

**Результаты расчетов остаточных напряжений и периодов фаз  
(за вычетом изменений, обусловленных напряжениями)**

Фаза	$\sigma_z$	$\sigma_y$	$a_0$ , нм
	МПа		
$\gamma$	-123	103	0,35977
$\gamma'$	487	-42	0,35904

После испытаний на ползучесть  $\gamma'$ -фаза является рафтированной. Частицы  $\gamma'$ -фазы имеют форму пластин с плоскостью габитуса (001), перпендикулярной оси растяжения. В сплаве ВЖМ1 доля  $\gamma'$ -частиц в  $\gamma$ -матрице превышает 70%. Изменения, связанные с рафтингом при переходе на третью стадию ползучести, приводят к топологической инверсии, в результате которой  $\gamma'$ -фаза становится матрицей (на рис. 2 – темные участки) с включениями  $\gamma$ -фазы (на рис. 2 – светлые участки). Высокие растягивающие напряжения вдоль оси  $z$  (ось приложения нагрузки) в  $\gamma'$ -фазе согласуются с этим фактом.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Монокристаллы никелевых жаропрочных сплавов /Р.Е. Шалин, И.Л. Светлов, Е.Б. Качанов и др. М.: Машиностроение. 1997. 336 с.
2. Экспериментальная механика: В 2-х кн.: Кн. 2. Пер. с англ. /Под ред. А. Кобаяси. М.: Мир. 1990. 552 с.
3. Епишин А.И., Линк Т., Брюкнер У., Феделих Б. Остаточные напряжения в дендритной структуре монокристаллов никелевых жаропрочных сплавов //Физика металлов и металловедение. 2005. Т. 100. № 2. С. 104–112.
4. Brown L.M. Back-stresses, image stresses, and work-hardening //Acta Met. 1973. V. 21. № 7. P. 879–885.
5. Лурье А.И. Теория упругости. М.: Наука. 1970. 940 с.

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

**КОМПЛЕКСНАЯ СИСТЕМА ЗАЩИТЫ БЕРИЛЛИЯ  
ОТ ОКИСЛЕНИЯ**

*Рассматривается создание надежной системы защиты бериллия от окисления и сублимации его токсичных оксидов в процессе высокотемпературных нагревов. Приводятся результаты исследования кинетики окисления бериллия без покрытия, с пассивной пленкой и комплексным покрытием при температурах нагрева до 900°С в течение 50 ч. Показана эффективность применения комплексного покрытия, состоящего из пассивирующего слоя и жаростойкого покрытия системы SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-R<sub>2</sub>O.*

**Ключевые слова:** *система защиты бериллия, пассивирующая пленка, защитное жаростойкое покрытие, кинетика окисления, синтез, температуроустойчивость, температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР).*

Сочетание высокой теплоемкости, теплопроводности, малой плотности, исключительно высокой жесткости, усталостной прочности, достаточной износостойкости, высокого сопротивления растрескиванию при низкочастотном нагружении делают очень эффективным применение бериллия в ракетно-космической, авиационной и атомной технике [1, 2].

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 токсичных соединений его в атмосферу.

Актуальной задачей данных исследований является создание надежной системы защиты бериллия от окисления и сублимации его токсичных оксидов в процессе высокотемпературных нагревов [3].

Наиболее эффективным способом защиты от окисления и сублимации токсичных соединений бериллия является применение комплексной системы защиты, состоящей из пассивирующей пленки и неорганических высокотемпературных жаростойких покрытий [4]. Создание комплексной системы защиты является чрезвычайно сложной задачей, 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 температуростойкости 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 ионирование поверхности);
- обязательная термическая обработка пассивирующего слоя с целью 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 пассивации 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 хромирование в растворе, состоящем из смеси хромата калия и фтористоводородной кислоты.

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 концентрация 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 для образования 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.

С целью повышения жаростойкости пассивирующего слоя и обеспечения качественного сцепления с жаростойким покрытием проведены исследования влияния термической обработки (отжига) на его жаростойкость.

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.

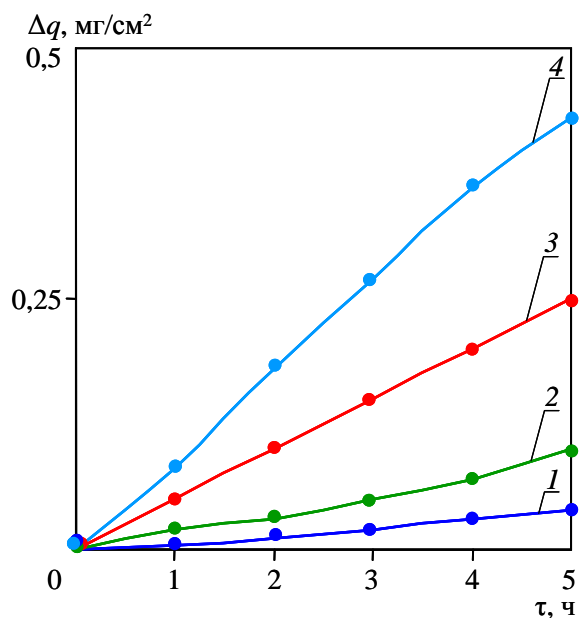


Рис. 1. Кинетика окисления (температура испытания 900°C) бериллия с пассивной пленкой после отжига при температурах 600 (1), 700 (2), 800°C (3) и без отжига (4)

разцов бериллия была покрыта пленкой, имеющей неоднородный химический состав. В пленке преобладают соединения хрома и оксида бериллия. Увеличение температуры термической обработки пассивной пленки до 800°C приводит к разрыхлению и снижению ее защитных свойств и качества сцепления с бериллием.

Полученные 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:

- формирование покрытия должно осуществляться при температурах ниже температур начала окисления бериллия, а именно при температуре не выше 500°C;
- шликер покрытия должен обладать технологичностью, 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 проводился 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 электропровод-

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 низкое значение привеса в течение 5 ч испытания, который составляет 0,05 мг/см<sup>2</sup>, тогда как у образцов с пассивной пленкой без отжига привес 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:  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Be}(\text{CrO}_2)_2$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Be}(\text{OH})_2$ . Возможно также образование хроматов хрома ( $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{CrO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ) и хроматов бериллия. Цвет получаемой пленки радужно-зеленый. Таким образом, поверхность об-

ность, 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.

В табл. 1 и 2 приведены основные физико-химические свойства сплавленных фритт и технологические свойства экспериментальных шликеров.

Таблица 1

**Физико-химические свойства фритт**

Условный номер экспериментальной фритты	Температура варки, °С	Качество нити	Плотность фритты, кг/м <sup>3</sup>	ТКЛР (20–400°С): $\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$	Температура начала деформации, °С
1	1200	Без узлов и включений	2600	12,2–12,4	260–280
2	1300	То же	2750	11,0–11,3	290–340

Таблица 2

**Технологические свойства шликеров защитных покрытий**

Условный номер экспериментального состава шликера	Вязкость по ВЗ-4, с	рН	Удельная поверхность частиц, м <sup>2</sup> /кг	Внешний вид суспензии
1	18–20	7,0–7,2	860	Однородная суспензия серо-белого цвета, без посторонних включений
2	17–18	7,4–7,6	840	То же

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют, что температура начала деформации синтезированных фритт ниже температуры начала окисления бериллия, температурные коэффициенты линейного расширения (ТКЛР) имеют значения, приближенные к значениям ТКЛР бериллия, – это позволит защитить бериллий на ранних стадиях нагрева и обеспечить сцепление покрытия с подложкой в процессе длительной эксплуатации деталей.

Технологические свойства шликеров защитных покрытий на основе выплавленных фритт и модифицирующих наполнителей обладают стабильными технологическими свойствами.

С повышением температуры нагрева и длительности выдержки эффективность защитного действия с комплексным покрытием повышается (рис. 2).

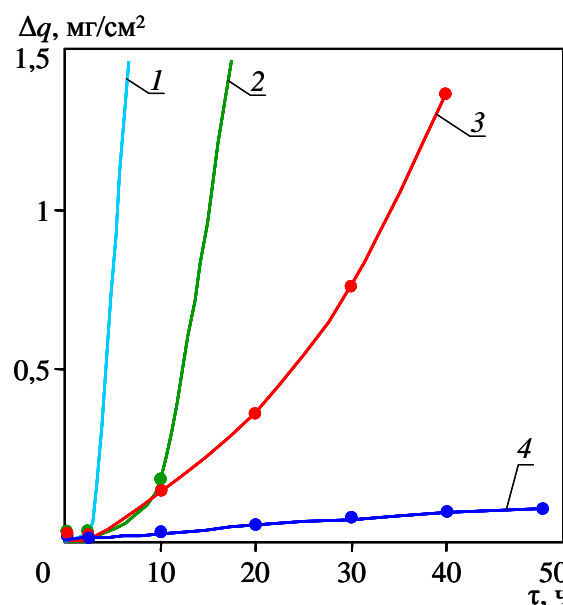


Рис. 2. Кинетика окисления (температура испытания 900°С) бериллия с различным состоянием поверхности образца:

1 – после механической обработки; 2 – с пассивной пленкой; 3 – пассивная пленка+отжиг при 600°С; 4 – с комплексным 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 и Be с внутренней стороны покрытия и Cr – с наружной поверхности.

В результате проведенных экспериментальных исследований был определен: оптимальный состав комплексной системы защиты и температурно-временной режим ее формирования – пассивирующая пленка с дополнительной термообработкой при 600°C и защитное жаростойкое покрытие системы  $\text{SiO}_2\text{--Be}_2\text{O}_3\text{--R}_2\text{O}$  с модифицирующим наполнителем  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; режим формирования защитного покрытия при 560°C.

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 защитном слое покрытия, повышая его тугоплавкость, инертность. Кроме того, на начальном этапе нагрева покрытие пропитывает рыхлую пассивную пленку и заполняет многочисленные трещины, имеющиеся на пассивной пленке, увеличивая таким образом ее плотность. Комплексные защитные покрытия на бериллии резко уменьшают скорость коррозионных процессов, препятствуют диффузии агрессивных компонентов из газовой среды, химическим реакциям, происходящим 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 выполненных исследований установлено, что разработанное комплексное защитное покрытие обеспечивает высококачественную защиту бериллия от окисления и сублимации его токсичных соединений при высокотемпературных и длительных нагревах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бериллий. Наука и технология. /Пер. с англ. под ред. Г.Ф. Тихинского, И.И. Папирова. М.: Металлургия. 1984. 624 с.
2. Фридляндер И.Н., Яценко К.П. Бериллиевые сплавы – перспективное направление аэрокосмического материаловедения //Авиационные материалы и технологии. М.: ВИАМ. 2000. С. 3–6.
3. Солнцев С.С. Защитные технологические покрытия и тугоплавкие эмали. М.: Машиностроение. 1984. С. 12–29.
4. Солнцев С.С., Розененкова В.А. Защитные технологические покрытия //Международный журнал техника и технология силикатов. 2005. №1–2. С. 23–33.

*Н.Е. Уварова, Д.В. Гращенков, Н.В. Исаева, Л.А. Орлова, П.Д. Саркисов*

#### **ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ РАДИОПРОЗРАЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ: СЕГОДНЯ И ЗАВТРА**

*Сделан обзор по радиопрозрачным материалам, получившим широкое применение как в России, так и за рубежом. Описываются перспективные материалы данного класса и работы по их созданию, проводимые в настоящее время. Создан прогноз в области дальнейшего развития радиопрозрачных материалов.*

**Ключевые слова:** радиопрозрачные материалы, стеклокристаллические материалы, ситаллы, керамика.