



ТЕХНОЛОГИИ СОЕДИНЕНИЯ СТЕКЛА И ПРИМЕРЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

Г. КЁЛЕР, Г. МЮЛЛЕР, У. БАСЛЕР, Ш. ДАМС, Р. ЛУН, С. КАШ, С. ВЕХТЕР
(Ин-т технологии соединения и контроля материалов, г. Ена, Мойзельвитц, Германия)

В Институте технологии соединения и контроля материалов исследуются различные способы соединений (диффузионная сварка, высоко- и низкотемпературная пайка, клейка, лазерная сварки и др.) с целью получения неразъемных соединений различных материалов с малой остаточной деформацией. К ним относятся оптические и технические стекла (силиконовое стекло, инфракрасные материалы, боросиликатное стекло, BK7), стеклокерамика с низким термическим расширением («Ceran», «Zerodur»), кристаллы (сапфир, CaF_2 , MgF_2), высокотемпературная керамика (Al_2O_3 , SiC), а также металлы (стали — нелегированные и легированные, драгоценные металлы, сплавы магния и титана).

Ключевые слова: технологии неразъемного соединения, диффузионная сварка, пайка, лазерная сварка, стекло, стеклокерамика, керамика, кристаллы, металлы

Последние годы неорганические неметаллические материалы стали широко применяться в различных отраслях промышленности и экономики. Среди них наиболее популярны стекло и стеклокерамика, которые отвечают самым высоким требованиям в плане термических, химических и механических свойств. Они широко применяются в аэрокосмической технике, приборостроении, аналитической и измерительной технике, электротехнике и электронике, медицине, а также в микро- и нанотехнике. Стекло и стеклокерамика благодаря таким свойствам, как стойкость к высоким температурам, коррозионно- и износостойкость, химическая устойчивость и биологическая совместимость, во многих случаях успешно заменяют металлические материалы.

Параллельно с разработками в области неорганических неметаллических материалов выдвигаются все новые требования к производственным технологиям, что в свою очередь приводит к необходимости постоянно их совершенствовать, например технологию соединения указанных материалов.

Диффузионная сварка стекла и кристаллов.

В связи с существованием множества различных комбинаций основного материала диффузионная сварка стала необходимым дополнением к существующим технологиям соединения. Она применяется, в частности, там, где традиционные способы соединения становятся несостоятельными по технологическим или экономическим причинам. Это касается в первую очередь пайки и склеивания, поскольку используемые при этом присадочные материалы могут оказывать на полученное соединение нежелательное влияние (выгазовыва-

ние, сопротивление старению, атмосферная стойкость). Отрицательным является еще и то, что для ряда соединений силикатных стекол пока не разработаны соответствующие припои. Кроме того, способы пайки и склеивания оказались непригодными для стеклокерамики и оптических стекол, поскольку отрицательно влияют на оптические свойства (трансмиссию, преломление света и пр.) основного материала.

Диффузионную сварку применяют в различных областях техники (рис. 1). Благодаря процессам диффузии, происходящим при сварке, в плоскости контакта можно получать неразъемные соединения между одно- и разнородными материалами в твердом состоянии при повышенной температуре. В результате в плоскости соединения возникает зона диффузии, свойства которой определяют несущую способность последнего. Для инициирования процессов диффузии атомы соединяемых материалов должны сближаться до межатомного расстояния, для обмена их местами необходима соответствующая тепловая энергия. Это предполагает подготовку поверхности соединения (ее очистку, защиту от окисления при сварке), изменение ее геометрии за счет давления, а также подвод необходимой тепловой энергии. Диффузионные сварные соединения наряду с плоскими могут быть конусообразными или цилиндрическими.

Теоретически с помощью диффузионной сварки можно соединять все материалы. В зависимости от их термических, физических и химических свойств используют разные способы соединения. На рис. 2 приведены условия и факторы, влияющие на процесс диффузионной сварки. В оптимальном случае граничащие поверхности приподнимаются, образуя монолитный элемент с высокой прочностью.

Диффузионная сварка кристаллов, металлов и керамики осуществляется при температуре ниже

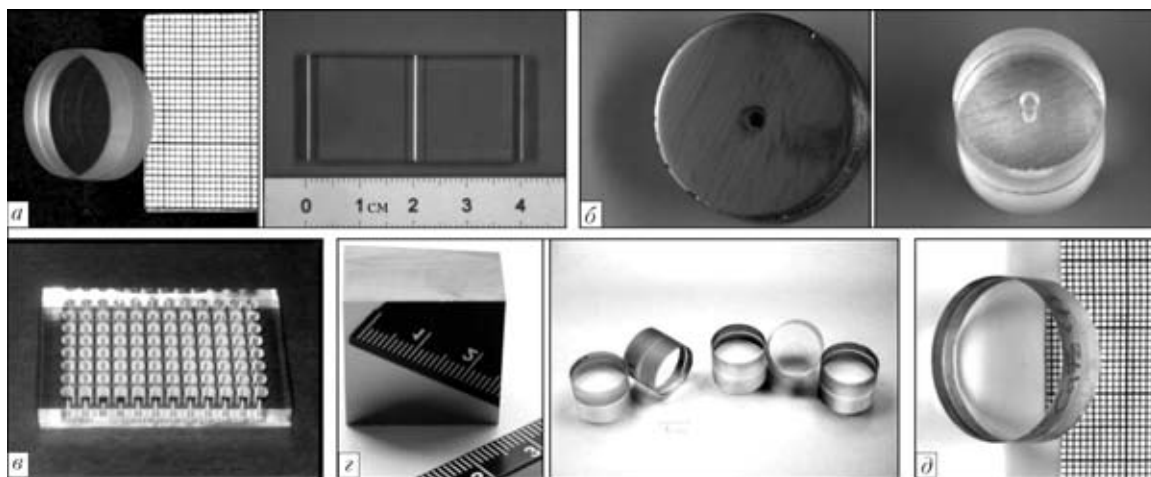


Рис. 1. Примеры применения диффузионной сварки в оптике и измерительной технике: а — оптические компоненты; б — стеклокерамика «Ceran» и «Zerodur» для деталей измерительной техники; в — титровые пластины из боросиликатного стекла; г — оптические детали из инфракрасных стекол и марки BK7 для аэрокосмической техники; д — кристаллы (фторид кальция и магния, сапфир, Nd:YAG) для микролитографии и лазерной техники

температуры плавления. Контактная поверхность на атомарном уровне образуется путем подготовки соединяемых поверхностей механической обработкой, например полированием. Благодаря воздействию температуры и давления в определенном интервале времени, а также наличию дефектов и дислокаций атомной решетки происходят процессы переноса и/или обмена атомов; при соединении стеклянных материалов, например силиконового стекла, имеют место аналогичные механизмы соединения. Дополнительно этот процесс определяется температурой превращения T_g , а это значит, что процесс диффузионной сварки протекает при T_g , составляющей 50...60 % температуры плавления. При этом в связи с начинающимся размягчением важное значение приобретает стабильность формы стекла, причем пластические деформации в микродиапазоне могут оказывать дополнительное положительное влияние на процесс получения соединения.

Рассмотрим практический пример изготовления элементов из инфракрасных стекол. Сваривали халькогенидные стекла IG3 и IG5, которые характеризуются высокой трансмиссией в ближнем и среднем диапазоне длины инфракрасного излучения. Этот материал в диапазоне длины излучения 3...5 и 8...12 мкм пригоден для изготовления линз и окон. В связи с различным характером дисперсии при соединении этих материалов друг с другом и другими инфракрасными материалами можно добиться коррекции цвета и геометрической аберрации оптических систем в диапазоне длины инфракрасного излучения. С учетом теплофизических свойств (термическое расширение) халькогенидных стекол

IG3 и IG5 диффузионная сварка выполняется в диапазоне температуры превращения T_g . Прилагаемое давление подобрано в соответствии с геометрическими особенностями:

$$\begin{aligned} \Delta\alpha(20\dots100)^\circ\text{C}/\text{IG3} - \text{IG5} &= 0,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}; \\ \Delta\alpha(20\dots100)^\circ\text{C}/\text{IG3} - \text{IG5} &= 0,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}; \\ T_g/\text{IG3} &= 275^\circ\text{C}; \\ T_g/\text{IG5} &= 285^\circ\text{C}. \end{aligned}$$

Исходя из термических и физических свойств материалов для каждой их комбинации изменяли параметры режима сварки — температуру, время сварки и давление.

Диффузионную сварку (рис. 3) выполняли в вакуумной печи или печи с защитным газом. Благодаря SPS-управлению можно использовать различные сварочные программы при постоянном контроле процесса с помощью компьютера. Скорость нагрева и охлаждения в зависимости от предельно допустимой термической нагрузки материала составляла 2...10 К/мин, время сварки — несколько часов.

Результаты исследований, проведенных с помощью растрового электронного микроскопа, подтвердили, что зона соединения (рис. 4) нераз-



Рис. 2. Условия и факторы, влияющие на качество соединения, полученного диффузионной сваркой

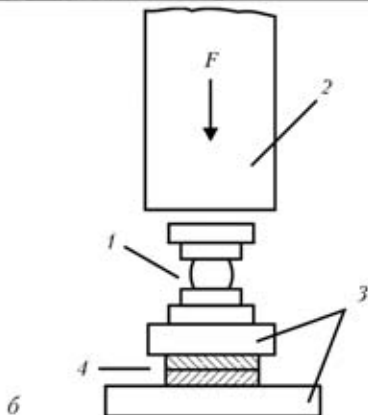
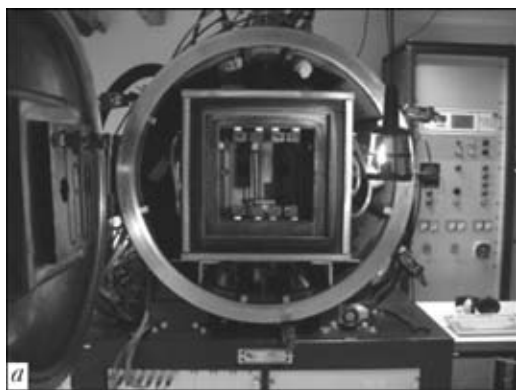


Рис. 3. Внешний вид (а) и схема (б) установки для диффузионной сварки: 1 — шаровой шарнир; 2 — пуансон; 3 — опорная пластина; 4 — изделие

личима, т. е. получено компактное соединение материала. Были исследованы его оптические свойства с точки зрения трансмиссии. В диапазоне длины излучения 3...5 мкм потерь за счет рассеяния или отражения не обнаружено.

Полученные с помощью указанного способа сварки соединения имеют следующие преимущества: выдерживают высокую предельно допустимую температурную нагрузку и механическую прочность и высокую предельно допустимую циклическую температурную нагрузку; сохраняют оптические свойства, например ультрафиолетовую проницаемость; отличаются стойкостью к старению; есть возможность получения соединений без промежуточного слоя (без внесения посторонних химических веществ) и соединений с

большой площадью поверхности (плоские или фасонные).

Лазерная сварка/пайка стекла. В отличие от кварцевых боросиликатные стекла до настоящего времени нельзя было качественно сваривать лазером. Причина заключалась в различных свойствах используемых материалов (коэффициентах их расширения). Была поставлена задача — выполнить неразъемное ненапряженное соединение плоских боросиликатных стекол. Новое технологическое решение основано на гибридном процессе, сочетающем лучевую и тепловую энергию и обеспечивающем квазиненапряженное состояние полученного соединения стекла. Существенным преимуществом лазерной технологии по сравнению с обычными способами соединения является высокое качество сварного шва. Этот способ соединения плоских стекол, применяемый в различных областях техники, заслуживает особого внимания. Чтобы противодействовать высокому градиенту температуры вдоль сварного шва, воздействуют скоростным (до 3 м/с) лазерным лучом таким образом, что эффекты теплопроводности играют второстепенную роль для постоянного температурного режима. После окончания технологического процесса соединения можно подвергнуть охлаждению, что почти полностью исключает наличие напряжений.

На рис. 5 показано типичное соединение двух плоских боросиликатных стекол с коэффициентом расширения $\alpha = 3,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Длина сварного шва составляет 100 мм, ширина — 2 мм. Легкое усиление с верхней и нижней стороны шва гарантирует наличие его высоких прочностных характеристик.

Вначале можно было выполнять швы максимальной длины 1500 мм. Длина квазидеталей не ограничена, т. е. сваривают ленты неограниченной длины. Термокамеры большого объема позволяют сваривать стеклянные изделия различной формы. Более того, путем управления температурой сварки можно соединять различные силикатные материалы.

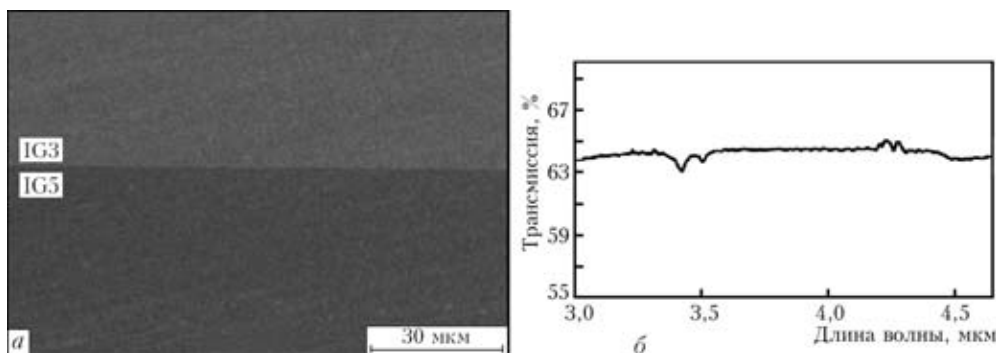


Рис. 4. Макрошлиф зоны соединения халькогенидных стекол, полученный с помощью растрового электронного микроскопа (а), и оптические свойства соединения (б)

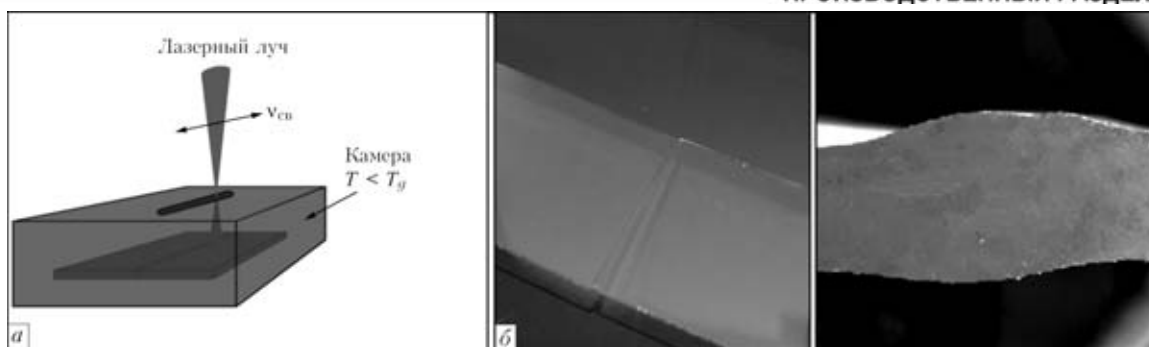


Рис. 5. Схема выполнения стыкового соединения плоского стекла (а) и его вид под растровым электронным микроскопом (б)

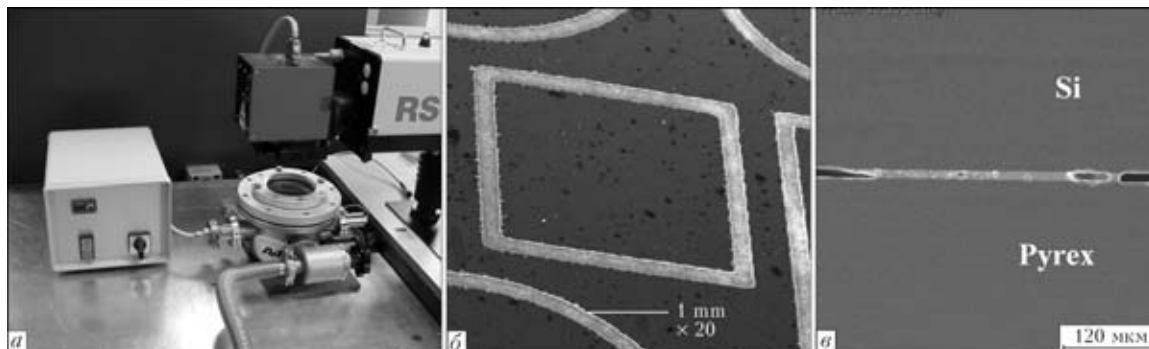


Рис. 6. Nd:YAG-лазерный сканер: а — вакуумная камера с управляемой нагревательной подложкой; б — рамочная структура (3×3 мм)², полученная с помощью растрового электронного микроскопа; в — макрошлиф поперечного сечения шва, паяного лазером

Еще одним примером применения может служить лазерная пайка кремния со стеклом, которая выполняется с помощью стеклоприпоя для капсулирования микродатчиков на подложке. Для получения герметичного соединения между кремнием и стеклом стеклоприпой в виде пасты выдавливают через трафарет на подложку и при определенной температуре он плавится. Затем слой стеклоприпоя выравнивают. После размещения кремниевого кристалла и стеклоподложки на нагревательном столике соединение нагревается до температуры, ниже температуры плавления пасты. Необходимая для перехода и смачивания первичная энергия подводится лазером локально. Лазерный пучок пронизывает стекло, которое пропускает волну необходимой длины, и поглощается непосредственно стеклоприпоем. Благодаря теплопроводности кремний и стекло в зоне соединения подвергаются косвенному нагреву. Цель этой технологии соединения — минимизировать тепловую нагрузку всей системы. Таким образом можно получать вакуум-плотные малонапряженные соединения, причем температурная нагрузка на структуру полупроводниковых плат явно ниже температуры плавления стеклоприпоя. В соответствии с выбором стеклоприпоя и дизайном тестируемых структур аттестована технология нанесения, глазурирования и выравнивание трафаретных структур на стеклянные платы (рис. 6), чтобы гарантировать контакт всех стеклянных паяных соединений с подложкой по всей их поверхности.

Лазерная пайка выполняется в переносной вакуумной камере с защитным газом и керамической нагревательной плитой. Чтобы получить лазерное соединение с малым напряженным состоянием и без пор его подогревают до температуры 330 °С — температуры превращения стеклоприпоя. С помощью Nd:YAG-лазерного сканера каждая замкнутая печатная структура стеклоприпоя вследствие многократных быстрых проходов нагревается квазисинхронно. В качестве альтернативы можно использовать диодный лазер с фокусом определенной формы, например линейной. В этом случае облучение осуществляют в стационарном устройстве. При этом получают качественное вакуум-плотное соединение верхняя стеклянная пластинка–стеклоприпой–подложка. Исследования с целью качественной и количественной оценки полученных соединений еще не завершены. В настоящее время образцы соединения подвергают оптическим и механическим испыта-

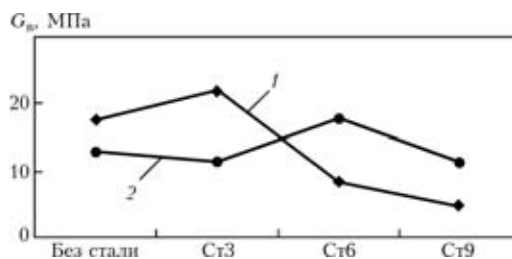


Рис. 7. Зависимость прочности типичных клеевых соединений щелочно-силикатного стекла от вида обработки поверхности атмосферной плазмой при различных энергетических уровнях: 1 — UV-эпоксид; 2 — UV-акрилат

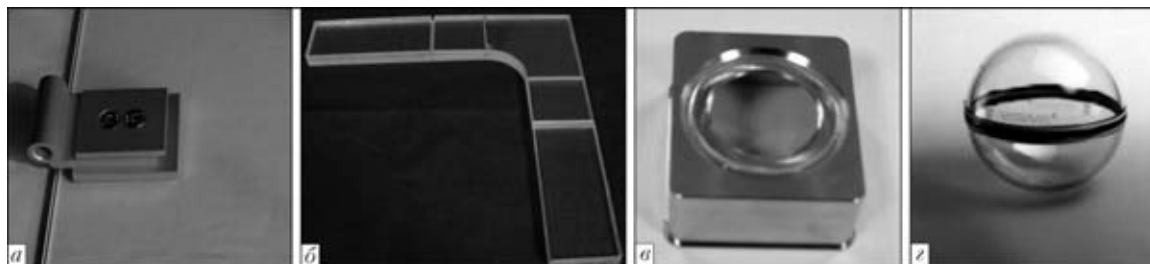


Рис. 8. Образцы клеевых соединений: а — стеклянная дверь с алюминиевой окантовкой; б — стеклянный уголок — фрагмент стеклянной конструкции; в — корпус камеры; г — шарик, погружаемый в воду при проведении морских исследований

ниям, а также оценивали их герметичность и уровень напряжений.

Склеивание стекла. Стекло — это материал, к технологии склеивания которого предъявляются особые требования. В оксидных и силикатных твердых телах таких, как стекло, ион кислорода является самой реакционно-активной составляющей частью. В связи с этим имеет место взаимодействие с молекулами воды атмосферы. При этом образуется так называемый слой геля, состоящий из постоянной и временной водной оболочки. Толщина последней зависит от вида газа и соответствующей окружающей среды. Путем очистки с использованием растворителей можно лишь на некоторое время уменьшить водную оболочку, поэтому необходимы новые способы, обеспечивающие устойчивость клеевых соединений стекла к климатическому воздействию и не влияющие на прочность стеклянного тела. Свойства поверхности стекол, которые определяются в основном химическим составом, оказывают большое влияние на прочность и долговременную стойкость клеевого соединения (рис. 7). В связи с этим усиленно ведутся работы по модификации поверхности стекла. В качестве альтернативы здесь следует назвать нанесение замкнутого SiO_2 -слоя пиросил-методом и применение различных плазменных способов соединения.

Склеивание широко применяется в стеклоперирабатывающей промышленности. Изготовление оптических приборов немислимо без клейки. Примером может также служить изготовление композитных стеклянных дисков, многослойных безосколочных стекол, клейка автомобильных стекол и рельсового подвижного состава. Все шире применяются клеи при изготовлении мебели и производстве ванн. Для этого создаются новые клеящие вещества с улучшенными свойствами (с учетом непрерывного производства, затвердева-

ния под действием ультрафиолетового излучения и на свету, пожелтения — реверсия цвета, устойчивости к температуре и влаге, прочности). Путем склеивания стекла со стеклом или другими материалами можно, например, изготавливать отверждаемые ультрафиолетовым излучением акрилаты с надежными и прочными соединениями. Клейка деталей, подвергаемых воздействию влаги, возможна лишь при сравнительно больших затратах и пока только клеями на основе силикона, прочность которых весьма низкая. В настоящее время разрабатывают новые клеи, которые соединят высокие прочность прежних конструкционных клеев и стойкость силиконовых клеев. Клеящие и уплотняющие вещества на основе MS-полимеров (жидкокристаллические или средней мягкости), в том числе упрочненные эпоксидами, имеют временное сопротивление при растяжении и сдвиге в несостаренном состоянии до 7 МПа. Чем шире ассортимент клеящих веществ, тем труднее сделать правильный выбор оптимального способа соединения в каждом конкретном случае. Поэтому, чтобы использовать преимущества технологии склеивания каждого продукта, требуется проведение опытов. Реализация конкретных технологий склеивания сложна. Она включает выбор клеящего вещества, технологии выполнения, свойств клеящего вещества в процессе промышленного производства (долговременная стабильность) и способа утилизации. Для этого требуются всесторонние исследования, основанные на полученном опыте. На рис. 8 представлены образцы отдельных клеевых соединений.

Таким образом, выполненные в Институте технологии соединения и контроля материалов с 1991 г. разработки являются предпосылкой для создания новой продукции и новых способов соединения в стекольной, метизной и керамической подотраслях промышленности.

The Institute for Joining Technology and Material Testing is active in studies of different joining methods (diffusion bonding, brazing, soldering, adhesive bonding, laser welding, etc.) aimed at producing permanent joints in different materials with low residual strain. They include optical and technical glasses (silicon glass, infrared materials, borosilicate glass, VK7), glass ceramics with low thermal expansion (CERAN, ZERODUR), crystals (sapphire, CaF_2 , MgF_2), high-temperature ceramics (Al_2O_3 , SiC), and metals (unalloyed and alloyed steels, precious metals, magnesium and titanium alloys, non-ferrous metals).

Поступила в редакцию 29.10.2005