

ОСВОЕНИЕ И ВНЕДРЕНИЕ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ В АО «ОКБ «ФАКЕЛ»

Е. А. Богданова✉, И. Ю. Пономарев, А. В. Наседкин

Акционерное общество «Опытное Конструкторское Бюро «Факел»
г. Калининград, Российская Федерация

На предприятии осваивается ряд технологий получения функциональных материалов для термокаталитических и стационарных плазменных двигателей. В статье описываются достижения в части разработки катализатора разложения гидразина с высокими физико-химическими характеристиками. Активность катализатора оценивали методом хемосорбции водорода, максимальные значения были получены в области 700–750 °С и составили более 1000 мкмоль/г. Механическая прочность гранул определена в результате динамических и статических испытаний: 0,5 % и 16 МПа соответственно. Площадь удельной поверхности по данным одноточечного метода Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) составила порядка 110 м²/г. В рамках выполнения работ по получению нового низкотемпературного эмиссионного материала методом твердофазного сплавления были получены образцы электридной формы майенита, проведены лабораторные испытания, результаты которых свидетельствуют о достижении эмиссионного тока до 1 мА, но на данный момент не достигнута длительная стабильная работа эмиттера. В рамках работы по отработке нанесения барьерного покрытия нитрида гафния были получены и исследованы опытные образцы покрытий на штатных деталях катодного узла. Покрытие характеризуется равномерностью по толщине, однородностью по цвету, высокой адгезией к деталям. В продолжение темы планируется проведение огневых испытаний в составе двигателя.

Ключевые слова: катализатор разложения гидразина, электрид на основе майенита, низкотемпературный эмиттер, покрытие нитрида гафния.

Введение

ОКБ «Факел» занимает лидирующие позиции в отрасли по разработке, изготовлению и поставке термокаталитических и стационарных плазменных двигателей для коррекции и ориентации космических аппаратов. Планомерное развитие двигателестроения, наращивание компетенций и стремление к высоким характеристикам изделий требуют освоения и внедрения перспективных технологий.

Целью работы является разработка технологий изготовления функциональных материалов термокаталитических двигателей: катализатора разложения топлива, для стационарных плазменных двигателей: низкотемпературного эмиссионного материала, альтернативного штатному барьерного покрытия.

1. Катализатор разложения гидразина с высокими физико- химическими свойствами

В термокаталитических двигателях, выпускаемых ОКБ «Факел», гидразин разлагается при контакте с катализатором с выделением тепловой энергии. Катализатор представляет собой диспергированный на гранулах пористого алюмооксидного носителя активный компонент – иридий, с массовой долей около 30–35 % [1, 2]. К катализатору предъявляется ряд требований по физико-химическим характеристикам, в том числе по химической активности, площади удельной поверхности, термической стабильности и динамической и статической механической прочности [3–5]. Требовалось разработать технологию, обеспечивающую выполнение требований.

Несколько опытных партий катализатора разложения гидразина были изготовлены с воспроизводимостью физико-химических характеристик

✉ catkuzmencko@yandex.ru

© Ассоциация «ТП «НИСС», 2024

в соответствии с разработанной технологией методом многостадийной пропитки. Качественный состав носителя и полученного катализатора исследовали методом дифрактометрии, поверхность – методом сканирующей электронной микроскопии, площадь удельной поверхности – одноточечным методом БЭТ, анализ пористой структуры – методом Баррета-Джойнера-Халенды (ВЖН), химическую активность – методом термопрограммированного восстановления по хемосорбции водорода.

Механическую прочность гранул на раздавливание оценивали по значению усилия разрушения гранулы, отнесённому к площади. Унос массы в условиях истирания определяли на специальном стенде по стандарту ASTM D 4058–96 (Standard Test Method for Attrition and Abrasion of Catalysts and Catalyst Carriers) [6].

Общий внешний вид катализатора представлен на рисунке 1, вид поверхности гранул носителя и катализатора – на рисунке 2. В связи с тем, что форма гранул оказывает влияние на их механическую прочность, был выбран носитель сферической формы [7].

Фазовый состав катализатора был оценен по данным дифрактометрии (рисунок 3, 4): в части носителя катализатора определена фаза кубического оксида алюминия (по базе данных PDF2012: 00–001–1308), в части катализатора – кубической фазы иридия (03–065–1686). На дифрактограмме катализатора (рисунок 4) не наблюдаются фазы

оксида алюминия, что может быть связано с нанометрической дисперсией активного компонента [8].

По данным исследований пористости (ВЖН) (рисунок 5) был определен средний диаметр пор катализатора и составил 9–10 нм, объем пор – примерно 0,3 см³/г, площадь, приходящаяся на стенки пор, – порядка 93 мл/г.

Площадь удельной поверхности носителя составляла 150 м²/г, после получения на его основе катализатора снизилась до 110 м²/г. Стойкость



Рисунок 1. Общий вид гранул катализатора разложения гидразина

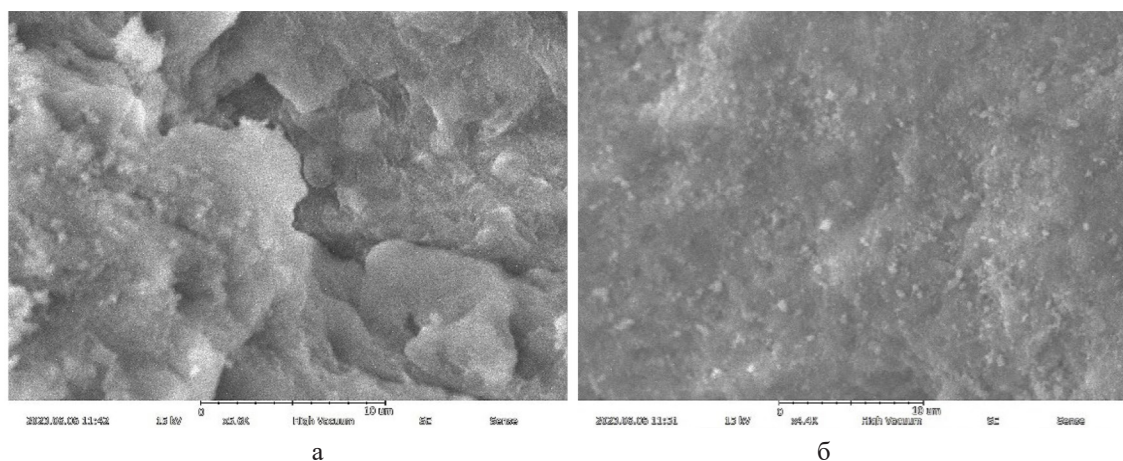


Рисунок 2. Снимки сканирующего электронного микроскопа: а – поверхности носителя, б – поверхности катализатора

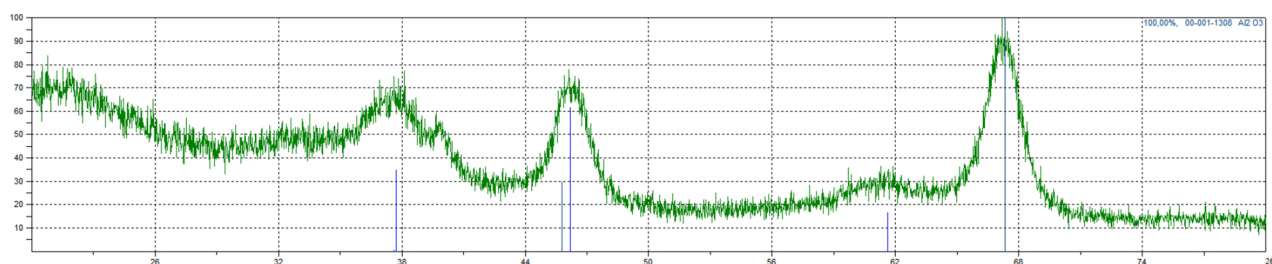


Рисунок 3. Дифрактограмма носителя катализатора

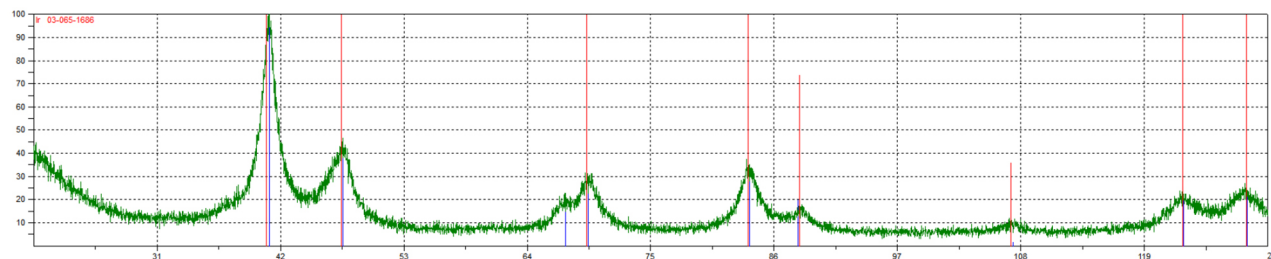


Рисунок 4. Дифрактограмма катализатора разложения гидразина

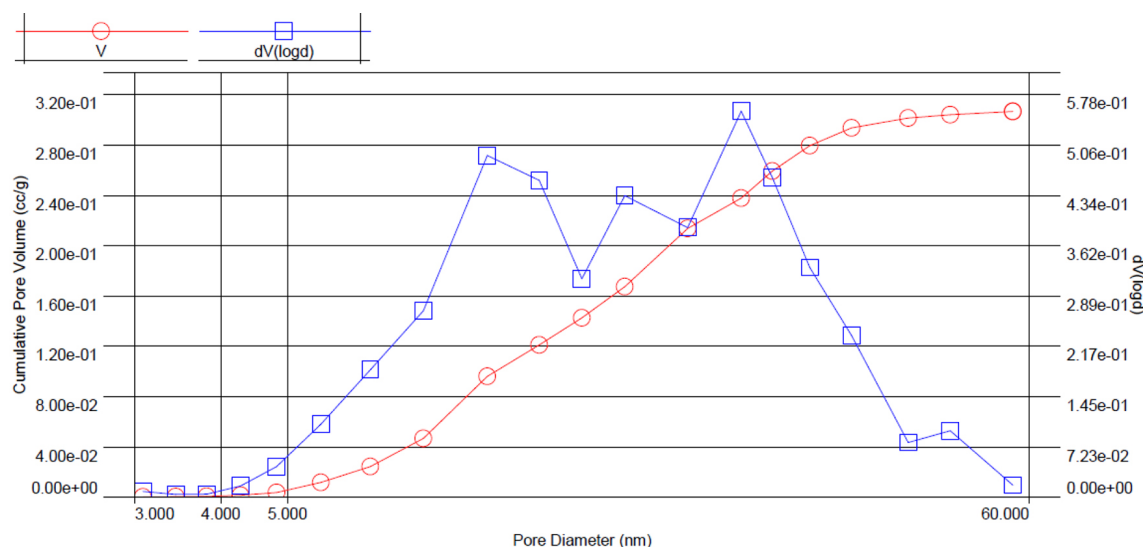


Рисунок 5. Данные порометрии катализатора разложения гидразина

к спеканию оценивали по изменению площади удельной поверхности носителя после выдержки при температуре 900 °С – значение уменьшилось примерно на 20 % (с учетом погрешности метода) и составило 86 м²/г.

Активность катализатора оценивали в температурном диапазоне от 150 до 1000 °С. Максимальное значение поглощения водорода образцом наблюдалось в области 734 °С и составляло 1135 мкмоль/г. При температурах от 500 до 900 °С хемосорбция катализатора по водороду составляла не менее 390 мкмоль/г.

Механическую прочность гранул оценивали как статическую, так и динамическую. При проведении испытаний на стенде по стандарту ASTM D 4058–96 был определен унос массы (динамическая механическая прочность), он составил 0,05 %. Механическая прочность (статическая) для партий катализатора составляла порядка 16 МПа, была определена как среднее значений усилия в момент разрушения, отнесенных к площади гранулы.

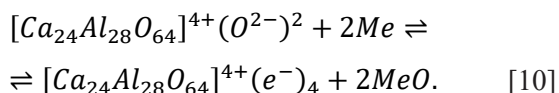
В результате была разработана технология изготовления катализатора с высокими физико-химическими свойствами, получены и исследованы опытные партии, успешно проведены приемо-сдаточные испытания термокаталитических двигателей с катализатором в составе камеры.

2. Низкотемпературный эмиссионный материал для катода стационарного плазменного двигателя

В настоящее время для катодов в стационарных плазменных двигателях (СПД) используют преимущественно эмиттеры из гексаборида лантана (рабочая температура 1400 °С) [9]. Достижение высокой температуры на эмиттере требует больших затрат электрической мощности при запуске СПД. Кроме того, более высокая температура требует применения тугоплавких материалов и более эффективных многослойных тепловых экранов. В процессе нагрева в конструкции такого катода возникают большие термические напряжения, которые при включении-выключении катода до 10000 циклов могут привести к возникновению трещин, потере герметичности и отказу.

На сегодняшний день проблема отсутствия маломощных катодов для СПД не позволяет использовать их в составе малых двигательных установок для микро- и наноспутников. Необходимость снижения рабочей температуры, затрат на изготовление, обеспечение свободы выбора материалов и допусков на конструкцию катода обуславливают необходимость получения перспективных материалов для катодов.

На предприятии ведется разработка низкотемпературного эмиссионного материала на основе электридной формы майенита. В рамках проводимых работ образцы получали методом твердофазного сплавления оксидов кальция и алюминия в восстановительной среде [10, 11]. Механизм реакции, предположительно, следующий:



Вакансии удалённых атомов кислорода забирают электроны, формирующие электронную проводимость полученного материала и определяют его эмиссионные свойства [11].

Полученный материал исследовали методом дифракции рентгеновских лучей для подтверждения требуемого фазового состава (рисунок 6): идентифицирована фаза кубического майенита (01-076-9899) [12].

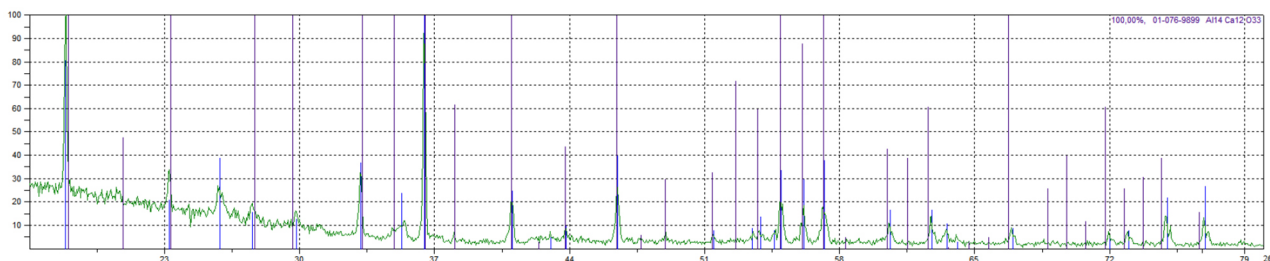


Рисунок 6. Дифрактограмма полученного образца майенита

Для подтверждения эмиссионных свойств образцов материала была изготовлена специальная оснастка, представляющая собой катод, оснащенный нагревателем и термопарой, с посадочным местом для образца и анод, который электрически развязан от катода. Измерения проводились на вакуумном стенде при подаче ксенона. Оснастка помещалась в вакуумную камеру и подключалась к измерительной схеме стенда.

Работа начиналась при анодном напряжении порядка 100–150 В, при этом фиксировали различное значение эмиссионного тока для разных образцов и при разных включениях: от 0,3 мА до 1 мА. Несмотря на литературные данные о возможности запускать катод при температурах до 150 °С, на стенде на нагреватель подавали порядка 65 Вт, температура катода, при которой наблюдалась термоэлектронная эмиссия, составила 650–750 °С. Вследствие фазовых переходов или механического разрушения все испытанные образцы характеризовались потерей функциональных свойств [13, 14].

В ходе анализа проведенных измерений эмиссионного тока был сформирован вывод о нестабильной работе эмиттера при существующей схеме стенда. Тем не менее способы предотвращения или замедления фазовых переходов майенита для

сохранения функциональных свойств остаются неизвестными.

На предприятии планируется продолжение ведения работы в части разработки низкотемпературных эмиссионных материалов для маломощных катодов.

3. Барьерное покрытия нитрида гафния

На поверхность деталей для катодного узла СПД в ОКБ «Факел», которые контактируют с эмиттером из гексаборида лантана, наносят нитрид циркония по технологии газозащитного осаждения для получения барьерного покрытия. Увеличение ресурса работы катодов и повышение мощности СПД требуют применения более стойких высокотемпературных покрытий.

На предприятии отрабатывается технология газозащитного осаждения барьерных покрытий

нитрида гафния в связи с тем, что температура плавления соединения, а, соответственно, и рабочая температура деталей с покрытием примерно на 300–350 °С выше нитрида циркония (в случае стехиометрического состава). В качестве исходного компонента применяли тетрахлорид гафния, который восстанавливали при высоких температурах в атмосфере водорода и осаждали на штатные детали [15, 16, 17]. Время осаждения было подобрано в соответствии с требованиями покрытий по толщине, а также в связи с учетом укрупнения зерна металла деталей, чтобы избежать ухудшения механических свойств.

В рамках работы были получены и исследованы опытные образцы деталей катодного узла СПД с барьерным покрытием. Поверхность образцов исследовали методами оптической и электронной микроскопии, толщину покрытия определили по данным металлографического анализа (рисунок 7, 8).

Топография поверхности характеризуется наличием фрагментированных участков, которые имеют разную ориентацию по плоскостям. Полученные образцы нитрида гафния равномерны по толщине покрытия, однородны по цвету, кроме того, экспериментально определена более высокая адгезия нитрида гафния в сравнении с нитридом циркония.

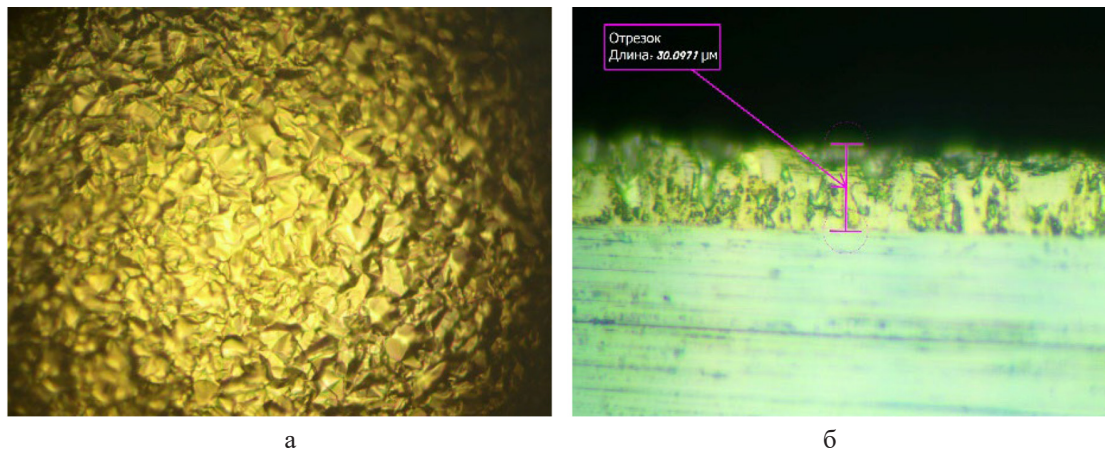


Рисунок 7. Изображения оптического микроскопа нитрида гафния:
а – поверхности образца, б – толщина покрытия (металлография)

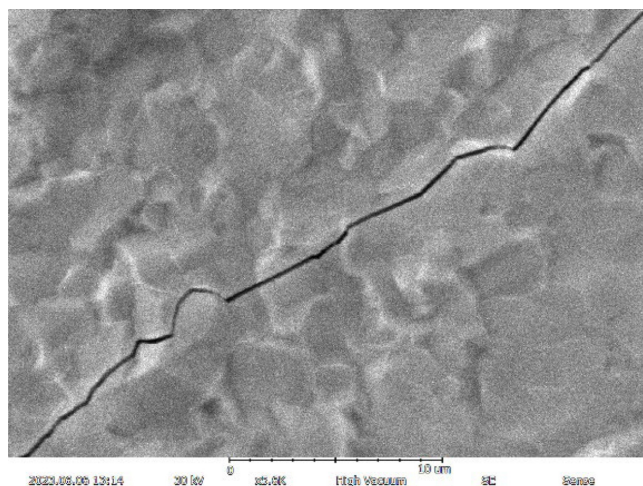


Рисунок 8. Изображение сканирующего электронного микроскопа покрытия нитрида гафния

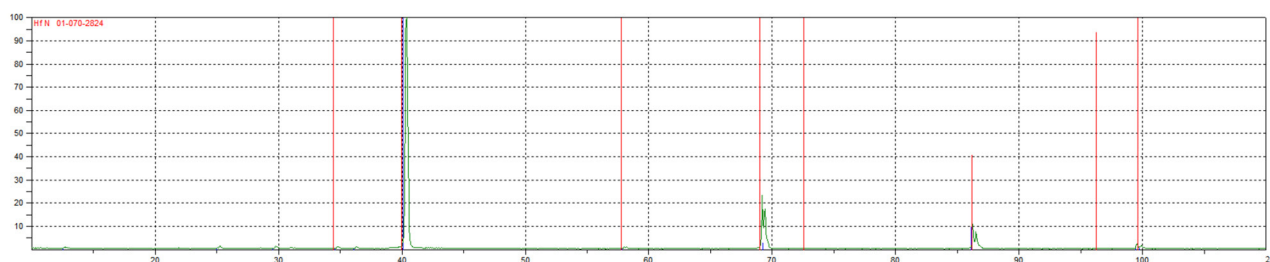


Рисунок 9. Дифрактограмма покрытия нитрида гафния

По данным дифрактометрии было определено соответствие образцов покрытия требуемой фазе кубического нитрида гафния (01–070–2824) без примесей и посторонних фаз (рисунок 9).

Основными преимуществами покрытия нитрида гафния являются высокая температура плавления материала, технологичность, низкая токсичность исходного компонента. В процессе отработки технологии нанесения покрытия был выявлен недостаток – большой расход прекурсора.

В продолжение работы по теме планируется проведение испытаний катодного узла с деталями, покрытыми нитридом гафния в составе двигателя.

Заключение

В результате проведенных работ в части термодокаталитических двигателей была разработана технология изготовления катализатора, обеспечивающая высокие физико-химические характеристики получаемого материала, в том числе химическую активность, селективность по температурам эксплуатации, высокие значения площади удельной поверхности и механической прочности. Планируется внедрение разработанной технологии в производственный цикл с последующим переходом по всей номенклатуре термодокаталити-

ческих двигателей на катализатор собственного производства.

В рамках работ по освоению технологий материалов для катода-компенсатора СПД получен задел для продолжения ведения работ по получению низкотемпературного эмиссионного матери-

ала, который ожидается включить в конструкцию упрощенного маломощного катода для ряда двигателей предприятия. Кроме того, для СПД с высоким значением мощности планируется применять функциональные покрытия нитрида гафния по отработанной технологии.

Список литературы

- [1] Вучерер Э. Дж. и др. Улучшение и испытания катализатора S-405 // 49-я совместная конференция AIAA/ASME/SAE/ASEE по движению. 2013. С. 4053.
- [2] Гайдей Т. П. и др. Физико-химические аспекты предельных состояний и структурных превращений в сплошных средах, материалах и технических системах. Санкт-Петербург: Политехника. 2019. С. 46–52.
- [3] Джанг И. Дж. и др. Иридиевый катализатор на основе макропористо-мезопористого оксида алюминия для разложения гидразина // Катализ сегодня. 2012. Т. 185. № 1. С. 198–204.
- [4] Хван К. Х. и др. Влияние разрушения слоя катализатора на термохимические явления в гидразиновом двигателе с использованием катализаторов Ir/Al₂O₃ // Исследования в области промышленной и инженерной химии. 2012. № 15. С. 5382–5393.
- [5] Гото Д. и др. Результаты испытаний на стойкость гидразинового двигателя на 1 Н // 47-я совместная конференция и выставка AIAA/ASME/SAE/ASEE по двигателям. 2011. С. 5772.
- [6] Стандарт А. D 4058–96, 2001. Стандартный метод испытаний на истирание катализаторов и носителей катализаторов, Международный стандарт ASTM // Западный Коншохокен, Пенсильвания. 2000. Т. 19.
- [7] Исмагилов З. Р. и др. Аллюмооксидные носители: производство, свойства и применение в каталитических процессах защиты окружающей среды // Экология. Серия аналитических обзоров мировой литературы. 1998. № 50. С. 1–80.
- [8] Пакдехи С. Г., Расулзаде М. Сравнение каталитических свойств нанокатализаторов иридия и никеля при разложении гидразина // Процессы материаловедения. 2015. Т. 11. С. 749–753.
- [9] Лев Д. Р. и др. Последние достижения в исследованиях и разработке полых катодов для электродвигателей // Обзоры современной физики плазмы. 2019. Т. 3. С. 1–89.
- [10] Ким С. В. и др. Синтез стабильного при комнатной температуре электрида 12CaO·7Al₂O₃ из расплава и его применение в качестве эмиттера электрического поля // Химия материалов. 2006. Т. 18. № 7. С. 1938–1944.
- [11] Рэнд Л. П., Уильямс Дж. Д. Эмиттер полого катода из алюмината кальция // IEEE Transactions on Plasma Science. 2014. Т. 43. № 1. С. 190–194.
- [12] Хан К. и др. Простой синтез композита, легированного катионами [Ca₂₄Al₂₈O₆₄]⁴⁺(4e[–]), с помощью цитратного золь-гель метода // Труды Дальтона. 2018. Т. 47. № 11. С. 3819–3830.
- [13] Дробный С. и др. Подробные измерения рабочих функций и разработка полого катода с использованием эмиссионного материала – электрида C12A7 // Материалы конференции по космическому движению, Севилья, 14–18 мая 2018 г.
- [14] Макдональд М. С., Карузо Н. Р. С. Инжекция и начальные эксплуатационные характеристики слаботочного полого катода C12A7 // 35-я Международная конференция по электрическим двигателям (IEPC), Атланта, США, 8–12 октября 2017 г.
- [15] Юнг Ю. М. и др. Измерение давления в точке образования пузырьков смеси тетраоксида циркония и гафния для процесса очистки тетраоксида циркония // Международный журнал химической инженерии и приложений. 2012. Т. 3. № 6. С. 427.
- [16] Окамото Х. Система Hf-N (гафний-азот) // Бюллетень фазовых диаграмм сплавов. 1990. Том 11. № 2. С. 146–149.
- [17] Ма Ю. и др. Усовершенствованные неорганические нитридные наноматериалы для возобновляемой энергетики: мини-обзор методов синтеза // Рубежи в химии. 2021. Т. 9.

DEVELOPMENT AND IMPLEMENTATION OF PROMISING TECHNOLOGIES IN JSC EDB FAKEL

E.A. Bogdanova, I.Y. Ponomarev, A.V. Nasedkin

JSC «EDB «Fakel»

Kaliningrad, The Russian Federation

The enterprise is mastering a number of technologies for obtaining functional materials for monopropellant thruster and Hall-effect thruster. The article describes advances in the development of a catalyst for the decomposition of hydrazine with high physicochemical characteristics. The activity of the catalyst assessed by chemisorption H_2 . The maximum values obtained in the range of 700–750 °C and amounted to more than 1000 $\mu\text{mol/g}$. The mechanical strength of the granules determined as a result of dynamic and static tests: 0.5 % and 16 MPa. The specific surface area according to the BET method was about 110 m^2/g . As part of the work on a new low-temperature emissive material, samples of electrides mayenite obtained by solid-phase synthesis. The results of laboratory tests indicate that the emission current has reached 1 mA, but at the moment long-term stable operation of the emitter has not been achieved. As part of the work on testing the application of a hafnium nitride barrier coating, prototypes of coatings on standard parts of the cathode assembly obtained and investigated. The coating is characterized by uniform thickness and color, and high adhesion to substrate. In continuation of the work, it is planned to conduct fire tests as part of the engine.

Keywords: hydrazine decomposition catalyst, mayenite electride, low temperature emitter, hafnium nitride coating.

References

- [1] Wucherer E.J. et al. Improving and Testing S-405 Catalyst // 49th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference, 2013, pp. 4053.
- [2] Gaydey T.P. et al. Catalysts for decomposition of single-component fuels and products based on them used in engineering. // Saint Petersburg: JSC Publishing house Politehnika, 2019, pp. 46–52.
- [3] Jang I.J. et al. Macroporous-mesoporous alumina supported iridium catalyst for hydrazine decomposition // Catalysis today, 2012, vol. 185, no. 1, pp. 198–204.
- [4] Hwang C.H. et al. Effects of catalyst bed failure on thermochemical phenomena for a hydrazine monopropellant thruster using $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts // Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, no. 15, pp. 5382–5393.
- [5] Goto D. et al. Endurance firing test results of the long life 1N hydrazine thruster // 47th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, 2011, pp. 5772.
- [6] Standard A. D 4058–96, 2001. Standard Test Method for Attrition and Abrasion of Catalysts and Catalyst Carriers, ASTM Int'l // West Conshohocken, PA. Viewed on Feb, 2009, vol. 19.
- [7] Ismagilov Z.R. et al. Aluminum oxide supports: production, properties and application in catalytic processes for environmental protection // Ecology. A series of analytical reviews of world literature, 1998, no. 50, pp. 1–80.
- [8] Pakdehi S. G., Rasoolzadeh M. Comparison of catalytic behavior of iridium and nickel nanocatalysts for decomposition of hydrazine // Procedia Materials Science, 2015, vol. 11, pp. 749–753.
- [9] Lev D.R. et al. Recent progress in research and development of hollow cathodes for electric propulsion // Reviews of Modern Plasma Physics, 2019, vol. 3, pp. 1–89.
- [10] Kim S.W. et al. Synthesis of a room temperature stable $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ electride from the melt and its application as an electron field emitter // Chemistry of materials, 2006, vol. 18, no. 7, pp. 1938–1944.
- [11] Rand L.P., Williams J.D. A calcium aluminate electride hollow cathode // IEEE Transactions on Plasma Science, 2014, vol. 43, no. 1, pp. 190–194.
- [12] Khan K. et al. Facile synthesis of a cationic-doped $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}(4e^-)$ composite via a rapid citrate sol-gel method // Dalton Transactions, 2018, vol. 47, no. 11, pp. 3819–3830.
- [13] Drobny C. et al. Detailed Work Function Measurements and Development of a Hollow Cathode using the Emitter Material C12A7 Electride // Proceedings of the Space Propulsion Conference, Sevilla, May 14–18. 2018.
- [14] McDonald M.S., Caruso N.R.S. Ignition and early operating characteristics of a low-current C 12A7 hollow cathode // 35th International Electric Propulsion Conference (IEPC), Atlanta USA, Oct 8–12. 2017.

- [15] Jung Y. M. et al. Measurement of bubble point pressures of zirconium and hafnium tetrachloride mixture for zirconium tetrachloride purification process // International Journal of Chemical Engineering and Applications, 2012, vol. 3, no. 6, pp. 427.
- [16] Okamoto H. The Hf-N (hafnium-nitrogen) system // Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 1990, vol. 11, no. 2, pp. 146–149.
- [17] Ma Y. et al. Advanced inorganic nitride nanomaterials for renewable energy: a mini review of synthesis methods // Frontiers in Chemistry, 2021, vol. 9.

Сведения об авторах

Богданова Екатерина Александровна – инженер-технолог, сектор перспективных технологий АО «ОКБ «Факел». Окончила БФУ им. И. Канта по направлению «Химия» (бакалавриат) в 2020 году, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого по специальности «Материаловедение и технологии материалов» (магистратура) в 2022 году. Область научных интересов: прикладное материаловедение, функциональные материалы.

Пономарев Игорь Юрьевич – начальник сектора перспективных технологий АО «ОКБ «Факел». Окончил Киевский политехнический институт по специальности «Химическая технология и инженерия». Область научных интересов: прикладное материаловедение, функциональные покрытия, автоматизация технологических процессов.

Наседкин Алексей Васильевич – кандидат технических наук, главный инженер АО «ОКБ «Факел». Окончил Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С.П. Королева по специальности «Проектирование и технология радиоэлектронных средств» в 2011 году. Область научных интересов: прикладное материаловедение, машиностроение в ракетно-космической отрасли, внедрение и оптимизация технологических процессов, технологический менеджмент.