ЯДЕРНАЯ ФИЗИКА И ИНЖИНИРИНГ, 2024, том 15, № 6, с. 567–572

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

УДК 621.315.671.5

ПОЛИМЕР–КЕРАМИЧЕСКИЙ КОМПОЗИТ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ДЕТАЛЕЙ КОСМИЧЕСКИХ ДВИГАТЕЛЕЙ МАЛОЙ ТЯГИ

© 2024 г. С. А. Ситников[a], А. Н. Астапов[a], М. Д. Данилов[a], А. В. Мельников[a], О. А. Бутусова[a], Н. А. Булычев[a, *]

[a] *Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет), Москва, 125993 Россия*

***E-mail: nbulychev@mail.ru*

Поступила в редакцию 20.07.2024 г.
После доработки 20.07.2024 г.
Принята к публикации 26.07.2024 г.

В работе представлены результаты по получению и исследованию свойств термостойких диэлектрических композиционных материалов на основе кремнийорганических полимеров для изготовления деталей космических двигателей малой тяги, например, разрядной камеры одного из типов электроракетных двигателей – высокочастотного ионного двигателя. В рамках исследования был предложен состав полимер–керамического материала на основе диметилсилоксанового каучука, армированного порошком α-фазы диоксида кремния. Композит соответствует широкому комплексу требований к материалу разрядных камер, среди которых главным образом следует выделить вибростойкость, радиопрозрачность и термостойкость до 400°С. Установлена взаимосвязь между скоростью нагрева при довулканизации полимер–керамического композита и потерей его массы. Показано, что температурный режим при довулканизации/отжиге в вакууме композита существенным образом влияет на эксплуатационные свойства разрядных камер. Результаты исследования позволили успешно изготовить образцы разрядных камер из данного композита для лабораторной модели высокочастотного ионного двигателя с диаметром пучка 100 мм.

Ключевые слова: керамика, кремнийорганические эластомеры, композиционные материалы, двигатели малой тяги, электроракетные двигатели, разрядная камера

DOI: 10.56304/S207956292406040X

ВВЕДЕНИЕ

Электрические ракетные двигатели (ЭРД) нашли широкое применение в космической технике для довыведения, стабилизации, поддержания и коррекции орбит космических аппаратов [1]. Одним из типов ЭРД, разрабатываемых в МАИ, является высокочастотный ионный двигатель (ВЧИД) [2]. Работа этого двигателя основана на генерации плазмы за счет ионизации атомов рабочего тела (например, ксенона) в разрядной камере и ускорении части образовавшихся ионов электростатическим полем, возникающим между сетчатыми электродами ионно-оптической системы при наложении на них определенного потенциала (рис. 1, [1]).

Ионизация рабочего тела осуществляется в объеме тонкостенной (толщина стенки обычно составляет от 4 до 6 мм) разрядной камеры (РК). При разработке ВЧИД высокой мощности неизбежно приходится увеличивать диаметр его РК, который может доходить до 500 мм и более. Однако, для сохранения высокой эффективности пе-

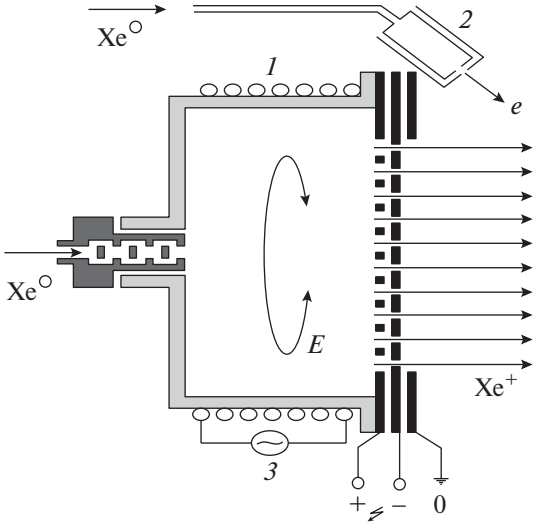

Рис. 1. Принципиальная схема работы ВЧИД. *1* – индуктор, *2* – нейтрализатор, *3* – ВЧ-генератор.

редачи высокочастотной мощности от индуктора в плазму необходимо сохранять толщину РК на уровне 4–7 мм. В настоящее время РК изготовляют из керамики на основе оксида алюминия или нитрида кремния [2–4]. Диаметр существующих камер при толщине стенки 4 мм не превышает 300 мм ввиду низкой вибрационной стойкости тонкостенных изделий из керамики и технологических трудностей при их получении.

В рамках выполненных ранее работ были изготовлены РК из полимер–керамических композитов методом холодного формования в металлической форме [5–7]. Разработанная технология позволила получать крупногабаритные изделия из армированных кремнийорганических каучуков, синтезированных в ходе реакции поликонденсации. В результате была изготовлена и успешно испытана камера ВЧИД диаметром 100 мм. Материал камеры представлял полиметилфенилсилоксановый каучук, модифицированный концевыми винильными группами, наполненный нитридом кремния Si_3N_4. Путем гидролиза соответствующих диалкилдихлорсиланов с последующей поликонденсацией был получен силоксановый каучук, содержащий вместо метильных групп более сложные радикалы, такие как винильные и дефинильные. К сожалению, разработанный на основе коммерческих кремний-каучуковых компаундов материал обладал недостаточной термостойкостью – температура длительной эксплуатации изделий из этого материала не превышала 350°C в вакууме [7].

Таким образом, имеются предпосылки для поиска альтернативных материалов для РК ВЧИД.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для смешения компонентов полимер–керамического композита применяли резиносмеситель периодического действия, оснащенный взаимозацепляющимися роторами типа “Интермикс”. Компоненты смеси представляли собой навески диметилсилоксанового каучука 30–40 вес. % (вместе с вулканизирующим агентом) и 60–70 вес. % дисперсного порошка (средний размер частиц 10 мкм) кристаллического диоксида кремния (α-фаза). Предварительно смешанная масса поступала на вальцы, где происходило окончательное смешение, нагрев (в результате трения) и гомогенизация композиции.

Для вулканизации образцов использовали двухстадийный режим [2, 8]. На первой стадии полученной смесью заполняли металлическую форму вулканизационного пресса и грели 100–180 мин при температуре 180°C и давлении пресса 30–50 МПа с медленным повышением температуры и охлаждением резин в прессе после завершения вулканизации. На второй стадии – довулканизации/отжиге образцы прогревали не менее 12 ч в вакууме (с остаточным давлением не выше $P = 10^{-2}$ Па) с медленным подъемом температуры от 100 до 400°C и выдержкой при максимальной температуре не менее 3 ч.

Исследование структурных превращений, происходящих при нагреве материала образцов, выполняли методами синхронного термического анализа на приборе STA 449 F3 Jupiter фирмы NETZSCH (Германия) в режиме дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) совместно с режимом термогравиметрического анализа (ТГА). Нагрев образцов проводили до 1100°C в открытых тиглях из Al_2O_3 объемом 0.085 мл при линейно возрастающей температуре печи со скоростью 10°C/мин. Тигли размещали в цилиндрических выемках верхней части ДСК/ТГ сенсора, выполненного из Pt–Rh сплава. Расход гелия высокой чистоты (марка 7.0) через измерительную ячейку (образец и эталон) в процессе эксперимента составлял 50 мл/мин. Для исключения попадания продуктов пиролиза в весовую часть прибора через последнюю осуществляли непрерывную продувку гелием с расходом 20 мл/мин. В качестве эталона использовали пустой тигель. Температуры образца и эталона измеряли с помощью встроенных термопар типа S, выполненных из Pt–Rh сплавов. Точность измерения температуры ±0.3°C. Изменение массы образцов регистрировали с точностью до 1 мкг. Изотермический дрейф весов во всем температурном диапазоне не превосходил 10 мкг/ч. Сбор данных и расчеты, а также управление работой прибора выполняли при помощи программного обеспечения NETZSCH Proteus Software (Германия), работающей под оболочкой MS-Windows.

Микроструктурные исследования проводили на СЭМ EVO-40 (Carl Zeiss, Германия), оснащенном рентгеновским энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) X-Max 50 (Oxford Instruments, Великобритания). Съемку вели во вторичных электронах при ускоряющем напряжении 3–10 кВ. Количественную информацию о локальном элементном составе фаз получали методом ЭДС при ускоряющем напряжении 8–15 кВ и токе зонда 0.5–2.0 нА.

Съемку рентгенограммы выполняли по схеме Брэгга-Брентано на дифрактометре ARL X’tra (Thermo Fisher Scientific, Швейцария) с детектором Пельтье и медным анодом Cu Kα. Съемку вели с шагом 0.02° при радиусе гониометра 520 мм со скоростью 0.5°/мин в интервале углов 2θ 10–50°. Для выполнения качественного рентгенофазового анализа применяли программу Crystallographica Search-Match V.3.1.0.0 (Oxford Cryosystems, Великобритания) и базу данных эталонных рентгенограмм ICDD PDF-2 (2010 г.).

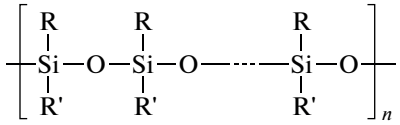

Рис. 2. Схема строения диметилсилоксанового каучука.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты термического анализа композита, полученного в ходе предшествующих исследований материала на основе полиметилфенилсилоксанового каучука, наполненного нитридом кремния, показали, что композит претерпевает потерю массы до 48.13 вес. % главным образом в диапазоне температур 484–565°C. Использование в составе ВЧИД РК из данного композита в условиях, приближенных к условиям космического полета, приводило не только к деградации материала самой РК, но и к аварийным режимам работы ионно-оптической системы двигателя за счет систематического загрязнения последней продуктами пиролиза.

Дальнейший анализ совместно с изучением характера поведения изделий из различных типов наполненных эластомеров при нагреве до 400°C в вакууме показали, что армированный дисперсной фазой диметилсилоксановый каучук с привитыми винильными группами остается единственным доступным вариантом материала для решения поставленной задачи. Структура его макромолекулы схематично представлена на рис. 2, где R и R' – алкил, арил или винил.

Эти же эксперименты показали, что диметилсилоксановый каучук, рассматриваемый как возможный вариант для матрицы композита, применявшегося на ранних этапах исследования, нуждается в улучшении эксплуатационных свойств, таких как низкая теплопроводность и склонность к термодеструкции при нагреве в вакууме. С другой стороны, кремнекаучуки, к которым относится диметилсилоксановый каучук, в диапазоне рабочих температур от –80 до +350°C сохраняют свою эластичность, не стареют, а, кроме того, инертны к окислителям, таким как кислород и озон, и стойки к ультрафиолету, чем значительно отличаются от обычных каучуков.

В рамках настоящего исследования удалось выделить оптимальный вариант прототипа материала РК на основе коммерческого диметилсилоксанового каучука вулканизируемого типа, наполненного дисперсной армирующей фазой на основе диоксида кремния. Анализ СЭМ-изображений полученных образцов из этого материала показал, что средний размер армирующих частиц (α-фаза SiO_2) в этом композите составляет 10 мкм, а наполнение дисперсной фазой соответствует значению 50–60 вес. %.

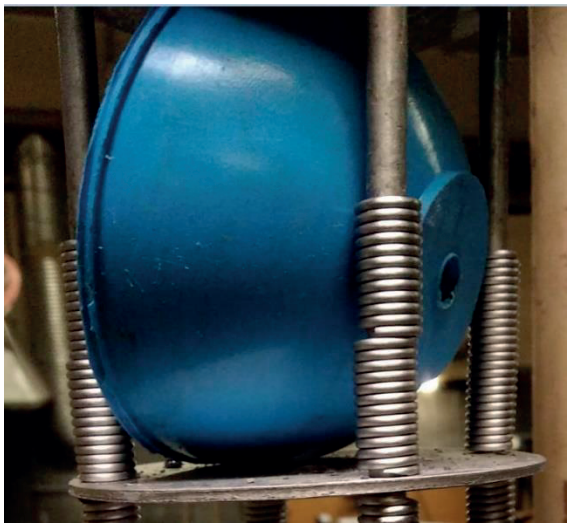

Рис. 3. Фото лабораторного образца РК ВЧИД из полимер-керамического композита.

С целью идентификации элементного состава был также проведен локальный элементный анализ материала, результаты которого приведены в табл. 1.

Для точной идентификации материала дисперсионной армирующей фазы проводили рентгеноструктурный анализ. Полученная рентгенограмма показала, что на фоне ярко выраженного аморфного гало отсутствуют признаки кристаллических рефлексов (за исключением пиков, относящихся к армирующей фазе), что характерно для не склонных к кристаллизации диметилсилоксановых каучуков. Похожие эффекты были получены в экспериментах с наночастицами оксида графена [9, 10]. По данным качественного фазового анализа в композите присутствует фаза α-кварца (α-SiO_2) в гексагональной модификации с параметрами решетки $a = 0.4921$ нм, $c = 0.54163$ нм и рентгеновской плотностью $\rho = 2.635$ г/см^3. Пространственная группа – P3121. Таким образом, предварительные исследования показали, что выбранный прототип материала РК действительно

Таблица 1. Локальный элементный анализ материала с применением ЭДС

Элемент	Тип рефлекса	Доля, вес. %	Доля, ат. %
C	K серия	38.5	50.3
O	K серия	36.6	35.8
Si	K серия	24.4	13.6
Al	K серия	0.3	0.2
Zn	L серия	0.2	0.1

Таблица 2. Результаты термообработки полимер–керамических композитов в вакууме при различных скоростях нагрева

Скорость нагрева, °С/мин	Потеря массы образцов после вакуумного отжига, вес. %	Дефекты структуры образцов
≥1	18–20	Пузыри на поверхности, расслоения в толще материала
≥0.48	13–15	Пузыри на поверхности, расслоения в толще материала
≤0.41	5–7	Нет

представляет собой диметилсилоксановый каучук вулканизируемого типа, наполненный до 50–60 вес. % дисперсной армирующей фазой на основе порошка α-кварца.

Результаты термического анализа композита из диметилсилоксанового каучука, наполненного дисперсной армирующей фазой α-кварца, показали, что материал претерпевает потерю массы до 43.83% главным образом в диапазоне температур 480–633°С. При сравнении результатов термического анализа полученного ранее материала и новой разработки видно, что последняя имеет на 10% большую стойкость к уносу легколетучих компонентов при работе в диапазоне температур, увеличенном на 68°С, по сравнению с композитом на основе полиметилфенилсилоксанового каучука, наполненного нитридом кремния.

Эксплуатационные испытания также показали, что наряду с правильным выбором системы “матрица (диметилсилоксановый каучук) – наполнитель (α-кварц)” существенную роль в вопросе применения полимер–керамического композита в качестве материала для РК играет грамотная термообработка этого композита. Традиционная технология вулканизации кремнийорганических силиконов предусматривает двухстадийный режим получения изделий. При этом первичную вулканизацию проводят в металлической пресс-форме под давлением 3–5 МПа в течение 10–20 мин при 120–180°С (в зависимости от природы каучука и вулканизатора) с предварительным медленным повышением температуры и охлаждением каучука в прессе по окончании вулканизации. На второй стадии – довулканизации изделия обычно прогревают вне пресс-формы с обязательной циркуляцией воздуха в термостате при 200–250°С и длительностью процесса 6–24 ч.

Эксперименты с довулканизацией РК из полимер-керамического композита показали низкую эффективность процесса на воздухе: материал РК, прошедший довулканизацию, несмотря на повышенную термостойкость при эксплуатационных испытаниях продолжал насыщать рабочее тело (газ) продуктами своей термодеструкции. Для исключения выделений легколетучих кремнийорганических компонентов при эксплуатации РК было предложено использовать совмещенный технологический процесс довулканизации/отжига в вакууме.

Анализ результатов такой термообработки в вакуумной печи шахтного типа СШВЭ-1.2.5/25 при остаточном давлении в камере $P = 10^{-2}$ Па показал, что наиболее критичным параметром для достижения максимальной работоспособности материала РК (см. табл. 2) является скорость нагрева до достижения максимальной температуры вакуумного отжига (400°С, длительность выдержки 3 ч).

Установлено, что увеличение скорости нагрева свыше значения 0.41°С/мин (для толщины стенки изделия до 5 мм) приводит к большой потере массы изделий из полимер–керамического композита и к образованию таких дефектов структуры как пузыри на поверхности и расслоения в толще материала.

В результате формовки методом горячей вулканизации в металлической форме и последующего процесса довулканизации/отжига в вакууме получены экспериментальные образцы композита на основе диметилсилоксанового каучука, наполненного α-фазой SiO_2 (50–60 вес. %). Данный композит характеризуется следующими свойствами:

- Твердость по Шору – 50–60 (шкала А).
- Эластичность – линейное удлинение 40–45% остаточной деформации.
- Относительное удлинение при разрыве – 55–65%.
- Напряжение на разрыв при растяжении – 7–10 МПа.
- Объемная усадка после отверждения – 1–2%.
- Температурный коэффициент линейного расширения – $(1.0–1.5) \cdot 10^{-3}$ K^{-1}.
- Электрическая прочность – 15–20 кВ/мм.
- Тангенс угла диэлектрических потерь – 0.2–0.02.

Из полученного композита в соответствии с установленным двухэтапным режимом вулканизации получены лабораторные образцы РК ВЧИД (рис. 3).

Образцы РК Ø100 мм в составе ВЧИД прошли эксплуатационные испытания на стенде, имити-

рующем эксплуатацию двигателя в космосе. Максимальная рабочая температура на поверхности композита не превышала 400°C. Данные эксперименты показали возможность применения разработанного материала в космической технике [11–17].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Найден состав полимер–керамического материала на основе диметилсилоксанового каучука, армированного порошком α-фазы диоксида кремния, который имеет высокую вибростойкость, радиопрозрачность и термостойкость до 400°C. Установлена взаимосвязь между скоростью нагрева полимер–керамического композита в вакууме при довулканизации и потерей его массы. Вероятным объяснением существенного влияния скорости нагрева на потерю массы образцов может быть протекание двух конкурирующих процессов: термодеструкция органического обрамления основной полимерной цепи и процесс конденсации по образовавшимся радикалам с образованием новых связей. Использование установленной взаимосвязи позволило не только снизить потерю массы образцов после вакуумного отжига (что само по себе повышает плотность и механические свойства материала готовой РК), но и значительно уменьшить деградацию материала РК при эксплуатации. Это, в свою очередь, позволило избежать аварийных режимов работы ионно-оптической системы двигателя при эксплуатационных испытаниях в результате отсутствия выделений легколетучих компонентов из композита.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 22-19-00419.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ/REFERENCES

1. *Loeb H.W.* // Acta Astronautica. 2015. V. 116. P. 299–306.
2. *Ситников С.А.* Разработка стойких к ионной эрозии материалов на основе нитрида кремния для разрядных камер электроракетных двигателей. 2017. Москва: МАИ.
3. *Poliakov P.O., Soliayev Y.O., Sitnikov S.A.* // In. J. Pure Appl.Math. 2016. V. 111 (2). P. 319–330.
4. *Ripetsky A., Sitnikov S., Rabinskiy L.* // IOP Conf. Ser.: Mat. Sci. Eng. 2016. P. 1–6.
5. *Nigmatzyanov V.V., Pogodin V.A., Rabinskiy L.N., Sitnikov S.A., Zin Hein T.* // Periodico Tche Quimica. 2020. V. 17 (35). P. 560–568.
6. *Nigmatzyanov V.V., Pogodin V.A., Rabinskiy L.N., Sitnikov S.A.* // Periodico Tche Quimica. 2019. V. 16 (33). P. 801–808.
7. *Rabinskiy L.N., Sitnikov S.A.* // Periodico Tche Quimica. 2018. V. 15 (1). P. 390–395.
8. *Astapov A.N., Pogodin V.A., Rabinsky L.N., Sitnikov S.A., Furashov A.S.* // J. Balkan Tribol. Assoc. 2021. V. 27 (5). P. 826–837.
9. *Ioni Y., Sapkov I., Kirsanova M., Dimiev A.M.* // Carbon. 2023. V. 212. P. 118122.
10. *Ioni Y., Khamidullin T., Sapkov I., Brysko V., Dimiev A.M.* // Carbon Lett. 2024.
11. *Kuzenov V.V., Ryzhkov S.V., Varaksin A.Yu.* // Aerospace. 2023. V. 10. P. 662.
12. *Kuzenov V.V., Ryzhkov S.V., Varaksin A.Yu.* // Mathematics. 2022. V. 10. P. 2130.
13. *Varaksin A.Yu., Ryzhkov S.V.* // Symmetry. 2023. V. 15. P. 388.
14. *Kuzenov V.V., Ryzhkov S.V., Varaksin A.Yu.* // Appl. Sci. 2022. V. 12 (21). P. 11011.
15. *Kuzenov V.V., Ryzhkov S.V., Varaksin A.Yu.* // J. Comput. Appl. Math. 2024. V. 451. P. 116098.
16. *Кузенов В.В., Рыжков С.В.* // Теплофиз. выс. темп. 2021. Т. 59 (4). С. 492–501. [*Kuzenov V.V., Ryzhkov S.V.* // High Temp. 2022. V. 60 (Suppl. 1). P. S7–S15].
17. *Кузенов В.В., Рыжков С.В.* // Ядерная физика и инжиниринг. 2019. Т. 10 (3). С. 263–270. [*Kuzenov V.V., Ryzhkov S.V.* // Phys. At. Nucl. 2019. V. 82 (10). P. 1341–1347].

Polymer–Ceramic Composite for Manufacturing Dielectric Parts of Low-Thrust Space Engines

S. A. Sitnikov[1], A. N. Astapov[1], M. D. Danilov[1], A. V. Melnikov[1], O. A. Butusova[1], and N. A. Bulychev[1, *]

[1] *Moscow Aviation Institute (National Research University), Moscow, 125993 Russia*

**e-mail: nbulychev@mail.ru*

Received July 20, 2024; revised July 20, 2024; accepted July 26, 2024

Abstract—Heat-resistant dielectric composite materials based on organosilicon polymers for the manufacture of parts for low-thrust space engines, for example, the discharge chamber of a high-frequency ion engine, which is one of the types of electric rocket engines, have been synthesized and their properties have been studied. A composition of a polymer–ceramic material based on dimethylsiloxane rubber reinforced with α-phase silicon dioxide powder has been proposed. The composite meets a wide range of requirements for the material of discharge chambers, among which vibration resistance, radio transparency, and heat resistance up to

400°C should be highlighted. A relationship has been established between the heating rate during post-vulcanization of a polymer–ceramic composite and its mass loss. It has been shown that the temperature regime during pre-vulcanization/annealing of the composite in vacuum significantly affects the operational properties of the discharge chambers. The results of the study have allowed us to successfully produce samples of discharge chambers from this composite for a laboratory model of a high-frequency ion engine with a beam diameter of 100 mm.

Keywords: ceramics, organosilicon elastomers, composite materials, low-thrust engines, electric rocket engines, discharge chamber