/min e 23 °C/min, tendo verificado um aumento da temperatura de *onset* de 200 °C para 226 °C, respetivamente. Com base nas mesmas curvas aplicaram o método não isotérmico proposto por Ozawa para determinar a energia de ativação, tendo obtido o valor de 134 kJ/mol.

Feng *et al.* [52] recorreram a métodos lineares e não-lineares para calcular os parâmetros cinéticos do RDX (energia de ativação, E , fator pré-exponencial, A , e funções cinéticas da reação, $g(\alpha)$). Na Tabela 1.1 são apresentados esses resultados. Baten *et al.* (1970) *apud* Feng [52], com base em curvas de DSC, determinaram para a energia de ativação o valor de 204,82 kJ/mol na gama de temperatura 170 °C e 198 °C e Gibbs (1980) *apud* Feng *et al.* [52] determinou o valor de 197,07 kJ/mol.

Tabela 1.1: Parâmetros cinéticos do RDX [52].

| Gama de temperaturas [°C] | E [kJ/mol] | $\ln A$ [s ⁻¹] | $g(\alpha)$ |
|---------------------------|--------------|----------------------------|--------------------------|
| 157 – 168 | 215,89 | 21,9 | $[-\ln(1-\alpha)]^{3/2}$ |
| 173 – 187 | 192,34 | 17,8 | $[(1+\alpha)^{1/8} - 1]$ |
| 175 – 198 | 190,87 | 17,6 | $[(1+\alpha)^{1/8} - 1]$ |
| 198 – 204 | 172,09 | 16,7 | $\alpha^{3/2}$ |

Os diferentes valores obtidos mostram o quanto a técnica ou método podem influenciar a análise térmica do RDX. A apresentação dos parâmetros cinéticos deve assim ser acompanhada pela indicação da origem e estado de pureza do ME, técnica de análise, condições de ensaio, nomeadamente a atmosfera da amostra e taxas de aquecimento e quais os métodos de análise utilizados nos termogramas. Só desta forma será possível

⁵ Esta temperatura corresponde ao início da decomposição mássica.

estabelecer uma análise comparativa e devidamente enquadrada com a literatura existente.

1.3.2.2 Parâmetros cinéticos do HTPB e IPDI

Relativamente ao ligante e agente de cura, HTPB e IPDI respetivamente, o número de trabalhos publicados é inferior ao disponível para o RDX. Catherine *et al.* [53] estudaram o efeito de agentes de cura do tipo IPDI no comportamento do ligante HTPB, tendo usado catalisadores do tipo FeAA e DBTDL. Procederam à análise das curvas de DSC, e com recurso ao método não-isotérmico integral de Coats-Redfern determinaram o valor da energia de ativação e fator pré-exponencial apresentados na Tabela 1.2.

Tabela 1.2: Parâmetros cinéticos da reação de cura HTPB-IPDI, para diferentes taxas de aquecimento e curvas DSC [53].

| Taxa de aquecimento, β [°C/min] | E [kJ/mol] | $\ln A$ [s ⁻¹] |
|---------------------------------------|--------------|----------------------------|
| 4 | 69,48 | 15,28 |
| 5 | 72,97 | 16,15 |
| 8 | 74,92 | 16,72 |
| 10 | 76,65 | 17,09 |
| 15 | 80,61 | 18,19 |

Bina *et al.* [54] desenvolveram um estudo semelhante, aplicando o método de Ozawa para determinar entre outros parâmetros a energia de ativação, tendo concluído que o FeAA parece ser melhor catalisador do que DBTDL nas reações de cura do HTPB. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 1.3.

Tabela 1.3: Parâmetros cinéticos de reações de cura do HTPB catalisadas [54].

| Catalisador | Sistema | E [kJ/mol] | A [s ⁻¹] |
|-------------|-----------|--------------|------------------------|
| FeAA | HTPB-IPDI | 61,1 | $5,578 \times 10^7$ |
| DBTDL | HTPB-IPDI | 35,1 | $1,654 \times 10^3$ |

Rocco *et al.* [55] determinaram os parâmetros cinéticos da decomposição térmica de propergóis de base perclorato de amónio (AP) com o ligante HTPB e o agente endurecedor IPDI. Para tal aplicaram os métodos de Ozawa [32]-Flynn-Wall [34] às curvas de TG. Ao aumentarem a taxa de aquecimento constataram que a temperatura de *onset* diminui e que o intervalo de temperatura entre o início e o fim da reação se estreita, tornando as curvas de decomposição mássica cada vez mais abruptas. A Tabela 1.4 mostra os valores dos parâmetros cinéticos obtidos para a amostra AP/HTPB. Para graus de

decomposição, α , abaixo de 0,05 a energia de ativação situa-se na gama entre 70 kJ/mol a 85 kJ/mol.

Aplicando o método de Ozawa [32], tendo por base as curvas de DSC, o mesmo autor [55] obteve para o mesmo propergol o valor de 134,5 kJ/mol para a energia de ativação e $2,04 \times 10^{10} \text{ min}^{-1}$ para o fator pré-exponencial. Aplicando o método de Kissinger [33], o valor da energia de ativação descia para 126,2 kJ/mol.

Tabela 1.4: Parâmetros cinéticos do processo de decomposição térmica da amostra AP/HTPB [55].

| Grau de decomposição, α | E [kJ/mol] | A [min^{-1}] $\times 10^{10}$ |
|--------------------------------|--------------|--|
| 0,063 | 125,0 | 2,045 |
| 0,080 | 121,6 | 2,145 |
| 0,112 | 122,7 | 1,179 |
| 0,145 | 119,4 | 6,995 |
| 0,177 | 126,7 | 5,741 |
| 0,194 | 129,7 | 0,515 |

Carvalho *et al.* [56] com base nas técnicas de análise térmica TG, DTG e DTA realizaram um estudo sobre o processo de decomposição do HTPB em condições não-isotérmicas, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, tendo utilizado azoto (seco) para a atmosfera. Concluíram que o HTPB apresenta ao longo do seu processo de decomposição dois estágios bem diferenciados. Um primeiro estágio que decorre até cerca de 20 % da decomposição mássica, e é devido fundamentalmente à despolimerização do HTPB, por volatilização dos hidrocarbonetos de menor peso molecular. Um segundo estágio, relativo à restante decomposição que corresponde à quebra das ligações dos resíduos provenientes do primeiro estágio. Na Tabela 1.5 apresenta-se os parâmetros cinéticos do HTPB obtidos pelo método de Coats-Redfern.

Tabela 1.5: Parâmetros cinéticos do HTPB [56], com base nas técnicas de TG, DTG e DTA.

| | E [kJ/mol] | $\log A$ [s^{-1}] | Gama de temperatura [°C] |
|------------|-----------------|------------------------------|--------------------------|
| 1º Estágio | $77,0 \pm 1,4$ | $2,59 \pm 0,10$ | 335 – 430 |
| 2º Estágio | $215,4 \pm 2,9$ | $13,20 \pm 0,21$ | 449 – 486 |

Neste mesmo trabalho são citados os valores obtidos por Chen *et al.* [57], resumidos na Tabela 1.6.

Tabela 1.6: Parâmetros cinéticos do HTPB [57], com base nas técnicas de TG, DTG e DTA.

| | E [kJ/mol] | $\log A$ [s^{-1}] | Gama de temperatura [°C] |
|------------|--------------|------------------------------|--------------------------|
| 1º Estágio | 78,7 | 1,1 | 328 – 420 |
| 2º Estágio | 195,0 | 10,1 | 436 – 470 |

Já Cohen *et al.*, *apud* Rocco *et al.* [55], partindo de uma cinética de ordem zero obtiveram o valor de 71 kJ/mol para a energia de ativação do HTPB, valor que está próximo do valor para o primeiro estágio obtido por Carvalheira *et al.* [56].

Ninan *et al.* [58] estudaram o efeito da natureza da atmosfera (ar ou azoto) na determinação dos parâmetros cinéticos do HTPB, recorrendo para tal às técnicas de DSC e TG. O estudo dos termogramas mostrou que o HTPB sofre três fases de decomposição em ar, e apenas duas em azoto. Para ambas as atmosferas estudadas verificaram que a decomposição do HTPB é precedida por uma reação exotérmica. Os parâmetros cinéticos obtidos (Tabela 1.7) resultaram da aplicação dos métodos de Ozawa modificado [59] e de Kissinger [33], para taxas de aquecimento entre 2 °C/min e 15 °C/min.

Tabela 1.7: Parâmetros cinéticos do HTPB [58], com base nas técnicas de DSC segundo os métodos de Ozawa [59] e Kissinger [33].

| Método | E [kJ/mol] | A [s ⁻¹] × 10 ⁴ |
|-----------|--------------|--|
| Ozawa | 68,53 | 8,04 |
| Kissinger | 64,03 | 2,60 |

Parece evidente pela literatura consultada que tanto o processo de decomposição do HTPB como do IPDI podem ser descritos por reações de primeira ordem (reação independente da taxa de aquecimento), tornando aceitáveis os parâmetros cinéticos obtidos por Carvalheira *et al.* [56], embora se possa criticar o recurso a apenas uma taxa de aquecimento.

1.3.2.3 Calor específico de PBX's com características semelhantes aos em estudo

Cuimei *et al.* [46] utilizaram a técnica de DSC na determinação do calor específico de vários ME, para amostras com massa na ordem de 50 mg. A Tabela 1.8 apresenta os valores de c_p a 25 °C.

Tabela 1.8: Calor específico de diferentes ME [46] obtidos com base nos termogramas de DSC.

| ME | Fórmula empírica | Calor específico, c_p , [J/(g.K)] | Gama de temperatura [°C] |
|---------|---|-------------------------------------|--------------------------|
| HMX | $0,3091 + 2,558 \times 10^{-3} \times T - 2,48 \times 10^{-6} \times T^2$ | 0,980 | 27 – 147 |
| PBX-H09 | $-0,3634 + 2,998 \times 10^{-3} \times T - 3,292 \times 10^{-6} \times T^2$ | 1,000 | 20 – 115 |
| PBX-R05 | $-0,4385 + 3,41 \times 10^{-3} \times T - 3,727 \times 10^{-6} \times T^2$ | 1,033 | 20 – 125 |
| Comp B | $0,2896 - 1,146 \times 10^{-3} \times T + 3,375 \times 10^{-6} \times T^2$ | 1,071 | 25 – 65 |

1.3.3 RESULTADOS DE SIMULAÇÃO NUMÉRICA E DE ENSAIOS EXPERIMENTAIS DE *COOKOFF*

O acesso a resultados sobre a resposta de ME de uso militar a estímulos térmicos, quer seja de ensaios experimentais quer seja de acidentes é muito condicionada pelas entidades oficiais. Os registos disponíveis indicam que não deve ser desprezada a probabilidade de ocorrência de uma resposta violenta a eventos de *cookoff* [60].

Os testes de *cookoff* são utilizados para a avaliação do comportamento de munições ao aquecimento (especialmente de ME insensíveis à detonação, EIDS, mas também ME de vulnerabilidade baixa, LOVA) [61]. No caso dos EIDS o ME é colocado num veículo de teste em aço e aquecido. No caso dos LOVA, é testada a munição completa. São avaliadas a temperatura de ignição e a violência da reação de decomposição. Devido aos custos dos ensaios experimentais, a simulação numérica é muitas vezes usada para caracterizar o evento de *cookoff* para diferentes cargas térmicas.

A identificação do(s) local(is) de ignição, da taxa da reação, dos modelos constitutivos do reagente sólido explosivo (não-queimado), da geometria, da natureza do confinamento do veículo de teste, da EoS dos produtos da reação e da falha estrutural progressiva do confinamento uma vez ultrapassada a tensão de rotura, fazem parte dos elementos dos modelos de simulação. Para a simulação numérica são necessários modelos matemáticos capazes de resolver as equações diferenciais parciais de conservação de massa, momento e energia, que servem de suporte à modelação do fenómeno [62]. Uma das técnicas numéricas mais comumente utilizadas é o Método dos Elementos Finitos (FEM). O princípio de base desse método é dividir o corpo em pequenos elementos e calcular o efeito de cargas aplicadas somente em pontos discretos – nós. Isso cria um grande sistema de equações, que então pode ser resolvido numericamente.

A validação dos modelos matemáticos exige a realização de testes experimentais. No caso do fenómeno de *cookoff*, a experimentação não é uma tarefa fácil, pois os parâmetros envolvidos são de origem e magnitude diversa, o que exige equipamentos de medida de grande sensibilidade e rapidez de resposta para se poder captar as várias etapas do fenómeno, sendo igualmente necessário reunir condições laboratoriais que garantam a segurança das pessoas e dos equipamentos durante os ensaios.

Para prever a violência da reação dos ME confinados durante um teste de *cookoff* é necessário uma correta caracterização dos processos físicos que ocorrem em escalas de tempo que variam de dias para microssegundos. O tempo até à ignição pode ser

caracterizado com precisão recorrendo às equações de transferência de calor. Após a ignição, o ME decompõe-se numa escala de tempo de milissegundos. Durante este tempo os processos de decomposição térmica convertem-se em processos mecânicos, associados à deformação do confinamento, em resultado do forte aumento da pressão gerada pela reação do ME. Se o confinamento resistir à fase inicial, a deflagração acelerada pode conduzir à formação de ondas de choque e à transição de deflagração para detonação [63]. A Figura 1.1 mostra o comportamento típico de uma carga explosiva de PBX 9501 depois de aquecida a 190 °C durante cerca de uma hora, que em seguida é iniciada no centro por um fio quente. Os resultados mostram que, após a ignição da carga, dá-se uma pressurização rápida no centro, abrindo fissuras, com os fragmentos a serem projetados para fora, com velocidade de várias centenas de metros por segundo [64]. A superfície recém-aberta parece iniciada, verificando-se o progresso de fissuras.

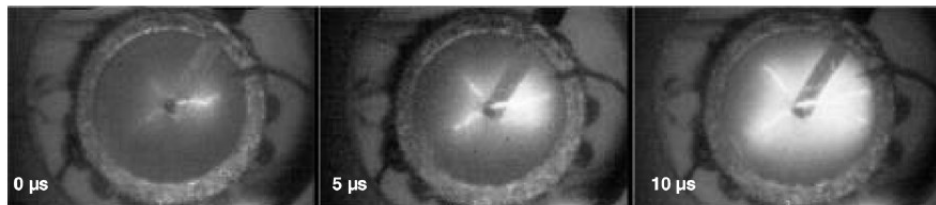


Figura 1.1: Ignição do PBX 9501 [64].

A importância dos modelos matemáticos representativos do fenómeno de *cookoff* reside na possibilidade de prever em segurança e com custos baixos o comportamento de um ME, partindo de parâmetros cinéticos representativos do modelo de decomposição térmica e da EoS característica dos produtos da reação do ME. É importante o conhecimento do grau de decomposição atingido pelo ME, a localização da ignição, as condições fronteira e de confinamento, o tipo de estímulo térmico aplicado (fluxo de calor ou rampa de temperatura) e a geometria do veículo de teste.

Farinaccio [10] investigou o efeito da taxa de aquecimento sobre ME sujeitos a processos de *cookoff* usando amostras de PBX CX-84A, tendo verificado que para taxas de aquecimento baixas (3,3 °C/h), a decomposição térmica do explosivo se processava lentamente e a taxa de transferência de calor era eficiente, desde que a maior parte do calor gerado fosse transferido para o explosivo. Para taxas de aquecimento muito superiores (9 °C/h, 25 °C/h e 75 °C/h) verificou o efeito oposto, ou seja, o calor gerado não era conduzido para o interior do explosivo de forma tão eficaz, fazendo com que no

final maior quantidade de ME ficasse por reagir. Para o explosivo em causa constatou que a temperatura de ignição era função da taxa de aquecimento utilizada.

Victor [61, 65] realizou uma série de ensaios experimentais a ME de forma a destacar os parâmetros mais importantes no cálculo de problemas simples de transferência de calor durante o processo de *cookoff*. Chegou à conclusão que o fator mais crítico é o fluxo de calor, muito embora o conhecimento da condutibilidade térmica, calor específico e parâmetros cinéticos também sejam de extrema importância. Concluiu ainda que, esses dados, sendo utilizados em programas de simulação suportados em elementos finitos, conduzem a valores de temperatura e tempo de ignição próximos dos medidos experimentalmente. O método analítico que usou para descrever o processo de decomposição térmica e de transferência de calor teve por base a equação diferencial de Frank-Kaminetskii. Para cenários de *FCO* com munições cilíndricas de confinamento metálico, mostrou que os cálculos de transferência de calor unidimensional podem proporcionar uma boa previsão do tempo de ignição. Os resultados das suas experiências mostraram que a decomposição dos explosivos pode ir desde uma queima não-violenta a uma explosão violenta, característica de detonação, dependendo do ME, da geometria e natureza do confinamento e das condições de aquecimento. No mesmo trabalho apresentou equações que podem ser utilizadas na previsão da temperatura e do tempo de ignição em regime de *cookoff*. A partir da equação diferencial de Frank-Kaminetskii, calculou a temperatura crítica⁶, como sendo aquela em que a temperatura na fronteira era constante ($\partial T/\partial t = 0$), obtendo:

$$T_{cr} = \frac{E}{R \cdot \ln \left(\frac{a^2 \cdot \rho \cdot q \cdot A \cdot E \cdot w}{T_{cr}^2 \cdot k \cdot \delta \cdot R} \right)} \quad (K) \quad (1.3)$$

Sendo: k – condutibilidade térmica [W/(m.°C)], ρ – massa volúmica [kg/m³], q – calor de reação [J/kg], A – fator pré-exponencial [s⁻¹], E – energia de ativação [J/mol], R – constante universal dos gases perfeitos [J/(mol.K)], w – fração mássica de ME por decompor, a – metade da espessura do provete, raio do cilindro ou da esfera, δ – fator de forma (0,88 para provete, 2 para cilindros, 3,32 para esferas). Se a temperatura de exposição não atingisse a temperatura crítica, não havia ignição.

⁶ Temperatura de ignição, temperatura a partir da qual a reação se desenvolve por si só.

A Tabela 1.9 resume os parâmetros térmicos e cinéticos de quatro ME usados por Victor [61, 65] como dados de entrada nas simulações da decomposição térmica.

Tabela 1.9: Parâmetros cinéticos, condutibilidade térmica e calor específico de alguns ME [61, 65].

| ME | T_{cr} [°C] | q [kJ/kg] | E [kJ/mol] | $\log A$ [s ⁻¹] | k [W/(m.K)] | c_p [J/(kg.K)] |
|------|------------------|----------------|-----------------|--------------------------------|------------------|---------------------|
| HMX | 253 | 2092,0 | 220,5 | 19,7 | 0,293 | 1129,7 |
| RDX | 215 | 2092,0 | 197,1 | 18,3 | 0,105 | 1129,7 |
| TNT | 287 | 1255,2 | 143,9 | 11,4 | 0,209 | 1506,2 |
| PETN | 200 | 1255,2 | 196,6 | 19,8 | 0,251 | 1046,0 |

Para uma carga cilíndrica em cenário de *cookoff*, Chin e Plooster [66] desenvolveram um modelo de aquecimento a taxa constante para estudar de que forma o tempo e a taxa de aquecimento variavam em função da massa da carga explosiva, tendo usado massas entre 30 g e 280 g de ME, cuja composição era 97 % de RDX e 3 % de ligante. Com o seu trabalho pretendeu determinar as taxas de aquecimento e os tempos necessários para obter a mesma resposta em testes laboratoriais de pequena escala e em munições à escala real. Os resultados obtidos mostraram ser essenciais para desenvolver um modelo geométrico para simular um cenário de *SCO* à escala real. Nos testes de *FCO* em munições verificou que a parede externa da munição atingia rapidamente a temperatura de ignição, enquanto o material no seu interior se encontrava relativamente frio. Nos testes de *SCO* o aquecimento da munição era lento e a reação iniciava-se no centro do cilindro. Constatou ainda que as taxas de aquecimento maiores conduziam a tempos de ignição menores, e vice-versa. Com taxas de aquecimento mais baixas o explosivo levava mais tempo a atingir a ignição, e esta tinha início com temperaturas de parede ligeiramente inferiores. No mesmo trabalho constatou que quanto maior a carga explosiva maior era o tempo para atingir a ignição e menor era a temperatura atingida na parede. Estabeleceu ainda uma correspondência entre o tempo até à ignição e o raio do cilindro da munição - nas mesmas condições de ensaio – tendo verificado que quando o raio do cilindro duplicava o tempo até à ignição quadruplicava.

Scholtes *et al.* [67] desenvolveram várias técnicas experimentais para ensaios de *cookoff* com o objetivo de obter dados para programas de simulação. Ao medir a distribuição da temperatura num sistema com condições iniciais e fronteira bem definidas verificou que o tipo de reação dependia fortemente da natureza do confinamento imposto ao ME. Aplicou extensómetros e transdutores de pressão para medir o aumento da pressão

associado à decomposição do ME e a eventual deformação estrutural sofrida pelo confinamento. Os ensaios foram realizados com propergóis de base AP/AN, e explosivos plásticos HMX-PBX, Comp B, TNT e AMPA (AP/TNT/Al). Um dos modelos cinéticos mais vulgarmente utilizado nas suas simulações teve por base o proposto por McGuire e Tarver [50], com 3 estágios de decomposição para explosivos de base RDX e HMX.

Dos resultados obtidos cabe destacar que no caso do AMPA, para uma taxa de aquecimento de 3 °C/h, conseguiu observar as mudanças de fase que ocorreriam no processo de decomposição. Já no caso do HMX-PBX e para uma taxa de aquecimento de 0,6 °C/min observou uma pequena diferença na diminuição da temperatura ao longo da direção radial quando comparava resultados do modelo computacional com resultados do ensaio experimental. Para o mesmo ME observou que o fenómeno de ignição (por volta de 5,5 h e a 202 °C) ocorria no centro do explosivo, enquanto que no ensaio experimental não passava de uma mera reação que transitava rapidamente para detonação. Com o mesmo ME sujeito a uma taxa de aquecimento de 3 °C/min observou que a pressão de detonação era atingida ao fim de 1,2 h, quando a temperatura na parede do veículo de teste era de 227 °C. Neste caso os resultados experimentais estavam bastante próximos dos obtidos por simulação. Os ensaios experimentais mostraram que quanto maior era a taxa de aquecimento maior era a quantidade de ME que ficava por reagir, e que bastava uma decomposição mássica da ordem dos 5 % para produzir num aumento brusco da pressão no interior do veículo de teste. Concluiu ainda que, quando um determinado ME é sujeito a um processo de *SCO* o centro do explosivo é a localização preferencial para a ignição, enquanto para um processo de *FCO* esse local era variável, mas que o centro deixava de ser o local preferencial para início do processo de decomposição.

Jones e Parker [68] simularam algumas composições de RDX sujeitas a *SCO* e *FCO*, recorrendo a modelos cinéticos de ordem zero e de ordem superior e aos valores de calor específico e de condutibilidade térmica apresentados na Tabela 1.10. Verificaram que o RDX funde a 204 °C.

Tabela 1.10: Propriedades termofísicas e parâmetros cinéticos do RDX [68].

| Autor | Condutibilidade térmica, k [W/(m.°C)] | Calor específico [J/(kg.K)] | Energia ativação, E [kJ/mol] | Fator pré-exponencial, A [s ⁻¹] × 10 ¹⁸ | Calor de reação, q [MJ/kg] |
|-------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------|------------------------------|--|----------------------------|
| Rogers [69] | 0,106 | - | 197,07 | 2,02 | 2,092 |
| Zinn e Mader [70] | 0,293 | - | 198,74 | 3,16 | 2,092 |
| McGuire e Tarver [50] e Draken [71] | 0,260 | 0,100 | - | - | - |
| Dobratz e Crawford [72] | - | 0,109 | - | - | - |
| Hutchinson [73] | - | - | 202,92 | 8,60 | 2,297 |

Creighton [74] apresentou a equação (1.4) para caracterizar a temperatura de ignição de um ensaio de *cookoff*.

$$T_{ign} = \frac{E(\beta)}{R \cdot \ln \left(\frac{p' \cdot q \cdot A}{c_p} \right) + 1 - \ln \left[\frac{p' \cdot \beta}{1 - (1 + p' \cdot \beta) \cdot \exp(-p' \cdot \beta)} \right]} \quad (1.4)$$

Sendo β - taxa de aquecimento [K/s], $T_{ign} = T_s$ no ponto da solução, c_p - calor específico [J/(kg.K)].

$$p' = \frac{E(\beta) \cdot a(t)^2}{R \cdot \alpha \cdot \delta(t) \cdot T_s^2};$$

$$\begin{cases} \text{Se } \sqrt{\alpha \cdot t} < a_0 \Rightarrow a(t) = \sqrt{\alpha \cdot t} \\ \text{Se } \sqrt{\alpha \cdot t} \geq a_0 \Rightarrow a(t) = a_0 \text{ (dimensão característica, raio para os cilindros)} \end{cases} \quad (1.5)$$

$$\delta(t) = \delta_{slab} + (\delta_{cil} - \delta_{slab}) \cdot \frac{a(t)}{a_0}$$

$$E(\beta) = -0,032 \cdot \log(\beta) + 0,0236 \cdot [\log(\beta)]^2$$

E_0 - valor constante da energia de ativação para $\beta \geq 0,001$, se não $E(\beta) = E(0,001)$;

$$t = \frac{(T_s - T_0)}{\beta}.$$

Na Figura 1.2 apresenta-se os resultados comparativos obtidos por Creighton [74] com a aplicação da equação (1.4).

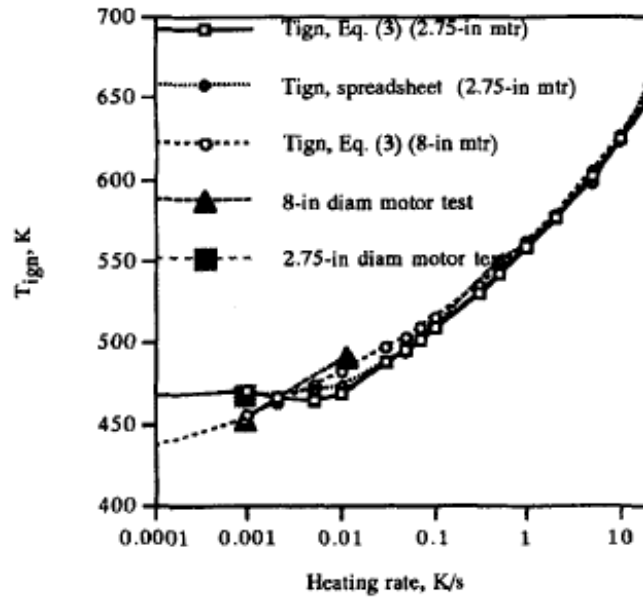


Figura 1.2: Comparação da T_{ign} calculada com a equação (1.4), com os dados de *cookoff* obtidos para o propergól AP/HTPB [74].

As equações propostas por Victor [61] e Creighton [74] podem ser usadas para calcular a temperatura e o tempo de ignição em regime de *cookoff*, sem ter de recorrer a métodos de elementos finitos.

Para simular a fratura e a fragmentação do veículo de teste em cenário de *cookoff*, Yoh [75] apresentou um modelo de falha do confinamento baseado no modelo de Johnson-Cook, que tinha por base o tamanho dos fragmentos recolhidos em ensaios de explosão térmica. Recorreu ao programa termoquímico TOPAZ para efetuar a simulação termomecânica do processo de decomposição do ME, simulando o efeito do aquecimento, da ignição e as fases de decomposição do ME. Para o explosivo plástico LX-10, a temperatura no interior do cilindro prevista e medida foi 182,0 °C e 181,5 °C, respetivamente, em regime de *SCO*.

Para descrever a decomposição térmica do ME até à pré-ignição e o efeito termodinâmico na pós-ignição são propostos vários programas de simulação. Os dados obtidos experimentalmente permitem o desenvolvimento de modelos empíricos, que ao serem implementados nas ferramentas de cálculo permitem estimar o tempo, a temperatura, a pressão, etc, de forma mais ou menos aproximada. São exemplos os programas: TOPAZ, ABAQUS, ANSYS, DYNA, AUTODYNA e CHEETAH. Na fase de pré-ignição a energia transferida ao ME pela condição pré-estabelecida vai-se acumulando lentamente. A partir de determinado instante esta acumulação dá origem a um evento autossustentado [25]. Nessa fase determina-se a temperatura crítica, o instante, o local de ignição e o

estado do sistema (temperatura e gama de decomposição). O final desta fase corresponde ao ponto de partida para a análise da pós-ignição, no qual o evento térmico dá origem à explosão física, cuja simulação é bastante mais complexa [20].

Para caracterizar o processo pós-ignição recorre-se a EoS, capazes de reproduzir o efeito de expansão associado aos produtos da reação. Com base em ensaios experimentais (*e.g. cylinder test*) e em programas de cálculo termoquímicos (*e.g. THOR, CHEETAH, etc.*) consegue-se obter os parâmetros necessários para descrever o aumento da pressão. Em caso de detonação esse aumento da pressão está associado a uma onda de choque, a qual irá provocar a deformação e rotura do confinamento. O modelo de detonação de Chapman [76] e Jouguet [77], pressupõe que a reação química que serve de apoio à detonação ocorre instantaneamente e que a detonação se propaga sob a forma de uma onda plana de velocidade constante. Para explosivos gasosos, o cálculo da velocidade de detonação por este modelo, revelou uma boa concordância com os resultados experimentais quando os produtos de reação eram descritos pela EoS dos gases perfeitos. Contudo, para explosivos condensados o uso dessa equação não proporciona uma boa concordância. Para ultrapassar este problema têm sido propostas várias EoS, como as de Becker [78], Taylor [79], BKW e JCZ [80]. Algumas foram revistas por Fickett e Davis [81] e Davis [82]. Davis [83-85] desenvolveu uma EoS para descrever o comportamento físico da adiabática dinâmica γ (velocidade do som adimensional) e o coeficiente gama Gruneisen, Γ , que são as quantidades de entradas para as equações de Euler.

$$u_p(p, v) = u_p^S(v) + \frac{v}{\Gamma_p(v)} [P - P_p^S(v)] \quad (1.6)$$

E

$$P_p(u, v) = P_p^S(v) + \frac{\Gamma_p(v)}{v} [u - u_p^S(v)] \quad (1.7)$$

Onde P representa a pressão, u a energia interna específica, v o volume específico e os índices S referem que a função é definida com base numa isentrópica, e P é relativo aos produtos detonação da EoS. Uma da EoS que merece destaque é a de Jones-Wilkins-Lee, conhecida por JWL [86]. Esta EoS tem sido amplamente utilizada porque pode ser

perfeitamente ajustável por ensaios experimentais tornando-se fácil a obtenção dos parâmetros empíricos associados.

1.4 ESTRUTURA DA TESE

Esta tese é constituída por cinco capítulos. O capítulo 1 consiste na introdução, onde se define o tema de estudo, as motivações do trabalho e os objetivos do mesmo. Segue-se o estado da arte contextualizado por intermédio de uma revisão da literatura.

No segundo capítulo são apresentados os materiais que fazem parte dos explosivos plásticos analisados, destacando-se a caracterização fisico-química. As misturas explosivas analisadas são ainda caracterizadas em termos de composição e classe de compatibilidade. Segue-se as técnicas experimentais de caracterização utilizadas na análise térmica. Começa-se por abordar a cinética da decomposição térmica, que serviu de base para uma análise comparativa dos métodos matemáticos de determinação dos parâmetros cinéticos, E e A . Os métodos e modelos cinéticos são apresentados focando-se as vantagens e desvantagens de cada um.

No capítulo 3 são apresentados e discutidos os resultados da análise térmica efetuada, na qual se apresentam os parâmetros cinéticos e os modelos cinéticos determinados. A caracterização térmica é complementada com a determinação do calor de reação e do calor específico com base nas curvas de DSC. São apresentados também os parâmetros da EoS JWL obtidos com o programa termoquímico THOR e que servem de base à simulação da fase de pós-ignição apresentada no capítulo seguinte.

Os parâmetros obtidos servem de base ao capítulo 4, onde é feito o estudo do processo de *cookoff* em termos de simulação numérica com o programa de elementos finitos ABAQUS 2D. Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados da simulação da ação térmica e acompanhado o processo de decomposição do ME com a previsão da temperatura de ignição, as percentagens mássicas de decomposição do ME em diferentes instantes, o tempo decorrido até à ignição, o fluxo térmico, o local de ignição e o efeito dinâmico da onda de choque sobre o material de confinamento. Proceder-se também à correlação com resultados experimentais obtidos pelo autor em trabalho anterior, tendo por finalidade validar os modelos cinéticos mais representativos do fenómeno.

No quinto e último capítulo são apresentadas as conclusões finais sobre este trabalho.

CAPÍTULO 2. MATERIAIS, MÉTODOS E MODELOS

Neste capítulo são descritas algumas das características dos materiais que vão ser objeto de estudo neste trabalho, nomeadamente as propriedades químicas e termodinâmicas. É descrito o método de preparação das amostras e são apresentadas as frações mássicas dos ME nas diferentes misturas estudadas.

Com base em curvas de DSC obtidas em estudos prévios pelo autor é caracterizada a compatibilidade química dos ME em estudo e ainda o calor específico.

Para o estudo das características térmicas de materiais energéticos foi dado ênfase aos chamados métodos de isoconversão, pois são aqueles que comumente são utilizados e que apresentam resultados ditos satisfatórios, focando-se algumas imprecisões e fontes de erro dos métodos assim como o grau de precisão obtido: Ozawa, Kissinger, Ozawa-Flynn-Wall, Friedman e Kissinger-Akahira-Sunose.

Segue-se os modelos cinéticos utilizados na descrição dos processos de decomposição de ME, os quais têm uma base empírica e conseqüentemente sujeitos a ajustes. Os modelos empíricos apresentados são o de Sestak and Berggren (SB) e o de Johnson-Mehl-Avrami (JMA).

Por fim tendo em vista o processo de simulação numérica do processo de cookoff apresenta-se a EoS JWL capaz de descrever a expansão dos produtos de reação deste tipo de ME.

2.1 CARGA ENERGÉTICA – RDX

A ciclotrimetilenotrinitramina, designada usualmente por RDX, é usada no fabrico de explosivos para uso militar, devido à sua alta potência e estabilidade química. Na Tabela 2.1 apresentam-se as propriedades físico-químicas e termodinâmicas mais relevantes do RDX (*vd.* Meyer e Kohler [87] e Dobratz [14]).

Tabela 2.1: Propriedades físico-químicas e termodinâmicas do RDX [14, 87].

| Designação | Símbolo | Valor |
|-------------------------|-----------------------------|----------------|
| Fórmula molecular | | $C_3H_6N_6O_6$ |
| Massa volúmica | ρ [kg/m ³] | 1800 (298 K) |
| Massa molecular | M [kg/kmol] | 222,1 |
| Entalpia de formação | H_f [kJ/kg] | 318 |
| Temperatura de fusão | T_f [°C] | 205 |
| Calor específico | c_p [J/(kg.K)] | 1126 (298 K) |
| Condutibilidade térmica | k [W/(m°.C)] | 0,206 |

2.2 LIGANTE – HTPB

O polibutadieno com terminação hidroxilo, designado por HTPB [88], possui uma temperatura de transição vítrea muito baixa, o que lhe confere excelentes propriedades mecânicas a baixas temperaturas. As propriedades físico-químicas do HTPB encontram-se sumariadas na Tabela 2.2 [89].

Tabela 2.2: Propriedades físico-químicas e termodinâmicas do HTPB [89] .

| Designação | Símbolo | Valor |
|------------------------|-----------------------------|---------------------------------|
| Fórmula molecular | | $C_{10}H_{15,6}N_{0,2}O_{0,19}$ |
| Massa volúmica | ρ [kg/m ³] | 901 (298 K) |
| Massa molecular | M [kg/kmol] | 2800 |
| Entalpia de formação | H_f [kJ/kg] | 16,3 |
| Viscosidade dinâmica | μ [Pa.s] | 5 (303K) |
| Viscosidade cinemática | ν [m ² /s] | 0,0055 (303K) |
| Calor específico | c_p [J/kg.K] | 2100 (298 K) |
| Humidade relativa | HR [%] | 0,05 |

2.3 PLASTIFICANTE – DOS

O Bis (2, Ethlhexil) Sebacato, designado usualmente por DOS, é utilizado como um plastificante. À temperatura ambiente apresenta-se no estado líquido, é incolor e tem um aspeto gorduroso. O DOS é um éster, o que faz com que reaja com ácidos, libertando calor. Na presença de ácidos oxidantes fortes podem causar uma reação exotérmica forte, suficientemente para inflamar os produtos de reação. A interação de ésteres com soluções cáusticas provoca também reações exotérmicas.

A adição de um plasticizante no fabrico de um explosivo plástico tem benefícios em termos de propriedades mecânicas a baixa temperatura. Na Tabela 2.3 apresentam-se as propriedades físico-químicas e termodinâmicas mais relevantes do DOS [90].

Tabela 2.3: Propriedades físico-químicas e termodinâmicas do DOS [90].

| Designação | Símbolo | Valor |
|----------------------------|-----------------------------|---|
| Fórmula molecular | | $(\text{CH}_2)_8(\text{COOC}_8\text{H}_{17})_2$ |
| Massa volúmica | ρ [kg/m ³] | 914 (298 K) |
| Massa molecular | M [kg/kmol] | 426,68 |
| Entalpia de vaporização | H_{fg} [kJ/mol] | 69,2 |
| Temperatura de fusão | $T_{fusão}$ [°C] | -55 |
| Temperatura de vaporização | T_{vap} [°C] | 435 |

2.4 AGENTE DE CURA/ENDURECEDOR – IPDI

O diisocianato de isofurona, conhecido por IPDI é utilizado normalmente como agente de cura de ME ligados. Na Tabela 2.4 apresentam-se as propriedades físico-químicas e termodinâmicas mais relevantes do IPDI [91].

Tabela 2.4: Propriedades físico-químicas e termodinâmicas do IPDI [91].

| Designação | Símbolo | Valor |
|------------------------------|-----------------------------|--|
| Fórmula molecular | | $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$ |
| Massa volúmica | ρ [kg/m ³] | 1058 |
| Massa molecular | M [kg/kmol] | 222,28 |
| Temperatura de cristalização | T_{crist} [°C] | < -60 |
| Temperatura de vaporização | T_{vap} [°C] | 216 |
| Viscosidade dinâmica | μ [Pa.s] | 0,015 (293K) |
| Calor específico | c_p [J/(kg.K)] | 1680 (293K) |

2.5 EXPLOSIVOS PLÁSTICOS DE BASE RDX

Para avaliar a influência dos vários componentes ligantes no comportamento térmico e dinâmico do explosivo plástico de base RDX são estudadas as seguintes misturas, para as frações mássicas assinaladas entre parêntesis:

- PBX RH8515 – RDX/HTPB (85/15);
- PBX RHD8515 – RDX/HTPB/DOS (85/11,5/3,5);
- PBX RHDI8515 – RDX/HTPB/DOS/IPDI (85/10,46/3,49/1,05).

O RDX é normalmente armazenado e transportado numa mistura semilíquida constituída por uma solução composta por 40 % de álcool isopropílico e 60 % de água [92]. A solução aquosa representa mais de 10 % da mistura (em termos de massa).

Para a preparação do explosivo plástico o RDX foi lavado com solvente de acetato de etilo, seguido por filtração em vácuo. Após a evaporação do solvente, o explosivo foi colocado em recipientes e introduzido numa estufa a 60 °C durante 24 h. Foi preparada uma solução de HTPB/acetato de etilo na proporção mássica de 15/85, no qual viriam a ser misturadas as partículas de RDX, previamente lavadas e secas. A mistura fez-se por adição gradual de RDX, de modo a proporcionar uma boa homogeneização. Este procedimento foi seguido para todas as composições em estudo.

A carga explosiva de RDX foi constituída por uma mistura bimodal de RDX classe A e de RDX classe E, com valores de d_{50} de 71,1 μm e 18,8 μm respetivamente, obtidos por técnica de difração laser. A caracterização granulométrica das duas classes efetuada pelo autor em trabalho prévio [27], mostrou que a técnica de medida por difração laser proporciona resultados mais exatos do que a técnica de Coulter-Counter, devido ao efeito de agregação das partículas que ocorre com a utilização da técnica de Coulter-Counter. Para a mistura do explosivo com o HTPB começou-se por misturar o RDX classe E durante 30 min - considerado tempo suficiente para garantir a homogeneidade da mistura. O RDX classe A foi dividido em 3 partes iguais e adicionado em 3 etapas. Na primeira parte foi adicionado gradualmente durante 60 min, de modo a assegurar uma mistura homogénea, a seguir juntou-se a segunda parte, misturando por mais 60 min, por fim foi adicionada a última quantidade misturando durante mais 120 min. Este procedimento garantiu uma boa homogeneidade da mistura final. A mistura foi realizada num misturador com pás horizontais em forma de z, com velocidade de rotação controlável. O

misturador com capacidade para misturar cargas até cerca de 500 g, tinha as paredes aquecidas por um circuito de água quente a 60 °C, e permitia fazer vácuo até 90 mbar, para extração do solvente.

O explosivo plástico, depois de misturado, foi colocado em recipientes, formando películas de cerca de 5 mm de espessura. A evaporação do acetato de etilo residual foi realizada à temperatura ambiente num local com boa extração de gases (*hotte*). O controlo da percentagem de solvente na mistura foi realizado por controlo da massa final do explosivo plástico.

Os resultados da massa volúmica dos três explosivos plásticos estudados, apresentados na Tabela 2.5, encontram-se próximos da massa volúmica teórica (*TMD*) calculada pela equação (2.1).

$$TMD = \left(\sum_{i=1}^n \frac{x_i}{\rho_i} \right)^{-1} \quad (2.1)$$

Em que,

x_i ≡ Fração mássica do componente i ;

ρ_i ≡ Massa volúmica do componente i , kg/m³.

Os resultados obtidos, apresentados na Tabela 2.5 mostram uma boa aproximação com a *TMD*.

Tabela 2.5: Massa volúmica dos explosivos plásticos de base RDX e comparação com a *TMD*.

| ME | ρ [kg/m ³] | TMD [kg/m ³] | % TMD ^(*) |
|--------------|-----------------------------|--------------------------|----------------------|
| PBX RH8515 | 1564 | 1565,7 | 99,89 |
| PBX RHD8515 | 1565 | 1567,0 | 99,87 |
| PBX RHDI8515 | 1569 | 1571,3 | 99,85 |

(*) - Resultados médios.

2.6 COMPATIBILIDADE DOS MATERIAIS CONSTITUINTES DOS PBX'S EM ESTUDO

Para que se possa misturar em segurança os constituintes do PBX importa avaliar a compatibilidade entre eles [93]. Muitos ME considerados perigosos para poderem ser manuseados ficam mais estáveis quando adicionados a outros materiais, sem perder as suas características principais em termos de desempenho. Segundo Jizhen *et al.* [91], a avaliação de compatibilidade dos componentes de um explosivo plástico passa pela análise da diferença dos picos exotérmicos, ΔT_p , entre o ME de base e o explosivo plástico. O critério de classificação do grau de compatibilidade encontra-se na Tabela 2.6 e baseia-se na diferença entre as temperaturas dos picos exotérmicos.

Tabela 2.6: Padrões de compatibilidade dos ME [91].

| Critério ΔT_p [°C] | Classe | Comentário |
|-------------------------------|--------|--|
| ≤ 2 | A | Compatível ou boa compatibilidade |
| 3 – 5 | B | Ligeiramente sensível ou compatibilidade justa |
| 6 – 15 | C | Sensível ou fraca compatibilidade |
| > 15 | D | Perigoso ou má compatibilidade |

Segundo esta classificação: A – seguro para uso em qualquer projeto explosivo; B – seguro para utilização em ensaios, quando utilizado em períodos de tempo muito curtos, não deve ser usado como material ligante, ou quando se pretenda tempos de armazenagem a longo prazo; C – não recomendado para uso com substâncias explosivas; D – perigoso ou má compatibilidade.

Na Tabela 2.7 são apresentados os valores dos picos exotérmicos obtidos pelos termogramas de DSC e a respetiva classificação de compatibilidade segundo o critério da Tabela 2.6. Os valores de temperatura de pico apresentados correspondem a valores médios das curvas de DSC.

Tabela 2.7: Compatibilidade dos explosivos plásticos de base RDX analisados, de acordo com as classes definidas em Jizhen [91].

| ME | Taxa de aquecimento, β [°C/min] | Temperatura de pico, T_p [K] | Gama de temperatura de onset, T_{onset} [K] | Classe de compatibilidade |
|--------------|---------------------------------------|--------------------------------|---|---------------------------|
| RDX | 5 | 507,6 | 488,4 – 488,6 | NA ⁷ |
| | 10 | 517,7 | 496,6 – 498,1 | |
| | 15 | 524,6 | 499,9 – 500,4 | |
| PBX RH8515 | 5 | 506,9 | 487,6 – 487,9 | A |
| | 10 | 516,8 | 495,2 – 497,0 | A |
| | 15 | 521,7 | 502,9 – 504,0 | A / B |
| PBX RHD8515 | 5 | 506,2 | 487,8 – 490,6 | A |
| | 10 | 512,8 | 491,4 – 492,5 | B |
| | 15 | 517,8 | 505,1 – 505,2 | C |
| PBX RHD18515 | 5 | 495,9 | 480,1 – 489,8 | C |
| | 10 | 500,0 | 491,5 – 496,4 | D |
| | 15 | 500,8 | 495,8 – 496,6 | D |

Pela análise da Tabela 2.7 é possível constatar a influência que a taxa de aquecimento tem na classificação de compatibilidade dos ME. A mistura que revela maior compatibilidade, independentemente da taxa de aquecimento, é a do PBX RH8515. À medida que são adicionados os outros ligantes a compatibilidade baixa.

2.7 CALOR ESPECÍFICO

O calor específico, c_p , é uma propriedade básica dos materiais, sendo também um parâmetro termodinâmico essencial. A partir dele podem-se determinar outros parâmetros como sejam o calor de detonação, o calor de combustão e a temperatura crítica.

O método de cálculo do calor específico baseia-se na diferença entre as curvas de fluxo de calor dos ensaios de DSC da amostra e do material de referência padrão (Safira). Ambas as curvas são corrigidas pela linha de base (conhecida por *flat baseline*), em que os dois cadinhos vazios são colocados no forno e o desvio de sinal do sistema é medido sob condições experimentais idênticas. O procedimento deve ser realizado seguindo os três passos para o cálculo do calor específico previsto na norma alemã DIN 51007 [94] e cuja representação esquemática pode ser vista na Figura 2.1 [95].

⁷ NA – Não aplicável.

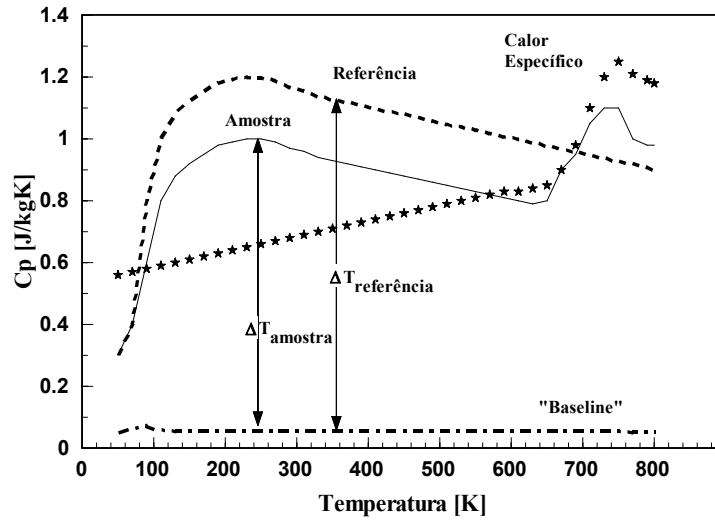


Figura 2.1: Esquema ilustrativo para determinação do calor específico [95].

Esta técnica experimental [94] tem a vantagem de usar uma linha de base, o que permite uma melhor precisão e valores de calor específico com uma menor dispersão a altas temperaturas.

Em termos gerais, este método serve-se de um material de referência, cujo c_p é bem conhecido, para determinar o valor da amostra, através da relação:

$$\left(\frac{\Delta T}{c_p \cdot m} \right)_{amostra} = \left(\frac{\Delta T}{c_p \cdot m} \right)_{referência} \quad (2.2)$$

Onde ΔT corresponde à variação de temperatura entre a amostra (referência ou material a estudar) e o cadinho vazio durante o período de aquecimento e m é a massa de cada uma das amostras.

2.8 MÉTODOS DE ISOCONVERSÃO – ENERGIA DE ATIVAÇÃO E FATOR PRÉ-EXPONENCIAL

Os métodos de isoconversão (*cf.* § 1.3.1) têm como base a equação de Arrhenius, $k(T)$,

$$k(T) = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right) \quad (2.3)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha), \text{ com } f(\alpha) = (1 - \alpha)^n, n = 1, 2, \dots \quad (2.4)$$

$$\beta = \frac{dT}{dt} = \text{cte} \quad (2.5)$$

Em que:

$\alpha(t)$ – Grau de conversão instantâneo (relacionado com a decomposição mássica da amostra);

E – Energia de ativação [kJ/mol];

A – Fator pré-exponencial [1/s];

T – Temperatura absoluta instantânea da amostra [K];

R – Constante universal dos gases [8,314 kJ/(mol.K)];

β – Taxa de aquecimento da amostra, $\beta = dT/dt$, [°C/min];

t – Tempo [s];

$f(\alpha)$ – Função de conversão independente da temperatura, encontra-se relacionada com a ordem de reação, $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$;

Além disso, considera-se que a temperatura da amostra aumenta linearmente com o tempo, no decurso da transformação, à taxa de aquecimento, β .

Integrando a equação diferencial (2.4) por separação de variáveis, resulta a equação algebricamente transcendente:

$$g[\alpha(t)] = h(t) \quad (2.6)$$

Tomando como ponto de partida a formulação em termos de T , $x = \left(\frac{E}{R \cdot T}\right)$:

$$h_T(T) \rightarrow h_x(x) = \frac{A \cdot E}{R \cdot \beta} \int_x^{x_0} \left(\frac{e^{-x'}}{x'^2}\right) dx' = \frac{A \cdot E}{R \cdot \beta} \cdot p(x) \quad (2.7)$$

A equação (2.6), que exprime a formulação integral completa, fica assim,

$$g [\alpha (x)] = \frac{A \cdot E}{R \cdot \beta} \cdot p(x) \quad (2.8)$$

Procede-se a uma breve explicação do princípio de funcionamento de cada um dos métodos matemáticos para obtenção dos parâmetros cinéticos.

2.8.1 OZAWA

Na realidade, o método de Ozawa [59] pode ser visto como uma versão simplificada do método de Ozawa-Flynn-Wall. Com base na equação (2.8), resulta:

$$\log [g (\alpha)] \approx \log \left[\frac{A \cdot E}{R}\right] - \log(\beta) + (-2,315 - 0,4567 \cdot x) \quad (2.9)$$

Que pode tomar a forma de uma aproximação linear:

$$\underbrace{\log [g (\alpha)]}_{y} = \underbrace{\left\{ \log \left(\frac{A \cdot E}{R}\right) - \log(\beta) - 2,315 \right\}}_{m} - \underbrace{\left(0,4567 \cdot \frac{E}{R} \right)}_{m} \cdot \underbrace{\left(\frac{1}{T_p} \right)}_{x_p} \quad (2.10)$$

A representação gráfica de $\log(\beta)$ vs. $f\left(\frac{1}{T_p}\right)$ apresenta retas com declive

$m = -0,4567 \cdot \frac{E}{R}$. Deste modo, pode-se determinar a energia de ativação pela equação:

$$E \cong -2,19 \cdot R \cdot \left(\frac{d \log \beta}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \right) \quad (2.11)$$

A partir do momento que se obtenha um valor de E fidedigno e que a sua invariância com α e T esteja verificada, pode-se estimar o valor de A sob a condição, da forma de $f(\alpha)$ ser conhecida. Assume-se que a constante cinética segue a lei de Arrhenius e que a reação exotérmica pode ser considerada como um único passo no processo, a taxa máxima de conversão torna-se invariante com a taxa de aquecimento quando esta é linear. Sob estas considerações, a equação (2.11) é aplicável à temperatura de pico máxima, considerando diferentes taxas de aquecimento.

2.8.2 KISSINGER

Kissinger [33], assim como Ozawa, teve como base a equação $g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)}$, e chegou à expressão:

$$\ln[g(\alpha)] = \ln \left(\frac{A \cdot R}{E} \right) - \ln(\beta) + \ln(T^2) - \frac{E}{R \cdot T} \quad (2.12)$$

Esta equação pode tomar a forma de uma aproximação linear:

$$\underbrace{\ln \left(\frac{\beta}{T_p^2} \right)}_i = \underbrace{\left\{ \ln \frac{A \cdot R}{E} - \ln [g(\alpha)] \right\}}_{v(\alpha, v, v_p)} - \underbrace{\left(\frac{E}{R} \right)}_{\Delta(E)} \cdot \underbrace{\left(\frac{1}{T} \right)}_{X_p} \quad (2.13)$$

Assumindo que a taxa de reação é máxima na temperatura T_p , então a representação gráfica de $\ln \left(\frac{\beta}{T_p^2} \right)$ vs. $\left(\frac{1}{T_p} \right)$ deverá ser uma reta cujo declive é uma estimativa para a energia de ativação:

$$E = -R \cdot \left[\frac{d \left(\ln \frac{\beta}{T_p^2} \right)}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \right] \quad (2.14)$$

O fator pré-exponencial é determinado pela equação:

$$A = - \frac{\beta \cdot E}{R \cdot T_p^2 \cdot f'(\alpha_p)} \cdot e^{\left(\frac{E}{R \cdot T_p} \right)} \quad (2.15)$$

2.8.3 ASTM E 698

A ASTM E698 [37] utiliza os resultados obtidos nos métodos de Ozawa e Kissinger, de forma a poder melhorá-los. Uma das vantagens deste método é a realização do cálculo da energia de ativação sem qualquer consideração no que diz respeito ao modelo da função $f(\alpha)$. Mais ainda, o valor de E não está condicionado pela escolha de $f(\alpha)$. Contudo, para obter o valor do fator pré-exponencial o termo do modelo cinético deve ser conhecido.

Este método assume que a decomposição térmica ocorre segundo uma reação de 1ª ordem, dependendo de um número considerável de taxas de aquecimento múltiplas. Os parâmetros cinéticos são então obtidos pela substituição relativa da atividade exotérmica em função da taxa de aquecimento. Para obter os valores necessários, os ensaios de DSC devem ser feitos a diferentes taxas de aquecimento, β . Um mínimo de 5 ensaios é apontado como bom para cobrir uma larga gama de taxas de aquecimento. A ASTM recomenda a gama de taxas de aquecimento de 1 a 20 °C/min.

Antes de proceder ao cálculo das propriedades cinéticas, há duas equações que devem estar definidas. A primeira é a equação de Arrhenius, equação (2.3). Segue-se a equação (2.4), que mostra o progresso da reação com o tempo.

O cálculo segundo a ASTM E 698 começa com uma estimativa para a energia de ativação, dada pela equação (2.11) ou a equação (2.14), no caso de Ozawa ou Kissinger, respetivamente. Onde o termo contido dentro do parênteses reto é o declive da representação gráfica de $\log(\beta)$ vs. $\left(\frac{1}{T}\right)$ ou $\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right)$ vs. $\left(\frac{1}{T}\right)$, respetivamente.

O próximo passo consiste num processo iterativo, para o refinamento da energia de ativação. O valor inicial de E é usado para calcular $\left(\frac{E}{R \cdot T}\right)$, procurando-se o seu valor na Tabela 2.8, de forma a encontrar o correspondente valor de D . A seguir, o novo valor de E é calculado através da equação,

$$E \cong -\frac{2,303 \cdot R}{D} \cdot \left[\frac{d \log(\beta)}{d \left(\frac{1}{T}\right)} \right] \tag{2.16}$$

Este novo valor é novamente utilizado para calcular $\left(\frac{E}{R \cdot T}\right)$ e o processo repete-se. Uma ou duas iterações são normalmente suficientes.

Tabela 2.8: Relação de Doyle [38], $\left(\frac{E}{R \cdot T}\right) = f(D)$.

| $\left(\frac{E}{R \cdot T}\right)$ | D | $\left(\frac{E}{R \cdot T}\right)$ | D | $\left(\frac{E}{R \cdot T}\right)$ | D | $\left(\frac{E}{R \cdot T}\right)$ | D |
|------------------------------------|--------|------------------------------------|--------|------------------------------------|--------|------------------------------------|--------|
| 1 | – | 21 | 1,0952 | 41 | 1,0488 | 61 | 1,0328 |
| 2 | – | 22 | 1,0909 | 42 | 1,0476 | 62 | 1,0323 |
| 3 | – | 23 | 1,087 | 43 | 1,0465 | 63 | 1,0317 |
| 4 | – | 24 | 1,0833 | 44 | 1,0455 | 64 | 1,0312 |
| 5 | 1,4 | 25 | 1,08 | 45 | 1,0444 | 65 | 1,0308 |
| 6 | 1,333 | 26 | 1,0769 | 46 | 1,0435 | 66 | 1,0303 |
| 7 | 1,2857 | 27 | 1,0741 | 47 | 1,0426 | 67 | 1,0299 |
| 8 | 1,25 | 28 | 1,0714 | 48 | 1,0417 | 68 | 1,0294 |
| 9 | 1,2222 | 29 | 1,069 | 49 | 1,0408 | 69 | 1,029 |
| 10 | 1,2 | 30 | 1,0667 | 50 | 1,04 | 70 | 1,0286 |
| 11 | 1,1818 | 31 | 1,0645 | 51 | 1,0392 | 71 | 1,0282 |
| 12 | 1,1667 | 32 | 1,0625 | 52 | 1,0385 | 72 | 1,0278 |
| 13 | 1,1538 | 33 | 1,0606 | 53 | 1,0377 | 73 | 1,0274 |
| 14 | 1,1429 | 34 | 1,0588 | 54 | 1,037 | 74 | 1,027 |
| 15 | 1,1333 | 35 | 1,0571 | 55 | 1,0364 | 75 | – |
| 16 | 1,125 | 36 | 1,0556 | 56 | 1,0357 | 76 | – |
| 17 | 1,1176 | 37 | 1,0541 | 57 | 1,0351 | 77 | – |
| 18 | 1,1111 | 38 | 1,0526 | 58 | 1,0345 | 78 | – |
| 19 | 1,1053 | 39 | 1,0513 | 59 | 1,0339 | 79 | – |
| 20 | 1,1 | 40 | 1,05 | 60 | 1,0333 | 80 | – |

Este modelo permite ainda calcular o fator pré-exponencial, sendo este dado pela equação:

$$A = \frac{\beta \cdot E \cdot e^{\left(\frac{E}{R \cdot T}\right)}}{R \cdot T^2} \quad (2.17)$$

Tanto β como T são retirados da gama das taxas de aquecimento envolvidas na experiência. Se, por exemplo, as taxas de aquecimento usadas forem 1, 5, 10, 20, e 50 °C/min, então 10 °C/min é um valor razoável para β e T é a temperatura de pico para esse ensaio.

2.8.4 OZAWA-FLYNN-WALL

Devido à sua vasta aplicabilidade e credibilidade, o método de Ozawa-Flynn-Wall (OFW) [32, 34] é um dos mais populares para estimar a energia de ativação por análise térmica de taxa de aquecimento linear. Este método é também designado de método do tipo $p(x)$ -isoconversão.

A separação das variáveis α e T é possível em reações de um único estágio de acordo com as equações cinéticas (2.4) e (2.3). Neste método recorre-se à função $g(\alpha)$, descrita atrás, aplicando-a a um conjunto de medições com taxa de aquecimento constante ($T = T_0 + \beta \cdot t$) e assumindo-se como válida a equação de Arrhenius (equação (2.3)) para a dependência da temperatura pela taxa de reação. Deste modo obtém-se:

$$\ln(g(\alpha)) \approx \ln\left(\frac{A \cdot E}{R}\right) - \ln(\beta) + (-5,3305 - 1,052 \cdot x) \quad (2.18)$$

$$e, x = \left(\frac{E}{R \cdot T}\right).$$

Esta equação pode ser rescrita na forma:

$$\ln(\beta) = \underbrace{\left[\ln\left(\frac{A \cdot E}{R}\right) - \ln(g(\alpha)) - 5,3305 \right]}_{\nu(\alpha, \beta, \omega)} - \underbrace{1,052 \cdot \frac{E}{R}}_{\omega(\beta)} \cdot \underbrace{\left(\frac{1}{T}\right)}_{\lambda} \quad (2.19)$$

Com base na equação (2.19), e considerando os 3 primeiros termos do 2º membro independentes da temperatura e por consequência constantes, Ozawa-Flynn-Wall constataram que a representação gráfica de $\ln(\beta_j)$ vs. $f\left(\frac{1}{T_{jk}}\right)$ apresenta retas com declive $m = -1,052 \cdot \left(\frac{E}{R}\right)$ durante uma série de medições com uma taxa de aquecimento de $\beta_1 \dots \beta_j$ num determinado grau de conversão fixo, $\alpha = \alpha_k$. As temperaturas T_{jk} são aquelas às quais a conversão α_k é atingida à taxa de aquecimento β_j . O declive das retas é diretamente proporcional à energia de ativação. Se a energia de ativação determinada for a mesma para vários graus de conversão, então pode-se concluir, com certeza, que uma reação de um único estágio existe. Contudo, uma alteração de E com um aumento do grau de conversão indica a presença de um mecanismo de reação complexo, pelo que de facto, a separação das variáveis, como na análise de OFW, não é permitida. As discrepâncias evidenciam-se mais, quando o mecanismo de reação total consiste na competição de reações individuais.

2.8.5 CORREÇÃO DA APROXIMAÇÃO DE DOYLE

A correção da aproximação de Doyle [38] realiza um refinamento dos valores obtidos pelo método de OFW, através da função de correção a seguir descrita. Deste modo, a temperatura média, T_m , para a temperatura T_{jk} , e o valor médio $x_m = \left(\frac{E}{R \cdot T}\right)$ deverão ser determinados. Por fim, deve-se corrigir a energia de ativação com o fator de correção $F = F(x_m)$. Onde a função de correção F é definida por:

$$F(x) = a_0 \cdot \left(1 + \frac{a_1 + x}{1 + a_2 \cdot x + a_3 \cdot x^2}\right) \quad (2.20)$$

Em que, $a_0 = 0,94961$, $a_1 = 7,770439$, $a_2 = 4,56092$ e $a_3 = 0,48843$. A dependência de $F(x)$ de x , apresenta elevada correlação ($R^2 > 0,99999$, Figura 2.2); sendo o desvio máximo inferior a 3×10^{-4} na gama de $4 < x < 200$.

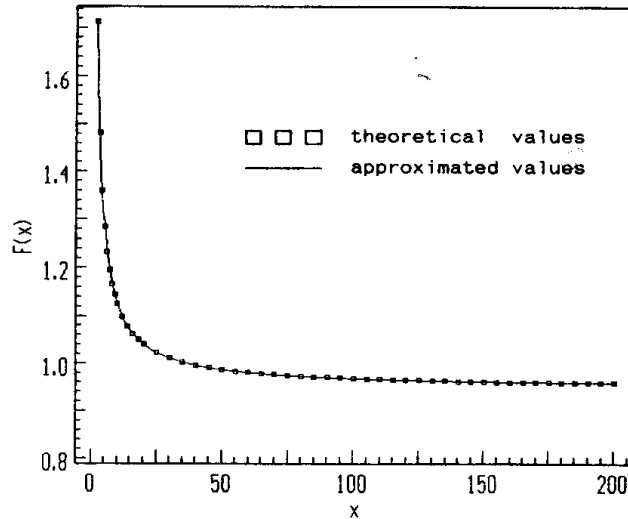


Figura 2.2: Fator de correção $F(x)$ vs. x [38].

2.8.6 FRIEDMAN

A equação de base para este método [36] é a equação (2.3), onde a taxa de reação do processo [96] é dada em função de uma variável dependente da temperatura $k(T)$ resultante da equação de Arrhenius.

Assumindo a independência da taxa de aquecimento e do modelo adotado, este método permite determinar a energia de ativação sem o conhecimento do modelo cinético da reação, sendo ao mesmo tempo independente da taxa de aquecimento, β , o que proporciona uma melhor identificação de reações de ordem superior a 1, e permite detetar a existência de um processo de autocatálise. Logaritmizando a equação (2.3) obtém-se,

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln[A.f(\alpha)] - \frac{E}{R.T} \quad (2.21)$$

A equação (2.21) permite estimar o valor de E sem qualquer consideração que não seja a taxa de reação ser descrita pela lei de Arrhenius. O que torna esta equação importante é o facto de não estar limitada à condição de taxa de aquecimento constante, permitindo a sua aplicação a curvas TA nas quais as condições impostas à temperatura tenham sido distorcidas por efeitos de auto-arrefecimento e/ou auto-aquecimento. A equação (2.21) pode ser reescrita na forma de aproximação linear.

$$\underbrace{\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)}_i = \underbrace{\ln(A \cdot f(\alpha))}_{f(\alpha, E, \beta)} + \underbrace{\frac{E}{R \cdot T}}_{m(E) \cdot X} \quad (2.22)$$

Com base na equação (2.22), e considerando o 1º termo do 2º membro independente da temperatura e constante, a extensão da análise de Friedman diz-nos que a representação gráfica de $\ln\left(\frac{d\alpha_i}{dt_i}\right)$ vs. $f\left(\frac{1}{T_{ik}}\right)$ é descrita por retas cujo declive é $m = -\frac{E}{R}$, durante

uma série de medições com uma variação de $\frac{d\alpha_1}{dt_1} \dots \frac{d\alpha_i}{dt_i}$. As temperaturas T_{ik}

correspondem ao grau de conversão α_i atingido. Como a determinação de $\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$ é difícil

de medir corretamente, utiliza-se: $\ln\left(\frac{d\alpha}{dT} \cdot \beta\right) = -\frac{E}{R \cdot T} - \ln[A \cdot f(\alpha)]$.

A energia de ativação é então determinada pelo declive das retas $\ln\left(\frac{d\alpha}{dT} \cdot \beta\right)$ vs. $\frac{1}{T}$.

Como se pode constatar, este método não necessita de nenhuma hipótese para a função de $f(\alpha)$, pelo que também é conhecido como método de isoconversão livre. No entanto, embora este método evite a utilização de aproximações matemáticas introduz outro tipo de incertezas resultantes da medição da taxa de conversão, $\frac{d\alpha}{dT}$, e que decorre de ser sensível à determinação da linha de base e à calibração do equipamento de análise térmica.

2.8.7 KISSINGER-AKAHIRA-SUNOSE

O método de isoconversão, Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) [33, 35] recorre à equação:

$$g(\alpha) = \frac{A \cdot E}{\beta \cdot R} \int_x^\infty \frac{\exp(-x)}{x^2} dx = \frac{A \cdot E}{\beta \cdot R} \cdot p(x) \quad (2.23)$$

Onde $x = \frac{E}{R \cdot T}$. A função $p(x)$ não tem uma solução analítica, mas segundo o método KAS considera-se que:

$$p(x) = \frac{\exp(-x)}{x^2} \quad (2.24)$$

Uma representação linear de $\ln(\beta/T^2)$ vs. $1/T$ da equação (2.24) permite determinar a aparente energia de ativação, através do declive da reta.

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \left(\ln \frac{A \cdot R}{E} - \ln g(\alpha) \right) - \frac{E}{R \cdot T} \quad (2.25)$$

Esta representação apresenta valores de energia de ativação com um erro aproximado de 1 %, quando $x > 15$, em comparação com o valor “exato” do integral da equação de Arrhenius [97]. O valor “exato” da função $p(x)$ resulta na equação (2.26),

$$p(x) = \frac{\exp(-x)}{x^2} \cdot h(x) \quad (2.26)$$

Onde,

$$h(x) = \frac{x^3 + 18 \cdot x^2 + 88 \cdot x + 96}{x^4 + 20 \cdot x^3 + 120 \cdot x^2 + 240 \cdot x + 120} \quad (2.27)$$

2.9 PRECISÃO DOS MÉTODOS DE ISOCONVERSÃO

2.9.1 ERROS E CONSIDERAÇÕES

Os métodos de isoconversão, Ozawa [32] e KAS [33, 35] têm sido muito utilizados na estimativa da energia de ativação apesar do reduzido número de expressões para as reações. Na prática, o cálculo da energia de ativação pelos métodos de isoconversão é feito com base numa vasta gama de valores de $E/R.T$ correspondentes a evoluções de temperaturas a diferentes taxas de aquecimento. O erro cometido no cálculo da energia de ativação encontra-se circunscrito, numa forma regressiva, a todos os erros cometidos na obtenção dos valores de $E/R.T$ dentro dessa gama [98]. Esta é a razão pela qual o método de Ozawa pode normalmente apresentar uma estimativa aceitável da energia de ativação, embora a aproximação utilizada na integração da equação de Arrhenius seja

mais do que grosseira. Os erros deste parâmetro serão tanto maiores quanto o valor de $E/R.T$ desça abaixo de 15. Se for considerado que a massa inicial da amostra permanece constante em todas as medições, para as diferentes taxas de aquecimento, então as equações (2.28) e (2.29) podem ser utilizadas.

$$\ln \beta = \left(\ln \frac{0,0048.A.E}{R} - \ln g(\alpha) \right) - \frac{1,0516.E}{R.T} \quad (2.28)$$

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \left(\ln \frac{A.R}{E} - \ln g(\alpha) \right) - \frac{E}{R.T} \quad (2.29)$$

Considere-se ainda que a função exata de $p(x)$ é dada pela equação,

$$p(x) = \frac{\exp(-x)}{x^2} . h(x) \quad (2.30)$$

Onde,

$$h(x) = \frac{x^4 + 18.x^3 + 88.x^2 + 96.x}{x^4 + 20.x^3 + 120.x^2 + 240.x + 120} \quad (2.31)$$

Se existir uma função $p(x)$, não interessa o quanto aproximada seja, que tenha uma relação com a função exata, ela dará os mesmos valores que a função exata.

Por exemplo, perante a equação de $p(x)$ apresentada no método KAS (equação (2.24)), a relação que existe com a função exata é $h(x)$, a qual varia muito pouco com x , desde 0,8910 até 0,9729, a que corresponde $15 < x < 70$.

A relação existente entre a função exata, equação (2.30), e a aproximada, equação (2.32) é definida como $H(x)$.

$$p(x) = 0,0048 . \exp(-1,0516.x) \quad (2.32)$$

$$H(x) = \frac{\exp(-x) . \frac{h(x)}{x^2}}{0,0048 . \exp(-1,0516.x)} \quad (2.33)$$

Tendo em consideração as funções das equações de $h(x)$ e $H(x)$, as equações (2.28) e (2.29) podem ser reescritas como:

$$\ln \frac{\beta}{H} = \left(\ln \frac{0,0048 \cdot A \cdot E}{R} - \ln g(\alpha) \right) - \frac{1,0516 \cdot E}{R \cdot T} \quad (2.34)$$

$$\ln \frac{\beta}{h \cdot T^2} = \left(\ln \frac{A \cdot R}{E} - \ln g(\alpha) \right) - \frac{E}{R \cdot T} \quad (2.35)$$

Estas equações (2.34) e (2.35) são relações perfeitas desde que seja utilizada a função exata de $p(x)$. Constata-se que as representações gráficas de $\ln \beta$ vs. $1/T$ e $\ln \beta/h \cdot T^2$ vs. $1/T$ nos métodos de isoconversão tradicionais são consequências de ignorar a variação de $H(x)$ e $h(x)$ com x . Esta é apontada como uma das fontes de erro dos métodos de isoconversão. Para um estudo cinético mais preciso, é necessário recorrer a um método iterativo com a utilização das equações (2.34) e (2.35).

O processo iterativo consta dos seguintes passos:

- 1) Supondo $H(x) = 1$ ou $h(x) = 1$, para estimar o valor inicial da energia de ativação, E_1 . Os métodos de isoconversão tradicionais param o seu cálculo neste ponto;
- 2) Com E_1 , calcular $H(x)$ ou $h(x)$. Depois, a partir das equações (2.34) ou (2.35) calcular um novo valor para a energia de ativação, E_2 , a partir da representação gráfica de $\ln \frac{\beta}{H}$ vs. $1/T$ e $\ln \frac{\beta}{h \cdot T^2}$ vs. $1/T$;
- 3) Repetir o ponto 2, substituindo E_1 com E_2 , até que o módulo da diferença de $(E_i - E_{i-1})$ seja menor que uma dada quantidade (por exemplo, 0,1 kJ/mol). O último valor determinado será o valor exato da energia de ativação.

O erro cometido pelos métodos de isoconversão tradicionais pode ser avaliado pela relação $(E_1 - E_i)/E_i$. Se o mecanismo da reação for conhecido, o valor exato do fator pré-exponencial pode ser determinado pela intersecção do gráfico no eixo das ordenadas.

2.9.2 COMPARAÇÃO DO GRAU DE PRECISÃO

Os métodos de isoconversão são os métodos de cálculo da energia de ativação mais fiáveis de utilizar. Uma vasta gama de métodos têm sido propostos na literatura, sendo que se pode classificá-los segundo duas perspetivas:

- Método tipo A: não utilizam aproximações matemáticas;
- Método tipo B: aplicam uma série de aproximações para a integração da temperatura.

A precisão destes métodos está dependente de:

- Imprecisão na medição da taxa de reação;
- Aproximações para a integração da temperatura;
- Imprecisão na determinação da temperatura equivalente para a fração transformada.

Nos casos onde existe uma certa incerteza sobre as linhas de base das curvas TA, ou onde a precisão da determinação da taxa de transformação é limitada, os métodos do tipo B são sempre mais precisos que os métodos do tipo A. Tendo por base as equações (2.4) e (2.3) vem a equação,

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{R.T}\right) \quad (2.36)$$

Para reações não-isotérmicas, a taxa de reação em qualquer instante depende de $f(\alpha)$, k_0 , e E . Um pequeno desvio cometido na determinação de qualquer um destes parâmetros terá necessariamente influência nos outros. É importante iniciar a análise determinando corretamente um dos parâmetros cinéticos anteriores.

2.9.2.1 Método tipo A – Determinação da taxa de reação em estágios equivalentes para diferentes taxas de aquecimento

- Friedman [36].

Este tipo de método evita considerações matemáticas sobre $f(\alpha)$. Como a medida da taxa

de conversão resulta na equação (2.21): $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln[A \cdot f(\alpha)] - \frac{E}{R.T}$ e muitas vezes não

é direta a determinação em função do tempo, utiliza-se a equação,

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dT} \cdot \beta\right) = \ln[A \cdot f(\alpha)] - \frac{E}{R.T} \quad (2.37)$$

Na equação (2.37), a função $f(\alpha)$ pode ser considerada constante, daí este método de isoconversão livre. Neste caso, a imprecisão resulta da medição da taxa de conversão, $\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)$, ser sensível à determinação da linha de base e à calibração do próprio equipamento de análise.

2.9.2.2 Método tipo B – Integração da temperatura

- Kissinger [33];
- Ozawa-Flynn-Wall [32, 34];
- Kissinger-Akahira-Sunose [33, 35].

O procedimento para a aplicar os métodos $p(x)$ -isoconversão pode ser bem ilustrado considerando a proposta de KAS [33, 35] (também conhecido por método generalizado de Kissinger). Para este método, a equação (2.36) é substituída na equação (2.21), sendo depois integrada por separação de variáveis:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{k_0 \cdot E}{\beta \cdot R} \cdot \int_{x_i}^\infty \left(\frac{\exp(-x)}{x^2} \right) dx \quad (2.38)$$

Em que, $x = E/R.T$; $x_i = E/R.T_i$, T_i é a temperatura equivalente a um dado grau de conversão, e β é a taxa de aquecimento. O integral do lado direito da equação (2.38) é designado por integral da temperatura (alguns autores designam-no de “integral de Arrhenius”), $p(x)$.

$$\int_{x_i}^\infty \left(\frac{\exp(-x)}{x^2} \right) dx = p(x) \quad (2.39)$$

Integrando por partes e truncando a série, pois considera-se que $x_i \gg 1$, resulta na aproximação:

$$p(x) \cong p_k(x) = \frac{\exp(-x)}{x^2} \quad (2.40)$$

A hipótese de $x_i \gg 1$ é razoável, uma vez que para a maior parte das reações no estado sólido, $15 < x_i < 60$. Logaritmando a equação (2.38) e utilizando a equação (2.40),

$$\ln \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \ln \left(\frac{k_0 \cdot E}{R} \right) + \ln \left(\frac{1}{\beta \cdot x_i^2} \right) - x_i \quad (2.41)$$

Para uma fração constante de transformação, α ,

$$\ln \left(\frac{\beta}{T_i^2} \right) = -\frac{E}{RT_i} + C_2 \quad (2.42)$$

C_2 , e as subsequentes constantes C_3 , C_4 , etc, são parâmetros independentes de T e de β .

De acordo com a equação (2.42), a representação gráfica de $\ln \left(\frac{\beta}{T_i^2} \right)$ vs. $\frac{1}{T_i}$ deverá

resultar em linhas retas, cujo declive será igual a $\frac{E}{R}$. O método não necessita de nenhuma

consideração sobre $f(\alpha)$, ou seja, tal e qual qualquer outro método do tipo A e B, é considerado um método de isoconversão livre. Todos os métodos $p(x)$ -isoconversão envolvem a representação gráfica de $\frac{1}{T_i}$ vs. uma função logarítmica, a qual depende da

taxa de aquecimento e algumas vezes da temperatura. A última função logarítmica depende da aproximação feita ao integral de temperatura, o qual é diferente para os diferentes métodos $p(x)$ -isoconversão. Então, a aproximação que se faz do integral da temperatura é a chave para o entendimento dos diferentes métodos utilizados.

2.9.2.3 Integral da temperatura e suas aproximações

Uma série de aproximações do integral da temperatura tem sido utilizada na literatura. Como se sabe, todas as aproximações perdem precisão para valores baixos de x (tipicamente para valores abaixo de 15) e para valores elevados (tipicamente $x > 60$).

Para avaliar a relevância destes desvios, precisa-se de considerar o intervalo de valores que podem ser determinados na prática para x . A literatura considera que os valores típicos de x situam-se no intervalo de 20 a 60. Um dos valores mais baixos mencionados é de 9. Existem algumas razões para esta falta de valores fora da gama apresentada. Em primeiro lugar, as reações com uma energia de ativação elevada geralmente ocorrem a temperaturas elevadas e vice-versa. Isto tenderá a limitar os valores de x . Em segundo lugar, para as reações de difusão, a distância de difusão típica, l , é dada por $l = \sqrt{D.t}$, onde D é o coeficiente de difusão. Como D é dado por,

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_D}{R.T}\right) \quad (2.43)$$

Então obtém-se,

$$x = \frac{E_D}{R.T} = -\ln\left(\frac{l^2}{D_0.t}\right) \quad (2.44)$$

Mais uma vez, valores extremos de x são pouco prováveis porque:

- l e t estão limitados devido a considerações práticas, e o limite inferior para l é definido pela distância interatómica;
- Para distâncias maiores de l irá implicar tempos de experiência maiores, t ;
- A função logaritmo irá limitar a sua variação.

Portanto pode-se supor que o limite de x estará compreendido entre $9 < x < 100$, mas no entanto a grande maioria das reações irá ocorrer para $15 < x < 60$.

Considerando diferentes expressões matemáticas para o integral da temperatura, os diferentes métodos baseiam-se em:

Senum e Yang [99],

$$p(x) \cong \frac{\exp(-x)}{x^2} \cdot h(x) \quad (2.45)$$

Onde,

$$h(x) = \frac{x^3 + 18 \cdot x^2 + 88 \cdot x + 96}{x^4 + 20 \cdot x^3 + 120 \cdot x^2 + 240 \cdot x + 120} \quad (2.46)$$

KAS [33, 35],

$$p(x) \cong \frac{\exp(-x)}{x^2} \quad (2.47)$$

Doyle [38],

$$\log p(x) \cong -0,4567.x - 2,315 \quad (2.48)$$

A qual é equivalente a,

$$p(x) \cong \exp(-1,0518.x - 5,33) \quad (2.49)$$

2.9.2.4 Tipo B-k: métodos diretos $p(x)$ -isoconversão

Um destes métodos é o KAS, o outro é o de OFW. O método de OFW é do tipo B-0 e o KAS é do tipo B-2 em resultado de serem uma representação gráfica do tipo $\frac{1}{T_i}$ vs. $\ln(\beta)$

e $\ln\left(\frac{\beta}{T_i^2}\right)$ respetivamente. Na hora de decidir qual o método a aplicar deve-se ter em

conta a precisão, confiança, robustez, transparência e conveniência de aplicação. De facto, o método do tipo B-0 conduz a resultados com desvios na energia de ativação superior a 10 %.

2.9.2.5 Tipo B-k(it): métodos iterativos $p(x)$ -isoconversão

Existem métodos que utilizam uma função de correção para a determinação dos parâmetros cinéticos. Um destes métodos utiliza o método de OFW para obter uma primeira estimativa da energia de ativação. Subsequentemente, a energia de ativação é corrigida por um fator que depende do valor médio de x , ou seja, o valor médio de $E/R.T$

A equação para este método é dada por,

$$\frac{d(\ln \beta)}{d\left(\frac{1}{T_i}\right)} = -B(x) \cdot \frac{E}{R} \quad (2.50)$$

Onde $B(x)$ é a função de correção. O método é iterativo pois $B(x)$ só pode ser determinado através da estimativa de E . A primeira iteração normalmente começa com a consideração de $B(x) = 1$ ou $B(x) = 1,05$. Este método é então caracterizado por do tipo B-0(it).

De forma semelhante aparece o método do tipo B-2(it). Portanto, tendo em consideração as equações (2.34) e (2.35) e seguindo o método iterativo anteriormente explicado determina-se o valor correto da energia de ativação.

Alguns destes métodos iterativos conseguem atingir altos níveis de precisão. No entanto, existem algumas desvantagens:

- Se o primeiro passo envolve uma representação gráfica baseada numa função de aproximação $p(x)$ pouco precisa, a representação não será uma linha reta. Este é o caso do método OFW. A representação gráfica de $\ln(\beta)$ vs. $\left(\frac{1}{T_i}\right)$ é uma curva porque está envolvida uma aproximação de $p(x)$ pouco precisa, o que acaba por impossibilitar a determinação desta situação;
- Complexidade envolvida. A qual poderá também contribuir para potenciais problemas na aplicação do método.

2.9.2.6 Métodos de taxa máxima – métodos de pico

Nos métodos até aqui apresentados, o processo de decomposição térmica que o material sofre é equiparado a um estágio equivalente de reação. Alternativamente, é possível aproximá-lo a um estágio fixo no qual a máxima taxa de reação é atingida. Como exemplos deste tipo de método temos: Ozawa, Kissinger e Doyle.

Em princípio, a taxa máxima pode ser aplicada a qualquer dos métodos A ou B. Nesta perspectiva, o método de Kissinger será classificado como do tipo B-2-pico e o de Ozawa será do tipo B-0-pico.

2.9.3 RESUMO

De forma a atingir recomendações para a análise da energia de ativação, a precisão dos métodos apresentados precisa de ser analisada. Estas precisões são afetadas por 6 fatores:

- 1) Aproximações matemáticas. Os métodos de isoconversão do tipo B utilizam aproximações matemáticas para a determinação do integral da temperatura. Estas aproximações provocam imprecisões as quais dependem do tipo de aproximação escolhida, assim como da temperatura e da energia de ativação;

- 2) Em todos os métodos é necessário determinar a temperatura ao longo dos diversos estágios de conversão a diferentes taxas de aquecimento. Isto provoca pequenas imprecisões devido à limitação da curva da linha de base;
- 3) Os métodos do tipo A necessitam de dados experimentais da taxa de reação para quantidades constantes de matéria transformada ou decomposta;
- 4) Pequenas flutuações na taxa de aquecimento (supostamente constante) poderão provocar um erro de medida na determinação da taxa de aquecimento;
- 5) Nos métodos de taxa máxima, a temperatura definida para o estágio de decomposição varia ligeiramente para quantidades supostamente constantes de transformação, o que poderá causar desvios nos cálculos;
- 6) Todos os métodos assumem que o estado de equilíbrio é constante. Nalguns casos, esta consideração poderá levar a falsos valores de energia de ativação.

Tabela 2.9: Resumo da classificação dos métodos de isoconversão.

| Método | Procedimento (representação gráfica) | Tipo | Técnicas mais conhecidas / mais precisas | Referência |
|----------------------|---|---------------|--|------------|
| Taxa de isoconversão | $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$ vs. $\frac{1}{T_i}$ | Tipo A | Friedman | [36] |
| $P(x)$ -isoconversão | $\ln\left(\frac{T_i^k}{\beta}\right)$ vs. $\frac{1}{R.T_i}$ | Tipo B-k | KAS (ou Kissinger generalizado) | [33, 35] |
| Tipo B-taxa máxima | $\ln\left(\frac{T_p^k}{\beta}\right)$ vs. $\frac{1}{R.T_p}$ | Tipo B-k pico | Kissinger | [33] |
| Tipo B-iterativo | Tipo B seguido de processo iterativo | Tipo B-k(it) | OFW | [32, 34] |

Na Tabela 2.10 apresenta-se de forma resumida, as fontes de erro nos métodos utilizados para a determinação da energia de ativação.

Tabela 2.10: Fontes de erro dos métodos de isoconversão na determinação da energia de ativação.

| Método | Fontes de erro | | | | | |
|--|----------------------------------|------------------------------|---|-----------------------------------|--|---|
| | i (aproximação de $p(x)$) | ii (medição de T_i) | iii (determinação de $d\alpha/dT$) | iv (β não constante) | v (T_p não é constante com T_i) | vi (Dependência da temperatura do estado de equilíbrio) |
| Tipo A – taxa constante transformada | | ++ | ++ | ++, + | | ++, + |
| Tipo B – taxa constante transformada | ++, + | ++ | | ++, + | | ++, + |
| Tipo B-pico | ++ | + | | ++, + | ++ | ++, + |
| Tipo B- iterativo | + | ++ | | ++, + | | ++, + |

++: fonte de erro importante; +: fonte de erro pequena / desprezável.

Conclusões:

- i) Os métodos de isoconversão do tipo A, tal como o de Friedman, não fazem aproximações matemáticas;
- ii) Os métodos de isoconversão do tipo B, tal como o de KAS e o de OFW, aplicam aproximações matemáticas à determinação do integral da temperatura;
- iii) O grau de precisão dos métodos do tipo B, que existem na literatura, é muito variado, mas algumas variáveis precisas encontram-se disponíveis. Para os métodos mais precisos, as aproximações do integral de temperatura é muito preciso e na prática, estas aproximações têm um efeito muito baixo, o que resulta num peso desprezável quando comparado com o grau total de precisão;
- iv) O método de Ozawa é muito impreciso e deve ser visto como uma tendência, ou uma primeira ideia do valor da energia de ativação. A precisão dos métodos de Kissinger e KAS está limitada a cerca de 1 %. Muitos outros métodos muito precisos apresentam valores melhores (superior a 0,5 % para $x > 15$), e devem ser preferidos aos mais conhecidos (Kissinger e KAS);
- v) Para dados experimentais a determinação da linha de base nunca é perfeita e a precisão da determinação das taxas de transformação fica um pouco comprometida. Nestas circunstâncias os métodos do tipo B são geralmente mais precisos que os métodos do tipo A.

2.10 MODELOS CINÉTICOS – SESTAK BERGGREN E JOHNSON-MEHL-AVRAMI

Embora os dados TA sejam em média de natureza macroscópica, as formas características das curvas TA têm sido vulgarmente utilizadas como um recurso ao entendimento do processo cinético das reações de estado sólido. O processo cinético é caracterizável assumindo a dependência da equação de Arrhenius de uma taxa constante, na qual os valores aparentes da energia de ativação e do fator pré-exponencial são os designados parâmetros cinéticos.

O objetivo da análise é encontrar o modelo cinético que melhor descreve o processo em estudo e permita determinar com confiança os valores para os parâmetros E e A .

Introduzindo o conceito de tempo generalizado, θ , proposto por Ozawa [32, 59, 100].

$$\theta = \int_0^t \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right) dt \quad (2.51)$$

Diferenciando a equação (2.51) resulta,

$$\frac{d\theta}{dt} = \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right) \quad (2.52)$$

Combinando a equação (2.52) com a equação (2.4), obtém-se a equação generalizada cinética na temperatura infinita [41],

$$\frac{d\alpha}{d\theta} = A \cdot f(\alpha) \quad (2.53)$$

Ou,

$$\frac{d\alpha}{d\theta} = \frac{d\alpha}{dt} \exp\left(\frac{E}{R \cdot T}\right) \quad (2.54)$$

Uma representação de $d\alpha/d\theta$ vs. α dá a taxa cinética a temperatura infinita. Quando se utiliza uma correta função $f(\alpha)$, o gráfico de $d\alpha/d\theta$ vs. $f(\alpha)$ representa uma linha reta com uma inclinação igual ao fator pré-exponencial, A . No entanto, o valor de A pode

estar distorcido em relação ao valor verdadeiro, se for feita uma escolha errada de $f(\alpha)$, que é uma função desconhecida a priori. Assim, é importante encontrar a função de modelo cinético mais adequado que seja capaz de descrever o processo. Conseqüentemente, em vez de $f(\alpha)$, pode ser útil recorrer a funções empíricas, $h(\alpha)$, que contenham o menor número possível de expoentes cinéticos, de modo que haja flexibilidade suficiente para descrever o processo real tão próximo quanto possível.

O modelo cinético de reações heterogêneas é assumido como sendo um caso de distorção da cinética das reações mais simples e homogêneas. Desta forma, podem ser tratados matematicamente multiplicando a função $f(\alpha)$ por uma função de acerto $a(\alpha)$ [39, 42].

$$h(\alpha) = f(\alpha) \cdot a(\alpha) \quad (2.55)$$

A ambigüidade inerente à determinação $h(\alpha)$ afeta os valores aparentes de ambos os parâmetros cinéticos de Arrhenius, E e A . Esse problema pode ser eliminado se o valor característico da E para o processo já for conhecido.

$$y(\alpha) = \frac{d\alpha}{d\theta} = \frac{d\alpha}{dt} \exp\left(\frac{E}{R \cdot T}\right) = A \cdot h(\alpha) \quad (2.56)$$

Através de gráficos de $y(\alpha)$ vs. $h(\alpha)$, a função mais adequada de $h(\alpha)$ que apresenta a melhor linearidade permite a determinação do valor de A , a partir do declive da função [41].

A equação integral cinética para temperatura infinito tem a mesma forma que a equação diferencial com o pressuposto de uma taxa constante de aquecimento [42].

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{dt} = A \cdot \int_0^\theta d\theta = A \cdot \theta \quad (2.57)$$

Quando as curvas TA em análise não podem ser descritas por funções $f(\alpha)$ convencionais, devido à complexidade da reação, os parâmetros cinéticos que daí resultam afastam-se dos valores reais como consequência matemática. Nestes casos, poderá ser útil recorrer a funções empíricas que contenham o menor número de constantes, mas que apresentem uma flexibilidade suficiente para descrever o processo cinético em causa.

Conseqüentemente, em vez de $f(\alpha)$, poderá ser útil procurar funções empíricas, $h(\alpha)$, que contenham o menor número de expoentes cinéticos de forma a terem uma flexibilidade suficiente para descrever o processo tão real quanto possível.

A forma do gráfico de $\left(\frac{d\alpha}{d\theta}\right)$ vs. α , assim como se existir o valor de α_M , que corresponde ao máximo ao longo do grau de conversão, são importantes na identificação da mais provável forma da função $h(\alpha)$, sendo o modelo empírico de Sestak-Berggren [39], SB (m, n), um exemplo.

$$h(\alpha) = \alpha^m \cdot (1 - \alpha)^n \quad (2.58)$$

Os expoentes cinéticos m e n no modelo SB (m, n) são avaliados segundo a relação [41],

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{d\theta}\right) = \ln(A) + n \cdot \ln[\alpha^p \cdot (1 - \alpha)] \quad (2.59)$$

Onde,

$$p = \frac{m}{n} = \frac{\alpha_M}{1 - \alpha_M} \quad (2.60)$$

Logo, a representação de $\left(\frac{d\alpha}{d\theta}\right)$ vs. $\ln[\alpha^p \cdot (1 - \alpha)]$ resulta num declive correspondente ao valor de n, sendo então o valor de A dado pela intersecção na origem.

Outros trabalhos [43, 101-103] demonstraram que a multiplicação das funções $h(\alpha)$ e $g(\alpha)$ é uma ferramenta de diagnóstico útil para determinar a função do modelo cinético mais apropriado, segundo a qual, todas as funções têm um máximo para um valor característico da reação, α_p (vd. Figura 2.3).

A função empírica do modelo Johnson-Mehl-Avrami, JMA (n) pode-se relacionar com os modelos convencionais das funções cinéticas $f(\alpha)$, através dos expoentes cinéticos integrais.

A função SB (m, n) apresenta realmente um carácter empírico, o que torna possível descrever vários tipos de curvas TA, desde que $\alpha_M \neq 0$.

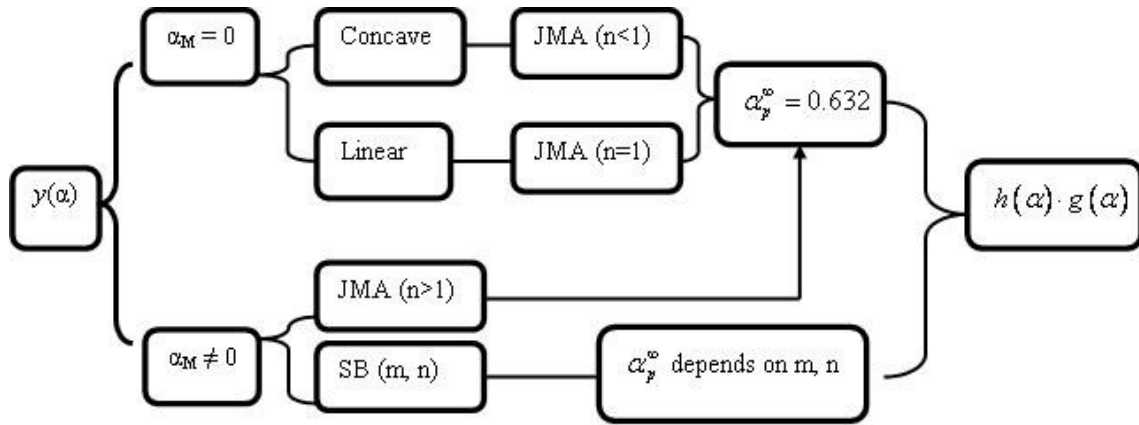


Figura 2.3: Esquema para a escolha da função empírica característica dos modelos cinéticos JMA (n) e SB (m, n) [41, 102].

O expoente n na equação JMA (n) depende do mecanismo do processo de nucleação-crescimento. Na maioria dos casos que foram estudados [104], o expoente n permanece constante através da maior parte da reação. Se a função $y(\alpha)$ tem um máximo em $\alpha_M = 0$,

$$\begin{cases} \text{Linear para } n = 1 \\ \text{Côncavo para } n < 1 \end{cases} \quad (2.61)$$

Se $y(\alpha)$ exibe um máximo de $\alpha_M \neq 0$ e $0 \leq \alpha_M \leq \alpha_P$ (onde α_P é o grau de conversão no máximo de pico DSC), então corresponde a $n > 1$, sendo que n pode ser calculado com base na equação (2.62).

$$n = \frac{1}{1 + \ln(1 - \alpha_M)} \quad (2.62)$$

O parâmetro cinético m para o modelo SB (m, n) apresenta valores típicos no intervalo $0 < m < 1$ [105]. Os modelos cinéticos utilizados neste trabalho estão resumidos na Tabela 2.11.

Tabela 2.11: Modelos cinéticos utilizados na caracterização do processo de decomposição mássica.

| Modelo | Simbologia | $f(\alpha)$ |
|---------------------|------------|---|
| Johnson-Mehl-Avrami | JMA (n) | $n \cdot (1 - \alpha) \cdot [-\ln(1 - \alpha)]^{1 - \frac{1}{n}}$ |
| Sestak-Bergren | SB (m, n) | $\alpha^m \cdot (1 - \alpha)^n$ |

A equação do modelo cinético JMA (n) é frequentemente utilizada para a descrição formal de dados TA correspondentes a processos de cristalização. De realçar que a validade da equação de JMA (n) baseia-se nas seguintes hipóteses:

- Condições isotérmicas de cristalização;
- Nucleação homogénea ou heterogénea para partículas dispersas de segunda-fase;
- Taxas de crescimento de novas fases controladas pela temperatura e independente do tempo;
- Baixa anisotropia dos cristais em crescimento.

2.11 EQUAÇÃO DE ESTADO JWLL PARA DETERMINAÇÃO DA PRESSÃO DOS PRODUTOS DE DETONAÇÃO

Uma EoS muito utilizada em códigos de simulação computacional pelo suporte bibliográfico gerado e pelo carácter empírico (*cf.* § 1.3.3), é a equação Jones, Wilkins, Lee (JWL) [106].

$$P = A \cdot \left(1 - \frac{w \cdot \rho}{R_1 \cdot \rho_0}\right) \cdot \exp\left(-R_1 \cdot \frac{\rho_0}{\rho}\right) + B \cdot \left(1 - \frac{w \cdot \rho}{R_2 \cdot \rho_0}\right) \cdot \exp\left(-R_2 \cdot \frac{\rho_0}{\rho}\right) + w \cdot \rho \cdot E \quad (2.63)$$

Uma outra forma de apresentar a EoS JWL é dada pela equação,

$$P = A \cdot \exp(-R_1 \cdot V) + B \cdot \exp(-R_2 \cdot V) + w \cdot C_v \cdot \frac{T}{V} \quad (2.64)$$

Nesta equação, P representa a pressão, V o volume relativo $\left(\frac{\rho_0}{\rho}\right)$, T a temperatura, w o coeficiente de Gruneisen, C_v é o calor específico a volume constante, A, B, C, R₁, R₂ e w são constantes características do explosivo e de carácter empírico. w.C_v é expresso em (GPa/K) e A (GPa), B (GPa), R₁ e R₂ são constantes empíricas.

A EoS JWL pode ser utilizada para a fase sólida e fase gasosa, desde que as constantes sejam devidamente adequadas a cada qual [106]. A Tabela 2.12 apresenta uma seleção de parâmetros da equação JWL para os produtos de detonação de alguns explosivos disponíveis na literatura.

A equação (2.64) também pode ser apresentada sob a forma da equação (2.65), sendo também usual a sua utilização em simulações com códigos termoquímicos (ABAQUS, DYNA, ANSYS, TOPAZ, etc).

$$P_s = A.\exp(-R_1.V) + B.\exp(-R_2.V) + C.V^{-(w+1)} \quad (2.65)$$

Em que P_s (GPa) representa a pressão da isentrópica e C é uma constante empírica.

Na Tabela 2.12 encontram-se compilados os diversos parâmetros da EoS JWL referidas anteriormente, e que servirão de base e de comparação ao trabalho aqui apresentado. À medida que a reação química converte os reagentes em produtos de reação, a equação (2.64) será utilizada para calcular a pressão da mistura.

Tabela 2.12: Parâmetros da EoS JWL para os produtos de detonação de alguns explosivos.

| ME ⁸ | Parâmetros C-J | | | | | Parâmetros EoS | | | | | | | Referência |
|-----------------|-------------------------------|-------------|-----------------|---|----------|----------------|-------------|-------------|----------------|----------------|------|------------------------|------------|
| | ρ_0 (kg/m ³) | P (100 GPa) | D (cm/ μ s) | E_0 (100 GPa-m ³ /m ³) | Γ | A (100 GPa) | B (100 GPa) | C (100 GPa) | R ₁ | R ₂ | w | C _v (GPa/K) | |
| HMX | 1891 | 0,420 | 0,911 | 0,1050 | 2,740 | 7,783 | 0,7071 | 0,00643 | 4,20 | 1,00 | 0,30 | - | [72] |
| PBX 9010 | 1787 | 0,340 | 0,839 | 0,0900 | 2,700 | 5,814 | 0,06801 | 0,00234 | 4,10 | 1,00 | 0,35 | - | [72] |
| LX 11-0 | 1875 | 0,330 | 0,832 | 0,0900 | 2,868 | 7,791 | 0,10668 | 0,00885 | 4,50 | 1,15 | 0,30 | - | [72] |
| LX 04-1 | 1865 | 0,340 | 0,847 | 0,0950 | 2,935 | 8,364 | 0,1298 | 0,01471 | 4,62 | 1,25 | 0,42 | - | [106, 107] |
| Comp-B | 1715 | - | - | - | - | 5,242 | 0,07678 | 0,01081 | 4,20 | 1,10 | 0,34 | - | [106] |
| PETN | 1770 | - | - | - | - | 10,321 | 0,90570 | 0,03727 | 6,00 | 2,60 | 0,57 | - | [56] |
| LX 10-2 | 1865 | 0,375 | 0,882 | 0,104 | - | 8,807 | 0,1836 | - | 4,62 | 1,32 | 0,38 | 0,001 | [35, 107] |
| PBX 9404 | 1842 | 0,370 | 0,880 | 0,102 | - | 8,524 | 0,1802 | 0,01207 | 4,55 | 1,30 | 0,38 | - | [106, 108] |
| PBX 9505 | 1787 | 0,360 | 0,876 | 0,083 | - | 7,411 | 0,18024 | 0,017997 | 4,45 | 1,60 | 0,25 | - | [109] |

⁸ PBX 9010 – 90% RDX, 10% KEL-F 3700 (base mássica); LX 11-0 – 80% HMX, 20% Viton A (base mássica); LX 04-1 – 85% HMX, 15% Viton A (base mássica); LX 10-2 – 94.7% HMX, 5.3% Viton A (base mássica); PBX 9404 – 94% HMX, 3% NC, 3% CEF (base mássica); PBX 9505 – 95% HMX, 5% Polyurethane (base mássica).

Página intencionalmente deixada em branco

CAPÍTULO 3. ANÁLISE TÉRMICA E PARÂMETROS DA EoS DOS PRODUTOS DE REAÇÃO – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo procede-se a apresentação e discussão dos resultados que irão servir de base de dados à simulação numérica dos explosivos plásticos em regime de slow and fast cookoff.

São apresentados e discutidos os resultados obtidos para o calor específico, de acordo com os métodos anteriormente apresentados. É estabelecida uma análise comparativa dos resultados obtidos em relação à previsão teórica baseada nos resultados experimentais dos constituintes e respetiva percentagem mássica no explosivo plástico.

São também apresentados e discutidos os resultados da análise térmica dos explosivos plásticos, obtidos a partir das curvas de DSC e TG. É estabelecida uma análise comparativa dos resultados obtidos pelos diferentes métodos matemáticos e modelos cinéticos, comparando também com resultados obtidos por outros autores, de modo a validar os métodos que proporcionam resultados mais fiáveis para servir de base de dados à simulação numérica do explosivo plástico em cenário de cookoff.

É ainda descrito o processo de obtenção dos parâmetros da EoS JWL dos produtos de reação do explosivo plástico, através do programa de cálculo termoquímico THOR, para subsequente aplicação na simulação numérica em cenários de slow e fast cookoff.

3.1 CONDIÇÕES DE ENSAIO – CURVAS DSC E TG

Os ensaios de DSC e TG foram realizados num equipamento Rheometric Scientific STA 1500 [45], que permite a realização simultânea dos dois módulos de ensaio. O equipamento dispõe de um forno que permite realizar ensaios até próximo de 1500 °C, para diferentes tipos de atmosferas. Para promover o arrefecimento da camada exterior do forno o equipamento dispõe de circuito de água, que deve ser mantido a funcionar enquanto o equipamento estiver ligado. A quantidade recomendada de massa para cada ensaio não deverá ultrapassar a dezena de mg, para evitar danos no equipamento provocados pela reação violenta de alguns materiais. No interior do forno são colocados dois cadinhos, um para a amostra do material a testar e outro para um material de referência. A Figura 3.1 mostra o equipamento e o porta-cadinhos.

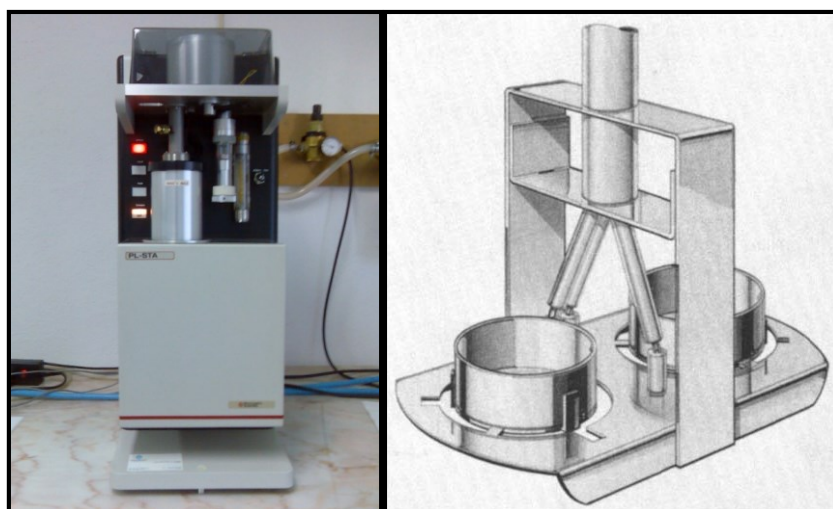


Figura 3.1: Equipamento Rheometric STA 1500 e porta-cadinhos da balança do STA1500 [45, 95].

O protocolo de ensaio incluía:

- Indicação do tipo de ensaio: DSC, TG, ou misto;
- Intervalo de variação da temperatura, por ex.: 25 a 300 °C;
- Taxa de aquecimento, β [°C/min], por ex.: 10 °C/min;
- Pesagem inicial da amostra, $m(0)$;
- Tipo de atmosfera: azoto, para um caudal volúmico de 57 ml/min, a uma pressão absoluta de 0,1 MPa.

No módulo de DSC era feito o registo do fluxo de calor fornecido à amostra em função do tempo ou da temperatura e no módulo TG registava-se a massa da amostra [mg ou %] em função do tempo ou da temperatura. Foram usadas 3 taxas de aquecimento⁹, β : 5 °C/min; 10 °C/min e 15 °C/min, e para cada uma delas foram realizados entre 3 a 5 ensaios. A massa das amostras situou-se entre 1,6 mg e 2,6 mg.

Nos ensaios realizados para o cálculo do calor específico, c_p , foram usadas amostras, entre 20 mg a 30 mg¹⁰. Empregaram-se duas taxas de aquecimento, 2,5 °C/min e 10 °C/min, e a gama de temperatura variou entre 298 K e 420 K.

A Figura 3.2 e Figura 3.3 mostram as curvas características de TG e DSC, respetivamente, dos componentes individuais utilizados nas misturas. Em termos gerais, o comportamento térmico tanto do RDX como do HTPB está de acordo com resultados TA obtidos em condições semelhantes, por outros investigadores [47, 51, 52, 56, 58, 110].

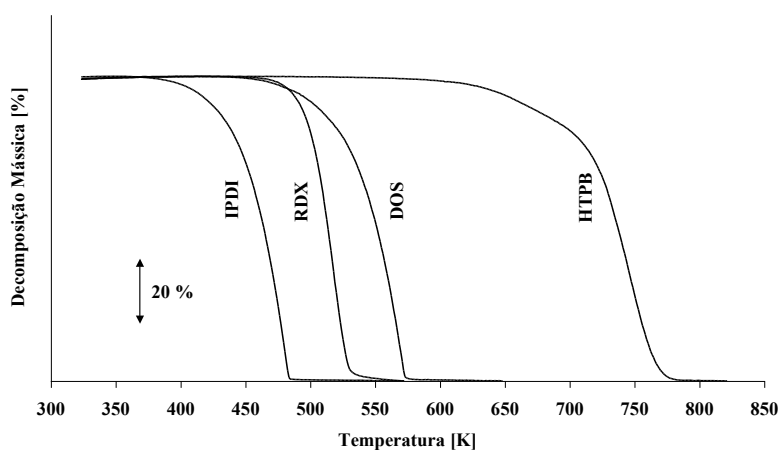


Figura 3.2: Curvas TG características dos componentes individuais, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

No que se refere ao IPDI pode-se observar que a decomposição mássica ocorre num único estágio, compreendido na gama de temperaturas de aproximadamente 409 K a 474 K (para $\beta = 10$ °C/min), coincidindo com o evento endotérmico identificado na curva DSC. Este pico endotérmico é imputável à vaporização do IPDI. A forma do pico é característica de uma mudança de fase líquido/gás, na qual a amostra evapora antes do

⁹ Exceção ao PBX RH8515 em que se realizaram ainda ensaios às taxas de aquecimento de 2,5 °C/min e 7,5 °C/min.

¹⁰ Amostras com massa inferior ou superior não são convenientes. Isto porque o aumento da massa da amostra, embora possa melhorar a precisão da medida, tem a desvantagem de poder provocar efeitos de gradientes de temperatura e auto-aquecimento do explosivo, o que por sua vez poderá conduzir a desvios nos resultados e à destruição do equipamento. Em sentido contrário, se a massa da amostra for muito pequena a precisão da medição será possivelmente diminuída.

ponto de ebulição, sendo uma observação típica nas curvas DSC de amostras colocadas em cadinhos abertos [111]. Uma interpretação idêntica pode ser feita para o ligante DOS, cujo pico endotérmico é atingido a temperaturas superiores (*vd.* Tabela 3.1), mas que exibe uma forma similar à do IPDI.

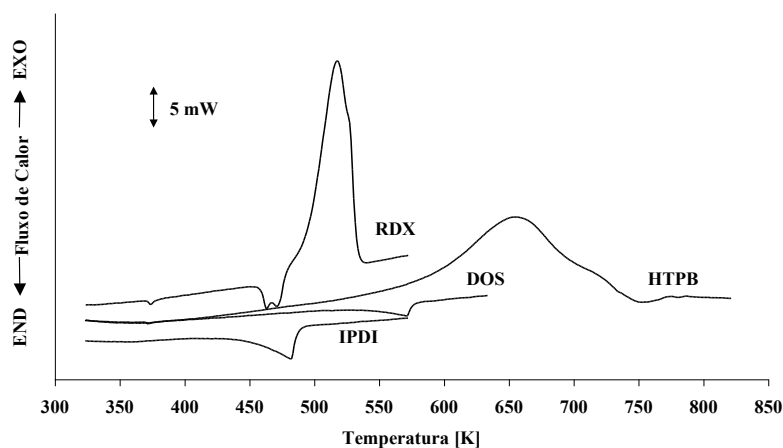


Figura 3.3: Curvas DSC características dos componentes individuais, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

A Figura 3.4 e Figura 3.5 apresentam as curvas TA características das diferentes misturas de base RDX. As curvas do RDX também foram incluídas para fins comparativos. A observação das curvas TG e DSC permitem evidenciar alguns pontos de interesse na análise do processo de decomposição térmica. Em primeiro lugar, pode-se constatar diferenças nas taxas de reação do processo de decomposição exotérmica global. A decomposição mássica das misturas de RDX aumenta sucessivamente quando se adiciona o ligante HTPB, o ligante HTPB e o plasticizante DOS, e quando a estas últimas se adiciona o agente de cura IPDI (*vd.* Figura 3.4). Também se observa que o pico exotérmico se torna cada vez mais abrupto e a correspondente temperatura de pico diminui ligeiramente (*vd.* Tabela 3.1).

Em relação à temperatura à qual se inicia a decomposição mássica, não há diferenças significativas entre as temperaturas de *onset* das diferentes misturas e o RDX, em particular para as taxas de aquecimento mais baixas. Esta constatação é observada pela Tabela 3.1.

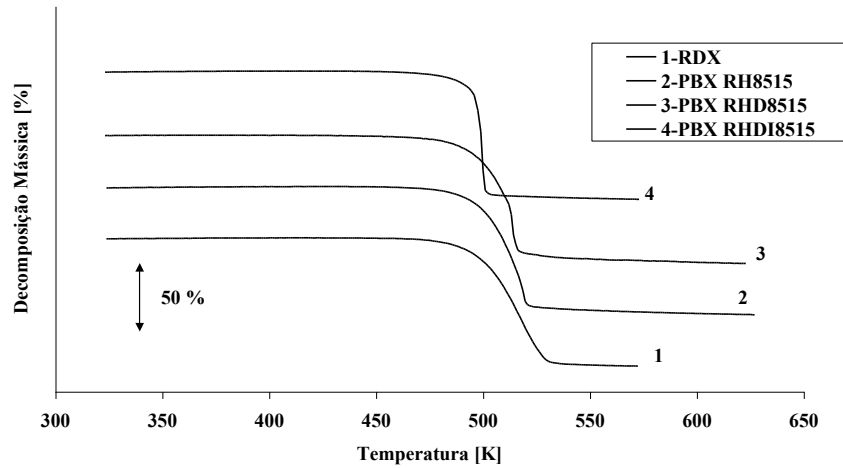


Figura 3.4: Curvas TG características das misturas PBX de base RDX, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

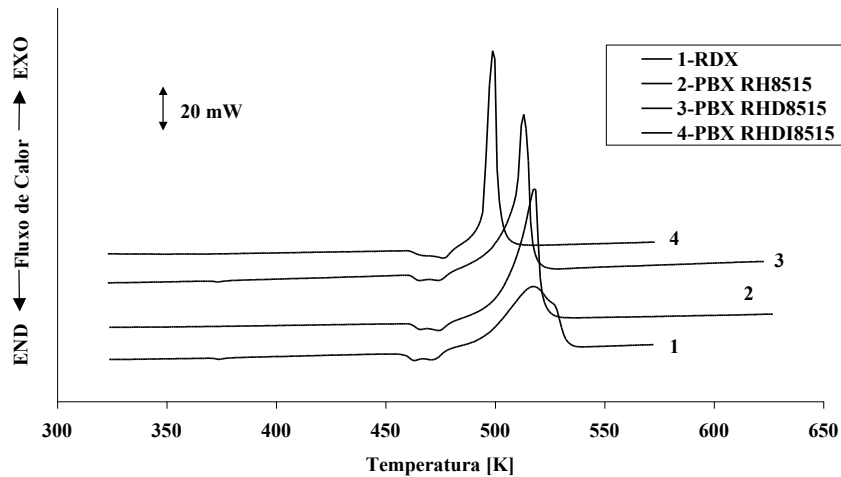


Figura 3.5: Curvas DSC características das misturas PBX de base RDX, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Estes resultados comprovam a compatibilidade que existe entre o RDX e os restantes componentes individuais (*cf.* § 2.6). Além disso, a estabilidade térmica pode ser colocada na perspetiva da vulnerabilidade dos ME a estímulos mecânicos. Isto pode ser entendido, em último recurso, como resultado de um evento térmico, que pode vir a ser responsável pelo processo de iniciação. Neste sentido uma boa estabilidade térmica da mistura PBX é um claro benefício para a segurança.

Tabela 3.1: Gama de temperaturas de *onset* e temperaturas de pico para os ME analisados.

| ME | β [°C/min] | T_p^{11} [K] | T_{on} [K] |
|--------------|---------------------|-------------------|-----------------|
| RDX | 5 | 507,6 | 488,4 – 488,6 |
| | 10 | 517,7 | 496,6 – 498,0 |
| | 15 | 524,6 | 499,9 – 500,4 |
| PBX RH8515 | 2,5 | 497,5 | 482,3 – 484,0 |
| | 5 | 506,2 | 487,8 – 490,6 |
| | 7,5 | 513,2 | 492,1 – 492,4 |
| | 10 | 512,8 | 491,4 – 492,5 |
| | 15 | 517,8 | 505,1 – 505,2 |
| PBX RHD8515 | 5 | 506,2 | 487,8 – 490,6 |
| | 10 | 512,8 | 491,4 – 492,5 |
| | 15 | 517,8 | 505,1 – 505,2 |
| PBX RHDI8515 | 5 | 495,7 | 480,6 – 489,8 |
| | 10 | 499,8 | 491,5 – 496,4 |
| | 15 | 500,8 | 495,8 – 496,6 |

De forma a avaliar, numa base semi-quantitativa e em termos comparativos, a decomposição térmica do RDX em relação aos PBX's, realizou-se uma análise cinética a partir dos dados TA. Este estudo teve por base as curvas TG e DSC, cuja normalização permitiu definir o grau de decomposição, α , no intervalo de 0 a 1.

Para estimar a energia de ativação recorreu-se a diferentes métodos de isoconversão (*cf.* § 2.8) e comparou-se os resultados obtidos com os valores disponíveis na literatura (Tabela 3.2).

Singh *et al.* [112] para uma mistura de 85 % de RDX e 15 % de HTPB e IPDI obtiveram um valor médio para a energia de ativação (segundo as curvas TG), de 143 kJ/mol.

¹¹ Média da temperatura de pico para cada taxa de aquecimento.

Tabela 3.2: Parâmetros cinéticos do RDX, disponíveis na literatura.

| Referência | Curva TA | Gama de temperatura [K] | E [kJ/mol] | A [1/s] |
|-------------------|----------|-------------------------|--------------------|------------------------|
| Brill [48] | - | - | 121,22 | $4,365 \times 10^{13}$ |
| Dobratz [14] | DSC | - | 196,00 | $2,020 \times 10^{18}$ |
| Feng [52] | DSC | 448 – 471 | 190,52 | $3,981 \times 10^{17}$ |
| Gibbs [113] | - | - | 196,71 | $1,995 \times 10^{18}$ |
| Hutchinson [73] | - | - | 202,92 | $2,297 \times 10^{18}$ |
| Peng [114] | DSC | - | 176,73 (Kissinger) | $8,932 \times 10^{14}$ |
| | | | 176,48 (Ozawa) | $1,426 \times 10^{15}$ |
| Rogers [69] | DSC | 480 – 525 | 221,54 | - |
| | - | - | 197,07 | $2,020 \times 10^{18}$ |
| Singh [112] | TG | - | 157,00 | - |
| Tonglai [51] | DSC | - | 134,47 | - |
| Zinn e Mader [70] | - | - | 198,74 | $3,16 \times 10^{18}$ |

3.2 CALOR ESPECÍFICO

De acordo com a norma DIN 51007 [94] (*cf.* § 2.7) realizaram-se um mínimo de três ensaios para cada amostra e a diferença relativa entre as repetições foram menores que 2,0 %. Esta diferença deveu-se à inevitável heterogeneidade da amostra e à ligeira potencial adsorção de água proveniente do vapor de água do ar durante a preparação da amostra.

A precisão dos resultados experimentais pode ser influenciada por diversos fatores, tais como a massa, geometria da amostra e difusividade térmica [115]. É fundamental garantir a estabilidade da linha de base fazendo-se a sua verificação em intervalos regulares. De igual forma é fundamental reduzir os fatores que podem ser prejudiciais: a) variação da preparação da amostra incluindo a mistura, armazenagem ou condições de cura; b) alteração da posição dos cadinhos em relação ao sensor de fluxo de calor; c) limpeza deficiente do cadinho para cada nova amostra; d) alteração da posição e tamanho da amostra no cadinho. As amostras com massa muito baixa ou alta devem ser evitadas, pois uma massa pequena corre o risco de perda de informação e o aumento de massa da amostra, embora permita melhorar a precisão da medição também, provoca efeitos sobre os gradientes de temperatura e de auto-aquecimento do explosivo, que podem conduzir a desvios no desempenho e danificar o equipamento. Neste último aspeto, não houve risco de danos para o equipamento uma vez que as medições foram realizadas a temperaturas inferiores ao início da decomposição de massa.

A Figura 3.6 mostra os resultados de calor específico dos componentes individuais, dentro da gama de temperaturas de 340 K a 410 K [116]. Os resultados obtidos para o RDX são praticamente constante, enquanto que para o HTPB diminui ligeiramente e para o HTPB e DOS diminui significativamente. A Tabela 3.3 mostra para o mesmo intervalo de temperatura o calor específico e o desvio padrão obtidos para o RDX e IPDI e as equações obtidas para descrever o calor específico do HTPB e DOS em função da temperatura. O coeficiente de correlação (R^2) para ambas as equações foi superior a 0,995.

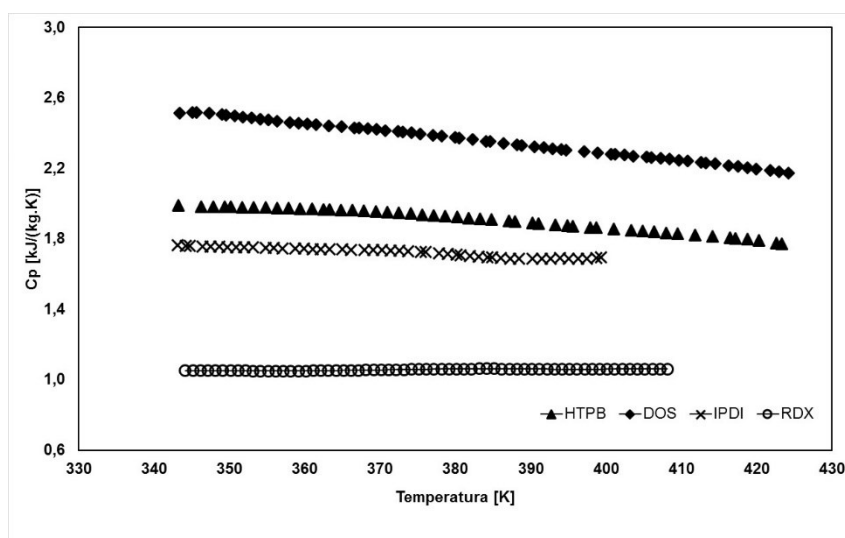


Figura 3.6: Calor específico em função da temperatura para o RDX, HTPB, DOS e IPDI.

Tabela 3.3: Calor específico do RDX, HTPB, DOS e IPDI na gama de temperatura de 340 K e 420K [116].

| Material | c_p [kJ/(kg.K)] |
|----------|--|
| RDX | $1,148 \pm 0,010$ (#) |
| HTPB | $-1,9408 \times 10^{-5} \times T^2 + 0,0121 \times T + 0,0116$ $R^2 = 0,9960$ |
| DOS | $-0,0043 \times T + 3,9973$ $R^2 = 0,9987$ |
| IPDI | $1,726 \pm 0,032$ (*) |

(#) Gama de temperatura de 340 K a 410 K; (*) Gama de temperatura de 340 K a 400 K.

Os valores de calor específico do RDX disponíveis na literatura para 298 K (*vd.* Tabela 3.4) situam-se entre 1,005 kJ/(kg.K) e 1,226 kJ/(kg.K). Em comparação com os resultados encontrados apresentam uma diferença de 6,8 % com o valor mais alto e 12,5 % com o valor mais baixo. Estas diferenças são significativas quando comparadas com o desvio padrão relativo, podendo ser relevante em estudos de simulação térmica.

Tabela 3.4: Calor específico para o RDX disponíveis na literatura, para 298K.

| Referência | c_p [kJ/(kg.K)] |
|------------------------|-------------------|
| Dobratz [14] | 1,226 |
| Tarver e McGuire [110] | 1,004 |
| Rogers [69] | 1,087 |
| Jones e Parker [68] | 1,005 |

A Figura 3.7 apresenta os resultados de calor específico dentro do intervalo de temperatura de 340 K e 410 K para o PBX RH8515 e o PBX RHDI8515 [116]. Quando o ligante HTPB é adicionado ao RDX, o calor específico aumenta e mostra uma dependência linear com a temperatura. Quando o plastificante e agente de cura são adicionados, o calor específico do PBX não apresenta uma dependência linear com a temperatura e os valores do calor específico ficam próximos da carga principal, RDX. O calor específico do PBX RHDI8515 é praticamente constante até 380 K, diminuindo depois devido à transição de fase com base na reticulação (cura) dos compostos DOS e IPDI com HTPB e RDX, apresentando valores mais baixos do que o RDX.

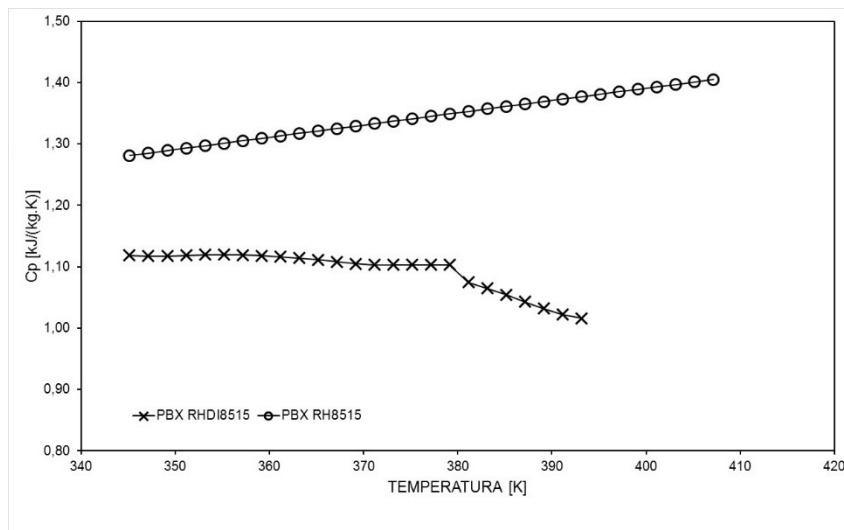


Figura 3.7: Calor específico em função da temperatura para o PBX RH8515 e PBX RHDI8515 entre 340 K e 410 K.

Apresenta-se na Tabela 3.5 o valor médio e o polinômio das funções de ajuste do calor específico representativas da dependência com a temperatura do PBX RH8515 e o PBX RHDI8515, tendo por base o método dos mínimos quadrados. O calor específico do PBX RH8515 é descrito por um ajuste linear com coeficiente de correlação $R^2 = 1$. O calor

específico do PBX RHDI8515 na gama de temperaturas de 343 K a 379 K é 3,1 % inferior ao do RDX. Como o calor específico é uma medida indireta da mobilidade molecular, o efeito de reticulação do agente de cura é o principal responsável pela diminuição do calor específico do PBX, quando comparado apenas com o RDX [115].

Tabela 3.5: Calor específico do PBX RH8515 e PBX RHDI8515 [116].

| EM | c_p [kJ/(kg.K)] | Gama de temperatura [K] |
|--------------|--|-------------------------|
| PBX RH8515 | $0,5914 + 2 \times 10^{-3} \times T$ $R^2 = 1$ | 343 ~ 407 |
| PBX RHDI8515 | $1,112 \pm 0,007$ | 343 ~ 379 |
| | $3,0094 - 5,1 \times 10^{-3} \times T$ $R^2 = 0,9957$ | 380 ~ 393 |

Na Tabela 3.6 apesar da diferença entre os resultados, observa-se um comportamento semelhante entre o PBX RH8515 e outros dois PBX's (PBXN 109 e PBX 9407) ambos de base RDX (com 64 % e 95 % em percentagem de massa), para a mesma gama de temperatura.

Tabela 3.6: Calor específico para alguns explosivos plásticos de base RDX disponíveis na literatura.

| Referência | Material | Gama de temperatura [K] | c_p [kJ/(kg.K)] |
|------------------|----------|-------------------------|---|
| McClelland [117] | PBXN 109 | - | $1,086 + 3,223 \times 10^{-3} \times T$ |
| Cooper [118] | PBX 9407 | 310 – 440 | $1,009 + 3,223 \times 10^{-3} \times T$ |

Tendo em conta a fração mássica dos componentes individuais dos PBX's, o calor específico teórico foi estimado e estabeleceu-se uma correlação com o resultado experimental. A Tabela 3.7 compara os resultados do calor específico obtido pelo cálculo teórico e experimental e o desvio relativo (DR) em relação aos resultados experimentais. Sem agente de cura, os resultados teóricos do calor específico do PBX RH8515 são menores do que os experimentais. Quando o agente de cura é adicionado os resultados teóricos do PBX RHDI8515 são sempre mais elevados do que os experimentais e mostram um desvio relativo significativo.

A precisão dos valores de calor específico é importante em simulações de cenários de *cookoff*, uma vez que uma variação de 20 % provoca diferenças consideráveis nos resultados de tempo e da temperatura de ignição [119].

Tabela 3.7: Comparação dos valores experimentais e teóricos do calor específico para os PBX RH8515 e o PBX RHDI8515 em função da temperatura.

| PBX RH8515 | | | PBX RHDI8515 | | | | |
|-------------------|---------|--------|-------------------|---------|--------|--------|-------|
| Experimental | Teórico | DR | Experimental | Teórico | DR | | |
| c_p [kJ/(kg.K)] | | [%] | c_p [kJ/(kg.K)] | | [%] | | |
| 298,15 | 1,1877 | 1,2599 | +6,1 | 298,15 | 1,1120 | 1,2868 | +15,7 |
| 340 | 1,2714 | 1,2581 | -1,0 | 340 | 1,1120 | 1,2793 | +15,0 |
| 345 | 1,2814 | 1,2572 | -1,9 | 345 | 1,1120 | 1,2779 | +14,9 |
| 350 | 1,2914 | 1,2562 | -2,7 | 350 | 1,1120 | 1,2764 | +14,8 |
| 355 | 1,3014 | 1,2550 | -3,6 | 355 | 1,1120 | 1,2748 | +14,6 |
| 360 | 1,3114 | 1,2536 | -4,4 | 360 | 1,1120 | 1,2732 | +14,5 |
| 365 | 1,3214 | 1,2522 | -5,2 | 365 | 1,1120 | 1,2714 | +14,3 |
| 370 | 1,3314 | 1,2505 | -6,1 | 370 | 1,1120 | 1,2695 | +14,2 |
| 375 | 1,3414 | 1,2488 | -6,9 | 375 | 1,1120 | 1,2675 | +14,0 |
| 380 | 1,3514 | 1,2469 | -7,7 | 380 | 1,1120 | 1,2654 | +13,8 |
| 385 | 1,3614 | 1,2448 | -8,6 | 385 | 1,0459 | 1,2632 | +20,8 |
| 390 | 1,3714 | 1,2426 | -9,4 | 390 | 1,0204 | 1,2609 | +23,6 |
| 395 | 1,3814 | 1,2402 | -10,2 | 395 | 0,9949 | 1,2586 | +26,5 |
| 400 | 1,3914 | 1,2377 | -11,0 | 400 | 0,9694 | 1,2561 | +29,6 |

Em resumo, recorrendo a um método cinético bem estabelecido com base nas recomendações ICTAC e DIN 51007 [94, 115], o calor específico dos constituintes individuais e de duas formulações de explosivos plásticos de base RDX foram medidos numa gama alargada de temperatura. Os valores teóricos do calor específico destes PBX's foram comparados com os resultados experimentais, revelando-se uma melhor aproximação para o PBX RH8515. Contudo, os desvios relativos entre os resultados experimentais e teóricos são muito elevados, não sendo recomendado para a realização de simulações térmicas utilizar os valores de calor específico com base em cálculos teóricos.

Os métodos de medição do c_p a partir das curvas DSC proporcionam resultados muito próximos dos métodos microcalorimétricos, sendo contudo mais expeditos, pois a relação entre o c_p e a temperatura pode ser obtida com um único teste e uma pequena quantidade de amostra é suficiente. Este método de análise com base nas curvas de DSC tornou-se fiável e proporcionou um conjunto de dados de referência adequados para a simulação térmica.

3.3 ENERGIA DE ATIVAÇÃO PELOS MÉTODOS DE TAXA MÁXIMA

A Tabela 3.8 mostra os parâmetros cinéticos calculados com base nos métodos de Ozawa e Kissinger com o subsequente refinamento dado pela norma ASTM E698. Pela análise da Tabela 3.8 constatam-se ligeiras diferenças de resultados de acordo com os métodos utilizados.

Os métodos de Ozawa, Kissinger e ASTM E698, baseados nas curvas DSC, são métodos que devem ser vistos como indicativos da grandeza a determinar, pois têm muitas limitações. Entre elas, o facto de não terem em conta a história da reação, pois só consideram um único ponto de toda a curva DSC que é a temperatura de pico, e como tal só são aplicáveis a reações de um único estágio.

Tabela 3.8: Energia de ativação e fator pré-exponencial calculados pelos métodos de taxa máxima: Ozawa, Kissinger e ASTM E698.

| Método | E [kJ/mol] | A^{12} [1/s] |
|---------------------|-----------------|------------------------|
| RDX | | |
| Ozawa | 140,52 | – |
| Kissinger | 139,19 | – |
| ASTM E698 | 135,95 | $2,431 \times 10^{15}$ |
| PBX RH8515 | | |
| Ozawa | 149,81 | – |
| Kissinger | 149,08 | – |
| ASTM E698 | 148,96 | $1,952 \times 10^{13}$ |
| PBX RHD8515 | | |
| Ozawa | 198,74 | – |
| Kissinger | 200,48 | – |
| ASTM E698 | 201,11 | $3,861 \times 10^{18}$ |
| PBX RHDI8515 | | |
| Ozawa | 394,27 | – |
| Kissinger | 406,33 | – |
| ASTM E698 | 394,12 | $2,11 \times 10^{43}$ |

¹² Os valores aqui apresentados são uma média de todas as medições realizadas.

3.4 ENERGIA DE ATIVAÇÃO PELOS MÉTODOS DE FRIEDMAN, KAS E OFW

3.4.1 RDX

Na Figura 3.8 apresenta-se os valores de energia de ativação do RDX segundo os métodos de Friedman, KAS e OFW tendo por análise as curvas de DSC ou TG. Consta-se que E varia muito pouco ao longo da gama de α .

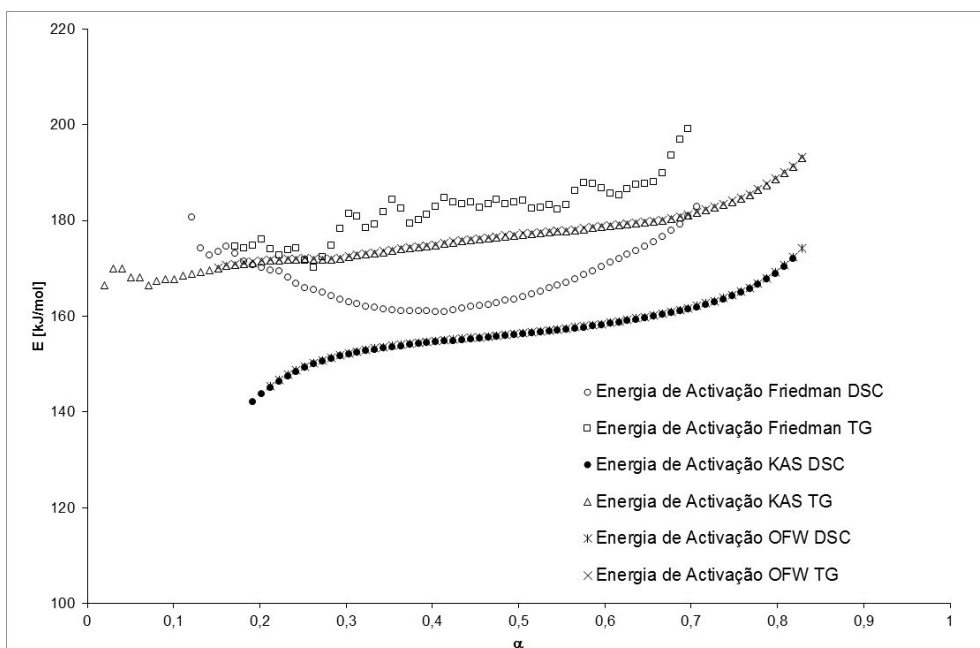


Figura 3.8: Energia de ativação em função de α , segundo os métodos de Friedman, KAS e OFW-RDX.

Como os métodos KAS e OFW se baseiam em princípios muito semelhantes, os resultados apresentam uma evolução praticamente coincidente. Pela Tabela 3.9 constata-se que a gama de α representativa dos métodos OFW e KAS é praticamente coincidente, com exceção do grau de decomposição inicial para o método KAS baseado nas curvas TG. Por seu lado, o método de Friedman restringe a gama do grau de decomposição. Em relação à gama de temperatura representativa pode-se afirmar que esta é praticamente igual para qualquer dos métodos aplicados com exceção da temperatura inicial do método KAS baseado nas curvas TG.

No que diz respeito aos valores da energia de ativação, embora varie ao longo do processo de decomposição poder-se-á considerar como aceitáveis os valores médios apresentados. Contudo, é evidente que os valores obtidos com base nas curvas de DSC apresentam uma

ordem de grandeza inferior aos obtidos com base nas curvas TG. Este facto poderá dever-se numa primeira abordagem às aproximações e ajustes matemáticos utilizados para o efeito e por outro lado a questões relativas à temperatura de *onset*.

Os valores aproximadamente constantes de E com α no caso do RDX sugerem que será razoável prosseguir com a análise cinética segundo os modelos cinéticos apresentados.

Tabela 3.9: Energia de ativação, gama de temperatura e grau de decomposição, segundo os métodos de isoconversão Friedman, KAS e OFW – RDX.

| Método | Gama de α | Gama de temperatura [K] ¹³ | E [kJ/mol] |
|----------|------------------|---------------------------------------|---------------|
| OFW-CAD | | | |
| DSC | 0,20 – 0,83 | 490,3 – 529,5 | 157,50 ± 6,27 |
| TG | 0,15 – 0,83 | 492,5 – 528,4 | 177,58 ± 5,23 |
| FRIEDMAN | | | |
| DSC | 0,12 – 0,71 | 480,1 – 525,7 | 167,86 ± 6,00 |
| TG | 0,29 – 0,74 | 497,1 – 525,5 | 182,16 ± 6,08 |
| KAS | | | |
| DSC | 0,18 – 0,82 | 504,0 – 529,2 | 156,73 ± 6,18 |
| TG | 0,02 – 0,83 | 465,8 – 528,4 | 176,75 ± 5,97 |

3.4.2 PBX RH8515

No caso do PBX RH8515 observa-se uma variação de E durante a fase intermédia do processo de conversão de massa e com o avançar do processo de decomposição verifica-se uma ligeira tendência de diminuição do valor da energia de ativação (*vd.* Figura 3.9). A Tabela 3.10 mostra que existe uma boa concordância de valores por aplicação do mesmo método, a curvas de DSC e TG. Para além disso verifica-se que o desvio padrão da energia de ativação apresenta valores bastante aceitáveis para este tipo de análise. A maior variação obtida nos valores de E verifica-se para as curvas TG segundo o método de Friedman.

Quanto à gama de α , a análise efetuada segundo o método de Friedman, conduziu a uma maior restrição para o limite superior da mesma. Este facto está relacionado com a própria metodologia aplicada e a sua dependência da taxa de aquecimento, que embora considerada constante ao longo de toda a transformação, constata-se que a mesma sofre pequenas flutuações no decorrer do processo de decomposição.

¹³ Valores limites médios das temperaturas a diferentes taxas de aquecimento, mas para o mesmo grau de conversão.

Outro aspeto a realçar é que a gama de α considerada pelas curvas TG e segundo a análise de OFW – CAD, conduz a uma gama de temperaturas fora do habitual para os restantes métodos. Uma justificação para este facto prende-se com a forma da curva TG, junto à fase final de reação, onde se verificou que o processo de decomposição é bastante lento, e por outro lado, na análise feita, foi tido em conta toda a extensão da reação. Dever-se-ia ter truncado os dados experimentais de forma a corrigir este efeito.

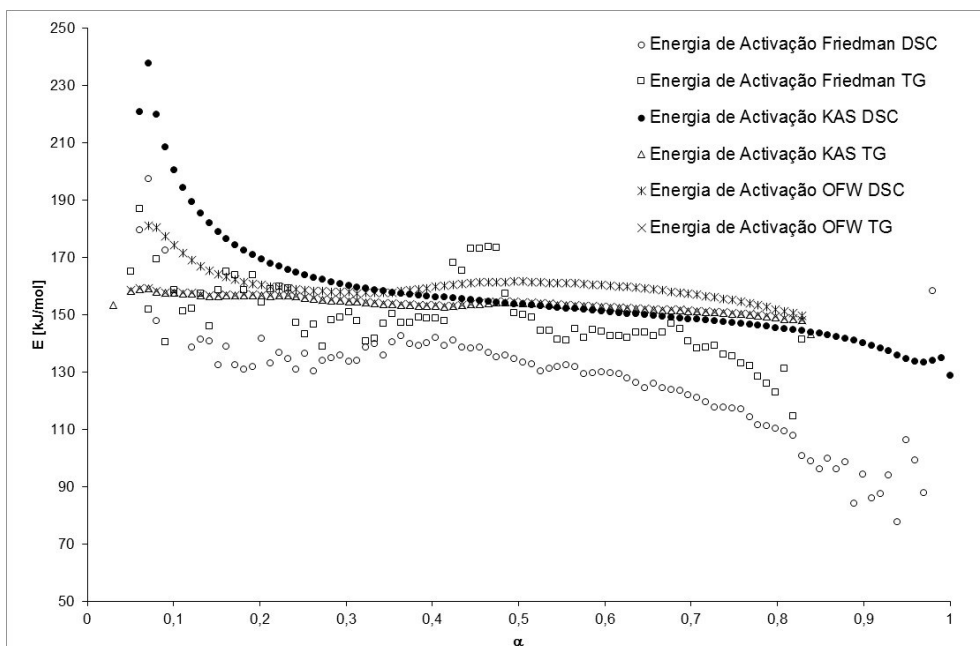


Figura 3.9: Energia de ativação em função de α , segundo os métodos de Friedman, KAS e OFW-PBX RH8515.

Tabela 3.10: Energia de ativação, gama de temperatura e grau de conversão, segundo os métodos de isoconversão Friedman, KAS e OFW – PBX RH8515.

| Método | Gama de α | Gama de temperatura | | E [kJ/mol] |
|-----------|------------------|---------------------|--|-----------------|
| | | [K] ¹⁴ | | |
| OFW – CAD | | | | |
| DSC | 0,07 – 1,00 | 485,2 – 541,2 | | 155,01 ± 6,35 |
| TG | 0,05 – 0,84 | 472,6 – 863,8 | | 153,56 ± 2,85 |
| FRIEDMAN | | | | |
| DSC | 0,12 – 0,71 | 483,1 – 521,6 | | 134,03 ± 5,50 |
| TG | 0,07 – 0,75 | 472,6 – 522,6 | | 149,95 ± 11,64 |
| KAS | | | | |
| DSC | 0,18 – 0,90 | 486,3 – 525,5 | | 154,76 ± 6,75 |
| TG | 0,05 – 0,84 | 468,8 – 525,5 | | 153,67 ± 2,86 |

¹⁴ Valores limites médios das temperaturas a diferentes taxas de aquecimento, mas para o mesmo grau de conversão.

3.4.3 PBX RHD8515

O efeito da adição de DOS provoca alterações significativas no valor da E no PBX de base RDX, não permitindo obter um valor médio com boa aceitabilidade (Figura 3.10). A análise efetuada às curvas de DSC com base nos métodos de OFW e KAS, é a que apresentam uma menor variação no decurso da decomposição, e por conseguinte será considerada para obter um valor médio. Contudo, a variação apresentada pelas outras curvas e métodos não devem ser vistas como resultados a excluir, antes pelo contrário, demonstram apenas que o critério de invariância de E com α deve ser encarado como um fator de análise e não como condição fundamental de aplicabilidade dos métodos.

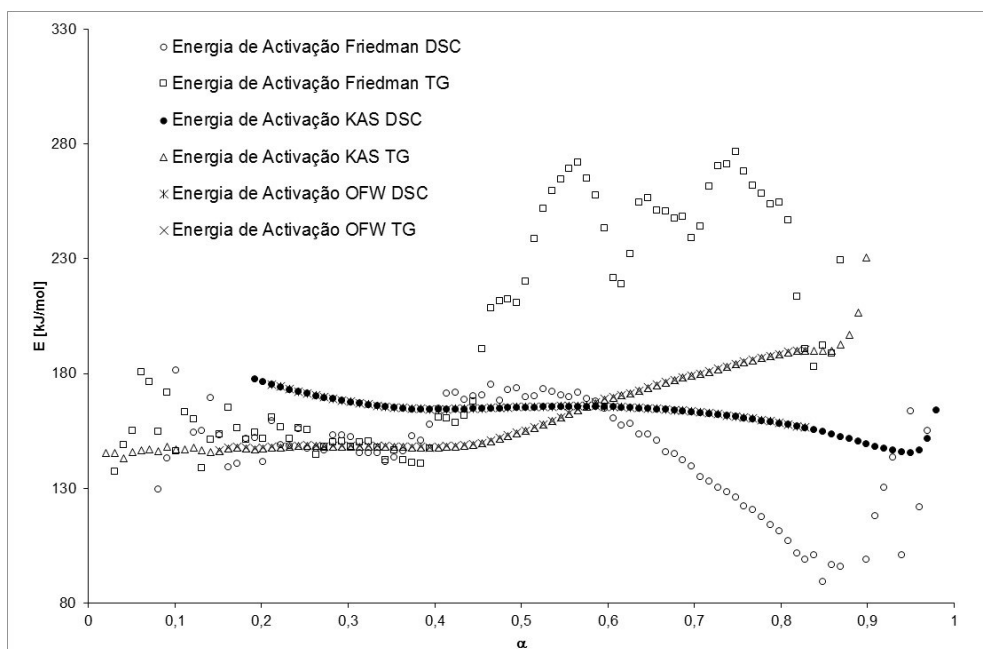


Figura 3.10: Energia de ativação em função de α , segundo os métodos de Friedman, KAS e OFW-PBX RHD8515.

O desvio padrão apresentado na Tabela 3.11 segundo os métodos OFW e KAS, com base nas curvas de DSC, confirmam a constância de E ao longo de grande parte do processo de conversão.

Tabela 3.11: Energia de ativação, gama de temperatura e grau de conversão, segundo os métodos de isoconversão Friedman, KAS e OFW – PBX RHD8515.

| Método | Gama de α | Gama de temperatura [K] | E [kJ/mol] |
|----------|------------------|-------------------------|----------------|
| OFW-CAD | | | |
| DSC | 0,20 – 0,83 | 493,6 – 522,1 | 165,32 ± 3,93 |
| TG | 0,01 – 0,83 | 490,0 – 520,4 | 161,57 ± 15,26 |
| FRIEDMAN | | | |
| DSC | 0,09 – 0,69 | 485,0 – 519,6 | 157,35 ± 11,42 |
| TG | 0,06 – 0,87 | 475,5 – 521,3 | 198,21 ± 47,50 |
| KAS | | | |
| DSC | 0,19 – 0,91 | 493,1 – 524,2 | 164,02 ± 5,85 |
| TG | 0,02 – 0,90 | 458,8 – 522,1 | 162,13 ± 15,03 |

3.4.4 PBX RHD8515

A introdução do IPDI, no PBX de base RDX, originou uma variação bastante mais acentuada dos valores de E , o que inviabilizou a apresentação de um valor médio com boa aceitabilidade (Figura 3.11), aliás não fazia sentido que assim fosse (*cf.* §2.6). A análise efetuada às curvas de DSC e TG com base nos métodos de OFW e KAS, apresentam uma elevada sobreposição de resultados no decurso da decomposição.

A variação de E evidencia um comportamento semelhante à do PBX RHD8515. Perante o comportamento evidenciado pelas diversas curvas, não é possível evidenciar uma tendência de comportamento para a energia de ativação, em função do grau de conversão de massa.

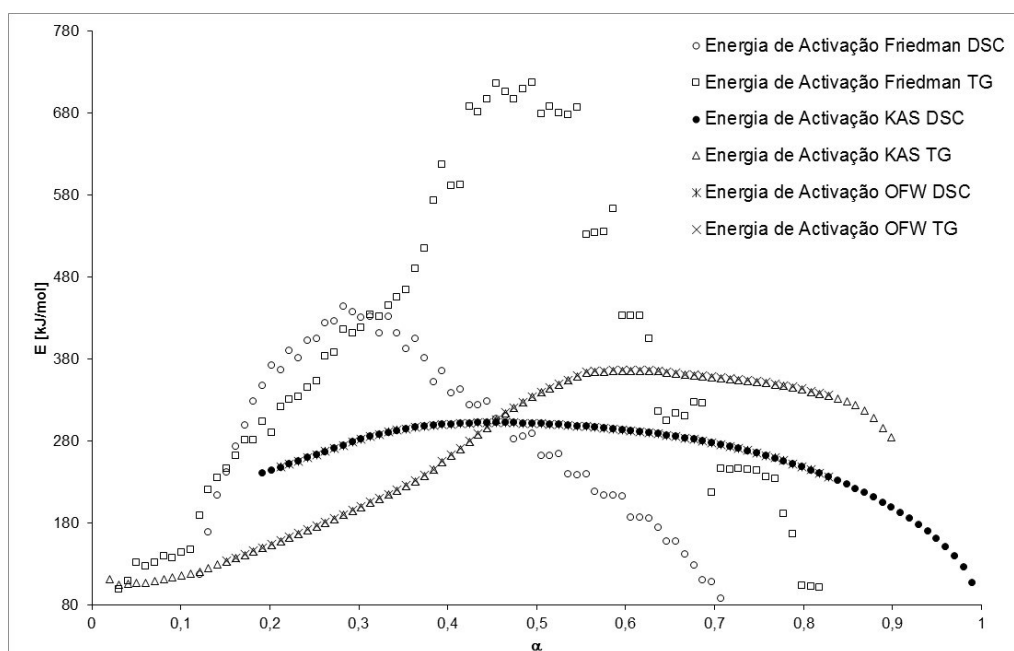


Figura 3.11: Energia de ativação em função de α , segundo os métodos de Friedman, KAS e OFW-PBX RHD8515.

Pela Tabela 3.12 constata-se que o desvio padrão é muito significativo em relação ao valor médio apresentado. Apenas os resultados obtidos pelos métodos OFW e KAS a partir das curvas de DSC, permitem considerar uma certa invariância de E ao longo de grande parte do processo de conversão.

Tabela 3.12: Energia de ativação, gama de temperatura e grau de conversão, segundo os métodos de isoconversão Friedman, KAS e OFW – PBX RHD18515.

| Método | Gama de α | Gama de temperatura [K] | E [kJ/mol] |
|----------|------------------|-------------------------|-----------------|
| OFW-CAD | | | |
| DSC | 0,10 – 0,83 | 484,1 – 505,1 | 275,43 ± 19,36 |
| TG | 0,01 – 0,83 | 476,9 – 502,7 | 285,95 ± 72,90 |
| FRIEDMAN | | | |
| DSC | 0,09 – 0,69 | 483,5 – 502,7 | 294,43 ± 102,12 |
| TG | 0,06 – 0,62 | 470,4 – 501,7 | 464,11 ± 186,31 |
| KAS | | | |
| DSC | 0,19 – 0,91 | 497,4 – 507,7 | 274,65 ± 28,85 |
| TG | 0,02 – 0,90 | 456,6 – 504,5 | 262,00 ± 97,53 |

3.5 ENERGIA DE ATIVAÇÃO PELOS MÉTODOS ITERATIVOS APLICADOS A FRIEDMAN, KAS E OFW

De modo a evidenciar o método iterativo aplicado, compilou-se na Tabela 3.13 os valores médios da energia de ativação e desvio padrão de acordo com os métodos iterativos de isoconversão Friedman, KAS e OFW (para uma consulta mais pormenorizada *vd.* Apêndice).

A Figura 3.12 resume o processo de correção iterativo aplicado ao RDX de acordo com os métodos Friedman, KAS e OFW tendo por base as curvas DSC e TG.

Relativamente ao PBX RH8515 (Figura 3.13), os valores de E apresentam a mesma tendência anteriormente referida. É notório uma variação ligeiramente pronunciada para α próximo de 0,5, com base na curva de TG e segundo o método de Friedman.

Para o PBX RHD8515 (Figura 3.14), os valores de E apresentam a mesma tendência de comportamento evidenciado na Figura 3.10.

A adição de IPDI ao explosivo plástico de base RDX, PBX RHD8515, mostra maior dificuldade de um modelo de um único estágio poder representar o processo de decomposição. Constata-se que os valores de E , com base na curva DSC, segundo o método OFW, não permite registar nenhum valor ao longo do processo de decomposição

(Figura 3.15). O mesmo método, mas para a curva TG, apresenta resultados que não vão além de 0,40.

Tabela 3.13: Energia de ativação, gamas de temperatura e grau de conversão, segundo os métodos iterativos de isoconversão de Friedman, KAS e OFW – RDX e PBX's de base RDX.

| Método | Gama de α | Gama de temperatura [K] | E [kJ/mol] |
|---------------------|------------------|-------------------------|-----------------|
| RDX | | | |
| OFW-CAD | | | |
| DSC | 0,20 – 0,83 | 490,3 – 529,5 | 155,17 ± 9,29 |
| TG | 0,15 – 0,83 | 492,5 – 528,4 | 174,98 ± 6,29 |
| FRIEDMAN | | | |
| DSC | 0,12 – 0,71 | 480,1 – 525,7 | 175,29 ± 6,70 |
| TG | 0,29 – 0,74 | 497,1 – 525,5 | 189,67 ± 7,18 |
| KAS | | | |
| DSC | 0,18 – 0,82 | 504,0 – 529,2 | 161,65 ± 6,98 |
| TG | 0,02 – 0,83 | 465,8 – 528,4 | 181,13 ± 3,39 |
| PBX RH8515 | | | |
| OFW-CAD | | | |
| DSC | 0,07 – 1,00 | 485,2 – 541,2 | 154,26 ± 19,72 |
| TG | 0,05 – 0,84 | 472,6 – 863,8 | 147,46 ± 11,79 |
| FRIEDMAN | | | |
| DSC | 0,12 – 0,71 | 483,1 – 521,6 | 134,37 ± 17,42 |
| TG | 0,07 – 0,75 | 472,6 – 522,6 | 156,26 ± 11,30 |
| KAS | | | |
| DSC | 0,18 – 0,90 | 486,3 – 525,6 | 160,58 ± 15,72 |
| TG | 0,05 – 0,84 | 468,8 – 525,5 | 158,29 ± 3,04 |
| PBX RHD8515 | | | |
| OFW-CAD | | | |
| DSC | 0,20 – 0,83 | 493,6 – 522,1 | 167,75 ± 26,41 |
| TG | 0,01 – 0,83 | 490,0 – 520,4 | 163,00 ± 26,15 |
| FRIEDMAN | | | |
| DSC | 0,09 – 0,69 | 485,0 – 519,6 | 151,11 ± 23,18 |
| TG | 0,06 – 0,87 | 475,5 – 521,3 | 200,77 ± 47,52 |
| KAS | | | |
| DSC | 0,19 – 0,91 | 493,1 – 524,2 | 168,44 ± 8,25 |
| TG | 0,02 – 0,90 | 458,8 – 522,1 | 166,68 ± 18,17 |
| PBX RHD18515 | | | |
| OFW-CAD | | | |
| DSC | - | - | - |
| TG | 0,10 – 0,30 | 476,9 – 499,5 | 163,22 ± 47,24 |
| FRIEDMAN | | | |
| DSC | 0,15 – 0,65 | 486,7 – 502,4 | 310,25 ± 92,34 |
| TG | 0,10 – 0,70 | 476,9 – 502,0 | 411,89 ± 175,47 |
| KAS | | | |
| DSC | 0,20 – 0,95 | 488,6 – 511,2 | 269,32 ± 43,89 |
| TG | 0,20 – 0,80 | 485,1 – 502,5 | 298,31 ± 79,34 |

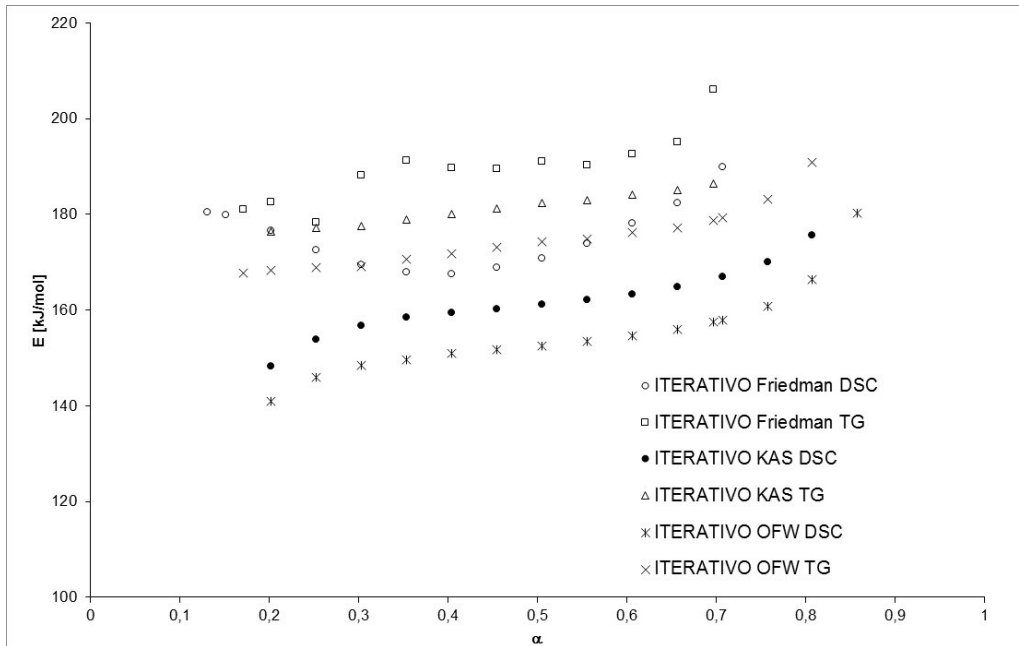


Figura 3.12: Energia de ativação em função de α , segundo os métodos iterativos de isoconversão de Friedman, KAS e OFW – RDX.

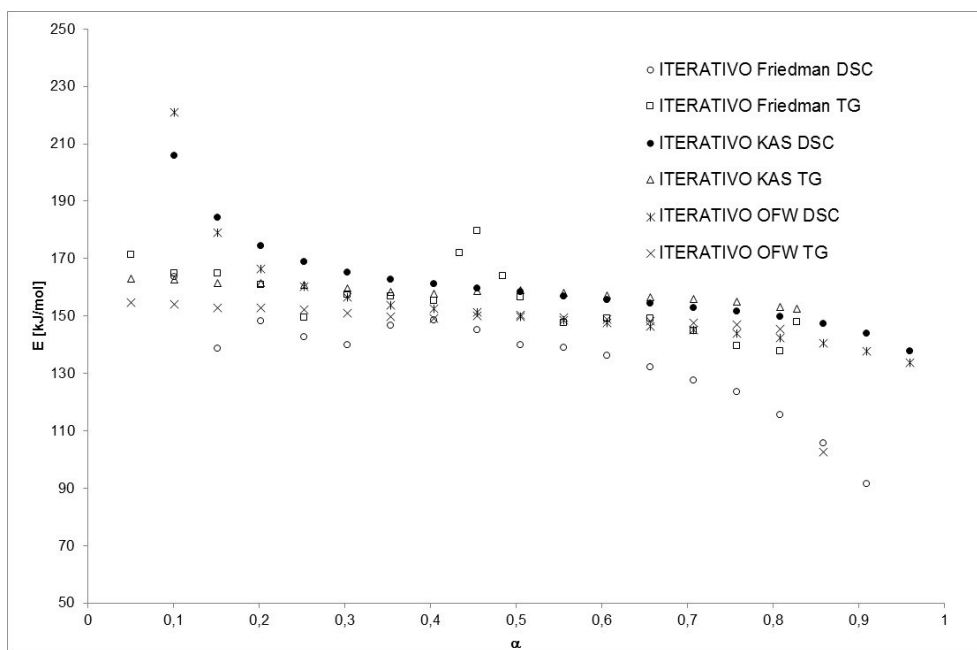


Figura 3.13: Energia de ativação em função de α , segundo os métodos iterativos de isoconversão de Friedman, KAS e OFW – PBX RH8515.

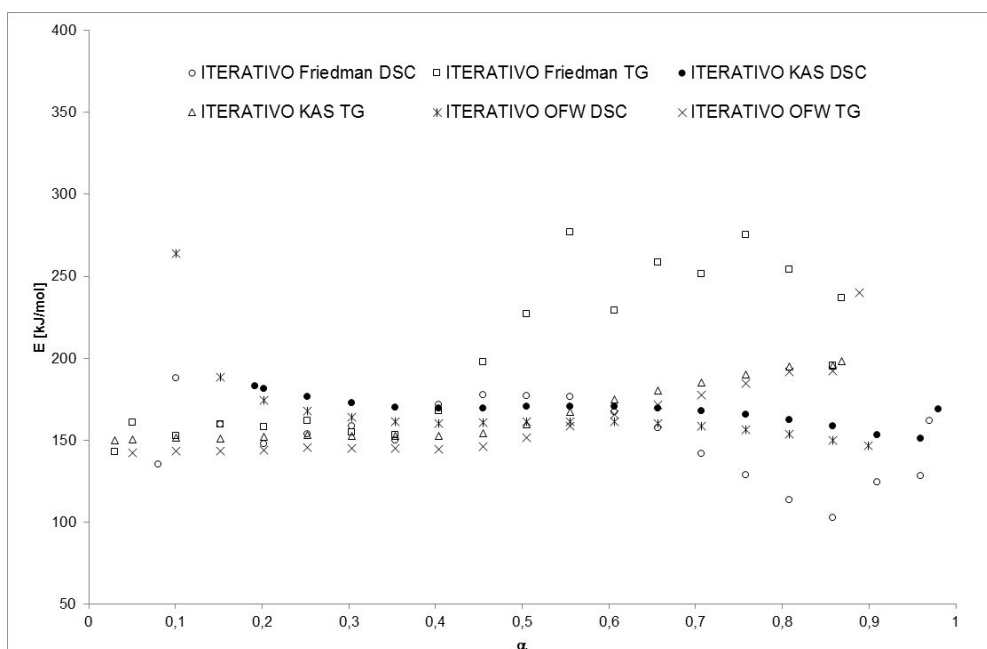


Figura 3.14: Energia de ativação em função de α , segundo os métodos iterativos de isoconversão de Friedman, KAS e OFW – PBX RHD8515.

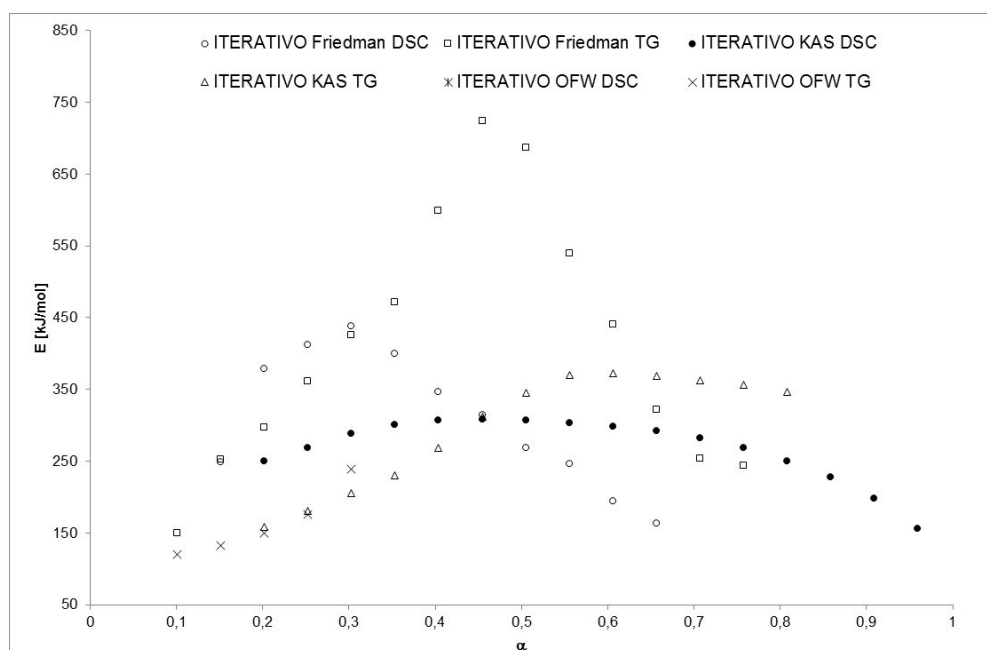


Figura 3.15: Energia de ativação em função de α , segundo os métodos iterativos de isoconversão de Friedman, KAS e OFW – PBX RHD18515.

Os resultados obtidos segundo o método de Friedman apresentam uma variação muito significativa ao longo do processo de decomposição, principalmente para os resultados obtidos com base nas curvas TG.

Com o método KAS, baseado nas curvas DSC, a tendência corretiva do método iterativo procede a pequenas alterações nos valores. Já no que diz respeito aos valores com base

nas curvas TG, a correção efetuada diminui efetivamente a alternância de valores, e de forma bastante acentuada.

3.6 MODELOS CINÉTICOS

3.6.1 RDX

Os valores de E são praticamente constantes e por isso independentes da fração de conversão na gama de $0,3 \leq \alpha \leq 0,7$, com um intervalo de confiança de $\pm 10\%$. Algumas variações de E observadas para valores menores e maiores de α , podem ser devidas a erros maiores ocorridos na definição da linha de base para as curvas DSC.

Apresentados os resultados obtidos relativos à E e à gama de α e temperatura prossegue-se a análise com o objetivo de caracterizar os modelos cinéticos anteriormente referidos, SB (m, n) e JMA (n).

Na Figura 3.16 apresentam-se as representações de $\frac{d\alpha}{dt}$ vs. T baseadas nas curvas DSC e TG, para as diferentes taxas de aquecimento aplicadas. Como seria de esperar, o aspeto de ambos os gráficos é muito semelhante, embora existam ligeiras diferenças nos valores, fruto da origem dos dados e o seu tratamento matemático. A escolha do início e fim da conversão, dada a dificuldade subjacente à sua definição, principalmente nas curvas de DSC, apresenta-se como um fator de possível fonte de erro. O mesmo sucede com as curvas TG, embora mais fáceis de caracterizar. Como muitas vezes o início e o fim da conversão fazem-se de forma suave, a sua caracterização pode ser fonte de erro. Como sugestão deve-se optar por conjugar ambas as curvas, tentando-se minimizar o efeito referido.

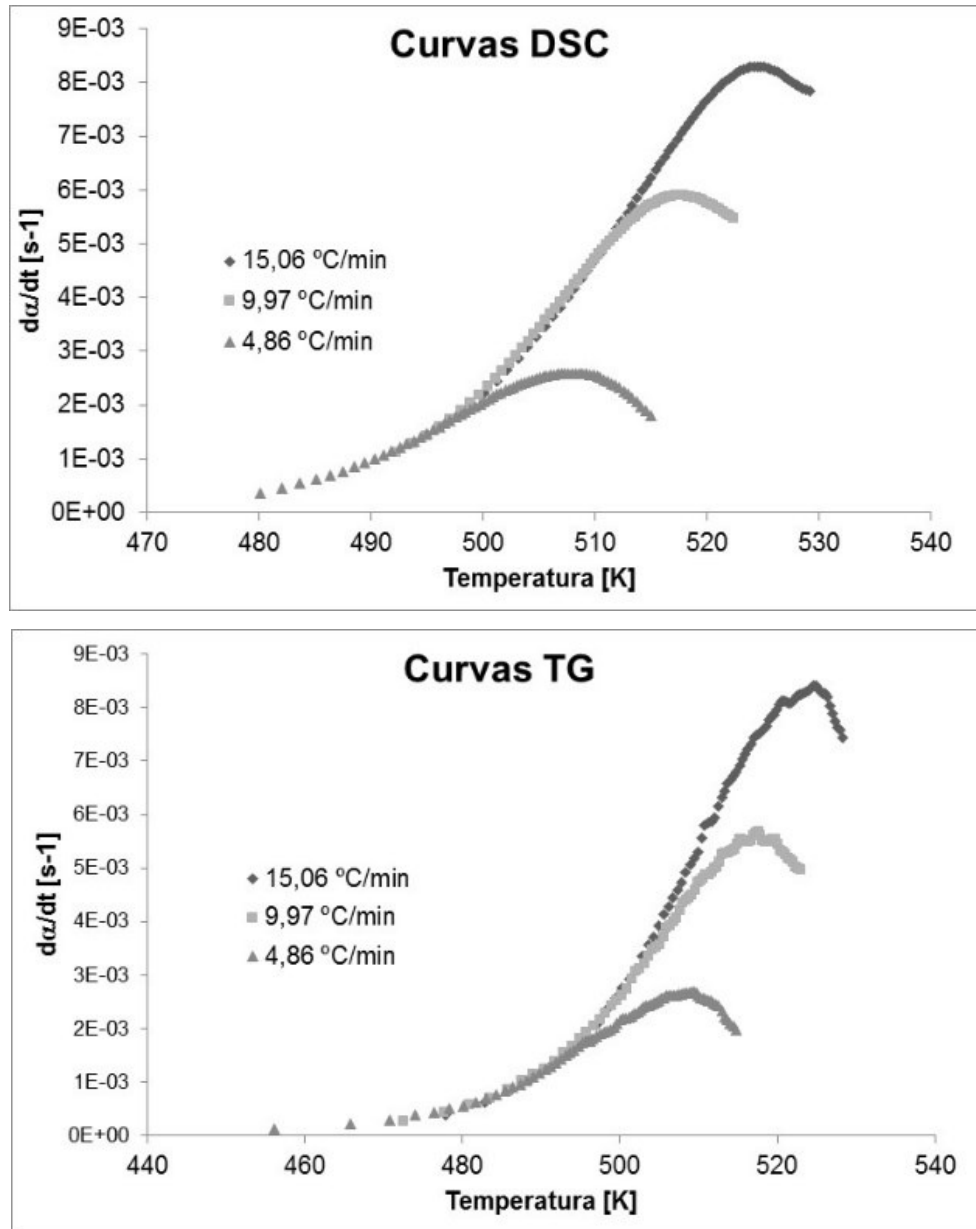


Figura 3.16: Curvas $d\alpha/dt$ vs. T , de acordo com as curvas DSC e TG – RDX.

O passo seguinte foi determinar a função representativa do modelo cinético, tendo sido adotado para o efeito uma distribuição gráfica de $d\alpha/d\theta$ em função de α . Isto permitiu identificar uma forma côncava (Figura 3.17), i.e, $\alpha_M \neq 0$, o que indica que o processo é possivelmente descrito pelo modelo empírico SB (m, n) e JMA (n).

Os parâmetros m e n do modelo SB (m, n) foram determinados de acordo com as equações (2.59) e (2.60). O parâmetro n do modelo JMA (n) foi determinado de acordo com a equação (2.62). A Figura 3.18 mostra uma representação típica de tal ajustamento relativo ao modelo SB (m, n).

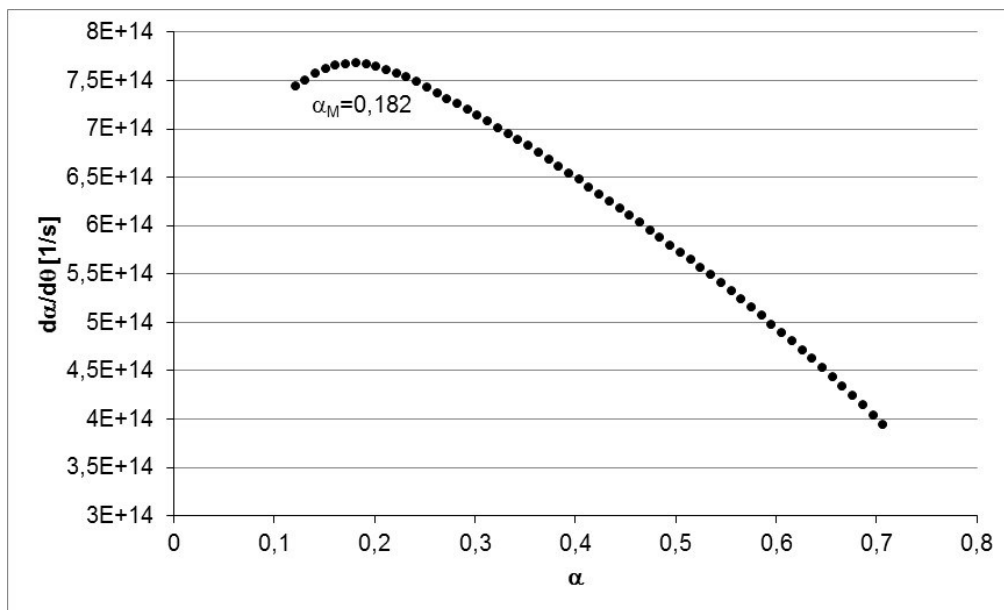


Figura 3.17: Representação típica de $\frac{d\alpha}{d\theta}$ vs. α para determinação de α_M .

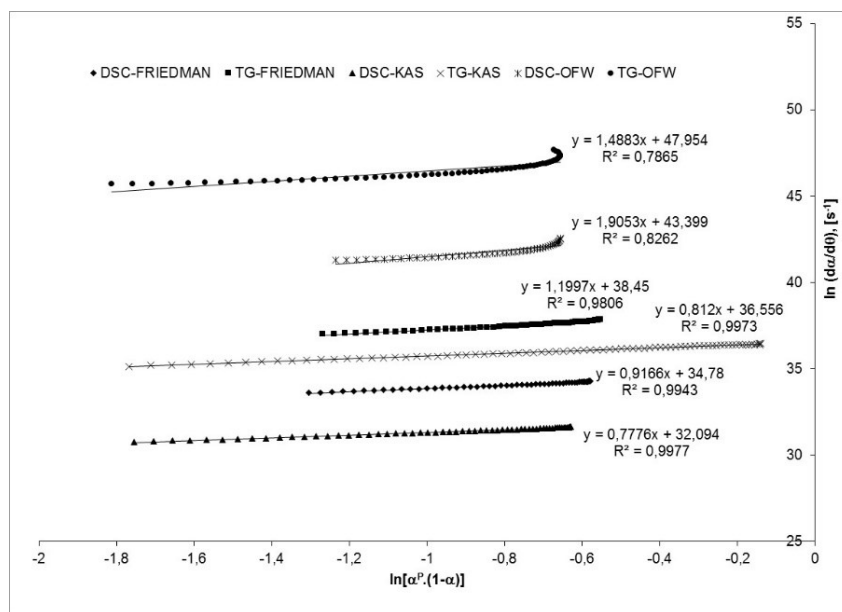


Figura 3.18: Representação típica do parâmetro cinético n, relativo ao modelo cinético SB (m, n) através de regressão linear da equação (2.59) – Taxa de aquecimento de 15 °C/min.

Depois de se determinar as funções $h(\alpha) = \alpha^m \cdot (1-\alpha)^n$ para o modelo cinético SB (m, n) e $h(\alpha) = n \cdot (1-\alpha) \left[-\ln(1-\alpha) \right]^{1-1/n}$ para o modelo JMA (n), torna-se necessário verificar a sua adequabilidade. Para tal recorre-se à representação gráfica de $h(\alpha)$ vs. $\frac{d\alpha}{d\theta}$, que deverá apresentar um perfil aproximadamente linear, com um bom fator de correlação. A Figura 3.19 ilustra esta situação para as curvas de DSC, segundo a análise de Friedman e

revela pelos coeficientes de correlação, que ambos os modelos cinéticos podem ser considerados válidos para descrever o processo de decomposição em estudo.

A ordenada na origem da extrapolação da equação (2.59) conduz aos valores de $\ln A$ apresentados na Tabela 3.14.

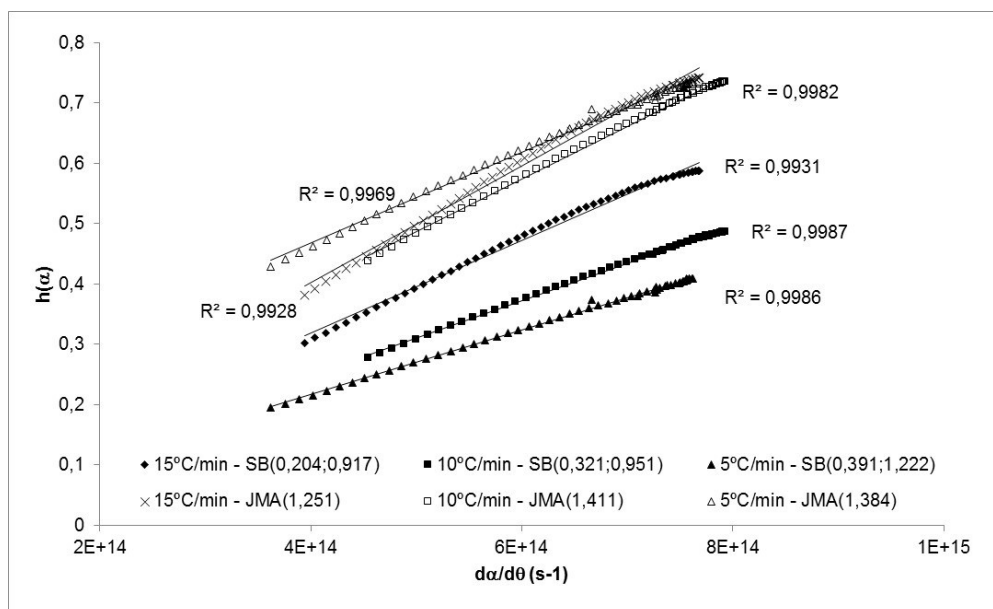


Figura 3.19: Representação gráfica de $h(\alpha)$ vs. $\frac{d\alpha}{d\theta}$. Modelos cinéticos SB (m, n) e JMA (n) aplicados às curvas DSC – Friedman.

Tabela 3.14: Fator pré-exponencial, $\ln A$, obtidos pelos métodos de isoconversão – RDX.

| Método | Curva | Taxa de aquecimento, β [°C/min] | | | Média |
|----------|-------|---------------------------------------|-------|-------|------------------|
| | | 15 | 10 | 5 | |
| Friedman | DSC | 34,78 | 35,02 | 35,15 | $34,98 \pm 0,19$ |
| | TG | 38,45 | 38,47 | 38,57 | $38,50 \pm 0,07$ |
| KAS | DSC | 32,09 | 32,34 | 32,61 | $32,35 \pm 0,26$ |
| | TG | 36,56 | 36,63 | 36,66 | $36,62 \pm 0,05$ |
| OFW | DSC | 43,40 | 43,70 | 43,76 | $43,62 \pm 0,20$ |
| | TG | 47,95 | 47,85 | 48,54 | $48,11 \pm 0,37$ |

Na Tabela 3.15 são apresentados os valores de $\ln A$ por aplicação do método iterativo sobre os métodos de isoconversão de Friedman, KAS e OFW.

O fator pré-exponencial pode ser determinado a partir do declive da representação gráfica de $\left(\frac{d\alpha}{d\theta}\right)$ vs. $f(\alpha)$. Para que o erro seja menor, devido a uma má escolha da função $f(\alpha)$,

a qual é à partida desconhecida, deve-se escolher o modelo cinético que mais se adequa, mas de forma independente. Igualmente deve ser testado a estabilidade do valor de A com α na gama da análise térmica.

Tabela 3.15: Fator pré-exponencial, $\ln A$, obtidos pela equação (2.59) – métodos de isoconversão iterativos – RDX.

| Método iterativo | Curva | Taxa de aquecimento, β [$^{\circ}\text{C}/\text{min}$] | | | Média |
|------------------|-------|--|-------|-------|------------------|
| | | 15 | 10 | 5 | |
| Friedman | DSC | 36,50 | 36,87 | 36,83 | $36,73 \pm 0,21$ |
| | TG | 40,29 | 40,31 | 40,45 | $40,35 \pm 0,09$ |
| KAS | DSC | 33,27 | 33,44 | 33,70 | $33,47 \pm 0,21$ |
| | TG | 38,30 | 38,29 | 38,41 | $38,33 \pm 0,07$ |
| OFW | DSC | 42,70 | 43,15 | 43,27 | $43,04 \pm 0,30$ |
| | TG | 48,02 | 47,53 | 47,97 | $47,84 \pm 0,27$ |

Na Tabela 3.16 constata-se que a variação de $\ln A$ é bastante reduzida e uma observação mais atenta leva à possível exclusão dos valores apresentados segundo o método OFW e para ambas as curvas de origem, DSC e TG. O valor do coeficiente de regressão linear justifica tal opção. Por outro lado, os valores apresentados com base nos métodos de Friedman e KAS já constituem uma boa fonte de informação. Com isto realça-se o grau de adequabilidade destes métodos para a determinação dos parâmetros termoquímicos.

De igual modo apresenta-se na Tabela 3.17 os valores obtidos de acordo com os métodos iterativos de isoconversão Friedman, KAS e OFW, para o ME RDX.

É extremamente difícil ou mesmo impossível dar um significado físico real aos expoentes m e n o que é uma limitação a ter em conta. Como o valor de A é obtido a partir de uma função empírica terá necessariamente um significado empírico. Ainda assim, os modelos empíricos SB (m, n) e JMA (n) tornaram possível descrever de uma forma mais ou menos precisa o processo de decomposição real. A sensibilidade dos modelos ao processo e a sua flexibilidade na descrição de várias formas das curvas de $d\alpha/d\theta$ vs. α que satisfaçam a condição $\alpha_M \neq 0$ são importantes nos estudos cinéticos com objetivos comparativos.

Tabela 3.16: Parâmetros cinéticos segundo os modelos SB (m, n) e JMA (n) – métodos de isoconversão Friedman, KAS e OFW – RDX.

| β [°C/min] | α_p | α_M | SB (m, n) ¹⁵ | | | JMA (n) ¹⁶ | | |
|-----------------------|------------|------------|-------------------------|-------|-----------------|-----------------------|-------------------------------|--------------|
| | | | m | n | R ¹⁷ | n | $\ln A$ [s ⁻¹] | |
| DSC – Friedman | | | | | | | | |
| 5 | 0,616 | 0,242 | 0,391 | 1,222 | 0,999 | | 1,384 | |
| 10 | 0,667 | 0,253 | 0,321 | 0,951 | 0,999 | 34,98 ± 0,01 | 1,411 | 34,55 ± 0,03 |
| 15 | 0,657 | 0,182 | 0,204 | 0,917 | 0,994 | | 1,251 | |
| TG – Friedman | | | | | | | | |
| 5 | 0,606 | 0,172 | 0,278 | 1,343 | 0,978 | | 1,232 | |
| 10 | 0,667 | 0,172 | 0,242 | 1,168 | 0,985 | 38,50 ± 0,04 | 1,232 | 38,03 ± 0,08 |
| 15 | 0,697 | 0,172 | 0,249 | 1,200 | 0,981 | | 1,232 | |
| DSC – KAS | | | | | | | | |
| 5 | 0,616 | 0,283 | 0,501 | 1,269 | 0,998 | | 1,498 | |
| 10 | 0,667 | 0,283 | 0,334 | 0,846 | 0,997 | 32,35 ± 0,01 | 1,498 | 31,88 ± 0,02 |
| 15 | 0,657 | 0,202 | 0,197 | 0,778 | 0,998 | | 1,291 | |
| TG – KAS | | | | | | | | |
| 5 | 0,606 | 0,040 | 0,043 | 1,025 | 0,997 | | 1,043 | |
| 10 | 0,667 | 0,040 | 0,036 | 0,856 | 0,998 | 36,62 ± 0,01 | 1,043 | 36,64 ± 0,04 |
| 15 | 0,697 | 0,030 | 0,025 | 0,812 | 0,997 | | 1,032 | |
| DSC – OFW | | | | | | | | |
| 5 | 0,616 | 0,212 | 0,327 | 1,215 | 0,881 | | 1,313 | |
| 10 | 0,667 | 0,212 | 0,444 | 1,648 | 0,865 | 43,64 ± 0,15 | 1,313 | 42,77 ± 0,22 |
| 15 | 0,657 | 0,212 | 0,513 | 1,905 | 0,826 | | 1,313 | |
| TG – OFW | | | | | | | | |
| 5 | 0,606 | 0,152 | 0,224 | 1,253 | 0,905 | | 1,197 | |
| 10 | 0,667 | 0,212 | 0,326 | 1,210 | 0,878 | 48,12 ± 0,16 | 1,313 | 47,53 ± 0,21 |
| 15 | 0,697 | 0,152 | 0,266 | 1,488 | 0,787 | | 1,197 | |

¹⁵ $h(\alpha) = \alpha^m \cdot (1 - \alpha)^n$

¹⁶ $h(\alpha) = n \cdot (1 - \alpha) [-\ln(1 - \alpha)]^{1-1/n}$

¹⁷ Pior coeficiente de regressão linear obtido pela aplicação da equação do modelo SB (m, n), Tabela 2.11, a cada ensaio.

¹⁸ O fator pré-exponencial foi obtido pela aplicação da equação $\ln A = \frac{d\alpha}{dt} \cdot \frac{1}{h(\alpha)}$, respectivamente para cada modelo cinético.

Tabela 3.17: Parâmetros cinéticos segundo os modelos SB (m, n) e JMA (n) – métodos iterativos de isoconversão Friedman, KAS e OFW – RDX.

| β [°C/min] | α_p | α_M | SB (m, n) | | | JMA (n) | | |
|-----------------------|------------|------------|-----------|-------|-------|-------------------------------|-------|-------------------------------|
| | | | m | n | R | $\ln A$ [s ⁻¹] | n | $\ln A$ [s ⁻¹] |
| DSC – Friedman | | | | | | | | |
| 5 | 0,616 | 0,202 | 0,299 | 1,182 | 1,000 | | 1,291 | |
| 10 | 0,667 | 0,253 | 0,357 | 1,058 | 0,989 | 36,73 ± 0,01 | 1,411 | 36,33 ± 0,04 |
| 15 | 0,657 | 0,152 | 0,168 | 0,941 | 0,995 | | 1,197 | |
| TG – Friedman | | | | | | | | |
| 5 | 0,606 | 0,172 | 0,298 | 1,436 | 0,972 | | 1,232 | |
| 10 | 0,667 | 0,172 | 0,259 | 1,249 | 0,978 | 40,35 ± 0,05 | 1,232 | 39,81 ± 0,11 |
| 15 | 0,697 | 0,172 | 0,268 | 1,292 | 0,971 | | 1,232 | |
| DSC – KAS | | | | | | | | |
| 5 | 0,616 | 0,253 | 0,419 | 1,240 | 0,998 | | 1,411 | |
| 10 | 0,667 | 0,253 | 0,279 | 0,827 | 0,998 | 33,47 ± 0,01 | 1,411 | 33,06 ± 0,02 |
| 15 | 0,657 | 0,202 | 0,207 | 0,816 | 0,995 | | 1,291 | |
| TG – KAS | | | | | | | | |
| 5 | 0,606 | 0,202 | 0,350 | 1,383 | 0,972 | | 1,291 | |
| 10 | 0,667 | 0,202 | 0,302 | 1,195 | 0,982 | 38,33 ± 0,05 | 1,291 | 37,75 ± 0,10 |
| 15 | 0,697 | 0,202 | 0,314 | 1,240 | 0,970 | | 1,291 | |
| DSC – OFW | | | | | | | | |
| 5 | 0,616 | 0,202 | 0,301 | 1,190 | 0,874 | | 1,291 | |
| 10 | 0,667 | 0,202 | 0,419 | 1,653 | 0,914 | 43,03 ± 0,12 | 1,291 | 42,24 ± 0,19 |
| 15 | 0,657 | 0,202 | 0,437 | 1,727 | 0,865 | | 1,291 | |
| TG – OFW | | | | | | | | |
| 5 | 0,606 | 0,172 | 0,304 | 1,464 | 0,945 | | 1,232 | |
| 10 | 0,667 | 0,253 | 0,544 | 1,611 | 0,920 | 47,91 ± 0,13 | 1,411 | 46,87 ± 0,23 |
| 15 | 0,697 | 0,202 | 0,546 | 2,157 | 0,813 | | 1,291 | |

3.6.2 PBX RH8515

Da análise efetuada ao PBX RH8515 constata-se que apenas as resultantes das curvas de DSC, segundo os métodos de Friedman e KAS apresentam uma aceitabilidade razoável para poderem ser descritas pelo modelo cinético SB (m, n) (Tabela 3.18).

Por exemplo, para o método SB (m, n) houve situações em que os parâmetros cinéticos não apresentavam um coeficiente de correlação considerado aceitável (inferior a 0,9) e outras em que a representação de $\ln(d\alpha/d\theta)$ vs. $\ln(\alpha^p \cdot (1-\alpha))$ é aproximadamente constante, o que conduz diretamente ao valor de $\ln A$. Neste caso o declive é nulo e portanto $n = 0$.

Para o modelo cinético JMA (n) obtiveram-se valores de $n \leq 1$, correspondentes à situação linear ou côncavo. O valor $n \leq 1$ indica que para o modelo cinético JMA (n), $(d\alpha/d\theta)$ apresenta um máximo para $\alpha_M = 0$.

Tabela 3.18: Parâmetros cinéticos segundo o modelo SB (m, n) – métodos iterativos de isoconversão Friedman e KAS – PBX RH8515.

| β [°C/min] | α_p | α_M | SB (m, n) | | |
|-----------------------|------------|------------|-----------|-------|-------|
| | | | m | n | R |
| DSC – Friedman | | | | | |
| 2,5 | 0,788 | 0,727 | 0,725 | 0,232 | 0,990 |
| 5 | 0,788 | 0,687 | 0,846 | 0,442 | 0,994 |
| 7,5 | 0,798 | 0,747 | 0,644 | 0,206 | 0,980 |
| 10 | 0,758 | 0,646 | 0,724 | 0,300 | 0,982 |
| 15 | 0,707 | 0,606 | 0,764 | 0,497 | 0,973 |
| DSC – KAS | | | | | |
| 2,5 | 0,788 | 0,727 | 0,626 | 0,259 | 0,988 |
| 5 | 0,788 | 0,687 | 0,669 | 0,350 | 0,994 |
| 7,5 | 0,798 | 0,747 | 0,478 | 0,198 | 0,990 |
| 10 | 0,758 | 0,646 | 0,508 | 0,211 | 0,987 |
| 15 | 0,707 | 0,606 | / | / | / |

Resumindo os valores constantes na Tabela 3.18, apresenta-se os expoentes cinéticos para o modelo cinético SB (m, n).

Tabela 3.19: Resumo dos parâmetros cinéticos segundo o modelo SB (m, n) – métodos iterativos de isoconversão Friedman e KAS – PBX RH8515.

| | SB (m, n) | |
|----------------|---------------|---------------|
| | m | n |
| DSC – Friedman | 0,741 ± 0,073 | 0,335 ± 0,129 |
| DSC – KAS | 0,512 ± 0,153 | 0,285 ± 0,091 |

Em qualquer das situações apresentadas conseguiu-se caracterizar o fator pré-exponencial, A , o qual se apresenta na Tabela 3.20.

Tabela 3.20: Fator pré-exponencial, $\ln A$, segundo os modelos SB (m, n) e JMA (n) – métodos iterativos de isoconversão Friedman, KAS e OFW – PBX RH8515.

| | $\ln A$ [s ⁻¹] | |
|----------------|----------------------------|--------------|
| | SB (m, n) | JMA (n) |
| DSC – Friedman | 27,39 ± 0,03 | 27,23 ± 0,68 |
| TG – Friedman | 30,30 ± 0,21 | 30,41 ± 0,22 |
| DSC – KAS | 31,87 ± 0,29 | 31,66 ± 0,20 |
| TG – KAS | 31,77 ± 0,15 | 31,58 ± 0,45 |
| DSC – OFW | 32,44 ± 0,07 | 31,94 ± 0,54 |
| TG – OFW | 31,70 ± 0,09 | 31,97 ± 0,40 |

3.6.3 PBX RHD8515

Os resultados obtidos para o PBX RHD8515, pelo método iterativo, são apresentados na Tabela 3.21.

Tabela 3.21: Fator pré-exponencial, $\ln A$, obtidos pela equação (2.59) – métodos de isoconversão iterativos-PBX RHD8515.

| Método iterativo | Curva | Taxa de aquecimento. β [°C/min] | | | Média |
|------------------|-------|---------------------------------------|-------|-------|--------------|
| | | 15 | 10 | 5 | |
| Friedman | DSC | 37,46 | 37,61 | 37,10 | 37,39 ± 0,26 |
| | TG | 40,81 | 40,29 | 40,14 | 40,41 ± 0,35 |
| KAS | DSC | 34,62 | 34,70 | 33,93 | 34,42 ± 0,42 |
| | TG | 38,11 | 37,98 | 38,01 | 38,04 ± 0,07 |
| OFW | DSC | 41,97 | 41,99 | 42,84 | 42,26 ± 0,50 |
| | TG | 47,09 | 47,35 | 47,88 | 47,44 ± 0,40 |

Após a análise efetuada ao PBX RHD8515 apresenta-se na Tabela 3.22, os resultados para uma caracterização segundo o modelo cinético SB (m, n). Em alguns dos resultados obtidos verifica-se que α_M é próximo de 0. Isto significa que $(d\alpha/d\theta)$ apresenta um máximo para $\alpha_M = 0$, que de acordo com o que já foi referido anteriormente significa que a representação de $\ln (d\alpha/d\theta)$ vs. $\ln (\alpha^P \cdot (1-\alpha))$ é praticamente constante, o que conduz diretamente ao valor de $\ln A$.

A análise efetuada com base nas restantes curvas e métodos numéricos não permitiu caracterizar os parâmetros cinéticos para ambos os modelos, SB (m, n) e JMA (n), pelos mesmos motivos anteriormente referidos. No caso do modelo SB (m, n) houve situações em que os parâmetros cinéticos não apresentavam um coeficiente de correlação considerado aceitável (inferior a 0,9) e outras em que a representação de $\ln (d\alpha/d\theta)$ vs. $\ln (\alpha^P \cdot (1 - \alpha))$ é do tipo praticamente constante, o que conduz diretamente ao valor de $\ln A$. Para o modelo cinético JMA (n) obtiveram-se valores de $n \leq 1$, correspondentes às situações de linear ou côncavo, o que também está de acordo com o que já foi referido anteriormente.

Tabela 3.22: Parâmetros cinéticos segundo o modelo SB (m, n) – métodos iterativos de isoconversão Friedman e KAS – PBX RHD8515.

| β [°C/min] | α_M | SB (m, n) | | |
|-----------------------|------------|-----------|-------|-------|
| | | m | n | R |
| DSC – FRIEDMAN | | | | |
| 5 | 0,707 | 0,472 | 0,196 | 0,978 |
| 15 | 0,556 | 0,748 | 0,598 | 0,885 |
| TG – FRIEDMAN | | | | |
| 5 | 0,03 | 0,013 | 0,414 | 0,962 |
| DSC – KAS | | | | |
| 5 | 0,707 | 0,570 | 0,236 | 0,989 |
| 10 | 0,657 | 1,030 | 0,539 | 0,892 |
| 15 | 0,556 | 1,003 | 0,803 | 0,960 |
| TG – KAS | | | | |
| 5 | 0,030 | 0,009 | 0,272 | 0,897 |
| DSC – OFW | | | | |
| 5 | 0,202 | 0,154 | 0,609 | 0,882 |
| 15 | 0,101 | 0,097 | 0,861 | 0,930 |
| TG – OFW | | | | |
| 10 | 0,101 | 0,108 | 0,965 | 0,876 |

Em qualquer das situações apresentadas conseguiu-se caracterizar o fator pré-exponencial, A (Tabela 3.23), verificando-se uma variação maior entre os valores de $\ln A$, obtidos segundo os diferentes métodos. No entanto, é notório que os mesmos valores são sempre superiores quando obtidos com base nas curvas TG. Outro aspeto relevante é que a adição do DOS neste PBX, origina um aumento dos valores de $\ln A$, independentemente da curva, método ou modelo cinético. Esta evidência aumenta a convicção de que o DOS ainda que adicionado em pequena percentagem origina uma maior velocidade da reação por comparação com o PBX apenas com o ligante HTPB.

Tabela 3.23: Fator pré-exponencial, $\ln A$, segundo os modelos SB (m, n) e JMA (n) – métodos iterativos de isoconversão Friedman, KAS e OFW – PBX RHD8515.

| | $\ln A$ [s ⁻¹] | |
|----------------|----------------------------|--------------|
| | SB (m, n) | JMA (n) |
| DSC – Friedman | 37,39 ± 0,07 | 37,13 ± 0,55 |
| TG – Friedman | 40,41 ± 0,08 | 40,46 ± 0,24 |
| DSC – KAS | 34,41 ± 0,06 | 34,12 ± 0,61 |
| TG – KAS | 37,98 ± 0,07 | 38,42 ± 0,26 |
| DSC – OFW | 42,29 ± 0,08 | 42,46 ± 0,10 |
| TG – OFW | 47,37 ± 0,11 | 47,23 ± 0,12 |

3.6.4 PBX RHDI8515

Para o PBX RHDI8515 os resultados obtidos pelo método iterativo são apresentados na Tabela 3.24.

Tabela 3.24: Fator pré-exponencial, $\ln A$, obtidos pela equação (2.59) – métodos de isoconversão iterativos-PBX RHDI8515.

| Método iterativo | Curva | Taxa de aquecimento, β [°C/min] | | | Média |
|------------------|-------|---------------------------------------|-------|-------|--------------|
| | | 15 | 10 | 5 | |
| Friedman | DSC | 73,76 | 72,70 | 71,97 | 72,81 ± 0,90 |
| | TG | 96,85 | 99,08 | 95,25 | 97,06 ± 1,92 |
| KAS | DSC | 63,37 | 63,31 | 62,35 | 63,01 ± 0,57 |
| | TG | 69,95 | 70,60 | 69,02 | 69,86 ± 0,80 |
| OFW | DSC | - | - | - | - |
| | TG | 39,42 | 36,29 | 33,44 | 36,38 ± 2,99 |

Da análise efetuada ao PBX RHDI8515 apresenta-se na Tabela 3.25 os resultados com condições para tratamento segundo o modelo cinético SB (m, n), e mais uma vez repete-se o sucedido com os PBX's anteriores em que não se conseguiu caracterizar os parâmetros cinéticos, para ambos os modelos, SB (m, n) e JMA (n), com base nas restantes curvas e métodos numéricos, pelos mesmos motivos anteriormente referidos.

Tabela 3.25: Parâmetros cinéticos segundo o modelo SB (m, n) – métodos iterativos de isoconversão Friedman e KAS – PBX RHDI8515.

| β [°C/min] | α_M | SB (m, n) | | |
|-----------------------|------------|-----------|-------|-------|
| | | m | n | R |
| DSC – FRIEDMAN | | | | |
| 10 | 0,556 | 1,421 | 1,137 | 0,964 |
| 15 | 0,404 | 1,644 | 2,424 | 0,878 |
| TG – FRIEDMAN | | | | |
| - | - | - | - | - |
| DSC – KAS | | | | |
| 5 | 0,707 | 1,319 | 0,547 | 0,956 |
| 10 | 0,556 | 1,793 | 1,434 | 0,976 |
| 15 | 0,404 | 1,330 | 1,962 | 0,994 |
| TG – KAS | | | | |
| 15 | 0,657 | 1,391 | 0,727 | 0,891 |
| DSC – OFW | | | | |
| - | - | - | - | - |
| TG – OFW | | | | |
| - | - | - | - | - |

Para o modelo cinético JMA (n) obtiveram-se valores de $n \leq 1$, correspondentes à situação linear ou côncavo, o que também está de acordo com o que já foi referido.

Em qualquer das situações conseguiu-se caracterizar o fator pré-exponencial, A , o qual se apresenta na Tabela 3.26, verificando-se uma variação maior entre os valores de $\ln A$, obtidos pelos diferentes métodos. Constata-se também que valores superiores correspondem aos obtidos com base nas curvas TG. A introdução do IPDI neste PBX faz aumentar significativamente os valores de $\ln A$, independentemente da curva, método ou modelo cinético, exceção feita aos valores obtidos com base nas curvas TG e método de OFW. Esta constatação, da adição de IPDI mesmo em pequena percentagem originar uma maior velocidade da reação do que verificada no PBX apenas com HTPB, vem reforçar a tendência já evidenciada anteriormente pela adição de DOS. A adição do IPDI faz com que a energia necessária para iniciar a reação aumente de forma significativa.

Tabela 3.26: Fator pré-exponencial, $\ln A$, segundo os modelos SB (m, n) e JMA (n) – métodos iterativos de isoconversão Friedman, KAS e OFW – PBX RHDI8515.

| | SB (m, n) | JMA (n) |
|----------------|--------------|--------------|
| DSC – Friedman | 72,81 ± 0,04 | 71,29 ± 0,54 |
| TG – Friedman | 97,06 ± 0,19 | 95,93 ± 0,52 |
| DSC – KAS | 63,01 ± 0,02 | 61,63 ± 0,52 |
| TG – KAS | 69,77 ± 0,17 | 68,45 ± 0,63 |
| DSC – OFW | - | - |
| TG – OFW | 34,79 ± 0,79 | 35,95 ± 0,70 |

3.7 CALOR DE REAÇÃO

O calor de reação é outros dos parâmetros cinéticos essenciais à caracterização dos ME e sua subsequente utilização nos modelos de simulação de estímulos térmicos. Com base nas curvas DSC determinou-se o calor de reação, q , através da determinação da diferença de entalpia (por unidade de massa de amostra) durante o processo de decomposição exotérmico.

3.7.1 RDX

Os resultados obtidos para o RDX encontram-se sumariados na Tabela 3.27. Constata-se que o valor diminui com a diminuição da taxa de aquecimento, podendo essa relação ser descrita pela equação $q = 1,0022 \cdot \ln(\beta) - 0,3115$, para a gama de taxa de aquecimento ensaiadas.

Tabela 3.27: Parâmetros característicos do RDX – calor de reação.

| N.º | β [°C/min] | Massa [mg] | T_{on} [K] | T_p [K] | ΔH ou q | |
|-----|---------------------|---------------|-----------------|--------------|-------------------|---------|
| | | | | | [mW.°C] | [MJ/kg] |
| 1 | 15 | 2,506 | 500,4 | 524,7 | | |
| 2 | 15 | 2,230 | 499,9 | 524,4 | 1457,81 | 2,436 |
| 3 | 15 | 2,420 | 500,2 | 524,8 | | |
| 1 | 10 | 2,325 | 496,6 | 517,7 | 819,07 | 2,002 |
| 2 | 10 | 2,598 | 498,0 | 517,7 | | |
| 1 | 5 | 2,578 | 488,4 | 507,9 | 272,02 | 1,372 |
| 2 | 5 | 2,313 | 488,6 | 507,4 | | |

Verifica-se que os valores obtidos para a taxa de aquecimento de 10 °C/min estão em boa concordância com a literatura (*vd.* Tabela 3.28).

Tabela 3.28: Valores de calor de reação obtidos por diferentes autores.

| Referência | ΔH ou q | |
|-------------------|-------------------|---------|
| | [cal/g] | [MJ/kg] |
| Zinn e Mader [70] | 500 | 2,092 |
| Rogers [69] | 500 | 2,092 |
| Hutchison [73] | 549 | 2,297 |

3.7.2 PBX RH8515

Os resultados obtidos para o PBX RH8515 são apresentados na Tabela 3.29.

Tabela 3.29: Parâmetros característicos do PBX RH8515.

| N.º | β [°C/min] | Massa [mg] | T_{on} [K] | T_p [K] | ΔH ou q | |
|-----|---------------------|---------------|-----------------|--------------|-------------------|---------|
| | | | | | [mW.°C] | [MJ/kg] |
| 1 | 15 | 1,983 | 503,5 | 521,7 | 1106,41 | 2,230 |
| 1 | 10 | 2,160 | 497,0 | 517,1 | 865,89 | 2,446 |
| 2 | 10 | 2,132 | 496,6 | 516,2 | | |
| 1 | 7,5 | 2,284 | 492,1 | 512,7 | 575,31 | 2,023 |
| 2 | 7,5 | 2,348 | 492,4 | 513,7 | | |
| 1 | 5 | 1,984 | 487,6 | 507,1 | 361,38 | 1,969 |
| 2 | 5 | 2,55 | 487,9 | 506,7 | | |
| 1 | 2,5 | 2,554 | 484,0 | 497,8 | 229,17 | 2,673 |
| 2 | 2,5 | 1,748 | 482,9 | 497,3 | | |

3.7.3 PBX RHD8515

Na Tabela 3.30 são apresentados os resultados obtidos para o PBX RHD8515. Não se verificam variações significativas relativamente aos obtidos para o PBX RH8515, com exceção dos resultados obtidos para 10 °C/min.

Tabela 3.30: Parâmetros característicos do PBX RHD8515.

| N.º | β [°C/min] | Massa [mg] | T_{on} [K] | T_p [K] | ΔH ou q | |
|-----|---------------------|---------------|-----------------|--------------|-------------------|---------|
| | | | | | [mW.°C] | [MJ/kg] |
| 1 | 15 | 2,320 | 505,2 | 518,7 | 1375,06 | 2,298 |
| 2 | 15 | 2,121 | 505,1 | 517,0 | | |
| 1 | 10 | 2,372 | 492,5 | 512,6 | 764,34 | 2,076 |
| 2 | 10 | 2,435 | 492,4 | 512,9 | | |
| 3 | 10 | 1,974 | 491,4 | 512,6 | | |
| 4 | 10 | 2,253 | 491,8 | 513,0 | | |
| 1 | 5 | 2,316 | 487,8 | 506,5 | 366,11 | 1,973 |
| 2 | 5 | 2,068 | 490,6 | 505,9 | | |

3.7.4 PBX RHD18515

Na Tabela 3.31 são apresentados os resultados obtidos para o PBX RDHI8515. Para as taxas de aquecimento mais elevadas (10 °C/min e 15 °C/min) verifica-se uma diminuição do calor de reação em relação aos RDX e aos PBX apresentados anteriormente.

Tabela 3.31: Parâmetros característicos do PBX RHD8515.

| N.º | β [°C/min] | Massa [mg] | T_{on} [K] | T_p [K] | ΔH ou q | |
|-----|---------------------|---------------|-----------------|--------------|-------------------|---------|
| | | | | | [mW.°C] | [MJ/kg] |
| 1 | 15 | 2,359 | 495,8 | 500,4 | | |
| 2 | 15 | 2,043 | 496,6 | 501,3 | 880,57 | 1,602 |
| 3 | 15 | 2,174 | 496,3 | 500,7 | | |
| 1 | 10 | 2,516 | 491,5 | 500,7 | | |
| 2 | 10 | 2,570 | 494,4 | 499,4 | 646,82 | 1,540 |
| 1 | 5 | 2,494 | 480,6 | 495,8 | | |
| 2 | 5 | 2,424 | 480,1 | 496,0 | 388,94 | 1,946 |
| 3 | 5 | 2,474 | 489,8 | 495,3 | | |

3.8 RESUMO DOS MÉTODOS DE ISOCONVERSÃO E MODELOS CINÉTICOS

Face à extensão dos resultados obtidos pelos métodos de isoconversão procedeu-se a um pequeno resumo das principais análises realizadas.

3.8.1 RDX

Para o RDX algumas ilações devem ser tidas em conta: os métodos de análise térmica de isoconversão, que se baseiam na temperatura de pico atingida nas curvas de DSC, podem servir como ponto de partida para análises subsequentes que envolvam o processo de decomposição. Se porventura a reação for de primeira ordem pode acontecer este tipo de métodos ser suficiente.

Quanto aos métodos de isoconversão que têm em conta o processo de decomposição e o avanço da reação, como são os métodos de Friedman e KAS, os resultados obtidos são de mais fácil confirmação. Por seu lado o método de OFW, face aos resultados de regressão linear é o que proporciona menor grau de confiança.

Os métodos iterativos de isoconversão apresentam um maior grau de precisão, reduzindo o risco que a análise inicial das curvas TA acarretam. Portanto, sempre que se justifique, deverão ser a opção prioritária na hora de tomar uma decisão sobre os resultados.

A análise dos resultados para a energia de ativação atrás apresentados, torna difícil definir qual o melhor resultado e método.

Os valores de energia de ativação obtidos por qualquer dos métodos apresentados encontram-se de acordo com resultados encontrados na literatura. No entanto, verificou-se que os valores obtidos com base nas curvas TG são sempre superiores aos das curvas DSC, independentemente dos métodos usados.

Numa primeira análise pode-se dizer que o método OFW é aquele que permite estabelecer uma gama de α superior aos restantes métodos. Com a continuação da análise cinética, pela aplicação dos modelos cinéticos SB (m, n) e JMA (n), torna-se possível dissipar quaisquer dúvidas quanto à adequabilidade dos seus resultados.

Assim, dos resultados atrás apresentados, os que constam na Tabela 3.13, são os que deverão ser considerados para a energia de ativação. Os valores apresentados na Tabela 3.17 são os que deverão ser considerados para os parâmetros cinéticos restantes, evidenciando a adequação da aplicação dos modelos cinéticos SB (m, n) e JMA (n).

3.8.2 PBX RH8515

Da aplicação dos métodos de taxa máxima – métodos de pico, constatou-se que independentemente do método aplicado existe uma ligeira tendência para o aumento de E com a adição de HTPB ao RDX. Já no fator pré-exponencial, A , esta tendência é de decréscimo.

No que diz respeito aos resultados com base na aplicação dos métodos de isoconversão, se para o RDX os parâmetros cinéticos, E e A , apresentam uma evolução praticamente constante com o grau de avanço da reação, o mesmo já não sucede com o PBX RH8515, verificando flutuações. A análise baseada na aplicação dos métodos de isoconversão permitiu uma clarificação da influência da adição do HTPB ao RDX:

- Diminuição do valor da energia de ativação, E , e do fator pré-exponencial, A , qualquer que seja o método ou modelo cinético aplicado;
- Para o modelo cinético JMA (n) os valores obtidos para o PBX RH8515 correspondem a situações de $n \leq 1$, para o PBX RH8515, enquanto que para o RDX obteve-se valores para $n > 1$;

- Definição dos parâmetros cinéticos do modelo SB (m, n) difícil de atingir, quer devido aos coeficientes de correlação serem baixos, quer por situações de linearidade praticamente constante da representação de $\ln(d\alpha/d\theta)$ vs. $\ln(\alpha^p \cdot (1-\alpha))$. Os valores aceitáveis para este modelo cinético foram obtidos para as curvas de DSC segundo os métodos de Friedman e de KAS.

Parecem e são contraditórios os resultados de E obtidos segundo os métodos de taxa máxima e os métodos de isoconversão. A melhor explicação para o sucedido prende-se com os aspetos enumerados quanto à limitação dos chamados métodos de taxa máxima. Por outro lado, constatou-se que segundo as curvas de DSC, a temperatura de pico ocorria mais cedo no caso do RDX, pelo menos para taxas de aquecimento mais altas. Este facto contribui para o aumento do declive da reta que serve de formulação a cada um dos métodos e conseqüentemente para um valor mais elevado da energia de ativação. Este pormenor não faz parte da formulação dos métodos de isoconversão, pelo que o seu efeito não é considerado, daí que faça todo o sentido olhar para os resultados obtidos pelos métodos de taxa máxima, como uma primeira aproximação.

3.8.3 PBX RHD8515

A introdução do DOS, no PBX de base RDX, juntamente com o ligante HTPB, e nas proporções de: RDX – 85 %; HTPB – 11,5 %; DOS – 3,5 %, origina um comportamento bastante mais rápido e violento no processo de decomposição térmica do PBX RHD8515, comparativamente ao PBX RH8515 e ao RDX. A observação das curvas típicas de DSC e TG foram logo à partida um indicador deste facto.

Relativamente à influência do DOS nos parâmetros cinéticos obtidos, a análise é um pouco mais difícil de realizar, visto que a quantidade de resultados obtidos assim o condiciona. Em relação à energia de ativação e ao fator pré-exponencial:

- Métodos de taxa máxima – métodos de pico: independentemente do método existe uma tendência de aumento de E com a introdução dos materiais HTPB e posteriormente DOS. Quanto ao fator pré-exponencial, A , esta tendência só é atingida com o PBX RHD8515. Segundo estes métodos, o valor de A , sofre uma diminuição com a introdução apenas do HTPB – PBX RH8515;
- Métodos de isoconversão: relativamente ao RDX origina um aumento nos valores de energia de ativação, E . No que se refere ao fator pré-exponencial existe um efeito

um pouco flutuante, segundo o método de análise, podendo-se considerar pouco significativo o efeito da adição do HTPB e do DOS;

- Métodos de isoconversão: não é possível estabelecer uma relação entre o PBX RH8515 e o PBX RHD8515 no que diz respeito à energia de ativação, E . Relativamente ao fator pré-exponencial, A , existe um claro efeito de aumento no seu valor.

3.8.4 PBX RHDI8515

A introdução do IPDI, no PBX de base RDX, juntamente com os ligantes HTPB e DOS, e nas proporções de: RDX – 85 %; HTPB – 10,5 %; DOS – 3,5 %; IPDI – 1,0 %, origina um comportamento bastante mais rápido e violento no processo de decomposição térmica do PBX RHDI8515, comparativamente aos PBX RHD8515, PBX RH8515 e ao RDX. A observação das curvas típicas de DSC e TG foram logo à partida um indicador deste facto. A influência do IPDI nos parâmetros cinéticos obtidos, e tratando-se de um agente endurecedor, tornou a análise ainda mais difícil de realizar. Relativamente à energia de ativação e ao fator pré-exponencial:

- Métodos de taxa máxima – métodos de pico: independentemente do método existe uma tendência de aumento de E e $\ln A$, com a introdução dos materiais HTPB, DOS e IPDI.
- Métodos de isoconversão: relativamente ao RDX origina um aumento nos valores de energia de ativação, E e fator pré-exponencial, A .

Segundo a Tabela 3.32, verifica-se que o PBX RH8515 provoca uma diminuição bastante significativa dos valores do fator pré-exponencial. Esta diminuição é na ordem dos 25 % para os métodos de Friedman, ligeiramente superior para o método OFW e bastante menor, na ordem dos 5 % para as curvas de DSC segundo o método KAS e de 17 % para as curvas TG do mesmo método.

Tabela 3.32: Análise da adição do HTPB, DOS e IPDI no PBX de base RDX – Valores de $\ln A$.

| Método / Modelo | RDX | PBX RH8515 | Observação | PBX RHD8515 | Observação | PBX RHD18515 | Observação |
|-----------------|--------------|--------------|-----------------------------|--------------|----------------------------|--------------|----------------------------|
| DSC | | | | | | | |
| Friedman | | | Diminuição na ordem de 25 % | | Aumento na ordem de 2 % | | Aumento na ordem de 97% |
| SB (m, n) | 36,73 ± 0,01 | 27,39 ± 0,03 | | 37,39 ± 0,07 | | 72,81 ± 0,04 | |
| JMA (n) | 36,33 ± 0,04 | 27,23 ± 0,68 | | 37,13 ± 0,55 | | 71,29 ± 0,54 | |
| TG | | | | | | | |
| Friedman | | | Diminuição na ordem de 25 % | | Aumento na ordem de 1 % | | Aumento na ordem de 141% |
| SB (m, n) | 40,35 ± 0,05 | 30,30 ± 0,21 | | 40,41 ± 0,08 | | 97,06 ± 0,19 | |
| JMA (n) | 39,81 ± 0,11 | 30,41 ± 0,22 | | 40,46 ± 0,24 | | 95,93 ± 0,52 | |
| DSC KAS | | | | | | | |
| SB (m, n) | 33,47 ± 0,01 | 31,87 ± 0,29 | Diminuição na ordem de 5 % | 34,41 ± 0,06 | Aumento na ordem de 3 % | 63,01 ± 0,02 | Aumento na ordem de 87% |
| JMA (n) | 33,06 ± 0,02 | 31,66 ± 0,20 | | 34,12 ± 0,61 | | 61,63 ± 0,52 | |
| TG KAS | | | | | | | |
| SB (m, n) | 38,33 ± 0,05 | 31,77 ± 0,15 | Diminuição na ordem de 17 % | 37,98 ± 0,07 | Aumento na ordem de 1 % | 69,77 ± 0,17 | Aumento na ordem de 82% |
| JMA (n) | 37,75 ± 0,10 | 31,58 ± 0,45 | | 38,42 ± 0,26 | | 68,45 ± 0,63 | |
| DSC OFW | | | | | | | |
| SB (m, n) | 43,03 ± 0,12 | 32,44 ± 0,07 | Diminuição na ordem de 25 % | 42,29 ± 0,08 | Diminuição na ordem de 1 % | - | - |
| JMA (n) | 42,24 ± 0,19 | 31,94 ± 0,54 | | 42,46 ± 0,10 | | | |
| TG OFW | | | | | | | |
| SB (m, n) | 47,91 ± 0,13 | 31,70 ± 0,07 | Diminuição na ordem de 33 % | 47,37 ± 0,11 | Mesma ordem de grandeza | 34,79 ± 0,79 | Diminuição na ordem de 25% |
| JMA (n) | 46,87 ± 0,23 | 31,97 ± 0,40 | | 47,23 ± 0,12 | | 35,95 ± 0,70 | |

Por outro lado, o acréscimo do DOS ao ME anterior, resultando no PBX RHD8515, permite afirmar que a alteração sofrida é pouco significativa e conseqüentemente desprezável.

Já no que diz respeito à introdução do IPDI, verifica-se um comportamento antagônico do método OFW relativamente aos restantes. Para este método verifica-se uma diminuição na ordem dos 25 %, ao passo que para os restantes existe um aumento que varia desde os 82 % aos 141 %.

3.9 DETO-CARACTERÍSTICAS E PARÂMETROS DA EOS JWLL REPRESENTATIVA DA EXPANSÃO DOS PRODUTOS DE REAÇÃO

As deto-características e os parâmetros da EoS JWLL representativa da expansão dos produtos de reação do RDX e dos PBX's foram determinados utilizando o programa de cálculo termodinâmico, Termodinâmica Heuzé Oliver Reformulado, (THOR). O programa termoquímico THOR, desenvolvido pelo Grupo de Termodinâmica do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra [113, 120], a partir dos trabalhos de Heuzé [121, 122]. Este programa permite simular várias EoS de estado térmico (gases perfeitos, Boltzmann, BKW, JCZ3, H9, H12 e HL) para determinação dos parâmetros característicos da detonação.

3.9.1 PREVISÃO DAS DETO-CARACTERÍSTICAS

Para a previsão da velocidade de detonação, D , e da pressão de detonação, P , dos ME em estudo foi considerada a EoS térmico, BKW [120], e assumiu-se o modelo CJ de detonação e o equilíbrio termodinâmico dos produtos de detonação sólidos e gasosos. Os resultados obtidos, apresentados na Tabela 3.33, estão em boa concordância com os obtidos por outros autores para explosivos plásticos de base RDX [122-124]. Na Tabela 3.34 são comparados os resultados teóricos do PBX RH8515 com os resultados experimentais obtidos por Moutinho *et al.* para o mesmo PBX RH8515 [125].

Tabela 3.33: Previsão das deto-características dos ME em estudo, com base na EoS térmico BKW.

| ME | ρ [kg/m ³] | D [m/s] | P [GPa] |
|--------------|--------------------------------|------------|------------|
| RDX | 1800,0 | 8337,4 | 30,24 |
| PBX RH8515 | 1564,0 | 7604,7 | 18,75 |
| PBX RHD8515 | 1566,3 | 7630,2 | 19,05 |
| PBX RHDI8515 | 1571,5 | 7642,7 | 19,26 |

Os aditivos usados na formação dos PBX's em estudo, provocam uma diminuição da velocidade e da pressão de detonação, não havendo diferenças significativas entre os PBX's em análise.

Tabela 3.34: Comparação entre os resultados teóricos obtidos com a EoS BKW e os resultados experimentais para o PBX RH8515 [125].

| EoS | Teórico | | | Experimental | | |
|-----|--------------------------------|------------|-------------------|--------------------------------|-----------------------|-------------------|
| | ρ [kg/m ³] | D [m/s] | P_{CJ} [GPa] | ρ [kg/m ³] | D_{∞} [m/s] | P_{CJ} [GPa] |
| BKW | 1565,7 | 7604,7 | 23,0 | 1564,0 | 7985 | 22,5 |

3.9.1.1 Parâmetros da EoS JWL

Para determinar os parâmetros da EoS JWL relativos aos produtos de detonação, foi usada uma equação de ajuste para simular com o programa THOR a expansão da isentrópica adiabática (pressão e temperatura *vs.* volume específico) dos produtos de detonação [126].

Com base nos resultados da simulação da expansão isentrópica adiabática (pressão e temperatura *vs.* volume) e na representatividade da equação (2.64), procedeu-se ao cálculo dos diferentes parâmetros JWL dessa equação, com recurso ao programa de análise de dados Origin [127]. Para dar início ao processo de aproximação à equação de ajuste foi fixado o valor do produto de w por C_v em que $w.C_v=3\times 10^{-6}$ GPa/K, tendo por base os valores típicos de w e C_v [128, 129]. Na Tabela 3.35 são apresentados parâmetros da EoS JWL, para os diferentes ME em estudo.

Tabela 3.35: Parâmetros da EoS JWL dos produtos de detonação, obtidos pela equação (2.64).

| Parâmetros JWL | RDX | PBX RH8515 | PBX RHD8515 | PBX RHD18515 |
|---|-------|------------|-------------|--------------|
| A (GPa) | 799,9 | 799,9 | 799,9 | 799,9 |
| B (GPa) | 7,3 | 5,7 | 5,6 | 5,7 |
| R1 | 4,302 | 4,858 | 4,833 | 4,823 |
| R2 | 0,800 | 0,800 | 0,800 | 0,800 |
| w | 0,200 | 0,210 | 0,210 | 0,210 |
| E (kJ/m³) | 0,093 | 0,090 | 0,090 | 0,090 |
| w.Cv (GPa)/K | 9,0 | 9,0 | 9,0 | 9,0 |
| V₀ (m³/kg)×10⁻³ | 0,556 | 0,639 | 0,638 | 0,636 |

Na Figura 3.20 estão representadas as curvas de ajuste da pressão em função do volume específico obtidas para PBX RH8515, PBX RHD8515 e PBX RHD18515, observando-se a sobreposição quase total dos valores. Este comportamento é sinal de diferenças pouco significativas na expansão dos produtos de detonação dos diferentes PBX estudados, e corrobora a aproximação dos resultados da velocidade e da pressão de detonação, atrás evidenciada. Contudo, é notório o afastamento das curvas em relação à do RDX.

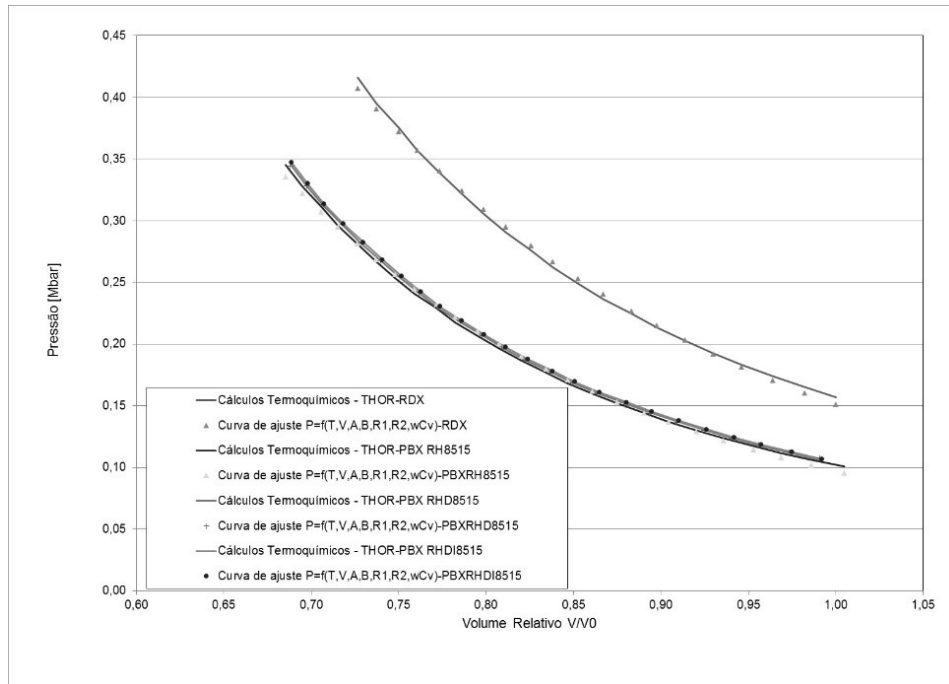


Figura 3.20: Curvas da expansão isentrópica adiabática dos produtos de detonação para os PBX's e curvas de ajuste da equação JWL, equação (2.64).

Tendo em vista a utilização dos dados aqui obtidos para a simulação do processo de *cookoff*, apresentada no capítulo seguinte, procedeu-se ao ajuste com base na equação (2.63) (vd. Figura 3.21).

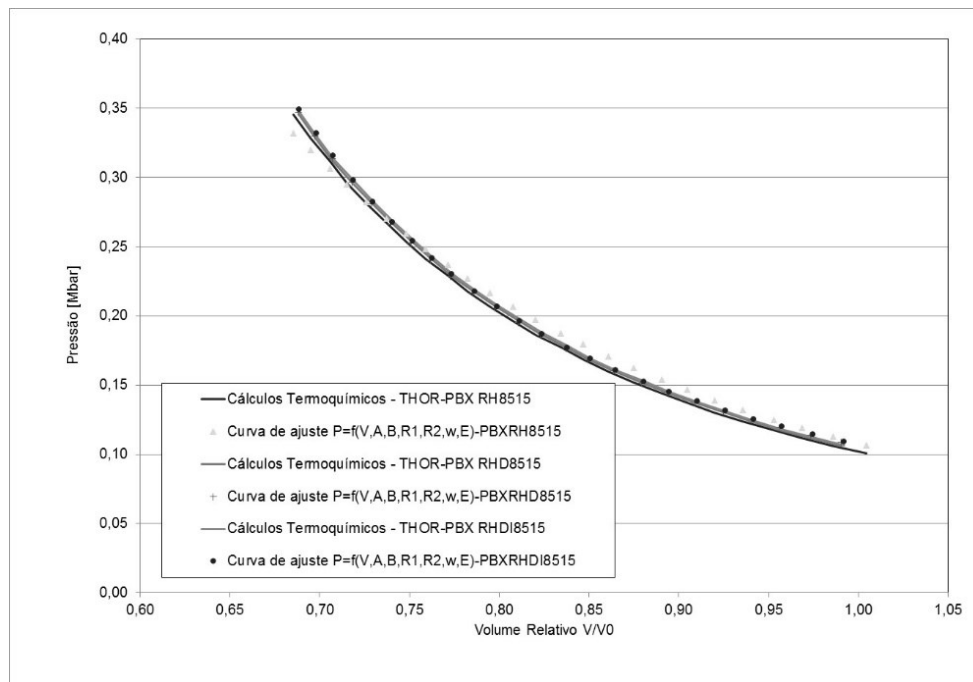


Figura 3.21: Curvas da expansão isentrópica adiabática dos produtos de detonação para os PBX's e curvas de ajuste da equação JWL, equação (2.63).

Página intencionalmente deixada em branco

CAPÍTULO 4. SIMULAÇÃO NUMÉRICA DO PROCESSO DE COOKOFF

Este capítulo é dedicado à simulação numérica, a partir do programa de elementos finitos ABAQUS, do processo de decomposição térmica de PBX's de base RDX em cenário de cookoff, e do efeito dinâmico da onda de choque nas paredes do veículo de teste, na sequência da reação de detonação do PBX.

É analisada a influência da adição sequencial dos diferentes ligantes na formação do PBX de base RDX, em termos do processo de cookoff e da ação dinâmica da reação nas paredes do veículo de teste.

Os resultados da simulação do processo de decomposição em regime de slow e fast cookoff são comparados em termos da localização da ignição e da temperatura e percentagem de decomposição mássica no instante da ignição. Os resultados obtidos para o PBX RH8515 são comparados com os resultados experimentais obtidos anteriormente pelo autor. É analisada a influência da variação em $\pm 10\%$ dos parâmetros termoquímicos e dos modelos cinéticos determinados no capítulo 3 nos resultados de cookoff e valorizada a sua relevância na alteração dos resultados.

Os resultados da simulação do efeito dinâmico da reação nas paredes do veículo de teste são comparados em termos da pressão induzida, do deslocamento e deformação da parede do veículo de teste, para os diferentes PBX's de base RDX estudados nos dois cenários de cookoff.

4.1 INTRODUÇÃO

Os ensaios de *cookoff*, de uma forma geral, referem-se a experiências nas quais os ME são aquecidos sob confinamento até que se atinja a temperatura de ignição [24]. Em função da taxa de aquecimento aplicada distingue-se entre aquecimento lento (*slow cookoff* – *SCO*) e aquecimento rápido (*fast cookoff* – *FCO*) [130]. Os ensaios de *SCO* caracterizam-se por taxas de aquecimento muito baixas, da ordem da unidade de °C/h, por exemplo 3,3 °C/h, o que faz com toda a amostra esteja praticamente em equilíbrio térmico antes da ignição, junto do centro. Nos ensaios de *FCO*, o aquecimento é rápido, com valores típicos entre 3 e 10 °C/min, ocorrendo a ignição normalmente junto da fronteira da amostra com o confinamento. Os ensaios de *FCO* caracterizam cenários de incêndio, como o ocorrido no porta-avião USS Forrestal em 1967, quando um disparo acidental de um foguete, acertou num tanque de combustível, que vazou rapidamente e se incendiou, fazendo com que o fogo alastrasse, atingindo uma zona com bombas provocando uma reação violenta dos explosivos, que matou 134 marinheiros e feriu outros 161 [131].

Com os recentes avanços computacionais, em termos de velocidade de cálculo, é possível simular a resposta de uma munição sujeita a um aumento de temperatura, com escalas de tempo desde microsegundos até dias [26]. Durante a fase de aquecimento, através da parede da munição, a resposta do ME é relativamente lenta e bastante influenciada pela difusão térmica e pela cinética do processo de decomposição química. Quando o ME atinge a temperatura de ignição e a reação de decomposição evolui para um regime de *runaway* as paredes da munição sofrem deformação plástica, segundo um processo quasi-estático.

O objetivo principal desta fase do trabalho é implementar no programa de elementos finitos ABAQUS 2D [132] um modelo numérico representativo do fenómeno de *cookoff* de uma munição, com base numa reação de 1ª ordem. O processo de simulação do fenómeno de *cookoff* é realizado em dois passos principais:

- i) Evolução térmica do processo de decomposição, com a identificação do tempo, local, temperatura de ignição e percentagem de decomposição mássica;
- ii) Resposta do ME após a ignição (*post-ignition*), com formação de gases e consequente aumento da pressão interna e produção de trabalho sobre as paredes da munição.

Quando os ME são submetidos a um estímulo térmico, a sua decomposição mássica e a concomitante produção de gás dependem fortemente da temperatura. Logo, na modelização do processo de decomposição térmica de um ME é necessário ter em consideração o processo de auto-aquecimento e a decomposição mássica.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO VTL

Para simular uma munição em regime de *cookoff* foi utilizado um modelo cilíndrico construído à semelhança de um protótipo de teste laboratorial (VTL), ambos representados na Figura 4.1 [27]. O VTL foi construído em aço DIN 42CrMo4¹⁹, em forma cilíndrica, com uma capacidade de 1,57 cm³ e com duas tampas, servindo uma delas para fixar o termopar de registo da temperatura no centro do VTL (vd. Tabela 4.1).

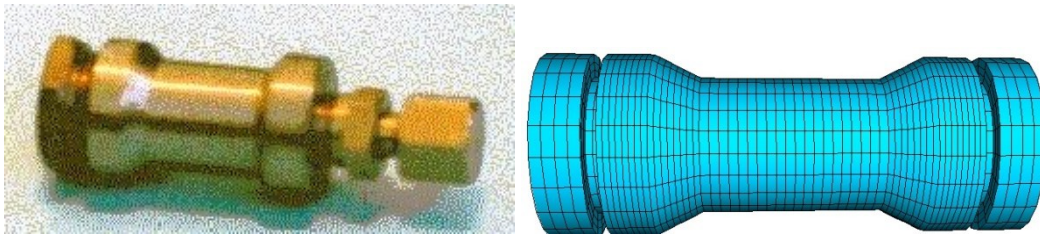


Figura 4.1: VTL utilizado nas experiências de *cookoff* e representação 3D do modelo.

Tabela 4.1: Características do aço DIN 42CrMo4 [133].

| Condutibilidade térmica, k [W/(m.K)] | | Massa volúmica, ρ [kg/m ³] | Calor específico, c_p [J/(kg.K)] | |
|---|------------------------|--|---|-------|
| 100 °C | 42,6 | 7850 | 200 °C | 473,0 |
| 200 °C | 42,2 | | 400 °C | 519,0 |
| 400 °C | 37,7 | | | |
| Módulo de Young [GPa] | Coeficiente de Poisson | | Coeficiente de expansão térmica [°C ⁻¹] | |
| 221,1 | 0,3 | | 12,9×10 ⁻⁶ | |

¹⁹ Estes parâmetros foram retirados do catálogo da *Thyssen Portugal – Aços e Serviços, Lda.*

4.2.1 SIMETRIA E MALHA

Dada a geometria do modelo ser perfeitamente simétrica optou-se por simular apenas metade do VTL, de modo a simplificar a simulação e reduzir o tempo de cálculo.

Como os fenómenos de transferência de calor inerentes aos processos de *cookoff* apresentam fortes gradientes de temperatura na direção radial Oy , optou-se por um refinamento da malha na fronteira entre o ME e o VTL, por ser uma região onde os processos em análise sofrem uma grande perturbação (*vd.* Figura 4.2).

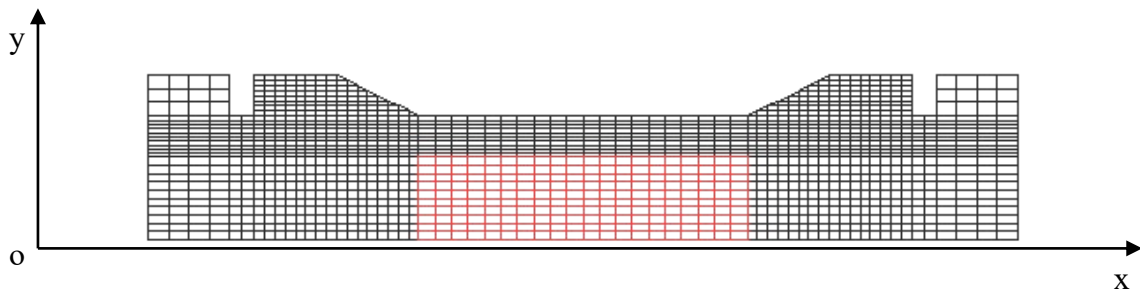


Figura 4.2: Representação de metade do VTL com a malha utilizada, assinalando-se a vermelho a zona relativa ao ME.

Na direção axial Ox optou-se por uma malha uniforme, considerada suficiente para captar a informação desejada para os dois materiais. As características da malha de cada material encontram-se sumariadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Resumo das características da malha aplicada ao VTL e ao ME.

| Material | | Direção | |
|----------|-----------------|-------------------------------------|--|
| | | Ox | Oy |
| ME | | Malha uniforme de um nó por cada mm | Malha uniforme de um nó por cada 0,5mm |
| VTL | Tubo cilíndrico | Malha uniforme de um nó por cada mm | Malha uniforme de um nó por cada 0,5mm |
| | Tampas | Malha uniforme, apropriada à secção | Malha uniforme de um nó por cada 0,5mm |

4.2.2 CONETIVIDADE

Na região fronteira entre os materiais deverá haver um nó comum ao ME e à parede do VTL, de modo a garantir uma conetividade perfeita entre os nós de cada um dos materiais envolvidos. Admitiu-se uma conetividade perfeita entre os materiais envolvidos, o que implica a inexistência de espaços vazios entre o ME e o VTL, ou seja, a taxa de enchimento corresponde a uma situação supostamente ideal (100 %).

Importa referir que a existência de espaços vazios é uma prática usual, podendo ir, segundo alguns autores [68] até cerca de 10 % e a sua inclusão serve para ajustar os resultados obtidos em simulações com os resultados experimentais.

Após a definição das características geométricas dos materiais de confinamento e do ME e respetivas simplificações, o desenvolvimento do modelo de análise correspondente ao VTL passa por duas etapas: pré-ignição e pós-ignição.

4.3 SIMULAÇÃO TÉRMICA

A simulação térmica para os cenários de *SCO* e *FCO* foi feita de acordo com os modelos cinéticos resumidos em § 3.8. Para tal, estabeleceram-se as hipóteses simplificativas do modelo, seguindo-se a identificação do tipo de elemento utilizado na simulação, assim como as condições iniciais e de fronteira.

Condições de carregamento: Definição das rampas de aquecimento e localização das situações de *SCO* e *FCO*.

Condições de fronteira: No que respeita às condições de fronteira foi considerado que toda a zona envolvente do VTL está sujeita a convecção natural e radiação e que existe uma simetria relativamente ao eixo Ox .

Modelo cinético: O processo de decomposição e a cinética de reação do ME estão interligados e fortemente dependentes do modelo cinético utilizado na sua caracterização. Os modelos físicos escolhidos permitem quantificar o processo de decomposição e a cinética de reação do ME num código de elementos finitos.

Processo de decomposição mássica: A evolução da decomposição mássica do ME e a produção de gás decorre da quebra das ligações químicas associadas ao aumento de temperatura do ME. O processo de decomposição leva à geração de gases e ao aumento da pressão no interior do VTL. Quando a decomposição térmica atinge a temperatura de ignição ocorre um aumento abrupto da pressão, que provoca a deformação e rutura do

VTL. Este aumento de pressão será considerado na segunda etapa da simulação para caracterizar o efeito dinâmico da onda de choque.

Processo de auto-aquecimento: Aplica-se uma taxa de aquecimento constante ao VTL, e a partir de determinado instante gera-se energia suficiente para se dar o auto-aquecimento do sistema, designado de *runaway*. Este processo permite determinar o tempo até à ignição e a localização do ponto de ignição.

4.3.1 ELEMENTOS, CARGA TÉRMICA E CONDIÇÕES FRONTEIRA

De entre os vários tipos de elementos disponíveis na bibliografia do ABAQUS [132], e por forma a respeitar os pressupostos expostos, tendo em consideração que se trata de simulações térmicas, 2D e com simetria, os elementos mais adequados são:

- DCAX3 (*diffusion continuum axisymmetric 3 nodes*) para os elementos junto à região com declive;
- DCAX4 (*diffusion continuum axisymmetric 4 nodes*) para os restantes elementos do VTL.

Para simular os cenários de *SCO* e *FCO* foram adotadas as seguintes rampas de aquecimento: *SCO* – $\beta = 3,3$ °C/h e para *FCO* – $\beta = 3,3$ °C/min [31].

Condição de aquecimento adotada: rampa de aquecimento aplicada a cerca de 75 % da zona com declive (*vd.* Figura 4.3). Esta condição pretende reproduzir a realidade observada nos ensaios experimentais, que devido a questões operacionais e de manuseamento condicionaram o estabelecimento de uma rampa de aquecimento em toda a extensão cilíndrica do VTL.

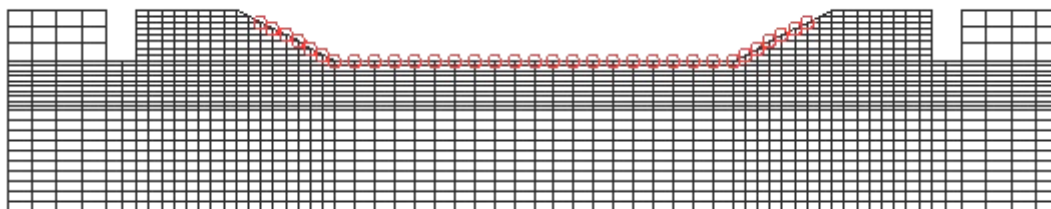


Figura 4.3: Identificação dos nós sujeitos à rampa de aquecimento.

Na definição da zona de aplicação da rampa de aquecimento teve-se em consideração as dimensões reduzidas do VTL e a sua elevada condutibilidade térmica em relação à do ME, pois promovem a mais rápida transmissão de calor no sentido radial até junto das

tampas e nelas próprias, fazendo com que atinjam rapidamente uma temperatura mais elevada, não permitindo concentrar todo o fluxo térmico no ME.

Condições de fronteira

O VTL está sujeito a convecção natural e radiação e existe simetria relativamente ao eixo Ox . As equações representativas correspondem às instruções FILM e RADIATE respetivamente, conforme:

| <u>Convecção natural:</u> | <u>Radiação</u> |
|--|---|
| Instrução *FILM | Instrução *RADIATE |
| $\dot{q}_c = h_c \cdot (T_s - T_\infty)$ | $\dot{q}_r = \varepsilon \cdot \sigma \cdot (T_s^4 - T_\infty^4)$ |

Onde,

\dot{q}_c – Fluxo convectivo por unidade de área [W/m^2];

\dot{q}_r – Fluxo térmico (por radiação) por unidade de área [W/m^2];

h_c – Coeficiente de convecção natural [$7,5 W/(m^2.K)^{20}$] [134];

ε – Fator de emissividade (0,8) [134];

σ – Constante de Stefan-Boltzman [$5,67 \times 10^{-8} W/(m^2.K^4)$];

T_s – Temperatura da superfície do VTL [K];

T_∞ – Temperatura ambiente [K].

²⁰ O coeficiente de convecção natural utilizado foi $h_c = 7,5 W/(m^2.K)$, tendo em conta as condições de utilização e dimensões do VTL. Este valor foi adotado de acordo com a gama normal do coeficiente de convecção natural que se situa entre 5 e 25 $W/(m^2.K)$.

4.3.2 MODELO DE AUTO-AQUECIMENTO

A equação representativa para simular a transferência de calor foi baseada na equação de equilíbrio de Frank-Kaminetskii [132]:

$$\begin{array}{rcccl}
 k \cdot \nabla^2 T & + & S & = & \rho \cdot c_p \cdot \frac{dT}{dt} \\
 \text{Fluxo térmico} & & \text{Fonte de calor} & & \text{Acumulação de calor} \\
 & & \text{(processo endo/exotérmico)} & &
 \end{array} \quad (4.1)$$

Em que,

k – Condutibilidade térmica [W/(m.K)];

T – Temperatura [K];

ρ – Massa volúmica [kg/m³];

∇^2 – Operador Laplaciano (que para geometrias uni-dimensionais tem a forma

$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \left(\frac{m}{x}\right) \frac{\partial}{\partial x}$, em que m é um parâmetro geométrico com valor 1 em geometrias

cilíndricas;

c_p – Calor específico [J/(kg.K)];

t – Tempo [s].

O termo da fonte de calor, S , é dado por:

$$S = \rho \cdot q \cdot h(\alpha) \cdot A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (4.2)$$

Os parâmetros físicos (ρ , c_p e k), assim como os parâmetros utilizados para expressar a fonte de calor, S , foram determinados em capítulos anteriores.

Subrotina *HETVAL*

De acordo com vários trabalhos realizados [68] existem alguns parâmetros, envolvidos no processo de simulação de *cookoff*, que exercem maior influência na aproximação aos resultados experimentais. As mudanças de fase são um exemplo disso, pois em alguns casos ocorrem com uma pequena variação de calor latente, pelo que alterações bruscas de temperatura podem não ser capazes de descrever essa variação. Assim, de modo a incluir este efeito no processo de decomposição, quando o ME atinge a temperatura de

fusão, a temperatura é mantida constante no nó até que seja absorvida uma quantidade de energia igual ao calor latente de fusão do material. Segundo Jones e Parker [68], isto é ainda mais relevante no caso de *SCO*. Nesses casos, o programa de elementos finitos ABAQUS permite ao utilizador recorrer à subrotina *HETVAL*, que pode ser programável para solucionar a cinética da mudança de fase e a conseqüente troca de calor latente. A subrotina *HETVAL* é utilizada em situações em que se quer definir o processo de geração de calor, pelo que no ficheiro de entrada se utiliza a instrução *HEAT GENERATION. Esta geração de calor pode estar relacionada com mudanças de fase que ocorrem no material em estudo, estando normalmente relacionadas com variáveis de estado, tal como a fração de massa transformada.

A interface utilizada por esta subrotina necessita que algumas variáveis sejam definidas: FLUX(1) – r , Potência, i.e., taxa de energia térmica por unidade de volume [W/m^3].

FLUX(2) – $\frac{dr}{dT}$, Variação da potência por unidade de volume com a temperatura, [$W/(m^3.K)$]. Este valor é diferente de zero, desde que o fluxo térmico seja dependente da temperatura, sendo necessário para definir corretamente a matriz Jacobiana.

4.3.3 *SCO* – DISTRIBUIÇÃO DA TEMPERATURA E DA DECOMPOSIÇÃO MÁSSICA

Para as simulações de *SCO* foram considerados os seguintes parâmetros, valores e variações:

- Taxa de aquecimento de 3,3 °C/h²¹;
- Parâmetros termoquímicos e cinéticos dos diferentes ME e análise do efeito de variação destes parâmetros:

Tabela 4.3: RDX – método Friedman (TG), massa volúmica, $\rho = 1800 \text{ kg/m}^3$.

Tabela 4.7: PBX RH8515 – método Friedman (TG), massa volúmica, $\rho = 1564 \text{ kg/m}^3$.

Tabela 4.12: PBX RHD8515 – método KAS (DSC), massa volúmica, $\rho = 1565 \text{ kg/m}^3$.

Tabela 4.16: PBX RHDI8515 – método KAS (DSC), massa volúmica, $\rho = 1569 \text{ kg/m}^3$.

²¹ Este valor de taxa de aquecimento é referido pela STANAG 4439, como adequado para simular situações de *SCO*.

4.3.3.1 Processo de *SCO* para o RDX

A simulação numérica do processo de *cookoff* efetuada com RDX, embora não constitua um cenário de real utilização, pois o RDX só é habitualmente usado misturado com agentes ligantes, pretende apenas servir de ponto partida para o estudo comparativo do efeito da adição dos diferentes constituintes do PBX.

A fim de analisar a influência e importância dos parâmetros utilizados na simulação anteriormente exposta, procedeu-se a uma variação de $\pm 10\%$ ²² dos parâmetros que constam da Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Parâmetros de referência utilizados na simulação numérica para o RDX.

| | Valor de referência |
|------------------------|--------------------------------|
| E [kJ/mol] | 189,67 |
| q [MJ/kg] | 2,002 |
| c_p [J/(kg.K)] | 20 °C: 996,0 135 °C: 1154,0 |
| k [W/(m.°C)] | 20 °C: 0,260 160 °C: 0,203 |
| Modelo Cinético | |
| SB (m, n) | (0,242; 1,168) |
| A [1/s] | $3,34 \times 10^{17}$ |
| Modelo Cinético | |
| JMA (n) | 1,232 |
| A [1/s] | $1,95 \times 10^{17}$ |

A Figura 4.4 ilustra um resultado típico da simulação de *SCO* para o RDX para diferentes instantes do processo de aquecimento. A grande diferença de condutibilidade térmica entre o confinamento metálico e o ME contribui para o aumento da temperatura de forma praticamente uniforme ao longo do tubo até aproximadamente o instante de 900 min, a partir do qual se verifica uma inversão da evolução térmica, com geração de calor no interior do VTL, correspondendo essa temperatura ao instante da ignição. Aspetos semelhantes foram obtidos para os restantes ME em estudo.

²² O valor de 10 % resultou da variação a partir da qual se constatou influência significativa dos parâmetros apresentados.

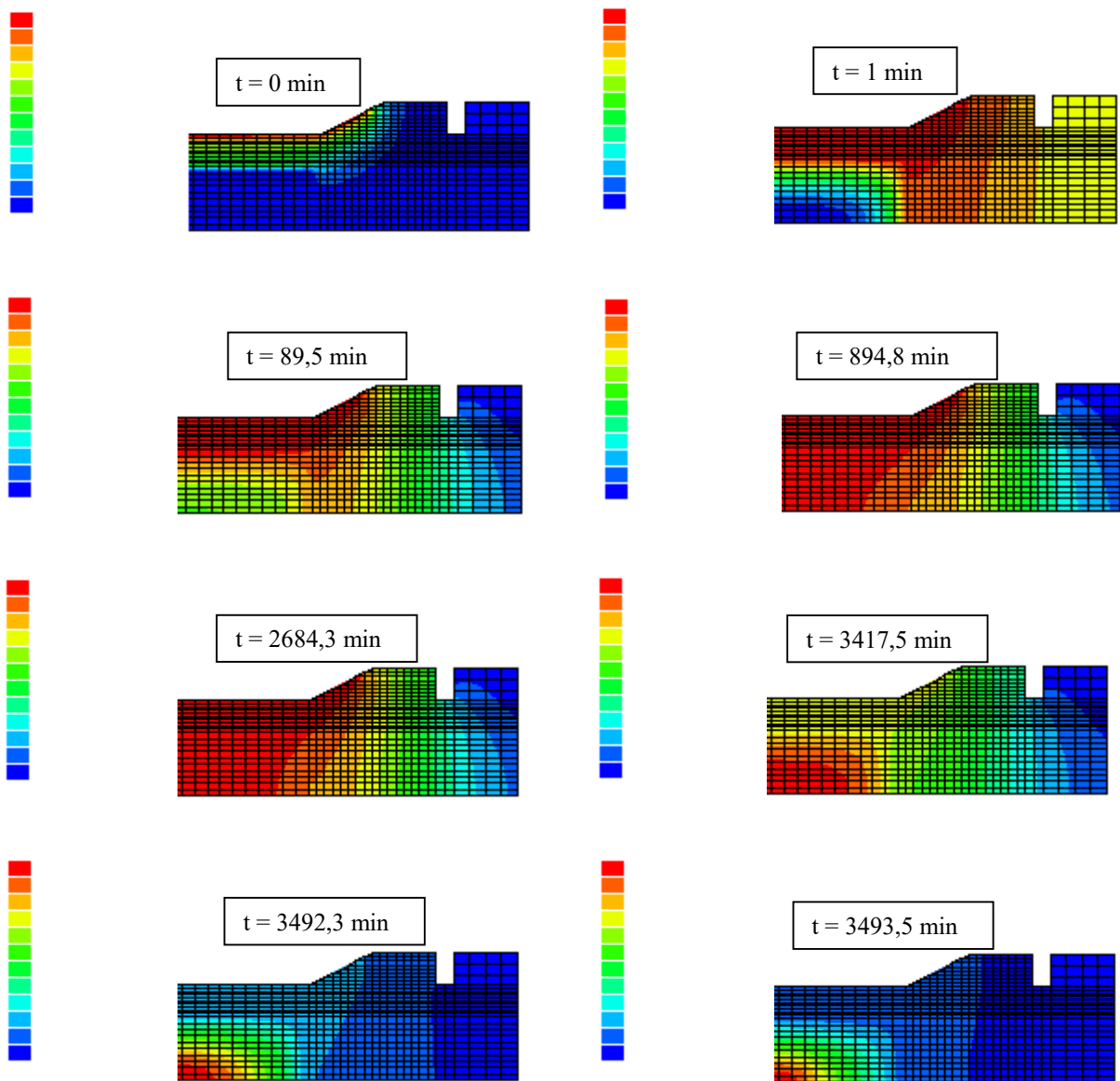


Figura 4.4: Evolução temporal da distribuição da temperatura ao longo do VTL para o RDX em cenário de *SCO*.

Após a análise dos resultados em elementos e nós do VTL representado, procedeu-se à identificação e consequente quantificação dos perfis de temperatura e decomposição mássica ao longo do VTL. Os nós identificados e que serão objeto de estudo encontram-se assinalados na Figura 4.5.

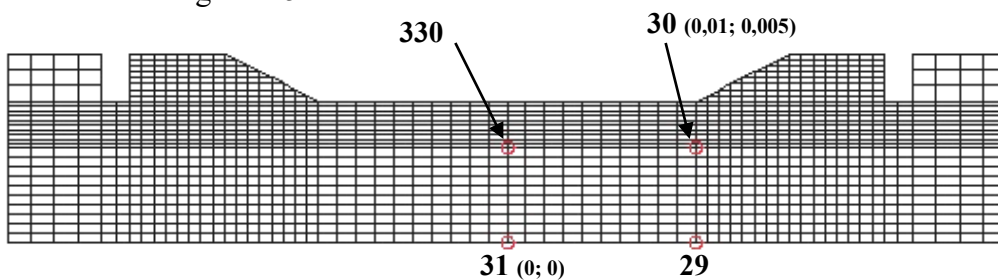


Figura 4.5: Identificação dos nós para a simulação em cenário de *SCO*.

Na Figura 4.6 apresentam-se os perfis de temperatura e decomposição mássica nos nós atrás assinalados, segundo os modelos cinéticos SB (m, n) e de JMA (n), esquerda e direita, respetivamente. De forma a destacar a zona de início do processo de decomposição mássica e porque o perfil de aquecimento não sofre alterações nem existe perda de massa optou-se por representar a partir do instante 2500 min para todos os ME em estudo. Para ambos os modelos verifica-se uma evolução uniforme da decomposição mássica ao longo das direções radial e axial, que se altera por volta do instante 3400 min, quando o valor no nó central 31 começa a sobressair em relação aos restantes, tendência que se mantém até ao instante de ignição.

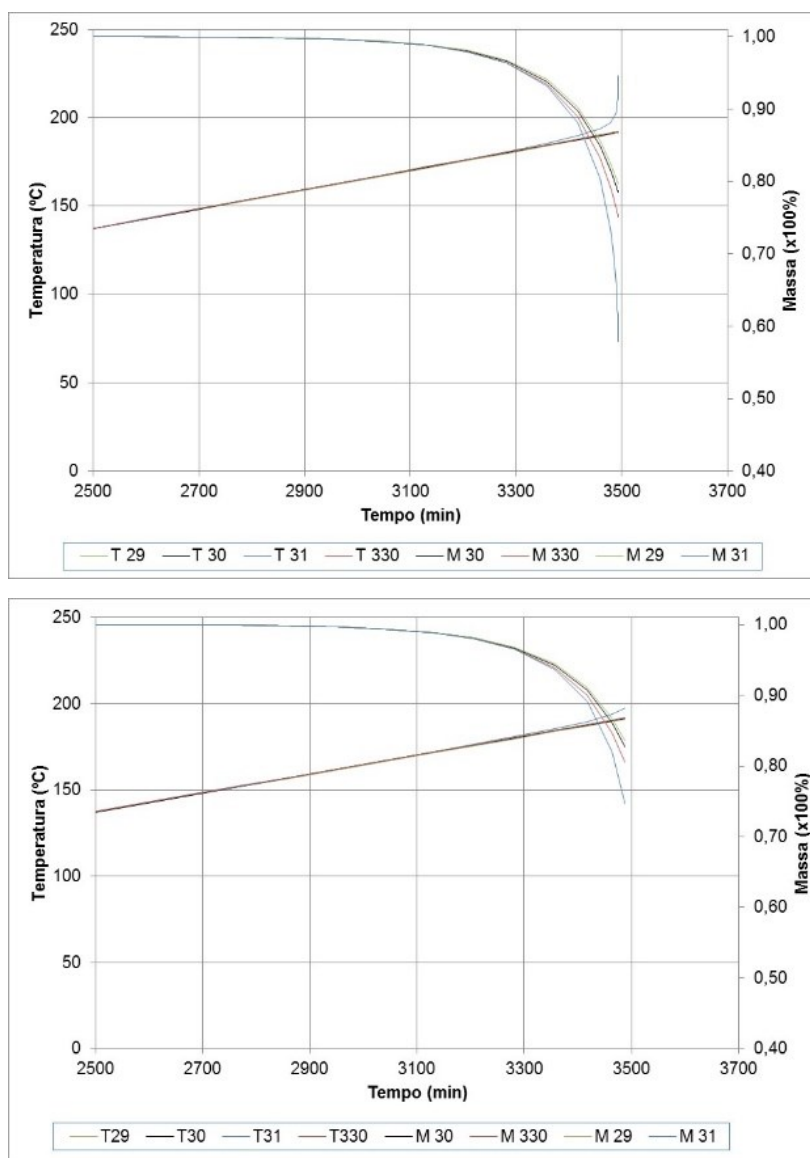


Figura 4.6: Evolução da temperatura e decomposição mássica nos nós 29, 30, 31 e 330 para o RDX. Cenário de *SCO* – modelo cinético SB (m, n) (cima) e JMA (n) (baixo).²³

²³ Na Figura 4.6 a letra T refere-se à temperatura e a letra M refere-se à decomposição mássica.

Como forma de melhor caracterizar o processo de *cookoff* no intervalo entre os 3000 min e os 3500 min compilou-se na Tabela 4.4 a evolução temporal dos valores de temperatura e da percentagem de decomposição mássica nos quatro nós para cada um dos modelos cinéticos considerados.

Para os instantes de início de decomposição mássica e ignição, o modelo cinético SB (m, n) apresenta valores de temperatura e decomposição mássica superiores aos obtidos com o modelo cinético JMA (n).

A baixa taxa de aquecimento conjugada com a reduzida escala do VTL faz com que a decomposição mássica do explosivo se dê praticamente de forma uniforme em toda a carga explosiva com início no centro do ME.

Tabela 4.4: Evolução temporal da temperatura e decomposição mássica ao longo do VTL para o RDX. Cenário de *SCO* – modelo cinético SB (m, n) e JMA (n).

| Instante (min) | Temperatura (°C) / Decomposição mássica (%) | | | |
|----------------------------------|---|------------------------|-----------------|----------------------|
| | Nó 29 (0,01, 0) | Nó 30 (0,01, 0,005) | Nó 31 (0, 0) | Nó 330 (0, 0,005) |
| Modelo cinético SB (m, n) | | | | |
| 3207,2 | 175,8 / 12 | 176,1 / 12 | 176,5 / 12 | 176,4 / 12 |
| 3282,7 | 179,9 / 13 | 180,3 / 14 | 180,9 / 14 | 180,6 / 14 |
| 3417,5 | 187,3 / 20 | 187,7 / 21 | 189,7 / 22 | 187,9 / 21 |
| 3491,0 | 191,3 / 33 | 191,7 / 32 | 205,4 / 46 | 192,0 / 34 |
| Modelo cinético JMA (n) | | | | |
| 3206,9 | 175,7 / 12 | 176,1 / 12 | 176,6 / 12 | 176,4 / 12 |
| 3357,2 | 184,0 / 16 | 184,4 / 16 | 185,5 / 16 | 184,7 / 16 |
| 3417,9 | 187,3 / 19 | 187,7 / 20 | 189,7 / 21 | 188,0 / 20 |
| 3487,7 | 191,1 / 29 | 191,5 / 28 | 197,6 / 35 | 191,8 / 29 |

A Tabela 4.5 resume a informação mais relevante sobre o processo de decomposição do RDX, segundo os modelos cinéticos de um único estágio SB (m, n) e JMA (n). Para o modelo cinético JMA (n), constata-se que o intervalo de tempo entre o início da decomposição de massa e a ignição é inferior ao gerado pelo modelo cinético SB (m, n), o que de acordo com as tendências já observadas anteriormente permite justificar que tanto a temperatura de ignição como a decomposição mássica apresentem valores inferiores.

Tabela 4.5: Comparação entre os resultados obtidos segundo os modelos cinéticos SB (m, n) e JMA (n) para o RDX em cenário de *SCO*.

| Modelo cinético | Local de Ignição | Início da decomposição mássica | | Ignição | | Decomposição mássica [%] |
|-----------------|------------------|--------------------------------|------------------|-------------|------------------|--------------------------|
| | | Tempo [min] | Temperatura [°C] | Tempo [min] | Temperatura [°C] | |
| SB (m, n) | Nó 31 (0; 0) | 3282,7 | 180,9 | 3491,0 | 205,4 | 46 |
| JMA (n) | Nó 31 (0; 0) | 3357,2 | 185,5 | 3487,7 | 197,6 | 35 |

Da simulação do processo de decomposição térmica do RDX em cenário de *SCO* constatou-se que:

- Ignição ocorre no centro do ME;
- Temperatura praticamente igual em todo o ME, até ao instante de ignição (variação inferior a 2 °C). Sucede o mesmo relativamente à decomposição mássica (variação inferior a 1 %);
- Modelo cinético SB (m, n): variação de 208 min entre o início da decomposição mássica e o instante de ignição, a que corresponde uma variação de temperatura na ordem dos 25 °C. No instante de ignição a decomposição mássica foi de 46 %;
- Modelo cinético JMA (n): variação de 131 min entre o início da decomposição mássica e o instante de ignição, a que corresponde uma variação de temperatura na ordem dos 12 °C. No instante de ignição a decomposição mássica atingida foi de 35 %.

A influência da variação de $\pm 10\%$ dos parâmetros de referência utilizados na simulação em cenário de *SCO* do RDX é descrita pelos resultados compilados na Tabela 4.6.

A variação da energia de ativação de referência provoca alterações muito significativas (variações acima de 20 %) e um grande desfasamento relativamente à decomposição mássica, aos tempos e às temperaturas de iniciação e ignição.

Quanto ao modelo cinético SB (m, n) as alterações só são significativas em termos de decomposição mássica. Em relação aos tempos e temperaturas de iniciação e ignição as variações obtidas são pouco expressivas.

Em relação ao modelo cinético JMA (n) a iniciação sofre uma diminuição do tempo e da temperatura na mesma ordem de grandeza da variação ensaiada. Para o instante de ignição a temperatura é ligeiramente afetada pelas variações ensaiadas e a decomposição mássica

varia significativamente, +31,4 %. Para ambos os modelos cinéticos o centro do VTL mantém-se como local de ignição. Os restantes parâmetros, calor de reação, calor específico e condutibilidade térmica são pouco sensíveis às variações ensaiadas com exceção da decomposição mássica. Constatam-se que as variações relativamente ao modelo cinético JMA (n) de referência são sempre uma ordem de grandeza inferior às variações obtidas em relação ao modelo cinético SB (m, n) de referência.

Tabela 4.6: Quadro comparativo da variação dos parâmetros da simulação do RDX em cenário de *SCO* em função do tempo, temperatura e decomposição mássica.

| Parâmetro | Variação do início da decomposição mássica [%] | | Variação da ignição [%] | | |
|----------------------|--|-------------|-------------------------|--------------|----------------------|
| | Tempo | Temperatura | Tempo | Temperatura | Decomposição mássica |
| <i>E</i> | | | | | |
| +10% | +26,8/+24,0 | +26,9/+23,8 | +22,8/+22,9 | +16,2%/+20,8 | -37,0/-17,1 |
| -10% | -26,8/-28,5 | -26,9/-28,7 | -24,4/-24,3 | -25,9/-23,0 | -28,3/-5,7 |
| SB (m, n) | | | | | |
| +10% | +2,3 | +2,5 | +0,2 | -2,6 | -17,4 |
| -10% | +2,3 | +2,6 | -0,5 | -3,7 | -10,9 |
| <i>q</i> | | | | | |
| +10% | +2,3/+0,0 | +2,5/0 | -0,5/-0,4 | -3,9/-0,2 | -23,9/0 |
| -10% | +2,3/+0,0 | +2,5/-0,0 | -0,2/-0,1 | -3,9/-0,2 | -17,4/+8,6 |
| <i>c_p</i> | | | | | |
| +10% | +2,3/+0,0 | +2,5/0 | -0,3/-0,3 | -3,4/-0,2 | -19,6/+5,7 |
| -10% | | | | | |
| <i>k</i> | | | | | |
| +10% | +2,3/+0,0 | +2,5/-0,0 | -0,2/-0,1 | -3,9/-0,2 | -17,4/+8,6 |
| -10% | +2,3/+0,0 | +2,5/0 | -0,5/-0,4 | -3,9/-0,2 | -23,9/0 |
| JMA (n) | | | | | |
| +10% | -12,1 | -12,5 | +0,0 | +4,0 | +31,4 |
| -10% | | | | | |

4.3.3.2 Processo de *SCO* para o PBX RH8515

Os parâmetros de referência utilizados na simulação encontram-se na Tabela 4.7. À semelhança do caso anterior procedeu-se a variações de $\pm 10\%$ nos diversos parâmetros, com exceção do calor específico e da condutibilidade térmica, em que se impôs uma variação de $\pm 20\%$. A razão para o aumento da variação destes dois parâmetros está relacionada com o facto de no caso precedente do RDX, se ter verificado que a variação destes dois parâmetros teve pouca influência nos resultados em cenário de *SCO*. Assim, pretende-se avaliar se a variação imposta de $\pm 20\%$ é suscetível de produzir alterações significativas em relação aos resultados de referência.

Na Figura 4.7 apresenta-se a evolução da temperatura ao longo do VTL em função do tempo, observando-se uma tendência semelhante à registada para o RDX (Figura 4.4).

Na Figura 4.8 representam-se os perfis de temperatura e de decomposição mássica nos quatro nós selecionados para análise. Numa fase inicial, o processo de decomposição mássica é praticamente uniforme ao longo da direção radial e axial, mas sensivelmente a partir do instante 3000 min observa-se uma aceleração do nó central em relação aos restantes.

Tabela 4.7: Parâmetros de referência utilizados na simulação numérica para o PBX RH8515.

| | Valor de referência |
|------------------|-----------------------|
| E [kJ/mol] | 156,26 |
| q [MJ/kg] | 2,446 |
| c_p [J/(kg.K)] | 20 °C: 1270,0 |
| | 120 °C: 1471,0 |
| k [W/(m.°C)] | 135 °C: 1481,0 |
| | 20 °C: 0,255 |
| Modelo Cinético | |
| SB (m, n) | (0,741; 0,335) |
| A [1/s] | $6,27 \times 10^{13}$ |
| Modelo Cinético | |
| JMA (n) | 1,0 |
| A [1/s] | $6,27 \times 10^{13}$ |

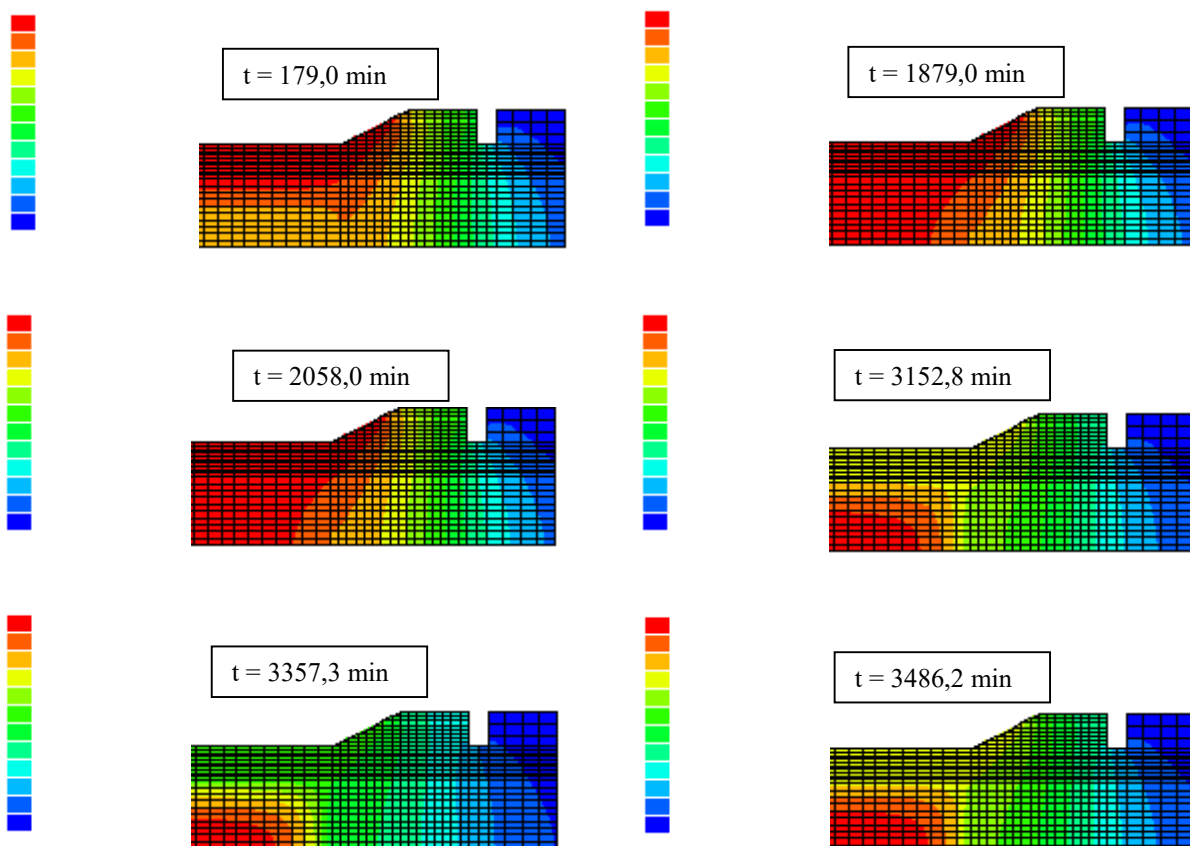


Figura 4.7: Evolução temporal da distribuição da temperatura ao longo do VTL para o PBX RH8515 em cenário de *SCO*.

No instante de ignição, a temperatura na região central tem uma extensão maior do que foi verificado para o RDX.

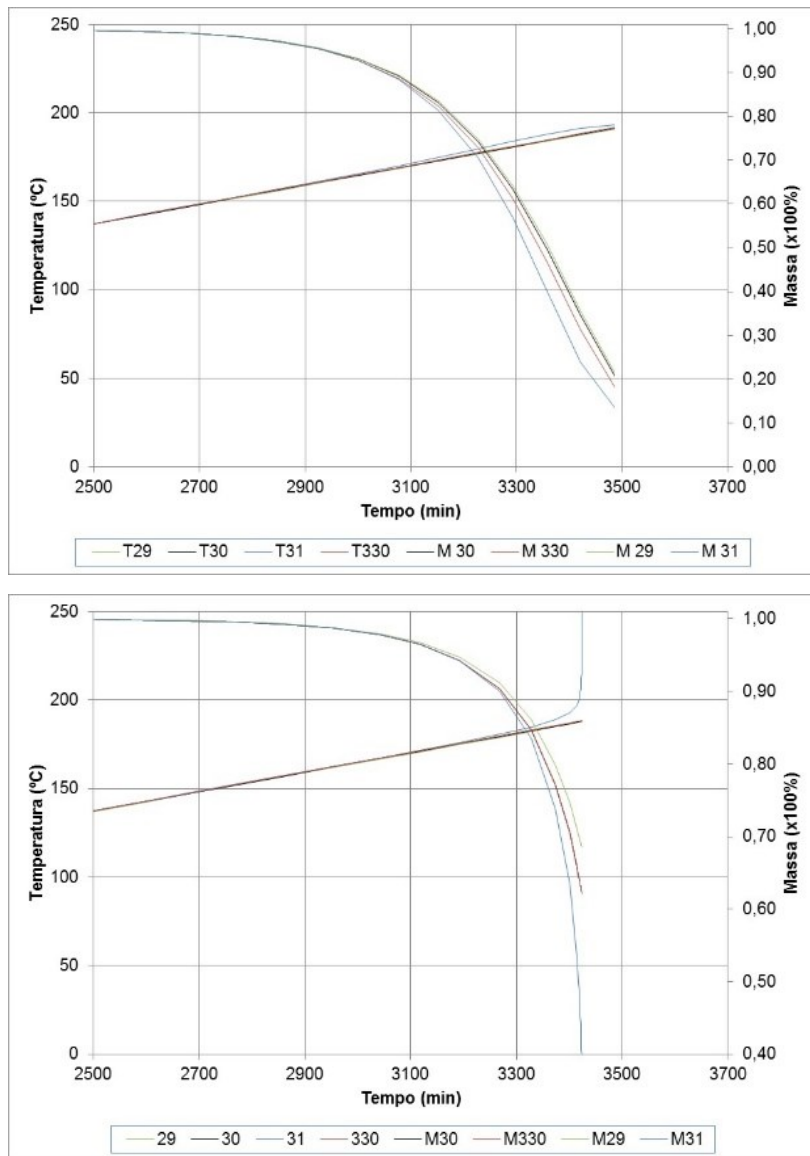


Figura 4.8: Evolução da temperatura e decomposição mássica nos nós 29, 30, 31 e 330 para o PBX RH8515. Cenário de *SCO* – modelo cinético SB (m, n) (cima) e JMA (n) (baixo).

Na Tabela 4.8 são apresentados os valores de temperatura, tempo e de decomposição mássica na fase final do processo de decomposição térmica.

Tabela 4.8: Evolução temporal da temperatura e decomposição mássica ao longo do VTL para o PBX RH8515. Cenário de *SCO* – modelo cinético SB (m, n) e JMA (n).

| Instante (min) | Temperatura (°C) / Decomposição mássica (%) | | | | |
|---------------------------|---|------------------------|-----------------|----------------------|------------|
| | Nó 29 (0,01; 0) | Nó 30 (0,01; 0,005) | Nó 31 (0; 0) | Nó 330 (0; 0,005) | |
| Modelo cinético SB (m, n) | | | | | |
| Iniciação | 3001,2 | 164,5 / 17 | 164,8 / 17 | 165,6 / 17 | 165,1 / 17 |
| | 3077,0 | 168,6 / 21 | 169,0 / 21 | 170,1 / 22 | 169,2 / 21 |
| | 3152,8 | 172,8 / 27 | 173,2 / 27 | 174,7 / 29 | 173,4 / 28 |
| Ignição | 3228,6 | 177,0 / 37 | 177,3 / 37 | 179,6 / 39 | 177,6 / 37 |
| | 3293,0 | 180,5 / 48 | 180,9 / 48 | 184,0 / 53 | 181,1 / 49 |
| Modelo cinético JMA (n) | | | | | |
| Iniciação | 3042,3 | 166,7 / 12 | 167,1 / 12 | 167,4 / 12 | 167,3 / 12 |
| | 3192,6 | 175,0 / 15 | 175,3 / 16 | 176,0 / 16 | 175,6 / 16 |
| | 3267,7 | 179,1 / 19 | 179,5 / 19 | 180,6 / 20 | 179,7 / 20 |
| Ignição | 3374,7 | 184,9 / 32 | 185,3 / 32 | 189,0 / 36 | 185,6 / 33 |
| | 3414,6 | 187,2 / 43 | 187,5 / 42 | 196,7 / 57 | 187,8 / 44 |

Com o modelo cinético SB (m, n), no instante de ignição a decomposição mássica na zona de fronteira com as paredes do VTL é praticamente constante e inferior em cerca de 4% à da zona central representada pelo nó 31.

O modelo cinético JMA (n) conduz a valores superiores de temperatura e de decomposição mássica no instante de ignição do que os relativos ao modelo cinético SB (m, n): Tempo ~ +146 min; Temperatura ~ +9 °C; Decomposição mássica ~ - 3 %.

Na Tabela 4.9 encontram-se os resultados obtidos com a variação de ±10 % de todos os parâmetros, com exceção do calor específico, c_p , e da condutibilidade térmica, k (±20 %). À semelhança do que se verificou para o caso do RDX, a variação do valor da energia de ativação de referência provoca alterações muito significativas nos resultados da decomposição mássica, tempos e temperaturas de iniciação e ignição (acima de 14 % para +10 % e 24 % para - 10 %).

Quanto à variação dos parâmetros dos modelos cinéticos SB (m, n) e JMA (n) as alterações só são significativas em termos de decomposição mássica, sendo contudo sempre superiores para o modelo JMA (n).

Para os restantes parâmetros (calor de reação, calor específico e condutibilidade térmica), com exceção da decomposição mássica, as variações ensaiadas produzem alterações significativas dos resultados.

Tendo em consideração os resultados experimentais obtidos pelo autor em trabalho prévio [27], as variações testadas permitem obter resultados com razoável aproximação aos valores experimentais, com exceção dos que resultam das variações da energia de ativação.

Tabela 4.9: Quadro comparativo da variação dos parâmetros da simulação do PBX RH8515 em cenário de *SCO* em função do tempo, temperatura e decomposição mássica.

| Parâmetro | Variação do início da decomposição mássica [%] | | Variação da ignição [%] | | |
|----------------------|--|-------------|-------------------------|-------------|----------------------|
| | Tempo | Temperatura | Tempo | Temperatura | Decomposição mássica |
| <i>E</i> | | | | | |
| +10% | +18,8/+14,5 | +18,3/+14,3 | +22,6/+17,3 | +21,9/+15,9 | -48,7/-44,4 |
| -10% | -26,1/-28,8 | -26,0/-28,5 | -25,3/-28,5 | -24,9/-28,6 | -30,8/-25,0 |
| SB (m, n) | | | | | |
| +10% | -4,9 | -5,2 | -0,0 | +0,1 | -23,1 |
| -10% | -4,9 | -5,2 | +0,0 | 0,0 | -28,2 |
| <i>q</i> | | | | | |
| +10% | -0,0/-3,6 | 0,0/-3,4 | -0,0/-4,4 | +0,1/-4,9 | -23,1/-16,7 |
| -10% | +0,0/-3,6 | -0,1/-3,4 | +0,0/-4,3 | -0,1/-5,0 | -25,6/-19,4 |
| <i>c_p</i> | | | | | |
| +20% | 0,0/-8,8 | -0,0/-3,4 | 0,0/-4,3 | 0,0/-5,0 | -25,6/-19,4 |
| -20% | 0,0/-8,8 | 0,0/-3,4 | 0,0/-4,3 | +0,1/-4,9 | -23,1/-16,7 |
| <i>k</i> | | | | | |
| +20% | -2,4/-6,0 | -2,7/-6,0 | +0,0/-4,3 | -0,1/-5,1 | -25,6/-19,4 |
| -20% | -5,0/-8,4 | -5,2/-8,4 | -2,4/-6,6 | +2,9/-7,4 | -51,3/-47,2 |
| JMA (n) | | | | | |
| +10% | +3,1 | +4,6 | +1,6 | +4,0 | -8,3 |
| -10% | -3,1 | -4,6 | -1,6 | -4,0 | -47,2 |

Nas simulações efetuadas verificou-se no instante de ignição uma certa estabilidade do processo de decomposição para valores de decomposição mássica elevados (80 % a 90 %). Isto está em concordância com as observações experimentais dos ensaios de *SCO* realizados pelo autor a este PBX, em que se verificou uma quantidade pequena de ME por reagir. Os resultados experimentais desses ensaios são apresentados Tabela 4.10.

Tabela 4.10: Resultados experimentais para o PBX RH8515 em cenário de *SCO* [27].

| Processo | Taxa de aquecimento | Tempo até à ignição [min] | Ignição | |
|----------------|---------------------|---------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| | | | <i>T_{int}</i> [°C] | <i>T_{ext}</i> [°C] |
| 1 - <i>SCO</i> | 3,1°C/h | 2900,7 | 175,0 | 161,0 |
| 2 - <i>SCO</i> | 4,85°C/h | 2078,5 | 179,9 | 168,7 |

Comparando os resultados experimentais com os obtidos pela simulação é possível constatar que:

- A temperatura de ignição obtida pela simulação com base nos parâmetros de referência (sem variações) apresenta em relação ao valor experimental uma diferença de 5 °C, para uma taxa de aquecimento ligeiramente inferior (0,2 °C/min de diferença). Fazendo a interpolação dos resultados experimentais para a mesma taxa de aquecimento (3,3 °C/h), obtém-se uma temperatura de ignição de 175,6°C,

valor que se aproxima bastante da obtida com o modelo cinético SB (m, n). Fazendo a mesma interpolação para calcular o instante da ignição obtém-se 2806,7 min, o que se traduz por uma diferença de 421,9 min ($> 7,0$ h);

- A temperatura de iniciação segundo o modelo cinético JMA (n) para os parâmetros de referência aproxima-se da temperatura de ignição experimental alcançada à taxa de aquecimento de 3,1 °C/h;
- Com a variação de -20 % na condutibilidade térmica, k, verifica-se uma maior aproximação da temperatura de ignição teórica com a experimental.

Da comparação com os resultados experimentais verifica-se que o modelo cinético SB (m, n) é mais realista para descrever o processo de decomposição por *SCO*. Importa referir que embora as diferenças em termos de temperatura sejam aceitáveis (-2,2 %), em relação ao tempo as diferenças são maiores (-13,1 %).

Com as variações aplicadas, e só aquelas que efetivamente podem ser consideradas e implementando-as na simulação do comportamento do ME obteve-se os resultados de tempo, temperatura e decomposição mássica apresentados na Tabela 4.11.

Tabela 4.11: Comparação entre os resultados obtidos segundo os modelos cinéticos SB (m, n) e JMA (n) para o PBX RH8515 em cenário de *SCO*.

| Modelo cinético | Local de Ignição | Início da decomposição mássica | | Ignição | | Decomposição mássica [%] |
|-----------------|------------------|--------------------------------|------------------|---------------|------------------|--------------------------|
| | | Tempo [min] | Temperatura [°C] | Tempo [min] | Temperatura [°C] | |
| SB (m, n) | Nó 31 (0; 0) | 3026,5 ± 84,8 | 167,1 ± 5,0 | 3227,4 ± 35,7 | 179,6 ± 2,3 | 29,4 ± 5,5 |
| JMA (n) | Nó 31 (0; 0) | 3085,9 ± 99,7 | 170,4 ± 6,3 | 3259,9 ± 79,2 | 181,7 ± 6,1 | 28,8 ± 6,7 |

Embora a temperatura de ignição obtida por simulação com o modelo cinético SB (m, n) esteja mais próxima da temperatura de ignição medida experimentalmente, (~ 4 °C), o tempo no instante da ignição tem uma diferença significativa, 420,7 min.

O calor de reação, o modelo cinético e o fator pré-exponencial, o calor específico e a condutibilidade térmica apresentaram uma tendência semelhante no que diz respeito ao tempo e temperatura de ignição, ou seja, a sua diminuição e conseqüente aproximação do valor experimental.

Qualquer dos modelos cinéticos provou ser adequado em termos de identificação do local e temperatura de ignição, apenas o tempo apresenta um desvio mais significativo.

Para as diferenças entre os resultados teóricos e experimentais contribui:

- O facto do VTL experimental não ser integral, tendo duas peças amovíveis (duas tampas para a passagem do termopar e para o carregamento do ME).
- O efeito da condução de calor pelo termopar no interior do VTL.
- As rampas de aquecimento no ensaio experimental serem ligeiramente diferentes das adotadas na simulação.
- Não ter sido considerado no modelo de simulação qualquer percentagem de vazio entre o ME e o VTL. De forma a minimizar este efeito, a subrotina utilizada deve ter em consideração a geração interna de calor com a mudança de fase no início do processo de decomposição. Este fato é verificável nos perfis de temperatura apresentados, nos quais em determinado instante parece haver uma alteração, embora ligeira, do declive que a curva seguia no seu trajeto de aquecimento.

4.3.3.3 Processo de *SCO* para o PBX RHD8515

Os parâmetros utilizados na simulação encontram-se na Tabela 4.12. À semelhança dos casos precedentes, realizaram-se simulações com variações de $\pm 10\%$ nos parâmetros de referência. As simulações conduziram a resultados muito próximos aos obtidos para o PBX RH8515. Os perfis de temperatura ao longo do VTL são muito semelhantes aos obtidos para o PBX RH8515. As principais diferenças são ao nível do tempo de início de decomposição mássica e de ignição; e na percentagem de decomposição mássica até à ignição. O ponto central do VTL mantém como origem da ignição.

Na Figura 4.9 encontram-se representados os perfis de temperatura e decomposição mássica nos nós de análise, segundo os modelos cinéticos SB (m, n) (cima) e JMA (n) (baixo). Com o modelo cinético JMA (n) é visível uma queda mais abrupta da decomposição mássica. Por comparação destas figuras, constata-se algumas diferenças em termos dos instantes de início da decomposição mássica e a ignição, repetindo-se o comportamento evidenciado no PBX RH8515.

Tabela 4.12: Parâmetros de referência utilizados na simulação numérica para o PBX RHD8515.

| Valor de referência | |
|---------------------|-----------------------|
| E [kJ/mol] | 168,44 |
| q [MJ/kg] | 2,076 |
| c_p [J/(kg.K)] | 20 °C: 1311,0 |
| | 100 °C: 1311,0 |
| | 130 °C: 1286,0 |
| k [W/(m.°C)] | 20 °C: 0,255 |
| Modelo Cinético | |
| SB (m, n) | (0,570; 0,236) |
| A [1/s] | $8,79 \times 10^{14}$ |
| Modelo Cinético | |
| JMA (n) | 1,0 |
| A [1/s] | $6,58 \times 10^{14}$ |

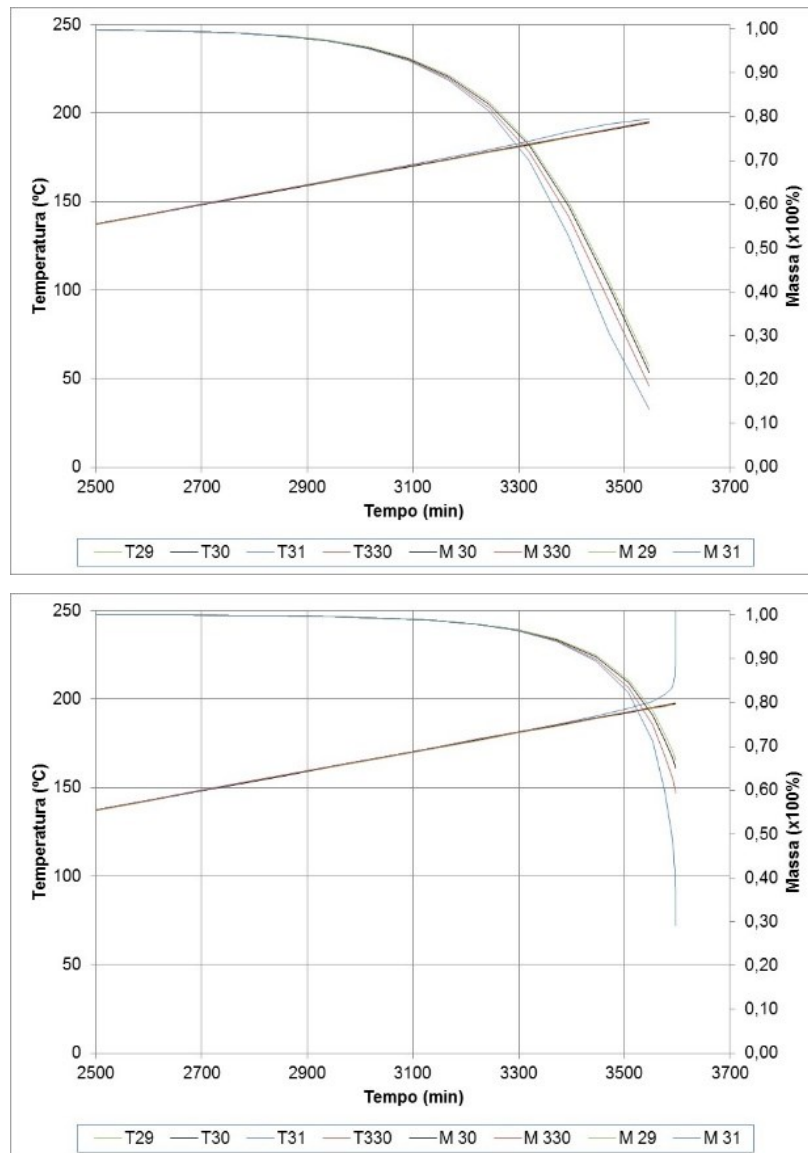


Figura 4.9: Evolução da temperatura e decomposição mássica nos nós 29, 30, 31 e 330 para o PBX RHD8515. Cenário de *SCO* – modelo cinético SB (m, n) (cima) e JMA (n) (baixo).

Para facilitar a interpretação dos resultados, compilou-se na Tabela 4.13 um resumo dos valores de temperatura e da decomposição mássica alcançados na simulação efetuada. Com ambos os modelos cinéticos, no instante de ignição a decomposição mássica na zona de fronteira é praticamente constante e inferior em cerca de 4 % em relação ao ponto central (nó 31) e a diferença ao nível da temperatura situa-se nos 3 °C. Com o modelo cinético JMA (n) os instantes relativos ao início de reação e de ignição, as temperaturas e a decomposição mássica são maiores do que com o modelo cinético SB (m, n): Tempo ~ +157 min; Temperatura ~ +9 °C; Decomposição mássica ~ -18 %.

Tabela 4.13: Evolução temporal da temperatura e decomposição mássica ao longo do VTL para o PBX RHD8515. Cenário de *SCO* – modelo cinético SB (m, n) e JMA (n).

| Instante (min) | | Temperatura (°C) / Decomposição mássica (%) | | | |
|---------------------------|--------|---|------------------------|-----------------|----------------------|
| | | Nó 29 (0,01; 0) | Nó 30 (0,01; 0,005) | Nó 31 (0; 0) | Nó 330 (0; 0,005) |
| Modelo cinético SB (m, n) | | | | | |
| Iniciação | 3091,3 | 169,4 / 17 | 169,8 / 17 | 170,4 / 17 | 170,0 / 17 |
| | 3167,3 | 173,6 / 21 | 174,0 / 21 | 174,9 / 22 | 174,2 / 21 |
| Ignição | 3243,4 | 177,8 / 27 | 178,1 / 28 | 179,5 / 29 | 178,4 / 28 |
| | 3319,4 | 181,9 / 37 | 182,3 / 37 | 184,4 / 40 | 182,6 / 38 |
| | 3395,4 | 186,1 / 52 | 186,5 / 52 | 189,4 / 57 | 186,8 / 53 |
| Modelo cinético JMA (n) | | | | | |
| Iniciação | 3221,2 | 176,5 / 12 | 176,9 / 12 | 177,3 / 12 | 177,2 / 12 |
| | 3296,6 | 180,7 / 13 | 181,1 / 13 | 181,5 / 14 | 181,3 / 14 |
| Ignição | 3447,3 | 188,9 / 20 | 189,3 / 20 | 190,4 / 21 | 189,6 / 20 |
| | 3507,7 | 192,2 / 26 | 192,6 / 26 | 194,6 / 28 | 192,9 / 27 |
| | 3552,8 | 194,7 / 34 | 195,1 / 34 | 198,7 / 39 | 195,4 / 35 |

Tendo por base os valores apresentados na Tabela 4.12, e aplicando a variação de $\pm 10\%$ a todos os parâmetros, conseguiu-se estabelecer um critério de aceitabilidade para a variabilidade dos parâmetros (vd. Tabela 4.14).

Tabela 4.14: Quadro comparativo da variação dos parâmetros da simulação do PBX RHD8515 em cenário de *SCO* em função do tempo, temperatura e decomposição mássica.

| Parâmetro | Variação do início da decomposição mássica [%] | | Variação da ignição [%] | | |
|----------------------|--|-------------|-------------------------|-------------|----------------------|
| | Tempo | Temperatura | Tempo | Temperatura | Decomposição mássica |
| <i>E</i> | | | | | |
| +10% | +20,6/+15,9 | +15,2/+11,0 | +19,7/+13,3 | +18,9/+12,6 | -45,0/-21,4 |
| -10% | -27,5/-30,3 | -27,5/-30,1 | -26,3/-30,2 | -26,3/-30,1 | -25,0/+7,1 |
| SB (m, n) | | | | | |
| +10% | -2,4 | -2,5 | -2,3 | -2,6 | -25,0 |
| -10% | -2,0 | -2,2 | -2,0 | -2,3 | -27,5 |
| q | | | | | |
| +10% | -0,0/-3,9 | +0,1/-3,6 | -2,3/-7,6 | -2,6/-7,7 | -27,5 |
| -10% | -2,0/-5,9 | -2,2/-5,7 | -2,0/-7,2 | -2,3/-7,5 | -25,0 |
| <i>c_p</i> | | | | | |
| +20% | -4,8/-8,5 | -5,0/-8,5 | -2,3/-7,5 | -2,7/-7,8 | -27,5/+3,6 |
| -20% | -4,8/-8,5 | -5,0/-8,5 | -2,3/-7,5 | -2,7/-7,8 | -27,5/+3,6 |
| k | | | | | |
| +20% | -2,0/-5,9 | -2,2/-5,7 | -2,0/-7,2 | -2,3/-7,5 | -25,0/+7,1 |
| -20% | -4,8/-8,5 | -5,0/-8,5 | -2,3/-7,6 | -2,6/-7,7 | -27,5/+3,6 |
| JMA (n) | | | | | |
| +10% | +2,3 | +6,3 | -0,1 | +0,0 | +7,1 |
| -10% | +4,6 | +4,9 | +0,1 | 0,0 | -10,7 |

A variação do valor de referência da energia de ativação exerce também para este PBX diferenças significativas nos resultados da decomposição mássica, tempos e temperaturas de iniciação e ignição (acima de 11 % para +10 % e 26 % para - 10 %).

Quanto aos modelos cinéticos SB (m, n) e JMA (n) e aos restantes parâmetros (calor de reação, calor específico e condutibilidade térmica), a variação em relação aos valores de referência apresenta uma alteração semelhante à evidenciada com o PBX RH8515.

Na Tabela 4.15 apresenta-se o resumo dos resultados produzidos pela variação nos parâmetros dos modelos cinéticos.

Tabela 4.15: Comparação entre os resultados obtidos segundo os modelos cinéticos SB (m, n) e JMA (n) para o PBX RHD8515 em cenário de *SCO*.

| Modelo cinético | Local de Ignição | Início da decomposição mássica | | Ignição | | Decomposição mássica [%] |
|-----------------|------------------|--------------------------------|------------------|----------------|------------------|--------------------------|
| | | Tempo [min] | Temperatura [°C] | Tempo [min] | Temperatura [°C] | |
| SB (m, n) | Nó 31 (0; 0) | 3078,3 ± 52,4 | 169,7 ± 3,0 | 3246,7 ± 5,4 | 179,7 ± 0,3 | 29,3 ± 0,5 |
| JMA (n) | Nó 31 (0; 0) | 3162,2 ± 158,4 | 174,3 ± 8,8 | 3333,6 ± 130,7 | 184,7 ± 7,5 | 28,8 ± 1,6 |

O calor de reação, modelo cinético e fator pré-exponencial, calor específico e condutibilidade térmica apresentaram uma tendência semelhante no que diz respeito ao tempo e temperatura de ignição, ou seja, a sua diminuição.

Em termos comparativos, é visível pela Tabela 4.15, que o modelo cinético JMA (n) apresenta um aumento generalizado em termos do tempo e das temperaturas de início de decomposição de massa e de ignição, relativamente ao modelo cinético SB (m, n), com exceção feita à decomposição mássica. Portanto, a adição de DOS não altera praticamente a resposta em cenário de *SCO* assemelhando-se à adição de HTPB, evidenciando-se apenas uma decomposição mássica no instante de reação inferior à alcançada pelo PBX RH8515.

4.3.3.4 Processo de *SCO* para o PBX RHDI8515

No caso do PBX RHDI8515 são apresentados na Tabela 4.16 os parâmetros de referência.

Tabela 4.16: Parâmetros de referência utilizados na simulação numérica para o PBX RHDI8515.

| Valor de referência | |
|---------------------|------------------------|
| E [kJ/mol] | 269,32 |
| q [MJ/kg] | 1,540 |
| c_p [J/(kg.K)] | 20 °C: 1309,0 |
| | 90 °C: 1207,0 |
| | 120 °C: 1086,0 |
| k [W/(m.°C)] | 20 °C: 1,110 |
| | 48 °C: 1,090 |
| Modelo Cinético | |
| SB (m, n) | (1,793; 1,434) |
| A [1/s] | $2,317 \times 10^{27}$ |
| Modelo Cinético | |
| JMA (n) | 1,0 |
| A [1/s] | $5,828 \times 10^{26}$ |

A evolução dos perfis de temperatura ao longo do VTL, apresentada na Figura 4.10 é semelhante aos casos anteriores no caso do modelo cinético JMA (n). No caso do modelo cinético SB (m, n) a fase final da evolução da temperatura não segue um comportamento típico de *runaway*, muito embora se verifique que o processo de decomposição mássica é abrupto, ainda que comparativamente menor do que no caso do modelo cinético JMA (n). Com a adição do agente endurecedor, o PBX evidenciou uma resposta mais violenta manifestada por um perfil de decomposição mássica mais abrupto, em particular para o modelo cinético JMA (n), onde é perfeitamente identificável o instante de ignição.

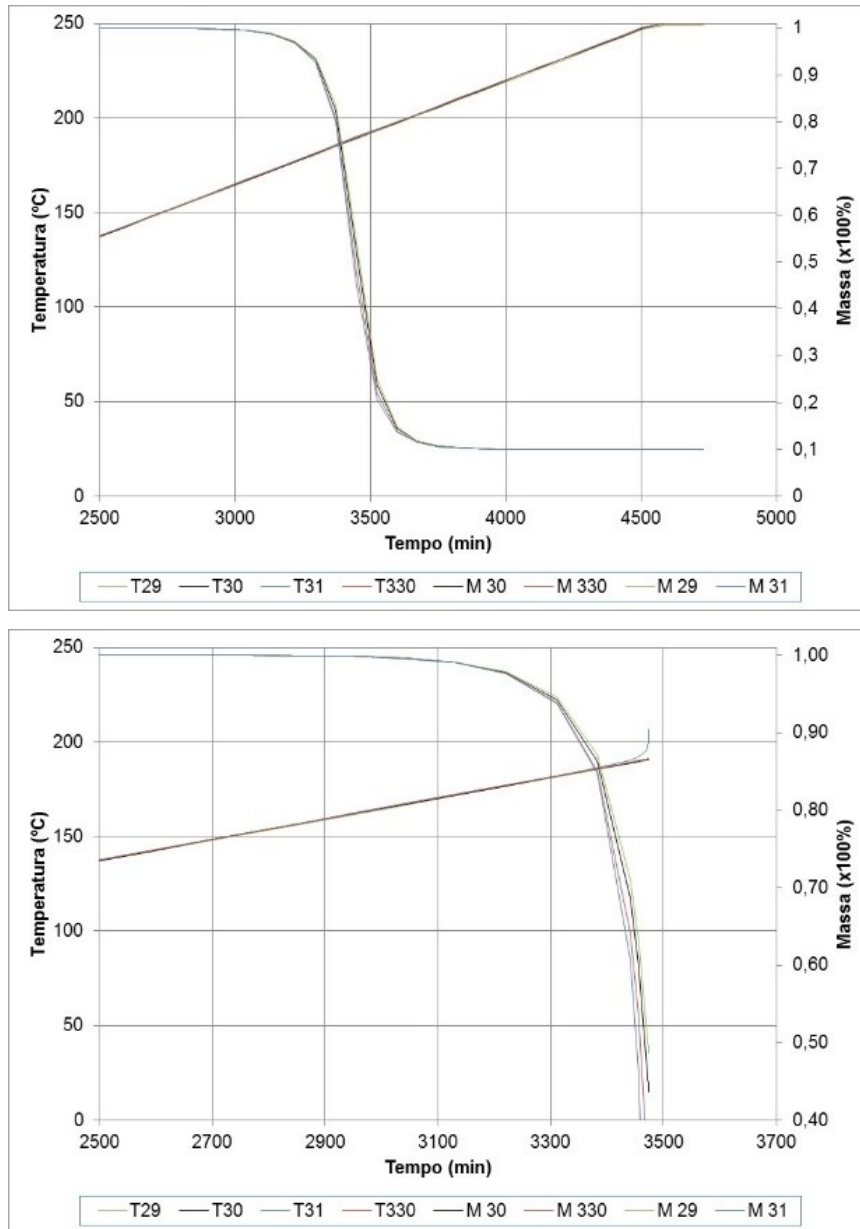


Figura 4.10: Evolução da temperatura e decomposição mássica nos nós 29, 30, 31 e 330 para o PBX RHDI8515. Cenário de *SCO* – modelo cinético SB (m, n) (cima) e JMA (n) (baixo).

Na Tabela 4.17 é apresentado um resumo dos valores de temperatura e decomposição mássica, para os modelos cinéticos SB (m, n) e JMA (n). A evolução de temperatura e decomposição mássica é praticamente a mesma em todo o VTL, não existindo grande variação ao longo do mesmo. Para ambos os modelos cinéticos obteve-se a mesma temperatura de início de decomposição mássica, 177,2 °C, e de ignição, 190,5 °C. As diferenças residiram na decomposição mássica.

Tabela 4.17: Evolução temporal da temperatura e decomposição mássica ao longo do VTL para o PBX RHD18515. Cenário de *SCO* – modelo cinético SB (m, n) e JMA (n).

| Instante (min) | Temperatura (°C) / Decomposição mássica (%) | | | | |
|---------------------------|---|------------------------|-----------------|----------------------|------------|
| | Nó 29 (0,01; 0) | Nó 30 (0,01; 0,005) | Nó 31 (0; 0) | Nó 330 (0; 0,005) | |
| Modelo cinético SB (m, n) | | | | | |
| Iniciação | 3221,2 | 176,6 / 13 | 176,9 / 13 | 177,2 / 13 | 177,2 / 13 |
| | 3296,7 | 180,7 / 17 | 181,1 / 17 | 181,4 / 17 | 181,3 / 17 |
| Ignição | 3372,1 | 184,8 / 27 | 185,2 / 29 | 185,9 / 30 | 185,5 / 29 |
| | 3447,6 | 189,0 / 58 | 189,3 / 59 | 190,5 / 54 | 189,6 / 58 |
| | 3523,1 | 193,1 / 87 | 193,5 / 87 | 194,0 / 89 | 193,8 / 88 |
| Modelo cinético JMA (n) | | | | | |
| Iniciação | 3221,2 | 176,6 / 12 | 176,9 / 12 | 177,2 / 12 | 177,2 / 12 |
| | 3383,0 | 185,4 / 24 | 185,8 / 25 | 186,4 / 25 | 186,1 / 25 |
| Ignição | 3440,4 | 188,6 / 42 | 189,0 / 44 | 190,5 / 49 | 189,2 / 46 |
| | 3454,7 | 189,4 / 51 | 189,7 / 53 | 192,4 / 64 | 190,0 / 56 |
| | 3469,0 | 190,2 / 65 | 190,5 / 63 | 195,2 / 92 | 190,9 / 68 |

Na Tabela 4.18 mostra-se a influência da variação dos parâmetros de referência nos resultados do tempo, temperatura e decomposição mássica.

Tabela 4.18: Quadro comparativo da variação dos parâmetros da simulação do PBX RHD18515 em cenário de *SCO* em função do tempo, temperatura e decomposição mássica.

| Parâmetro | Variação do início da decomposição mássica [%] | | Variação da ignição [%] | | |
|----------------------|--|-------------|-------------------------|-------------|----------------------|
| | Tempo | Temperatura | Tempo | Temperatura | Decomposição mássica |
| <i>E</i> | | | | | |
| +10% | +25,0/+25,0 | +25,0/+25,0 | +19,0/+19,2 | +18,5/+18,5 | +44,4/+59,2 |
| -10% | -25,0/-25,0 | -25,0/-25,0 | -27,8/-27,6 | -28,0/-28,0 | +63,0/+79,6 |
| SB (m, n) | | | | | |
| +10% | 0,0 | 0,0 | +0,0 | +0,1 | -16,7 |
| -10% | 0,0 | 0,0 | -0,1 | -0,1 | -48,1 |
| <i>q</i> | | | | | |
| +10% | 0,0/0,0 | 0,0/0,0 | -0,0/+0,2 | 0,0/0,0 | -33,3/-26,5 |
| -10% | 0,0/0,0 | 0,0/0,0 | +0,0/+0,2 | -0,1/-0,1 | -33,3/-26,5 |
| <i>c_p</i> | | | | | |
| +20% | 0,0/0,0 | 0,0/0,0 | 0,0/+0,2 | 0,0/0,0 | -33,3/-26,5 |
| -20% | 0,0/0,0 | 0,0/0,0 | 0,0/+0,2 | 0,0/0,0 | -33,3/-26,5 |
| <i>k</i> | | | | | |
| +20% | 0,0/0,0 | 0,0/0,0 | +0,0/+0,2 | -0,1/-0,1 | -33,3/-26,5 |
| -20% | 0,0/0,0 | 0,0/0,0 | -0,0/+0,2 | 0,0/0,0 | -33,3/-26,5 |
| JMA (n) | | | | | |
| +10% | 0,0 | 0,0 | -0,3 | -0,4 | +4,1 |
| -10% | 0,0 | 0,0 | +0,2 | 0,0 | +14,3 |

A energia de ativação continua a ser o parâmetro que maior influência exerce no processo de decomposição mássica.

As variações de $\pm 10\%$ no calor de reação, no modelo cinético SB (m, n), fator pré-exponencial A , calor específico e condutibilidade térmica não têm praticamente influência no tempo, temperatura e decomposição mássica, traduzindo-se apenas em pequenas variações. Já no caso do modelo cinético JMA (n) as variações influenciam de forma significativa o processo de decomposição mássica.

Pela Tabela 4.19 mostra-se que os modelos cinéticos JMA (n) e SB (m, n) conduzem a valores da mesma ordem de grandeza, com exceção da decomposição mássica, com maior influência por parte do modelo cinético JMA (n).

Tabela 4.19: Comparação entre os resultados obtidos segundo os modelos cinéticos SB (m, n) e JMA (n) para o PBX RHDI8515 em cenário de *SCO*.

| Modelo cinético | Local de Ignição | Início da decomposição mássica | | Ignição | | Decomposição mássica [%] |
|-----------------|------------------|--------------------------------|------------------|-------------------|------------------|--------------------------|
| | | Tempo [min] | Temperatura [°C] | Tempo [min] | Temperatura [°C] | |
| SB (m, n) | Nó 31 (0; 0) | 3221,2 \pm 0,00 | 177,2 \pm 0,00 | 3447,5 \pm 0,99 | 190,5 \pm 0,99 | 26,1 \pm 4,26 |
| JMA (n) | Nó 31 (0; 0) | 3221,2 \pm 0,03 | 177,2 \pm 0,00 | 3444,5 \pm 6,36 | 190,4 \pm 0,23 | 31,9 \pm 8,92 |

4.3.4 *FCO* – DISTRIBUIÇÃO DA TEMPERATURA E DA DECOMPOSIÇÃO MÁSSICA

Para as simulações numéricas em cenário de *FCO* foram considerados os mesmos parâmetros para os valores de referência e variações que no cenário de *SCO*, com exceção da taxa de aquecimento a que se submeteu o VTL, que neste caso foi de 3,3 °C/min.

Os resultados das simulações conduziram sequências de imagens muito semelhantes às obtidas em cenário de *SCO*, com a zona central do VTL a manter-se como zona de início da reação mas desta vez alargada até à parede do VTL (vd. Figura 4.11). No instante 56,6min é visível que no instante de ignição os nós 31 e 330 estão à mesma temperatura, embora depois a reação se desenvolva do centro para a periferia.

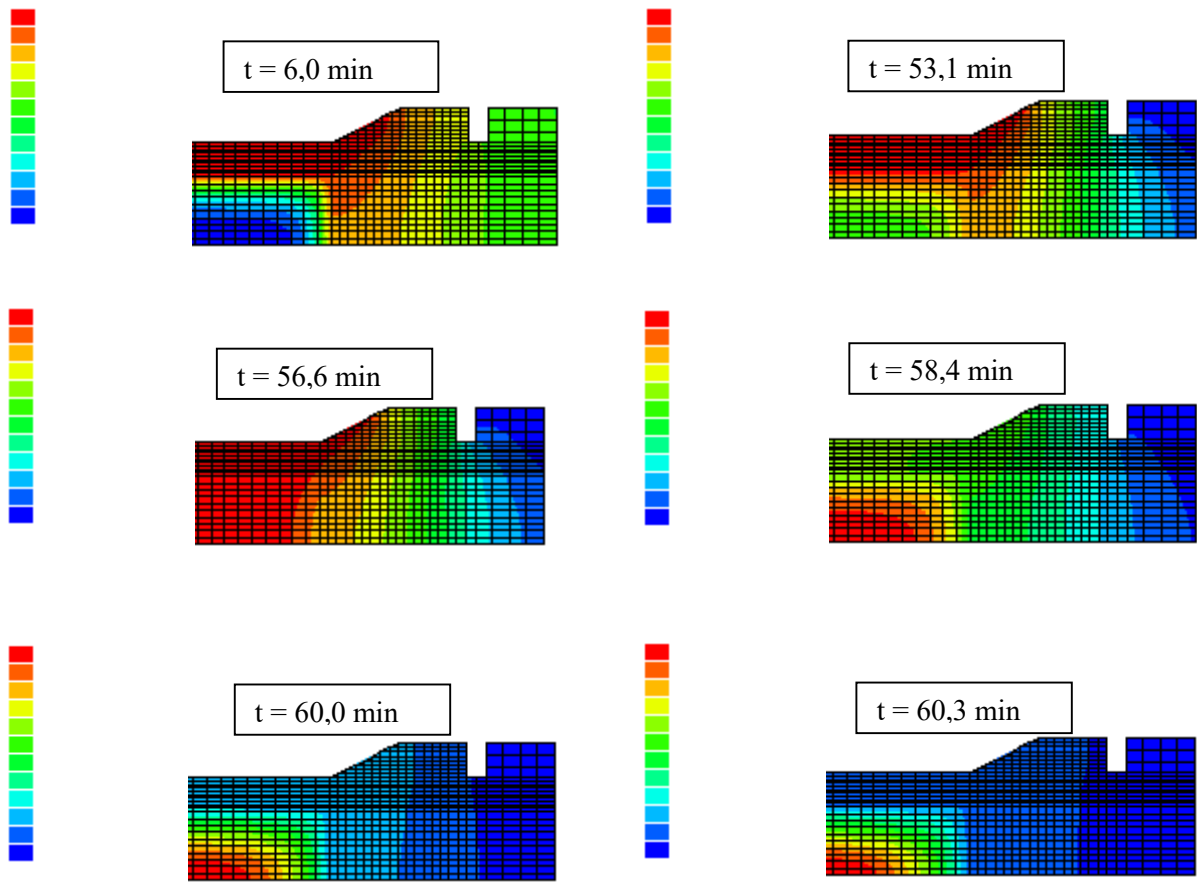


Figura 4.11: Evolução temporal da distribuição da temperatura ao longo do VTL para o PBX RH8515 em cenário de *FCO*.

Para se analisar a influência de cada constituinte adicionado ao RDX, procedeu-se à representação gráfica da evolução temporal da temperatura e decomposição mássica para os nós seleccionados (*vd.* Figura 4.12 a Figura 4.15).

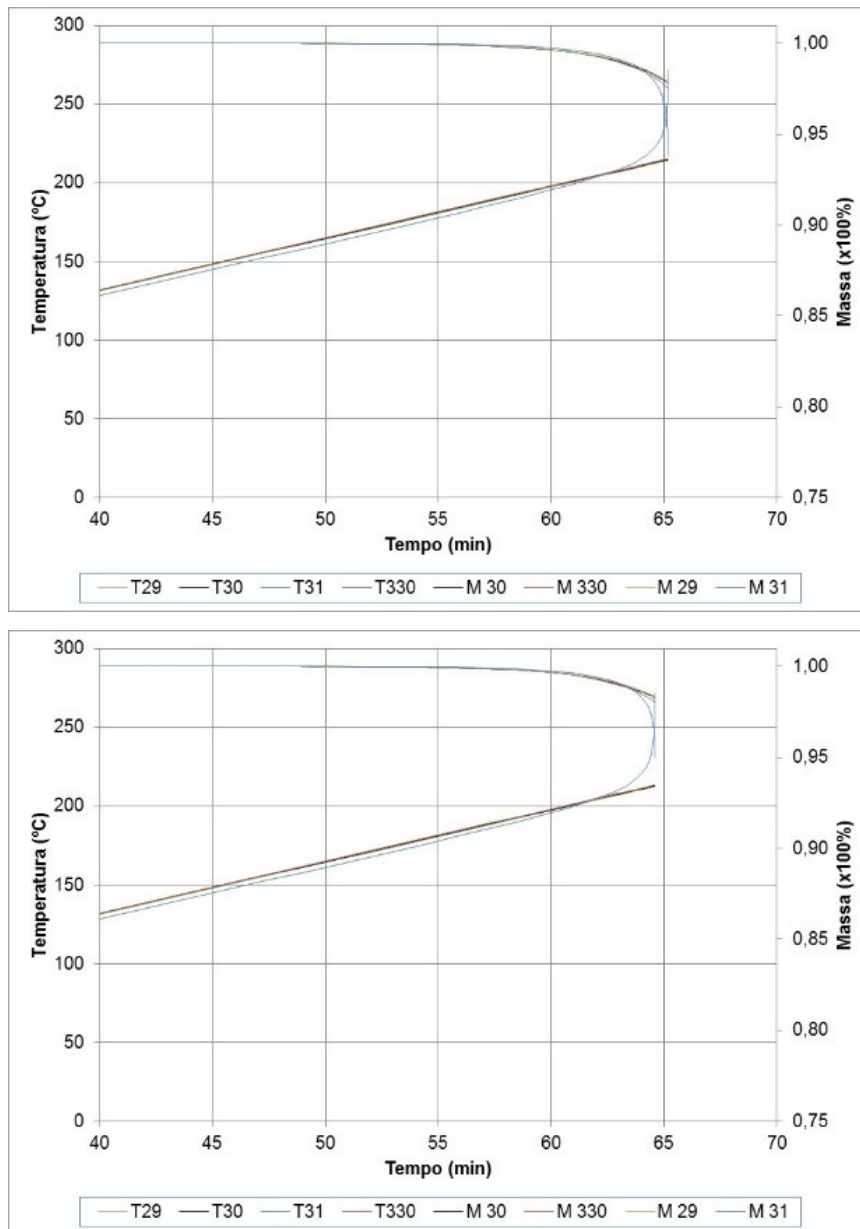


Figura 4.12: Evolução da temperatura e decomposição mássica nos nós 29, 30, 31 e 330 para o RDX. Cenário de *FCO* – modelo cinético SB (m, n) (cima) e *JMA* (n) (baixo).

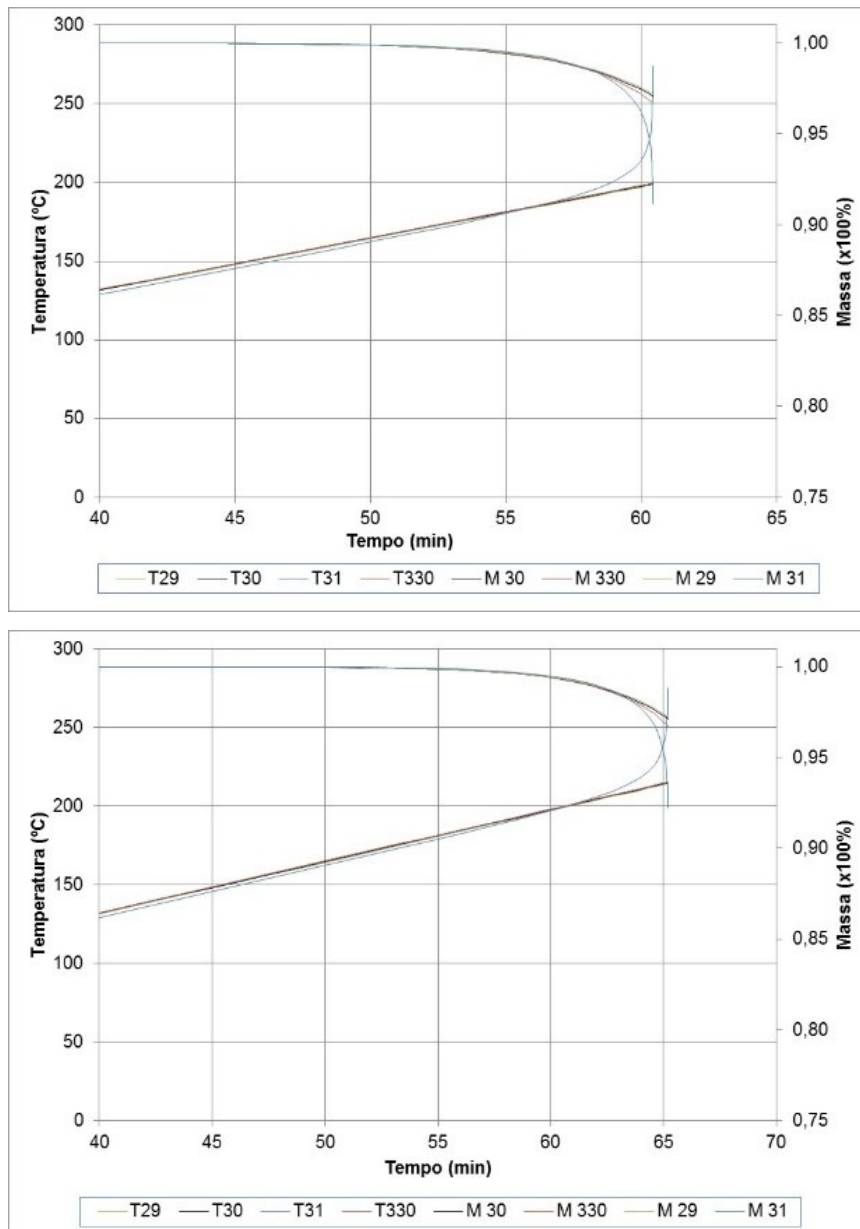


Figura 4.13: Evolução da temperatura e decomposição mássica nos nós 29, 30, 31 e 330 para o PBX RH8515. Cenário de *FCO* – modelo cinético SB (m, n) (cima) e JMA (n) (baixo).

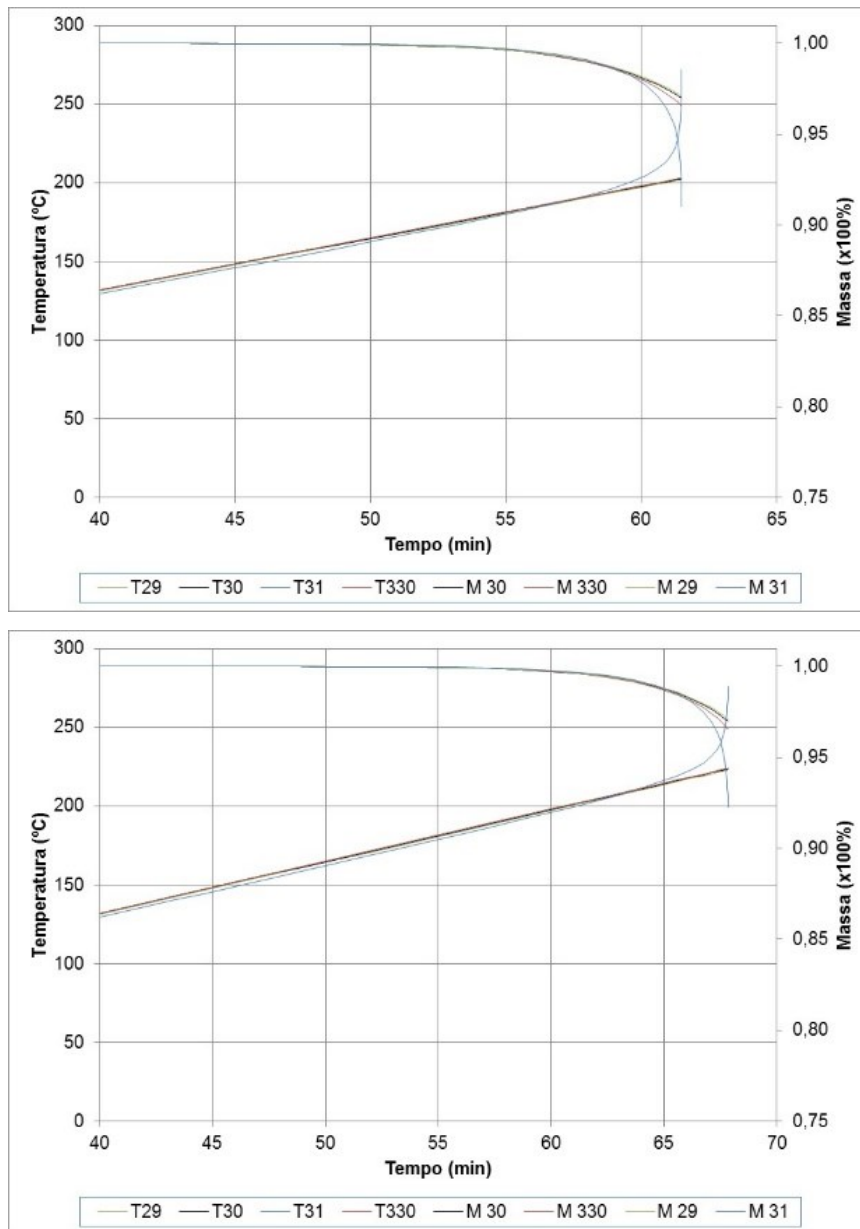


Figura 4.14: Evolução da temperatura e decomposição mássica nos nós 29, 30, 31 e 330 para o PBX RHD8515. Cenário de *FCO* – modelo cinético SB (m, n) (cima) e JMA (n) (baixo).

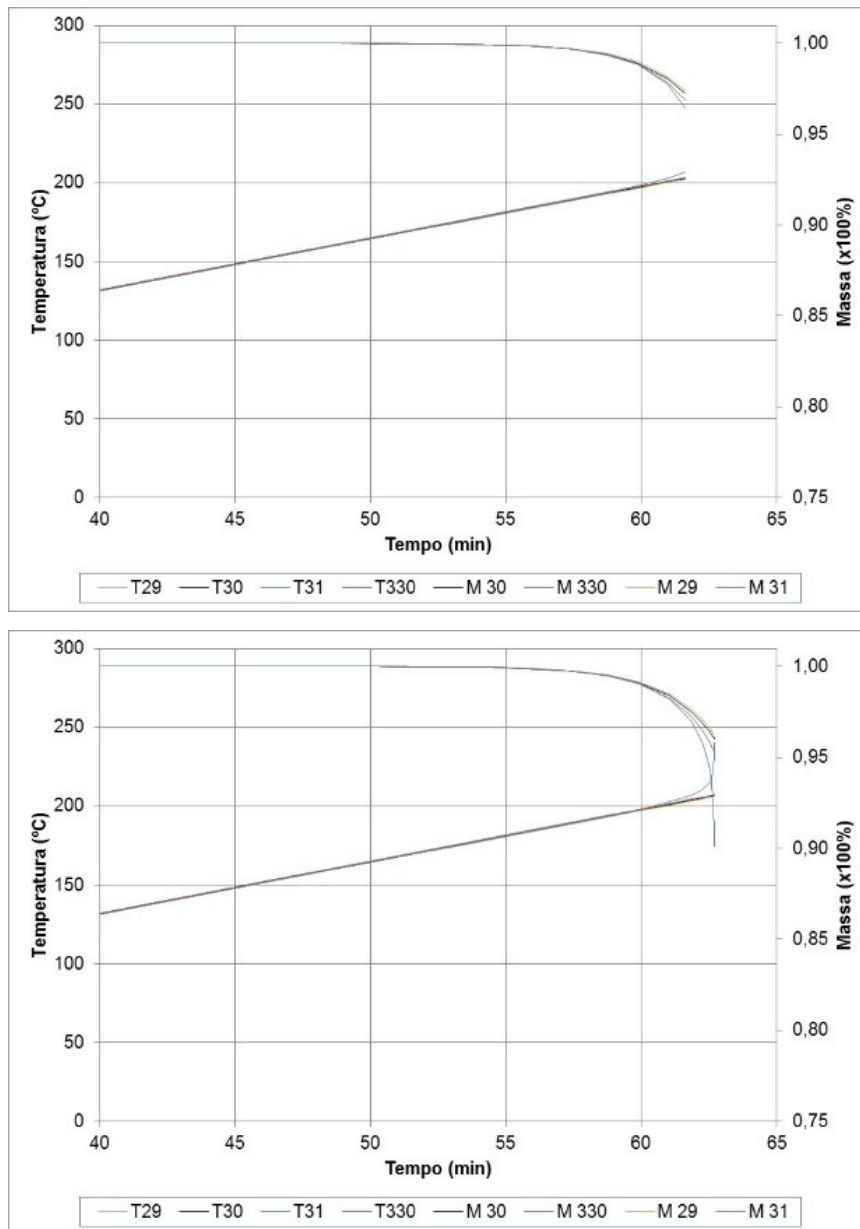


Figura 4.15: Evolução da temperatura e decomposição mássica nos nós 29, 30, 31 e 330 para o PBX RHDI8515. Cenário de *FCO* – modelo cinético SB (m, n) (cima) e JMA (n) (baixo).

Pela observação das Figura 4.12 a Figura 4.15 é possível constatar que:

- O instante de ignição é sempre superior quando se aplica o modelo cinético JMA (n);
- A decomposição mássica até ao instante de ignição é sempre menor do que a verificada em cenário de *SCO*;

- Com a adição sequencial ao RDX dos constituintes do PBX (HTPB, DOS e IPDI), verifica-se uma diminuição do instante de início de reação e um acentuar cada vez mais abrupto da decomposição mássica;
- Com exceção do PBX RHDI8515 para o modelo cinético SB (m, n), em todas as situações é visível o fenómeno de ignição.

Da Tabela 4.20 à Tabela 4.23 apresentam-se os resultados da temperatura, tempo e decomposição mássica para os diferentes PBX's em função do modelo cinético e mostra-se também o efeito nos resultados da variação imposta aos valores de referência em cenário de *FCO*.

Tabela 4.20: Quadro comparativo da variação dos parâmetros da simulação do RDX em cenário de *FCO* em função do tempo, temperatura e decomposição mássica.

| Parâmetro | Início da decomposição mássica | | Ignição | | |
|-------------------------------|--|------------------|-------------|-------------------------|--------------------------|
| | Tempo [min] | Temperatura [°C] | Tempo [min] | Temperatura [°C] | Decomposição mássica [%] |
| Simulação inicial – SB (m, n) | 61,0 | 201,4 | 63,0 | 208,7 | 11 |
| Simulação inicial – JMA (n) | 60,9 | 200,9 | 62,8 | 208,7 | 11 |
| Parâmetro | Variação do início da decomposição mássica [%] | | | Variação da ignição [%] | |
| | Tempo | Temperatura | Tempo | Temperatura | Decomposição mássica |
| <i>E</i> | | | | | |
| +10% | +23,0/+23,2 | +22,9/+23,2 | +21,0/+21,3 | +19,8/+19,8 | 0,0/0,0 |
| -10% | -23,0/-22,8 | -22,9/-22,8 | -23,8/-23,6 | -24,1/-24,1 | 0,0/0,0 |
| SB (m, n) | | | | | |
| +10% | +0,2 | +0,1 | +0,3 | -0,1 | 0,0 |
| -10% | -1,8 | -1,9 | -1,7 | -2,1 | 0,0 |
| <i>q</i> | | | | | |
| +10% | -1,8/-1,6 | -1,9/-1,7 | -1,6/-1,3 | -2,0/-2,0 | 0,0/0,0 |
| -10% | -1,8/-1,6 | -1,9/-1,6 | -1,3/-1,0 | -1,6/-1,6 | 0,0/0,0 |
| <i>c_p</i> | | | | | |
| +10% | -1,8/-1,6 | -1,9/-1,6 | -1,3/-1,0 | -1,6/-1,6 | 0,0/0,0 |
| -10% | -1,8/-1,6 | -1,9/-1,6 | -1,6/-1,3 | -2,0/-2,0 | 0,0/0,0 |
| <i>k</i> | | | | | |
| +10% | -1,8/-1,6 | -1,9/-1,6 | -1,3/-1,0 | -1,6/-1,6 | 0,0/0,0 |
| -10% | -1,8/-1,6 | -2,4/-2,1 | -1,6/-1,3 | -2,0/-2,0 | 0,0/0,0 |
| JMA (n) | | | | | |
| +10% | -2,0 | -2,0 | -1,6 | -2,4 | 0,0 |
| -10% | +0,2 | +0,2 | -1,3 | -2,1 | 0,0 |

Também para cenário de *FCO*, a variação da energia de ativação provoca grandes alterações nos resultados. As alterações de resultados produzidas pelas variações nos modelos cinéticos SB (m, n) e JMA (n) e nos parâmetros termoquímicos calor de reação, calor específico e condutibilidade térmica são sensivelmente da mesma grandeza, podendo-se considerar pouco significativa ($\sim -2,0\%$).

Para *FCO* as variações dos parâmetros de referência não foram suficientes para produzir alterações nos resultados da decomposição mássica.

Tabela 4.21: Quadro comparativo da variação dos parâmetros da simulação do PBX RH8515 em cenário de *FCO* em função do tempo, temperatura e decomposição mássica.

| Parâmetro | Início da decomposição mássica | | Ignição | | |
|-------------------------------|--|------------------|-------------------------|------------------|--------------------------|
| | Tempo [min] | Temperatura [°C] | Tempo [min] | Temperatura [°C] | Decomposição mássica [%] |
| Simulação inicial – SB (m, n) | 54,3 | 179,1 | 56,6 | 186,8 | 11 |
| Simulação inicial – JMA (n) | 58,5 | 193,0 | 59,7 | 196,9 | 11 |
| Parâmetro | Variação do início da decomposição mássica [%] | | Variação da ignição [%] | | |
| | Tempo | Temperatura | Tempo | Temperatura | Decomposição mássica |
| <i>E</i> | | | | | |
| +10% | +23,6/+14,7 | +23,6/+14,7 | +20,7/+14,4 | +20,6/+14,4 | 0,0/0,0 |
| -10% | -25,6/-31,1 | -25,7/-31,1 | -26,7/-30,5 | -26,8/-30,5 | 0,0/0,0 |
| SB (m, n) | | | | | |
| +10% | 0,0 | 0,0 | -2,1 | -2,1 | 0,0 |
| -10% | 0,0 | 0,0 | -2,1 | -2,1 | 0,0 |
| <i>q</i> | | | | | |
| +10% | 0,0/-7,2 | 0,0/-7,2 | -2,1/-7,2 | -2,1/-7,2 | 0,0/0,0 |
| -10% | 0,0/-7,2 | 0,0/-7,2 | -1,9/-7,0 | -2,0/-7,1 | 0,0/0,0 |
| <i>c_p</i> | | | | | |
| +10% | 0,0/-7,2 | -1,9/-1,6 | -1,3/-1,0 | -1,6/-1,6 | 0,0/0,0 |
| -10% | 0,0/-7,2 | -1,9/-1,6 | -1,6/-1,3 | -2,0/-2,0 | 0,0/0,0 |
| <i>k</i> | | | | | |
| +10% | -1,8/-1,6 | -1,9/-1,6 | -1,6/-1,3 | -1,6/-1,6 | 0,0/0,0 |
| -10% | -1,8/-1,6 | -0,3/-7,5 | -1,3/-1,0 | -2,4/-7,4 | 0,0/0,0 |
| JMA (n) | | | | | |
| +10% | 0,0 | 0,0 | 0,0 | -0,1 | 0,0 |
| -10% | 0,0 | +0,1 | 0,0 | +0,1 | 0,0 |

À semelhança do que se verificou para RDX as variações no modelo cinético JMA (n) não produzem alterações nos resultados.

Tabela 4.22: Quadro comparativo da variação dos parâmetros da simulação do PBX RHD8515 em cenário de *FCO* em função do tempo, temperatura e decomposição mássica.

| Parâmetro | Início da decomposição mássica | | Ignição | | |
|-------------------------------|--|------------------|-------------|-------------------------|--------------------------|
| | Tempo [min] | Temperatura [°C] | Tempo [min] | Temperatura [°C] | Decomposição mássica [%] |
| Simulação inicial – SB (m, n) | 55,7 | 183,7 | 56,8 | 187,5 | 11 |
| Simulação inicial – JMA (n) | 61,3 | 202,3 | 62,5 | 206,2 | 11 |
| Parâmetro | Variação do início da decomposição mássica [%] | | | Variação da ignição [%] | |
| | Tempo | Temperatura | Tempo | Temperatura | Decomposição mássica |
| <i>E</i> | | | | | |
| +10% | +23,0/+11,8 | +23,1/+11,8 | +22,7/+11,5 | +22,6/+11,5 | 0,0/0,0 |
| -10% | -25,1/-32,0 | -25,1/-32,0 | -24,5/-31,4 | -24,6/-31,4 | 0,0/0,0 |
| SB (m, n) | | | | | |
| +10% | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| -10% | 0,0 | 0,0 | -0,2 | +0,1 | 0,0 |
| <i>q</i> | | | | | |
| +10% | 0,0/-9,1 | 0,0/-9,2 | 0,0/-9,1 | -0,1/-9,1 | 0,0/0,0 |
| -10% | 0,0/-9,1 | +0,1/-9,1 | +0,2/-9,0 | +0,1/-9,0 | 0,0/0,0 |
| <i>c_p</i> | | | | | |
| +10% | 0,0/-9,1 | 0,0/-9,2 | 0,0/-9,1 | +0,1/-9,0 | 0,0/0,0 |
| -10% | 0,0/-9,1 | 0,0/-9,2 | 0,0/-9,1 | 0,0/-9,1 | 0,0/0,0 |
| <i>k</i> | | | | | |
| +10% | 0,0/-9,1 | 0,0/-9,2 | +0,2/-9,0 | +0,1/-9,0 | 0,0/0,0 |
| -10% | 0,0/-9,1 | 0,0/-9,2 | 0,0/-9,1 | 0,0/-9,1 | 0,0/0,0 |
| JMA (n) | | | | | |
| +10% | 0,0 | -0,1 | 0,0 | -0,1 | 0,0 |
| -10% | +0,3 | +0,3 | +0,3 | +0,3 | 0,0 |

A adição do DOS apenas permitiu incluir às anteriores simulações a insensibilidade às variações que o modelo cinético SB (m, n) também apresenta.

Tabela 4.23: Quadro comparativo da variação dos parâmetros da simulação do PBX RHD8515 em cenário de *FCO* em função do tempo, temperatura e decomposição mássica.

| Parâmetro | Início da decomposição mássica | | Ignição | | |
|-------------------------------|--|------------------|-------------------------|------------------|--------------------------|
| | Tempo [min] | Temperatura [°C] | Tempo [min] | Temperatura [°C] | Decomposição mássica [%] |
| Simulação inicial – SB (m, n) | 57,3 | 189,1 | 58,7 | 193,8 | 11 |
| Simulação inicial – JMA (n) | 58,7 | 193,8 | 59,9 | 197,8 | 11 |
| Parâmetro | Variação do início da decomposição mássica [%] | | Variação da ignição [%] | | |
| | Tempo | Temperatura | Tempo | Temperatura | Decomposição mássica |
| <i>E</i> | | | | | |
| +10% | +24,4/+21,5 | +24,4/+21,4 | +23,9/+21,4 | +23,9/+21,3 | 0,0/0,0 |
| -10% | -24,4/-26,2 | -24,4/-26,2 | -23,9/-25,4 | -23,8/-25,4 | 0,0/0,0 |
| SB (m, n) | | | | | |
| +10% | +2,4 | +2,5 | +2,0 | +2,1 | 0,0 |
| -10% | 0,0 | 0,0 | +1,9 | +2,2 | 0,0 |
| <i>q</i> | | | | | |
| +10% | 0,0/-2,4 | 0,0/-2,4 | +1,9/-0,2 | +2,1/+0,1 | 0,0/0,0 |
| -10% | 0,0/-2,4 | 0,0/-2,4 | +2,0/0,0 | +2,1/0,0 | 0,0/0,0 |
| <i>c_p</i> | | | | | |
| +10% | 0,0/-2,4 | 0,0/-2,4 | +2,0/0,0 | +2,1/0,0 | 0,0/0,0 |
| -10% | 0,0/-2,4 | 0,0/-2,4 | +2,0/0,0 | +2,2/+0,1 | 0,0/0,0 |
| <i>k</i> | | | | | |
| +10% | 0,0/-2,4 | 0,0/-2,4 | +2,0/0,0 | +2,1/+0,1 | 0,0/0,0 |
| -10% | 0,0/-2,4 | 0,0/-2,4 | +1,9/-0,2 | +2,1/+0,1 | 0,0/0,0 |
| JMA (n) | | | | | |
| +10% | -2,4 | -2,4 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| -10% | -2,4 | -2,4 | 0,0 | -0,1 | 0,0 |

Em cenário de *FCO*, a adição de HTPB, DOS e IPDI no RDX origina uma diminuição do instante e temperatura de início de decomposição mássica e de ignição, exceção feita para PBX RHD8515 com o modelo cinético JMA (n).

Para o cenário de *FCO* a decomposição mássica até ao instante de ignição é muito baixa, não indo além de 11 % para qualquer dos ME estudados, o que é justificável pelo reduzido tempo que decorre entre a iniciação e a ignição (entre 1,1 min e 2,3 min). Por outro lado, esta pequena decomposição mássica é praticamente a mesma em todo o VTL, o que por si só reforça a ideia de que, sendo o VTL de pequenas dimensões, e como o aquecimento ocorre a uma taxa rápida, o ME começa a reagir e a decompor-se evoluindo quase instantaneamente para a situação de ignição evidenciada pelas Figura 4.12 a Figura 4.15.

Os ensaios experimentais em cenário de *FCO* realizados pelo autor em trabalho prévio [27], ao PBX RH8515 conduziram aos resultados indicados na Tabela 4.24.

Tabela 4.24: Resultados experimentais para o PBX RH8515 em cenário de *FCO* [27].

| Processo | Taxa de aquecimento | Tempo até à ignição [min] | Ignição | |
|----------------|---------------------|---------------------------|----------------|----------------|
| | | | T_{int} [°C] | T_{ext} [°C] |
| 1 – <i>FCO</i> | 3,4°C/min | 51,0 | 200,1 | 214,1 |
| 2 – <i>FCO</i> | 3,8°C/min | 49,5 | – | 205,0 |
| 3 – <i>FCO</i> | 3,3°C/min | 53,5 | 184,1 | 207,0 |

Para facilitar a análise comparativa dos resultados das simulações numéricas (*vd.* Tabela 4.21) e experimentais (*vd.* Tabela 4.24) apresenta-se na Tabela 4.25 os resultados para a mesma taxa de aquecimento.

Tabela 4.25: Comparação entre os valores de tempo e temperaturas de ignição experimentais e das simulações para o PBX RH8515 em cenário de *FCO*.

| Experimental | | Simulação | | |
|---------------------|--------------------------|---------------------|--------------------------|-----------------|
| Tempo ignição (min) | Temperatura ignição (°C) | Tempo ignição (min) | Temperatura ignição (°C) | Modelo cinético |
| 52,3 ± 1,8 | 192,1 ± 11,3 | 55,6 ± 0,4 | 183,3 ± 1,3 | SB (m, n) |
| | | 59,7 ± 0,0 | 196,9 ± 0,1 | JMA (n) |

Os resultados das simulações apresentam tempos de ignição sempre superiores ao experimental, com variações entre 2,0 % e 10,9 % para o modelo cinético SB (m, n) e um pouco superior para o modelo JMA (n), entre 10,4 % e 18,2 %. Já no que diz respeito à temperatura de ignição existe uma gama de variação que para o modelo cinético SB (m, n) a gama de valores vai desde –10,5 % até +2,1 %, enquanto que para o modelo cinético JMA (n) varia desde –3,2 % até +9,0 %.

Face aos resultados obtidos é possível afirmar que as simulações realizadas para ambos os modelos cinéticos conduzem a valores de tempo e temperatura de ignição perfeitamente aceitáveis para que possam ser aceites os dois modelos cinéticos e os parâmetros implementados.

4.4 SIMULAÇÃO DO EFEITO DINÂMICO NO VTL

A modelação numérica da pós-ignição é importante porque pode limitar os custos de experiências e pode conduzir a uma melhor compreensão dos processos envolvidos, sendo o ponto central para se estimar a distribuição da pressão sobre o material de confinamento da carga explosiva. Um exemplo de referência²⁴ do código de elementos finitos ABAQUS/EXPLICIT foi utilizado para esse efeito depois de devidamente adaptado ao VTL em estudo. Para tal recorreu-se à EoS JWL, que permite simular o aumento da pressão no interior do VTL associada à expansão dos gases da decomposição térmica do ME [135], expressa pela equação:

$$P = A \cdot \left(1 - \frac{\omega \cdot \rho}{R_1 \cdot \rho_0}\right) \cdot \exp\left(-R_1 \cdot \frac{\rho_0}{\rho}\right) + B \cdot \left(1 - \frac{\omega \cdot \rho}{R_2 \cdot \rho_0}\right) \cdot \exp\left(-R_2 \cdot \frac{\rho_0}{\rho}\right) + \omega \cdot \rho \cdot E_m \quad (4.3)$$

Em que A, B, R₁, R₂ e ω são constantes; ρ_0 é a massa específica do ME e ρ é a massa específica dos produtos de reação.

Como normalmente os ME apresentam alguma rigidez volumétrica antes da detonação, é útil incorporar essa rigidez aquando da utilização da EoS JWL para descrever o comportamento de ME submetidos a deformações antes do início da detonação. Neste caso, o rácio inicial, $\left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)$ utilizado na EoS JWL será igual a 1 e a energia específica inicial, E_{m0} , será considerada igual à energia de detonação, definida por E_0 .

4.4.1 CARACTERIZAÇÃO DO VTL, ELEMENTOS E MALHA

As propriedades do aço do VTL para efeito da simulação são as que foram apresentadas na Tabela 4.1 (*cf.* § 4.2). O comportamento mecânico do material de confinamento é caracterizado com a ajuda do fator de endurecimento (*strain hardening*). Para tal recorre-se ao comando *PLASTIC, incluindo-se os 11 pontos que descreve a deformação plástica em função da tensão no material, fixando-se um limite de elasticidade aparente inicial de 168,2 MPa e um limite de elasticidade aparente máxima de 448,5 MPa (Tabela 4.26).

²⁴ Por referência entenda-se um exemplo de *benchmarking* existente no manual do programa de elementos finitos ABAQUS.

Tabela 4.26: Variação da deformação plástica em função da tensão – aço DIN 42CrMo4 [132].

| | | Variação da deformação plástica | | | | | | | | | | |
|---------------------|--------|---------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--|
| Deformação plástica | 0 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,9 | 1,0 | |
| Tensão [MPa] | 168,72 | 219,33 | 272,02 | 308,53 | 337,37 | 361,58 | 382,65 | 401,42 | 418,42 | 434,01 | 448,45 | |

Na implementação do exemplo de referência, considera-se que a pressão da tensão de corte é nula através da opção *TENSILE FAILURE.

Dos vários tipos de elementos disponíveis na biblioteca do ABAQUS [132] para caracterizar o VTL, a escolha recaiu no elemento do tipo CPE3 (*3-node linear plane strain triangle*) para os elementos na região com declive, e o CPE4R (*4-node bilinear plane strain quadrilateral, reduced integration, hourglass control*) para os restantes elementos do VTL. Estes elementos garantem o ajustamento adequado para uma simulação bidimensional (2D), com plano de simetria e com cálculo de deformação plana. A malha utilizada foi a mesma da simulação térmica anteriormente realizada (Figura 4.2 e Tabela 4.2). Recorreu-se ainda a uma transformação de coordenadas como forma de definir as condições de simetria ao longo da fronteira. A interface entre o ME e a parede do VTL é modelada com a ajuda do comando NO SEPARATION, o que permitiu simular as deformações provocadas sem que houvesse separação dos elementos da interface.

4.4.2 AVALIAÇÃO DA VIOLÊNCIA DA REAÇÃO SOBRE A PAREDE DO VTL

Na Figura 4.16 encontram-se identificados os nós considerados para início de detonação em cenário de *FCO*; nós 31 e 330. Para o cenário de *SCO* foi considerado apenas o nó 31.

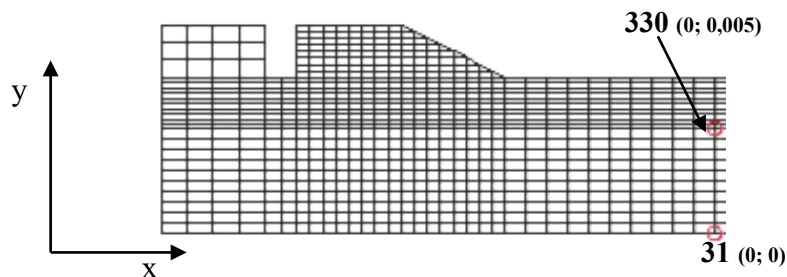


Figura 4.16: Identificação dos nós para a simulação em cenário de *FCO*.

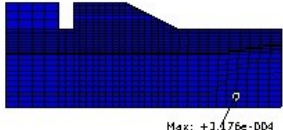
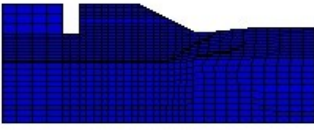
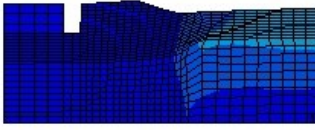
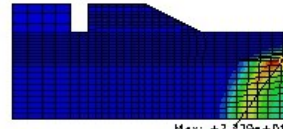
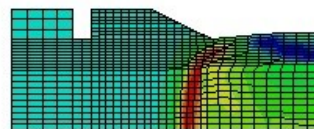
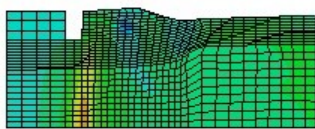
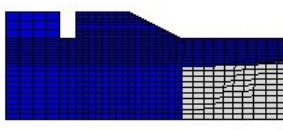

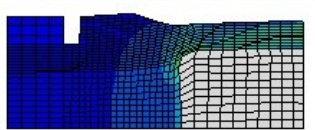
Após algumas simulações, constatou-se que 10 μ s é tempo suficiente para caracterizar o efeito do aumento da pressão gerada pelos produtos de detonação sobre as paredes do

VTL. Procedeu-se então à recolha dos diversos parâmetros de referência para efeito de análise dos resultados, com incrementos de tempo de 1 μ s.

4.4.2.1 RDX

Para o RDX em cenário de *SCO* apresenta-se na Tabela 4.27 a sequência de imagens para os primeiros 4 μ s, para as grandezas de deslocamento, pressão e deformação plástica. A onda de choque gerada pela detonação desloca-se inicialmente na direção radial. Depois de atingir a parede do VTL, induz uma onda de choque na parede do VTL, que se propaga na direção radial e longitudinal “puxada” pela propagação da onda de detonação no explosivo em direção aos topos do VTL. Entretanto a onda de choque na parede do tubo sofre múltiplas reflexões, que vão interagir com a onda de detonação. Para análise do efeito de pós-ignição, considerando uma reação de detonação, tomou-se em consideração os resultados da tensão, pressão, deslocamento e deformação da parede do VTL nos nós da parede do VTL na zona central (vd. Figura 4.17), referido na Tabela 4.28.

Tabela 4.27: Conjunto de imagens da evolução temporal do deslocamento, pressão e deformação plástica no RDX e parede do VTL em cenário de *SCO*.

| Parâmetro | Instante | | |
|---------------------|---|--|---|
| | 1 μ s | 2 μ s | 4 μ s |
| Deslocamento |  Max: +3.176e-004 |  |  |
| Pressão |  Max: +2.239e+010 |  |  |
| Deformação Plástica |  Max: +1.5 |  Max: +1.72 |  |

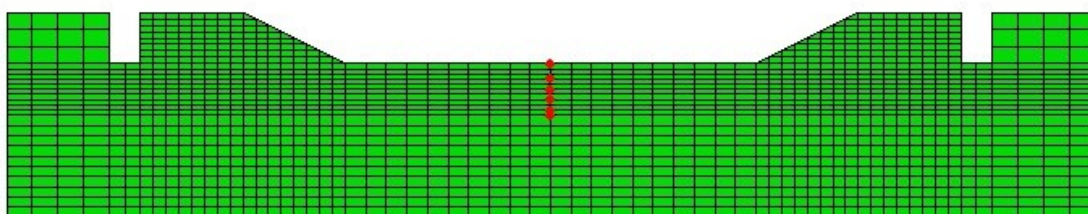


Figura 4.17: Identificação dos nós para análise da variação dos valores da tensão, pressão, deformação plástica e deslocamento da parede do VTL.

Tabela 4.28: Coordenadas dos nós usados na análise da variação dos valores da tensão, pressão, deformação plástica e deslocamento da parede do VTL.

| Nó | Coordenadas [m] | |
|------|-----------------|---------|
| | x | y |
| 330 | 0 | 0,005 |
| 1062 | 0 | 0,00525 |
| 1100 | 0 | 0,00575 |
| 1138 | 0 | 0,00625 |
| 1176 | 0 | 0,00675 |
| 32 | 0 | 0,0075 |

Os resultados apresentados na Figura 4.18, com a evolução da tensão em função da deformação para os diferentes nós selecionados, representativos da parede do VTL, permitem por comparação com os resultados obtidos para os PBX's, avaliar as diferenças em termos de violência da reação. O aumento da tensão e deformação por efeito da expansão dos produtos de detonação manifesta-se da fronteira com o ME para o exterior, com deformação plástica nos nós mais da fronteira sem que os nós mais afastados tenham ainda ultrapassado o limite elástico. Após 2 a 3 μ s deixa de haver diferenças nos valores de tensão e deformação entre os diferentes nós.

No instante inicial a deformação plástica nos nós 1138, 1176 e 32 é inferior a 3 %, mas no instante seguinte esses nós já apresentam deformações compreendidas entre 15 % e 37 % (Figura 4.18). A partir deste instante quer o aumento da deformação quer da tensão dão-se de forma mais lenta mas continuada. A tensão ultrapassa o seu limite de serviço nos nós intermédios devido ao esmagamento a que estão sujeitos.

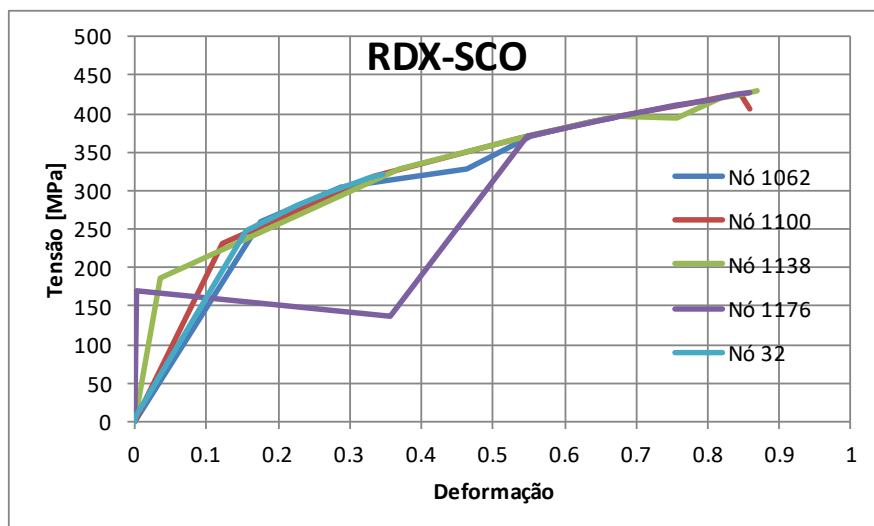


Figura 4.18: Tensão vs. deformação na direção radial – RDX – SCO.

Na Figura 4.19 apresenta-se a evolução temporal da pressão induzida nos nós pela onda de choque associada à detonação do RDX. Os nós mais próximos da fronteira (nós 1062

e 1100) ficam sujeitos a valores mais elevados num primeiro instante, enquanto para os nós mais afastados a pressão cai significativamente devido ao efeito de atenuação causada pela onda de expansão.

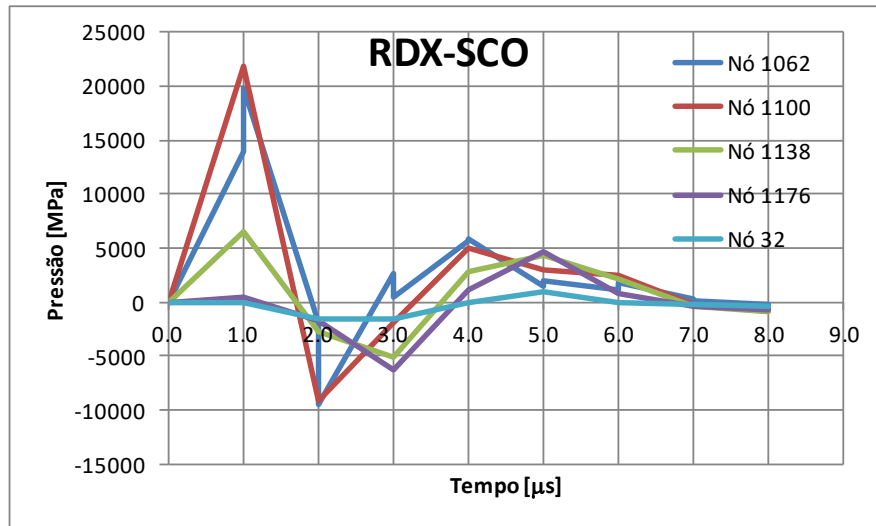


Figura 4.19: Pressão gerada no interior do VTL – direção radial – RDX – SCO.

Na Figura 4.20 encontra-se representado a evolução do deslocamento da parede do VTL no sentido radial. Depois de uma fase inicial, de cerca de 4 μ s, em que o deslocamento dos nós sofre um movimento de aceleração, havendo atrasos no deslocamento dos nós mais afastados da fronteira com o ME, mas pouco depois estes passam a movimentar-se em simultâneo a uma velocidade aproximadamente constante. No intervalo entre 4 μ s e 8 μ s a velocidade de deslocamento dos nós é de aproximadamente 1250 m/s.

Na Tabela 4.29 apresenta-se a sequência de imagens do deslocamento, pressão e deformação, para o cenário de *FCO*. Como o nó de início da detonação se situa junto à fronteira entre o ME e a parede do VTL, o rompimento do tubo (traduzido pela deformação e deslocamento) processa-se de forma menos violenta, o que se explica pela menor quantidade de ME decomposta, que faz com que a pressão no interior do VTL não atinja valores tão elevados como no cenário de *SCO*. À semelhança do caso anterior faz-se uma análise dos parâmetros de tensão, deformação, pressão e deslocamento para compreender as possíveis diferenças em relação ao cenário de *SCO*.

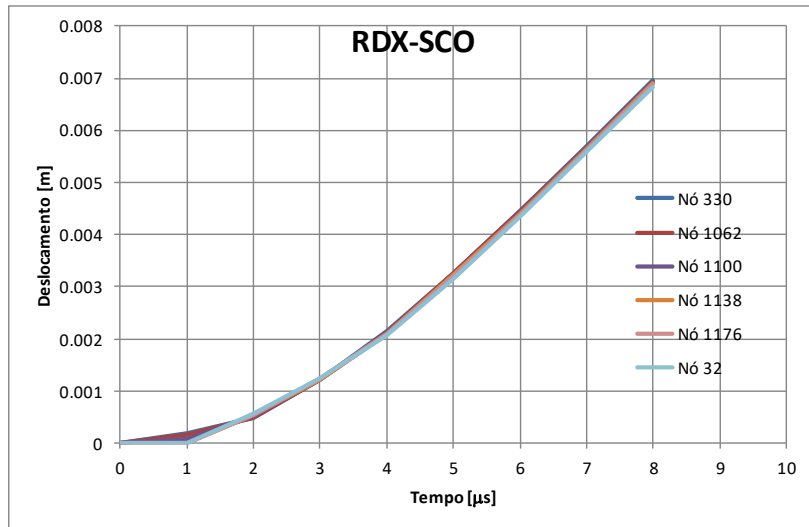


Figura 4.20: Deslocamento da parede do VTL – direção radial – RDX – *SCO*.

Tabela 4.29: Conjunto de imagens da evolução temporal do deslocamento, pressão e deformação plástica no RDX e parede do VTL em cenário de *FCO*.

| Parâmetro | Instante | | |
|---------------------|-----------|-----------|-----------|
| | 1 μ s | 2 μ s | 4 μ s |
| Deslocamento | | | |
| Pressão | | | |
| Deformação Plástica | | | |

A Figura 4.21 mostra que os nós mais próximos da fronteira com o ME são inicialmente sujeitos a um estado de tensão e deformação maior que os mais distantes, esbatendo-se rapidamente essas diferenças. Muito embora logo no instante inicial todos os nós sofram deformação, os valores atingidos para os mais próximos da fronteira com o ME são menores do que para o cenário de *SCO*.

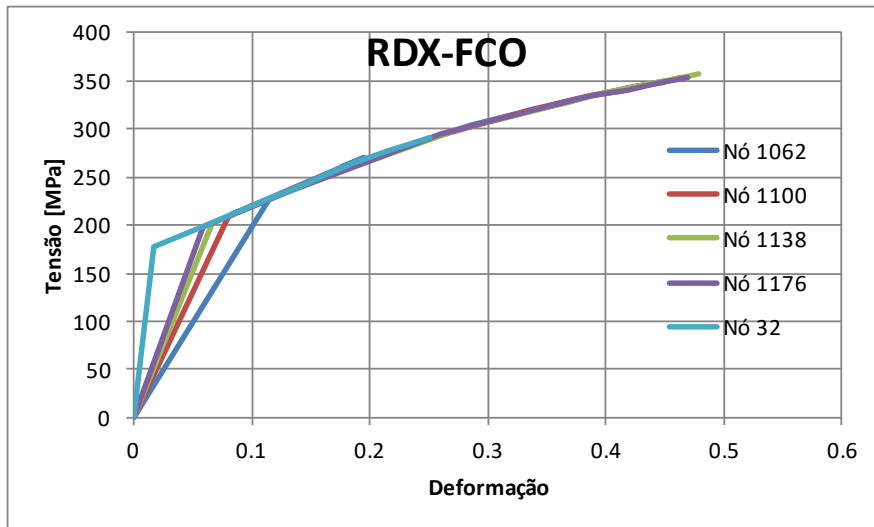


Figura 4.21: Tensão vs. deformação na direção radial – RDX – FCO.

O ponto de detonação ao se situar na fronteira entre o ME e a parede do VTL, permite que a onda de detonação se desloque para o interior do ME com menor resistência. A pressão induzida nos nós mais próximos da fronteira com o ME para o cenário de FCO atingiram valores inferiores a 60 % dos obtidos em cenário de SCO (vd. Figura 4.22), o que está em concordância com as conclusões anteriores que apontam para que a reação em cenário de FCO tenha sido menos violenta.

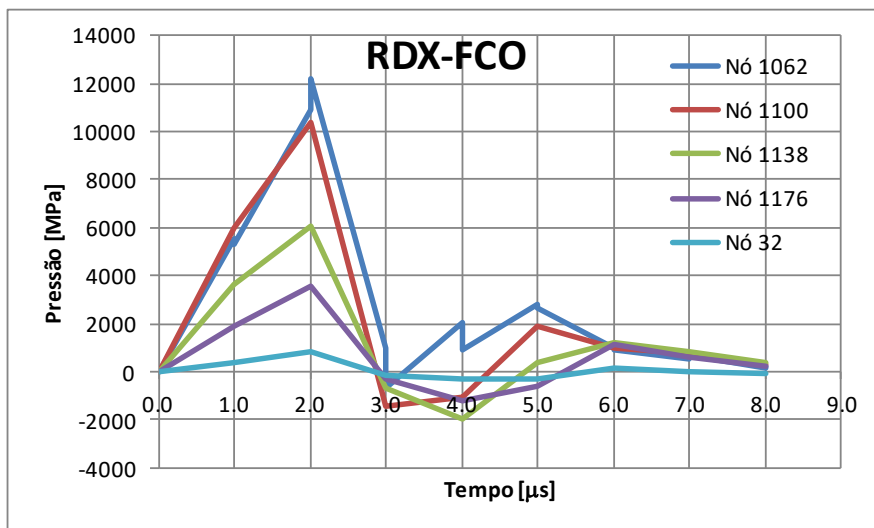


Figura 4.22: Pressão gerada no interior do VTL – direção radial – RDX – FCO.

À semelhança do cenário de SCO, o deslocamento dos nós sofre uma aceleração durante os 4 μs (vd. Figura 4.23), momento a partir do qual a velocidade se mantém aproximadamente constante.

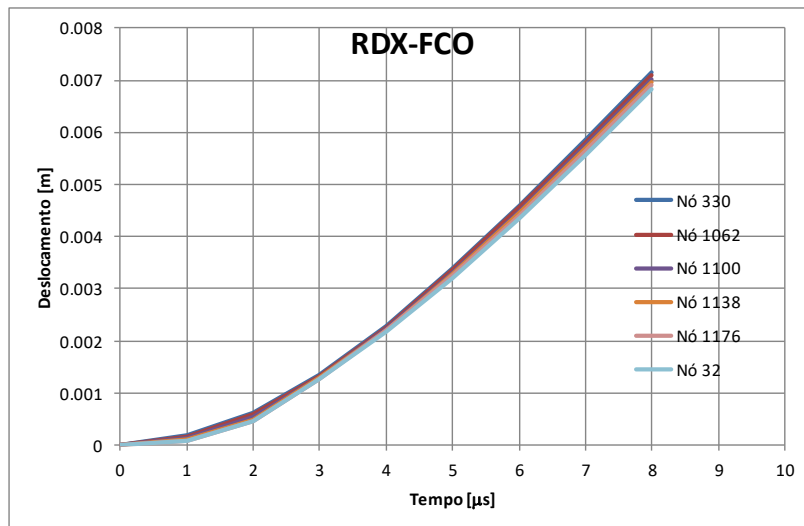


Figura 4.23: Deslocamento da parede do VTL – direção radial – RDX – FCO.

4.4.2.2 PBX RH8515

Na Tabela 4.30 apresenta-se a sequência de imagens dos parâmetros de deslocamento, pressão e deformação em três instantes, para os primeiros 4 μ s. À semelhança do caso anterior, a parede do VTL na zona central é a primeira a ser exposta à ação dinâmica provocada pela expansão dos produtos de detonação.

Tabela 4.30: Conjunto de imagens da evolução temporal do deslocamento, pressão e deformação plástica no PBX RH8515 e parede do VTL em cenário de *SCO*.

| Parâmetro | Instante de tempo | | |
|---------------------|-------------------|-----------|-----------|
| | 1 μ s | 2 μ s | 4 μ s |
| Deslocamento | | | |
| Pressão | | | |
| Deformação Plástica | | | |

A Figura 4.24 com a evolução da tensão e deformação para os nós de referência, mostra comparativamente ao caso do RDX, que os valores de deformação dos nós nos instantes iniciais são inferiores, com alguns dos nós ainda em regime elástico. Acima de 22 % de deformação todos os nós são sujeitos ao mesmo estado de tensão-deformação. Por

comparação com o RDX, esse estado comum dos nós ocorre para um valor de tensão-deformação inferior.

A pressão induzida nos nós da parede do VTL (Figura 4.25) mostra por comparação ao verificado para o RDX (Figura 4.19), uma magnitude inferior e intervalos maiores entre o pulso positivo e negativo. Estes resultados comprovam que o processo de decomposição mássica ocorre de forma menos violenta do caso do RDX.

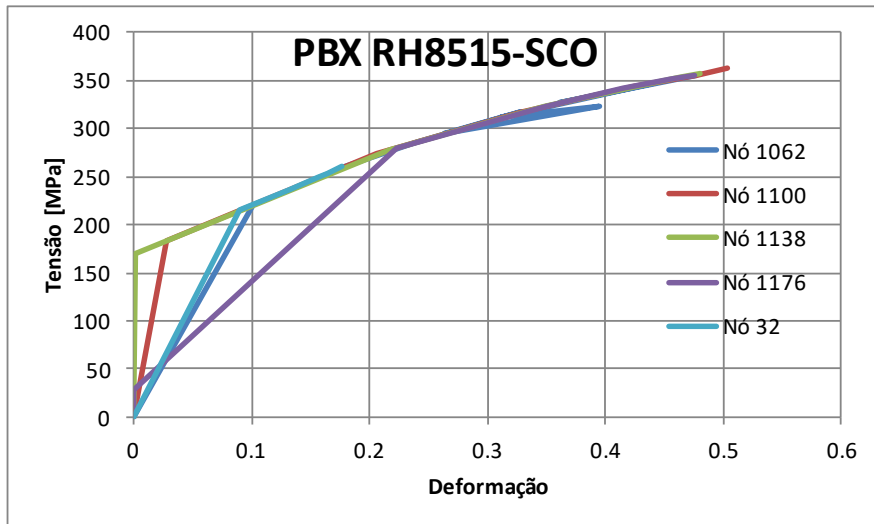


Figura 4.24: Tensão vs. deformação na direção radial – PBX RH8515 – SCO.

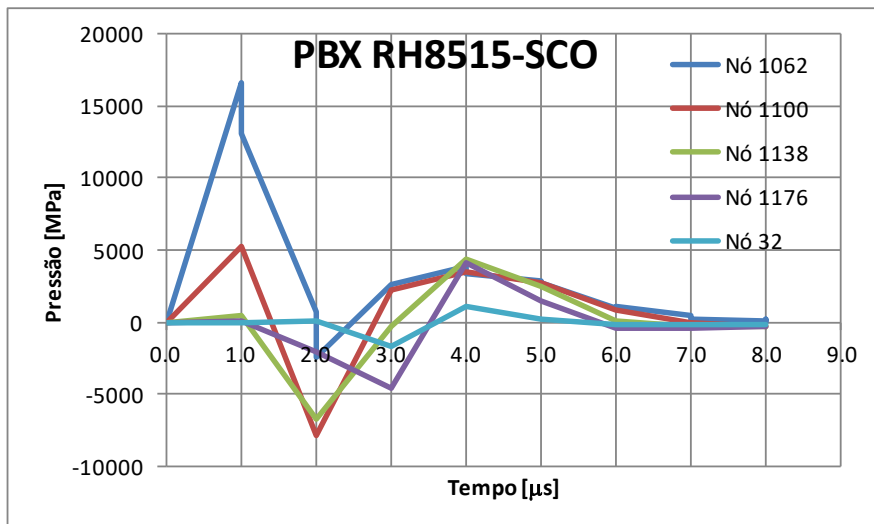


Figura 4.25: Pressão gerada no interior do VTL – direção radial – PBX RH8515 – SCO.

A Figura 4.26 com a evolução do deslocamento dos nós em função do tempo evidencia um perfil muito semelhante ao obtido com o RDX, mas com uma duração superior para o período de aceleração (cerca de 5 μs), e a partir daí uma velocidade aproximadamente

constante, mas de valor inferior (cerca de 930 m/s) à obtida no caso do RDX (cerca de 1250 m/s).

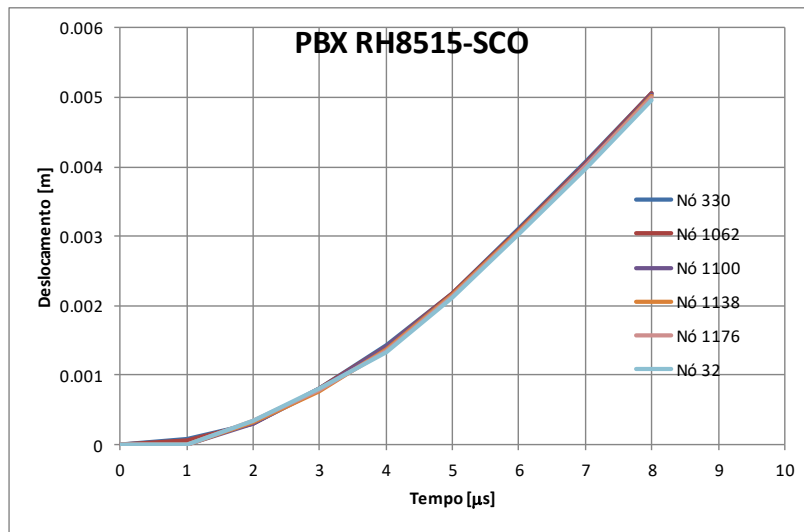


Figura 4.26: Deslocamento da parede do VTL – direção radial – PBX RH8515 – SCO.

A Tabela 4.31 mostra a sequência de imagens do deslocamento, pressão e deformação para o PBX RH8515 em cenário de *FCO*.

Tabela 4.31: Conjunto de imagens da evolução temporal do deslocamento, pressão e deformação plástica no PBX RH8515 e parede do VTL em cenário de *FCO*.

| Parâmetro | Instante de tempo | | |
|---------------------|-------------------|-----------|-----------|
| | 1 μ s | 2 μ s | 5 μ s |
| Deslocamento | | | |
| Pressão | Max: +2 | | |
| Deformação Plástica | | | |

A evolução da pressão mostra num primeiro instante a propagação de ondas de detonação no sentido do interior do ME e na parede na vizinhança e depois as reflexões provocadas pela colisão com a onda de detonação iniciada no ponto oposto ao nó 330, e a propagação no sentido dos topos do VTL.

Na Figura 4.27 com a representação da tensão-deformação para cenário de *FCO*, verifica-se que para os instantes iniciais o estado de tensão-deformação dos nós é inferior ao obtido em cenário de *SCO* (evidenciado através das diferenças na escala da deformação).

Em cenário de *FCO* a pressão induzida nos nós (Figura 4.28) é claramente inferior à obtida em cenário de *SCO*. Os intervalos de tempo entre o pulso positivo e negativo são maiores por comparação ao cenário de *SCO*.

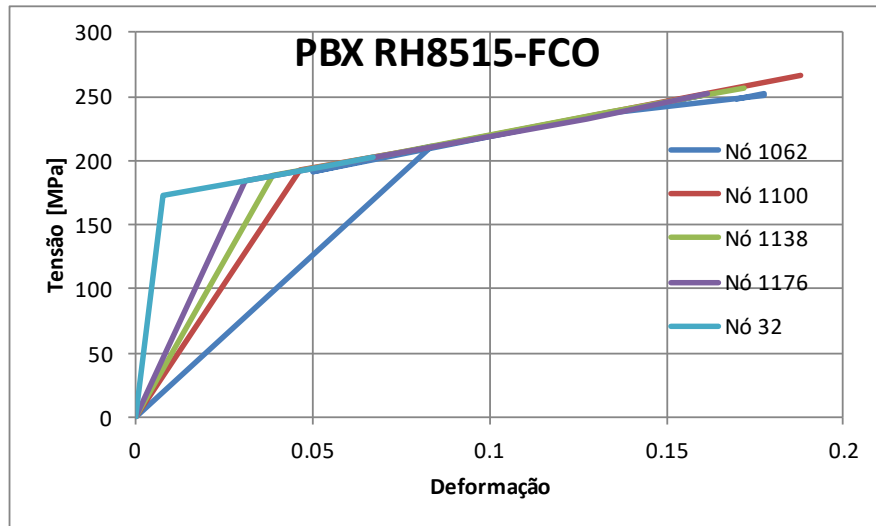


Figura 4.27: Tensão vs. deformação na direção radial – PBX RH8515 – *FCO*.

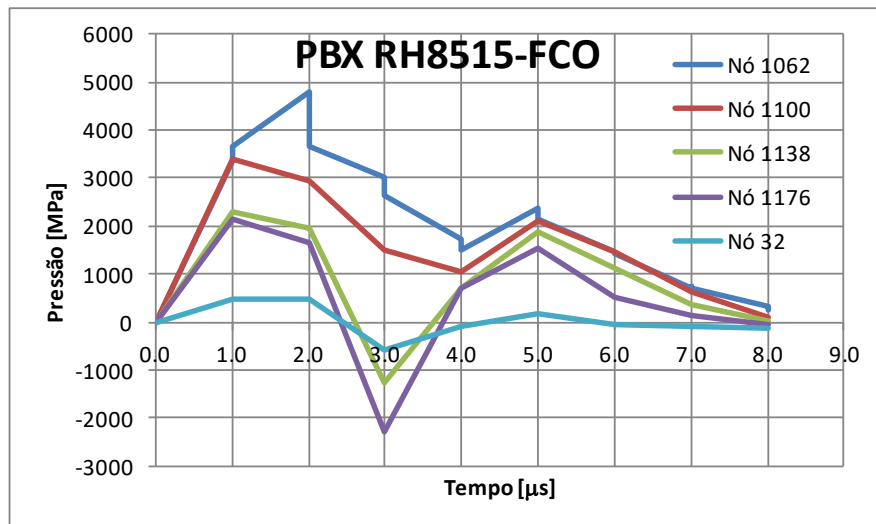


Figura 4.28: Pressão gerada no interior do VTL – direção radial – PBX RH8515 – *FCO*.

Em ensaios experimentais de *FCO* com o PBX RH8515, o autor [27] constatou que a ignição do ME provocava o “rebetamento do VTL” com a projeção da tampa de maior diâmetro (*vd.* Figura 4.29) correspondente à zona mais enfraquecida do VTL

experimental, devido à ligação entre tubo e a tampa de maior diâmetro. Como a tampa cedeu não chegou a haver rompimento na zona central do VTL, apenas o alargamento do tubo na zona de ligação à tampa.



Figura 4.29: Pormenor do VTL após rebentamento – PBX RH8515 – FCO [27].

4.4.2.3 PBX RHD8515

Na Tabela 4.32 representa-se um conjunto de imagens com a evolução temporal do deslocamento, pressão e deformação, em cenário de *SCO* para o PBX RHD8515. Comparativamente ao PBX RH8515 em igual cenário de *cookoff* não são visíveis diferenças significativas.

Tabela 4.32: Conjunto de imagens da evolução temporal do deslocamento, pressão e deformação plástica no PBX RHD8515 e parede do VTL em cenário de *SCO*.

| Parâmetro | Instante de tempo | | |
|---------------------|-------------------|-----------|-----------|
| | 1 μ s | 2 μ s | 5 μ s |
| Deslocamento | | | |
| Pressão | | | |
| Deformação Plástica | | | |

A evolução do deslocamento evidencia que será pelo nó 330 que se dará o rompimento da parede do tubo, ou seja pela zona central do VTL.

A Figura 4.30 com a evolução da tensão em função da deformação mostra um perfil para os nós muito idêntico ao do PBX RH8515 em cenário de *SCO* (Figura 4.24), mas com valores de tensão e deformação ligeiramente superiores.

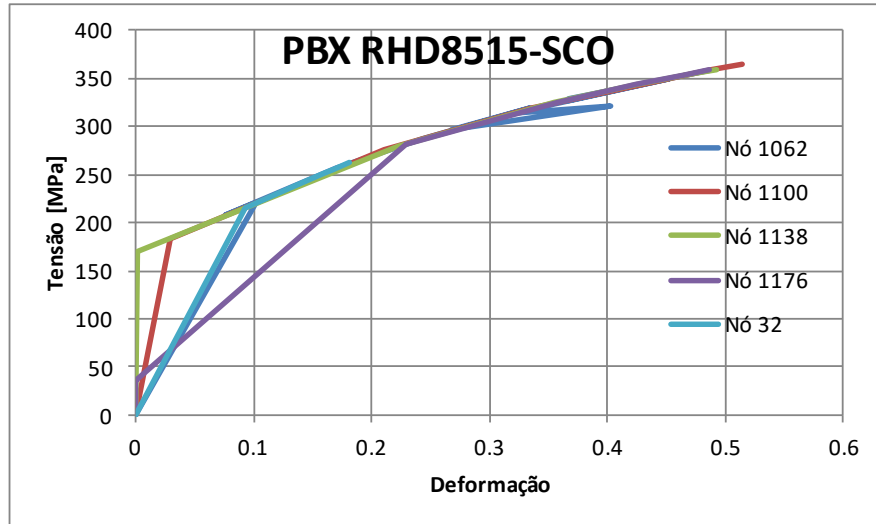


Figura 4.30: Tensão vs. deformação na direção radial – PBX RHD8515 – *SCO*.

Com a adição do DOS não há praticamente alterações da pressão induzida nos nós (*vd.* Figura 4.31), em relação aos valores obtidos para o PBX precedente.

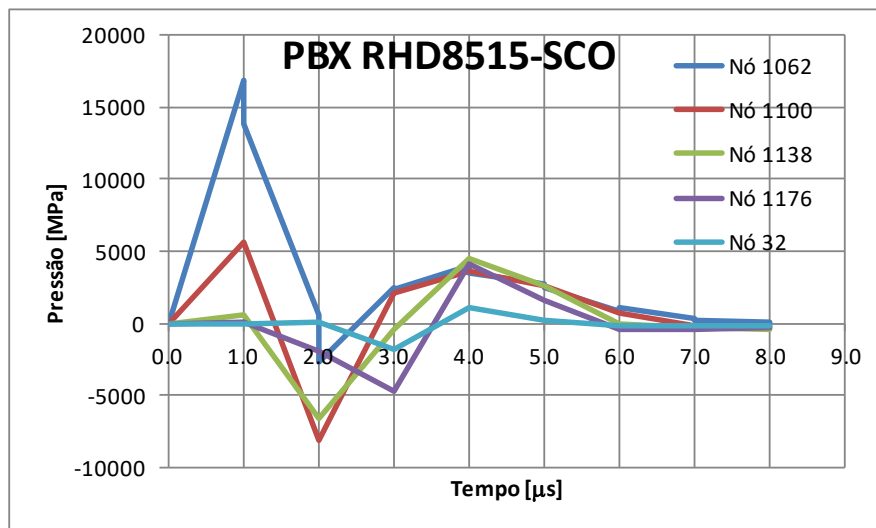


Figura 4.31: Pressão gerada no interior do VTL – direção radial – PBX RHD8515 – *SCO*.

Na Tabela 4.33 apresentam-se as imagens com a evolução temporal do deslocamento, pressão e deformação, em cenário de *FCO*. Os resultados são muito semelhantes ao observado para o PBX RH8515 em igual cenário.

A evolução da tensão-deformação (vd. Figura 4.32) apresenta-se muito semelhante à do PBX RH8515 e o mesmo acontece com a evolução da pressão induzida nos nós (vd. Figura 4.33), sendo a magnitude da pressão ligeiramente superior ao PBX RH8515 nas mesmas condições de *FCO*.

Tabela 4.33: Conjunto de imagens da evolução temporal do deslocamento, pressão e deformação plástica no PBX RHD8515 e parede do VTL em cenário de *FCO*.

| Parâmetro | Instante de tempo | | |
|---------------------|-------------------|-----------|-----------|
| | 1 μ s | 2 μ s | 5 μ s |
| Deslocamento | | | |
| Pressão | | | |
| Deformação Plástica | | | |

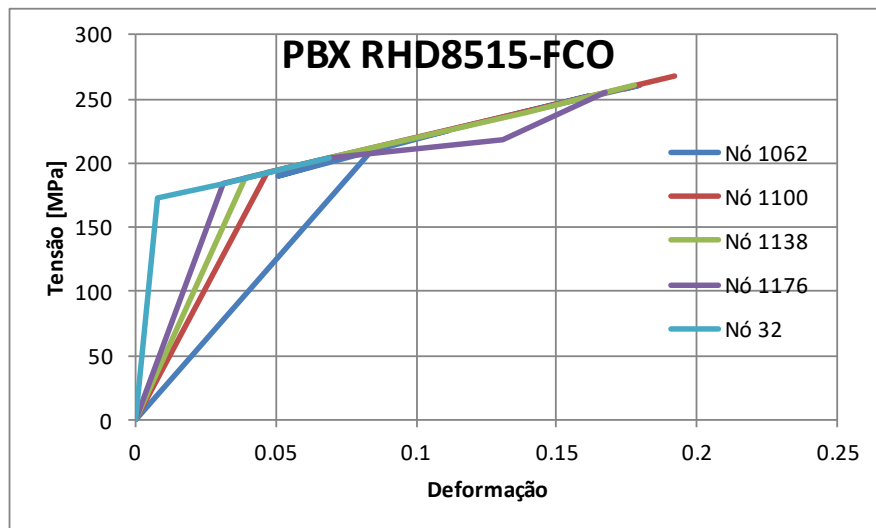


Figura 4.32: Tensão vs. deformação na direção radial – PBX RHD8515 – *FCO*.

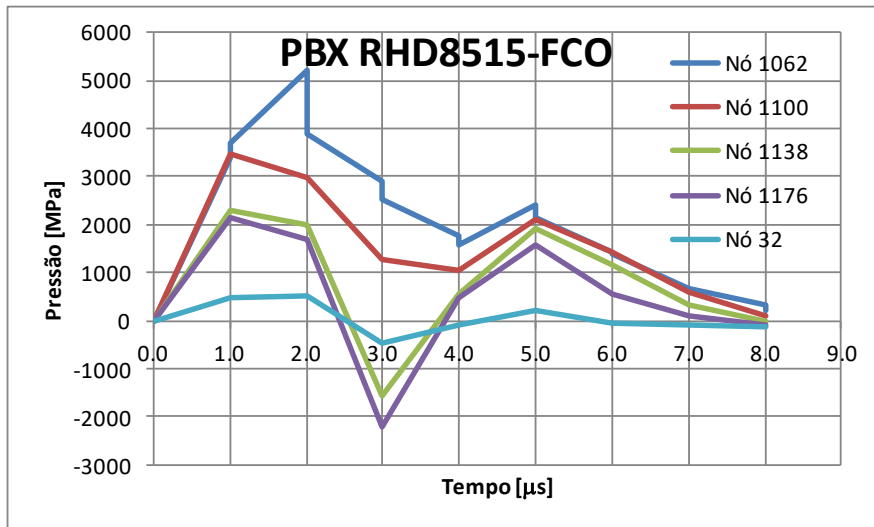


Figura 4.33: Pressão gerada no interior do VTL – direção radial – PBX RHD8515 – FCO.

4.4.2.4 PBX RHD8515

Na Tabela 4.34 representa-se as imagens com a evolução temporal nos instantes iniciais do deslocamento, pressão e deformação, em cenário de *SCO* para o PBX RHD8515. A zona central do tubo do VTL mantém-se como a mais vulnerável ao rompimento.

Tabela 4.34: Conjunto de imagens da evolução temporal do deslocamento, pressão e deformação plástica no PBX RHD8515 e parede do VTL em cenário de *SCO*.

| Parâmetro | Instante de tempo | | |
|---------------------|-------------------|-----------|-----------|
| | 1 μ s | 3 μ s | 5 μ s |
| Deslocamento | | | |
| Pressão | Max: +1,7DI | | |
| Deformação Plástica | Max: + | | |

Em relação aos dois PBX's precedentes não se verificam diferenças significativas nos perfis da tensão-deformação (*vd.* Figura 4.34) e da pressão induzida nos nós (*vd.* Figura 4.35) ainda que para os instantes iniciais se verifique um ligeiro aumento dos valores da pressão induzida nos nós junto à fronteira com o ME.

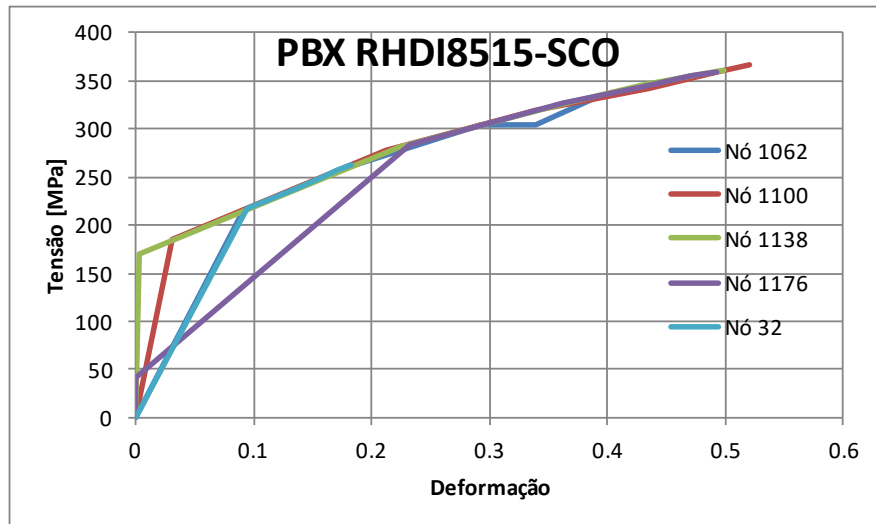


Figura 4.34: Tensão vs. deformação na direção radial – PBX RHD18515 – SCO.

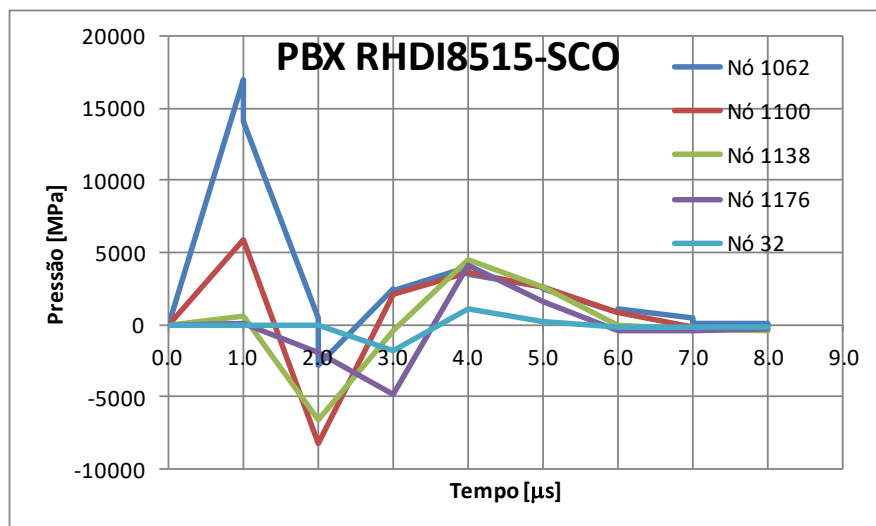
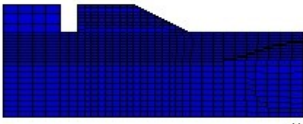
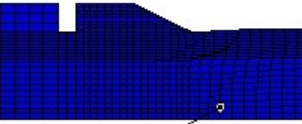
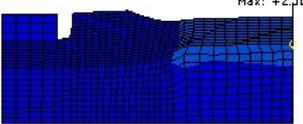
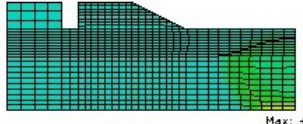
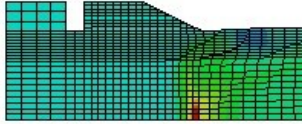
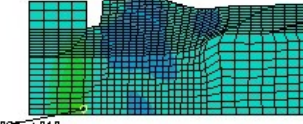
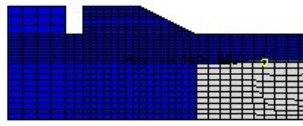
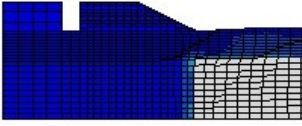
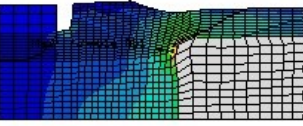


Figura 4.35: Pressão gerada no interior do VTL – direção radial – PBX RHD18515 – SCO.

A adição do IPDI, em pequena percentagem não é suficiente para alterar significativamente o comportamento observado para os restantes explosivos plásticos analisados em cenário de *SCO*.

Na Tabela 4.35 representa-se as imagens com a evolução temporal nos instantes iniciais do deslocamento, pressão e deformação para o cenário de *FCO*. Os perfis da evolução do estado tensão-deformação (*vd.* Figura 4.36) e da pressão induzida nos nós em função do tempo (*vd.* Figura 4.37) apresentam-se muito semelhantes aos dos PBX's precedentes, muito embora a pressão induzida nos instantes iniciais seja ligeiramente superior PBX's precedentes para o mesmo cenário de *FCO*.

Tabela 4.35: Conjunto de imagens da evolução temporal do deslocamento, pressão e deformação plástica no PBX RHD18515 e parede do VTL em cenário de *FCO*.

| Parâmetro | Instante de tempo | | |
|---------------------|---|--|---|
| | 1 μ s | 2 μ s | 5 μ s |
| Deslocamento |  |  |  |
| Pressão |  |  |  |
| Deformação Plástica |  |  |  |

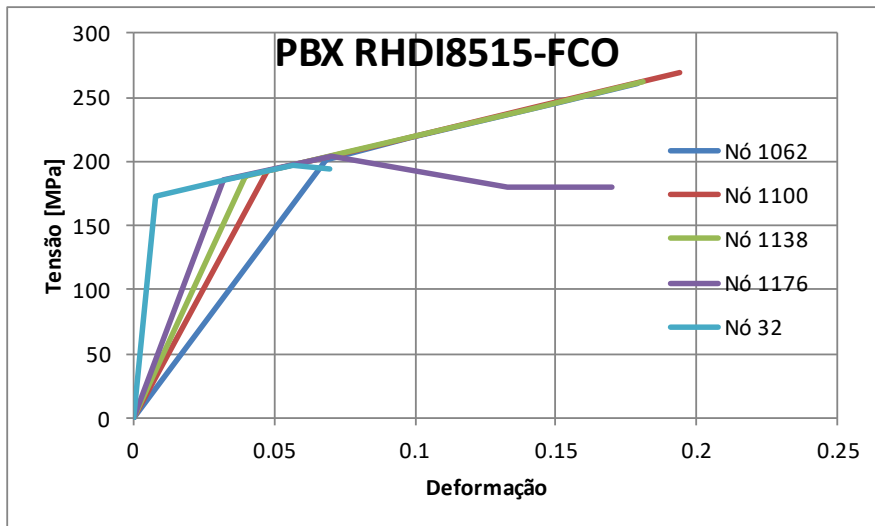


Figura 4.36: Tensão vs. deformação na direção radial – PBX RHD18515 – *FCO*.

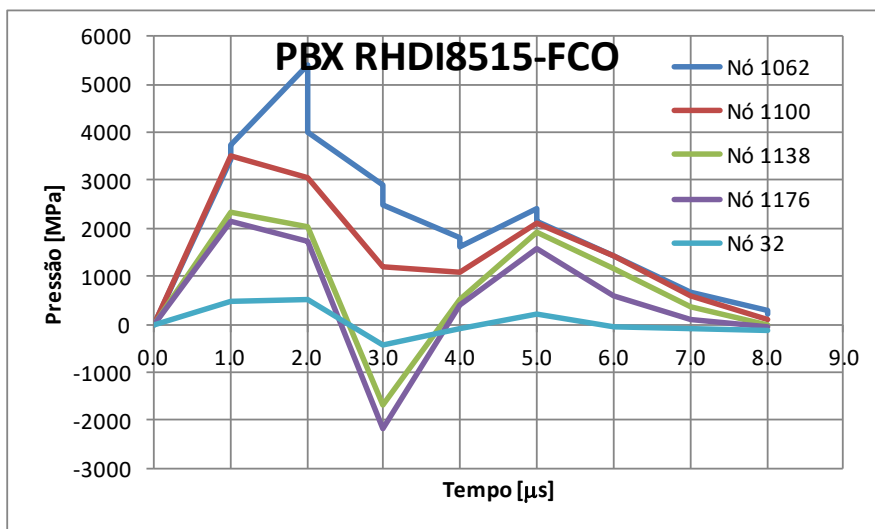


Figura 4.37: Pressão gerada no interior do VTL – direção radial – PBX RHD18515 – *FCO*.

Página intencionalmente deixada em branco

CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES

Neste capítulo apresentam-se as conclusões.

Tendo por objetivo estudar o processo de decomposição térmica de um explosivo plástico de base RDX em cenários de *SCO* e *FCO* e o efeito dinâmico da reação, em regime de detonação, sobre as paredes do VTL, representativo de uma munição, foi realizada a simulação numérica do processo de *cookoff* até à ignição e após ignição, tendo por suporte o programa de elementos finitos ABAQUS 2D. Os dados para implementação no programa, relativos ao modelo cinético e aos parâmetros termoquímicos dos reagentes e diferentes PBX's estudados foram determinados por análise térmica, com base nas curvas termoanalíticas de DSC e TG, tendo sido aplicados diferentes modelos e discutidas a confiança dos resultados na perspectiva da sua aplicação para a simulação do processo de *cookoff*.

Face aos métodos de isoconversão apresentados e utilizados na determinação dos parâmetros termoquímicos foi possível estabelecer as bases de fundamentação para a sua integração na simulação térmica do processo de decomposição, destacando-se os métodos iterativos de isoconversão. Os resultados alcançados demonstram que é possível descrever o processo de decomposição do PBX RH8515 recorrendo a uma reação de 1ª ordem. Para os restantes PBX's, pese embora os métodos de isoconversão aplicados não permitissem que o processo de decomposição fosse descrito por uma reação de um único estágio, a implementação dos parâmetros termoquímicos alcançados na simulação térmica conduziu a resultados satisfatórios, pelo menos em termos comparativos.

Os resultados da simulação do processo de *cookoff* de PBX's de base RDX estudados, mostraram que a localização do ponto de ignição é influenciada pela taxa de aquecimento e a dimensão do veículo de teste, sendo tanto mais próximo da zona central e do eixo da carga explosiva, em forma cilíndrica, quanto menor a taxa de aquecimento. A análise de sensibilidade efetuada aos parâmetros cinéticos e termoquímicos, com a variação de $\pm 10\%$ ($\pm 20\%$ para o calor específico e condutibilidade térmica), permitiu verificar que a energia de ativação é o parâmetro cuja variação produz maiores alterações nos resultados do processo de decomposição mássica, para ambos os cenários de *cookoff*.

Em cenário de *SCO*, as variações de $\pm 10\%$ no calor de reação, no modelo cinético SB (m, n), fator pré-exponencial, calor específico e condutibilidade térmica não produziram influência significativa nos resultados do tempo, temperatura e decomposição mássica. Já no caso do modelo cinético JMA (n) a variação de $\pm 10\%$ provocou uma clara influência no processo de decomposição mássica.

Em cenário de *FCO*, o efeito da adição sucessiva dos constituintes, HTPB, DOS e IPDI ao RDX na formação dos diferentes PBX's reduziu o tempo necessário para o início da

decomposição mássica e da ignição, com exceção para o PBX RHD8515 e para o caso de ser considerado o modelo cinético JMA (n). Em termos das temperaturas, também se verificou uma diminuição tanto da temperatura de início de decomposição mássica, como da temperatura de ignição, novamente com exceção para o PBX RHD8515 e para o caso de ser considerado o modelo cinético JMA (n), muito embora no caso deste último a temperatura de início da decomposição mássica, tenha uma variação superior em apenas 1 °C. Em cenário de *FCO* a decomposição mássica até ao instante de ignição foi muito baixa, não tendo ido além de 11 % para qualquer dos ME estudados. O modelo cinético JMA (n) conduziu sempre a valores de tempo e de temperatura de início da decomposição mássica e de ignição superiores aos obtidos pelo modelo cinético SB (m, n), com exceção no caso do RDX.

A simulação numérica do efeito dinâmico da reação do explosivo após ignição visou caracterizar e comparar o estado de tensão-deformação e deslocamento da parede do veículo de teste na zona central junto do ponto de ignição. Para exprimir a expansão dos produtos de detonação dos diferentes PBX's foi usada uma EoS JWL, tendo os seus parâmetros sido calculados através dos valores da pressão da adiabática dinâmica em função do rácio V/V_0 , obtidos pelo programa termoquímico THOR.

De entre os ME estudados o RDX é claramente aquele que em cenário de *cookoff* revela um comportamento mais violento. A adição sequencial dos diferentes reagentes, HTPB, DOS e IPDI ao RDX na formação dos diferentes PBX's conduziu a resultados muito próximos em termos de tensão-deformação na zona central da parede do VTL, ultrapassando ao final de 4 μ s, 60 % da tensão máxima de rotura para cenário de *SCO* e atingindo 40 % em cenário de *FCO*, evidenciando assim estes resultados o efeito da menor percentagem de decomposição mássica no instante da ignição em cenário de *FCO*. Muito embora nos instantes iniciais após ignição existam diferenças consideráveis nos níveis de pressão induzida na parede central do VTL para cada um dos cenários de *cookoff* e entre o RDX e os restantes PBX's, o deslocamento dos nós da parede na zona central do tubo atingem 2 mm ao fim de 4 μ s para o RDX e 5 μ s para os PBX's, tendo o deslocamento dos nós nesse período um movimento de aceleração, para depois passarem a ter uma velocidade aproximadamente constante, superior no caso em que o ME é RDX. A simulação do processo de *cookoff* em veículos laboratoriais, com geometria aproximada a uma munição permitiu determinar o ponto de ignição e a zona de deformação e rotura da parede do veículo de teste usado como protótipo de uma munição e ao mesmo tempo permitiu estimar os valores da temperatura e do instante no momento

da ignição, sendo estes valores condicionados pelos parâmetros termoquímicos e cinéticos implementados para descrever o aquecimento e o processo de decomposição térmico do ME, especialmente da energia de ativação e do modelo cinético. Em cenário de *SCO* os resultados da simulação numérica com o modelo cinético SB (m, n) mostraram uma boa aproximação aos resultados experimentais, em particular na temperatura. Em cenário de *FCO* ambos os modelos cinéticos apresentaram resultados próximos, ainda que os gerados pelo modelo cinético SB (m, n) sejam mais próximos dos resultados experimentais.

A apresentação de resultados de parâmetros termoquímicos e cinéticos deve obedecer a um critério cuidado, pois as técnicas de análise podem conduzir a resultados incorretos, bastando para isso considerar, por exemplo, que ocorre uma ordem de reação de ordem inferior. Importante por isso ter um sentido crítico sobre o tipo de técnicas, e dentro do possível fazer a verificação experimental dos resultados da simulação numérica resultante da implementação dos parâmetros termoquímicos e modelos cinéticos obtidos.

Para estabelecer uma maior proximidade do modelo de simulação com os ensaios experimentais torna-se necessário implementar o efeito das tampas de selagem, rosca e possíveis espaços vazios entre o ME e o veículo de teste.

A determinação dos parâmetros da EoS JWL a partir dos resultados teóricos da expansão isentrópica dos produtos de detonação, podem ser aferidos através de ensaios experimentais de cilindro teste, podendo assim ajudar a melhorar os resultados da simulação do efeito dinâmico da reação do ME sobre as paredes do veículo de teste. A medição da pressão interna e a localização da zona de deformação na parede do veículo de teste devem ser usadas sempre que possível para validar e determinar o grau de confiança dos resultados da simulação numérica.

BIBLIOGRAFIA

1. Kummer, P.O. *EXADAT: A New Explosives Accident Database*. in *27th Department of Defense Explosives Safety Seminar, Las Vegas NV*. 1996.
2. Ministry of Ecology Sustainable Development Transport Housing, *Fireworks Accident Analysis*, in *ARIA*. 2012.
3. Tobin, P., *Commercial Explosives and their Hazards*, in *U.S. EPA, Office of Pollution Prevention and Toxic Substance*. 1994.
4. Wada, Y., Nobe, J., Ogata, Y., Miyake, A., *Relational Information System for Chemical Accidents Database (RISCAD) improved by addition of Thermal Hazard Data*, in *Advanced Industrial Science and Technology (AIST), AIST West Site*. 2004.
5. <http://www.americanpyro.com/pdf/Fireworks-Consump-Figures-2000-11.pdf>. 2011.
6. Commission DG Enterprise and Industry European, *Evaluation on DG Enterprise and Industry Legislation-Cosmetics and Explosives Directives*, in *EEC (GHK, Technopolis)*. 2007.
7. <http://www.emrtc.nmt.edu>.
8. <http://www.ict.fraunhofer.de/en/comp/em/vfe.html>.
9. <https://www.llnl.gov>. 2012.
10. Farinaccio, R., *The Effect of Heating Rate in Cookoff Testing of Energetic Materials*, in *AGARD-CPP-511, p. 21.1*. 1991.
11. RTP2 CEPA 14, *Insensitive munitions: modeling and testing*. 2002.
12. Atwood, A.I., Curran, P. O., Bui, D. T., Boggs, T. L., Lee, K. B. *Energetic Material Response in a Cookoff Model Validation Experiment*. in *12th International Detonation Symposium, San Diego*. 2002.
13. Poehlein, S., Wilharm, C., Sims, K., Burch, D., Schilling, T., Keys, F., *Recovery and Reuse of HMX/RDX. Propellants and Explosives*, NSWCCR/RDTR-02/06, 2002.
14. Dobratz, B., *LLNL Explosives Handbook – Properties of Chemical Explosives and Explosives Simulants*. Lawrence Livermore Laboratory. California, E.U.A. 1981.
15. Yang, H., Yu, Y., Ye, R., Xue, X., Li, W., *Cook-off test and numerical simulation of AP/HTPB composite solid propellant*. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2016. **vol. 40**: p. 1-9.
16. Wei, L., Dong, H., Pan, H., Hu, X., Zhu, J., *Study on the Mechanism of the Deflagration to Detonation Transition Process of Explosive*. *Journal of Energetic Materials*, 2014. **vol. 32**(4): p. 238-251.
17. Gillard, P., Longuet, B., *Investigation of heat transfer and heterogeneous reactions during the slow cook off of a composite propellant*. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2013. **vol. 26**(6): p. 1506-1514.
18. Yan, Q.L., Zeman, S., Elbeih, A., *Recent advances in thermal analysis and stability evaluation of insensitive plastic bonded explosives (PBXs)*. *Thermochimica Acta*, 2012. **vol. 537**: p. 1-12.
19. Šelešovský, J., *Thermal loading of explosives-Finite difference method with time step reduction*. *Journal of Hazardous Materials*, 2010. **vol. 174**(1-3): p. 289-294.
20. Nichols, A.L., Becker, R., Howard, W. M., Wemhoff, A., *Toward improved fidelity of thermal explosion simulations*. *Shock Compression of Condensed Matter*, 2009. **vol. CP1195**.

21. Jackson, S.I., Hill, L. G., *Runaway reaction due to gas-dynamic choking in solid explosive containing a single crack*. Proceedings of the Combustion Institute, 2009. **vol. 32**(II): p. 2307-2313.
22. Hill, L.G., Morris, J. S., Jackson, S. I., *Peel-off case failure in thermal explosions observed by the deflagration cylinder test*. Proceedings of the Combustion Institute, 2009. **vol. 32**(II): p. 2379-2386.
23. Yoh, J.J.I., et al., *Test-based thermal explosion model for HMX*. Proceedings of the Combustion Institute, 2007. **vol. 31**(II): p. 2353-2359.
24. Guilkey, J.E., Harman, T. B., Banerjee, B., *An Eulerian-Lagrangian approach for simulating explosions of energetic devices*. Computers and Structures, 2007. **vol. 85**(11-14): p. 660-674.
25. Burnham, A.K., Weese, R. K., Wemhoff, A. P., Maienschein, J. L., *A historical and current perspective on predicting thermal cookoff behavior*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2007. **vol. 89-2**: p. 407-415.
26. Yoh, J.J., McClelland, A. M., Maienschein, J. L., Nichols, A. L., Tarver, C. M., *Simulating thermal explosion of octahydrotetranitrotetrazine-based explosives: model comparison with experiment*, *Journal of applied physics*. 2006. p. 100.
27. Chaves, F., *Estudo do processo de decomposição térmica do explosivo plástico PBX RH8515*. FCTUC: *Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica*. 2002.
28. Campos, J., Durães, L., Andrade-Campos, A., Portugal, A. *Predicting Combustion and Detonation Properties using Thermodynamic Code Thor*. in *Proceedings on Pyrotechnic Combustion Mechanisms-ICT, Berghausen, Alemanha*. 2007.
29. Suvranu, D. *MANE 4240/ CIVL 4240: Introduction to Finite Elements, Abaqus 6.9SE Handout*. 2011.
30. Vyazovkin, S., Burnham, A. K., Criado, J. M., Pérez-Maqueda, L. A., Popescu, C., Sbirrazzuoli, N., *ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data*. Thermochemica Acta, 2011. **vol. 520**(1-2): p. 1-19.
31. STANAG, *Standardization Agreement, NATO*. 1985.
32. Ozawa, T., *Bul. Chem. Soc.*, 1965. **vol. 38**: p. 1881.
33. Kissinger, H.E., *Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis*. *Anal. Chem.*, 1957. **vol. 29**: p. 183.
34. Flynn, J.H., Wall, J., *J. Res. Natl. Bur. Std.*, 1966. **vol. Sect. A. 70**: p. 487.
35. Akahira, T., Sunose, T., *Trans. Joint Convention of Four Electrical Institutes, in Research Report, Paper No. 246, 1969*. 1971. p. 16-22.
36. Friedman, H.L., *Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry: Application to a phenolic plastic*. *J. A. Polym. Science C6*, 1964: p. 183.
37. ASTM E698-79, *Arrhenius Kinetic Constants for Thermally Unstable Methods, (reapproved)*. 1984. p. 624.
38. Doyle, C.D., *Estimating Isothermal Life from Thermogravimetric Data*. *J. A. Polym. Science*, 1962. **vol. VI**: p. 639-642.
39. Sestak, J., Berggren, J., *Therm. Anal.*, 1990. **vol. 36**: p. 1997.
40. Sestak, J., Berggren, G., *Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reactions at increasing temperatures*. *Thermochemica Acta*, 1971. **vol. 3**: p. 1.
41. Koga, N., Málek, J., *The Kinetic Analysis of Non-Isothermal Data*. *Thermochemica Acta*, 1992. **vol. 200**: p. 257-269.

42. Koga, N., Málek, J., *Accommodation of the Actual Solid-State Process in the Kinetic Model Function. Part 2, Applicability of The Empirical Kinetic Model Function to Diffusion- Controlled Reactions*. *Thermochimica Acta*, 1996. **vol. 282/283**: p. 69-80.
43. Koga, N., Malek, J., Sestak, J., *Thermal Analysis and Calorimetry*, 1993. **vol. 20**: p. 210.
44. Opferman, J., Kaiserberger, E., *An Advantageous Variant of the Ozawa-Flynn-Wall Analysis*. *Thermochimica Acta*, 1992. **vol. 203**: p. 167-175.
45. Rheometric Scientific, *Manual do Equipamento Rheometric Scientific STA1500*. 1998.
46. Cuimei, Y., et al. *Determination of Heat Capacity of Explosives and Related Materials by DSC*. in *Proceedings of the 17th International Pyrotechnics Seminar*. 1991.
47. Quintana, J.R., Ciller, J. A., Serna, F. J., *Thermal Behaviour of HMX/RDX Mixtures*. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1992. **vol. 17(3)**: p. 106-109.
48. Bradley, J.N., Butler, A. K., Capey, W. D., Gilbert, J. R., *Mass Spectrometric Study of the Thermal Decomposition of RDX*. *J. Chem. Soc. Trans. Faraday I*, 1977: p. 1789-1795.
49. Jinglin, Z. and Z. Baomi. *Evaluation of Thermal Safeness of Explosives*. in *Proceedings of the 17th International Pyrotechnics Seminar*. 1991.
50. McGuire, R.R. and C.M. Tarver. *Chemical Decomposition Models for the Thermal Explosion of Confined HMX, TATB, RDX, and TNT Explosives*. in *Proceedings of the 7th International Pyrotechnics Seminar*. 1981.
51. Tonglay, Z., Rongzu, H., Yi, X., Fuping, L., *The Estimation of Critical Temperatures of Thermal Explosion for Energetic Materials Using Non-Isothermal DSC*. *Thermochimica Acta*, 1994. **vol. 244**: p. 171-176.
52. Feng, C., Li, C., Du, X., Chu, S., Chang, X., Du, Z., Zeng, Q. *The Thermal Decomposition Kinetics of Explosives by Combined Linear and Non-Linear Method*. in *Proceedings of the 20th International Pyrotechnics Seminar*. 1994.
53. Catherine, K.B., Krishnan, K., Ninan, K. N., *A DSC study on cure kinetics of HTPB-IPDI urethane reaction*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2000. **vol. 59**: p. 93-100.
54. Bina, C.K., Kannan, K. G., Ninan, K. N., *DSC study on the effect of isocyanates and catalysts on the HTPB cure reaction*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2004. **vol. 78**: p. 753-760.
55. Rocco, J.A.F.F., Lima, J. E. S., Frutuoso, A. G., Iha, K., Ionashiro, M., Matos, J. R., Suárez-Iha, M. E. V., *TG studies of a composite solid rocket propellant based on HTPB-binder*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2004. **vol. 77**: p. 803-813.
56. Carvalheira, P., Gadiot, G., Klerk, W., *Thermal Decomposition of Phase-Stabilised Ammonium Nitrate (PSAN), Hydroxyl-Terminated Polybutadiene (HTPB) Based Propellants: The Effect of Iron (III) Oxide Burning Rate Catalyst*. *Thermochimica Acta*, 1995. **vol. 269/270**: p. 273-293.
57. Chen, J.K., Brill, T. B., *Chemistry and Kinetics of Hydroxyl-Terminated Polybutadiene (HTPB) and Diisocyanate-HTPB Polymers During Slow Decomposition and Combustion-Like Conditions*. *Combustion and Flame*, 1991. **vol. 87**: p. 217-232.
58. Ninan, K.N., Krishnan, K., *TA Investigations on the Effect of Atmospheric Oxygen on HTPB Resin*. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1996. **vol. 21**: p. 199-202.
59. Ozawa, T., *Thermochimica Acta*, 1986. **vol. 100**: p. 109.

60. Skocypec, R.D., Baer, M. R., Bainbridge, B. L., Sjaardema, C. D., Hobbs, M. L., *An evaluation of cookoff status and direction*, in *Nimic workshop on cookoff*. 1993.
61. Victor, A.C., *Equations for predicting cookoff ignition temperatures, heating times and violence*. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1997. **vol. 22**: p. 59-64.
62. Reaugh, J.E., *Progress in model development to quantify High Explosive Violent Response (HEVR) to mechanical insult*, in *LLNL-TR-405903, August*. 2008.
63. Schmitt, R.G., Baer, T. A., *Millisecond burning of confined energetic materials during cookoff*, in *West Palm Beach, JANNAF Propulsion systems hazards subcommittee meeting*. 1997.
64. Dickson, P.M., Asay, B. W., Henson, B. F., Fugard, C. S., *Observation of the behaviour of confined PBX 9501 following a simulated cookoff ignition*, N. Los Alamos, Editor. 2000.
65. Victor, A., *Simple Calculation Methods for Munitions Cookoff Times and Temperatures*. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1995. **vol. 20**: p. 252-259.
66. Chin, A., Plooster, M. N. *Test and Evaluation of Subscale Cook-off Technology for Surveillance of Thermal Hazards of Stored Munitions*. in *Proceedings of the 19th International Pyrotechnics Seminar, Christchurch, New Zealand*. 1994.
67. Scholtes, G., Makkus, J., Meer, N., *Measuring and Modelling the Cookoff Process*, in *Holanda, TNO Prins Maurits Laboratory*. 1997.
68. Jones, D.A., Parker, R. P., *Simulation of cookoff results in a small scale test*. Melbourne, Australia. Explosives ordnance division aeronautical and maritime research laboratory, DSTO. 2004.
69. Rogers, R.N., *Thermochemistry of explosives*. Thermochemica Acta, 1975. **vol. 11**: p. 131.
70. Zinn, J., Mader, C. L., *Thermal initiation of explosives*. J. Applied Physics, 1959. **vol. 31**: p. 323-328.
71. Draken, R.C., *ODTX experimental and thermal modelling – summary of results*, in *AWE Aldermaston, report ETB n°221*. 1990.
72. Dobratz, B.M., Crawford, P. C., *LLNL explosives handbook, properties of chemical explosives and explosives stimulants*, UCRL 51997, change 2, L. LLNL, CA, Jan, Editor. 1985.
73. Hutchinson, C.D. *Experimental studies concerning the response of intermediate explosives in thermal stimuli*. in *eight symposium international on detonation*. 1985.
74. Creighton, J.R., *The variation of the ignition temperature of solid explosives as a function of heating rate*, C.P. JANNAF Propulsion systems hazards subcommittee meeting, Abril, Editor. 1993.
75. Yoh, J.J.-i. *High-End Modeling and Simulation of Cookoff of HMX-Based Energetic Materials*, M. Gavrilova et al. (Eds.). in *ICCSA, LNCS 3984*. 2006.
76. Chapman, D.L., *Philos. Mag.*, 1899. **vol. 47**: p. 90.
77. Jouguet, E., *J. Math. Pures Appl.*, 1905. **vol. 1**: p. 347.
78. Becker, R., *Z. Phys.*, 1921. **vol. 4**: p. 393.
79. Taylor, J., *Detonation in Condensed Explosives*. Clarendon, London, 1952.
80. Mader, C.L., *Numerical Modeling of Detonation*, in *Berkeley, University of California Press*. 1979.
81. Fickett, W., Davis, W. C., *Detonation*, in *University of California Press, Berkeley*. 1979.

82. Davis, W.C., *Explosive Effects and Applications*. New York: J. A. Zukas and W. P. Walters Springer. 1998.
83. Davis, W.C. in *Proceedings of the Eighth Symposium (International) on Detonation, Albuquerque Naval Surface Warfare Center NSWC MP86-194*. 1985.
84. Davis, W.C. in *Proceedings of the Tenth International Detonation Symposium, Boston Office of Naval Research ONR 33395-12*. 1993.
85. Davis, W.C. in *Proceedings of the 11th International Detonation Symposium, Snowmass, CO Office of Naval Research ONR 33300-5*. 1998.
86. Kury, J.W., Hornig, H. C., Lee, E. L., McDonnel, J. L., Ornellas, D. L., Finger, M., Strange, F. M., Wilkins, M. L. in *Proceedings of the Fourth Symposium (International) on Detonation, Silver Springs, MD Office of Naval Research ACR-126*. 1965.
87. Meyer, J., Kohler, J. R. , *Explosives*, ed. V. Publishers. 1993.
88. Moutinho, C., *Study of Chemical Compatibility*, in *Report WEAG-TA25-CTP1*. 1996.
89. Elf-Atochem, *Especificação Técnica Da Elf Atochem*. 2012.
90. J & K Scientific Ltd. <http://www.jkchemical.com/>. 2012.
91. Jizhen, L., Xuezhong, F., Xiping, F., Fengqi, Z., Rongzu, H., *Compatibility study of 1,3,3-trinitroazetidinewith some energetic components and inert materials*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2006. **vol. 85-3**: p. 779-784.
92. Department of Defense, *MIL-R-398A*. 1962.
93. Beach, N.E., *Canfield, V. K., AD721004*. 1971.
94. DIN 51007, *Differential thermal analysis; principles. Ausgabe*. Thermal analysis, 1994.
95. Speyer, R.F., *Thermal Analysis of Materials*. Georgia Institute of Technology, Marcel Dekker, Inc, 1993.
96. Storm, C.B., Stine, J. R., Kramer, J. F., *Sensitivity Relationships in Energetic Materials*, in *Chemistry and Physics of Energetic Materials*. 1990. p. 605-639.
97. Ortega, A., Criado, J. M., *Thermochimica Acta*, 1996. **vol. 282/283**: p. 29.
98. Gao, Z., Nakada, M., Amasaki, I., *A consideration of errors and accuracy in the isoconversional methods*. *Thermochimica Acta*, 2001. **vol. 369**: p. 137-142.
99. Senum, G.I., Yang, R. T., *Therm. Anal.*, 1977. **vol. 36**: p. 1033.
100. Ozawa, T., *Thermochimica Acta*, 1992. **vol. 203**: p. 159.
101. Malek, J., *Thermochimica Acta*, 1989. **vol. 138**: p. 377.
102. Malek, J., Sestak, J., Rouquerol, F., Ortega, A. J., *J. Therm. Anal.*, 1992. **vol. 38**: p. 71.
103. Málek, J., *The kinetic analysis of non-isothermal data*. *Thermochimica Acta*, 1992. **vol. 200**: p. 257-269.
104. Sestak, J., *Thermophysical Properties of Solids*. Elsevier, 1984.
105. Málek, J., Criado, J. M., Šesták, J., Militký, J., *The boundary conditions for kinetic models*. *Thermochimica Acta*, 1989. **vol. 153**: p. 429-432.
106. Barroso, D.G., *Teoria dos altos explosivos químicos - física dos explosivos nucleares*. 2ª ed. São Paulo: Editora livraria da física. 2009.
107. Chidester, S.K., Tarver, C. M., Green, L. G., Urtiew, P. A., *On the violence of thermal explosion in solid explosives*. *Combustion and Flame*, 1997. **vol. 110**: p. 264-280.
108. Huang, Y.K., Arbuckle, A. L. *A semi-analytical approach to shock initiation in heterogeneous explosives*. in *8th Symposium (International) on detonation, Albuquerque, New Mexico*. 1985.

109. Bailey, W.A., Belcher, R. A., Chilvers, D. K., Eden, G. *Explosive equation of state determination by the AWRE method.* in *Proceedings of 7th Symposium (International) on detonation.* 1981.
110. Tarver, C., McGuire, R.R., Lee, E.L., Wrenn, E.W., Brein, K.R., *The thermal decomposition of explosives with full containment in one-dimensional geometries,* in *Seventeenth Symposium (International) on Combustion Institute, Pittsburgh, PA.* 1978. p. 1407-1413.
111. Widmann, G., Oehme, F., Riesen, R., *Thermal analysis : terms, methods, applications.* 1987, Heidelberg: Dr. Alfred Hüthig Verlag.
112. Singh, G., Prem Felix, S., Pandey, D. K., Agrawal, J. P., Sikder, A. K., *Studies on energetic compounds, part XXXIX. Thermal analysis of a plastic bonded explosive containing RDX and HTPB.* Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2005. **vol. 79:** p. 631-635.
113. Campos, J.A., Luz, P., Marques, C., *BKW-KHT-H9 Equation of state calculation,* in *RTP25-CTPI Report, IEPG.* 1990.
114. Peng, D.J., Chang, C. M., Chiu, M., *Thermal analysis of RDX with contaminants.* Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2006. **vol. 83:** p. 657-668.
115. Vyazovkin, S., Chrissafis, K., Di Lorenzo, M. L., Koga, N., Pijolat, M., Roduit, B., Sbirrazzuoli, N., Suñol, J. J., *ICTAC Kinetics Committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations.* Thermochemica Acta, 2014. **vol. 590:** p. 1-23.
116. Chaves, F., Góis, J. C., *Research on the Specific Heat Capacity of PBX Formulations Based on RDX.* Journal of aerospace technology and management, 2016. **Vol. 8, Nº 3, doi: 10.5028/jatm.v8i3.655.**
117. McClelland, M.A., Tran, T. D., Cunningham, B. J., Weese, R. K., Maienschein, J. L., *Cookoff response of PBXN-109: Material characterization and ALED3D thermal predictions,* in *50th Joint Army Navy NASA Air Force (JANNAF) Propulsion Meeting, Salt Lake City, Utah.* 2001.
118. Cooper, P.W., *Explosive engineering.* Wiley-VCH Inc. 1996.
119. Gois, J., Chaves, F., Simões, P., Plaskin, I., Mendes, R., Ribeiro, J., Portugal, A., Campos, J., *Cookoff test models and results,* in *Defense industries: Science and technology related to security: impact of conventional munitions on environment and population. Nato Science Series.* 2004. p. 65-81.
120. Campos, J. *Thermodynamic calculation of solid and gas combustion pollutants using different equations of state.* in *1st International Conference on combustion technologies for a clean environment, Vilamoura, Portugal.* 1991.
121. Heuzé, O., *Contribution au calcul des caractéristiques de detonation de substances explosives gazeuses ou condensées.* Université de Poitiers. 1985.
122. Heuzé, O., *Cálculo numérico das propriedades das misturas gasosas das misturas em equilíbrio termodinâmico,* in *Curso sob o mesmo título, DEM, FCTUC.* 1989.
123. Gordon, S., McBride, B. J., *Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions, rocket performance incident and reflected shocks and chapman-jouguet detonations,* in *NASA lewis research center, Report NASA SP273.* 1971.
124. Johnson, J.N., Mader, C. L., Goldestein, S., *Performance properties of commercial explosives* Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1983. **vol. 8:** p. 8-18.
125. Moutinho, C., Campos, J., Góis, J. C., Mendes, R., *PBX based in RDX (final report phase IV),* in *WEAG-TA25-CTPI.* 1995.

126. Durães, L., Campos, J., Portugal, A., *Reaction path of energetic materials using THOR code*, in *Shock compression of condensed matter*. Woodbury NY: American Institute of physics. D. P. D. and J. W. F. S. C. Schmidt. 1998.
127. Originlab, *software*. OriginLab corporation, one roundhouse plaza, suite 303. Northampton, MA. Vol. 01060 USA. 2012.
128. Hamashima, H., Kato, Y., Itoh, S., *Determination of JWL parameters for non-ideal explosive*. M. D. Furnish, Y. M. Gupta and J. W. Forbes (eds.), Melville NY: American Institute of physics, in *Shock Compression of Condensed Matter*. 2004.
129. Tarver, C.M., Hallquist, J. O., *Modeling two dimensional shock initiation and detonation wave phenomena in PBX 9404 and LX-17*, in *Proceedings of the 7th Symposium (International) on detonation*. 1981.
130. MIL-STD-2105, *Hazard assessment tests for non-nuclear munitions*, Department of defense test method standard, Editor. 2011.
131. History.com Staff, *Rocket causes deadly fire on aircraft carrier*. A+E Networks, 2009.
132. Abaqus, *Manual do utilizador - ABAQUS Standard*. Hibbit, Karlson & Sorensen, Inc. 1998.
133. Thyssen, *Thermal characteristics of the DIN 42CrMo4 steel*. 2000.
134. Incropera, F.P., De Witt, D. P., *Fundamentals of heat and mass transfer*. John Wiley & Sons. Vol. 3^a Ed. 1990.
135. Jankowiak T., Kodygowski T., and Sielicki Piotr W. *17th International Conference on Computer Methods in Mechanics CMM-2007, Łódź-Spala, Poland: short papers*. June 19-22, 2007.

Página intencionalmente deixada em branco

APÉNDICE

De forma a evidenciar o método iterativo aplicado a Friedman, KAS e OFW compilou-se uma série de tabelas para diferentes graus de conversão, α , para o caso do RDX (vd. Tabela A.1 a Tabela A.6).

Tabela A.1: Energia de ativação segundo o processo iterativo aplicado ao método Friedman com base nas curvas de DSC – RDX.

| $\alpha=$ 0,20 | | | | | | | | | |
|---------------------|-------|-------|----------------|--------|----------------|--------|----------------|--------|----------------|
| β (°C/min) | T (K) | B1(x) | E1 (kJ/mol) | h2(x) | E2 (kJ/mol) | h3(x) | E3 (kJ/mol) | h4(x) | E4 (kJ/mol) |
| 15,06 | 505,5 | 1 | 170,10 | 0,9547 | 176,86 | 0,9563 | 176,61 | 0,9562 | 176,62 |
| 9,97 | 500,4 | 1 | 170,10 | 0,9551 | 176,86 | 0,9567 | 176,61 | 0,9567 | |
| 4,86 | 490,3 | 1 | 170,10 | 0,9560 | 176,86 | 0,9575 | 176,61 | 0,9575 | |
| $\alpha=$ 0,40 | | | | | | | | | |
| β (°C/min) | T (K) | B1(x) | E1 (kJ/mol) | h2(x) | E2 (kJ/mol) | h3(x) | E3 (kJ/mol) | h4(x) | E4 (kJ/mol) |
| 15,06 | 515,8 | 1 | 160,88 | 0,9514 | 167,81 | 0,9533 | 167,54 | 0,9532 | 167,55 |
| 9,97 | 510,0 | 1 | 160,88 | 0,9519 | 167,81 | 0,9538 | 167,54 | 0,9537 | |
| 4,86 | 500,9 | 1 | 160,88 | 0,9527 | 167,81 | 0,9545 | 167,54 | 0,9545 | |
| $\alpha=$ 0,60 | | | | | | | | | |
| β (°C/min) | T (K) | B1(x) | E1 (kJ/mol) | h2(x) | E2 (kJ/mol) | h3(x) | E3 (kJ/mol) | h4(x) | E4 (kJ/mol) |
| 15,06 | 522,6 | 1 | 171,27 | 0,9536 | 178,40 | 0,9553 | 178,13 | 0,9552 | 178,14 |
| 9,97 | 516,2 | 1 | 171,27 | 0,9541 | 178,40 | 0,9558 | 178,13 | 0,9557 | |
| 4,86 | 507,6 | 1 | 171,27 | 0,9548 | 178,40 | 0,9565 | 178,13 | 0,9564 | |

Tabela A.2: Energia de ativação segundo o processo iterativo aplicado ao método Friedman com base nas curvas de TG – RDX..

| $\alpha=$ 0,20 | | | | | | | | | |
|---------------------|-------|-------|----------------|--------|----------------|--------|----------------|--------|----------------|
| β (°C/min) | T (K) | B1(x) | E1 (kJ/mol) | h2(x) | E2 (kJ/mol) | h3(x) | E3 (kJ/mol) | h4(x) | E4 (kJ/mol) |
| 15,06 | 505,6 | 1 | 176,05 | 0,9561 | 182,91 | 0,9576 | 182,66 | 0,9576 | 182,67 |
| 9,97 | 500,2 | 1 | | 0,9565 | | 0,9581 | | 0,9580 | |
| 4,86 | 492,5 | 1 | | 0,9572 | | 0,9587 | | 0,9586 | |
| $\alpha=$ 0,40 | | | | | | | | | |
| β (°C/min) | T (K) | B1(x) | E1 (kJ/mol) | h2(x) | E2 (kJ/mol) | h3(x) | E3 (kJ/mol) | h4(x) | E4 (kJ/mol) |
| 15,06 | 514,8 | 1 | 182,96 | 0,9569 | 190,07 | 0,9584 | 189,81 | 0,9584 | 189,82 |
| 9,97 | 509,5 | 1 | | 0,9573 | | 0,9588 | | 0,9588 | |
| 4,86 | 501,5 | 1 | | 0,9580 | | 0,9594 | | 0,9594 | |
| $\alpha=$ 0,60 | | | | | | | | | |
| β (°C/min) | T (K) | B1(x) | E1 (kJ/mol) | h2(x) | E2 (kJ/mol) | h3(x) | E3 (kJ/mol) | h4(x) | E4 (kJ/mol) |
| 15,06 | 521,5 | 1 | 185,59 | 0,9570 | 192,82 | 0,9585 | 192,56 | 0,9584 | 192,56 |
| 9,97 | 516,1 | 1 | | 0,9574 | | 0,9589 | | 0,9588 | |
| 4,86 | 508,1 | 1 | | 0,9580 | | 0,9595 | | 0,9594 | |

Tabela A.3: Energia de ativação segundo o processo iterativo aplicado ao método OFW com base nas curvas de DSC – RDX.

| $\alpha=$ 0,25 | | | | | | | | | |
|---------------------|-------|-------|----------------|--------|----------------|--------|----------------|--------|----------------|
| β (°C/min) | T (K) | B1(x) | E1 (kJ/mol) | h2(x) | E2 (kJ/mol) | h3(x) | E3 (kJ/mol) | h4(x) | E4 (kJ/mol) |
| 15,06 | 508,8 | 1 | 149,50 | 0,9487 | 139,46 | 0,9453 | 146,57 | 0,9478 | 145,94 |
| 9,97 | 503,5 | 1 | 149,50 | 0,9492 | 139,46 | 0,9459 | 146,57 | 0,9483 | |
| 4,86 | 493,8 | 1 | 149,50 | 0,9501 | 139,46 | 0,9468 | 146,57 | 0,9492 | |
| | | | | H2(x) | | H3(x) | | H4(x) | |
| | | | | 0,9802 | | 0,9930 | | 0,9830 | |
| | | | | 0,9790 | | 0,9906 | | 0,9814 | |
| | | | | 0,9773 | | 0,9865 | | 0,9790 | |
| $\alpha=$ 0,40 | | | | | | | | | |
| β (°C/min) | T (K) | B1(x) | E1 (kJ/mol) | h2(x) | E2 (kJ/mol) | h3(x) | E3 (kJ/mol) | h4(x) | E4 (kJ/mol) |
| 15,06 | 515,8 | 1 | 154,85 | 0,9497 | 143,35 | 0,9460 | 151,44 | 0,9487 | 150,95 |
| 9,97 | 510,0 | 1 | 154,85 | 0,9502 | 143,35 | 0,9466 | 151,44 | 0,9492 | |
| 4,86 | 500,9 | 1 | 154,85 | 0,9510 | 143,35 | 0,9474 | 151,44 | 0,9500 | |
| | | | | H2(x) | | H3(x) | | H4(x) | |
| | | | | 0,9779 | | 0,9898 | | 0,9803 | |
| | | | | 0,9770 | | 0,9874 | | 0,9790 | |
| | | | | 0,9762 | | 0,9841 | | 0,9773 | |
| $\alpha=$ 0,60 | | | | | | | | | |
| β (°C/min) | T (K) | B1(x) | E1 (kJ/mol) | h2(x) | E2 (kJ/mol) | h3(x) | E3 (kJ/mol) | h4(x) | E4 (kJ/mol) |
| 15,06 | 522,6 | 1 | 158,70 | 0,9502 | 146,34 | 0,9464 | 155,03 | 0,9491 | 154,64 |
| 9,97 | 516,2 | 1 | 158,70 | 0,9508 | 146,34 | 0,9470 | 155,03 | 0,9497 | |
| 4,86 | 507,6 | 1 | 158,70 | 0,9515 | 146,34 | 0,9478 | 155,03 | 0,9505 | |
| | | | | H2(x) | | H3(x) | | H4(x) | |
| | | | | 0,9770 | | 0,9882 | | 0,9791 | |
| | | | | 0,9764 | | 0,9858 | | 0,9779 | |
| | | | | 0,9759 | | 0,9829 | | 0,9767 | |

Tabela A.4: Energia de ativação segundo o processo iterativo aplicado ao método OFW com base nas curvas de TG – RDX.

| $\alpha=$ 0,20 | | | | | | | | | |
|---------------------|-------|-------|----------------|--------|----------------|--------|----------------|--------|----------------|
| β (°C/min) | T (K) | B1(x) | E1 (kJ/mol) | h2(x) | E2 (kJ/mol) | h3(x) | E3 (kJ/mol) | h4(x) | E4 (kJ/mol) |
| 15,06 | 505,6 | 1 | 171,59 | 0,9551 | 162,18 | 0,9527 | 167,40 | 0,9540 | 168,39 |
| 9,97 | 500,2 | 1 | 171,59 | 0,9555 | 162,18 | 0,9531 | 167,40 | 0,9545 | |
| 4,86 | 492,5 | 1 | 171,59 | 0,9561 | 162,18 | 0,9538 | 167,40 | 0,9551 | |
| | | | | H2(x) | | H3(x) | | H4(x) | |
| | | | | 0,9813 | | 0,9762 | | 0,9783 | |
| | | | | 0,9830 | | 0,9767 | | 0,9794 | |
| | | | | 0,9859 | | 0,9778 | | 0,9815 | |
| $\alpha=$ 0,40 | | | | | | | | | |
| β (°C/min) | T (K) | B1(x) | E1 (kJ/mol) | h2(x) | E2 (kJ/mol) | h3(x) | E3 (kJ/mol) | h4(x) | E4 (kJ/mol) |
| 15,06 | 514,8 | 1 | 175,03 | 0,9551 | 165,67 | 0,9528 | 170,83 | 0,9541 | 171,84 |
| 9,97 | 509,5 | 1 | 175,03 | 0,9556 | 165,67 | 0,9532 | 170,83 | 0,9545 | |
| 4,86 | 501,5 | 1 | 175,03 | 0,9562 | 165,67 | 0,9539 | 170,83 | 0,9552 | |
| | | | | H2(x) | | H3(x) | | H4(x) | |
| | | | | 0,9816 | | 0,9763 | | 0,9785 | |
| | | | | 0,9832 | | 0,9768 | | 0,9797 | |
| | | | | 0,9862 | | 0,9781 | | 0,9819 | |
| $\alpha=$ 0,60 | | | | | | | | | |
| β (°C/min) | T (K) | B1(x) | E1 (kJ/mol) | h2(x) | E2 (kJ/mol) | h3(x) | E3 (kJ/mol) | h4(x) | E4 (kJ/mol) |
| 15,06 | 521,5 | 1 | 179,04 | 0,9555 | 170,45 | 0,9535 | 175,14 | 0,9546 | 176,18 |
| 9,97 | 516,1 | 1 | 179,04 | 0,9560 | 170,45 | 0,9539 | 175,14 | 0,9551 | |
| 4,86 | 508,1 | 1 | 179,04 | 0,9566 | 170,45 | 0,9546 | 175,14 | 0,9557 | |
| | | | | H2(x) | | H3(x) | | H4(x) | |
| | | | | 0,9831 | | 0,9772 | | 0,9799 | |
| | | | | 0,9850 | | 0,9781 | | 0,9813 | |
| | | | | 0,9883 | | 0,9797 | | 0,9838 | |

Tabela A.5: Energia de ativação segundo o processo iterativo aplicado ao método KAS com base nas curvas de DSC – RDX.

| $\alpha=$ 0,20 | | | | | | | | | |
|---------------------|-------|-------|----------------|--------|----------------|--------|----------------|--------|----------------|
| β (°C/min) | T (K) | B1(x) | E1 (kJ/mol) | h2(x) | E2 (kJ/mol) | h3(x) | E3 (kJ/mol) | h4(x) | E4 (kJ/mol) |
| 15,06 | 505,5 | 1 | 143,70 | 0,9471 | 148,44 | 0,9487 | 148,29 | 0,9486 | 148,30 |
| 9,97 | 500,4 | 1 | | 0,9476 | | 0,9491 | | 0,9491 | |
| 4,86 | 490,3 | 1 | | 0,9486 | | 0,9501 | | 0,9500 | |
| $\alpha=$ 0,40 | | | | | | | | | |
| β (°C/min) | T (K) | B1(x) | E1 (kJ/mol) | h2(x) | E2 (kJ/mol) | h3(x) | E3 (kJ/mol) | h4(x) | E4 (kJ/mol) |
| 15,06 | 515,8 | 1 | 154,58 | 0,9496 | 159,59 | 0,9511 | 159,43 | 0,9510 | 159,44 |
| 9,97 | 510,0 | 1 | | 0,9501 | | 0,9516 | | 0,9515 | |
| 4,86 | 500,9 | 1 | | 0,9510 | | 0,9524 | | 0,9523 | |
| $\alpha=$ 0,60 | | | | | | | | | |
| β (°C/min) | T (K) | B1(x) | E1 (kJ/mol) | h2(x) | E2 (kJ/mol) | h3(x) | E3 (kJ/mol) | h4(x) | E4 (kJ/mol) |
| 15,06 | 522,6 | 1 | 158,44 | 0,9501 | 163,54 | 0,9516 | 163,39 | 0,9515 | 163,39 |
| 9,97 | 516,2 | 1 | | 0,9507 | | 0,9521 | | 0,9521 | |
| 4,86 | 507,6 | 1 | | 0,9515 | | 0,9529 | | 0,9528 | |

Tabela A.6: Energia de ativação segundo o processo iterativo aplicado ao método KAS com base nas curvas de TG – RDX.

| $\alpha=$ 0,20 | | | | | | | | | |
|--|--------------|--------------|------------------------|--------------|------------------------|--------------|------------------------|--------------|------------------------|
| β (°C/min) | T (K) | B1(x) | E1 (kJ/mol) | h2(x) | E2 (kJ/mol) | h3(x) | E3 (kJ/mol) | h4(x) | E4 (kJ/mol) |
| 15,06 | 505,6 | 1 | 176,05 | 0,9561 | 176,52 | 0,9562 | 176,51 | 0,9562 | 176,51 |
| 9,97 | 500,2 | 1 | | 0,9565 | | 0,9566 | | 0,9566 | |
| 4,86 | 492,5 | 1 | | 0,9572 | | 0,9573 | | 0,9573 | |
| $\alpha=$ 0,40 | | | | | | | | | |
| β (°C/min) | T (K) | B1(x) | E1 (kJ/mol) | h2(x) | E2 (kJ/mol) | h3(x) | E3 (kJ/mol) | h4(x) | E4 (kJ/mol) |
| 15,06 | 514,8 | 1 | 182,96 | 0,9569 | 179,96 | 0,9563 | 180,04 | 0,9563 | 180,04 |
| 9,97 | 509,5 | 1 | | 0,9573 | | 0,9567 | | 0,9567 | |
| 4,86 | 501,5 | 1 | | 0,9580 | | 0,9573 | | 0,9573 | |
| $\alpha=$ 0,60 | | | | | | | | | |
| β (°C/min) | T (K) | B1(x) | E1 (kJ/mol) | h2(x) | E2 (kJ/mol) | h3(x) | E3 (kJ/mol) | h4(x) | E4 (kJ/mol) |
| 15,06 | 521,5 | 1 | 185,59 | 0,9570 | 184,10 | 0,9567 | 184,14 | 0,9567 | 184,14 |
| 9,97 | 516,1 | 1 | | 0,9574 | | 0,9571 | | 0,9571 | |
| 4,86 | 508,1 | 1 | | 0,9580 | | 0,9577 | | 0,9577 | |