

## Твердофазное взаимодействие бериллиевой керамики с металлами при изготовлении замедляющих систем

Шахрей А.О., Зоркин А.Я., Вавилина Н.А.

Саратовский государственный технический университет  
имени Гагарина Ю.А., г. Саратов, Россия

*Предложены термодинамическая и кинетическая модели взаимодействия бериллиевой керамики с медью при изготовлении замедляющих систем ЛБВ миллиметрового диапазона. Получено значение энергии активации для линейной скорости роста и образования зародышей путем подгонки к экспериментальным данным. Проведены экспериментальные исследования процесса взаимодействия бериллиевой керамики с медным покрытием спирали.*

*Ключевые слова: термодинамическая модель, кинетическая модель, диффузионная сварка, замедляющая система*

Главный недостаток спиральных замедляющих систем ламп бегущей волны миллиметрового диапазона – низкий теплоотвод от спирали, ограничивающий выходную мощность прибора. Для снижения термосопротивления в зонах сопряжений спираль – стержни предложено применять для изготовления замедляющих систем диффузионную сварку молибденовой спирали с медным покрытием со стержнями, изготовленными из бериллиевой керамики. В данной работе представлена термодинамическая модель взаимодействия оксида бериллия с медью при образовании твердофазного соединения.

Схема взаимодействия бериллиевой керамики ( $\text{BeO}$ ) с медью при изготовлении замедляющих систем представлена на рис. 1б.

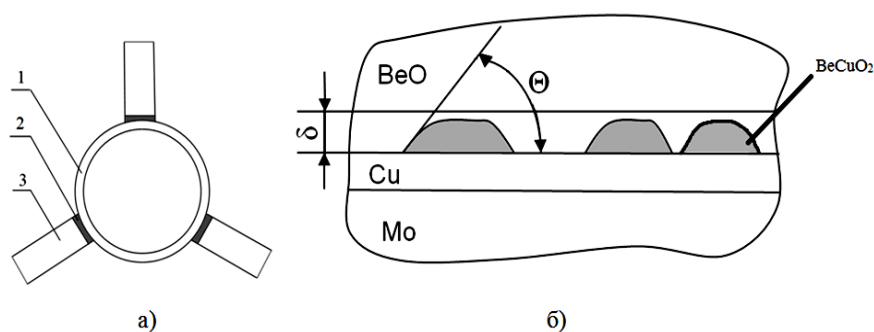
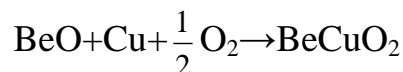


Рисунок 1 - Замещающая система и схема взаимодействия керамики с медью. 1 – спираль, 2 – медь, 3 – бериллиевый стержень.

Замедляющая система (рис. 1а.) состоит из молибденовой спирали 1, изготовленной из тугоплавкого материала (молибден), на поверхность которой нанесен слой меди 2 и стержней из бериллиевой керамики 3. Толщина слоя

меди на спирали 20 мкм. При диффузионной сварке керамических стержней с медным покрытием спирали под действием температуры и давления медь диффундирует в бериллиевую керамику, в зоне взаимодействия толщиной  $\delta$  образуется новая фаза  $\text{BeCuO}_2$ . Степень превращения определяется скоростью образования зародышей новой фазы и линейной скоростью их роста.

Рассмотрим взаимодействие бериллиевой керамики с медью по следующей реакции:



Степень превращения определяется по формуле [1]:

$$\varepsilon_{k0}(T, t, \delta, E_{az}, E_{av}, n) = 1 - \exp\left(-\left(b_B(T, t, \delta, E_{az}, E_{av}, n)\right)^{-\frac{1}{3}} \cdot f_B(T, t, \delta, E_{az}, E_{av}, n)\right),$$

$$\text{где: } b_B(T, t, \delta, E_{az}, E_{av}, n) = \frac{I_s(T, \delta, \Theta, E_{az}, n)}{8 \cdot \delta^{-3} \cdot v(T, \delta, E_{av}, n)};$$

$$f_B(T, t, \delta, E_{az}, E_{av}, n) =$$

$$= a_B(T, t, \delta, E_{az}, E_{av}, n) \cdot \int_0^1 (1 - \exp(-\frac{\pi}{3} \cdot a_B(T, t, \delta, E_{az}, E_{av}, n)^3 \cdot (1 - 3 \cdot x^2 + 2 \cdot x^3))) dx;$$

$$a_B(T, t, \delta, E_{az}, E_{av}, n) = (I_s(T, \delta, \Theta, E_{az}, n) \cdot v(T, \delta, E_{av}, n)^2)^{\frac{1}{3}} \cdot t;$$

$I_s(T, \delta, \Theta, E_{az}, n) = \delta \cdot I_v(T, \delta, \Theta, E_{az}, n)$  – поверхностная скорость роста зародышей,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;

$I_v(T, \delta, \Theta, E_{az}, n) = \frac{n_s}{\delta} \cdot v(T) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_B(T, \Theta, n) + E_{az}}{R \cdot T}\right)$  – объёмная скорость роста зародышей,  $\text{м}^{-3}/\text{с}$ ;

$v(T, \delta, E_{av}, n) = \delta \cdot v(T) \cdot \exp\left(\frac{E_{av}}{R \cdot T}\right) \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{A_{r1}(T, n)}{R \cdot T}\right)\right)$  – линейная скорость роста зародышей  $\text{м}/\text{с}$ ;

$A_{r1}(T, n) = R \cdot T \cdot \ln(K_{r1}(T) \cdot a_0(T, n))$  – химическое сродство реакции (1);

$\Delta G(T, \Theta, n) = \frac{4 \cdot \pi}{3} \cdot \frac{\sigma_n^3 \cdot v^2}{A_{r1}(T, n)^2} \cdot F(\Theta)$  – работа образования зародыша;

$\delta$  – толщина зоны взаимодействия,  $\text{м}$ ;  $T$  – температура,  $\text{К}$ ;  $\Theta$  – угол смачивания фазы  $\text{BeCuO}_2$  с  $\text{BeO}$ ;  $E_{av}$  – энергия активации образования зародышей,  $\text{кДж}/\text{моль}$ ;  $E_{az}$  – энергия активации скорости роста;  $n$  – порядковый номер металла, взаимодействующего с оксидом бериллия;  $t$  – время взаимодействия,  $\text{с}$ ; значение  $A_{r1}(T, n)$  – выбрано по справочнику [2].

На рис. 2 изображена зависимость степени превращения от времени при  $\delta = 18 \cdot 10^{-6} \text{ м}$ ,  $E_{az} = 390000 \text{ кДж}/\text{моль}$ ,  $E_{av} = 410000 \text{ кДж}/\text{моль}$ ,  $T = 1250 \text{ °К}$  и  $T = 1300$ . Значения параметров получены путем подгонки к экспериментальным значениям.

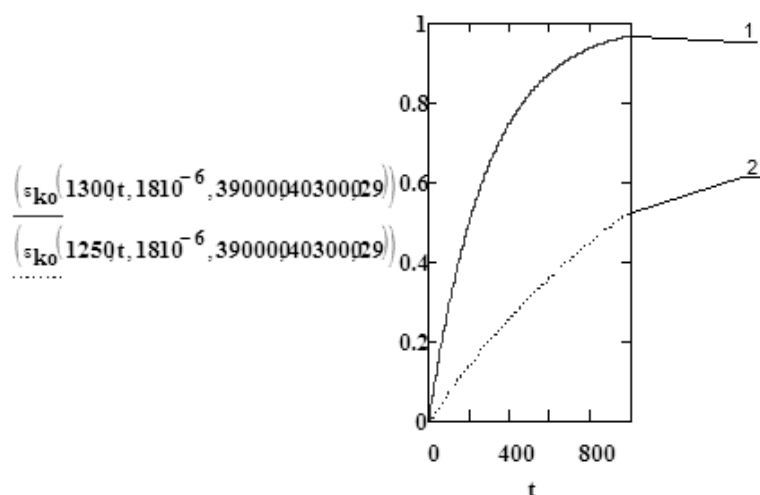


Рисунок 2 - Зависимость степени превращения от времени  
1-T=1300К; 2-T=1250К

Проведен процесс диффузионной сварки спиралей из молибдена с медным покрытием и стержней из бериллиевой керамики. Металлографический анализ зон взаимодействия показан на рис 3.

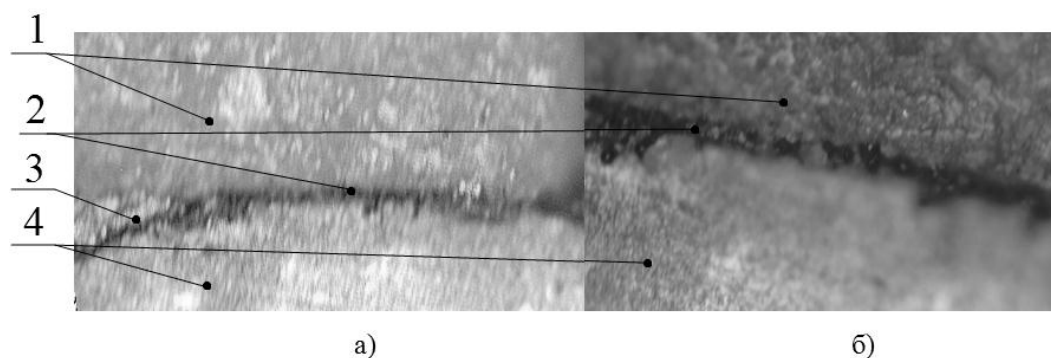


Рисунок 3 - Зона взаимодействия бериллиевой керамики с медью.

а – 500<sup>x</sup>, б) – 1000<sup>x</sup>

1 – бериллиевая керамика, 2 – новая фаза BeCuO<sub>2</sub>, 3 – медь,  
4 – молибденовая спираль

На рис. 3б. видно условную фазу в виде шаровидных включений. Для идентификации необходимо провести рентгеноструктурный анализ данной фазы. При замере зоны взаимодействия получили  $\delta_c=18$  мкм. Линейная скорость роста равна  $v_c = \frac{\delta_c}{t_c}$ , где  $t_c$  время диффузионной сварки, т. е.  $v_c = 2 \cdot 10^{-8}$  м/с.

1. Предложены термодинамическая и кинетическая модели взаимодействия бериллиевой керамики с медью при изготовлении замедляющих систем ЛБВ миллиметрового диапазона. Получено значение энергии активации для линейной скорости роста и образования зародышей путем подгонки к экспериментальным данным.

2. Проведены экспериментальные исследования процесса взаимодействия бериллиевой керамики с медным покрытием спирали. При испытании на отрыв

наилучшая прочность соединения получена при степени приращения 0,4 при этом время сварки 10 мин, и температура 950 °С.

Образование хрупких карбидов и нитридов в зоне соединения ухудшает качество. В данной работе рассмотрено влияние состава газовой фазы на образование соединения при взаимодействии оксида бериллия и меди.

На керамических стержнях из бериллиевой керамики наносятся пленка углерода, играющая роль поглотителя электромагнитной энергии. Рассмотрим взаимодействие бериллиевой керамики и углерода с образованием бериллия, карбида бериллия, интерметаллида и нитрида бериллия.



Химическое сродство реакций определяется как алгебраическая сумма химических потенциалов исходных веществ и продуктов реакций с соответствующими стехиометрическими коэффициентами. Для реакций (p1)-(p4) сродство равно:

$$A_1 = RT \cdot \ln \frac{K_1}{a_{CO}} \quad (1)$$

$$A_2 = RT \cdot \ln \frac{K_2}{a_{CO}} \quad (2)$$

$$A_3 = RT \cdot \ln \frac{K_3}{a_{CO}} \quad (3)$$

$$A_4 = RT \cdot \ln \frac{K_4}{a_O^3 \cdot a_N^{-2}} \quad (4)$$

где  $K_1 = \frac{K_{CO}}{K_{BeO}}$ ;  $K_2 = K_1 \cdot \sqrt{K_{Be_2C}}$ ;  $K_3 = K_{Be_2Cu_2} \cdot K_1$ ;  $K_{CO}$ ,  $K_{BeO}$ ,  $K_{Be_2C}$ ,  $K_{BeCu_2}$  - константы равновесия образования соответствующих соединений из простых веществ;  $a_{CO}$  - активность CO в газовой фазе, равная парциальному давлению CO в атмосферах.

$K_4 = \frac{K_{Be_3N_2}}{K_{BeO}^3}$  - константа равновесия (p4);  $a_O$ ,  $a_N$  - активность кислорода и азота равные по определению квадратному корню из парциального давления молекулярного кислорода и азота в атмосферах.

Пусть активность кислорода определяется влажностью  $a_O = \frac{F_H}{K_{H_2O}}$  и  $a_{CO} = a_C \cdot a_O \cdot K_{CO}$ , где  $F_H = \frac{a_{H_2O}}{a_{H_2O}}$  - влажность; т.е. выполняется условие равновесия

реакций  $H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O$  и  $C + \frac{1}{2}O_2 = CO$ . Подставляя эти выражения, а так же значения констант  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  и  $K_4$  в выражения (1)-(4), получим предельные значения влажности, ниже которых сродство реакций (p1)-(p4) положительное, т.е. реакции идут слева направо:  $F_{1H} = K_{1H}$ ;  $F_{2H} = K_{2H} \cdot a_C^{\frac{1}{2}}$ ;  $F_{3H} = K_{3H}$ ;  $F_{4H} = K_{4H} \cdot a_N^{\frac{2}{3}}$ ,

где:  $K_{1H} = \frac{K_{H_2O}}{K_{BeO}}$ ;  $K_{2H} = K_{1H} \cdot K_{Be_2C}^{\frac{1}{2}}$ ;  $K_{3H} = K_{1H} \cdot K_{Be_2Cu}$ ;  $K_{4H} = K_{1H} \cdot K_{Be_2N_3}^{\frac{1}{3}}$ .

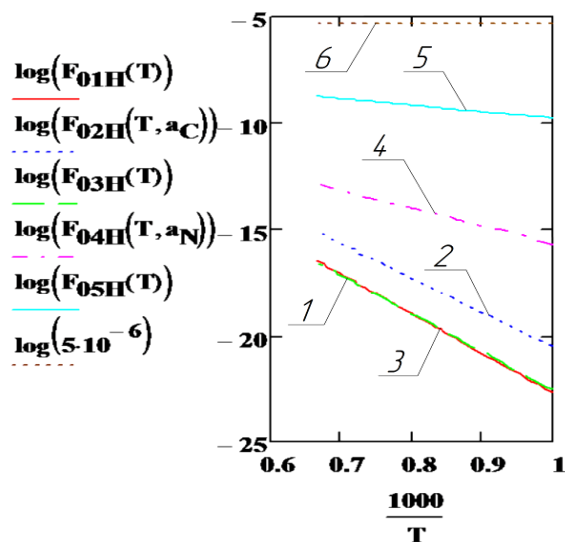
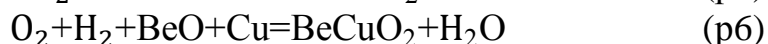
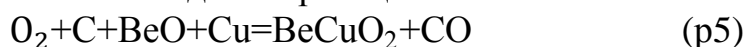


Рисунок 4 - Зависимость от температуры предельных значений влажности ниже которых реакции (p1) - (p5) идут слева направо, 6 – влажность, соответствующая точке росы  $-70^{\circ}\text{C}$ .

Разложение  $\text{BeO}$  и образование карбида, интерметаллида и нитрида по реакциям (p1)-(p4) возможно при очень низкой активности кислорода. Такие активности кислорода создаются титановыми и бариевыми геттерами. Практически в высоком вакууме возможно образование только нитрида.

Рассмотрим образование сложных оксида по реакциям:



Сродство этих реакций при равновесии  $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{C} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CO}$  равно:

$A_5 = A_6 = RT \cdot \ln(a_{\text{O}} \cdot K_6)$ , где  $K_5 = K_6 = K_{\text{r5}} \cdot K_{\text{CO}}$  - константа равновесия реакции  $\text{BeO} + \text{Cu} + \text{O} = \text{BeCuO}_2$ .

Если активность кислорода определяется влажностью  $a_{\text{O}} = \frac{F_{\text{H}}}{K_{\text{H}_2\text{O}}}$ , то сродство реакций (5) и (6) положительное, если влажность выше значения  $F_{5\text{H}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{r5}}}$ .

Активности кислорода, металла,  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  определяются по формулам  $a_{\text{CO}} = a_{\text{C}} \cdot a_{\text{O}} \cdot K_{\text{CO}}$ ;  $a_{\text{CO}_2} = a_{\text{C}} \cdot a_{\text{O}}^2 \cdot K_{\text{CO}_2}$ ;  $a_{\text{O}} = \frac{F_{\text{H}}}{K_{\text{H}_2\text{O}}}$ ;  $a_{\text{M}} = (a_{\text{O}} \cdot K_{\text{BeO}})^{-1}$

Давления газов равны  $P_{\text{O}_2} = a_{\text{O}}$ ;  $P_{\text{M}} = a_{\text{M}} \cdot K_{\text{eg}}$ ;  $P_{\text{CO}} = a_{\text{CO}}$ ;  $P_{\text{CO}_2} = a_{\text{CO}_2}$ ;  $P_{\text{BeO}} = a_{\text{M}} \cdot a_{\text{O}} \cdot K_{\text{og}}$ , где  $K_{\text{og}}$  и  $K_{\text{eg}}$  константы равновесия образования паров бериллия и оксида бериллия из простых веществ, т.е. по реакциям  $\text{Be}(\text{s}) = \text{Be}(\text{g})$  и  $\text{Be}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{BeO}(\text{g})$  (s – твердая фаза, g – газовая фаза). На рис. 2 показаны зависимости от температуры предельных значений давлений газов и активности металлов для реакции (p4) при  $a_{\text{C}} = 1$  и  $a_{\text{N}} = 1$ , т.е. при наличии пленки углерода и азота при атмосферном давлении, при предельной влажности приведенной на рис. 1 (график 4).

Давление паров бериллия и оксида бериллия очень низкие, т.е. испарение бериллиевой керамики при  $T < 1500$  °К незначительно.

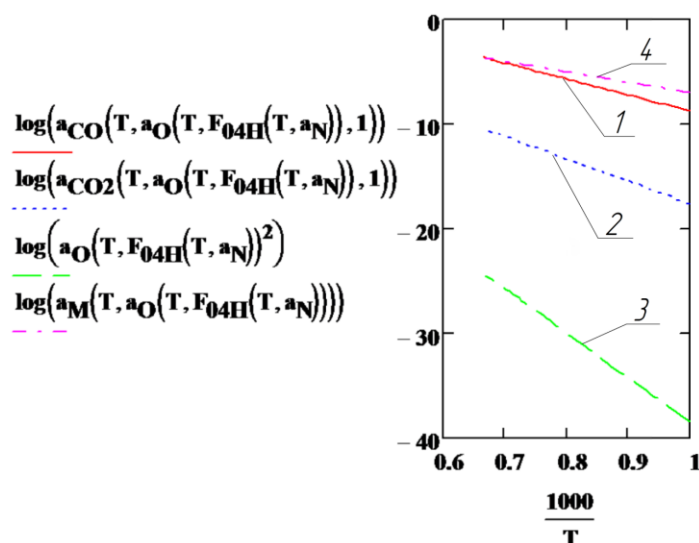


Рисунок 5 - Зависимость предельных значений давлений газов от температуры 1 – CO; 2 – CO<sub>2</sub>; 3 – O<sub>2</sub>; 4 – a<sub>M</sub>.

#### Выводы

1. Образование сложного оксида при взаимодействии бериллиевой керамики с медью возможно при влажности превышающей точку росы -100 °С, что способствует образованию соединения при твёрдофазном взаимодействии.
2. Образование карбидов и нитридов ухудшающих качество соединения возможно при очень низкой активности кислорода. Но эти условия практически не выполняются, карбиды и нитриды не образуются.
3. Если активность кислорода определяется влажностью технологических газов (водорода и азота), то сродство реакции образования соединения при взаимодействии бериллиевой керамики с медью не зависит от активности углерода и водорода.
4. Предложены термодинамическая и кинетическая модели взаимодействия бериллиевой керамики с медью при изготовлении замедляющих систем ЛБВ миллиметрового диапазона. Получено значение энергии активации для линейной скорости роста и образования зародышей путем подгонки к экспериментальным данным.
5. Проведены экспериментальные исследования процесса взаимодействия бериллиевой керамики с медным покрытием спирали. При испытании на отрыв наилучшая прочность соединения получена при степени приращения 0,4 при этом время сварки 10 мин, и температура 950 °С.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дж. Кристиан. Теория превращений в металлах и сплавах. Часть 1. Термодинамика и общая кинетическая теория. - М.: «Мир», 1978.
2. К. Дж. Смитлз. Металлы. Справочник. - М.: «Металлургия», 1980.