



**НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ЯДЕРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

«МОСКОВСКИЙ ИНЖЕНЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ»

Кафедра «ФИЗИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ МАТЕРИЛОВЕДЕНИЯ»

**КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЛЕГКИХ
МЕТАЛЛОВ:
СПЛАВЫ БЕРИЛЛИЯ**

И.И. Чернов

МОСКВА-2016 г.

СВОЙСТВА БЕРИЛЛИЯ

Be состоит из изотопа ${}_4\text{Be}^9$ с атомной массой 9,01 и плотностью 1848 кг/м³.

Be имеет **2** кристаллографические модификации:

- **α-Be** с ГПУ решеткой, существующий до 1254 °С,

- и **β-Be** с ОЦК решеткой, существующий

при температуре от 1254 до 1284 °С – *температуры плавления металла.*

С точки зрения строения кристаллической решетки и уникальности физико-механических свойств бериллий можно отнести к категории *парадоксальных металлов.*

СВОЙСТВА БЕРИЛЛИЯ

Be имеет высокие электро- и теплопроводность, температуры плавления и кипения, стойкость против атмосферной коррозии при температурах до ~ 900 К, размерную и конфигурационную стабильность, *низкое сечение захвата тепловых нейтронов* и *высокое сечение рассеяния нейтронов*, *малый удельный вес* и *большое значение модуля нормальной упругости*.

По *удельным* жесткости (E/ρ), прочности (σ_B/ρ или σ_T/ρ) и *теплоемкости* он **превосходит все другие материалы**.

СВОЙСТВА БЕРИЛЛИЯ

По электро- и теплопроводности Be уступает лишь Ag, Cu, Au и Al

Но! При одинаковом весе Be самый лучший проводник электричества и тепла среди *всех металлов*, а при низких (*азотных*) температурах он превосходит их и по абсолютным значениям.

Обладая *низкой плотностью* и более высокой, чем у стали, *жесткостью*, **Be имеет рекордно высокий удельный модуль**, в **5–6** раз превосходящий эту характеристику для других конструкционных материалов.

В значительной степени все вышеотмеченное относится и к удельной прочности (до 40 км).

СВОЙСТВА БЕРИЛЛИЯ

Хорошее сочетание *жесткости, прочности и низкого удельного веса* позволяет *резко уменьшить* вес конструкций, изготовленных из Be.

Другие характеристики Be, важные для практических приложений:

- высокое сопротивление износу и ползучести,
- демпфирующая способность,
- магнитная восприимчивость, близкая к нулю,
- совместимость со сталями по коэффициенту термического расширения,
- «прозрачность» для рентгеновского излучения,
- *очень низкое сечение захвата тепловых нейтронов,*

Такие уникальные свойства бериллия делают его весьма привлекательным материалом для использования в технике, включая применения в активной зоне реакторов на тепловых нейтронах.

СВОЙСТВА БЕРИЛЛИЯ

Механические свойства бериллия зависят от степени чистоты, технологии производства, микроструктуры, текстуры.

В связи с этим свойства Ве изменяются в широких пределах:

$$\sigma_{\text{в}} = 280\text{--}700 \text{ МПа}; \sigma_{\text{т}} = 230\text{--}680 \text{ МПа}; \delta = 2\text{--}20 \text{ \%}.$$

Как будет показано ниже, с использованием специальной технологии можно получать Ве со значением δ выше 100 %).

СВОЙСТВА БЕРИЛЛИЯ

В практике конструирования и эксплуатации металлических изделий в машиностроении известно, что:

- при $\delta = 2\%$ пластичность металла достаточна для компенсации посадочных напряжений;
- $\delta = 4\div 6\%$ обеспечивает равномерное распределение напряжений в соединениях металлов;
- $\delta = 10\div 15\%$ позволяет эксплуатировать металл в конструкциях с концентраторами напряжений.

Для расширения использования Be в машиностроении необходимо создавать сплавы Be с **достаточной пластичностью**.

Характерной особенностью Be является **анизотропия** его свойств.

СВОЙСТВА БЕРИЛЛИЯ

Вследствие значительной анизотропии механических свойств (например, $\tau_{(11\bar{1}22)}/\tau_{(0001)} \geq 10^2$, где τ – напряжение сдвига) в Be при деформации формируется *текстура*, степень совершенства которой зависит главным образом от температуры и степени деформации.

Одним из таких свойств является *анизотропия коэффициента термического линейного расширения* монокристалла бериллия вдоль и поперек гексагональной оси, которая, в сочетании с высокими упругими модулями и температурой плавления, является причиной больших термических микронапряжений в поликристаллическом металле.

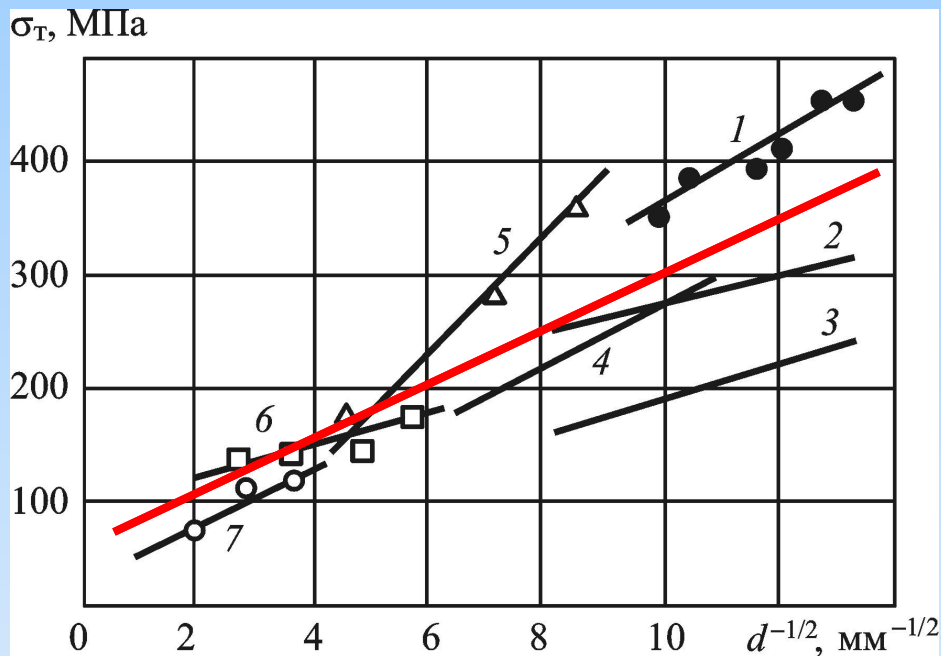
Например, при 20 °С величины α_{\parallel} вдоль гексагональной оси и α_{\perp} поперек отличаются на ~20 %.

Предел текучести σ_T поликристаллического Be в зависимости от размера зерна d описывается соотношением Холла–Петча:

$$\sigma_T = \sigma_i + K_y d^{1/2},$$

где σ_i и K_y – константы. σ_i близко к критическому напряжению сдвига монокристаллического Be, а K_y характеризует прочность блокирования дислокаций при передаче деформации от зерна к зерну. Зависимости σ_T от $d^{-1/2}$ для различных сортов Be приведены на следующем слайде.

СВОЙСТВА БЕРИЛЛИЯ



Бериллий, полученный по разной технологии и содержащий разную концентрацию ВеО: с уменьшением размера зерна возрастают прочностные свойства

Однако необходимо отметить, что вышеприведенное уравнение можно применять с некоторыми замечаниями: оно **не учитывает изменение деформации и упрочнение** с повышением степени деформации, наличие частиц второй фазы, плотность точечных дефектов и другие факторы.

СВОЙСТВА БЕРИЛЛИЯ

Низкие значения δ – существенный недостаток Be, обусловленный особенностями его электронной структуры и кристаллической решетки, а также чистотой металла.

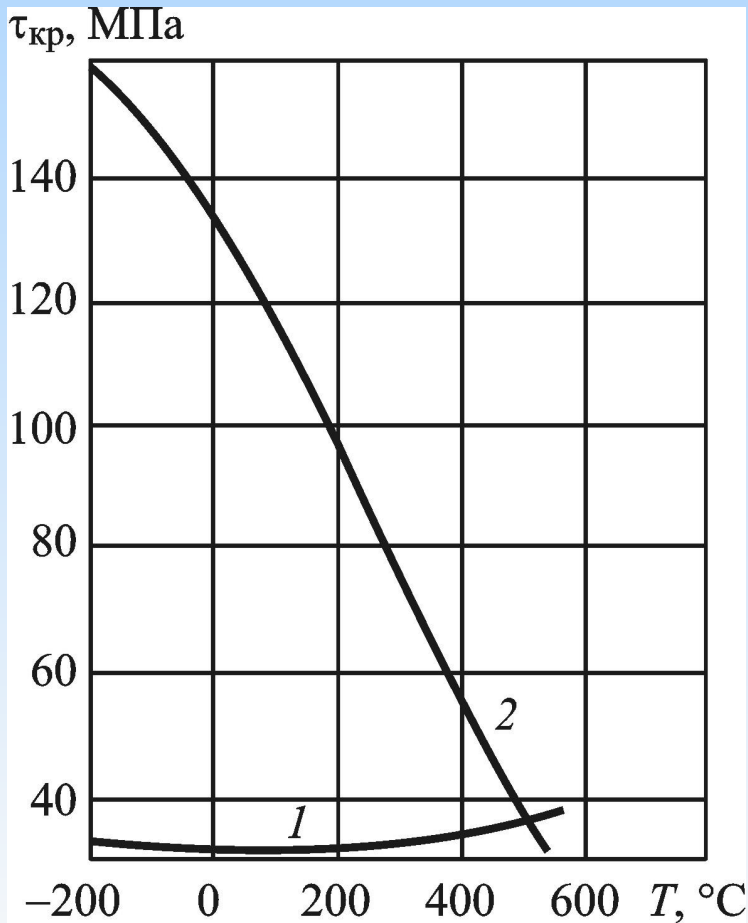
Поведение электронов в бериллии *существенно отличается* от *модели свободных электронов* и описывается сферически несимметричными волновыми функциями для электронов p -оболочек: перекрытие p -оболочек происходит в плоскостях базиса $\{0001\}$ и отсутствует в направлении *гексагональной оси*, из-за чего силы межатомной связи носят направленный (*ковалентный*) характер в плоскости базиса в направлении $\langle 1\ 1\bar{2}\ 0 \rangle$ и *металлический* – вдоль гексагональной оси.

Такой характер межатомных сил обуславливает особенности кристаллического строения – решетка бериллия «*сжата*» вдоль гексагональной оси, или – «*растянута*» вдоль направления $\langle 1\ 1\bar{2}\ 0 \rangle$: отношение $c/a = 1,567$ весьма малое по сравнению с «идеальной» ГПУ решеткой с достаточно высокой пластичностью ($c/a = 1,633$).

СВОЙСТВА БЕРИЛЛИЯ

Зависимость критического напряжения сдвига $\tau_{кр}$ от температуры для монокристалла бериллия:

1 – базисная плоскость {0001}; 2 – плоскость призмы {10 $\bar{1}$ 11}



Видно, что наиболее сильное влияние температура оказывает на $\tau_{\{10\bar{1}10\}}$.

При пластической деформации Be в условиях поперечного скольжения винтовых и переползания краевых дислокаций (при температуре выше 200–400 °C) образуется **мелкоячеистая структура**.

Размер ячеек d экспоненциально зависит от температуры T деформации:

$$d \sim Ae^{\alpha_t T},$$

где $\alpha_t = 4 \cdot 10^{-3}$ град $^{-1}$; A – константа.

Плотность дислокаций в ячейках оказывается очень высокая ($> 10^{14}$ м $^{-2}$).

Наличие неоднородных по строению ячеек с высокой плотностью дислокаций леса делает Be **весьма хрупким** с $T_{хр} = 170 \div 190$ °C.

СВОЙСТВА БЕРИЛЛИЯ

Вследствие особенностей строения атома бериллий *не образует непрерывных твердых растворов* ни с одним из элементов таблицы Д.И. Менделеева.

В природе нет химических элементов, растворимых в Be более 10 %.

Более того, в природе нет химических элементов, растворимых в Be более 1 % при температурах ниже $T_{\text{хр}}$.

При более высоких температурах (800 °C и выше) ограничено растворимы в бериллии Cu (~8 %), Ni и Ag (~5 %), Co (~4 %), Pd и Au (около 3 %), Re (1 %), Ru (около 1 %), Fe (менее 0,4 %), Al (менее 0,35 %), Zr (менее 0,3 %).

Растворимость других элементов менее 0,1 %.

СВОЙСТВА БЕРИЛЛИЯ

Бериллий образует и химические соединения с большинством элементов таблицы Д.И. Менделеева из числа изученных на сегодня.

Это обусловлено тем, что Ве является *наиболее электроотрицательным металлом*, склонным к образованию соединений – бериллидов.

Обращает на себя внимание необычный стехиометрический состав бериллидов, обогащенных атомами бериллия, например, MeBe_{13} , MeBe_{17} , $\text{Me}_5\text{Be}_{21}$, MeBe_{22} .

Вследствие трудностей получения *чистейшего бериллия* не изучено его взаимодействие с целым рядом элементов.

СВОЙСТВА БЕРИЛЛИЯ

Серьезными недостатками Be являются:

- *токсичность* (попадая в дыхательные пути, он вызывает тяжелое легочное заболевание – бериллиоз; на коже бериллиевая пыль, мелкие частицы вызывают зуд, а попадая в ранки – опухоли и язвы);
- *высокая стоимость*, связанная с малой распространенностью в природе (~ 0,0005 %);
- *низкие пластичность и технологичность*.

Еще более токсичными являются порошкообразные оксид и галогениды (фторид и хлорид) бериллия.

Причины хрупкости бериллия

Одним из препятствий для образования совершенной ячеистой субструктуры в процессе деформации Be являются:

- **выделения второй фазы,**
- **наличие примесей** в твердом растворе.

Причины хрупкости бериллия

Межатомные связи в Be определяют и элементарные процессы пластической деформации и разрушения, которые можно назвать **вторичными** причинами хрупкости:

- плоскость базиса является плоскостью **легкого скольжения и разрушения одновременно**, причем напряжение скольжения слабо зависит от температуры;

- при комнатной температуре отсутствуют небазисные (например, призматические) системы скольжения;

- при низких температурах напряжение скольжения и **скорость деформационного упрочнения** в призматической системе $\{10\bar{1}0\} \langle 110 \rangle$ **на порядок выше**, чем в базисной $\{0001\} \langle 110 \rangle$, и быстро уменьшается с ростом температуры.

Причины хрупкости бериллия

Межатомная связь не является радиально-симметричной, т.е. кристаллическая решетка Be при температурах $T_{\text{хр}}$ обладает **всего четырьмя независимыми системами скольжения** – по две в плоскостях базиса и призмы с общим направлением скольжения $\langle 11^{\square}20 \rangle$, тогда как для сохранения сплошности в процессе деформации **необходимо не менее пяти независимых систем** (критерий Мизеса-Тейлора).

Причины хрупкости бериллия

Наличие частично *направленных (ковалентных)*
межатомных связей

- повышает сопротивление пластической деформации
при понижении температуры,
- увеличивает анизотропию,
- обуславливает снижение относительного удлинения.

Некоторое повышение пластичности с ростом температуры является результатом *термоактивации*, позволяющей дислокациям перемещаться *даже в решетке с направленными связями.*

Причины хрупкости бериллия

Другой важной причиной низкой пластичности Ве являются *примесные элементы*.

Технически чистый Ве вследствие высокой химической активности по существу представляет собой сплав типа Ве + ВеО + С + (0,1–0,5) % других примесных элементов.

Ве технической чистоты содержит **до 1% примесей** металлических элементов и примерно столько же неметаллов. Примеси входят в *твердый раствор*, образуют *дисперсные интерметаллидные фазы* с бериллием и между собой.

Наличие примесей тормозит движение дислокаций и является одной из причин *хладноломкости* ($T < 230\text{ °C}$) и *красноломкости* ($T = 450\text{--}650\text{ °C}$) технического бериллия.

Причины хрупкости бериллия

Под **хладноломкостью** понимают охрупчивание металлов при пониженных температурах испытаний.

Хладноломкий металл разрушается с малыми пластическими деформациями при низких температурах.

Температура хрупко-вязкого перехода ($T_{\text{хр}}$) зависит от вида деформации (растяжение, изгиб и др.), размера зерна, текстуры, состояния материала и **не является его константой**.

При хладноломкости $T_{\text{хр}}$ связана с размером зерна d :

$$T_{\text{хр}} \sim Bd^{1/2},$$

где $B = \text{const}$. То есть **уменьшение размера зерна** позволяет **снизить температуру хрупко-вязкого перехода**.

Причины хрупкости бериллия

Явление «*красноломкости*» Вe технической чистоты при более высоких температурах связывают с образованием на границах зерен легкоплавких эвтектик (Be–Al, Be–Al–Si и др.) и одновременным дисперсионным упрочнением матрицы зерен.

Из-за смещения баланса прочности зерен и границ в сторону первых наблюдается *зернограничное разрушение, т.е. явление красноломкости.*

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ БЕРИЛЛИЯ

Стандартный потенциал Ве составляет $-0,8$ В. Это свидетельствует о его *способности пассивироваться*.

В нейтральных средах, не содержащих хлоридов и сульфатов, Ве пассивируется в широком интервале потенциалов; в воде высокой чистоты Ве стоек.

Бериллий коррозионно-устойчив на воздухе при температуре ниже 400 °С.

При температуре более 600 °С на поверхности металла образуется оксид бериллия.

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ БЕРИЛЛИЯ

Сопротивление коррозии Be в воде в присутствии хлоридов и сульфатов, а также с увеличением $pH > 6,5$ уменьшается; оно падает с ростом температуры выше $300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Поэтому при использовании Be при температуре **воды выше $300\text{--}350\text{ }^{\circ}\text{C}$** его очехловывают, например, сплавами циркония.

При давлении в несколько десятков мегапаскалей Be стоек:

- в сухом кислороде до $650\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- в водяном паре и влажном кислороде – до $600\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- в CO_2 – до $700\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- в Na, содержащем $0,01\%$ O_2 , стоек при $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- в Li и эвтектике Pb–Bi стоек при $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕРИЛЛИЯ

При легировании металлов удастся значительно изменить и улучшить их свойства, что является *главной задачей легирования.*

Одной из предполагаемых задач легирования Ве является улучшение его механических свойств, прежде всего, пластичности и вязкости разрушения.

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕРИЛЛИЯ

Повышение пластичности Вк в принципе возможно:

- изменением характера межатомной связи, т.е. увеличением отношения c/a кристаллической решетки до значений, близких к 1,59, соответствующих наиболее пластичным ГПУ металлам;
- нейтрализацией вредного действия примесей внедрения;
- устранением частиц второй фазы;
- измельчением зерна.

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕРИЛЛИЯ

Увеличение c/a легированием растворимыми в Be элементами *может снизить температуру активации пирамидального скольжения* и, следовательно, увеличить число систем скольжения и, в конечном итоге, пластичность.

Эксперименты показали, что легирование Be медью и никелем способствует пирамидальному скольжению при 20 °С, но это не привело к заметному увеличению пластичности.

Легирование бериллия малыми количествами (0,3–0,5 %) элементов, образующими бериллиды и имеющими весьма ограниченную растворимость, приводит, *наоборот*, к увеличению температуры хрупко-вязкого перехода $T_{\text{хр}}$.

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕРИЛЛИЯ

Примеси в Be могут находиться в состоянии пересыщенного твердого раствора и частиц второй фазы внутри зерна и по границам зерен и субзерен.

Именно примеси способствуют хрупкому сколу, усилению двойникования и множественного скольжения, что в конечном итоге способствует росту $T_{\text{хр}}$.

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕРИЛЛИЯ

Есть мнение, что *глубокое рафинирование* и *снижение размера зерна* одновременно позволяют повысить пластичность и прочность (вследствие упрочнения границ зерен), что следует из анализа вышеприведенных формул:

$$\sigma_T = \sigma_i + K_y d^{-1/2},$$
$$T_{xp} \sim B d^{1/2}.$$

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕРИЛЛИЯ

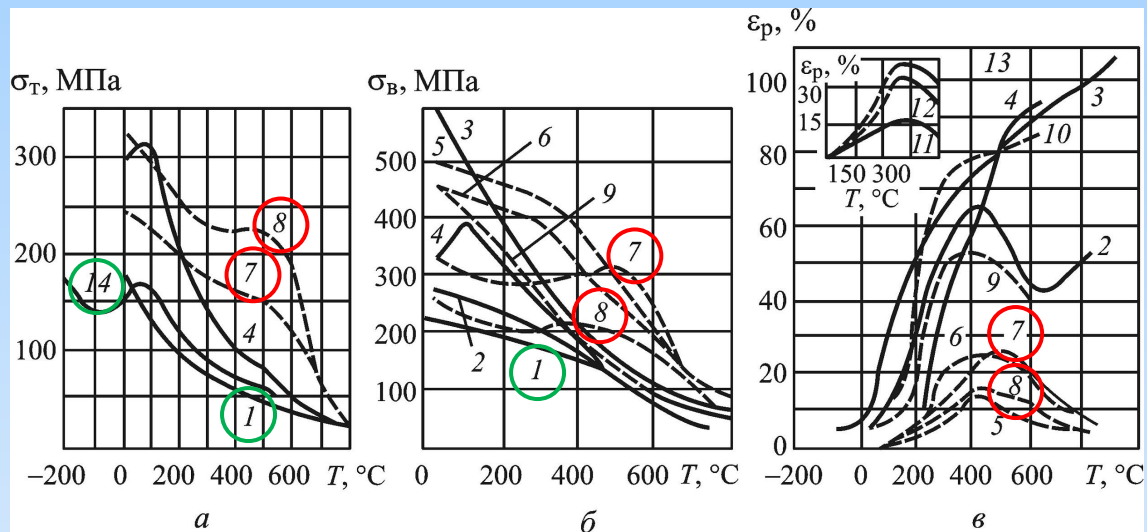
С ростом температуры влияние примесей и легирующих элементов на механические свойства изменяется вследствие смены состояния примесей и добавок в бериллии.

В зависимости от термической обработки Ве может находиться в гомогенизированном (метастабильном) состоянии, а также быть частично или полностью состаренным.

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕРИЛЛИЯ

Кроме того, с ростом температуры изменяется механизм деформации от *дислокационного скольжения* при температурах ниже 400 °С до диффузионного *переползания дислокаций* с порогами и *диффузионной ползучести* при температуре выше 600 °С.

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕРИЛЛИЯ

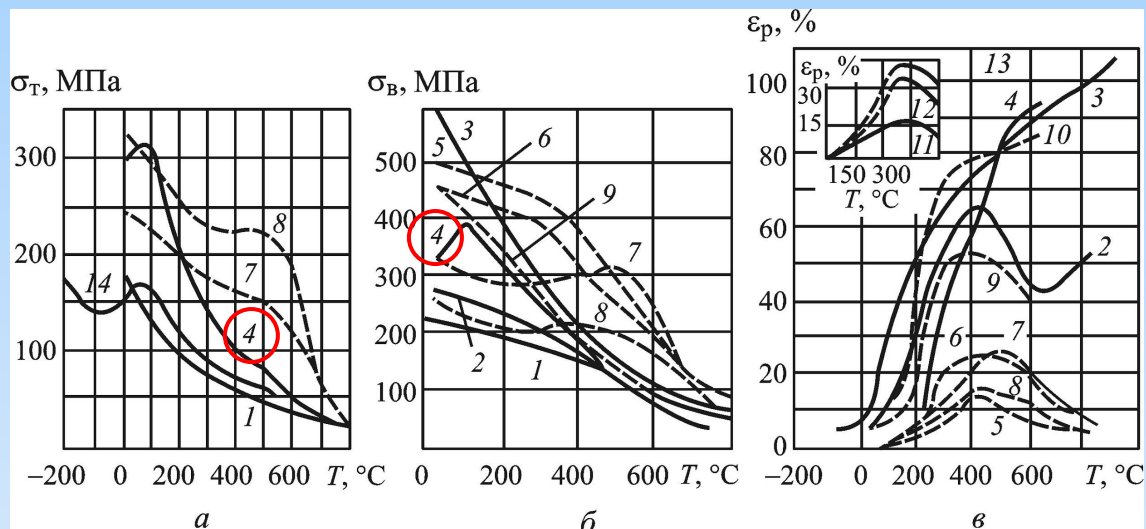


Цифры соответствуют разным способам получения образцов, чистоте Be, термообработкам, размерам зерна и условиям испытаний

У горячепрессованного Be (кривые 7 и 8) в интервале 400–600 °C наблюдается заметное увеличение всех трех механических характеристик, обусловленное *дисперсионным упрочнением* вследствие относительно высокого (по сравнению с образцами 1 и 14) содержания примесных элементов.

У более чистого Be (1 и 14) предел прочности в этом интервале температур изменяется плавно.

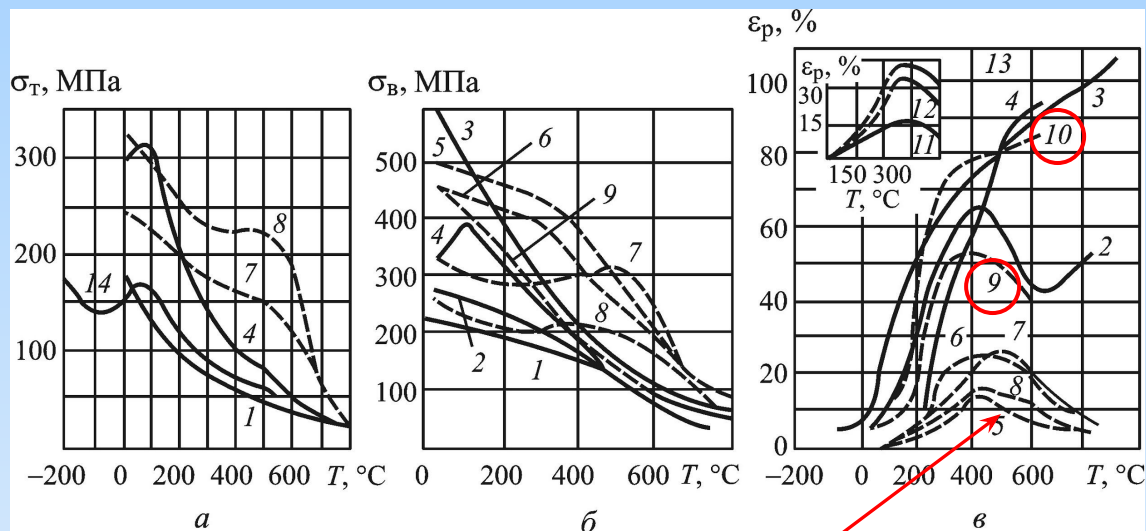
ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕРИЛЛИЯ



Цифры соответствуют
разным способам
получения образцов,
чистоте Be,
термообработкам,
размерам зерна и
условиям испытаний

Уменьшение σ_T и σ_B при низких температурах (кривая 4) связано, по-видимому, с очень низкой пластичностью и преждевременным разрушением вследствие недостаточного сопротивления зарождению и росту трещин.

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕРИЛЛИЯ



Повышение пластичности в интервале температур до 500° С наблюдали при измельчении размера зерна (в, кривые 9 и 10).

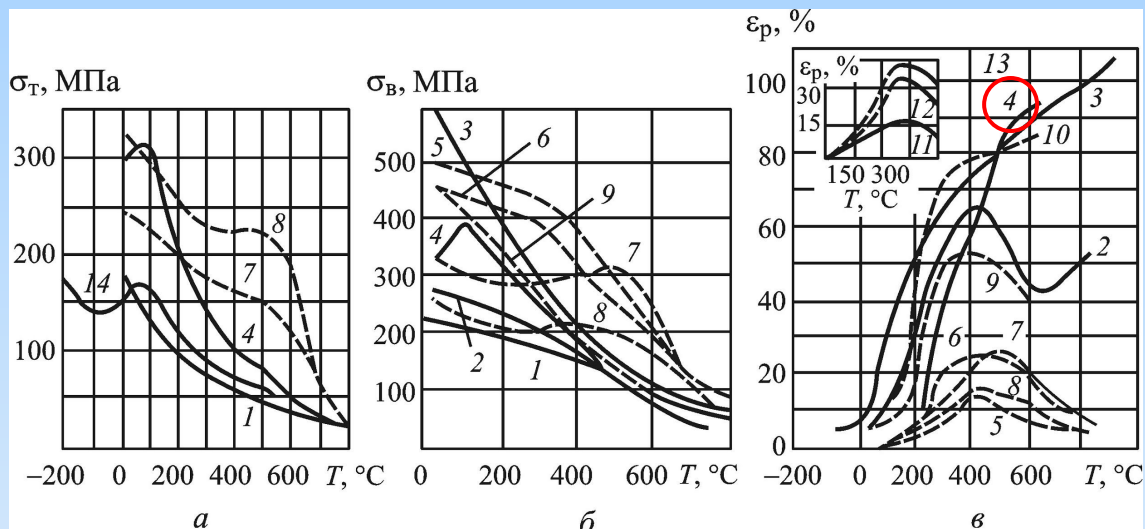
Анализ показывает, что относительное удлинение резко возрастает при некоторой температуре, зависящей от структуры и концентрации примесей.

Наличие на границах зерен легкоплавких эвтектик (в частности, Be-Al или Be-Al-Si), а также дисперсионное упрочнение матрицы заметно снижают запас пластичности в области температур выше 400 °С.

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕРИЛЛИЯ

Связывание Al и Si в соединения путем комплексного (дополнительного) легирования (например, **железом**), глубокое старение для упрочнения границ зерен и рафинирования матрицы, очистка Be от нежелательных примесей **позволяют устранить или ослабить красноломкость бериллия.**

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕРИЛЛИЯ

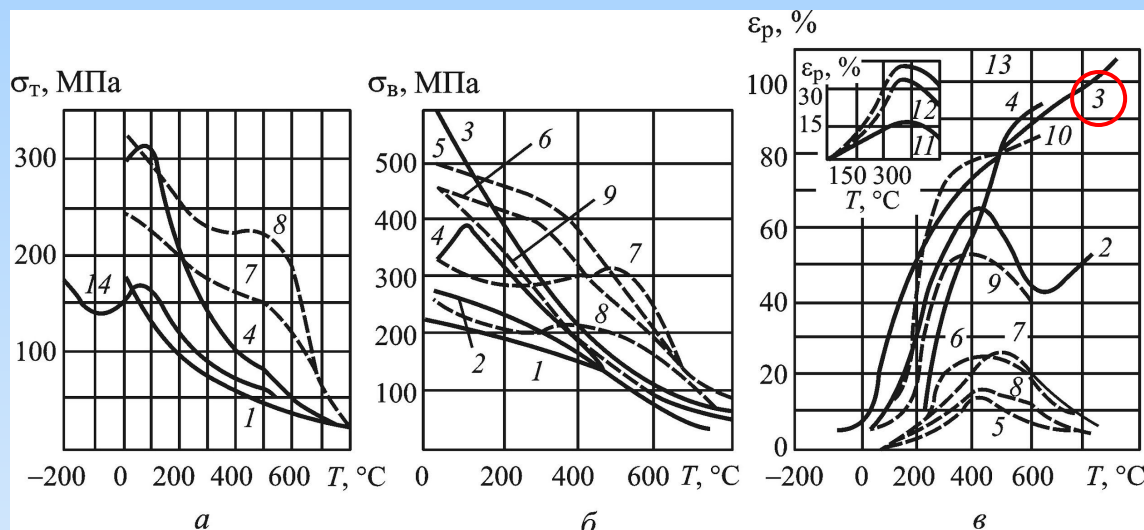


Цифры соответствуют
разным способам
получения образцов,
чистоте Be,
термообработкам,
размерам зерна и
условиям испытаний

Легирование Be цирконием (в, кривая 4, Be с 0,22% Zr)), титаном, иттрием и другими химически активными элементами с большим сродством к примесям внедрения способствует повышению пластичности при температурах выше 200–300 °C.

Эффект достигается вследствие химического взаимодействия вводимых элементов с примесными элементами.

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕРИЛЛИЯ



Цифры соответствуют
разным способам
получения образцов,
чистоте Be,
термообработкам,
размерам зерна и
условиям испытаний

На **в** видно, что относительное удлинение Be (99,9 %) высокой чистоты (кривая **3**) монотонно увеличивается с ростом температуры, достигая 100 % при 800 °С.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОВЫШЕНИЯ ПЛАСТИЧНОСТИ БЕРИЛЛИЯ

Приведенные выше данные по механическим свойствам Be и его сплавов свидетельствуют о существенной зависимости их от вида *предварительной обработки* металла, *технологии* его получения.

Поэтому рассмотрим некоторые технологические приемы, позволяющие в некоторых пределах управлять механическими свойствами, в первую очередь, пластичностью Be.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОВЫШЕНИЯ ПЛАСТИЧНОСТИ БЕРИЛЛИЯ

1. Применение *металлокерамического* Ве является предпочтительнее литого металла. Определенные резервы повышения пластичности Ве связаны с *технологическими операциями* получения порошков, позволяющими регулировать чистоту, размер и форму частичек металла.

Для получения порошков применяют методы механического измельчения крупки или стружки бериллия в дисковых истирателях с бериллиевыми дисками (Россия и Казахстан), либо в ударно центробежных мельницах, где бериллиевая стружка разгоняется потоком инертного газа и ударяется о бериллиевую мишень (США и КНР).

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОВЫШЕНИЯ ПЛАСТИЧНОСТИ БЕРИЛЛИЯ

Технологические операции получения изделий или заготовок из порошкового Ве:

получение слитка → переплав для снижения уровня примесей → дробление слитка на частицы размерами в 10–20 мм → истирание (помол) этих частиц до 10–20 мкм → сортировка (классификация) частиц → компактирование.

Прочность горячепрессованного Ве возрастает с уменьшением среднего размера частиц порошка, однако **оптимальной** величиной считают размер около 7–10 мкм, обеспечивающий максимальное относительное удлинение.

Дальнейшее измельчение порошка с последующим горячим или изостатическим прессованием не улучшает пластичности, что связано **с загрязнением порошка** по мере его измельчения.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОВЫШЕНИЯ ПЛАСТИЧНОСТИ БЕРИЛЛИЯ

2. Глубокое рафинирование методом зонной плавки за восемь проходов позволяет получать Be с высокой пластичностью ($\delta = 140\%$) даже в литом состоянии;

Be с размером зерна 3–7 мкм и чистотой **99,99 %**, полученный путем тройной вакуумной дистилляции и последующей семикратной зонной очистки, имел относительное удлинение $\delta = 400\%$.

Таким образом, глубокая очистка и рафинирование позволяют получать пластичный и даже сверхпластичный бериллий.

Однако эти технологии весьма дороги, малопродуктивны и лишены практической целесообразности.

Спасибо за внимание!