



УДК 629.7.023.224

**КОМПЛЕКСНАЯ ЗАЩИТА БЕРИЛЛИЕВЫХ СПЛАВОВ  
ОТ ОКИСЛЕНИЯ И СУБЛИМАЦИИ ТОКСИЧНЫХ  
ПАРОВ БЕРИЛЛИЯ**

В.А. Розененкова  
*кандидат технических наук*

Ст.С. Солнцев  
*доктор технических наук*

Н.А. Миронова

**Май 2013**

Всероссийский институт авиационных материалов (ФГУП «ВИАМ» ГНЦ) – крупнейшее российское государственное материаловедческое предприятие, на протяжении 80 лет разрабатывающее и производящее материалы, определяющие облик современной авиационно-космической техники. 1700 сотрудников ВИАМ трудятся в более чем тридцати научно-исследовательских лабораториях, отделах, производственных цехах и испытательном центре, а также в четырех филиалах института. ВИАМ выполняет заказы на разработку и поставку металлических и неметаллических материалов, покрытий, технологических процессов и оборудования, методов защиты от коррозии, а также средств контроля исходных продуктов, полуфабрикатов и изделий на их основе. Работы ведутся как по государственным программам РФ, так и по заказам ведущих предприятий авиационно-космического комплекса России и мира.

В 1994 г. ВИАМ присвоен статус Государственного научного центра РФ, многократно затем им подтвержденный.

За разработку и создание материалов для авиационно-космической и других видов специальной техники 233 сотрудникам ВИАМ присуждены звания лауреатов различных государственных премий. Изобретения ВИАМ отмечены наградами на выставках и международных салонах в Женеве и Брюсселе. ВИАМ награжден 4 золотыми, 9 серебряными и 3 бронзовыми медалями, получено 15 дипломов.

Возглавляет институт лауреат государственных премий СССР и РФ, академик РАН, профессор Е.Н. Каблов.

Статья подготовлена для опубликования в журнале «Труды ВИАМ»,  
№5, 2013 г.

*В.А. Розененкова, Ст.С. Солнцев, Н.А. Миронова*

## **КОМПЛЕКСНАЯ ЗАЩИТА БЕРИЛЛИЕВЫХ СПЛАВОВ ОТ ОКИСЛЕНИЯ И СУБЛИМАЦИИ ТОКСИЧНЫХ ПАРОВ БЕРИЛЛИЯ**

*Разработано композиционное защитное покрытие, обеспечивающее высококачественную защиту бериллия от окисления и сублимации токсичных соединений бериллия при высокотемпературных нагревах и длительных нагревах.*

**Ключевые слова:** *система защиты бериллия, пассивирующая пленка, защитное жаростойкое покрытие.*

*V.A. Rozenenkova, S.S. Solntcev, N.A. Mironova*

## **COMPLEX PROTECTION OF BERYLLIUM ALLOYS FROM OXIDATION AND SUBLIMATION OF TOXIC BERYLLIUM VAPORS**

*Composite protective coating providing high-quality protection of beryllium from oxidation and sublimation of toxic beryllium vapors at high-temperature and long treating is developed.*

**Key words:** *protection system of beryllium, passivating film, protective heat resisting coating.*

Бериллий, обладающий сочетанием неординарных физических свойств (малая плотность, рекордная удельная жесткость, относительно высокая тепло- и теплопроводность), является перспективным материалом для применения в ракетно-космической, авиационной и атомной технике [1–3].

Сложные условия эксплуатации конструкций из бериллия обуславливают необходимость разработки новых защитных покрытий, удовлетворяющих специфическим требованиям, предъявляемым к современным изделиям. Бериллий при воздействии высоких температур подвергается поверхностному окислению с выделением в атмосферу токсичных соединений. С учетом того, что теплота и свободная энергия взаимодействия бериллия с кислородом весьма высоки, можно сделать вывод о высоком сродстве бериллия к кислороду и, следовательно, об интенсивном взаимодействии между ними.

Актуальной задачей данных исследований является создание надежной системы защиты бериллия от окисления и сублимации токсичных оксидов бериллия в процессе высокотемпературных нагревов [4–20].

Наиболее эффективной защитой от окисления и сублимации токсичных соединений бериллия является комплексная система защиты, состоящая из пассивирующей пленки и неорганических высокотемпературных жаростойких покрытий. Создание комплексной системы защиты – чрезвычайно сложная задача, так как необходимо совмещение двух различных по химическому составу и технологическим параметрам нанесения и формирования покрытий.

Основное назначение пассивирующего слоя – защита бериллия от окисления на начальных стадиях окисления (400–600°C) и создание промежуточного слоя, обеспечивающего прочное сцепление покрытия с бериллием и повышение температуроустойчивости жаростойкого покрытия.

С учетом областей применения, условий работы и выполняемых функций покрытий были сформулированы основные требования к ним:

- регулирование химических процессов, происходящих на границе раздела «металл–пассивирующий слой–жаростойкое покрытие»;
- тщательная подготовка поверхности образцов под химическое пассивирование (химическое или электрохимическое пассивирование поверхности);
- обязательная термическая обработка пассивирующего слоя в целях повышения защитных свойств пассивной пленки и обеспечения качества сцепления на границе «металл–пассивирующий слой–жаростойкое покрытие»;
- температура формирования жаростойкого покрытия должна быть ниже температуры термической обработки пассивирующего слоя.

К растворам, применяемым для пассивирования поверхности, предъявляется ряд требований:

- потери металла должны быть минимальными при удалении загрязнений с поверхности образцов;
- поверхность не должна растравливаться;
- на поверхности при травлении не должен образовываться шлам.

Всем перечисленным требованиям удовлетворяет хроматирование в растворе. Состав раствора для пассивирования бериллия должен обеспечить протекание окислительно-восстановительной реакции и образование соединений, из которых состоит покрытие. Для этого на границе «металл–раствор» необходимы определенная концентра-

ция окислителя, соответствующее значение рН и определенное соотношение катионов и анионов, способных образовывать труднорастворимое вещество покрытия. При взаимодействии хромирующего раствора с бериллием происходит накопление ионов бериллия и ионов трехвалентного хрома, изменение рН раствора на границе «металл–раствор» в щелочную сторону, что создает условия, способствующие образованию труднорастворимого вещества покрытия и его осаждения на поверхности металла. Образование и рост покрытия на бериллии в растворе, содержащем двуххромовокислый калий и фтористоводородную кислоту, подчинены параболической зависимости во времени.

Для повышения жаростойкости пассивирующего слоя и обеспечения качественного сцепления с жаростойким покрытием исследовали влияние термической обработки (отжига) на его жаростойкость.

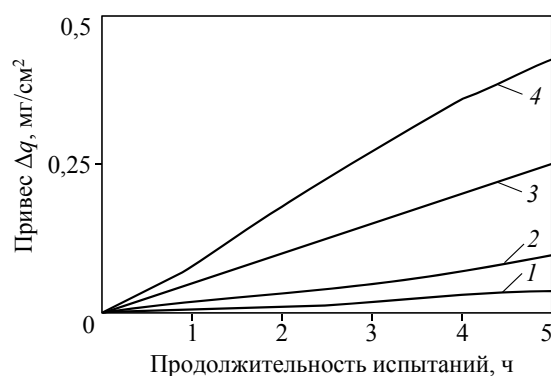


Рисунок 1. Кинетика окисления (температура испытания 900°C) бериллия с пассивной пленкой после отжига при температурах 600 (1), 700 (2), 800°C (3) и без отжига (4)

На рис. 1 представлены данные по кинетике окисления образцов бериллия с пассивной пленкой, полученной по оптимальной технологии, прошедшей дополнительную термическую обработку в интервале температур 600–800°C. Образцы из бериллия с различным состоянием поверхности подвергали испытанию на окисляемость на установке непрерывного взвешивания. Эффективность защитного действия пассивной пленки после проведения термической обработки повышается.

Как следует из проведенных исследований, оптимальной температурой термической обработки пассивной пленки является 600°C. Образцы бериллия с пассивной пленкой, термообработанной при 600°C, имеют более низкие значения привеса в течение всех 5 ч испытания и составляют 0,05 мг/см<sup>2</sup>, тогда как у образцов с пассивной пленкой без отжига привес составляет 0,4 мг/см<sup>2</sup>, т. е. в 8 раз больше.

Рентгенофазовый анализ в совокупности с микроспектральным методом показал, что пассивная пленка после отжига при 600°C содержит соединения хрома по всей поверхности, причем выявлены следующие соединения:  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Be}(\text{CrO}_2)_2$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Be}(\text{OH})_2$ . Цвет получаемой пленки радужно-зеленый. Таким образом, поверхность образцов бериллия была покрыта пленкой неоднородного химического состава. В пленке преобладают соединения хрома и оксида бериллия. Увеличение температуры термической обработки пассивной пленки до 800°C вызывает разрыхление пленки и снижение ее защитных свойств и качества сцепления с бериллием.

Экспериментальные данные свидетельствуют, что дополнительный отжиг приводит к повышению защитных свойств пленки, что связано с уменьшением ее пористости и образованием термодинамически устойчивых соединений бериллия и хрома.

При выборе направлений синтеза защитных жаростойких покрытий для бериллиевых сплавов необходимо учитывать следующие факторы:

- покрытие должно формироваться при температуре ниже температуры начала окисления бериллия, т. е. не выше 500°C;
- шликер покрытия должен быть технологичным, обеспечивать равномерное распределение покрытия по всей поверхности пассивирующего слоя образца;
- компоненты покрытия должны быть термостабильными и обеспечивать непрерывную высокую степень защиты поверхности металла при высоких температурах и длительных выдержках.

Синтез защитных жаростойких покрытий для бериллия проводили в системах  $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--R}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--R}_2\text{O}$ .

Для замедления процесса окисления бериллия в состав защитных покрытий вводили вещества с высокой энтропией кислородных вакансий: оксиды  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Оксиды алюминия и хрома, а также диоксид кремния отличает низкая электропроводность, что, в соответствии с теорией Вагнера, является фактором, обеспечивающим малую скорость диффузии в оксидах. Эти материалы в случае образования при их расплавлении сплошного слоя являются средством ограничения диффузии кислорода к поверхности металла.

С повышением температуры нагрева и длительности выдержки эффективность защитного действия композиционного покрытия повышается, что подтверждается сравнительными результатами термогравиметрических испытаний образцов бериллия с покрытием и без покрытия (рис. 2).

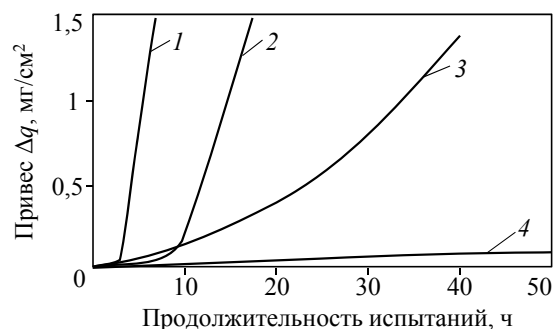


Рисунок 2. Кинетика окисления (температура испытания 900°C) бериллия с различным состоянием поверхности образца: 1 – после механической обработки; 2 – с пассивной пленкой; 3 – с пассивной пленкой, отожженной при 600°C; 4 – с композиционным защитным покрытием

Результаты спектрального и микролазерного анализов свидетельствуют о том, что между бериллием, пассивной пленкой и эмалевым покрытием происходят процессы взаимодействия с образованием соединений Cr, Be, Si. Выявлено наличие Cr, Be с внутренней стороны покрытия и Cr с наружной поверхности.

Экспериментальными исследованиями определены:

- оптимальный состав композиционной системы защиты и температурно-временной режим ее формирования;
- пассивирующая пленка с дополнительной термообработкой при 600°C и защитное жаростойкое покрытие системы  $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--R}_2\text{O}$  с модифицирующим наполнителем  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ;
- режим формирования защитного покрытия 560–650°C.

На рис. 3 представлена схема защитного комплексного покрытия ВЭС-5ПС.

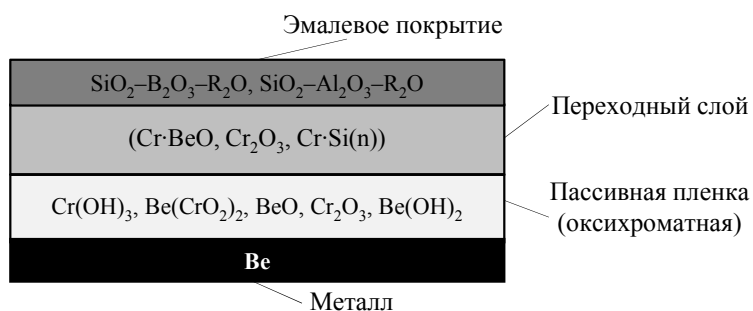


Рисунок 3. Схема комплексного покрытия ВЭС-5ПС

Повышенные защитные свойства разработанного покрытия с низкой температурой формирования можно объяснить тем, что в процессе обжига бериллий и хром диффундируют в покрытие и образуют соединения, которые частично растворяются в за-

щитном слое покрытия, повышая его тугоплавкость, инертность. Кроме того, на начальном этапе нагрева покрытие пропитывает рыхлую пассивную пленку и заполняет многочисленные трещины на пассивной пленке, увеличивая таким образом ее плотность. Композиционные защитные покрытия на бериллии резко уменьшают скорость коррозионных процессов, препятствуют диффузии агрессивных компонентов из газовой среды, химическим реакциям на границе «окислительная среда–покрытие–пассивная пленка–металл» при действии высоких температур.

Результаты отбора проб воздуха на содержание соединений бериллия на всем протяжении технологического цикла нагрева показали отсутствие токсичных соединений бериллия в воздухе.

На основании результатов исследований установлено, что разработанное композиционное защитное покрытие обеспечивает высококачественную защиту бериллия от окисления и сублимации токсичных соединений бериллия при высокотемпературных нагревах.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Тихинский Г.Ф., Папирова И.И. Бериллий. Наука и технология. М.: Metallurgy. 1984. 624 с.
2. Фридляндер И.Н., Яценко К.П. Бериллиевые сплавы – перспективное направление аэрокосмического материаловедения /В сб. Авиационные материалы и технологии. Вып. Бериллий – конструкционный материал XXI века. М.: ВИАМ. 2000. С. 6–13.
3. Каськов В.С. Бериллий и материалы на его основе /В сб.: Авиационные материалы и технологии: Юбилейный науч.-техн. сб. (приложение к журналу «Авиационные материалы и технологии»). М.: ВИАМ. 2012. С. 222–226.
4. Каблов Е.Н., Солнцев С.С., Розененкова В.А., Миронова Н.А. Композиционные стеклометаллические покрытия для защиты бериллия при высоких температурах //Стекло и керамика. 2012. №4. С. 12–15.
5. Солнцев С.С. Защитные технологические покрытия и тугоплавкие эмали. М.: Машиностроение. 1984. С. 12–29.
6. Солнцев С.С., Розененкова В.А. Защитные технологические покрытия //Техника и технология силикатов. 2005. №1. С. 23–33.
7. Солнцев С.С., Розененкова В.А., Исаева Н.В. Разработка и применение в авиакосмической технике стеклокерамических покрытий и материалов /В сб. 75 лет. Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ» 1932–2007: Юбилейный науч.-технич. сб. М.: ВИАМ. 2007. С. 99–107.
8. Солнцев Ст.С., Розененкова В.А., Миронова Н.А. Высокотемпературные стеклокерамические покрытия и композиционные материалы /В сб.: Авиационные материалы и технологии: Юбилейный науч.-техн. сб. (приложение к журналу «Авиационные материалы и технологии»). М.: ВИАМ. 2012. С. 359–368.
9. Солнцев С.С. Некоторые проблемы и результаты работ в области эмалей и эмалирования /Сб. докл. науч.-технич. конф. «Состояние и перспективы развития производства нового поколения силикатно-эмалевых покрытий для защиты металлоизделий от коррозии и износа». Екатеринбург. 2007. С. 16–33.
10. Розененкова В.А. Полифункциональные защитные технологические покрытия для металлов и сплавов /Сб. докл. науч.-технич. конф. «Состояние и перспективы развития производства нового поколения силикатно-эмалевых покрытий для защиты металлоизделий от коррозии и износа». Екатеринбург. 2007. С. 49–64.

11. Солнцев С.С., Розененкова В.А., Миронова Н.А., Каськов В.С. Комплексная система защиты бериллия от окисления //Авиационные материалы и технологии. 2010. №1. С. 12–16.
12. Оспенникова О.Г. Стратегия развития жаропрочных сплавов и сталей специального назначения, защитных и теплозащитных покрытий /В сб.: Авиационные материалы и технологии: Юбилейный науч.-техн. сб. (приложение к журналу «Авиационные материалы и технологии»). М.: ВИАМ. 2012. С. 19–36.
13. Гращенков Д.В., Чурсова Л.В. Стратегия развития композиционных и функциональных материалов /В сб.: Авиационные материалы и технологии: Юбилейный науч.-техн. сб. (приложение к журналу «Авиационные материалы и технологии»). М.: ВИАМ. 2012. С. 231–242.
14. Солнцев С.С., Розененкова В.А., Миронова Н.А. и др. Термоармирующие покрытия для теплозвукопоглощающих материалов //Труды ВИАМ. 2013. №1. С 31–36 (Электронный журнал).
15. Каськов В.С. Бериллиевые тонкие вакуумно-плотные фольги, обеспечивающие коррозионную и экологическую безопасность изделий //Цветные металлы. 2012. №7. С. 5–9.
16. Горохов В.А., Пахомов А.Д., Пронин В.И., Тузов Ю.В. Бериллий – материал ядерной и термоядерной техники /Труды XVIII Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению. ОАО ИФТП. 2008. С. 234–140.
17. Севастьянов В.Г., Симоненко Е.П., Игнатов Н.А., Ежов Ю.С., Симоненко Н.П., Кузнецов Н.Т. Низкотемпературный синтез нанодисперсных карбидов титана, циркония и гафния //Журнал неорганической химии. 2011. Т. 56. №5. С. 707–719.
18. Мубояджян С.А., Будиновский С.А., Гаямов А.М., Матвеев П.В. Высокотемпературные жаростойкие покрытия и жаростойкие слои для теплозащитных покрытий //Авиационные материалы и технологии. 2013. №1. С. 17–20.
19. Каблов Е.Н., Герасимов В.В., Висик Е.М., Демонис И.М. Роль направленной кристаллизации в ресурсосберегающей технологии производства деталей ГТД //Труды ВИАМ. 2013. №3. С. 3–10 (Электронный журнал).
20. Севастьянов В.Г., Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Кузнецов Н.Т. Синтез высокодисперсного тугоплавкого оксида циркония–гафния–иттрия с использованием золь-гель техники //Журнал неорганической химии. 2012. №57(3). С. 355–361.