УДК 661.845.2, 62.197.5, 546.45, 66.094.3

ОБРАЗОВАНИЕ И ДЕГРАДАЦИЯ ОКСИДНЫХ ПЛЁНОК НА БЕРИЛЛИИ

Д.А. Давыдов, О.В. Холопова (ВНИИИМ им. А.А. Бочвара, Москва, Россия), Б.Н. Колбасов (ИФТ, РНЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия)

Приводится обзор экспериментальных данных по образованию на поверхности бериллиевых частиц оксидных плёнок и их деградации. При температуре ниже 1000 К эти оксидные плёнки служат эффективным диффузионным барьером, подавляющим химическую активность бериллия, в частности, его воспламенение в среде воздуха и кислорода. При температуре более 1050 К постепенно происходит потеря плёнкой её защитных свойств. Разрушение оксидной плёнки является обязательным условием воспламенения бериллия. В случае малых потерь тепла оно может произойти при температуре менее 1300 К. В неблагоприятных условиях оно происходит при температуре около 2700 К. В присутствии паров воды скорость окисления бериллия значительно возрастает.

Ключевые слова: бериллий, оксид бериллия, оксидная плёнка, окисление, воспламенение.

FORMATION AND DEGRADATION OF OXIDE FILMS ON BERYLLIUM. D.A. DAVYDOV, O.V. KHOLOPOVA, B.N. KOLBASOV. The paper contains a review of experimental data on formation of oxide films on the beryllium particle surface and on degradation of these films. At temperature below 1000 K the films serve as an effective diffusion barrier that suppresses chemical activity of beryllium, in particular its ignition in air and oxygen media. At temperature above 1050 K the oxide films gradually lose their protective properties. Destruction of the oxide films is necessary for beryllium ignition. If the heat losses are small, it may happen at temperature below 1300 K. Under adverse conditions it takes place at about 2700 K. Beryllium oxidation rate noticeably increases in wet gases.

Key words: beryllium, beryllium oxide, oxide film, oxidation, ignition.

ВВЕДЕНИЕ

Для обеспечения безопасности термоядерного реактора, в котором в качестве одного из контактирующих с плазмой материалов применяется бериллий (Be), в частности, Международного термоядерного экспериментального реактора ИТЭР, необходимо предотвратить воспламенение и детонацию (взрыв) бериллиевой пыли, накапливающейся внутри вакуумного корпуса в ходе работы реактора. Ожидается, что количество этой пыли будет достигать нескольких сотен килограммов. Суммарное количество бериллиевой и вольфрамовой пыли, согласно проекту, будет до 700 кг [1]. При приближении к этому количеству пыль должна удаляться из реактора.

Воспламенение бериллиевой пыли возможно при авариях, сопровождающихся прорывом воздуха внутрь вакуумной камеры. Оно существенно затрудняется наличием на поверхности бериллиевых частиц диффузионного барьера в виде оксидной плёнки, образующейся при окислении Be при относительно низких (менее 1000 К) температурах, когда воспламенение бериллия практически невозможно. Разрушение оксидной плёнки является обязательным условием воспламенения Be. В случае малых потерь тепла оно может произойти при температуре менее 1300 К, а при неблагоприятных условиях оно происходит при температуре около 2700 К, приближающейся к температуре кипения Be, равной 2750 К. Поэтому изменение защитных свойств оксидных плёнок на бериллии при изменении температуры, влажности, размера частиц, скорости подвода и отвода тепла играет существенную роль в процессах, которые могут закончиться воспламенением бериллиевой пыли.

ОБРАЗОВАНИЕ ОКСИДНОЙ ПЛЁНКИ

На поверхности большинства металлов образуется оксидная плёнка, свойства которой изменяются в зависимости от среды, температуры и ряда других факторов.

В частном случае бериллия такая плёнка образуется на поверхности частиц при окислении, предшествующем воспламенению, и служит диффузионным барьером, подавляющим его химическую активность.

Скорость окисления металлов зависит не только от температуры и концентрации окислительного реагента, но и от защитных свойств самой оксидной плёнки, а также от характеристик среды: влажности, давления, скорости потока газа, его ионизации. Особые трудности возникают при интерпретации

результатов окисления металлов в воздухе, состав которого зависит от многих факторов и изменяется в широких пределах.

Законы, определяющие кинетику окисления в общем виде, могут быть записаны уравнениями

$$\Delta m^b = kt, \quad (1)$$

$$\text{или } \Delta h^b = k't, \quad (2)$$

$$\text{или } \Delta m^b = B \exp(-E/RT) t, \quad (3)$$

где Δm — привес образца за время t ; Δh — увеличение толщины плёнки за время t ; k и k' — константы скорости окисления бериллия; B — предэкспоненциальный множитель; E — энергия активации окисления; $R = 8,31$ Дж/(моль·К) — газовая постоянная; T — температура; b — величина, определяющая закон окисления. Рекомендуемая [2—5] энергия активации окисления бериллия при $T = 620$ — 1220 К $E = 210$ Дж/моль = $50,3$ ккал/моль. В разных исследованиях эта величина даётся с разбросом от 36 до 470 Дж/моль.

В экспериментах по взаимодействию электролитического литого и прокатанного бериллия с кислородом в области температур 870 — 1270 К в течение 250 — 6000 ч величина b изменялась от $0,3$ до $6,8$. В аналогичных экспериментах с прокатанным бериллием, полученным методом порошковой металлургии, в той же области температур в течение 250 — 8000 ч величина b изменялась от $1,3$ до $6,8$.

При $b < 1$ оксидная плёнка не является защитной. Скорость окисления увеличивается со временем. Этот случай соответствует неизотермическому горению бериллия, когда образующееся во время химической реакции тепло не успевает отводиться от образца и температура увеличивается. Некоторые эксперименты [6] подтвердили возможность неизотермического окисления бериллия в области температур 970 — 1560 К.

Большинство исследователей пришли к выводу, что при температуре менее 1250 К константы скорости окисления бериллия в сухих газах (воздухе, кислороде, углекислом газе) от давления (p) не зависят. Только в одном исследовании авторы нашли, что при окислении Ве в кислороде при давлении около 10 кПа в области температур от 770 до 1170 К $k \sim p^{0,2}$ [7].

При температуре 1500 — 1800 К, т.е. вблизи температуры плавления бериллия, равной 1556 К, в окислительной среде (O_2 , H_2O , CO_2) скорость окисления бериллия резко увеличивается и становится пропорциональной давлению окислительного реагента в степени $0,5$ (в среде O_2 , H_2O) или в степени $0,8$ (в среде NO_2). В этом диапазоне температур процесс окисления протекает по линейному закону ($b = 1$). Окисление является незащитным. В различных экспериментах при линейном законе окисления в области температур 1200 — 1560 К константы скорости окисления $k = k' \rho_{ок}$ (где $\rho_{ок}$ — плотность ВеО) оказались равными от $3 \cdot 10^{-9}$ до $9 \cdot 10^{-5}$ г/(см²·с), т.е. образующийся при нагревании в активной среде оксидный слой допускает дальнейшее ограниченное окисление металла и не является таким активным диффузионным барьером, как в случае алюминия. Возможной причиной этого является нарушение структуры (растрескивание) плёнки ВеО из-за различий в коэффициентах термического расширения расплавленного металла и твёрдого оксида и наличия примесей [7].

При $b > 1$ скорость окисления уменьшается со временем. Окисление является защитным. В исследованиях Эйлко, Грэга и Джэпсона [8], где применялся относительно чистый Ве, содержащий $0,3\%$ ВеО и $0,16\%$ других металлов, скорость окисления при температуре до 920 К непрерывно убывала со временем, достигнув через 300 ч уровня $0,02$ — $0,04$ мкг/(см²·с), но параболической зависимости от времени не подчинилась. По мнению авторов, окисление определялось диффузией ионов Be^{2+} , а отклонение от параболической закономерности было, вероятно, обусловлено изменением содержания примесей в окалине.

При $b = 2$ (параболический закон окисления) измеренные значения констант (k') имеют разброс от $4 \cdot 10^{-18}$ до $2 \cdot 10^{-11}$ см²/с.

Гульбрансен [2] исследовал окисление довольно чистого бериллия в кислороде путём измерения изменения массы шлифованных и полированных образцов на чувствительных термовесах. При давлении 10 кПа результаты опытов выражались следующими уравнениями:

$$\text{для } T = 620\text{—}970 \text{ К} \quad k = 1,8 \cdot 10^{-12} \exp(-8500/RT) \quad \text{г}^2/(\text{см}^4 \cdot \text{с}); \quad (4)$$

$$\text{для } T = 1020\text{—}1170 \text{ К} \quad k = 3,5 \cdot 10^{-3} \exp(-50\,300/RT) \quad \text{г}^2/(\text{см}^4 \cdot \text{с}). \quad (5)$$

Эти уравнения не учитывают начального ускоренного возрастания массы. Они отражают кратковременные (двухчасовые) испытания, в которых зависимость окисление—время носила почти параболический характер.

Зависимость скорости образования оксида бериллия (K) от температуры является экспоненциальной и описывается или уравнением Аррениуса

$$K = B \exp(-E/RT), \quad (6)$$

или уравнением из теории переходных состояний

$$K/T = D \exp(-E/RT), \quad (7)$$

где $D = \alpha \exp(\Delta S/R)$; ΔS — изменение энтропии; α — постоянная [2, 9].

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БЕРИЛЛИЯ С ПАРАМИ ВОДЫ И ВЛАЖНЫМИ ГАЗАМИ

При взаимодействии бериллия с парами воды образуются оксид бериллия и водород по реакции

Скорость образования водорода в зависимости от температуры показана на рис. 1 [10].

Рис. 1. Скорость образования водорода при взаимодействии Be с водяным паром в зависимости от температуры

Рис. 2. Влияние давления на скорость привеса образца Be в парах воды при температуре 970 K: 1 — 1,6 кПа; 2 — 87 Па; 3 — 0,07 Па

Для порошка бериллия крупностью 56 мкм характерно защитное окисление в перегретом паре в области температур 673—698 K при давлении 50—300 кПа. Повышение температуры и давления приводит к ускорению химического взаимодействия с выходом водорода, особенно при

Гидроксид бериллия $\text{Be}(\text{OH})_2$ при атмосферном давлении начинает разлагаться при 500 K, при 770 K разлагается практически полностью. При высокотемпературном окислении $\text{Be}(\text{OH})_2$ не образуется.

В присутствии паров воды скорость окисления бериллия в различных газах значительно возрастает. Кинетика окисления бериллия в газовых смесях ($\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$) мало отличается от кинетики его взаимодействия с одними лишь парами воды.

Скорость окисления бериллия в водяном паре и в смесях газов с водяным паром в отличие от сухих газов сильно зависит от давления. В газопаровых смесях скорость окисления увеличивается с ростом полного давления (рис. 2). При давлении водяных паров 0,07 Па окисление является защитным даже при 970 K в течение 65 ч.

Относительный вклад различных реакций в общее взаимодействие определяется соотношением адсорбции молекул газа и воды на поверхности раздела оксид—газ и относительными скоростями взаимодействия ионов Be^{2+} с адсорбированными молекулами. Преобладающее взаимодействие бериллия с парами воды по сравнению с другими газами в основном объясняется более сильной хемосорбцией молекул воды [11].

температуре выше 873 К (см. рис. 1) [10, 12]. Эти данные хорошо согласуются с другими исследованиями.

Наиболее подробно взаимодействие электролитического бериллия с парами воды изучалось в работе [13]. Исследования проводились в интервале температур 820—1020 К при давлении 0,07—1600 Па. Результаты исследований представлены на рис. 3.

Рис. 3. Влияние температуры на привес бериллиевого образца (Δm , мкг/см^2) в парах воды при давлении $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1,6$ кПа: а — 1 — 820 К; 2 — 870 К; 3 — 920 К; б — 1 — 870 К; 2 — 920 К; 3 — 970 К; 4 — 1020 К

При температуре 820 К и давлении 1,6 кПа окисление практически заканчивается через 100 ч. Общий привес в последующие 200 ч составляет 0,7 мкг/см^2 , что эквивалентно образованию ~10 новых атомных слоёв. При 870 К константа скорости взаимодействия после 80 ч окисления равна 0,06 $\text{мкг}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$. При 920 К потеря защитных свойств оксидной плёнки, образующейся при окислении электролитического бериллия в парах воды (при давлении 1,6 кПа) наступает через 35 ч, при 970 К — через 5 ч и при 1020 К — через 1 ч. При 1020 К уже через 2 ч достигается постоянная скорость окисления, равная 700 $\text{мкг}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$.

Скорость окисления бериллия в парах воды в значительной степени зависит от сорта и чистоты металла [14]. Скорость окисления более грязного порошкового бериллия при 770—820 К больше, чем чистого электролитического металла при 870—920 К.

Наблюдаемая большая летучесть BeO обусловлена примесями паров воды. В сухой атмосфере упругость паров BeO невелика [15].

В работе [16] при исследовании летучести BeO в присутствии паров воды было установлено, что весовые потери BeO представляют собой линейную функцию парциального давления водяного пара и соответствуют реакции

Основной характеристикой устойчивости соединений, связанной с энергией их межатомной связи, является изобарный термодинамический потенциал или свободная энергия их образования, которая определяется уравнением Гиббса—Гельмгольца

$$\Delta Z = \Delta H - T\Delta S, \quad (10)$$

где ΔH — изменение энтальпии.

Более полные данные имеются по теплоте образования, которая мало отличается от значения свободной энергии. Поэтому при сопоставлении прочности химической связи соединений естественно воспользоваться данными по стандартной теплоте их образования [17—19].

Термохимические параметры представляют наиболее фундаментальные количественные характеристики горения, так как теплота и свободная энергия образования оксидов и других соединений металлов лежат в основе расчёта процессов горения.

Образующаяся в процессе окисления на поверхности частиц металла оболочка из тугоплавкого оксида оказывает значительное влияние на процесс горения. С точки зрения физико-химических свойств оксидов наиболее стабильными соединениями являются те, которые имеют максимальное отрицательное значение свободной энергии их образования из элементов.

Теплота и свободная энергия реакции (9) при 1670 К оказались равными 41,5 и 29 ккал/моль соответственно. Изменения энтальпии и свободной энергии для аналогичной реакции, протекающей в газовой фазе, рассчитанные на основании измерений упругости пара BeO [15, 16], оказались равными 108,5

и 57,5 ккал/моль соответственно. Если рассматривать эту реакцию как простую ассоциацию молекул, то теплота реакции слишком велика и скорее соответствует реакции

Отсюда следует, что, хотя твёрдый гидроксид $\text{Be}(\text{OH})_2$ неустойчив при температуре выше 510—570 К и атмосферном давлении [20—24], при высокой температуре он становится устойчивым в газообразном состоянии. В подтверждение этого Гроссвайнер и Зайферт [16] рассчитали энергию связи Be—OH для газовой фазы $\text{Be}(\text{OH})_2$, которая оказалась равной 109 ккал/моль. Отсюда можно заключить, что продуктом взаимодействия BeO с парами воды является гидрооксид бериллия в устойчивой газообразной фазе.

ОКИСЛЕНИЕ БЕРИЛЛИЯ В УГЛЕКИСЛОМ ГАЗЕ

При окислении бериллия в атмосфере CO_2 и CO в области температур 770—1020 К основными реакциями являются

При 770 К обнаружена лишь реакция (12).

При температуре выше 820 К на поверхности бериллия был обнаружен карбид бериллия (Be_2C) [25], но определить, образовался он по реакциям

или при вторичном взаимодействии бериллия с углеродом по реакции

не удалось.

Более вероятно образование Be_2C по реакции (17), а не при прямом взаимодействии газов с Be . Вклад реакции (17) в общее взаимодействие при окислении бериллия в углекислом газе относительно невелик, так как реакция (13) протекает значительно медленнее, чем реакция (12), и главным образом в начале процесса. Поскольку обязательным продуктом реакции (12) является CO , то взаимодействие Be с CO_2 надо рассматривать как окисление Be в смеси газов CO_2 и CO . В этом случае кинетика окисления такая же, как и без CO , несмотря на то, что CO — более активный окислитель [26, 27]. Влияние CO на реакцию (12) обнаружено экспериментально, однако сказываться оно начинает лишь после достижения в реакционном объёме концентрации CO , равной 90% [25]. При такой концентрации CO в смеси наблюдается изменение характера процесса окисления. Наиболее вероятное объяснение этого явления — слабая хемосорбция оксида углерода в присутствии других газов. Это подтверждается также и для смесей $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$.

Характер и параметры окисления Be в кислороде и CO_2 в общем аналогичны.

При окислении Be в CO_2 не обнаружено влияния давления на скорость окисления при $P_{\text{CO}_2} = 0,13$ Па—101 кПа [14], но при давлении больше атмосферного (101—2030 кПа) скорость растёт с увеличением давления [28, 29].

В атмосфере углекислого газа защитные плёнки при окислении бериллия образуются до температуры 1120 К. При 1270 К плёнка разрушается. Более чистый металл окисляется медленнее бериллия технической чистоты.

Наличие в углекислом газе влаги (3% воды) приводит к существенному увеличению скорости окисления. Величина этого эффекта зависит от сорта бериллия в большей степени, чем при окислении в сухой среде. Различие констант скорости окисления для разных сортов бериллия при взаимодействии с влажным углекислым газом достигает трёх порядков. Учитывая, что во влажном газе окисление наблюдается преимущественно по границам зёрен, это различие частично можно объяснить неодинаковой протяжённостью границ зёрен в различных образцах.

ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДНОЙ ПЛЁНКИ

Защитные свойства оксидных плёнок, образующихся на поверхности металлических частиц, приблизительно характеризуются коэффициентом Пиллинга—Бэдворса $\beta = Mp/n\rho_{\text{ок}}$, где M — молекулярный вес оксида; ρ — плотность металла; n — число атомов металла в молекуле оксида; A — атомный вес металла; $\rho_{\text{ок}}$ — плотность оксида.

Согласно очень упрощённой интерпретации правила Пиллинга—Бэдворса [30, 31], если объём оксида металла, образующегося при реакции металла и кислорода, меньше объёма прореагировавшего металла ($\beta < 1$), плёнка оксида металла может иметь несплошную ячеистую структуру и не может надёжно защитить металл от дальнейшего высокотемпературного окисления. Если же объём оксида металла превышает объём прореагировавшего металла ($\beta > 1$), плёнка оксида покрывает металл сплошным слоем и свободно растёт с внешней стороны. Такая плёнка служит эффективной преградой окислению при условии, что температура кипения оксида достаточно велика.

Для бериллия отношение объёма оксида (BeO) к объёму прореагировавшего металла при 300 К $\beta = 1,6$. Для другой температуры нужно внести поправку, учитывающую тепловое расширение. Кроме β , на защитные характеристики оксидной плёнки влияют прочность и пластичность оксида, его адгезия к металлу, способность оксида отслаиваться и растворимость оксида в металле.

При высокой температуре основными термическими свойствами оксидов являются температура плавления, коэффициент теплового расширения, теплоёмкость, излучательная способность и теплопроводность.

Образование конденсированных продуктов при окислении металла приводит к тому, что процесс взаимодействия металла с окислителем выводится из кинетической области и течение процесса начинает определяться диффузионным сопротивлением образовавшегося оксида.

В зависимости от свойств оксидной плёнки изменяется кинетический закон, характеризующий окисление металла во времени. При наличии защитной плёнки ($\beta > 1$) скорость окисления уменьшается с утолщением оксидной плёнки и описывается нелинейным (параболическим, кубическим, логарифмическим) законом [32].

Скорость испарения бериллия значительно уменьшается в присутствии на поверхности образцов оксидной или нитридной плёнки [2]. При средней толщине оксидной плёнки 60 нм упругость пара бериллия уменьшается на порядок величины, а при толщине 500 нм — в 60 раз. Нитридная плёнка толщиной 200 нм уменьшает скорость испарения в 4 раза. Влияние поверхностных плёнок сказывается на скорости испарения тем значительнее, чем ниже температура. Оксидная плёнка заметно уменьшает скорость испарения лишь до температуры 1370—1420 К. При более высокой температуре плёнка отслаивается от поверхности и при достаточно продолжительных опытах мало влияет на скорость испарения [33].

ПОТЕРЯ ОКСИДНОЙ ПЛЁНКОЙ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ

При окислении бериллия в кислороде и воздухе следует различать две температурные области: ниже 970 К, когда образуются защитные оксидные плёнки, и выше 1020 К, когда через некоторое время после начала окисления наступает потеря защитных свойств оксидной плёнки.

Потеря защитных свойств (разрушение) оксидной плёнки является необходимым условием для воспламенения бериллиевых частиц. Большая разница между коэффициентами теплового расширения и плотностью бериллия и его оксида ($\rho_{\text{ок}}/\rho = 1,6$) вызывает сжимающее напряжение в BeO и растрескивание плёнки. Это напряжение растёт с течением времени при увеличении толщины оксидной плёнки (h) и температуры. Поэтому оксидная плёнка теряет свои защитные свойства со временем. Чем меньше температура, тем больше времени требуется для разрушения плёнки. При температуре ниже 1000 К в воздухе или кислороде трещины могут «залечиваться», в то время как при температуре выше 1200 К растрескивание становится доминирующим и плёнки теряют свои защитные свойства. Проникновение газов через трещины к металлической поверхности, не покрытой оксидом или покрытой очень тонким слоем, ускоряет скорость реакции.

Наблюдаемые иногда скачки привеса при низкой температуре (770—870 К) являются результатом разрыва плёнки около концентраторов напряжения.

Температура, при которой оксидная плёнка теряет свои защитные свойства, названа Меллором и Глассманом «переходной» [34]. Для бериллия «переходная» температура близка к температуре кипения бериллия, которая ниже температуры плавления его оксида. Поэтому воспламенение частиц бериллия в неблагоприятных тепловых условиях происходит при высокой (около 2700 К) температуре. Бериллий может гореть парофазным пламенем.

Оксиды могут вступать во взаимодействие с окружающей атмосферой, в частности, с восстановительными средами и со средами, содержащими углерод [35—45]. Обычно тугоплавкие оксиды устойчивы к воздействию различных газовых сред. В сухом воздухе, водороде, кислороде, CO, CO₂ и азоте оксид бериллия устойчив до температур, не превышающих 1970 К. В средах, содержащих галоиды и серу, оксид бериллия неустойчив.

Хотя BeO обладает низкой упругостью пара [37, 38], он быстро улетучивается в присутствии водяных паров при повышенной температуре вследствие образования парообразной Be(OH)₂.

Между чистыми оксидами при температуре намного ниже точки плавления любого из компонентов начинают протекать реакции с образованием жидких эвтектик, что в ряде случаев будет способствовать разрушению оксидной плёнки при горении металла.

Тугоплавкие оксиды, в частности BeO, устойчивы в контакте с карбидами, но при высокой температуре реагируют с ними. Наиболее легко эти реакции протекают в вакууме, где в результате восстановления различных соединений образуется свободный кислород. BeO начинает реагировать с графитом при температуре 2570 К.

Взаимодействие бериллия с газом после потери оксидной плёнкой защитных свойств приводит к значительной коррозии по границам зёрен [13]. Наличие этого взаимодействия по границам зёрен свидетельствует о том, что большой привес образцов ведёт не столько к утолщению плёнки, сколько к её внутреннему разрушению. С этой точки зрения кинетическая кривая будет результатом наложения двух процессов: поверхностного окисления и межзёрненного проникновения газов, которое преобладает после разрушения плёнки.

Причина коррозии по границам зёрен после разрушения плёнки экспериментально не установлена. Трудность объяснения этой коррозии усугубляется тем, что даже выше 1170 К ей и быстрому окислению обычно предшествует индукционный период, когда скорость окисления относительно мала. Имеющиеся предположения связывают коррозию по границам зёрен либо с преимущественным растрескиванием оксидной плёнки вдоль границ нижележащих зёрен [13], либо с повышенной химической активностью и несовершенством границ [26]. Очевидно, что если коррозия по границам зёрен начнётся, то из-за большого отношения удельных объёмов Be и BeO (~1,6) она будет продолжаться, так как возникнут сильное напряжение при переходе металла в пограничных областях в оксид и разделение отдельных зёрен металла оксидным «клином». Эти процессы способствуют ускорению окисления после разрушения защитной плёнки.

Выше 920 К наличие влаги ведёт к потере защитных свойств оксидных плёнок. При постоянной температуре время, предшествующее разрушению оксидной плёнки, укорачивается с увеличением парциального давления водяного пара, а при постоянном парциальном давлении пара оно уменьшается с ростом температуры. Привес, при котором начинается потеря защитных свойств оксидной плёнки, при наличии влаги в окислительной среде уменьшается с ростом температуры.

Если при температуре 1020 К в сухом кислороде оксидная плёнка растёт без разрушения до толщины 500 нм, то в парах воды она растёт лишь до ~25 нм, что соответствует привесу 5 мкг/см². Обычно предполагается, что это связано с диффузией протонов (H⁺) внутрь плёнки. Поскольку растворимость водорода в бериллии очень мала, протоны, по-видимому, взаимодействуют в плёнке с электронами, образуя водород. Повышенное содержание водорода в оксидных плёнках в присутствии паров воды было обнаружено экспериментально масс-спектрометрическим методом [14, 46]. Содержание водорода при окислении возрастает с 0,0045% (в исходном бериллии) до 0,03% (после окисления в смеси CO₂ + H₂O). При этом водород прочно связан с плёнкой. Трёхчасовой прогрев оксида при 1270 К приводит к удалению лишь 50% водорода.

Согласно работе [46] для разрыва оксидной плёнки достаточно небольшого количества водорода в ней. Уменьшение толщины плёнки, при котором наступает её разрушение, с увеличением температуры

объясняется ростом скорости диффузии протонов и более быстрым достижением критической концентрации водорода. Так же можно объяснить тормозящий эффект оксидной плёнки на окисление бериллия в присутствии влаги. Чем толще плёнка, через которую должен продиффундировать водород, тем продолжительнее процесс диффузии. Представление о диффузии протонов и образовании водорода в плёнке согласуется с экспериментальными наблюдениями интенсификации образования пузырей в оксидной плёнке в присутствии влаги. Эти пузыри, по-видимому, образуются у дефектов и заполнены водородом.

Охрупчивание оксидной плёнки при наличии водорода возможно и без образования скоплений газа, разрывающих слой оксида, а в результате изменения механических свойств плёнки, в частности, её дислокационной структуры. Образующийся оксид получается очень пористым и не препятствует попаданию молекул воды к фронту взаимодействия.

Потеря защитных свойств оксидной плёнки при окислении бериллия в парах воды происходит раньше, чем при окислении во влажном кислороде, при эквивалентном парциальном давлении пара воды. Рассматривая методику экспериментов, можно предположить, что возможной причиной этого является образование защитной оксидной плёнки в сухом кислороде до того момента, когда водяные пары попали в установку. Способность такой плёнки задерживать окисление доказана экспериментально. Так, после предварительного окисления бериллия в сухом кислороде (970 К, 113 ч) и последующего окисления во влажном ($P_{O_2} = 13$ кПа, $P_{H_2O} = 1,6$ кПа) ускоряющееся окисление начиналось через 12 ч вместо 5 ч для образца, окисленного сразу во влажном кислороде, и 3 ч для образца, окисленного в парах воды. После потери защитных свойств константа скорости окисления в первом случае была меньше, чем в двух других [47].

ВЫВОДЫ

Как и на других металлах, на бериллии образуется оксидная плёнка. При температуре ниже 1000 К эта плёнка служит эффективным диффузионным барьером, подавляющим химическую активность бериллия, в частности, его воспламенение в среде воздуха и кислорода. Защитные свойства оксидной плёнки зависят от среды, температуры, влажности, размера частиц, интенсивности подвода и отвода тепла. При температуре более 1050 К постепенно происходит потеря плёнкой защитных свойств.

Большая разница между коэффициентами теплового расширения и плотностью бериллия и его оксида ($\rho_{ок}/\rho = 1,6$) вызывает сжимающее напряжение в BeO и растрескивание плёнки. Это напряжение растёт с течением времени при увеличении толщины оксидной плёнки и температуры. Поэтому оксидная плёнка теряет свои защитные свойства со временем. Чем меньше температура, тем больше времени требуется для разрушения плёнки. При температуре ниже 1000 К в воздухе или кислороде трещины могут «залечиваться», в то время как при температуре выше 1200 К растрескивание становится доминирующим и плёнки теряют свои защитные свойства. Проникновение газов через трещины к металлической поверхности (не покрытой оксидом или покрытой очень тонким слоем) ускоряет скорость реакции.

Разрушение оксидной плёнки является обязательным условием воспламенения бериллия. Если бериллиевые частицы малы, их концентрация велика, окислителя много, потери тепла частицами малы, а скорость подвода тепла большая, воспламенение может произойти при температуре менее 1300 К. В неблагоприятных условиях оно происходит при температуре около 2700 К (при температуре, приближающейся к температуре кипения бериллия). В присутствии паров воды скорость окисления бериллия значительно возрастает.

REFERENCES

1. **Xiao J., Travis J.R., Breitung W., Jordan T.** Analysis of hydrogen risk mitigation measures for ITER. — In: IAEA, 3rd TM «First Generation of Fusion Power Plants: Design and Technology». Vienna, Austria, 13—15 July 2009; 9th TM «Fusion Power Plant Safety». Vienna, Austria, 15—17 July 2009, CD-ROM proc., Thursday-2009-07-16.
2. **Gulbransen E.** — Rev. Sci. Instruments, 1944, vol. 15, p. 201; Trans. Electrochem. Soc., 1942, vol. 81, p. 327; 1950, vol. 97, p. 383; 1963, vol. 110, p. 476; 1964, vol. 111, p. 103; J. Phys. Chem., 1947, vol. 52, p. 1087.
3. **Cassel H.M.** — Combustion and Flame, 1962, vol. 6, p. 9.
4. **Dunn J.S.** — Proc. Roy. Soc., 1926, vol. A 11, p. 203.
5. **Kofstad P.** High Temperature Oxidation of Metals. New York—London, Academic Press, 1966.

6. **Bradshaw W.G., Wright E.S.** In the Metallurgy of Beryllium. London, Chapman and Hall, 1963, p. 314.
7. **Davydov D.A., Kholopova O.V., Kolbasov B.N.** Inflammation and Oxidation Characteristics of Beryllium. ITER Final Report, TA №. ITA-81-06 Be Dust Explosion, July 2005.
8. **Aylmore D.W., Gregg S.J., Jepson W.B.** — J. Nucl. Mater., 1960, vol. 2, p. 169.
9. **Pokhil P.F., Belyaev A.F., Frolov Yu.V., Logachev V.S., Korotkov A.I.** Burning of powder-like metals in the active medium. — M.: Nauka (Science), 1972 (in Russian).
10. **Taylor N., Baker D., Cattaglia S. et al.** Key Issues in the Safety and Licensing of ITER. — In: IAEA, 3rd TM «First Generation of Fusion Power Plants: Design and Technology». Vienna, Austria, 13—15 July 2009; 9th TM «Fusion Power Plant Safety». Vienna, Austria, 15—17 July 2009, CD-ROM proc., Thursday-2009-07-16.
11. **Gregg S.J., Hussey R.J., Jepson W.B.** — J. Nucl. Mater., 1961, vol. 4, p. 46.
12. **Kolbasov B.N., Biryukov A.Yu., Davydov D.A., Guseva M.I., Khripunov B.I., Korshunov S.N., Martynenko Yu.V., Romanov P.V., Vasiliev V.I.** Fusion safety studies in Russia from 1996 to 2000. — Fusion Eng. Des., 2000, vol. 54, pp. 451—464.
13. **Aylmore D.W., Gregg S.J., Jepson W.B.** — J. Nucl. Mater., 1961, vol. 3, p. 190.
14. **Werner W.J., Inouye H.** In the Metallurgy of Beryllium. London, Chapman and Hall, 1963, p. 283.
15. **Erdway T.V., Seifert R.** — J. Electrochem. Soc., 1951, vol. 98, p. 83.
16. **Grossweiner J., Seifert R.** — J. Am. Ceram. Soc., 1952, vol. 34, p. 2701.
17. **Britske E.V., Kapustinskiy A.F.** Thermal constants of inorganic substances. — M.: Pub. house of USSR AS, 1949 (in Russian).
18. **Gerasimov Ya.I., Krestovnikov A.N., Shakhov A.S.** Chemical thermodynamics in non-ferrous metallurgy. Vol. 1—4. — M.: Metallurgizdat, 1960—1964 (in Russian).
19. **Grigorovich V.K.** Mendeleev's periodic law and electronic structure of metals. — M.: Nauka (Science), 1966 (in Russian).
20. **Kelley K.** — J. Am. Chem. Soc., 1939, vol. 41, p. 1217.
21. **Brewer J.** — Chem. Rev., 1953, vol. 52, p. 1.
22. **Cosgrove J., Snyder P.** — J. Am. Chem. Soc., 1953, vol. 75, p. 3102.
23. **Joeb A.** — J. Am. Ceram. Soc., 1954, vol. 37, p. 96.
24. **Cueilleron G.** — J. Ann. Chem., 1944, vol. 19, p. 459.
25. **Gregg S.J., Hussey R.J., Jepson W.B.** — J. Nucl. Mater., 1960, vol. 2, p. 225.
26. **Phennah P.J., Davies M.W., Woodfine B.C.** In the Metallurgy of Beryllium. London, Chapman and Hall, 1963, p. 294.
27. **Gregg S.J., Hussey R.J., Jepson W.B.** — J. Nucl. Mater., 1961, vol. 3, p. 175.
28. **Smith R., Stuart W.I., Van Peer W.J., Price G.** In the Metallurgy of Beryllium. London, Chapman and Hall, 1963, p. 325.
29. **Jepson W.B.** — Research Appl. Ind., 1962, vol. 15, № 7, p. 288.
30. **Chemical encyclopedia.** Vol. 1. Edited by I.L. Knunyants. — M.: Sovetskaya entsiklopediya (Soviet encyclopedia), 1988 (in Russian).
31. **Pilling N.B., Bedworth R.J.** — Inst. Metals, 1923, vol. 29, № 4, p. 529.
32. **Kubashevskiy A., Gopkins B.** The oxidation of metals and alloys. — M.: Metallurgiya (Metallurgy), 1965 (in Russian).
33. **Papirov I.I., Tikhinskiy G.F.** Physical metallography of beryllium. — M.: Atomizdat, 1968 (in Russian).
34. **Mellor A.M., Glassman I.** — Pyrodynamics, 1965, vol. 3, № 1—2, p. 43.
35. **Brewer J., Searcy A.** — J. Am. Chem. Soc., 1954, vol. 22, p. 1793.
36. **Ackermann R., Thorn R.** — J. Am. Chem. Soc., 1956, vol. 78, p. 4169.
37. **Erdway T.V., Seifert R.** — J. Electrochem. Soc., 1951, vol. 98, p. 83.
38. **Chpka W., Berkowitz J., Grese G.** — J. Chem. Phys., 1959, vol. 30, p. 827.
39. **Weber B., Thompson W.** — J. Am. Ceram. Soc., 1957, vol. 40, p. 363.
40. **Johnson P.** — J. Am. Ceram. Soc., 1950, vol. 23, p. 168.
41. **Wilkendorf E.** — Chem. Ing. Techn., 1954, vol. 24, p. 533.
42. **Kirby D.** — Metallurgia, 1944, vol. 30, p. 65.
43. **Brace P.** — J. Electrochem. Soc., 1948, vol. 94, p. 170.
44. **Wartenberg H., Mochl H.** — Z. Physik. Chem., 1937, Band 128, S. 439.
45. **Ceramic Fabrication Processes.** Ed. by W.D. Kingery. — London: Cambridge, Mass., 1958.
46. **Draley J.E., Ruther W.E.** — J. Electrochem. Soc., 1957, vol. 104, p. 329.
47. **Higgins J.K., Antill J.E.** — J. Nucl. Mater., 1962, vol. 5, № 1, p. 67.

AUTHORS

Davydov D.A. Public JSC «A.A. Bochvar High-Technology Research Institute of Inorganic Materials», Rogova ul. 5a, 123060 Moscow, Russia

Kholopova O.V. Public JSC «A.A. Bochvar High-Technology Research Institute of Inorganic Materials», Rogova ul. 5a, 123060 Moscow, Russia

Kolbasov B.N. NRC “Kurchatov Institute”, pl. Kurchatova 1, 123182 Moscow, Russia; Kolbasov_BN@nrcki.ru

Received 13 March 2010

Problems of Atomic Science and Technology
Ser. Thermonuclear Fusion, 2010, issue 2, pp. 39—49.