



УДК 669.725

БЕРИЛЛИЙ – КОНСТРУКЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ МНОГОРАЗОВОЙ КОСМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

В.С. Каськов

кандидат технических наук

Март 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»,
№3, 2013 г.

БЕРИЛЛИЙ – КОНСТРУКЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ МНОГОРАЗОВОЙ КОСМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

В ВИАМ (филиал ВЭТЦ ВИАМ) были созданы участки: механический, термический, гальванический, участок неразрушающего контроля, служба ОТК. Было выпущено около 400 шт. каркасов бериллиевых дисков с защитной системой (10 комплектов). Низкая плотность ($d=1850 \text{ кг/м}^3$) и высокий модуль упругости ($E=290 \text{ ГПа}$) обеспечивают бериллию превосходное значение удельного модуля упругости (E/d), который в шесть раз больше соответствующих параметров для сталей, титановых и алюминиевых сплавов. Отличительная особенность бериллия – его сравнительно низкая пластичность и технологичность, токсичность при обработке. Исследования технологичности бериллиевых материалов включали испытания на технологическую пластичность при листовой и объемной штамповке, на свариваемость при различных способах сварки, изучение технологии пайки, коррозионной стойкости в различных средах, обрабатываемости при точении, фрезеровании, шлифовании, электроэрозионной резке.

Все эти задачи были успешно решены. На тормозном диске с системой защиты после эксплуатации и климатических испытаний следов коррозии не обнаружено. Система защиты позволила полностью исключить вредные выбросы (аэрозоли бериллия) и обеспечить работоспособность материала в натурном объекте, что обеспечило снижение массы тормозов в 2,5 раза (в сравнении со стальными) и улучшение их энергетических характеристик.

Ключевые слова: *тормозные диски, плотность, модуль упругости, бериллий, коррозионная стойкость оксид бериллия, механическая обработка, макронапряжение, дефектный слой, старение, окисная пленка, пассивация, соединения хрома, контактная коррозия, лакокрасочные покрытия.*

BERYLLIUM – STRUCTURAL MATERIAL FOR SPACE SHUTTLE

At VIAM (VETC branch of VIAM) the shops were created: machine, heat-treating, galvanic, non-destructive testing, Quality Control Department. About 400 pcs beryllium disc frames were produced with protection system (10 sets). A low density ($d=1850 \text{ kg/m}^3$) and high elasticity modulus ($E=290 \text{ GPa}$) ensure beryllium an excellent value of specific elasticity modulus (E/d), that is six times higher as in comparison with corresponding parameters for steels, titanium and aluminum alloys.

A specific feature of beryllium is its comparatively low ductility and workability, toxicity under treatment. Investigation of beryllium materials workability included tests of processing ductility under sheet forming and die forging, weldability under different methods of welding, study of brazing technology, corrosion resistance in different medium, machinability under turning, milling, grinding, electric erosion cutting.

All these tasks were solved successfully. No traces of corrosion were discovered after operation and environmental tests on a brake disc with a protection system. A protection system allowed to eliminate harmful ejections (beryllium aerosols) entirely and to ensure a workability of the material in a full-scale object, that provided a decrease of brake mass by factor 2,5 (in comparison with steel brakes) and improvement of their power characteristics.

Key words: *brake discs, density, elasticity modulus, beryllium, corrosion resistance, beryllium oxide, machining, macrostress, defective layer, ageing, oxide film, passivation, chromium compositions, contact corrosion, paintwork coatings.*

Многоразовый космический корабль становится по-настоящему многоразовым только тогда, когда у него есть средства, обеспечивающие безопасную многократную посадку. Очевидно, что таким средством является шасси. Конструктивно шасси такого рода аппаратов сходно с шасси тяжелых самолетов. Однако посадочная скорость аппарата типа «Буран» весьма высока и для его безопасной и надежной остановки требуются весьма эффективные тормозные механизмы. Для их изготовления использовано несколько материалов, но основой каркаса тормозного колеса стал бериллий.

Решение руководства страны (1976 г.) о создании многоразовой космической системы «Энергия–Буран», аналогичной американской, было ответным шагом на программу «Спейс Шаттл», которая могла быть использована также и в военных целях. Во

исполнение этого решения министерству авиационной промышленности было поручено создание крылатого космического корабля «Буран», который должен был выводиться в космос самой мощной в мире ракетной системой «Энергия», находиться на орбите до 30 сут, возвращаться на Землю как планер и совершать посадку на заданный аэродром. С этой целью на базе нескольких организаций было организовано научно-производственное объединение «Молния», которое возглавил ставший Генеральным конструктором «Бурана» Г.Е. Лозино-Лозинский. Работа над проектом началась незамедлительно. Увязка наиболее значимых проблем и вопросов проводилась еженедельно на Совете Главных конструкторов под руководством В.П. Глушко. Вопросы, связанные с созданием системы «Энергия–Буран», постоянно находились на контроле у министров общего машиностроения и авиационной промышленности.

Компьютерная распечатка состояния работ по созданию «Бурана» каждое утро ложилась на стол Г.Е. Лозино-Лозинского.

В качестве материала для силового каркаса тормозных дисков было принято применение бериллия. Следует заметить, что решение это было неоднозначным из-за его (бериллия) определенной токсичности и малой ударной вязкости. Однако выполнение требований по весовому лимиту тормозного колеса было возможно только при условии применения бериллия и углеродного фрикционного материала. Идея была поддержана Г.Е. Лозино-Лозинским (он ссылаясь на американскую фирму «Гудрич», которая работала над созданием тормозных колес для «Колумбии»), а также ведущими специалистами ВИАМ (В.А. Засыпкин, И.Н. Фридляндер, К.П. Яценко, В.И. Колесникова) [1]. После многократного обсуждения всех технических вопросов предложенная заводом (г. Усть-Каменогорск) конструкция тормозных дисков с использованием бериллия была утверждена и работа развернулась по ряду направлений: Усть-Каменогорскому металлургическому комбинату было поручено отработать технологический процесс получения заготовок для дисков методом прессования из бериллиевого порошка; филиалу ВИАМ (пос. Фаустово) – организовать механическое производство каркасов тормозных дисков и их сборку с углеродными секторами; предприятию «Рубин» – создать участок по испытаниям тормозного колеса КТ-182, обеспечив необходимые требования по технике безопасности; институтам НИИ Графит и МЭЗ – изготовить по заводской документации сектора из углеродного фрикционного материала «Термар ТД».

Ответственность за эту работу и ее координацию между организациями была возложена на завод (Главный конструктор И.И. Зверев, зам. главного конструктора С.С. Коконин).

Для оперативного решения возникающих вопросов А.И. Бакину, В.И. Шкробу, С.Я. Лазаревой, представителям ВИАМ К.П. Яценко, В.С. Каськову, В.И. Колесниковой и другим приходилось не раз выезжать в Усть-Каменогорск. В то время, в ВИАМ существовал мощный научный сектор, возглавляемый д.т.н. К.П. Яценко.

Становлению филиала отдали много сил руководители ВИАМ чл.-кор. АН, д.т.н. Р.Е. Шалин, В.А. Засыпкин, будущий академик И.Н. Фридляндер, академик С.Т. Кишкин, д.т.н. Н.М. Складов и многие другие ведущие специалисты института. В филиале выросли собственные сильные научные кадры (В.М. Меженный, А.А. Мкртычан, Н.Т. Колышев, В.Д. Попов – начальник филиала, А.Н. Фоканов – начальник филиала, П.З. Горбунов, В.Н. Илюшин, Вал.Н. Илюшин, Г.Ф. Ноженко, Б.П. Уткин и др.). Ответственным исполнителем в деле организации и производства бериллиевых дисков был назначен В.С. Каськов. Работы по механической обработке дисков возглавлял начальник цеха Н.А. Денисенко. Монтаж термического, гальванического, механического участков, участка неразрушающего контроля, создание службы ОТК – все это содействовало росту профессиональных навыков сотрудников филиала.

Было выпущено около 400 шт. каркасов бериллиевых дисков с защитной системой (10 комплектов). Внутренняя часть каждого диска была разделена на четыре части и хранилась в четырех организациях до конца службы данного диска. Работа над изделием КТ-182 работниками ВИАМ начиналась с выбора необходимого сорта бериллия.

В результате проведенных исследований были накоплены статистически значимые данные по механическим и теплофизическим характеристикам бериллиевых материалов, – эти данные и были положены в основу проектирования деталей и узлов конструкционного назначения из бериллиевых материалов.

Низкая плотность ($d=1850 \text{ кг/м}^3$) и высокий модуль упругости ($E=290 \text{ ГПа}$) обеспечивают бериллию превосходное значение удельного модуля упругости (E/d), который в шесть раз больше соответствующих параметров для сталей, титановых и алюминиевых сплавов (табл. 1).

Сравнительные характеристики материалов

Материал	Плотность d , кг/м ³	Модуль упругости E , ГПа	Удельный модуль упругости (E/d), ГПа·м ³ /кг
Бериллий	1850	290	$156,7 \cdot 10^3$
Титан	4500	112	$24,8 \cdot 10^3$
Алюминий	2690	67	$24,8 \cdot 10^3$
Сталь	7800	210	$26,9 \cdot 10^3$

Бериллий отличается наивысшей удельной теплоемкостью ($c_p=1840$ Дж/кг·К) среди твердых металлов.

Указанные выше выдающиеся свойства этого металла сочетаются с высокой температурой плавления (1284°C), достаточно высокой теплопроводностью (159 Вт/м·К), низким температурным коэффициентом линейного расширения ($11 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹), высокой размерной стабильностью.

Отличительная особенность бериллия – его сравнительно низкая пластичность и технологичность, токсичность при обработке. Исследования технологичности бериллиевых материалов включали испытания на технологическую пластичность при листовой и объемной штамповке, на свариваемость при различных способах сварки, изучение технологии пайки, коррозионной стойкости в различных средах, обрабатываемости при точении, фрезеровании, шлифовании, электроэрозионной резке.

В результате технологических исследований были установлены особенности бериллиевых материалов и потребовалось выполнение специальных работ по созданию технологических процессов обработки таких металлов.

В России для изготовления изделий преимущественно используется бериллий технический и дистиллированный.

Бериллий технический ($\text{Be} \geq 97,8\%$) представляет собой сложнелегированный сплав, получаемый горячим спеканием в вакууме порошка бериллия нескольких фракций и содержащий $((1-4,5)\% \text{BeO}$; $(0,1-0,5)\% \text{C}$ и до $(0,1-0,5)\%$ металлических примесей. В металле технической чистоты содержатся свободные Al, Si, S, C, больше число бериллидов, а также ряд других соединений – Ti_5Si_3 , TiO_2 , MgTiO_3 , CaCO_3 , CaO .

Включения оксида бериллия и примеси располагаются, как правило, по границам зерен (рис. 1). Химический состав технического спеченного бериллия приведен в табл. 2.

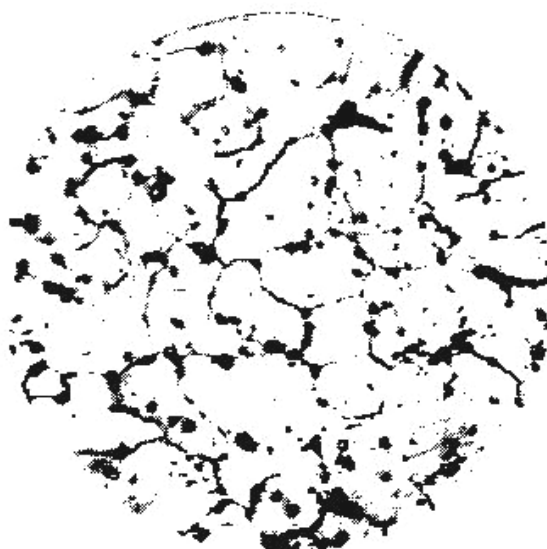


Рис. 1. Микроструктура ($\times 1350$) технического горячепрессованного бериллия после отжига 800°C , 2 ч

Таблица 2

Химический состав бериллия технического спеченного

Марка* бериллия	Содержание элементов, % (по массе)									
	Бериллий (не менее)	Примеси (не более)								
		O	C	F	Fe	Si	Al	Ti	Cr	$\Sigma(\text{Mn}+\text{Cu}+\text{Ni})$
ТГП ТВ ТШП ТШГ ТИП	} 97,8	1,6	0,12	0,005	0,1–0,25	0,04	0,03	0,05	0,08	0,08

* ТГП – технический горячепрессованный; ТВ – технический выдавленный; ТШП – технический штампованный из порошка; ТШГ – технический штампованный из горячепрессованных заготовок; ТИП – технический изостатический прессованный.

Заготовки разработанного в ВИАМ совместно с Ульяновским металлургическим заводом тормозного сорта бериллия (марка ТШГТ) получали в виде дисков холодным прессованием и горячим компактированием (при $T=1000\text{--}1200^{\circ}\text{C}$) с последующей

осадкой на прессах при 1000–1100°C со степенью деформации 70–80%. Химический состав бериллиевых заготовок тормозного сорта представлен в табл. 3.

Таблица 3

Химический состав тормозного сорта бериллия марки ТШГТ

Содержание элементов, % (по массе)							
Be (не менее)	BeO	Al	C	Fe	Mg	Si	Ti
	не более						
97,8	1,5	0,03	0,1	0,19	0,08	0,02	0,02

Бериллий обладает высокотемпературная хрупкостью. Ее удалось преодолеть после установления количественного соотношения суммарного содержания примесей Fe (и способных замещать его переходных элементов Cr и Mn) и содержания примеси Al, при котором последняя (Al) полностью переводится в состав тугоплавкого химического соединения. Величина этого соотношения была установлена:

$$m = \frac{\text{Fe} + \text{Cr} + \text{Mn}}{\text{Al}} \geq 2,35.$$

Стендовые испытания выявили также необходимость ограничения количества мелкодисперсной фракции (0–5 мкм) исходного порошка бериллия, имеющего высокую степень окисления.

Механические свойства бериллия определяются в основном тремя факторами: чистотой металла, текстурой и величиной зерна, наличием дефектного слоя.

Среди металлических элементов у бериллия самые небольшие размеры атомов, поэтому большинство элементов примесей, даже в тысячных долях процента, сильно искажают решетку бериллия, следствием чего является его хрупкость.

В деформированных полуфабрикатах бериллия развивается сильная текстура деформации, которая приводит к большой анизотропии свойств. Механические свойства стандартного деформированного технического бериллия приведены в табл. 4.

Механические свойства основных промышленных сортов бериллия
(размер частиц порошка 56 мкм)

Марка бериллия	Предел прочности, МПа	Предел текучести, МПа	Относительное удлинение, %
ТШП	300	20	1,0
ТГП	350	25	1,3
ТИП	400	30	1,3
ТВ	500	30	3,0
ТШГ	450	—	5,0

В процессе механической обработки резанием на поверхности изделий образуется слой деформированного металла, характеризующийся повышенной плотностью дефектов и высоким уровнем макро- и микронапряжений. При этом макронапряжения в поверхностном наклепанном слое могут превышать величину предела текучести неупрочненного материала, что ухудшает эксплуатационные характеристики всего объема материала. За толщину деформированного поверхностного слоя принята такая, после удаления которой механические свойства бериллиевого образца остаются постоянными. На рис. 2 видно, что толщина дефектного слоя составляет 120–130 мкм (получен в результате легкого точения бериллия твердосплавными резцами).

Было изучено влияние различных способов удаления дефектного слоя (электрополирование, травление, химическое полирование) на механические свойства бериллия. Существенного различия между ними нет. Выбор способа определяется необходимым качеством поверхности (электрополирование обеспечивает минимальную шероховатость), но не влияет на механические свойства. После стравливания поврежденного слоя (40 мкм) прочность образцов повысилась на 30%, а пластичность увеличилась примерно в 4 раза.

Комбинирование и чередование способа обработки (отжига и травления) не влияют на прочностные свойства. Результаты исследований показали, что применяя только травление поврежденного слоя (70 мкм), можно восстановить свойства материала (число трещин, надрезов, поверхностных двойников резко уменьшается). Термообработкой (ТО) можно уменьшить влияние некоторых дефектов, поэтому она слабее влияет на механические свойства.

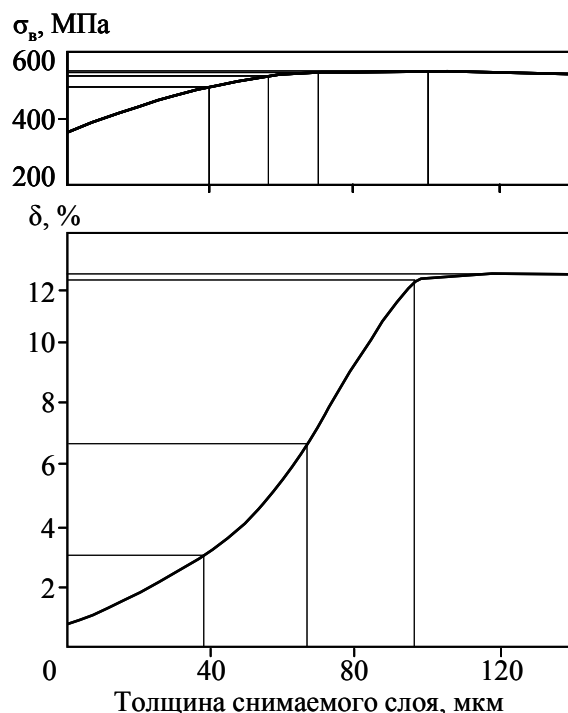


Рис. 2. Зависимость механических свойств бериллия от толщины снимаемого слоя

Вакуумный отжиг восстанавливает пластичность слабее, чем травление. Это объясняется тем, что отжиг не устраняет трещин и поверхностных повреждений.

Отмечена тенденция к повышению механических свойств бериллия при комбинированной обработке (травление и отжиг). Например, травление (съем 110 мкм) и отжиг (780°C, 2 ч) бериллиевых образцов после точения на токарном станке привели к резкому (приблизительно в 12 раз) увеличению их пластичности.

Технический бериллий содержит разнообразные примеси, растворяющиеся при его горячей обработке. В образованном после охлаждения метастабильном твердом растворе развиваются процессы старения, что приводит к изменению физико-механических свойств материала. Нестабильность фазового и структурного состояния бериллия частично устраняется низкотемпературным отжигом при 500–550°C в течение 2 ч.

Образцы с деформированным слоем после старения имеют удлинение, равное нулю. Бериллиевые образцы без дефектного слоя после старения характеризуются более высоким удлинением по сравнению с образцами, дефектный слой которых удален травлением, – это можно объяснить изменением состояния границ зерен, что, в свою очередь, ведет к повышению структурной стабильности бериллия.

При выборе режима старения (температура и продолжительность) необходимо учитывать вид бериллия, так как сопротивление бериллия микропластическим дефор-

мациям определяется в большей степени технологией производства металла, чем интегральным содержанием примесей.

Требования к коррозионной стойкости материала могут меняться в широких пределах в зависимости от назначения изделия, условий его эксплуатации и планируемого срока службы.

Несмотря на значительную термодинамическую нестабильность (стандартный потенциал $V=-1,847$ В), бериллий весьма склонен к пассивности. Коэффициент пассивности составляет 0,73, что приводит при соприкосновении с воздухом к образованию на его поверхности адсорбционного пассивирующего оксидного слоя, обеспечивающего высокую коррозионную стойкость в атмосферных условиях.

При всех видах коррозионных испытаний установлено, что повышение дисперсности порошка приводит к некоторому повышению коррозионной стойкости бериллия. Примеси железа, углерода, меди и кремния, содержащиеся в бериллии (в пределах паспортных данных, установленных ТУ), не оказывают влияния на общую коррозионную стойкость прессованного мелкодисперсного бериллия (в США в большинстве сортов бериллия содержание углерода выше верхнего предела в отечественных марках). Коррозионные свойства подтверждаются проведенными длительными натурными испытаниями в различных климатических условиях (средней и южной полосе), а также на научно-исследовательском судне – образцы бериллия были помещены в трюме и на палубе.

Создание сложных конструкций требует применения большого количества разнородных материалов, непосредственный контакт которых может привести к возникновению контактной коррозии. Причиной такой коррозии является соприкосновение металлов, имеющих разные стационарные потенциалы в данной среде, что приводит к изменению скорости их коррозии: металл с более отрицательным потенциалом (стандартный потенциал бериллия в водном растворе 1,847) будет разрушаться со скоростью, значительно большей, чем скорость коррозии этого металла при отсутствии контакта.

Исследования показали, что в конструкциях с применением бериллия, необходимо стремиться к использованию металлов и сплавов, имеющих близкий к значению для бериллия электродный потенциал в данных условиях. Полученные данные были применены при конструировании рамок остекления из бериллия.

Простейший способ защиты бериллия от электрохимической коррозии в агрессивных средах заключается в создании на его поверхности защитной оксидной пленки путем химического или высокотемпературного оксидирования или анодирования.

Кроме того, были проведены работы с целью выбора системы защиты изделия для эксплуатации в общеклиматических условиях.

К системе защиты тормозов предъявлялись следующие требования: покрытие должно защищать тормозные диски от коррозии в процессе всего срока эксплуатации и препятствовать загрязнению окружающей среды бериллием; физические свойства покрытия не должны резко отличаться от свойств основного материала.

При исследовании условий работы тормозных дисков установлено, что при торможении в течение 30 с температура невращающегося диска достигает 870°C (зона контакта сектора с каркасами дисков). Разогрев дисков (рис. 3) до температур, превышающих температуру начала окисления бериллия (~600°C), вызвал необходимость изучения окисления бериллия и его термодинамических свойств в зависимости от состояния поверхности, температуры, продолжительности процесса [2, 3].

При изучении кинетики окисления использовали метод непрерывного взвешивания, основанный на непосредственном измерении привеса образцов в процессе окисления.

В работе изучены следующие состояния поверхности:

- после механической обработки;
- с пассивной пленкой;
- с пассивной пленкой + стеклоэмалевым покрытием.

Объектом исследования был горячепрессованный материал – бериллий чистотой 98,67%. Испытания на окисляемость осуществлялись в интервале температур 700–1000°C в воздушной среде ($T=20^\circ\text{C}$, влажность 70%). Привес определяли после выдержки в течение 4 ч (табл. 5, рис. 4).

Согласно экспериментальным данным, бериллий слабо взаимодействует с большинством газов до температуры 600°C благодаря оксидной пленке на его поверхности. Изучение окисляемости бериллия с различным состоянием поверхности показало (см. табл. 5, рис. 4) наличие двух видов механизма взаимодействия:

- индукционный, когда рост пористой пленки определяется скоростью химической реакции окисления металла;
- диффузионный, когда рост пленки определяется движением ионов в междоузельном пространстве кристаллической решетки, с одной стороны, и скоростью образования самозалечивающихся микротрещин – с другой. Эти данные подтверждаются и кривыми окисления бериллия от времени и состояния поверхности.

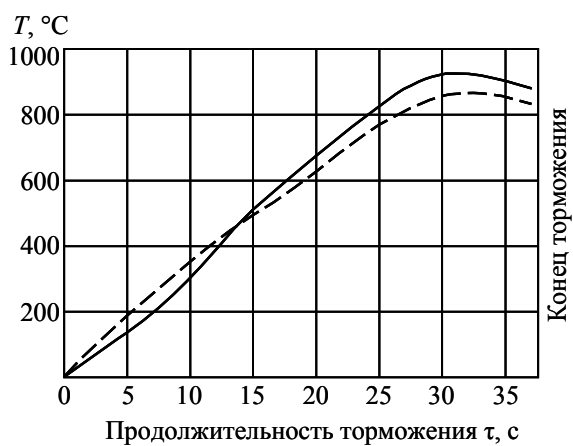


Рис. 3. Изменение температуры невращающегося (—) и вращающегося (---) тормозных дисков в процессе торможения

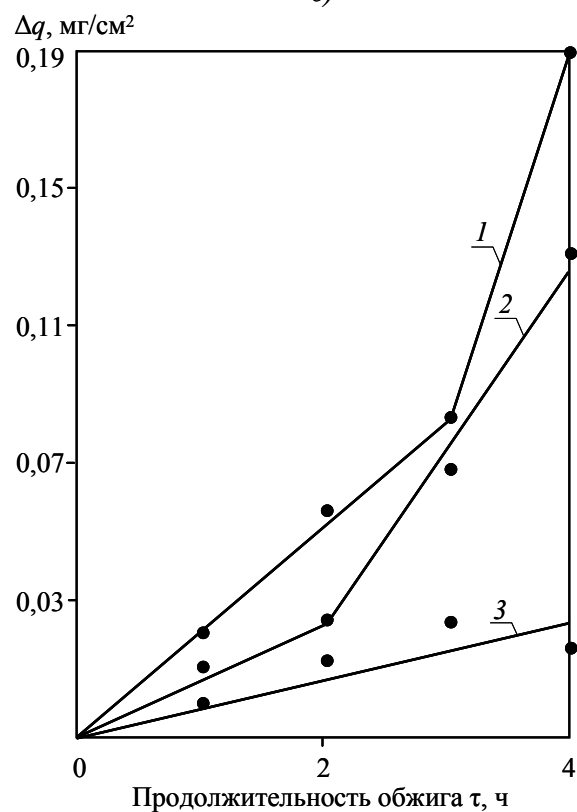
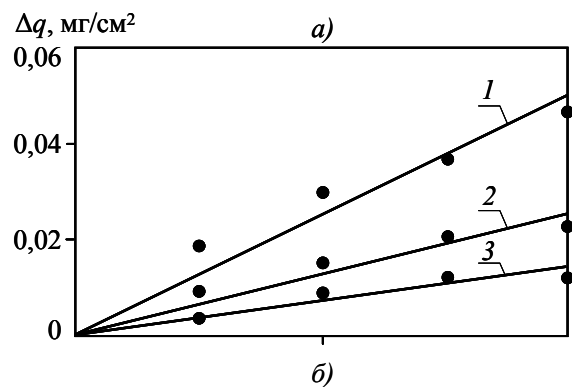


Рис. 4. Кинетика окисления бериллия – зависимость привеса (Δq) от продолжительности обжига (а – $T_{\text{обж}} = 700^\circ\text{C}$; б – $T_{\text{обж}} = 800^\circ\text{C}$) при различной подготовке поверхности:

1 – после механической обработки; 2 – с пассивной пленкой; 3 – с эмалевым покрытием

Таблица 5

Окисление тормозных дисков в зависимости от состояния поверхности

Подготовка поверхности	Температура обжига, °С	Увеличение массы, мг/см ² , после выдержки в течение, ч			
		1	2	3	4
Механическая обработка	700	0,02	0,3	0,036	0,046
	800	0,03	0,066	0,09	0,2
	900	0,18	0,42	0,82	1,42
	1000	0,08	0,3	0,7	1,34
Травление с последующим нанесением пассивной пленки	700	0,01	0,016	0,02	0,022
	800	0,02	0,032	0,078	0,14
	900	0,05	0,29	0,38	0,48
	1000	0,06	0,28	0,4	0,7
Защитное покрытие оптимального состава	700	0,005	0,01	0,014	0,012
	800	0,01	0,022	0,032	0,024
	900	0,02	0,15	0,186	0,24
	1000	0,1	0,2	0,3	0,31

Окисление в индукционном периоде ($\tau=1$ ч) подчиняется линейному закону (незащитное окисление). Причем, изменяя состояние поверхности образцов (механическая обработка, химическое травление, химическое полирование, электрополирование, пескоструйная обработка), можно увеличить индукционный период в несколько раз (пескоструйная обработка) или свести к минимуму (электрополирование). После образования сплошной оксидной пленки скорости окисления образцов с различной поверхностью приблизительно одинаковы, но при длительных испытаниях – при температурах 800°C и выше – растрескивание оксидной пленки на образце после механической обработки происходит чаще, что приводит к еще большему окислению. С повышением температуры границы индукционного периода сужаются. Истинные кривые окисления имеют скачки, что свидетельствует об образовании и залечивании микротрещин. Трещины возникают в результате напряжений, которые увеличиваются по мере роста оксидной пленки. Это является следствием различия объемов и коэффициентов расширения металла и оксида (сжимающие напряжения). Именно этим можно объяснить потерю защитных свойств оксидной пленки при выдержках более часа. Интенсивное образование трещин позволяет газу поступать к свежей поверхности металла, что ведет к

быстрому увеличению скорости взаимодействия. При 600°C скорость окисления уменьшается со временем и наблюдается защитное окисление, т. е. $n > 1$. Температура 750°C является переходной от защитного к незащитному окислению. Продолжительность защитного периода окисления зависит от температуры и уменьшается с ее ростом. Отклонение от параболического закона в сторону меньших скоростей окисления ($n > 2$) наблюдается в процессе окисления при 800°C, что можно объяснить влиянием примесей в оксидной пленке на скорость диффузии основных ионов. Дифрактограммы внутреннего и наружного слоя окалина показали наличие бериллия во внутреннем слое. Кривые окисления, полученные при температурах 900–1000°C, показывают, что скорость окисления бериллия находится в области между параболическим и линейным законами. Механизм этого взаимодействия включает, с одной стороны, диффузию ионов, с другой – образование самозалечивающихся микротрещин, которые ускоряют реакцию. Последний процесс по своей природе не воспроизводим, поэтому при действии такого механизма возможен кинетический разброс данных.

Большое значение для защиты бериллия от окисления имеют неорганические покрытия. Область существования нерастворимого гидрооксида на диаграмме состояния бериллия расположена в пределах $\text{pH} = 4\text{--}10$. Следовательно, бериллий способен покрываться труднорастворимыми оксидными или адсорбционно-оксидными пленками при коррозионных процессах в нейтральных (или близких к ним по pH) растворах.

Все исследованные оксидные покрытия (табл. 6) защищали тормозные диски от коррозии в атмосферных условиях, но при повышенных температурах (750°C) были не в состоянии предотвратить окисление бериллия. Оксидные пленки, полученные химическим оксидированием, оказались более эффективными, чем полученные анодным оксидированием, особенно при циклических нагревах, что, по-видимому, обусловлено их структурой, пористостью и толщиной (анодные пленки: 20–40 мкм, оксидные: 1–2 мкм). Испытание оксидных пленок из различных растворов показало простоту получения и надежность пленки из раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HF}$.

Таблица 6

**Влияние состояния поверхности тормозных дисков из бериллия
на кинетику их окисления и коррозионную стойкость**

Подготовка поверхности	Увеличение массы, мг/см ³ , при нагреве до 700°C в течение, мин						Условия* испытания		Время до появления коррозии, сут
							термоциклирование	в тропической камере	
	10	20	30	40	50	60			
Механическая обработка	0,015	0,023	0,04	0,061	0,07	0,084	-	-	Без коррозии
							-	+	4
							+	+	2
Анодирование: в растворе NaOH в растворе Cr ₂ O ₃	0,012	0,018	0,025	0,04	0,052	0,074	-	-	Без коррозии
							-	+	15
							+	+	9
	0,022	0,015	0,03	0,045	0,06	0,08	-	-	Без коррозии
							-	+	20
							+	+	12
Оксидирование в растворе Cr ₂ O ₃ +Na ₂ SiF ₆	0,013	0,014	0,02	0,028	0,042	0,068	-	-	Без коррозии
							-	+	14
							+	+	11
Пассивирование в растворе K ₂ Cr ₂ O ₇ +HF	0,012	0,014	0,015	0,018	0,025	0,03	-	-	Без коррозии
							-	+	15
							+	+	11

* Знак «минус» (-) означает отсутствие испытаний, «плюс» (+) – наличие.

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 pH и определенное соотношение катионов и анионов, способных образовать труднорастворимое вещество покрытия. При взаимодействии хромирующего раствора с бериллием происходит накопление ионов бериллия и трехвалентного хрома, изменение pH 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 (активатор), подчинен параболической зависимости во времени. Рентгенофазовый анализ в совокупности с микроспектральным методом показал, что пассивная пленка содержит соединения хрома на всей поверхности, причем выявлены следующие соединения: $\text{Cr}(\text{OH})$, BeCrO_2 , BeO , Cr_2O_3 , $\text{Be}(\text{OH})_2$. Возможно также образование хроматов хрома ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{CrO} \cdot m\text{H}_2\text{O}$) и хроматов бериллия. По границам зерен (в местах вытравливания) с помощью лазерного источника выявлено повышенное содержание соединений шестивалентного хрома. Цвет получаемой пленки – радужно-зеленый. Таким образом, поверхность бериллия покрыта пленкой, имеющей неоднородный химический состав. В пленке преобладают соединения хрома и оксида бериллия. С увеличением времени пассивации покрытие разрыхляется, снижаются его защитные свойства.

Оптимальным временем пассивации является 1–1,5 ч. Дополнительный обжиг пассивной пленки при 600°C ($\tau=1$ ч) приводит к повышению ее защитных свойств, что связано с уменьшением ее пористости и образованием оксида бериллия. Защитное действие пассивной пленки подтверждается более низкими значениями привеса по сравнению с изменением массы образцов после механической обработки. Это объясняется образованием защитной пленки и на границах зерен соединений шестивалентного хрома (повышается химическая стойкость границ, вдоль которых происходит преимущественное окисление). Процесс окисления образцов с нанесенной пассивной пленкой подчиняется степенному закону с различными значениями показателя n . При температурах до 750°C практически нет окисления бериллия. После достижения температур выше 800°C металл становится незащищенным перед процессом окисления.

Предотвращение окисления бериллия пассивной хроматной пленкой позволило производить термообработку изделий из бериллия в печах с окислительной атмосферой. Защитные свойства пассивной хроматной пленки в общеклиматических условиях, при повышенных температурах позволили широко внедрить данный процесс для защиты ответственных конструкционных деталей из бериллия в авиационно-космических изделиях, таких как тормоза, зеркала, детали гироскопа, рамки остекления, платформы, окна рентгеновских аппаратов [4, 5]. Способ защиты бериллия от окисления защищен патентом.

Покрытие, полученное пассивированием в растворе $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HF}$, хорошо защищает тормозные диски от окисления в атмосферных условиях, но не предохраняет от контактной коррозии с углеродом во влажных средах. Частишки углерода остаются на дисках после торможения при соприкосновении с углеродными накладками. Язвенный характер контактной коррозии значительно снижает механические свойства тормозных

дисков. Поэтому появляется необходимость в применении лакокрасочного покрытия (ЛКП), которое может служить барьером, препятствующим диффузии катионов бериллия и ограничивающим доступ агрессивной среды к защищаемой поверхности. Кроме того, пассивная пленка повышает адгезию ЛКП.

Результаты испытаний тормозных дисков (в тропической камере в течение 21 суток) в с ЛКП и различной подготовкой поверхности показали (табл. 7), что покрытие на основе эмали КО-814 (лак КО-85 + алюминиевая пудра ПаП-1), состав 1-14 и эмаль КО-88 имеют удовлетворительную адгезию к бериллию с пассивными пленками (с наполнением и без наполнения) и к анодированному в хромовой кислоте. Помимо этого, такие покрытия выдерживают без разрушения 10 циклов обжига.

При испытании в тропической камере образцов с частицами углерода и без него отмечено, что лучшие результаты получены для покрытия на основе эмали КО-814 и состава 1-14.

Выбранные системы защиты обеспечили оптимальный уровень ПДК вредных выбросов. С учетом технологичности эмали на тормозные диски серийного выпуска наносили эмаль КО-814 при толщине покрытия менее 100 мкм (ТР 1.2.654–85).

Были проведены заводские испытания тормозных дисков по режиму ЛИ-14 (ММ 1.05-15-133). Изделие в состоянии поставки испытание на влагостойкость выдержало. На тормозном диске с системой защиты после эксплуатации и климатических испытаний следов коррозии не обнаружено. Система защиты позволила полностью исключить вредные выбросы (аэрозоли бериллия) и обеспечить работоспособность материала в натурном объекте, что подтверждается актом заводской санитарной лаборатории.

После разработки уникальной системы защиты стало возможным применение бериллиевых дисков в тормозах колеса КТ-182 (рис. 5), что обеспечило снижение массы тормозов в 2,5 раза (в сравнении со стальными) и улучшение их энергетических характеристик [6, 7].

В процессе выпуска дисков возникли дополнительные технологические трудности – например, для исключения коробления после термообработки изделие фиксировали с определенным усилием; требовалось удаление острых кромок, чтобы избежать сколов и т. д.

Таблица 7

Результаты испытаний тормозных дисков с ЛКП и различной подготовкой поверхности

Подготовка поверхности	Покрытие	Адгезия, балл, ЛКП после выдержки в дистиллированной воде, сут			Число обжигов	Присутствие углерода*	Время до появления коррозии, сут
		без выдержки	3	8			
Пассивирование в растворе $K_2Cr_2O_7+HF$	Два слоя эмали КО-814	2	3	3	10	+	Без коррозии
	Состав 1-14	2			Без обжига	+	5
	Эмаль КО-88	3			10	+	Без коррозии
Пассивирование наполнителем	Два слоя эмали КО-814	—	2	2–3	10	+	Без коррозии
	Состав 1-14	2	3	3	Без обжига	+	—
	Эмаль КО-88	—	—	3	10	+	5
Анодирование в растворе Cr_2O_3	Два слоя эмали КО-814	2	3	3	10	+	Без коррозии
	Состав 1-14				Без обжига	+	—
	Эмаль КО-88					+	5

* Знак «плюс» (+) и «минус» (-) означает наличие или отсутствие углерода.

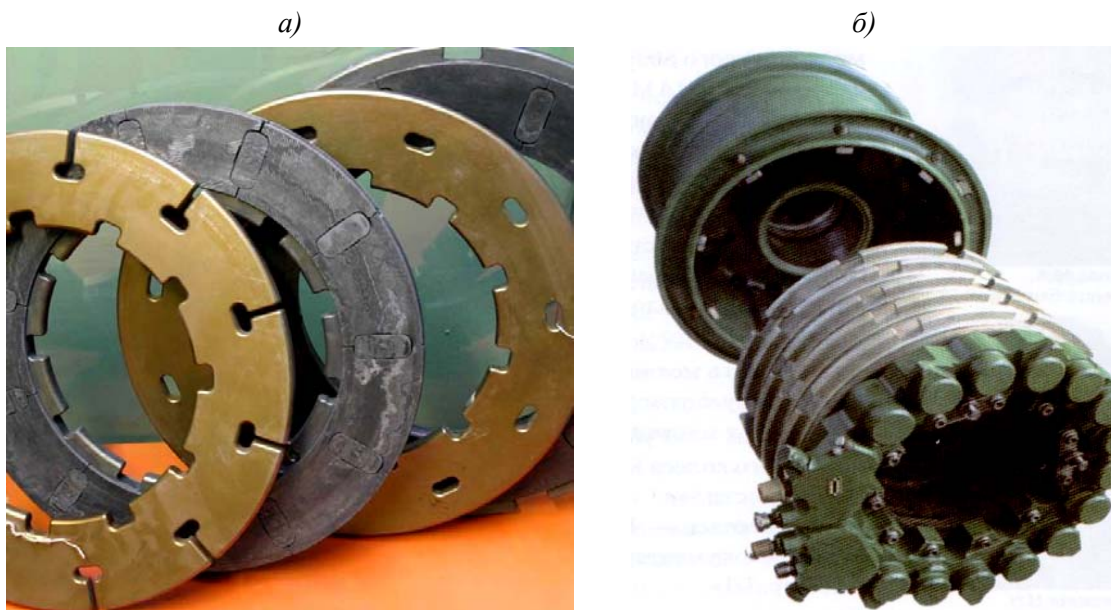


Рис. 5. Внешний вид тормозных дисков (а) и тормозного колеса КТ-182 (б)

Проведенные на заводе «Рубин» испытания показали отличные результаты (из 400 шт. дисков с системой защитных покрытий испытано каждое двенадцатое изделие), что послужило основанием применить тормозные диски на ВКС «Буран», что подтверждается актом внедрения (рис. 6).

Полученные при решении задач материалы и технологии широко используются в народном хозяйстве: термообработанная пассивная пленка + высокотемпературная ресурсная эмаль ЭВВФ-4 внедрены в атомной промышленности (три комплекта); пластины, фольга используются в рентгеновских аппаратах и для входных окон в медицинском и специальном приборостроении (разработанная система защиты обеспечивает их экологическую чистоту – серийно выпускается около 1500 шт. в год); применение системы покрытий позволяет проводить объемную штамповку изделий из бериллия без металлических чехлов – это предохранило сотрудников от вредных выбросов, привело к повышению КИМ металла, снижению трудоемкости процесса.

Кроме того, система защиты нашла применение в облегченных крупногабаритных оптических зеркалах для космической оптикоэлектронной аппаратуры.

Таким образом, бериллий выдвигается в ряд важнейших конструкционных материалов. Проведенный комплекс исследований по внедрению новых технологических процессов производства изделий из бериллия позволил создать высокоэффективную конструкцию, обеспечивающую прогресс в авиационной технике [8].

"УТВЕРЖДАЮ"
 Главный инженер предприятия
 п/я А-3282
 В.С. Раизин
 1987 г.

"УТВЕРЖДАЮ"
 Руководитель предприятия
 п/я А-1128
 А.Н. Зоканов
 1987 г.

ТЕХНИЧЕСКИЙ АКТ ВНЕДРЕНИЯ

" " 1987 г.

Мы, нижеподписавшиеся, представители предприятия п/я А-1128
 нач. цеха 09 тов. Денисенко Н.А.

(должность, фамилия, инициалы)

и предприятия п/я А-3282 руководитель группы Аксенова Марина

Андреевна

(должность, фамилия, инициалы)

составили настоящий акт в том, что разработанный (ая) предприятием
 п/я А-1128 по работе: "Разработка и внедрение системы анти-
 коррозионных покрытий применительно к изделию КТ-182 для БУС "

плану новой техники

внедрен в производство в цехе 09 предприятия п/я А-1128
 предприятия п/я А-3282 цех " 01 *впервые*

Перечень внедренных работ по теме

п/я	Содержание работы (фактическое выпол- нение работы соответст- вует в соответствии с планом новой тех- ники)	Достигнутая эффективность	
		Техническая (запол- няется в соответст- вии с планом новой техники)	Годовой эко- номический эф- фект (в тыс руб.)
1.	Разработана и внедрена система антикоррозионных покрытий применительно к изделию КТ-182 для БУС	Позволило повысить эксплуатационную на- дежность изделия, обеспечить условия безопасной работы обслуживающего пер- сонала	Определить не представ- ляется воз- можным, из- отсутствия аналога.

Представители предприятия
 Рук. группы
Аксенова М.А.
 10/12/87
 Зам. главного металлурга
Меркулов М.М. Меркулов

Представители предприятия
 Начальник сектора
Каськов В.С.
 Нач. цеха 09
Денисенко Н.А.

*Не введено в эксплуатацию
 системы покрытия*

Рис. 6. Акт внедрения системы защитного покрытия

ЛИТЕРАТУРА

1. Фридляндер И.Н., Яценко К.П. и др. Бериллий – материал современной техники. М.: Металлургия. 1992. 128 с.
2. Каськов В.С., Сигачева Л.Р., Трускова Т.А. Изучение окисления бериллия //Защита металлов. 1986. №5. С. 805-806.
3. Каськов В.С., Яценко К.П. и др. Повышение термодинамических свойств бериллия в окислительной среде. Киев: Наукова думка. 1987. С. 141-144.
4. Каськов В.С., Жирнов А.Д. Изготовление конструкционных изделий из бериллия в ВЭТЦ ВИАМ и их применение в различных отраслях науки и техники /В сб. Авиационные материалы и технологии. Вып. Бериллий – конструкционный материал XXI века. М.: ВИАМ. 2000. С. 19-22.
5. Каськов В.С., Жирнов А.Д. и др. Антикоррозионная защита бериллиевых тормозов //Авиационная промышленность. 1991. №1. С. 17-18.
6. 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.
7. Каськов В.С. Бериллий и материалы на его основе /В сб. Авиационные материалы и технологии: Юбилейный науч.-технич. сб. (приложение к журналу «Авиационные материалы и технологии»). М.: ВИАМ. 2012. С.222-226.
8. Машиностроение: Энциклопедия /Под ред. К.В. Фролова. Т. II-3. М.: Машиностроение. 2001. С. 626-633.
9. В.С. Каськов. Бериллиевые тонкие вакуумно-плотные фольги, обеспечивающие коррозионную и экологическую безопасность изделий //Цветные металлы. 2012. № 7. С. 74-76.
10. Е.Н. Каблов. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года /В сб. Авиационные материалы и технологии: Юбилейный науч.-технич. сб. (приложение к журналу «Авиационные материалы и технологии»). М.: ВИАМ. 2012. С. 7-17.
11. В.В. Антипов. Стратегия развития титановых, магниевых, бериллиевых и алюминиевых сплавов /В сб. Авиационные материалы и технологии: Юбилейный науч.-технич. сб. (приложение к журналу «Авиационные материалы и технологии»). М.: ВИАМ. 2012. С. 157-167.