

Защита нержавеющей стали от взаимодействия с бериллием

АЛЬТОВСКИЙ Р. М., ВАСИНА Е. А.

УДК 621.039.531:621.039.532.5

Бериллий, даже при относительно низких температурах, взаимодействует со многими металлами, находящимися в контакте с ним. В результате этого образуется слой хрупкого бериллида соответствующего металла, а также зона твердого раствора бериллия в металле. При температуре 550—600°С бериллий интенсивно реагирует с нержавеющими сталями, медью, никелем, железом, цирконием и сплавами типа алюминия, хромеля [1, 2]. Установлено сильное взаимодействие бериллия с нержавеющей сталью 1X18H9T, техническим железом, сплавом ЖС6-К и молибденом [3]. При 800°С и длительности испытаний всего 6 ч на стали и техническом железе наблюдалось образование слоев взаимодействия толщиной 50—100 мкм.

Для защиты металлов от взаимодействия с бериллием необходимо использовать диффузионные барьеры, одним из которых может быть BeO , поскольку коэффициент диффузии бериллия в BeO меньше, чем, например, в железе и других компонентах стали [4, 5]. Оксид бериллия — один из наиболее инертных материалов по отношению к различным металлам. Она не взаимодействует с молибденом, танталом, вольфрамом и сплавом вольфрам — рений при температурах 2200; 2550; 2300 и 2250°С соответственно [6].

Покрытие из BeO на бериллии наиболее удобно получать методом анодирования. Ранее [7, 8] изучена кинетика анодирования бериллия и показано [9], что анодирование существенно повышает коррозионную стойкость бериллия в газовых средах.

Настоящая работа — продолжение исследований [7] по разработке методики анодирования бериллия в хромовой кислоте и изучения взаимодействия анодированного бериллия с нержавеющей сталью 1X18H9T.

Методика эксперимента. Анодировали образцы из дистиллированного бериллия чистотой 99,7%, вырезанные из заготовок бериллия, полученных методом горячего прессования и выдавливанием. Анодирование проводилось в растворах хромовой кислоты с использованием принятой для этой цели схемы. Толщина пленки определялась оптическим методом на двойном микроскопе Линника (МИС-11) по известной методике [10], а пористость наружного слоя — наполнением веретенным маслом [11]. Совместимость исследовали методом диффузионной пары. Образцы бериллия и стали предварительно шлифовали и загружали в молибденовый контейнер с пробкой. Образцы анодированного бериллия ставили на испытание без шлифовки. В контейнер образцы запрессовывали при давлении 2—3 т/см², что обеспечивало плотный контакт между образцами.

Контейнеры отжигали при 700°С в вакуумной муфельной печи с молибденовым нагревателем. Динамический вакуум поддерживался в пределах 10^{-3} — 10^{-4} мм рт. ст. Температура измерялась хромель-алюмелевой термопарой с точностью ± 1 —2%. После диффузионных отжигов контейнеры разрезали на электроэрозионной установке на две части вдоль образующей и готовили шлифы. Каждый шлиф исследовали металлографически на микроскопе МИМ-7. Микротвердость измеряли на приборе ПМТ-3 при нагрузке 100 г.

Экспериментальные результаты. Наиболее важные параметры, определяющие качество анодной пленки, — температура ванны и плотность тока, при которой проводится анодирование. На рис. 1 показана зависимость толщины пленки и ее пористости от температуры электролита. Видно, что наибольшая толщина анодной пленки достигается при 10°С. Пористость внешнего слоя при температурах анодирования 0 и 10°С почти одинакова, но с повышением температуры до 18°С увеличивается примерно в 1,5 раза, что, по-видимому, связано с более интенсивным растворением этого слоя электролитом. На рис. 2 показана зависимость толщины и пористости анодной пленки от плотности тока при одинаковом времени анодирования. Как видно из рис. 2, при увеличении количества прошедшего электричества толщина и пористость пленки возрастают. При прохождении одного и того же количества электричества толщина и пористость пленки не зависят от плотности тока. Изменение концентрации хромовой кислоты в изученных пределах (2—20%) не оказывает существенного влияния на качество пленки. Таким образом, меняя условия анодирования (время, плотность тока, температуру), можно в широких пределах изменять толщину и пористость анодной пленки.

Для практического использования можно рекомендовать следующий режим анодирования бериллия в 20%-ной хромовой кислоте (температура электролита 10°С):

Плотность тока, А/дм ²	Время анодирования, ч
10	1
10	2
7	3
5	4

Сплошное и качественное покрытие толщиной 15—20 мкм (пористость внешнего слоя не более 40%) обеспечивается при пропускании 10—20 А·ч/дм².

Ранее [7] было показано, что анодная пленка состоит из тонкого барьерного слоя, непосредственно прилегающего к металлу, и внешнего пористого слоя. С использованием электрохимических и электронно-микроскопических исследований установлено, что толщина барьерного слоя зависит от формирующего напряжения и составляет 30—40 Å; толщина пористого слоя определяется количеством пропущенного электричества. Внешний пористый слой пронизан хаотично расположенными порами диаметром 200—400 Å. По данным рентгеноструктурного анализа анодная пленка состоит из аморфной окиси бериллия, которая кристаллизуется после отжига при 700°С.

При исследовании совместимости незащищенного бериллия со сталью 1X18H9T в вакууме при 700°С

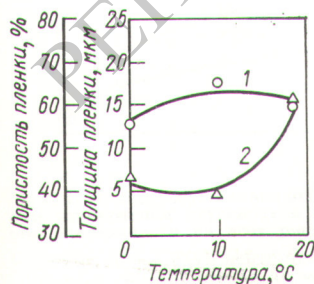


Рис. 1. Зависимость толщины (1) и пористости (2) анодной пленки на бериллии от температуры электролита (20% H_2CrO_4 , 10 А/дм², 1 ч)

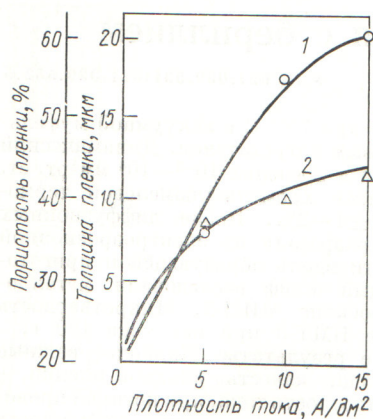


Рис. 2. Зависимость толщины (1) и пористости (2) анодной пленки от плотности тока (20% H_2CrO_4 , 10 °С, 1 ч)

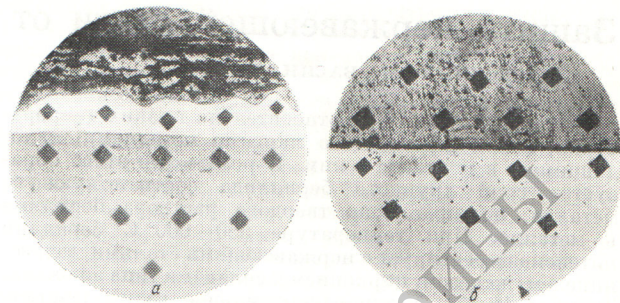


Рис. 3. Микрофотография контакта диффузионной пары сталь 1Х18Н9Т — бериллий (а — незащищенный бериллий; б — анодированный бериллий)

в течение 1000 ч обнаружено образование диффузионной зоны взаимодействия толщиной 100—110 мкм (рис. 3, а).

Рентгеноструктурные исследования на установке УРС-50И показали, что диффузионная зона состоит из слоя интерметаллида FeBe_2 (гексагональная решетка типа MgZn_2 , $a = 4,213 \text{ \AA}$, $c = 6,833 \text{ \AA}$) толщиной 68 мкм и области твердого раствора бериллия в стали толщиной 48—50 мкм. Микротвердость бериллида равнялась 1290 кг/мм². Не исключена возможность растворения хрома и никеля в FeBe_2 в очень малых концентрациях, не оказывающих влияния на параметр решетки интерметаллида. Микротвердость области твердого раствора бериллия в стали изменялась от 398 до 240 кг/мм², т. е. до значений микротвердости исходной стали. Полученные результаты хорошо совпадают с данными работы [3], в которой при взаимодействии технического железа и нержавеющей стали с бериллием также наблюдалось образование слоя FeBe_2 с такой же микротвердостью и зоны твердого раствора. Проверка взаимодействия нержавеющей стали с анодированным бериллием в рекомендованном режиме показала, что отжиг в вакууме при 700° С в течение 40 сут. не изменил структуры и микротвердости стали в пограничной зоне (рис. 3, б). Анодная пленка не растворяется и хорошо предохраняет сталь от взаимодействия с бериллием. После испытаний в течение года методами металлографического и рентгеноструктурного анализа установлено, что при толщине анодной пленки не менее 10 мкм надежная совместимость анодированного бериллия с нержавеющей сталью обеспечивается при температуре до 700° С. При 800° С совместимость обеспечивается лишь в течение 160 сут. Повышение температуры отжига до 850—900° С ведет к образованию диффузионной зоны взаимодействия между сталью

и анодированным бериллием уже через 40 сут. По-видимому, в этих условиях происходит выравнивание диффузионных потоков бериллия в BeO и FeBe_2 и пленка BeO становится «прозрачной» для бериллия.

Таким образом, анодирование бериллия в 20%-ной хромовой кислоте при 10° С обеспечивает его совместимость с нержавеющей сталью во время испытаний в вакууме при температуре 700° С в течение года.

Поступило в Редакцию 4/II 1974 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vickers W. Metallurgy Beryllium. London, Chapman and Hall Z-td, 1963, p. 335.
2. Knapton A., West K. «J. Nucl. Materials», 1961, v. 3, № 2, p. 239.
3. Земсков Г. В., Мельник Н. И. «Металловедение и термическая обработка металлов», 1966, т. 62, № 4, с. 3.
4. Григорьев Г., Павлинов Л. В. «Физика металлов и металловедение», 1968, т. 25, № 2, с. 5.
5. Seddon B., Miss J. Reactor. Croup. Rep. UKAEA, 842 (R), 1965.
6. Fries R. e. a. «J. Nucl. Materials», 1969, v. 32, p. 171.
7. Альтовский Р. М. и др. «Защита металлов», 1969, т. 5, № 2, с. 206.
8. Whitg Z. e. a. Techn. Proceed. 48-th Ann. Convent Amer. Electroplat. Soc. (Boston, Mass., 1961), N-Y, 1961, p. 106.
9. Vachon J. «J. Nucl. Materials», 1952, v. 6, N 1, p. 139.
10. Боговлянский А. Ф. «Заводск. лаборатория», 1956, № 1, с. 64.
11. Томашев Н. Д., Бялобжеский А. В. «Заводск. лаборатория», 1951, № 3, с. 307.