
ОБОЗРЕНИЕ

ТЕХНОЛОГИИ ТЕПЛОВОЙ ЗАЩИТЫ РАКЕТНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ ТВЁРДОГО ТОПЛИВА

© 2024 г. В.В. Миронов^{a,*}, М.А. Толкач^{a,**}, А.Г. Тимаров^{a,b,***}

^aГосударственный научный центр Российской Федерации “Исследовательский центр
имени М.В. Келдыша”, Москва, Россия

^bМосковский авиационный институт (научно-исследовательский университет), Москва, Россия

*E-mail: kerc@elnet.msk.ru

**E-mail: tolkach@kerc.msk.ru

***E-mail: Timarov@kerc.msk.ru

Поступила в редакцию 23.04.2024 г.
После доработки 21.06.2024 г.
Принята к публикации 29.06.2024 г.

В статье анализируются теплоизолирующие свойства материалов, которые используются в ракетных двигателях твёрдого топлива, производимых в США, Франции, Италии, Японии и других развитых странах. Внутренние поверхности камер сгорания ракетных двигателей подвержены наибольшему напряжению с точки зрения условий термомеханического нагружения и требуют особой защиты. Авторы выделяют четыре класса армированных эластомерных материалов, наиболее полно удовлетворяющих предъявляемым высоким требованиям. Благодаря многообразию выполняемых функций такие материалы могут служить универсальными теплоизоляторами, готовыми к использованию в различных высокотемпературных и агрессивных средах.

Ключевые слова: ракетный двигатель, система скрепления, теплозащитный экран, абляция, коксовый остаток.

DOI: 10.31857/S0869587324070083, **EDN:** FLZLEU

Для защиты внутренних и аэродинамических поверхностей элементов ракетных двигателей и конструкций космических аппаратов, к которым относятся полезная нагрузка ракет, электротехническое оборудование и зонды, используются специальные теплозащитные покрытия (ТЗП). Они выполняют роль экрана, препятствующего распространению тепла вглубь конструкции и накапливающего поступающую к поверхности изделия тепловую энергию

продуктов сгорания или выделяемую при взаимодействии с атмосферой от сил трения. Накопленное тепло может рассеиваться с помощью двух основных механизмов: повторного излучения с поверхности или же в процессе абляции слоя материала, покрывающего защищаемую поверхность.

Теплозащитные покрытия изготавливаются из специальных теплозащитных материалов (ТЗМ) [1], которые делятся на два класса: абляционные и не-



МИРОНОВ Вадим Всеволодович — доктор технических наук, заместитель генерального директора по средствам выведения, начальник отделения АО ГНЦ “Центр Келдыша”. **ТОЛКАЧ** Михаил Александрович — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник АО ГНЦ “Центр Келдыша”. **ТИМАРОВ** Алексей Георгиевич — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник АО ГНЦ “Центр Келдыша”, доцент МАИ.

обляционные. В обобщённом виде классы ТЗМ представлены на рисунке 1. Неабляционные ТЗМ предназначены для изоляции тепла за счёт явления переизлучения. Эти материалы производят преимущественно с использованием керамики или металлов, например, вольфрама или рения [2]. Абляционные ТЗМ позволяют создавать такие условия протекания внутрикамерных процессов в ракетных двигателях, при которых реализуется пассивное охлаждение внутренних стенок конструкции.

Процесс абляции представляет собой термическое разложение при высокой температуре (пиролиз) органических компонентов с образованием коксового остатка (обугленного слоя) и его химическим и механическим разрушением. Слой материала, подвергнутый абляции, включая коксовый остаток, действует как барьер на пути высокой теплопередачи от продуктов сгорания топлива в сторону силовой оболочки, обеспечивая её прогрев до температуры, не приводящей к прогару и разрушению. Абляционные теплозащитные материалы (А-ТЗМ) для пассивного охлаждения камер сгорания ракетных двигателей твёрдого топлива (РДТТ) двойного и гражданского назначения нашли применение в ракетах-носителях Space Shuttle, Titan IV и Minotaur американского производства, французской Ariane 5, итальянской Vega, японской Epsilon, а также в боевой ракетной технике (американские LGM-118 Peacekeeper, LGM-30 Minuteman, UGM-73 Poseidon, UGM-96 Trident I, UGM-133, Trident II) [3].

Успешно используются в качестве абляционных ТЗМ и некоторые неполимерные материалы, например неорганические полимеры – керамика или металлы [1]. По сравнению с неорганическими полимерами, то есть полимерами со скелетной структурой без присутствия атомов углерода, полимерные абляционные материалы (PAs – Polymeric Ablatives) обладают определёнными преимуществами: высокой стойкостью к тепловому удару, низкой плотностью, механической прочностью и хорошими

теплоизолирующими свойствами. Из-за своей способности адаптироваться к широкому спектру различных гипертермических сред полимерные абляторы типа PAs к настоящему времени стали самым большим и универсальным классом ТЗМ, основные подклассы которого приведены на рисунке 2 [1].

Органические основы, используемые для производства PAs, делят на две ведущие группы: неуглеродистые и обугливающиеся. Примером неуглеродистых термопластичных абляционных матриц служит политетрафторэтилен, который разлагается с образованием летучего мономера и не оставляет твёрдого остатка. Такие полимеры применяются, когда требуется равномерное и чистое удаление абляционного материала с защищаемой поверхности. Однако для усиления теплоизолирующих характеристик в большинстве случаев нужно, чтобы на уносимой поверхности образовался твёрдый углеродистый коксовый остаток (обугливание). Из работы [1] следует, что в качестве связующих матриц с высоким показателем обугливания исследователями были протестированы полиимиды, бисмалеимидные смолы, цианатные эфиры и другие материалы, но чаще других по-прежнему используется фенольная смола. Типичные PAs состоят из полимер-основы (одной или нескольких); отвердителей и их коагентов, ускорителей и активаторов; наполнителей (порошкообразных и/или волокнистых); добавок (технологических, антипиренов, замедлителей горения, антидеградантов, модификаторов скорости абляции, смазок) [4].

Свойства полимерных абляторов определяют характеристики составляющих компонентов, границами их раздела и их химическими взаимодействиями. При этом размер, форма и распределение наполнителей непосредственно влияют на механические свойства получаемого материала. Ориентация волокон, используемых в качестве наполнителей, также влияет на тепловые и механические свойства материала, он становится неизотропным [5].

Разработка ракетных двигателей, начиная с 1960-х годов, стимулировала исследования пластмасс для их использования в качестве теплоизоляторов [6]. Значительное внимание уделялось выявлению механизмов их абляции. Многочисленные обзоры технологий тепловой защиты внутренних поверхностей РДТТ свидетельствуют о том, что наиболее пригодными для теплозащитных покрытий камер сгорания признаны эластомерные теплозащитные материалы [5]. Под термином “эластомер” в данном случае подразумевается любое каучукоподобное вещество, обладающее некоторой степенью гибкости в отверждённом, вулканизированном или преобразованном под воздействием тепла и давления состоянии. В числе таких эластомеров назовём бутилкаучук, каучуки бутадиен-стирольные сополимерные, нитрильные, неопреновые, полиуретановые, полибутадиеновые, полиизопреновые, силиконовые,

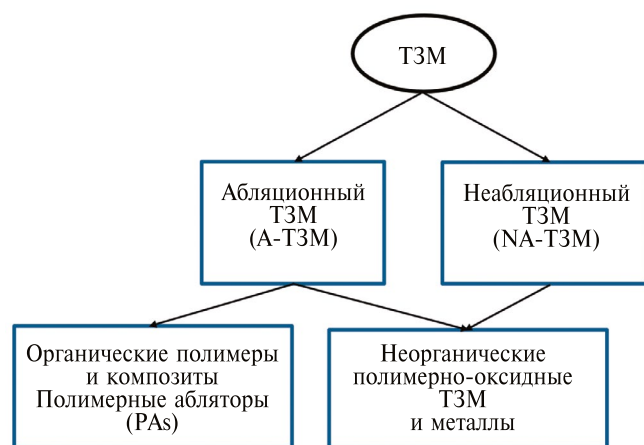


Рис. 1. Классы теплозащитных материалов

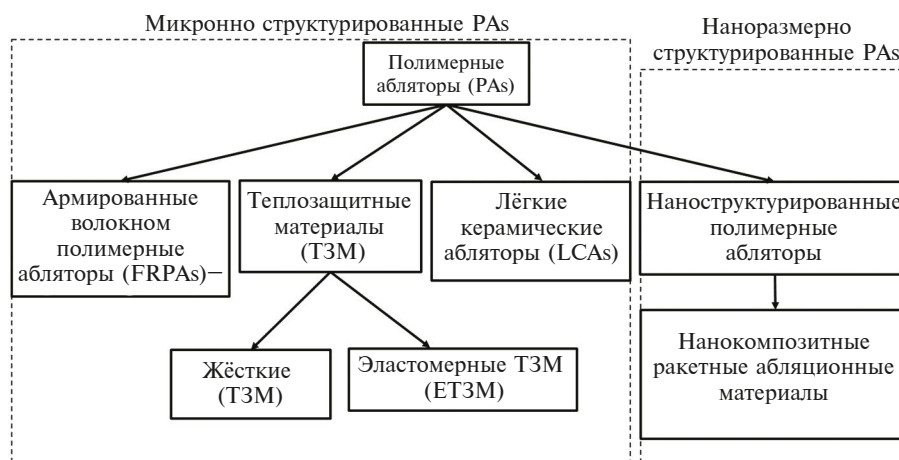


Рис. 2. Основные подклассы полимерных абляционных материалов типа PAs

фторсиликоновые, хлорсульфированные полиэтиленовые, полиакрилонитрильные, полисульфидные, а также комбинации и смеси этих каучуков [7].

Ниже мы попытаемся охарактеризовать основные направления совершенствования эластомерных изоляторов на основе наиболее удачных типов композиций каучуков.

Эластомерные материалы. Эластомерные ТЗМ используются в ракетных двигателях твёрдого топлива, когда абляционный материал должен выполнять функции изоляционного, то есть обладать высокой деформативностью, в том числе высоким удлинением при разрыве (пример — камеры сгорания с пластиковым корпусом) [6].

Современные твердотопливные ракетные двигатели объединяют в себе систему скрепления корпуса с зарядом твёрдого топлива, которая состоит из покрытия, включающего теплозащитный слой с несколькими слоями грунтовки, барьерными слоями для улучшения сцепления с корпусом и с зарядом топлива. Использование такой технологии обусловлено также необходимостью предотвратить миграцию компонентов топлива в крепящий слой и далее в материал. Указанную систему скрепления принято называть теплозащитным покрытием камер сгорания РДТТ [6–8].

Однако использование эластомерных ТЗМ (далее ЕТЗМ) в качестве внутренней теплозащиты камер сгорания способствует абляции. При этом по сравнению с обычными абляционными материалами, такими как С/С-композиты, С/фенольные композиты и керамические композиты, ЕТЗМ обладают более выраженными преимуществами — коррозионной стойкостью, низкой плотностью, хорошими механическими и теплоизоляционными свойствами. К тому же ЕТЗМ обеспечивает надёжное сцепление и гибкую адаптируемость топлива к корпусу РДТТ [8], а также позволяет интегрировать подвижное сопло в двигатель [1].

К теплоизоляторам РДТТ предъявляется ряд специфических термических и механических требований [4, 8]: высокое их сцепление с топливом и корпусом двигателя во всём диапазоне рабочих температур; адгезия изолятора не должна зависеть от характеристик его отверждения; низкая скорость абляции и низкая плотность; низкая теплопроводность и высокая удельная теплоёмкость; прочное скрепление коксового остатка с неразложившимся материалом; способность выдерживать механические и термические нагрузки при хранении, погруочно-разгрузочных работах и отверждении; низкое влагопоглощение; длительный (минимум 10 лет) срок годности.

Жёсткость этих требований обусловлена тем, что, образуя покрытие на внутренней поверхности ракетных двигателей, изоляторы предотвращают воздействие на них газов в виде продуктов сгорания топлива с чрезвычайно высокой температурой и способствуют сохранению целостности двигателя во время его работы [6]. Для систем скрепления оптимален вариант, когда один и тот же материал выполняет все возлагаемые на систему функции. Как отмечается в работе [9], наиболее перспективны в качестве материалов для теплоизоляторов каучуки, в том числе вспененные, и резино-тканевые или резино-волокнистые композитные материалы. Вследствие суровых условий эксплуатации ракетных двигателей (высокой температуры, давления и эрозии из-за воздействия высокоскоростным потоком продуктов сгорания) устойчивость каучуков ограничена, однако включение в композицию одного или нескольких наполнителей существенно улучшает их теплоизолирующие параметры [10–12].

К наиболее важным свойствам материала, определяющим стойкость при абляции, относятся плотность, теплоёмкость, теплопроводность, образование стабильного обугленного слоя и его высокая прочность на сдвиг, а также высокие эрозионные

свойства [9]. В противном случае углеродистый остаток может быть удалён за счёт действия сил трения, вызываемых потоком продуктов сгорания при высоком давлении и температуре. Ввиду этого для внутренней теплоизоляции ракетных двигателей используются эластомерные материалы с наполнителями (порошками или волокнами), улучшающими свойства материала. Введение волокон также способствует закреплению обугленной области на первичном материале, подвергающемся пиролизу (деструкции); в таком случае уменьшается возможность расслоения между двумя фазами. Обычно армирующие материалы используют в виде лент, волокнистых коврик, рубленых волокон, двух- и трёхмерной ткани.

Следует отметить, что углы ориентации армирующей ткани сильно сказываются на скорости обугливания (коксовании) и свойствах коксового остатка (прочности и устойчивости к эрозии). При этом эрозионный унос покрытия повышается за счёт воздействия конденсированных частиц продуктов сгорания твёрдого металлизированного топлива, преимущественно из-за частиц оксида алюминия [6].

Эластомерный компонент теплоизоляции оказывает большое влияние на характеристики материала, поскольку он в значительной степени определяет механические, абляционные свойства и скорость старения композита [4, 5]. Типы ЕТЗМ, согласно обзорам ведущих специалистов в этой области [1, 2, 8], разделяют на три основные категории: на основе этилен-пропилен-диенового каучука (этилен-пропилен-диеновый терполимер, далее EPDM — Ethylene Propylene Diene Monomer); на основе нитрильного каучука (нитрил-бутадиен, далее NBR — Nitrile butadiene rubber); на основе силикона (кремний и кремнийсодержащие полимеры). В работе [9] утверждается, что и полиуретановый (Polyurethane) PU-ЕТЗМ может быть включён в эту классификацию как альтернатива из-за его технологичности и совместимости с композитным топливом.

Теплозащитные материалы на основе этилен-пропилен-диенового каучука. EPDM — наиболее часто используемый в теплоизоляции РДТТ первичный полимер, он обладает низкой плотностью (850–900 кг/м³), стойкостью к окислению, озонированию и атмосферным воздействиям, устойчивостью в условиях низких температур (температура стеклования составляет –50°C), срок его хранения превышает 10 лет, что особенно важно для боевой ракетной техники [4, 5, 10–15]. Основу полимера составляют метиленовые звенья. Их типовая структура для EPDM приведена на рисунке 3; за счёт насыщенной основной цепи она обеспечивает хорошую термическую стабильность.

Пропорции этилена, пропилена и диена при создании EPDM могут варьироваться в соответствии с требованиями к теплозащитному мате-

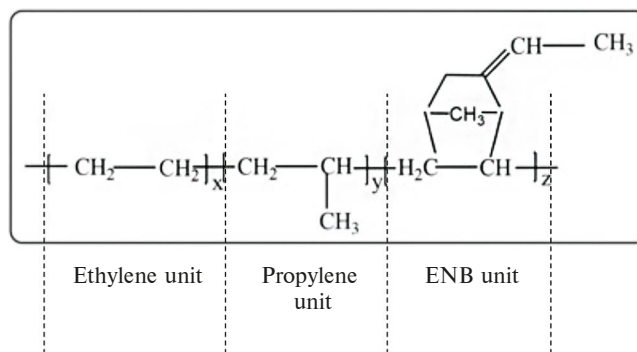


Рис. 3. Структура этилен-пропилен-диенового мономера

Источники: [9, 13].

риалу. Например, более высокое относительное содержание этилена увеличивает плотность материала, тем самым улучшая его механические свойства [4, 5]. Диеновым компонентом EPDM обычно выступает этилиденнорборнен (ENB — Ethyldene norbornene), обладающий высокой устойчивостью к старению [4]. Повышенное содержание диена обеспечивает увеличение реакционных участков для отверждения, тем самым уменьшая время отверждения [16]. Однако это может привести к проблемам с пригоранием во время компаундирования, но их удаётся смягчить, вводя технологические добавки.

Судя по доступным спецификациям продукции для марок, указанных в литературе [5], EPDM обычно обладает следующим составом и свойствами: содержание этилена 50–71%, ENB — 4–12%, кристалличность варьируется от аморфной до высокой, вязкость по Муни 18–40 ML (1+4) при 125°C, молекулярно-массовое распределение (MWD — Molecular Weight Distribution) — все диапазоны (от узкого до широкого). Высокое значение MWD уменьшает прочность при растяжении, к тому же высокомолекулярные цепи негативно влияют на обработку материала из-за повышения его вязкости, в то время как низкомолекулярные вызывают противоположный эффект, аналогичный влиянию пластификатора. Аморфный полимер более гибок, его прочность на растяжение и относительное удлинение выше, что важно при обеспечении защиты деформируемого корпуса РДТТ [5].

Отметим, что отверждение пероксидом повышает устойчивость к старению по сравнению с отверждением серой [4]. Низкая температура стеклования EPDM позволяет использовать эластомер на его основе в суровых условиях окружающей среды. Кроме того, благодаря его низкой плотности (всего 0.85 г/см³), открывается возможность снижения массы теплозащиты и увеличения массы полезной нагрузки. Все эти характеристики в сочетании с необычайно длительным сроком хранения [9] делают EPDM лучшей матрицей для эласто-

мерных абляционных материалов. Использование их в качестве изоляторов в усовершенствованных ускорителях РДТТ предпочтительнее нитрила и силиконов [3, 4].

Хотя теплозащитный материал на основе этилен-пропилен-диенового каучука обладает превосходными механическими и термическими свойствами, а также высочайшей устойчивостью к старению по сравнению с другими полимерами, он не образует прочной адгезионной связи с полярными полимерами из-за своей неполярной природы. (Нужно иметь в виду, что наиболее часто используемые твёрдые ракетные топлива основаны на полярном полимере, а именно полибутадиене с концевыми гидроксильными концами (HTPB — Hydroxy Terminated Poly-Butadiene) [17].) Однако эта проблема может преодолеваться включением вторичного полимера в изоляционную композицию [4, 5]. Чтобы способствовать адгезии к полярному заряду топлива, вторичный полимер должен быть также полярным. HTPB, жидкий полибутадиен, неопрен (полихлоропрен), жидкий EPDM (трилен), фенольные смолы и хлорсульфированный полиэтилен — подходящие варианты для использования в качестве вторичного полимера [4, 5, 16]. Согласно данным из открытых источников, при использовании в качестве вторичной полимерной фазы фенольные смолы могут увеличивать образование обугливания и повышать устойчивость к эрозии [19].

Как следует из вышеизложенного, для изоляционных материалов может использоваться широкий спектр марок EPDM, при этом для получения оптимальных свойств материала, разработчик его рецептуры должен указать оптимальные уровни добавок и систем отверждения выбранной марки.

Наполнители и добавки в EPDM. Полимерные материалы обладают способностью принимать в свои матрицы более двух видов наполнителей (порошки или волокна) и добавок. Эффект, получаемый от композита, выше, чем сумма эффектов от каждого наполнителя по отдельности [20].

Для достижения необходимых механических свойств эластомерного покрытия исходная матрица дополняется волокнистым армированием [3, 15]. При разложении и обугливании ТЗМ присутствие волокон способствует формированию структуры, подобной скелету, с высокой размерной и термической стабильностью. Волокна также снижают скорость эрозии и увеличивают связь между исходным материалом и коксовым остатком.

В качестве наполнителей EPDM используются стеклянные [1], углеродные [15] и арамидные волокна, последние — преимущественно марок Kevlar или Twaron [9]. Арамидные волокна включаются в эластомерный теплозащитный материал на основе этилен-пропилен-диенового каучука благодаря их высокой теплоёмкости, химической стабильности, огнестойкости и низкой теплопроводности [15].

Кроме того, переплетение таких волокон в матрице EPDM улучшает механические свойства обугленного слоя, обеспечивая более высокую устойчивость к эрозии [21], тем самым снижая деструкцию и позволяя использовать поверхностный карбонизированный слой в качестве теплоизолятора [9, 22].

Согласно литературным данным, содержание арамидной целлюлозы может варьироваться от нескольких до примерно 30% [15]. Увеличение содержания волокнистого армирования приводит не только к снижению скорости эрозии, но и к относительному удлинению при разрыве. Более того, при высоком процентном содержании волокон трудно добиться однородного распределения нитей, и материал может иметь тенденцию к неравномерной скорости абляции [1].

Новые высокоэффективные волокна, например, полисульфонамидные (PSA — polysulfonamide), обладающие более высокой теплостойкостью и огнестойкостью, чем арамидные, также оценивались в качестве усиления теплозащитного экрана на основе EPDM [1]. По сравнению с ETЗМ на основе арамидных волокон абляционные свойства смесей EPDM/PSA улучшены, что ассоциировано с термической стабильностью волокон (PSA), более прочным межфазным связыванием их с матрицей EPDM. Улучшенные свойства EPDM/PSA были приписаны сульфонной группе ($-\text{SO}_2-$), присутствующей в молекулярной структуре волокон PSA.

Введение минеральных оксидов в EPDM увеличивает количество коксового остатка [9]. Кроме того, добавление диоксида кремния в виде порошка широко используется для увеличения теплоты абляции и снижения скорости окисления ETЗМ [1].

В работе [22] авторы предложили универсальную изоляционную композицию для различных частей ракетного двигателя. Предлагаемый изоляционный материал был разработан на основе резины EPDM и наполнен кремнезёмом в виде диоксида кремния и оксида магния. Такой теплозащитный материал способен предотвращать перегрев, эрозию и другие экстремальные условия, с которыми сталкивается двигатель во время запуска и эксплуатации.

Эластомерные теплозащитные материалы на основе нитрильного каучука (NBR) также неплохо изучены, хотя и не так тщательно, как ETЗМ на основе EPDM. NBR представляет собой синтетический сополимер акрилонитрила ($\text{C}_3\text{H}_3\text{N}$) и бутадиена (C_4H_6). На рисунке 4 показаны структурные узлы ETЗМ на основе NBR. Физические свойства теплозащитного материала с такой структурой особенно сильно зависят от содержания акрилонитрила. При его увеличении усиливается межмолекулярное взаимодействие между полимерными цепями, увеличивается плотность и температура стеклования эластомера.

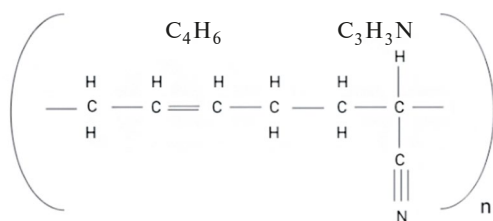


Рис. 4. Структура бутадиен-нитрильного каучука (NBR)
Источники: [9, 20].

Переработка NBR относительно сложна из-за высокой внутренней жёсткости эластомера, которая связана с сильным межмолекулярным взаимодействием. Обычно требуется предварительная пластификация. Нитрильный каучук может быть шит с помощью серы или пероксидов. Вулканизация выполняется при температурах от 140 до 190°C. Одна из причин, по которой NBR используется в ETЗМ, связана с его совместимостью со смолами с высоким выходом обугливания. Это позволяет повысить устойчивость к эрозии и увеличить выход углеродистого коксового остатка. Компания Rock Island Arsenal Company работала над такой теплозащитой, сочетая эластомерную фазу с фенольной смолой и асбестовыми волокнами [1]. Плотность материала в этом случае составляла 1.34 г/см³, а относительное удлинение при разрыве – 40%.

В некоторых случаях количество фенольной смолы может быть равно содержанию эластомерной фазы. Однако основным недостатком, обусловленным введением фенольных смол в матрицу NBR, является потеря эластичности модифицированного эластомера. Борная кислота или борсодержащие фенольные смолы также внедрялись для улучшения стойкости этой категории материалов к абляции и окислению.

Удачный пример ETЗМ на основе NBR – материал Hitca 6520. Он разработан компанией HITCO и использовался для защиты стального корпуса твердотопливных ракетных ускорителей Titan III-C. Аналогичные решения использовались компанией Thiokol Chemical Corporation [3].

Теплозащитные материалы на основе нитрильного каучука обладают хорошей адгезией к твёрдому ракетному топливу. Однако нитрил потерял свою привлекательность в качестве эластомера в теплозащите из-за ограниченного срока годности, высокой плотности и ухудшения свойств при низких температурах [4, 5, 12].

ETЗМ на основе NBR обычно содержат диоксид кремния в виде порошка и асбестовых волокон [3] (типичный состав может включать 40 phr (частей на сотню резины) асбестовых волокон и 20 phr оксида кремния [1]). Введение 15% кварцевого аэрогеля в состав каучука NBR позволило снизить массу изолятора и скорость его линейного разрушения

на 15 и 29% соответственно. Таким образом, кремнезёмный аэрогель продемонстрировал эффективность в снижении температуры защищаемой изолятором поверхности [9]. Термостойкость композитов повышается при добавлении наноглины (слоистые силикаты с пластинами толщиной 0.7 нм). Интересно, что содержание обугливания в нанокompозитах при температуре 500°C возрастает с увеличением содержания наноглины [9].

Теплозащитные материалы на основе силикона.

Среди органических полимерных материалов превосходной термостойкостью обладают кремнийорганические полимеры со связью SiAOASi в основной цепи. SiAO кремнийорганического полимера обладает очень высокой энергией связи, она составляет приблизительно 443.7 кДж/моль [1]. Наиболее широкое распространение среди кремнийорганических эластомеров, используемых в качестве матрицы ETЗМ, получил полидиметилсилоксан (PDMS – Polydimethylsiloxane – CH₃[Si(CH₃)₂O]_nSi(CH₃)₃ (рис. 5) [3]). Он присутствует, например, в эластомере DC 93-022 компании Dow Corning.

В высокотемпературной среде органический полимер разлагается с выделением летучих соединений в виде воды, метанола и двуокиси углерода. Затем силикон преобразуется в гибридный кремнистый/углеродистый остаток. После пиролиза и обугливания при высокой температуре остатки силиконовой смолы и силиконового каучука представляют собой в основном соединения кремнезёма, такие как SiO₂ и SiCO [1]. Благодаря своей структуре силиконы обладают более высокой стойкостью к окислению, чем другие полимеры с высоким выходом обугливания. Одно из основных преимуществ силиконов перед другими эластомерами состоит в том, что они поддаются переработке в жидком состоянии при комнатной температуре. Среди полисилоксанов силиконы, содержащие фенильную группу, как правило, проявляют более высокую термостабильность.

ETЗМ на основе силикона получают путём смешивания силиконовых полимеров, наполнителей в виде измельчённых волокон и вулканизирующего агента. Модифицированный силикон также может

Полидиметилсилоксан Polydimethylsiloxane

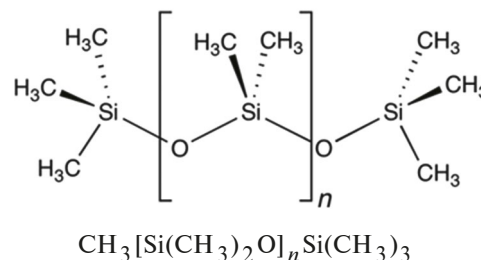


Рис. 5. Структура полидиметилсилоксана

быть использован для пропитки армирующих тканей из стекла, кремнезёма, кевлара и углерода. В качестве наполнителей в сочетании с силиконом могут применяться огнезащитные добавки, такие как триоксид сурьмы и полихлорированные соединения [9]. В работе [3] содержится обзор всех наиболее важных абляционных материалов на основе силикона, которые использовались в ракетах Minuteman, Titan IIIС, Saturn V и Polaris для защиты поверхностей изделия от продуктов сгорания. Такие ТЗМ применяются в теплоизоляторах [9], в космических аппаратах, причём во многих случаях с использованием дорогостоящих добавок — полиэдрологосилесквиоксана (POSS — Polyedroligosilesquioxane) и углеродных волокон.

После воздействия повышенных температур в присутствии кислорода силиконы выделяют остаток неорганического кремнезёма, который образует изолирующий слой на поверхности полимера, защищая его от воздействия внешнего теплового потока, однако невысокие механические свойства серьёзно ограничивают его полезность [9]. Что касается конкретных характеристик, авторы работы [23] показали: при соотношении силикон/EPDM 1:1 линейная скорость абляции составила 0.06 мм/с после 20 секунд кислородно-ацетиленового испытания на абляцию, в то время как изоляция на основе EPDM — 0.215 мм/с [9]. Этот результат подтверждает полезность силикона в качестве добавки в составах ETЗМ.

Хотя кремнийорганические эластомеры (полисилоксаны или силиконы) продемонстрировали применимость в качестве теплоизоляционной матрицы, относительно высокая плотность (1.24 г/см^3) [3] препятствует их использованию в РДТТ. Кроме того, такие полимеры требуют модификации для обеспечения адекватной адгезии к материалам, содержащим в своём составе полибутadiен с концевыми гидроксильными концами — связующее современного зарубежного твёрдого топлива [5].

В качестве наполнителей композитов на основе силиконового каучука используются порошковое стекло, диоксид кремния, кварц, углерод, карбид кремния, оксид железа [3]. Также сообщалось об использовании арамидной целлюлозы в ТЗП на основе силикона [24].

Известен материал Dow Corning 93-104, представляющий собой двухкомпонентный высоконагруженный силиконовый каучук, наполненный

SiO_2 , SiC и углеродными волокнами [1]. Это паста высокой вязкости, пригодная для переработки, используемая в качестве защитного покрытия корпусов ракет и камер сгорания [1]. DC 93-104 продемонстрировал превосходные характеристики: высокое удержание обугливания, низкую скорость абляции даже под воздействием высоких напряжений сдвига в гипертермической среде [25]. Некоторые версии DC 93-104 были модифицированы асбестовыми или полиамидными волокнами [1].

Термическая стабильность и абляционные свойства композитов из силиконового каучука, модифицированных карбидом циркония (ZrC) или оксидом циркония (ZrO_2), оценивалась в работе [26]. По мнению её авторов, добавление ZrC или ZrO_2 в композиты из силиконового каучука улучшает термические и абляционные свойства материала. Линейные скорости абляции композитов снизились на 40% и 72% [26] за счёт включения 40 phr ZrC и ZrO_2 соответственно.

В работе [27] изучалось влияние длины углеродных волокон (CF — carbon fibers) на морфологию керамического слоя и абляционные свойства композита на основе силиконового каучука. Морфологическое исследование показало, что при длине 3 мм CFs могут объединять и консолидировать керамические наполнители и остатки, образуя прочный и плотный керамический слой. Толстый керамический слой и низкая теплопроводность способствуют улучшению теплоизоляционных характеристик. Таким образом, использование углеродных волокон в ETЗМ на основе силикона перспективно в построении каркасов композитов с отличными абляционными и изоляционными свойствами.

Теплозащитные материалы на основе полиуретана.

Что касается полиуретановых эластомерных теплозащитных материалов (PU—ETЗМ), их применение пока ограничено, хотя термостойкость таких композитов может быть очень высокой [9, 13].

Термопластичный полиуретановый эластомер (TPU — Thermoplastic Polyurethane) рассматривался в качестве потенциальной альтернативы современным ETЗМ, например EPDM/арамиду, для твердотопливных ракетных двигателей. Термопластичный полиуретан состоит из жёстких и мягких сегментов линейных блок-сополимеров. Жёсткие сегменты образованы изоцианатом и удлинителем цепи, мягкие — полиэфирными диолами. Плотность таких

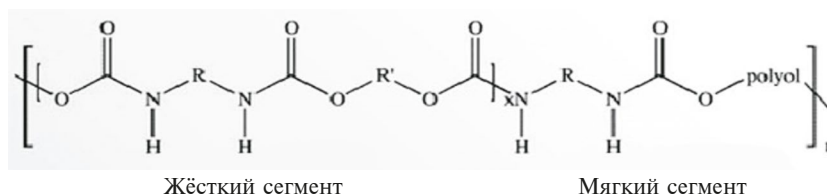


Рис. 6. Структура PU-ETЗМ
Источник: [9].

TPU, образующихся в результате реакции диизоцианатов с короткоцепочечными диолами (удлинителями цепи) и диизоцианатов с длинноцепочечными диолами, составляет приблизительно 1.1 г/см^3 . Их структура приведена на рисунке 6 [1, 11].

В отличие от термореактивных каучуков, таких как EPDM, в полиуретане отсутствуют химические поперечные связи. В результате ETЗМ на основе TPU не требуют применения какого-либо пероксида или серы для вулканизации. В качестве усилителей (наполнителей) в таких материалах наиболее часто используются: наноглина, перлит, минеральные оксиды, графен, полиэдральный олигомерный силесквиоксанный полимерный нанокомпозит (полиэдрологосилесквиоксан – POSS).

В средах, имитирующих условия работы двигателя, рассматривалось влияние наноматериалов в виде углеродных нановолокон, многостенных углеродных нанотрубок и наноглин на свойства TPU. Как отмечено в работе [9], наноглина значительно улучшает абляционные характеристики термопластичного полиуретана. Был также изучен полиуретан на основе полибутадиена с гидроксильным концом, армированный полиэдрологосилесквиоксаном, и его поведение при абляции. Результаты показали, что молекулы POSS действуют как защитные блоки, образующие кремнезём в присутствии оксиацетилена, но это дорогостоящие добавки.

Полиуретановые изоляторы на основе полибутадиена с гидроксильным концом, наполненные поликарбодиимидом и полисилоксаном (наполнители реактивного типа), защищают ракетный двигатель от высокотемпературной абляции [9]. Эти модифицированные полиуретаны представляют собой органо–неорганический гибриды с более высоким модулем упругости и термостойкостью, чем исходный материал. Авторы работы [28], используя основу в виде коммерческого мягкого полиуретана, пришли к выводу, что композит с наполнителем из наноглин (Cloisite 30B – 7.5%) обладает лучшими характеристиками, чем с наполнителем из многостенных углеродных нанотрубок (MWNT – 7.5%). В дальнейшем были измерены значения потери массы и толщины обугливания для приведённых составов полиуретана с содержанием 5 и 7.5 % монтмориллонитовой наноглин. Эти материалы TPU продемонстрировали лучшие результаты по сравнению с эталонным ETЗМ – EPDM/кевларом при измерении спада и пиковой температуры, но не по потере массы при испытании на оксиацетиленовой горелке [9].

Предлагалось использовать TPU в качестве ETЗМ для замены EPDM, заполненного кевларом, во внутренней изоляции твердотопливных ракетных двигателей. Результаты последующих исследований показали, что разработанный полиуретановый первичный полимер может использоваться в качестве огнестойкого материала для РДТТ и в коммерче-

ских целях. В другом исследовании TPU на основе полибутадиена с гидроксильным концом был указан в качестве вторичного полимера для улучшения характеристик ETЗМ на основе EPDM (2 phr НТПВ) [9, 18].

Известен также патент [29] на абляционный внутренний слой покрытия для ракетных двигателей твёрдого топлива, изготовленный из полимерной основы, кремнезёма, вулканизирующих агентов и пластификаторов. Этот слой содержит дополнительные арамидное волокно и микросферы из стекла, кварца и наноглин. Автор патента указал, что полимерной основой композиции могут быть не только традиционные EPDM, NBR или даже SBR (Styrene-butadiene rubber – бутадиен-стирольный каучук), но и полиуретан на основе полибутадиена с гидроксильным концом.

Учитывая имеющуюся информацию о PU–ETЗМ, возможно, что они могли бы заменить EPDM с наполнителем Kevlar по ряду причин, в первую очередь потому, что этот материал обладает высокой стойкостью к абляции и изоляционными характеристиками при соответствующем усилении в сочетании с простотой изготовления. Однако он не лишён и недостатков. К ним следует отнести узкий интервал температур эксплуатации (от -40 до $+80^\circ\text{C}$ [11]).

* * *

Проведённый анализ тепловых изоляторов, используемых в ракетных двигателях твёрдого топлива для защиты от воздействия высокотемпературных продуктов сгорания, позволяет сделать следующие выводы относительно эластомеров.

1. Теплозащитный материал на основе этилен-пропилен-диенового каучука в настоящее время является наиболее распространённым и эффективным в обеспечении тепловой защиты силовой оболочки двигательных установок различного назначения. Благодаря возможности его модернизации проведена серия исследований, которая позволила установить, что для улучшения механических свойств этого материала необходимо добавлять волокнистое армирование; для повышения стойкости к эрозии и улучшения теплоизоляционных характеристик целесообразно включение арамидных волокон; для улучшения межфазного связывания и абляционных свойств – полисульфонамидных волокон; для снижения скорости окисления – минеральных оксидов; для защиты от перегрева и эрозии в качестве наполнителя следует применять кремнезём.

2. Теплозащитный материал на основе нитрильного каучука практически не применяется в твердотопливных ракетных двигателях из-за ограниченного срока годности, высокой плотности и чувствительности основных рабочих характеристик материала к низким температурам, хотя этот материал обеспечивает высокое качество скрепле-

ния с твёрдым топливом и обладает выдающейся стойкостью к абляции и окислению.

3. Теплозащитный материал на основе силикона может найти применение в качестве добавки в другие изоляторы рассматриваемого класса материалов, так как потенциально обладает высокой стойкостью к абляции и технологичностью. Однако высокая плотность и необходимость трудоёмкой модификации для обеспечения качественного скрепления с зарядом твёрдого топлива существенно ограничивают самостоятельное использование данного материала.

4. Теплозащитный материал на основе полиуретана обладает лучшей стойкостью к температурной абляции и большей (на 30%) плотностью по сравнению с этилен-пропилен-диеновым каучуком с кевларовыми волокнами. Этот изолятор более технологичен, так как не требует использования дополнительных компонентов для вулканизации, что позволяет рассматривать его в качестве основной теплозащиты для ракетных двигателей твёрдого топлива, используемых в средствах выведения коммерческого назначения.

5. Широкое применение абляционных эластомерных теплозащитных материалов ограничивается жёсткими эксплуатационными требованиями, предъявляемыми к теплоизоляторам силовых оболочек РДТТ. Наиболее полно всем необходимым тактико-техническим характеристикам таких двигательных установок, производимых в развитых зарубежных странах, соответствует эластомерный теплозащитный материал на основе этилен-пропилен-диенового каучука.

6. Основным стимулирующим фактором развития технологий тепловой защиты твердотопливных ракетных двигателей в США, Европе, Японии и Китае служит необходимость создания многочисленных средств выведения коммерческого назначения, причём обладающих длительным сроком службы. Наиболее важным параметром при этом становится абляционная стойкость теплоизоляторов, которая в перспективе будет обеспечена эластомерными теплозащитными материалами на основе полиуретана.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Maurizio N., Kenny J.M., Torre L.* Science and technology of polymeric ablative materials for thermal protection systems and propulsion devices: A review // *Progress in Materials Science*. 2016, vol. 84, pp. 192–275. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.08.003>
2. *Sutton P., Biblarz O.* Rocket propulsion elements. Wiley-IEEE, 2000, pp. 268–340. https://www.academia.edu/4465796/Rocket_Propulsion_Elements_Seventh_Edition
3. *Donskoy A.A.* Elastomeric heat-shielding materials for internal surfaces of missile engines // *Zaikov G.E.*, ed. New approaches to polymer materials. Nova Publishers, 1995, pp. 93–124. <http://dx.doi.org/10.1080/00914039608029377>
4. *Bhuvaneswari C.M., Sureshkumar M.S., Kakade S.D. and Gupta M.* (2006). Ethylene-propylene diene rubber as a futuristic elastomer for insulation of solid rocket motors // *Defence Science Journal*. 2006, vol. 56, no. 3, pp. 309–320. <https://core.ac.uk/download/pdf/333720277.pdf> 10.14429/dsj.56.1894
5. *Rheeder A.* Development and Evaluation of Thermal Protection Material for Solid Rocket Motors / April 2022. <https://scholar.sun.ac.za/items/6d7ea1f8-d027-4198-abfb-0dbbbbc1ab94>
6. *Губерттов А.М., Миронов В.В., Волкова Л.И. и др.* Газодинамические и теплофизические процессы в ракетных двигателях твёрдого топлива / Под ред. А.С. Коротеева. М.: Машиностроение, 2004. *Gubertov A.M., Mironov V.V., Volkova L.I. et al.* Gasdynamic and Thermophysical Processes in Solid Propellant Rocket Engines / Koroteev A.S., ed. Moscow: Mashinostroenie, 2004.
7. *Rogowski G.S., Davidson T.F., Ludlow T.* Insulating liner for solid rocket motor containing vulcanizable elastomer and a bond promoter, which is a novolac epoxy or a resole, treated cellulose. <https://patents.google.com/patent/US4956397A/en>
8. *Kesiya G., Panda V., Mohanty S., Nayak S.* Recent developments in elastomeric heat shielding materials for solid rocket motor casing application for future perspective // *Polym. Adv. Technol*. 2019, vol. 29, pp. 8–21.
9. *Amado J.C.Q., Ross P.G., Sanches N.B. et al.* Evaluation of elastomeric heat shielding materials as insulators for solid propellant rocket motors: A short review // *The Open Chemistry Journal*. 2020, vol. 18, pp. 1452–1467. <https://doi.org/10.1515/chem-2020-0182>
10. *Нестеров Б.А., Ворожцов К.В.* Технология изготовления внутреннего теплозащитного покрытия с тканевым защитно-крепящим слоем металлического корпуса ракетного двигателя твёрдого топлива // *Вестник ПНИПУ. Аэрокосмическая техника*. 2015. № 40. DOI: 10.15593/2224-9982/2015.40.10
Nesterov B.A., Vorozhtsov K.V. Manufacturing Technology of internal heat protection coating with fabric liner of metal case of solid rocket motor // *Vestnik PNRPU. Aerospace engineering*. 2015, no. 40. DOI: 10.15593/2224-9982/2015.40.10
11. *Нестеров С.В., Бакирова И.Н., Самуилов Я.Д.* Термическая и термоокислительная деструкция полиуретанов: механизмы протекания. Факторы влияния и основные методы повышения термической стабильности. Обзор по материалам отечественных и зарубежных публикаций // *Вестник Казанского технологического университета*. 2011. № 14. <https://cyberleninka.ru/article/n/termicheskaya-i-termookislitel'naya-destruktsiya-poliuretanov-mehanizmy-protekaniya-factory-vliyaniya-i>

- osnovnye-metody-povysheniya?ysclid=lo4doqlika765444594
- Nesterov S.V., Bakirova I.N., Samuilov Ja.D.* Thermal and thermo-oxidative degradation of polyurethanes: mechanisms, impact factors and main methods of increasing the thermal stability. Review based on the Russian and foreign published papers // Herald of Kazan Technological University, 2011, no. 14, pp. 10–23. <https://cyberleninka.ru/article/n/termicheskiye-i-termookislitel'naya-destruktsiya-poliuretanov-mehanizmy-protekaniya-factory-vliyaniya-i-osnovnye-metody-povysheniya?ysclid=lo4doqlika765444594>
12. *Maurizio N., Rallini M., Puglia D. et al.* EPDM based heat shielding materials for solid rocket motors: A comparative study of different fibrous reinforcements // Polym. Degrad. Stabil. 2013, vol. 98(11), pp. 2131–2139. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.09.006>
 13. *Kesiya G., Panda V., Mohanty S., Nayak S.* Recent developments in elastomeric heat shielding materials for solid rocket motor casing application for future perspective // Polym. Adv. Technol. 2017, vol. 29(11), pp. 1–14. <https://doi.org/10.1002/pat.4101>
 14. *Hongjian Qu, Le Wang, Kun Hui et al.* Enhancing Thermal Insulation of EPDM Ablators via Constructing Alternating Planar Architectures. // Polymers 2022, vol. 14, article number 1570. <https://doi.org/10.3390/polym14081570>
 15. *Ahmed A.F., Hoa S.V.* Thermal insulation by heat resistant polymers for solid rocket motor insulation // J. Compos. Mater. 2012, vol. 46, pp. 1549–1559. DOI: 10.1177/0021998311418850
 16. *Guillot D.G., Harvey A.R.* EPDM Rocket Motor Insulation. arXiv:1011.1669v3. US 7,371,784 B2. <https://ntrs.nasa.gov/citations/20080025653>
 17. *Sutton P., Biblarz O.* Rocket propulsion elements. Wiley-IEEE, 2000. pp. 474–518. https://www.academia.edu/4465796/Rocket_Propulsion_Elements_Seventh_Edition
 18. *Prasertsri S., Amnuay P., Sripan K., Nuinu P.* Role of hydroxyl-terminated polybutadiene in changing properties of EPDM/ ENR blends // Adv. Mat. Res. 2013, vol. 844, pp. 349–352. <http://dx.doi.org/10.4028>
 19. *Harvey A.R. et al.* Rocket motor insulation containing hydrophobic particles. Patent no. WO 01/04198; 2001. <https://patents.google.com/patent/US6606852B1/en>
 20. *Mosa M., Kotb M.M., Fouda H., Gobara M.* Study of Elastomeric Heat Shielding Materials for Solid Rocket Motor Insulation/International Conference on Chemical and Environmental Engineering (ICEE-11) // Journal of Physics: Conference Series. 2022, vol. 2035(1), article number 012037. doi:10.1088/1742-6596/2305/1/012037
 21. *Dong Zh., Wei L., Yucai Sh. et al.* Improved Self-Supporting and Ceramifiable Properties of Ceramifiable EPDM Composites by Adding Aramid Fiber // Polymers. 2020, vol. 12, p. 1523. <http://dx.doi.org/10.3390/polym12071523>
 22. *Gajiwala M.H., Hall B.S.* Precursor compositions for an insulation, insulated rocket motors, and related methods, EP 3375817 (A1). Plymouth, MN 55442 (US): Orbital ATK, Inc.; 2018. <https://patents.google.com/patent/EP3375817A1/en>
 23. *Wu S. et al.* EPDM-based heat-shielding materials modified by hybrid elastomers of silicone or polyphosphazene // High Perform. Polym. 2019, vol. 31(9–10), pp. 1112–1121. doi: 10.1177/0954008318824861.
 24. *Stephens W.D., Salter C.L., Hodges G.K. et al.* Rubber binder, fiber filler, submicroscopic particulate water source. US patent no. 5830384; 1998.
 25. *Donskoy A.A.* Elastomeric heat shielding materials for internal surfaces of missile engines // Int. J. Polym. Mater. 1996, vol. 31, pp. 215–236. <http://dx.doi.org/10.1080/00914039608029377>
 26. *Yang D., Zhang W., Jiang B., Guo Y.* Silicone rubber ablative composites improved with zirconium carbide or zirconia // Composites Part A. 2013, vol. 44, pp. 70–77. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2012.09.002>
 27. *Ji Y., Han S., Chen Z., Wu H. et al.* Understanding the Role of Carbon Fiber Skeletons in Silicone Rubber-Based Ablative Composites // Polymers. 2022, vol. 14, p. 268. <https://doi.org/10.3390/polym14020268>
 28. *Lee J.* Flammability studies of thermoplastic polyurethane elastomer nanocomposites. 50th AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC structures, structural dynamics, and materials conference; 2019. doi: 10.2514/6.2009-2544
 29. *Schiariti D., Bellomi P.* Inner coating layer for solid propellant rocket engines/United States Patent. US 11,473,529 B2; Oct. 18, 2022. <https://patentimages.storage.googleapis.com/10/47/e0/1b4f495a3af05e/US11473529.pdf>

THERMAL PROTECTION TECHNOLOGIES FOR SOLID PROPELLANT ROCKET ENGINES

B.B. Mironov^{a,*}, M.A. Tolkach^{a,}, A.G. Timarov^{a,b,***}**

^a*State Scientific Center of the Russian Federation “Keldysh Research Center”, Moscow, Russia*

^b*Moscow Aviation Institute (Scientific Research University), Moscow, Russia*

**E-mail: kerc@elnet.msk.ru*

***E-mail: tolkach@kerc.msk.ru*

****E-mail: Timarov@kerc.msk.ru*

The article examines the thermal insulation characteristics of materials used in solid-fuel rocket engines manufactured in the United States, France, Italy, Japan, and other developed nations. The internal surfaces of combustion chambers in these rocket engines are subject to significant stress under thermo-mechanical loading conditions, necessitating specialized protection. The authors identify four categories of reinforced elastomeric materials that most effectively meet stringent requirements. Due to their adaptability, these materials may serve as versatile heat insulators and may be employed in a variety of high-temperature and corrosive surroundings.

Keywords: rocket engine, bonding system, heat shield, ablation, coke residue.