

З.Ф.Манченко, канд.техн.наук, ст.науч.сотр. (БТИ),
 Б.В.Чеблукова, мл. науч. сотр. (БПИ)

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФфуЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ КОНТАКТНОЙ ЗОНЫ СПАЯ ТЕЛЛУРСОДЕРЖАЩЕЕ СТЕКЛО — ТИТАН*

В период формирования металлостеклянных сплавов и конструкций на границе контакта разнородных материалов происходят сложные физико-химические процессы, которые зависят от состава, структуры, свойств спаиваемой пары, многих технологических факторов и оказывают доминирующее влияние на качественные характеристики образующейся стеклометаллической композиции. Активность протекания этих процессов в значительной мере определяется взаимной диффузией компонентов стекла и металла, имеющей место на границе их контакта.

Согласно Г.В.Самсонову [1], движущей силой диффузии является энергия, выделяющаяся при локализации электронов с образованием энергетически более устойчивой системы (с меньшим запасом энергии), чем исходная до диффузии. В этом случае образуется дополнительное число атомов, обладающих энергетически устойчивыми конфигурациями локализованной части валентных электронов, т. е. повышенным статистическим весом атомов со стабильными конфигурациями. По А.А.Аппену [2], стабильными, энергетически устойчивыми электронными конфигурациями для d-переходных металлов являются d^0 , d^5 и d^{10} , для f-переходных — f^0 , f^7 и f^{14} , для непереходных металлов — s^2 и для неметаллов — sp^3 и s^2p^6 . Среди стабильных конфигураций максимально устойчивой считается d^5 .

Настоящая работа посвящена исследованию диффузионных процессов, протекающих в контактной зоне спая теллурсодержащего стекла с титаном.

Объектом для исследования служило теллурсодержащее стекло, относящееся к системе $BaO-MgO-Al_2O_3-B_2O_3-TeO_2-TiO_2-SiO_2$. Стекло синтезировалось из материалов марок х.ч. и ч.д.а. в силитовой печи при температуре $1400^\circ C$. Хорошо проваренная и осветленная стекломасса вырабатывалась в холодную проточную воду для получения гранулята, который за-

* Работа выполнена под руководством доктора технических наук, профессора Н.Н.Ермоленко.

тем просушивался и размалывался до тонкодисперсного состояния (поверхность 5-6 тыс. см²/г).

Полученный таким образом стеклопорошок перемешивался с технологической связкой и подвергался прессованию в виде таблеток [3], которые после предварительного низкотемпературного спекания помещались в отверстия титановой конструкции. Затем собранная композиция медленно продвигалась в печь с нейтральной средой (аргоном) и температурой 1100°C. Охлаждение образцов производилось постепенно в течение 40-60 мин.

Критерием выбора образцов для исследования служила определенная величина их вакуумной плотности, которая проверялась с помощью гелиевого течеискателя ПТИ-7. Годными считались образцы с натеканием гелия менее $1 \cdot 10^{-7}$ л·мкм/с.

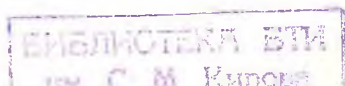
Исследование диффузионных процессов в области контакта теплоустойчивого стекла с титаном производилось с помощью рентгеновского электронно-зондового микроанализатора марки "УХА-5".

Предварительно изготавливался шлиф-спая, на который с целью повышения его электро- и теплопроводности напылялся слой угля толщиной ~3000 Å. Микроанализ производился при ускоряющем напряжении 20 В в токе анода $(1,5-2) \cdot 10^{-8}$ Å и диаметре зонда ~3 мкм.

Бомбардировка образца мощным потоком ускоренных электронов приводила к возбуждению электронных оболочек элементов, входящих в исследуемое стекло или металл, и излучению характеристических рентгеновских волн определенной длины для каждого элемента. Сканируя образец под зондом микроанализатора, поочередно настраивая его на длину волны характеристического излучения исследуемого элемента, получили распределение элементов кремния, алюминия, бария, теллура, титана в зоне спая стекла с титаном. Параллельно записывался линейный профиль этих элементов по мере соответствующего передвижения образца вдоль линии сканирования.

На рис. 1.1 представлены линейный профиль иона кремния и его распределение в стекле и титане. Как видно из рисунка, при переходе от стекла к металлу концентрация ионов кремния резко снижается. На линейном профиле элемента заметен значительный градиент его концентраций на границе раздела фаз. Однако прибор фиксирует значительное количество ионов кремния в глубине титановой подложки. При этом распределение их в титане является относительно равномерным.

У границы раздела фаз замечены выход ионов из стекла в металл и движение их от границы спая в глубину подложки.



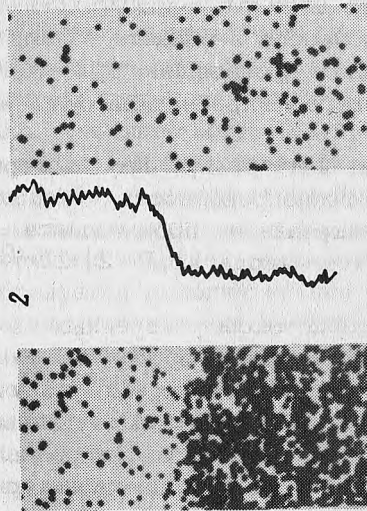
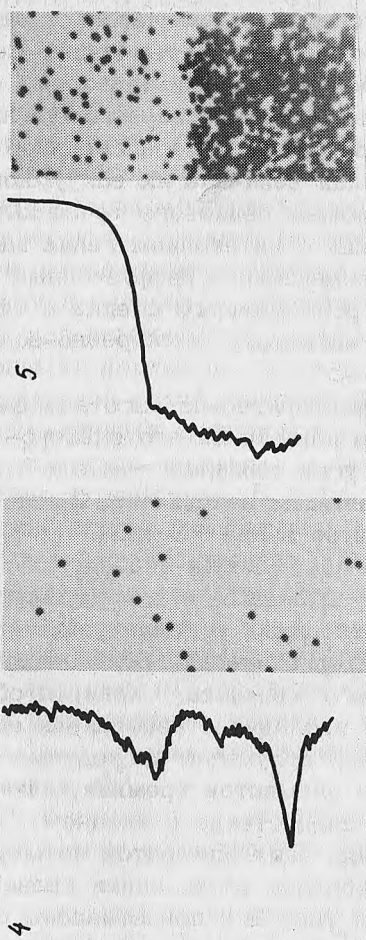
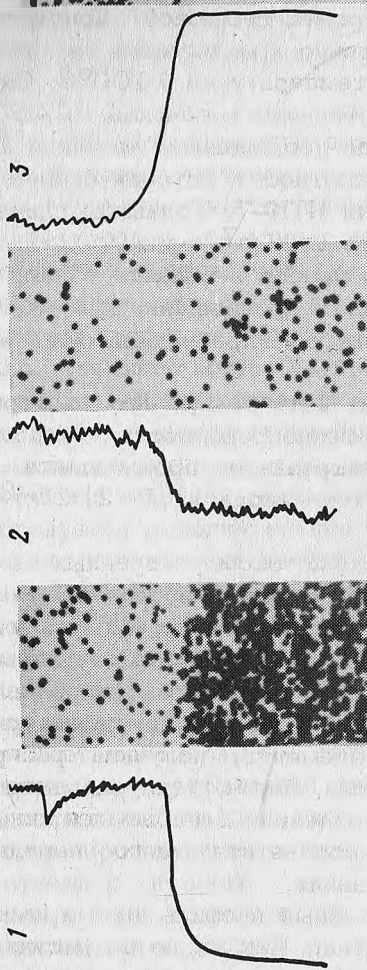
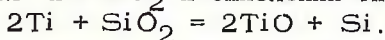


Рис. 1. Линейный профиль ионов кремния (1), алюминия (2), бария (3), теллура (4), титана (5) и их распределение в рентгеновских лучах.

Согласно работам [4], на границе контакта силикатного стекла с титаном в процессе их спаивания происходят явления восстановления SiO_2 и окисления титана по реакции:



Автором определена вероятность протекания вышеуказанной реакции на границе контакта по отрицательным ($-10,8$ ккал) значениям ее изобарного потенциала. При этом образующемуся окислу TiO отводится [5] роль металлоподобной промежуточной фазы, хорошо смачивающей металл, поскольку она обладает большой электропроводностью и имеет преимущественно металлический характер межатомной связи. Кроме того, электронное строение оболочек кремния и титана [6] указывает на возможность осуществления между ними электронного обмена донорно-акцепторного характера, приводящего к образованию координационно-ковалентной связи.

Распределение иона алюминия в титановой подложке и контактной зоне спая, как это следует из рис. 1, 2, имеет своеобразный характер. Здесь при переходе от стекла к металлу отсутствует четкая граница, характеризующая перепад концентрации диффундирующего иона. Его количество в титановой подложке по сравнению с содержанием иона Al в стекле уменьшено незначительно. На линейном профиле иона в зоне контакта также наблюдается небольшой, достаточно плавный скачок, характеризующий перепад концентрации этого иона. Можно предположить, что легкость диффузии ионов Al в титан обусловлена возможностью обмена $3s^2$ и особенно $3p^1$ -электронов атомов алюминия с $3d^2$ -электронами титана и заполнения этих уровней на его недостроенной оболочке [7]. Аналогичное влияние может оказать имеющийся в стекле бор, у которого роль доноров способны выполнять электроны уровней $2s^2$ и $2p^1$ [7]. Заполнение $3d^2$ -уровней титана термодинамически является более выгодным, поскольку оно приводит к формированию устойчивой d^5 -

конфигурации [2] и соответствующему образованию энергетически более устойчивой системы в целом.

Диффузия иона бария в зоне спая (рис. 1, 3) является неактивной. В глубине титановой подложки наблюдаются только единичные его ионы. У самой границы заметно некоторое их смещение в сторону титана, но оно также является незначительным. Кривая линейного профиля иона Ва у границы спая резко обрывается и далее, по мере продвижения в подложку, идет горизонтально.

Исходя из концепций А.А.Аппена об устойчивости электронных конфигураций [2], электронную оболочку Ва можно считать устойчивой, как относящуюся к устойчивой s^2 -конфигурации.

Значительным препятствием диффузии иона бария в титан, очевидно, являются его большие размеры ($r = 1,35$), превышающие размеры иона титана более чем в 2 раза (r титана 0,64)[6].

Диффузия иона теллура к титановой подложке протекает весьма активно. На рис. 1, 4 заметны скопление ионов теллура в контактной зоне спая и снижение концентрации элемента в стекле вблизи его спая с титаном.

Незначительное количество ионов теллура также в глубине титановой подложки, где он представлен единичными, неравномерно расположенными ионами. На его линейном профиле имеется два достаточно интенсивных максимума, один из которых характеризует скопление ионов теллура в глубине стекла, а другой – повышение его концентрации в месте спая. Учитывая в зоне контакта наличие кислорода, вносимого исходным стеклом и подложкой, а также способность теллура образовывать кристаллохимическую структуру, характерную для титановой фазы рутила [8], можно допустить, что между кислородными соединениями теллура и титаном при их термическом возбуждении произошло перераспределение ионов кислорода с образованием общих теллуртитанокислородных комплексов. Темный ореол вокруг зоны контакта, появляющийся в момент спаивания, подтверждает окислительно-восстановительный характер контактных процессов. Вакуумная плотность таких спаев, как правило, является высокой (натекание гелия $< 1 \cdot 10^{-7}$ л·мкм/с).

На микрофотографии распределения иона титана (рис. 1, 5) запечатлены отрыв и движение отдельных ионов и их групп в сторону стекла, в результате чего на границе контакта образуются значительные углубления и выступы. В самом стекле, вдали от границы спая, содержится большое количество ионов титана, которые распределяются по объему почти статистически. Однако на основании этих данных трудно судить о диффузионных

процессах, поскольку титан вводился в исходный состав стекла.

Таким образом, проведенное исследование показывает, что на границе контакта спая теллурсодержащее стекло - титан протекают интенсивные диффузионные процессы, сопровождающиеся окислительно-восстановительным характером взаимодействия. Со стороны стекла в нем принимают активное участие ионы Te , Si , Al . Учитывая незавершенность электронных конфигураций этих атомов и d -подуровней в оболочке атома титана [7], сделали предположение о возможности протекания между ними при наличии возбуждения, создаваемого термическим путем, электронного обмена донорно-акцепторного характера, приводящего к образованию устойчивых конфигураций атомов.

Кроме того, экспериментальные данные показывают, что теллур играет особую роль в этих процессах. В результате перераспределения кислорода между ним и титаном создаются условия для изменения форм окисления обоих компонентов и образования общих устойчивых и энергетически выгодных теллуртитано-кислородных комплексов.

Подобные спаи отличаются повышенной механической прочностью и вакуумной плотностью (натекание гелия $< 1 \cdot 10^{-7}$ л·мкм/с). Таким образом, в результате проведенного исследования диффузионных процессов на границе контакта установлены условия образования вакуумплотных надежных спаев с повышенными свойствами.

Л и т е р а т у р а

1. Самсонов Г.В. Развитие представлений об электронном механизме диффузионных процессов в металлах и сплавах. - В сб.: Защитные покрытия на металле. Киев, 1971, вып. 4, с. 7-12.
2. Аппен А.А. О теоретических критериях адгезии покрытий к металлам. - В сб.: Неорганические и органосиликатные покрытия. Л., 1975, с. 3-11.
3. Кондакова Л.В., Михайлова В.А. Стеклометаллические корпуса для полупроводниковых и электровакуумных приборов. - М., 1979, вып. 4, с. 97.
4. Висоцкис К.К. Явления смачивания и химического взаимодействия на межфазовой границе "твердый металл - силикатный расплав". Автореф. дис. ... канд. хим. наук. - Л., 1972.
5. Адгезия, смачиваемость и образование промежуточных фаз в системах титансодержащий расплав - окисел / Ю.В.Найдич, В.С.Журавлев, В.Г.Чуприна, Л.В.Страшинская. - Порошковая металлургия. М., 1973, № 11, с. 40-46.
6. Физико-химические свойства элементов: Справочник. - Киев, 1966.
- 7.

Ахметов Н.С. Неорганическая химия. - М., 1975. - 469 с.
8. Роусон Г. Неорганические стеклообразующие системы /Пер. с англ. - М., 1970. - 312 с.

УДК 666.11.01:535.6

А.К.Синеви́ч, зам.гл.технол. с./з. "Неман",
Н.М.Бобкова, докт.техн.наук, профессор,
В.И.Руса́к, канд.техн.наук, ст.науч.сотр. (БТИ)

ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В СУЛЬФОСЕЛЕНОКАДМИЕВЫХ СТЕКЛАХ

Первые сведения о присутствии в стеклах этого типа кристаллических включений в виде красных и желтых визуально наблюдаемых частиц шестиугольной пластинчатой формы опубликованы А.Н.Даува́льтером [1]. Они выкристаллизовывались в малощелочных цинкборосиликатных стеклах после выдержки расплава при 1050°C в течение 2 ч. Автор считал их продуктом раздельной кристаллизации и аномального роста сульфида и селенида кадмия, которым и приписывал роль окрашивающих центров. Принимая во внимание, что полиморфные разновидности соединений CdS , CdSe , Se , ZnS , S , ZnSe кристаллизуются в гексагональной сингонии в виде гексагонально-призматических пластинок и что цвет частиц характерен для соединений Cd , Se , S , можно, с некоторыми допущениями, согласиться с автором, что наблюдаемые им частицы являлись аномально разросшимися центрами окрашивания сульфоселенокадмиевого стекла.

По природе окрашивающих центров в сульфоселенокадмиевых стеклах проводились также работы и в последующем [2-5], однако выводы из них разноречивы. Поскольку природа центров окраски однозначно не установлена до сих пор, представляется рациональным подойти к решению этого вопроса путем изучения условий образования и природы кристаллических включений в нем (отдельных, аномально разросшихся центров окраски).

Целью данного исследования явилось определение условий образования кристаллических включений. Изучалось влияние температурно-временных параметров синтеза стекла, концентрации, типа красителей, а также термообработки на количество и размер частиц. Исследования проводились на стекле состава (в мас. %) 69 SiO_2 ; $2,5 \text{ B}_2\text{O}_3$; 12 ZnO ; $3,8 \text{ K}_2\text{O}$; $12,7 \text{ Na}_2\text{O}$. Красители варьировались в пределах: CdS : 1,4-1,8; Se 0,4-0,65; CdCO_3 0-2,7 (в кг сверх 100% на 100 кг стекла).