

УДК 629.76:620.18

DOI: 10.18372/0370-2197.1(90).15249

М. М. ЭЛЬКАДИ^{1,2}, П. И. ЛОБОДА², И. М. ГУРИЯ², И. Ю. ТРОСНИКОВА²¹Днепровский национальный университет имени Олеся Гончара²Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского»

РАЗРАБОТКА ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ ДЛЯ РАКЕТНО-КОСМИЧЕСКОЙ ТЕХНИКИ

Разработаны технологические основы формирования материалов теплозащитных покрытий с заданной структурой и физико-механическими характеристиками. Создан материал внутреннего теплозащитного покрытия коксующегося типа с контролируемой плотностью, увеличивающий стойкость к абляции во время работы РДТТ. Установлено, что введение 30 мас.% керамических пустотельных микросфер (КПМС) в композит с углеродными волокнами и фенолформальдегидной матрицей снижает коэффициент теплопроводности более чем на 50%. Теплостойкость по Мартенсу составляет 130°C. В работе проведены испытания на термоокислительное сопротивление и огневые испытания, в результате коксовый остаток при 30 мас.% КПМС составляет ~75...80% при нагреве до 1000±50°C/115...240с. Материал теплозащитного покрытия нанесен на металлическую и резиновую подложки для защиты изделий от тепловой деградации.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, керамические пустотельные микросферы, вспомогательное теплозащитное покрытие, ракетный двигатель твердотопливный, теплопроводность, теплостойкость

Вступление. Ракетные двигатели на твердом топливе (РДТТ) являются высокотемпературными установками и отличаются экстремальными тепловыми условиями при эксплуатации. При работе РДТТ идет процесс сгорания твердого топлива при температуре 2000...3000°C, продукты сгорания обладают значительной степенью черноты (до 0,8). Это определяет высокие значения тепловых потоков в стенке (5...50 МВт/м²) [1, 2], что приводит к повышению температур и тепловой деградации летательного аппарата. В таких условиях эксплуатации может произойти: плавление металлических конструкций, разложение полимерных композиционных материалов, падение механических свойств и значительное тепловое излучение элементов двигателя, ведущее к значительному нагреву элементов конструкции РДТТ [2]. Надежность эксплуатации РДТТ сможет обеспечить теплозащитное покрытие (ТЗП) с высокими физико-механическими характеристиками.

Основные типы ТЗП делятся на эрозионностойкие, разлагающиеся и термоизоляционные, а разлагающиеся ТЗП делятся на сублимирующиеся и коксующиеся.

Полимерные коксующиеся абляционные материалы сыграли важную роль в тех областях применения, в которых конструкции должны выдерживать гипертермические среды, сохраняя свою структурную целостность, имея в то же время, малый вес. По этой причине они используются в качестве теплозащитных покрытий для РДТТ [3-13].

В РДТТ полимерные абляционные материалы обычно состоят из матриц с высоким содержанием углерода, таких как фенольные [14-16]. Из-за стабильности к огнестойкости и высокого коксового остатка, образующегося в процессе

сгорания топлива, данные материалы в результате могут предотвратить тепловую деградацию внутренних слоев ТЗП.

Теплозащитные покрытия с низкой плотностью и высокими тепловыми показателями играют важную роль в улучшении экономических параметров. Их использование позволяет повысить массу полезного груза и дальность полета ракетно-космической техники.

В работе [17] описаны полимеры, армированные углеродными волокнами, которые все чаще используются в аэрокосмической отрасли, где требуется малый вес и стабильность при высоких температурах. Авторами работы было создано теплозащитное покрытие на основе углеродных нанотрубок / фенольного связующего для композитов «углеродные волокна / бисмалеимид». В результате была снижена теплопроводность на 17%. Для оценки эффективности теплозащитного экрана проводилось испытание пламенной горелкой. Коэффициент теплопроводности при 300°C составил 1,4 Вт/(м×К), а коксовый остаток составил 78% при 800°C.

Действие наполнителя определяется множеством факторов, в том числе его количеством, типом и структурой, а также формой и размерами частиц, и особенностями их взаимодействия. Использование в качестве наполнителя углеродных нанотрубок — один из методов получения резин с улучшенными техническими характеристиками [18].

Пористость материала делает его легким и увеличивает сжимаемость. Поглощение энергии и пластичность могут быть дополнительно улучшены за счет увеличения степени пористости [19].

Характеристики воспламенения и сгорания волокнистых композиционных материалов на основе фенольной матрицы и стекловолокон в качестве наполнителя исследованы в работе [20]. Авторами проведены испытания на образцах 100×100 мм с толщиной 3, 5 и 8 мм, а соотношение матрицы и наполнителя 50%:50%. Условия испытаний были следующие: тепловой поток от 35 до 65 кВт×м, температура окружающей среды 298±2 К при влажности ±50%. С увеличением внешнего теплового потока для образцов толщиной 3 мм легче достичь теплового баланса, чем для 5 и 8 мм. Эффективность сгорания в случае 3 мм больше, чем у 5 и 8 мм.

Для снижения плотности и повышения тепловых показателей Раллини и соавторами [21] введены стеклянные пустотелые микросферы в эластомерную смесь (этиленпропилендиеновый мономерный каучук) с перлитовыми частицами и фенольными волокнами. Образцы размерами 15 мм³ исследованы на тепловые свойства. В результате определена теплопроводность композита при комнатной температуре ~0,3 Вт/(м×К).

Для снижения уровня абляции ТЗП в РДГТ в работе [22], создан материал ТЗП из этиленпропилендиенового мономерного каучука (ЕПДМ) с углеродными волокнами (длиной 6 мм), арамидными волокнами и модифицированной фенольной матрицей. В результате (для образцов толщиной 2,3...2,8 мм) абляция снизилась до 0,0604 мм, а теплопроводность ~0,26 Вт/(м×К) при ~100°.

Введение пустотелых сферических частиц из низко теплопроводного (0,1 Вт×м⁻¹×К⁻¹) керамического материала может привести к снижению теплопроводности, повышению температуры поверхности покрытия и увеличению доли тепла, теряемого на нагрев, плавление и испарение материала покрытия. Учитывая то, что полимерные материалы имеют очень низкие значения модуля

упругости и могут компенсировать повышение склонности к растрескиванию в результате введения керамических частиц, в работе [23] изучена возможность уменьшения доли тепла, которое передается через теплозащитное покрытие во время работы ракетного двигателя путем введения пустотелых сферических частиц.

Постановка задания. Целью данной работы является исследование тепловых характеристик полимерных композиционных материалов, армированных углеродными волокнами, с фенолформальдегидной матрицей. Такой материал служит в качестве внутреннего теплозащитного покрытия коксующегося типа для традиционных РДГТ. Рассматриваются разные соотношения компонентов – углеродных волокон / керамических пустотелых микросфер (КПМС) / фенолформальдегидной матрицы с последующим закреплением на резиновой подложке, что уменьшит теплопроводность, увеличит абляционную стойкость и приведет к повышению дальности полета.

Изложение материалов исследования и их обсуждение. В этой статье представлены технологические основы формирования материалов теплозащитных покрытий с заданной структурой и характеристиками. Исследовано соотношение компонентов полимерного композиционного материала из углеродных волокон / керамических пустотелых микросфер (КПМС) / фенолформальдегидной матрицы в соотношении 50/0/50, 50/5/45, 50/10/20, 50/20/30 мас. % соответственно (табл.1). Так же исследовано влияние количества компонентов на физико-механические свойства материала ТЗП.

Таблица 1

Соотношение компонентов полимерного композиционного материала ТЗП (мас. %)

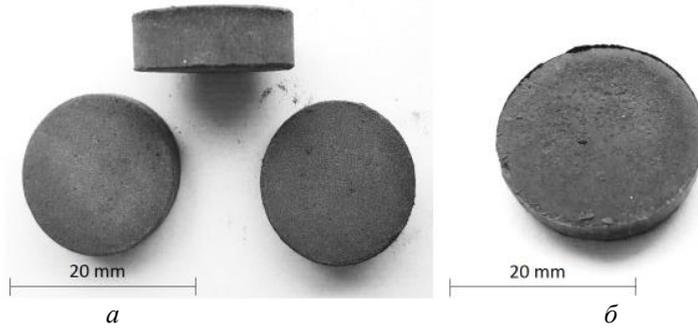
№ компонента	Углеродные волокна	Керамические пустотелые микросферы	Фенолформальдегидная матрица
1	50	0	50
2	50	5	45
3	50	10	40
4	50	20	30
5	50	30	20

Технологическая схема получения и уплотнение образцов, армированными углеродными волокнами с керамическими пустотелыми микросферами из объемно-формовочной массы (ВМС-bulk molding compound) рассмотрены в работе [23]. Микроструктура исходных материалов из углеродных волокон (длиной 10-600 мкм) и керамических пустотелых микросфер (диаметром 30-150 мкм) представлена в работе [24].

Образцы Ø17×3 мм получены в 2 этапа:

1. Холодное прессование (рис. 1, а) объемно-формовочной смеси (углеродных волокон, КПМС, фенолформальдегидной матрицы) под давлением 4 МПа;
2. Горячее прессование (рис. 1, б) образцов под давлением 5 МПа при 200°C.

В настоящее время в качестве материалов внутренней теплозащиты корпусов РДГТ используются специальные резины на основе различных каучуков, содержащие наполнители разной активности [17-18], [21-22]. Однако, традиционный подход не обеспечивает высокую степень огнестойкости.



a – после холодного прессования; *б* – после горячего прессования
Рис. 1. Образцы Ø17×3 мм после прессования под давлением 4 МПа

Тенденция развития ракетно-космической техники требует обеспечения безопасности и увеличения дальности полета. Поэтому появилась необходимость создания ТЗП для традиционных РДТГ (рис. 2, *a*). Вспомогательное ТЗП (рис. 2, *б*) с плотностью $\sim 1,5$ г/см³, состоящее из углеродных волокон, КПМС и фенолформальдегидной матрицы сможет решить поставленную задачу.

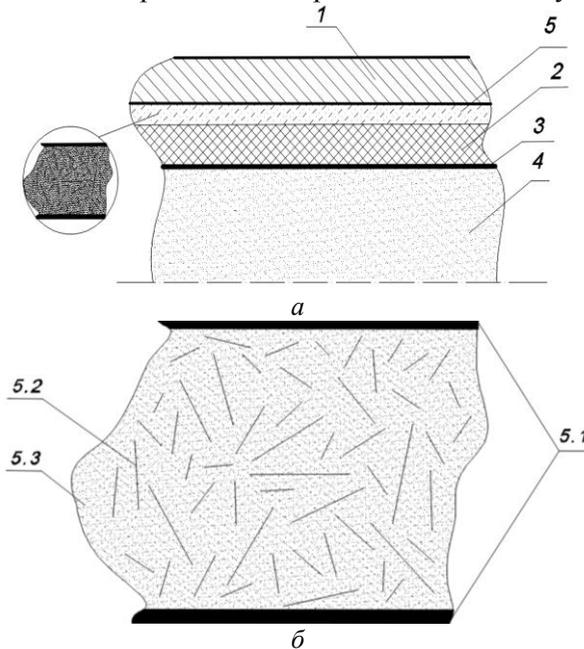


Рис. 2. Эскиз традиционного РДТГ с вспомогательным ТЗП: *a* – схема расположения вспомогательных теплозащитных покрытий углеродными волокнами/микросферами в РДТГ; *б* – вспомогательное ТЗП: 1 – силовой корпус, 2 – ТЗП (на основе резинотехнической смеси), 3 – защитно-закрепляющий слой, 4 – заряд, 5 – вспомогательное ТЗП: 5.1 – ламинат, 5.2 – углеродные волокна (10...600 мкм), 5.3 – керамические пустотелые микросферы (30...150 мкм)

Проведено испытание образцов (см. табл.1) на термоокислительное сопротивление. Испытания проводили в закрытой печи на открытом воздухе без специальной среды при $950\pm 50^\circ\text{C}$, время нагрева 240 секунд. Образцы с углеродными волокнами/КПМС/фенолформальдегидной матрицей 50/30/20 мас. % (рис. 3) имеют наименьшую потерю массы и наибольший коксовый остаток $\sim 80\%$. Это объясняется двумя факторами: первым является минимальное количество фенолфор-

мальдегидной матрицы (20 мас. %), а вторым – высокое количество КПМС (30 мас. %). В процессе испытания КПМС нагреваются, а затем отражают тепло.

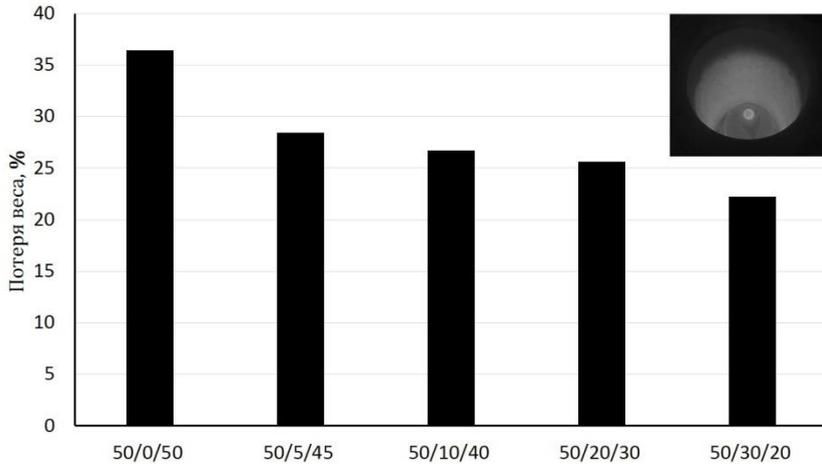


Рис. 3. Потеря веса после испытаний образцов на термоокислительное сопротивление при $950\pm 50^\circ\text{C}/240\text{ с}$. Образцы получены по технологии ВМС методом горячего прессования (углеродные волокна / КПМС / фенолформальдегидная матрица 50/0/50, 50/5/45, 50/10/40, 50/20/30, 50/30/20 мас. %)

В процессе горения образцов фенолформальдегидная матрица выделяет пар, образующий поры, и, в результате абляции, формируются впадины. После выгорания фенолформальдегидной матрицы образовался коксовый остаток

На рис. 4 показаны результаты микроструктурного анализа образцов 50/0/50 мас. % без содержания КПМС и 50/30/20 мас. % (рис. 5) после испытания на термоокислительное сопротивление $950\pm 50^\circ\text{C}/240\text{ с}$.

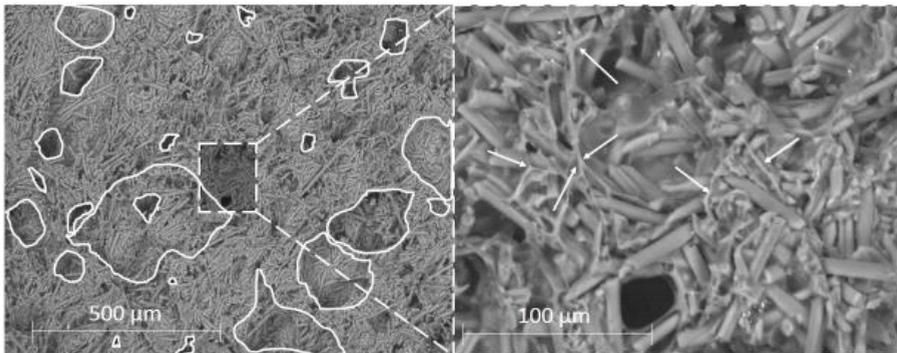


Рис. 4. Микроструктура образцов после испытания на термоокислительное сопротивление $950\pm 50^\circ\text{C}/240\text{ с}$. Образцы получены по технологии ВМС методом горячего прессования (углеродные волокна/КПМС/фенолформальдегидная матрица) 50/0/50 мас. %

Образуются поры размером до $25\times 25\text{ мкм}$, впадины - до $375\times 250\text{ мкм}$ и коксовый остаток ($\sim 65\%$), который показан на рис. 4 белыми стрелками. У образцов с содержанием КПМС 50/30/20 мас. % количество и размеры образующихся пор и впадин значительно ниже, чем у компонента (композиата, смеси) 50/0/50 мас. % (рис. 5). Размеры пор составляют около $10\times 10\text{ мкм}$, впадин $\sim 50\times 10\text{ мкм}$, а коксовый остаток составляет $\sim 80\%$.

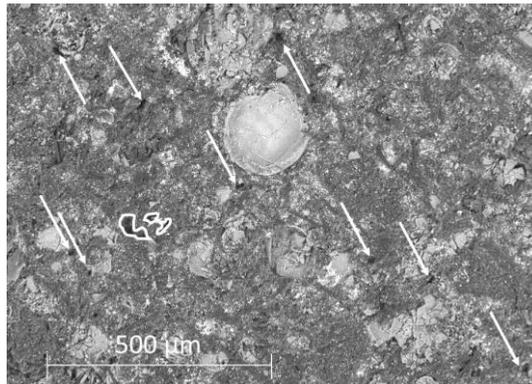


Рис. 5. Микроструктура образца после испытания на термоокислительное сопротивление $950\pm 50^\circ\text{C}/240\text{ с}$. Образцы получены по технологии ВМС методом горячего прессования (углеродные волокна/КПМС/фенолформальдегидная матрица) 50/30/20 мас. %

Для расчета коэффициента теплопроводности проведены огневые испытания. В качестве горючего газа использован бутан (C_4H_{10}), для снятия показателей нагрева закреплены 2 термодпары (с двух сторон образца). При достижении наибольшего значения коэффициента теплопроводности начинает выгорать матрица и постепенно образуется коксовый остаток. Результаты испытаний (рис. 6) показали, что образцы с углеродными волокнами / КПМС / фенолформальдегидной матрицей 50/30/20 мас. % имеют наименьшую теплопроводность (максимальный коэффициент теплопроводности $\sim 7\text{ Вт}/(\text{м}\times\text{К})$ при температуре 1000°C , время работы 75 с).

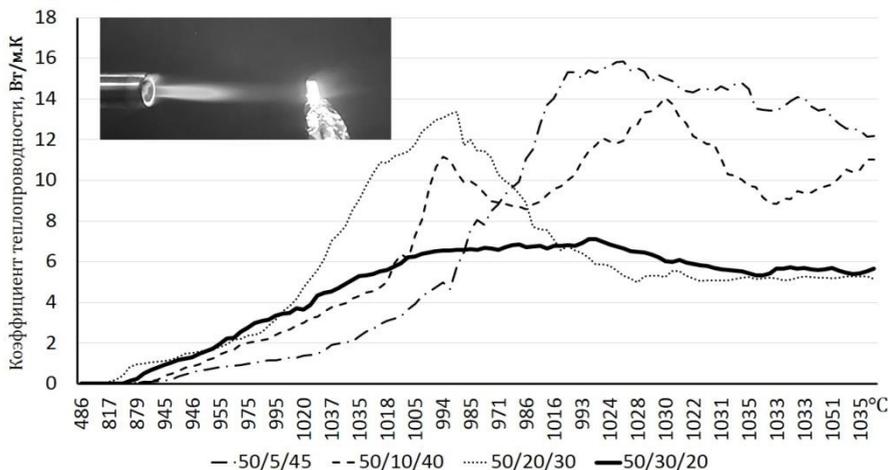


Рис. 6. Коэффициент теплопроводности образцов после огневых испытаний ($1050^\circ\text{C} \pm 50/115\text{ с}$). Образцы получены по технологии ВМС методом горячего прессования (углеродные волокна/КПМС/фенолформальдегидная матрица) 50/0/50, 50/5/45, 50/10/40, 50/20/30, 50/30/20 мас. %

Результаты микроструктурного анализа образцов 50/0/50 мас. % без содержания КПМС и 50/30/20 мас. % после огневых испытаний при условиях $1050^\circ\text{C} \pm 50/115\text{ с}$ показаны на рис. 7 и 8. Установлено, что размеры пор и впадин образцов 50/0/50 мас. % (рис.7) составляют $\sim 10\times 10\text{ мкм}$ и $\sim 600\times 300\text{ мкм}$ соответственно. Установлено, что у образцов 50/30/20 мас.% с содержанием КПМС практически отсутствуют поры и впадины (рис.8).

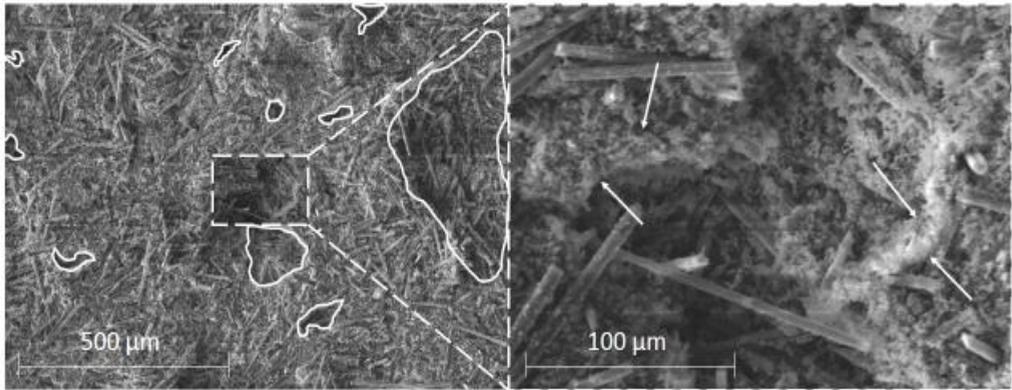


Рис. 7. Микроструктура образцов после огневых испытаний ($1050^{\circ}\text{C} \pm 50/115$ с). Образцы получены по технологии ВМС методом горячего прессования (углеродные волокна/КПМС/фенолформальдегидная матрица) 50/0/50 мас. %

Согласно требованиям ГОСТ 21341-2014, образцы для испытаний на теплостойкость по Мартенсу должны иметь форму прямоугольной балки размерами $50 \times 6 \times 4$ мм, скорость нагрева в сушильном шкафу $\sim 1^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, фиксированное изгибающее напряжение $5 \pm 0,5$ МПа. Теплостойкость по Мартенсу в $^{\circ}\text{C}$ определяют в момент, когда деформация достигнет 6 ± 1 мм.

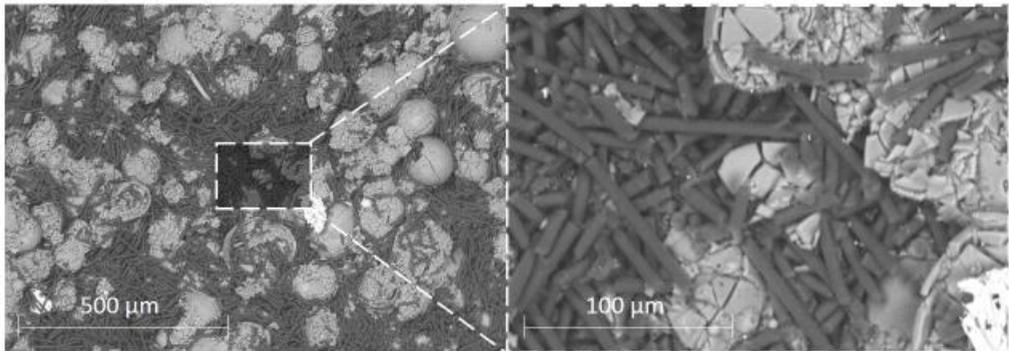


Рис. 8. Микроструктура образцов после огневых испытаний ($1050^{\circ}\text{C} \pm 50/115$ с). Образцы получены по технологии ВМС методом горячего прессования (углеродные волокна/КПМС/фенолформальдегидная матрица) 50/30/20 мас. %

На рис. 9 представлены результаты испытаний образцов, выполненных по технологии ВМС (углеродные волокна / КПМС / фенолформальдегидная матрица 50/0/50, 50/5/45, 50/10/40, 50/20/30, 50/30/20 мас. %). Теплостойкость составляет $\sim 130 \dots 180$. Чем больше количество КПМС, тем ниже показатель теплостойкости. Это объясняется тем, что количество КПМС увеличивается или уменьшается за счет количества фенолформальдегидной матрицы.

Проведено испытание на огнестойкость образцов ТЗП из ВМС (углеродные волокна / КПМС / фенолформальдегидная матрица) 50/30/20 мас. % после нанесения на металлическую и резиновую подложки ($1100^{\circ}\text{C} / 18$ секунд). На рисунке 10 показана разница температур между двумя поверхностями образцов 50/30/20 мас. %. В результате видно, что на металлической подложке разница составляет $\sim 700^{\circ}\text{C}$, а на резиновой подложке $\sim 900^{\circ}\text{C}$.

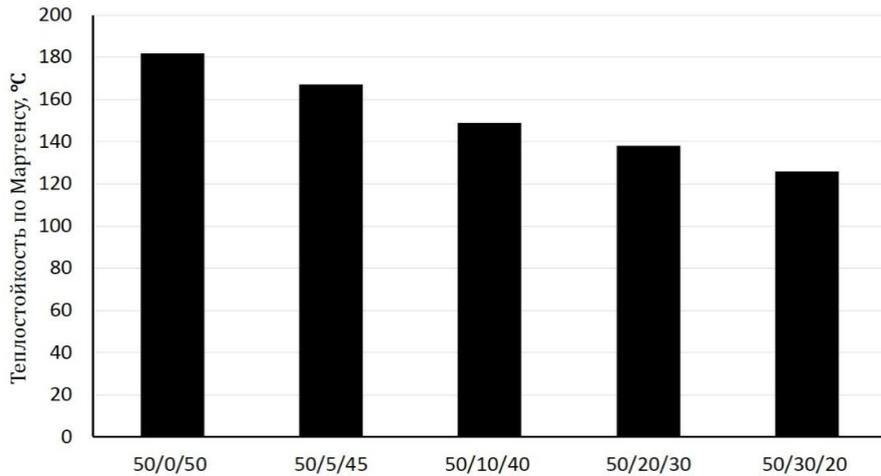


Рис. 9. Результаты испытания на теплостойкость по Мартенсу образцов, полученных по технологии ВМС (углеродные волокна / КПМС / фенолформальдегидная матрица 50 / 0 / 50, 50 / 5 / 45, 50 / 10 / 40, 50 / 20 / 30, 50 / 30 / 20 мас. %)

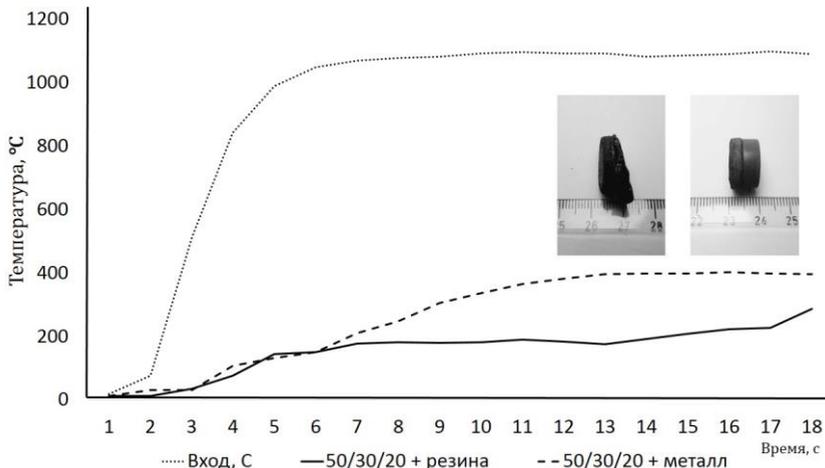


Рис. 10. Результаты испытаний на огнестойкость образцов ВМС 50/30/20 на металлической и резиновой подложках (температура/время нагрева 1100°C/18 с)

Выводы:

1. Разработано ТЗП для внутренних стенок РДТТ на основе фенолформальдегидной матрицы, армированной углеродными волокнами и КПМС.
2. Коксовый остаток, образующийся в результате выгорания фенолформальдегидной матрицы, может работать как дополнительное ТЗП.
3. Материал покрытия с 20% фенолформальдегидной матрицей, 50% углеродных волокон и 30% КПМС обладает самым низким коэффициентом теплопроводности, что делает его перспективным несмотря на относительно низкий показатель теплостойкости.

Список литературы

1. Фахрудинов, И. Х. (1981). Ракетные двигатели твердого топлива. Рипол Классик.
2. Тепловая защита элементов конструкции ракетных двигателей на твердом топливе: учебное пособие / В.П. Белов; Балт. гос. техн. ун-т. – СПб., 2010.

3. Saghar, A., Khan, M., Sadiq, I., & Subhani, T. (2018). Effect of carbon nanotubes and silicon carbide particles on ablative properties of carbon fiber phenolic matrix composites. *Vacuum*, 148, 124-126. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.11.013>
4. George, K., Panda, B. P., Biswal, M., Mohanty, S., & Nayak, S. K. (2020). Ethylene propylene diene monomer rubber-based heat shielding materials for solid rocket motor: Impact of Kevlar fiber reinforcement on the thermal and mechanical properties. *Polymers for Advanced Technologies*, 31(6), 1280-1290. <https://doi.org/10.1002/pat.4857>
5. Yang, X. H., Li, K. Z., Bai, L. T., Zhao, Z. G., & Wang, Y. (2018). Thermal ablation behavior of SiC coating for 3D braided carbon fiber reinforced ZrC-SiC composites in different heat fluxes. *Vacuum*, 156, 334-344. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.07.035>
6. Patrick, T. J. (1981). Space environment and vacuum properties of spacecraft materials. *Vacuum*, 31(8-9), 351-357. [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(81\)80042-5](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(81)80042-5)
7. Natali, M., Kenny, J. M., & Torre, L. (2018). Thermoset Nanocomposites as ablative materials for rocket and military applications. In *Thermosets* (pp. 477-509). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101021-1.00015-0>
8. Bahramian, A. R., & Kokabi, M. (2014). Polymer nanocomposites as ablative materials. In *Polymer green flame retardants* (pp. 461-502). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53808-6.00015-9>
9. Bassyouni, M., Iqbal, N., Iqbal, S. S., Abdel-Hamid, S. S., Abdel-Aziz, M. H., Javaid, U., & Khan, M. B. (2014). Ablation and thermo-mechanical investigation of short carbon fiber impregnated elastomeric ablatives for ultrahigh temperature applications. *Polymer degradation and stability*, 110, 195-202. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.08.032>
10. Natali, M., Rallini, M., Kenny, J., & Torre, L. (2016). Effect of Wollastonite on the ablation resistance of EPDM based elastomeric heat shielding materials for solid rocket motors. *Polymer Degradation and Stability*, 130, 47-57. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.05.019>
11. Koo, J. H., & Langston, J. (2019). Polymer Nanocomposite Ablative Technologies for Solid Rocket Motors. In *Nanomaterials in Rocket Propulsion Systems* (pp. 423-493). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813908-0.00012-5>
12. Ling, Y., Luo, J., Heng, Z., Chen, Y., Zou, H., & Liang, M. (2020). Synthesis of a comb-like silicone-epoxy co-polymer with high thermal stability and mechanical properties for ablative materials. *Reactive and Functional Polymers*, 157, 104742. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104742>
13. Rallini, M., Natali, M., & Torre, L. (2019). An Introduction to Ablative Materials and High-Temperature Testing Protocols. In *Nanomaterials in Rocket Propulsion Systems* (pp. 529-549). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813908-0.00014-9>
14. Asaro, L., Manfredi, L. B., Pellice, S., Procaccini, R., & Rodriguez, E. S. (2017). Innovative ablative fire resistant composites based on phenolic resins modified with mesoporous silica particles. *Polymer Degradation and Stability*, 144, 7-16. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.07.023>
15. Caiying, B., Zhongyu, S., Hu, L., Pan, Z., Hu, Y., Yang, X., ... & Zhou, Y. (2020). Cardanol derived P, Si and N based precursors to develop flame retardant phenolic foam. *Scientific Reports* (Nature Publisher Group), 10(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-020-68910-6>
16. Sun, Y., & Sun, Y. (2020). Strong effect of process parameters on the properties of boron-containing phenolic resins with high char yield. *Applied Sciences*, 10(4), 1408. <https://doi.org/10.3390/app10041408>
17. Liu, Z., Hao, A., Zhang, S., Dessureault, Y. S., & Liang, R. (2019). Lightweight carbon nanotube surface thermal shielding for carbon fiber/bismaleimide composites. *carbon*, 153, 320-329. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.07.018>
18. Элькади, М. М., Хорольский, М. С., & Санин, А. Ф. (2018). Нанотехнологии—одно из перспективных направлений создания новых конструкционных эластомерных материалов. *Астрономія й астрофізика*, 71. <https://doi.org/10.15407/knit2018.01.071>

19. Manakari, V., Parande, G., Doddamani, M., & Gupta, M. (2017). Enhancing the ignition, hardness and compressive response of magnesium by reinforcing with hollow glass microballoons. *Materials*, 10(9), 997. <https://doi:10.3390/ma10090997>
20. Chen, R., Xu, X., Zhang, Y. et al. Characterization of ignition and combustion characteristics of phenolic fiber-reinforced plastic with different thicknesses. *J Therm Anal Calorim* 140, 645–655 (2020). <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08903-4>
21. Rallini, M., Puri, I., Torre, L., & Natali, M. (2018). Thermal and ablation properties of EPDM based heat shielding materials modified with density reducer fillers. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 112, 71-80. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.05.031>
22. Sun, Y., & Sun, Y. (2020). Strong effect of process parameters on the properties of boron-containing phenolic resins with high char yield. *Applied Sciences*, 10(4), 1408. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2020.108494>
23. Elkady, M., Loboda, P., Ponomarchuk, S. (2020). Creation of a thermal shield coating for work in extremely high temperatures. *Problems of Friction & Wear*, 88(3). [https://doi.org/10.18372/0370-2197.3\(88\).14927](https://doi.org/10.18372/0370-2197.3(88).14927)
24. М.М. Элькади, П.И. Лобода, И.М. Гурия, И.Ю. Тросникова. Влияние наполнителей из углеродных волокон и керамических микросфер на физико-механические свойства композиционных материалов теплозащитных покрытий. *Міжвузівський збірник «НАУКОВІ НОТАТКИ»*, Луцьк, 2020, №69, стр.29-36. <https://doi.org/10.36910/6775.24153966.2020.69.5>

Стаття надійшла до редакції 25.02.2021.

Элькади Махмуд Мохамед Реда Эльсаед – аспирант кафедры «Технологии производства» Днепровского национального университета имени Олеся Гончара; младший научный сотрудник кафедры «Высокотемпературных материалов и порошковой металлургии» Национального технического университета Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского», melkady35@gmail.com

Лобода Петр Иванович – д-р техн. наук, профессор кафедры «Высокотемпературных материалов и порошковой металлургии» Национального технического университета Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского», decan@iff.kpi.ua

Гурия Ирина Мирановна – канд. техн. наук, доцент кафедры литейного производства черных и цветных металлов Национального технического университета Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского», irina.guriya@gmail.com

Тросникова Ирина Юрьевна – канд. техн. наук, доцент кафедры «Высокотемпературных материалов и порошковой металлургии» Национального технического университета Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского», itrosnikova@gmail.com

M. M. ELKADY, P. I. LOBODA, I. M. GURIYA, I. Yu. TROSNIKOVA

DEVELOPMENT OF THERMAL SHIELD COATINGS FROM POLYMER COMPOSITES FOR ROCKET AND SPACE APPLICATIONS

The technological foundations of molding materials for thermal shield coatings with a programmed structure, physical and mechanical characteristics have been developed. A char-forming type of internal heat shield coating material with a controlled density has been created, which increases the ablation resistance during the solid propellant rocket motor operation. It was found that the introduction of 30 wt.% ceramic hollow microspheres into a composite with carbon fibers and a phenol-formaldehyde matrix reduces the thermal conductivity by more than 50%. The heat resistance according to Martens is 130 °C. The paper carried out tests for thermal-oxidative resistance and fire tests.

As a result, the char residue of the composite with 30 wt.% ceramic hollow microspheres is ~ 75 ... 80% when it was heated to 1000 ± 50 °C/115 ... 240 s. The developed thermal shield coating material has been applied to metal and rubber substrates for thermal degradation protection.

Keywords: polymer composite materials, ceramic hollow microspheres, thermal shield coating, solid propellant rocket motor, thermal conductivity, heat resistance

References

1. Fahrutdinov, I. H. (1981). Raketnye dvigateli tverdogo topliva. Ripol Klas-sik.
2. Teplovaja zashhita jelementov konstrukcii raketnyh dvigatelej na tverdom top-live: uchebnoe posobie / V.P. Belov; Balt. gos. tehn. un-t. – SPb., 2010.
3. Saghar, A., Khan, M., Sadiq, I., & Subhani, T. (2018). Effect of carbon nanotubes and silicon carbide particles on ablative properties of carbon fiber phenolic matrix composites. *Vacuum*, 148, 124-126. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.11.013>
4. George, K., Panda, B. P., Biswal, M., Mohanty, S., & Nayak, S. K. (2020). Ethylene propylene diene monomer rubber-based heat shielding materials for solid rocket motor: Impact of Kevlar fiber reinforcement on the thermal and mechanical properties. *Polymers for Advanced Technologies*, 31(6), 1280-1290. <https://doi.org/10.1002/pat.4857>
5. Yang, X. H., Li, K. Z., Bai, L. T., Zhao, Z. G., & Wang, Y. (2018). Thermal ablation behavior of SiC coating for 3D braided carbon fiber reinforced ZrC-SiC composites in different heat fluxes. *Vacuum*, 156, 334-344. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.07.035>
6. Patrick, T. J. (1981). Space environment and vacuum properties of spacecraft materials. *Vacuum*, 31(8-9), 351-357. [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(81\)80042-5](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(81)80042-5)
7. Natali, M., Kenny, J. M., & Torre, L. (2018). Thermoset Nanocomposites as ablative materials for rocket and military applications. In *Thermosets* (pp. 477-509). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101021-1.00015-0>
8. Bahramian, A. R., & Kokabi, M. (2014). Polymer nanocomposites as ablative materials. In *Polymer green flame retardants* (pp. 461-502). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53808-6.00015-9>
9. Bassyouni, M., Iqbal, N., Iqbal, S. S., Abdel-Hamid, S. S., Abdel-Aziz, M. H., Javid, U., & Khan, M. B. (2014). Ablation and thermo-mechanical investigation of short carbon fiber impregnated elastomeric ablatives for ultrahigh temperature applications. *Polymer degradation and stability*, 110, 195-202. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.08.032>
10. Natali, M., Rallini, M., Kenny, J., & Torre, L. (2016). Effect of Wollastonite on the ablation resistance of EPDM based elastomeric heat shielding materials for solid rocket motors. *Polymer Degradation and Stability*, 130, 47-57. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.05.019>
11. Koo, J. H., & Langston, J. (2019). Polymer Nanocomposite Ablative Technologies for Solid Rocket Motors. In *Nanomaterials in Rocket Propulsion Systems* (pp. 423-493). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813908-0.00012-5>

-
12. Ling, Y., Luo, J., Heng, Z., Chen, Y., Zou, H., & Liang, M. (2020). Synthesis of a comb-like silicone-epoxy co-polymer with high thermal stability and mechanical properties for ablative materials. *Reactive and Functional Polymers*, 157, 104742. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104742>
13. Rallini, M., Natali, M., & Torre, L. (2019). An Introduction to Ablative Materials and High-Temperature Testing Protocols. In *Nanomaterials in Rocket Propulsion Systems* (pp. 529-549). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813908-0.00014-9>
14. Asaro, L., Manfredi, L. B., Pellice, S., Procaccini, R., & Rodriguez, E. S. (2017). Innovative ablative fire resistant composites based on phenolic resins modified with mesoporous silica particles. *Polymer Degradation and Stability*, 144, 7-16. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.07.023>
15. Caiying, B., Zhongyu, S., Hu, L., Pan, Z., Hu, Y., Yang, X., ... & Zhou, Y. (2020). Cardanol derived P, Si and N based precursors to develop flame retardant phenolic foam. *Scientific Reports (Nature Publisher Group)*, 10(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-020-68910-6>
16. Sun, Y., & Sun, Y. (2020). Strong effect of process parameters on the properties of boron-containing phenolic resins with high char yield. *Applied Sciences*, 10(4), 1408. <https://doi.org/10.3390/app10041408>
17. Liu, Z., Hao, A., Zhang, S., Dessureault, Y. S., & Liang, R. (2019). Lightweight carbon nanotube surface thermal shielding for carbon fiber/bismaleimide composites. *carbon*, 153, 320-329. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.07.018>
18. M. M. Elkady, M. S. Khorolskyi & A. F. Sanin (2018). Nanotechnologies — one of the future directions of the composing of new elastomeric structural materials. *Kosmična Nauka i Tehnologija* 24(1):71-75 <https://doi.org/10.15407/knit2018.01.071>
19. Manakari, V., Parande, G., Doddamani, M., & Gupta, M. (2017). Enhancing the ignition, hardness and compressive response of magnesium by reinforcing with hollow glass microballoons. *Materials*, 10(9), 997. <https://doi.org/10.3390/ma10090997>
20. Chen, R., Xu, X., Zhang, Y. et al. Characterization of ignition and combustion characteristics of phenolic fiber-reinforced plastic with different thicknesses. *J Therm Anal Calorim* 140, 645–655 (2020). <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08903-4>
21. Rallini, M., Puri, I., Torre, L., & Natali, M. (2018). Thermal and ablation properties of EPDM based heat shielding materials modified with density reducer fillers. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 112, 71-80. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.05.031>
22. Sun, Y., & Sun, Y. (2020). Strong effect of process parameters on the properties of boron-containing phenolic resins with high char yield. *Applied Sciences*, 10(4), 1408. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2020.108494>
23. Elkady, M., Loboda, P., Ponomarchuk, S. (2020). Creation of a thermal shield coating for work in extremely high temperatures. *Problems of Friction & Wear*, 88(3). [https://doi.org/10.18372/0370-2197.3\(88\).14927](https://doi.org/10.18372/0370-2197.3(88).14927)
24. Elkady M. M., Loboda P.I., Guriya I.M., Trosnikova I.Yu. (2020). Influence of ceramic microspheres/carbon fibers on the thermal shield coatings' physical and mechanical properties. *Naukovi notatki*, (69) 29-37. <https://doi.org/10.36910/6775.24153966.2020.69.5>