

УДК 621.315.5; 666.65

**В.П. Маслов**

## **МИКРО- И НАНОТЕХНОЛОГИИ СОЕДИНЕНИЯ ПРЕЦИЗИОННЫХ ДЕТАЛЕЙ ОПТИКО-ЭЛЕКТРОННЫХ ПРИБОРОВ**

*Аналіз причин відмов роботи приладів при експлуатації та в екстремальних умовах показав, що прецизійні деталі руйнуються у місцях їх з'єднання між собою та з іншими деталями. За наслідками досліджень порушеного механічною обробкою поверхневого шару запропонований критерій  $E \cdot a^{1/2}$ , де  $E$  — модуль пружності,  $a$  — температуропровідність матеріалу деталей, що з'єднуються. Тому матеріали відповідальних деталей і сполучного шва бажано вибирати з урахуванням цього критерію.*

*Розроблена технологія хімічного зміцнення поверхонь, що сполучаються, а також клейові композиції з мікро- і нанонаповнювачами.*

*Розроблено безклеєве наноз'єднання з використанням як сполучного шару алюмінієвого вакуумного покриття. Таке з'єднання забезпечує високу точність взаємного розташування поєднаних деталей (краще 15 кутових секунд). Показана перспектива цієї розробки для створення дзеркал телескопів полегшеної конструкції.*

**Ключові слова:** *прецизійні деталі, хімічне зміцнення поверхонь, безклеєве наноз'єднання*

### **Введение**

Закономерности циклического развития приборостроения позволяют прогнозировать дальнейший рост этой отрасли и ее значительный подъем в 2030-2040 годах [1]. При этом предполагается применение в одном прецизионном узле деталей из различных по физическим свойствам материалов, которые, кроме основных функциональных свойств, характеризуются различными значениями теплопроводности, температуропроводности, коэффициентов термического расширения, прочности и других. Так, например, с конца 60-х годов XX века развитие зеркальных систем телескопов связано с развитием стеклокристаллических материалов, керамики и других нетрадиционных материалов. Стеклокерамика представляет собой наноматериал на основе композиции: стеклообразная матрица и кристаллические наноразмерные включения. Такие стеклокристаллические материалы обладают чрезвычайно низкими значениями коэффициента термического расширения (практически равными нулю).

Процесс поиска и разработки новых материалов продолжается и во многом определяет успехи оптического приборостроения. Этот процесс сопровождается совершенствованием и разработкой новых методов соединения этих функциональных материалов между собой и с другими материалами.

Работоспособность прибора и точность измерений определяется как стабильностью взаимного положения оптических деталей, так и работоспособностью фотоприемников и электронного блока в целом. Применение традиционных клеев и других известных методов соединения не всегда может обеспечить работоспособность приборов с заданными точностными характеристиками.

© Маслов Володимир Петрович, заступник директора ОКТБ Інституту фізики напівпровідників імені В.С. Лашкарьова Національної Академії наук України.

Так, по заключению НАСА, нестабильность работы космического телескопа Хаббл (Hubble) и его остановка в 2006 г. обусловлены плохой теплопроводностью клеявого соединения и расклеиванием деталей спектрального прибора, входящего в состав этого телескопа.

Разрушение начинается, как правило, от периферийных участков деталей: шлифованных поверхностей торцов и мест склейки. В связи с этим особое внимание необходимо уделять исследованиям состояния поверхностей соединяемых деталей (так называемому нарушенному слою) и его влиянию на прочность их соединений [2].

### **Структура и свойства слоя, нарушенного обработкой поверхностей соединяемых деталей**

Основной задачей традиционной технологии формообразования прецизионных деталей оптических приборов является получение окончательных геометрических параметров и качества поверхности, которая обеспечивает их функциональное назначение. Оптические стекла относятся к хрупким материалам, и потому механическое удаление технологических припусков происходит в результате взаимодействия абразивных зерен с обрабатываемой поверхностью, которая сопровождается зарождением, развитием хрупким трещин и откалыванием микрочастиц обрабатываемого материала. Для уменьшения шероховатости обрабатываемой поверхности после каждой операции абразивной обработки последовательно уменьшают размер абразивных зерен. Таким образом, на каждой стадии обработки удаляется поверхностный слой, затронутый на предыдущей операции, и формируется слой, характерный для данной стадии обработки с меньшим размером абразивных зерен. В работах [2-4] было установлено, что глубина нарушенного слоя (НС) пропорциональна размеру абразивных зерен и зависит от физических свойств материала, который обрабатывается. Для кристаллических материалов разработаны и описаны в литературе разные методы исследования структуры приповерхностного слоя, которые показали, что при деформировании плотность дислокаций ионных кристаллов в поверхностных слоях таких кристаллов как никель, кремний, медь, алюминий, более высокая, чем внутри кристалла. Установлено наличие градиента плотности дислокации при послойном травлении от поверхности вглубь кристалла [5-7]. В то же время структура нарушенного слоя для стекол и стеклокерамики недостаточно изучена, что во многом объясняется ограниченностью известных методик ее исследования. Так, например, метод оптической и электронной микроскопии позволяет исследовать только рельефный и трещиноватый слои. В работе [8] при механической обработке стеклянных фотошаблонов исследования нарушенного поверхностного слоя проводили с использованием методики вертикальных сколов с применением растровой электронной микроскопии.

Для описания параметров нарушенного слоя на поверхности деталей из оптического стекла нами были использованы эллипсометрические параметры вещества, в частности, минимальная эллиптичность. Как известно, эллипсометрическими параметрами являются отношение амплитуды  $p$ - и  $s$ -компонентов электрического вектора отраженной от образца световой волны — азимут восстановленной линейной поляризации (эллиптичность  $tg\rho$ ) и разность фаз между ними ( $\Delta$ ). Величины этих параметров определяются процессами взаимодействия света с веществом. Для изотропных диэлектриков интенсивность  $p$ -компоненты отраженного света при угле Брюстера

( $\varphi_B$ ) и эллиптичность  $tg\rho$  равны 0, а разность фаз  $\Delta$  испытывает скачок от  $\pi$  ( $\varphi < \varphi_B$ ) до 0 ( $\varphi > \varphi_B$ ). Обоснованием применения этой методики является положение о том, что при развитии хрупкой трещины в ее вершине происходит деформация и разрыв межатомных связей. Все поверхностные нарушения плотности материала (рельефный слой, трещиноватый слой и подслои с измененной текстурой) является совокупностью этих деформированных и разорванных атомных связей, которые, в конечном итоге, уменьшают показатель преломления вещества и изменяют величину минимальной эллиптичности. Поэтому можно предположить, что и в случае силикатных стекол и стеклокерамики механическая обработка поверхности также приводит к дополнительному разупорядочению (рыхлости) и изменению эллипсометрических параметров.

Для подтверждения положения о наличии «рыхлого» поверхностного слоя были проведены исследования методом малоуглового рентгеновского излучения рассеиваемого от обработанной поверхности стекла. Образцы кварцевого стекла размером  $\sim 50 \times 5 \times 1 \text{ см}^3$  изготавливали традиционными методами, принятыми в оптическом производстве. Различные состояния поверхности получали окончательной обработкой образцов абразивом М28 (№1), полированием (№2) и химическим травлением (№3) после абразивной обработки в 40%-ом растворе фтористоводородной кислоты в течение 5 минут для полного удаления нарушенного абразивной обработкой слоя.

Эксперименты проводили на установке КРМ-1 с  $\text{Mo-K}_\alpha$  излучением. Установлено, что в исследуемых образцах имеются неоднородности плотности с радиусом инерции  $R = (220 \pm 30) \text{ \AA}$ , не зависящим в пределах погрешности эксперимента от качества обработки поверхности образца. Результаты определения квадрата флуктуации электронной плотности ( $\langle \Delta\rho^2 \rangle$ ) образцов №1...№3 с различной обработкой поверхности приведены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты определения квадрата флуктуации электронной плотности исследуемых кварцевых образцов

Характеристика образцов	Образец №1 Поверхность обработана абразивом	Образец №2 Полирование после абразивной обработки	Образец №3 Травление после абразивной обработки
$\langle \Delta\rho^2 \rangle 10^5$ эл <sup>2</sup> моль <sup>2</sup> /см <sup>6</sup>	12±1	9±1	4±1
$\frac{\langle \Delta\rho^2 \rangle}{D} 10^4$ эл <sup>2</sup> моль <sup>2</sup> /см <sup>7</sup>	15±1	13±1	5±1
После отжига			
$\langle \Delta\rho^2 \rangle > 10^5$ эл <sup>2</sup> моль <sup>2</sup> /см <sup>6</sup>	8±1	6±1	< 1

Как видно из таблицы, величина  $\langle \Delta\rho^2 \rangle$  резко падает при полировании и особенно при травлении поверхности кварцевого стекла, первоначально обработанной абразивом М28. Считая, что значение  $\langle \Delta\rho^2 \rangle$  в образце №3 характеризует негомогенность только внутренних слоев образца, т.к. удаление слоя с поверхности  $\sim 30$  мкм приводит, согласно [5], к удалению нарушенно-

го абразивной обработкой слоя не менее, чем на 90%, легко определить значение  $\langle \Delta\rho^2 \rangle$  в поверхностном слое (~30 мкм) образца №1, отнесенное к единице толщины

$$\frac{\langle \Delta\rho^2 \rangle}{D} = 320 \cdot 10^{-4} \text{эл}^2 \text{моль}^2 / \text{см}^7.$$

Т.  $D$  концентрация неоднородностей в поверхностных, нарушенных абразивной обработкой слоях больше, чем во внутренних, в 64 раза.

Известно, что концентрация структурных неоднородностей в кварцевом стекле и, соответственно, квадрат флуктуации электронной плотности резко падает после отжига образцов, т.е. влияние негетомогенности внутренних слоев на интенсивность рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами можно исключить путем отжига образцов [10-12].

Обнаружено, что после 8 часового отжига образцов №1...№3 при температуре ~350 °С с последующим равномерным остыванием до комнатной температуры в течении 15 часов значение радиуса инерции составило  $(250 \pm 30) \text{ \AA}$ , что в пределах погрешности совпадает с величиной  $R$ , наблюдаемой до отжига, а величина  $\langle \Delta\rho^2 \rangle$  образца №3, характеризующая негетомогенность внутренних слоев кварцевого стекла, лежит в пределах погрешности эксперимента ( $< 1 \text{эл}^2 \text{моль}^2 / \text{см}^6$ ). Исключение таким способом влияния негетомогенности внутренних слоев исследуемых кварцевых образцов с различной обработкой поверхности на интенсивность рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами, позволило определить количественный вклад неоднородностей самой поверхности в величину  $\langle \Delta\rho^2 \rangle$  (таблица 1). Показано, что полирование приводит к уменьшению концентрации неоднородностей на поверхности образца, обработанного абразивом М28, на 25%, в то время как травление полностью удаляет нарушенный абразивной обработкой слой.

При послойном удалении нарушенного полированием слоя и измерении на каждом этапе минимальной эллиптичности отраженного от поверхности поляризованного света можно исследовать распределение дефектов в нарушенном слое. Методика эллипсометрических исследований описана в работах [4,5,13]. В качестве образцов для исследований были использованы наиболее распространенные промышленные марки оптического стекла: флинты — ТФ10, ТФ7, ТФ1, БФ28; кроны — БК10, СТК3, ТК23, К8, ЛК7. Физические характеристики этих марок стекла приведены в ГОСТ 13659-78 «Стекло оптическое бесцветное. Физико-химические характеристики. Основные параметры».

Экспериментально установленную типичную зависимость изменения эллиптичности при послойном удалении нарушенного слоя, которая обусловлена распределением дефектов и микродеформаций в этом слое, можно описать уравнением:

$$\text{tg} \rho = (\text{tg} \rho_0 - \text{tg} \rho_{\min}) e^{-bx} \quad (1),$$

где  $\text{tg} \rho_0$  — эллиптичность обработанной поверхности,  $\text{tg} \rho_{\min}$  — минимальная эллиптичность полированной поверхности после послойного удаления нарушенного слоя полированием,  $b$  — константа, характерная для обрабатываемого материала,  $x$  — расстояние от первоначально обработанной поверхности.

Термофлуктуационный механизм развития микротрещин (который формирует нарушенный слой) предусматривает, что существенная часть механической работы по абразивному разрушению превращается в работу по деформации межатомных связей. Взаимодействие абразивных зерен с поверхностью стекла при механической обработке можно представить как

объединение процессов вдавливания абразивных зерен, царапания и создания хрупких микротрещин. По оценке В. Б. Хиллига [14] при развитии хрупких трещин, которые развиваются в стекле, на расстоянии несколько десятков ангстрем от каждой из них выделяется тепловая энергия, и температура в этой локальной зоне может составлять сотни градусов Цельсия, что близко даже к температуре спекания стекла. Таким образом, формирование нарушенного слоя сопровождается изменением температуры при нестационарных тепловых локальных процессах, которая совпадает по определению с температуропроводностью обрабатываемого материала [15].

Экспериментально установлено, что даже при тщательном полировании, которое в оптической технологии известно как «глубокое полирование», для каждой марки стекла существует минимальная остаточная эллиптичность  $tg \rho_{min}$ . Сопоставление этой величины для исследуемых стекол с их физическими свойствами позволило установить взаимосвязь как с величинами, которые характеризуют механические свойства (микротвердость  $H$ , ГПа; оптический коэффициент напряжения  $B, Pa^{-1}$ ), так и с теплофизическими характеристиками (температуропроводность  $a$ ,  $m^2/c$ ; температура спекания  $T_{cn}$ ,  $^{\circ}C$ ; температура отжига  $T_{отж}$ ,  $^{\circ}C$ ). При этом, чем выше значение этих величин, тем меньше значение  $tg \rho_{min}$ . В качестве примера на рис.1 приведена зависимость минимальной эллиптичности полированной поверхности оптических стекол от величины их температуропроводности.

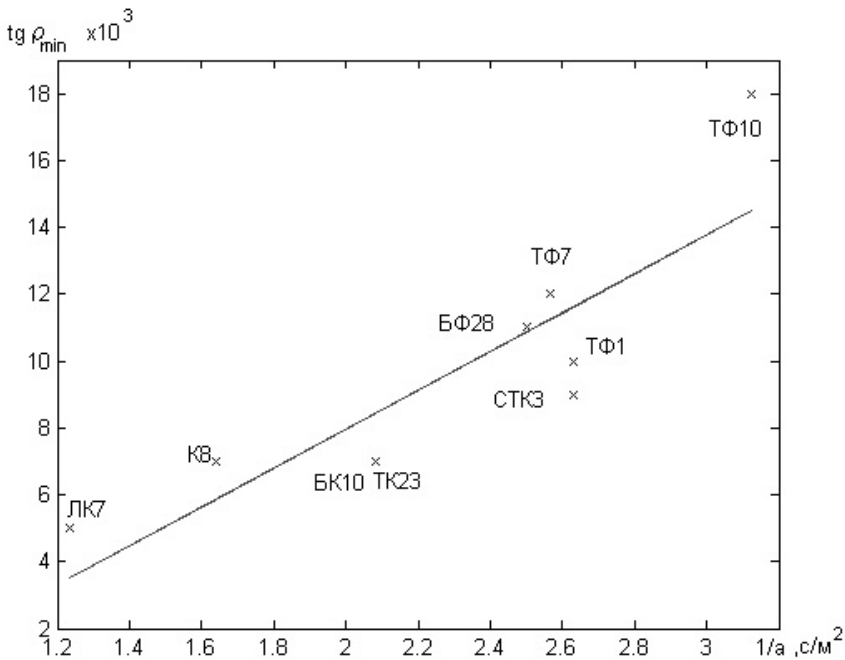


Рис. 1. Зависимость минимальной эллиптичности полированной поверхности оптических стекол от величины их температуропроводности.

Можно предположить, что нарушенный механическим полированием слой является аналогом зоны нарушений и деформаций атомных связей, которая возникает у вершины хрупкой трещины (рис.2.)

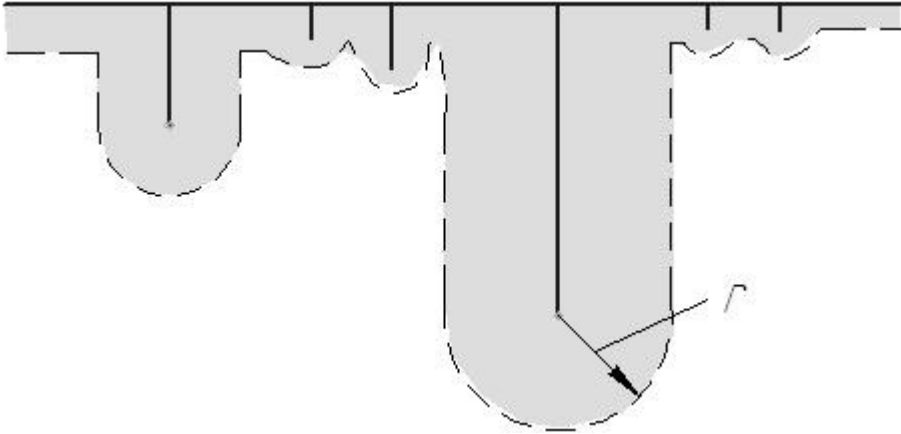


Рис. 2. Схема затронутого механическим полированием поверхностного пласта с микротрещинами Гриффитса,  $r$  — радиус зоны деформации и нарушенных атомных связей у вершины трещины.

На рис. 3. приведенная микроструктура полированной поверхности после ее травления в растворе плавиковой кислоты, которая доказывает справедливость предложенной на рис.2.2.6. схемы.

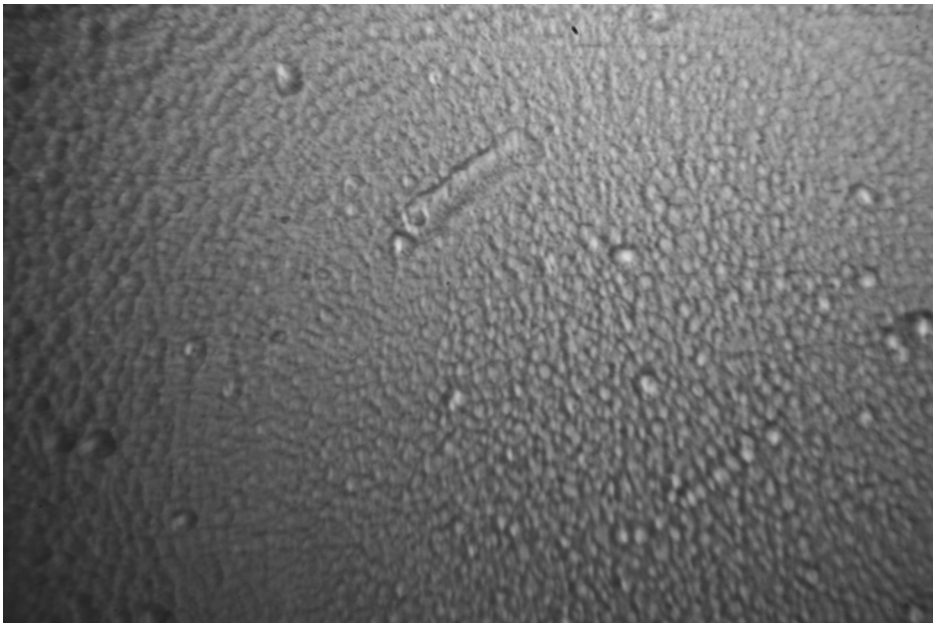


Рис. 3. Микроструктура полированной поверхности стеклокерамики Zerodur (Schott AG, Germany) после ее травления (x600).

Величина  $\operatorname{tg} \rho_{\min}$  может характеризовать величину радиуса  $r$  этой зоны, т.е.

$$r = k \cdot \operatorname{tg} \rho_{\min} = k \cdot 1/a \quad (2),$$

где  $k$  — коэффициент пропорциональности.

Согласно работам Гриффитса [16] и Инглиса [17] прочность хрупких материалов можно описать формулой

$$\sigma = (8E\gamma/\pi a)^{1/2} \quad (3),$$

где  $E$  — модуль упругости,  $\gamma$  — удельная поверхностная энергия.

Если предположить, что удельная поверхностная энергия пропорциональна модулю упругости, как величина, характеризующая прочность межатомных связей, то с учетом (2), можно записать

$$\sigma = A \cdot E \cdot a^{1/2} \quad (4),$$

где  $A$  — коэффициент пропорциональности.

На рис. 4. приведены значения прочности 23 марок оптических стекол [18] в зависимости от параметра  $E \cdot a^{1/2}$ . Значения модулей упругости и температуропроводности взяты из ГОСТ 13659-78 «Стекло оптическое бесцветное. Физико-химические характеристики. Основные параметры».

Значение температуропроводности  $a$  для многих материалов приведены в справочной литературе, или могут быть рассчитаны по известной формуле

$$a = \lambda / C_p d \quad (5),$$

где  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности,  $C_p$  — удельная теплоемкость,  $d$  — плотность.

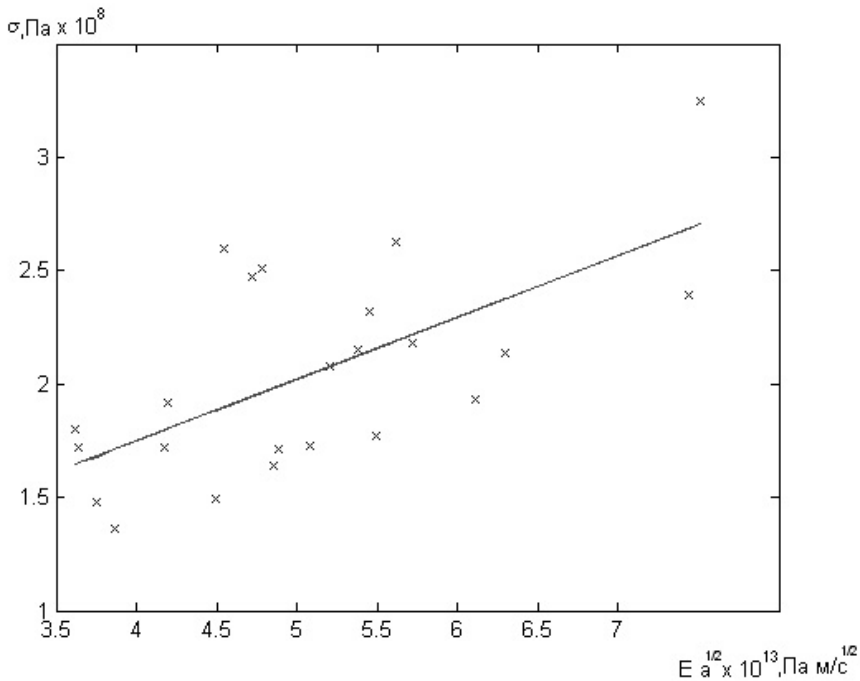


Рис. 4. Зависимость прочности оптических стекол от параметра  $E \cdot a^{1/2}$ .

Совокупность полученных автором и известных в литературе результатов позволяет обобщить представление о прочности хрупких твердых тел с разной структурой (кристаллической, стеклокристаллической, аморфной) и представить процесс их хрупкого разрушения как критическое событие, на начальных стадиях которого развивается микропластическая деформация в поверхностных нарушенных слоях. Микропластическая деформация вызывает концентрацию напряжения у вершины наиболее опасной микротрещины и ее последующее развитие.

Разработанный физико-технологический подход, результаты исследований общих закономерностей влияния поверхностных слоев и предложенный

критерий прочности [19] аморфных и стеклокристаллических материалов можно применить для создания высокоточных, прочных и стабильных соединений прецизионных деталей в узлы приборов.

### **Разработка перспективных микро- и наноразмерных клеевых соединений для прецизионных деталей**

В работе [20] нами были представлены результаты исследований взаимодействия эпоксидного клея К-400 с ситаллом и кварцем. В данной работе проведено изучение методом инфракрасной спектроскопии МНПВО (многократного нарушенного полного внутреннего отражения), который позволяет исследовать поверхностные слои твердых материалов [21], типы связи клея К-400 с поверхностью ситалла марки СО-115М и кварца.

Актуальность исследований обусловлена широким применением кремнийорганического клея К-400 для создания вакуумноплотных термостойких соединений элементов оптико-электронных приборов. Композиционный клей К-400 состоит из эпоксидной смолы марки Т-111, модифицированной кремниевой органикой, и полиамидной смолы Л-20 [22].

Исследования показали, что:

- при взаимодействии клея К-400 с поверхностью ситалловых и кварцевых образцов образуются химические связи между гидроксильными группами силикатных материалов, находящихся на поверхности, и атомами кремния полимерного клея;
- интенсивность полос поглощения валентных асимметричных и симметричных колебаний групп Si—O (частоты колебаний 430 и 940 см<sup>-1</sup>) силикатных материалов при наличии на них клеевого слоя возрастает с повышением температуры обработки. Эти спектроскопические изменения обусловлены образованием силоксанового слоя, химически связанного с поверхностью;
- термическая обработка кристаллической фазы ситалла (β-эвкритита) с клеем К-400 не изменяет спектроскопических характеристик клея, что еще раз подтверждает факт образования химической связи поверхностных гидроксильных групп стекла с атомами кремния в полимерном клее.

Проведенные нами исследования [23,24] на стеклокерамике с практически нулевым коэффициентом термического расширения (оптический ситалл СО-115М) и кварцевом стекле показали, что удаление нарушенного поверхностного слоя позволяет существенно увеличить как прочность самой детали, так и клеевого соединения этой детали с деталями из других материалов.

Были изготовлены образцы размером 9х12х120 мм из ситалла СО-115М и кварцевого стекла КВ, поверхность которых подвергали различной механической обработке (абразив М28, М10). Обработку проводили по всей поверхности образцов. При групповых методах обработки (серию образцов одной марки обрабатывали в одном блоке в идентичных условиях) получена высокая точность формы сечения образцов, отклонения линейных размеров не превышали ±1 мкм. Химическую обработку осуществляли в растворах при следующем массовом содержании компонентов, (%): 55-65 фтористоводородной кислоты, 15-25 глицерина, остальное вода (для кварцевого стекла КВ); 36-42 фтористо-водородной кислоты, 55-60 глицерина (для ситалла СО-115М). Механические испытания прочности проводили в условиях симметричного изгиба по трехточечной схеме нагружения. Усилие разрушения



фиксируют с точностью  $\pm 1\%$  по шкале силоизмерительного механизма установки.

Из рис.5 видно, что прочность ситалла и кварцевого стекла зависит как от вида механической обработки поверхностей образцов, так и от продолжительности травления.

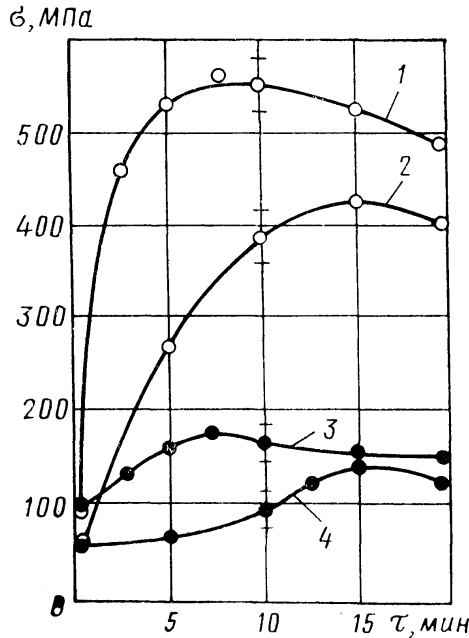


Рис.5. Зависимость прочности  $\sigma$  при симметричном изгибе образцов из кварцевого стекла КВ (O) и ситалла СО-115М (•) от продолжительности  $\tau$  обработки в травильных растворах 1 и 3 — абразив М10; 2 и 4 — абразив М28.

Представляет интерес тот факт, что исходные значения прочности образцов из ситалла и кварцевого стекла, обработанные абразивом М10, являются величинами одного порядка. Однако при травлении образцов из кварцевого стекла обеспечивается рост прочности примерно в 3÷4 раза больший, чем при химической обработке образцов из ситалла. Это можно объяснить различным структурным состоянием данных материалов и, следовательно, разной чувствительностью к поверхностным дефектам.

При химической обработке ситалла и кварцевого стекла, шлифованных абразивом М28, съем при травлении (рассчитанный по скорости травления и продолжительности обработки), обеспечивающий максимальное упрочнение, будет составлять 36÷38 мкм, а после обработки абразивом М10 — 18÷20 мкм. Непосредственное измерение съема у исследуемых образцов при травлении показало, что при максимальном упрочнении он равен 28÷30 мкм для абразива М28 и 13÷15 мкм для абразива М10. Это говорит о том, что в процессе травления скорость растворения ситалла и кварцевого стекла изменяется.

Исследования показали, что при низких скоростях травления начинает сказываться различие в скоростях растворения структурных составляющих (ситалл СО-115М) и структурных неоднородностей (кварцевое стекло). При этом точность формы поверхности образцов ухудшается, что приводит к пе-

перасподилению напряжений при нагружении образцов и возникновению локальных очагов разрушения (снижение прочности).

Многолетние испытания показали высокую прочность и надежность клеевых соединений деталей СО-115М между собой и с деталями из кварцевого стекла, силикатных стекол, титана, инвара, ковара и пьезокерамики.

Дальнейшие исследования по совершенствованию клеевых соединений мы проводили с микро- и нанонаполнителями.

В комплексе работ [25-32], проводимых в Донецком физико-техническом институте им. А. Галкина НАН Украины под руководством Константиновой Т.Е., исследованы свойства нанопорошков и изделий из них в зависимости от их состава и технологических факторов. Была показана перспективность получения изделий из наноматериалов с особыми магнитными, оптическими, электрофизическими и механическими свойствами. Установлено [28], что введение в полимерную матрицу 2 мас.% нанопорошков  $ZrO_2$  практически не влияет на продолжительность периода индукции и снижает скорость развившегося окисления полимера. Снижение максимальной скорости окисления полимеров без изменения периода индукции объясняется подавлением вырожденного разветвления кинетических цепей окисления за счет разрушения гидропероксидов (первичных стабильных продуктов окисления). При концентрации диоксида циркония в полимерной матрице 2 мас.% эффект снижения скорости окисления незначительный, однако с увеличением концентрации наполнителя до 10 мас.% скорость окисления полимера уменьшается в 1,33,6 раза. Наименьшая скорость окисления наблюдается при наполнении полимерной матрицы нанопорошком  $ZrO_2$ , легированным 3 %-ми  $Y_2O_3$  и полученным при температуре термообработки (800 °С). Такой оксид циркония имеет тетрагональную решетку, характеризуется незначительной степенью агрегированности частиц, слабо взаимодействующих друг с другом. Высокие антиоксидантные свойства проявляет также нанопорошок моноклинного диоксида циркония, который получен при температуре термообработки 1000 °С. Однако он характеризуется высокой степенью агрегирования и образует агломераты, включающие сильно связанные между собой частицы.

При повышении концентрации  $ZrO_2$  до 20 мас.% отмечается общая тенденция относительного снижения стабилизирующего действия наполнителя на процесс термоокислительной деструкции, но соотношение скоростей окисления полимеров с добавками различных нанопорошков в целом сохраняется: скорость развившегося окисления у композитов, наполненных порошками с высокой температурой термообработки, меньше, чем у композитов, наполненных порошками с относительно низкой температурой термообработки (500 и 700°С).

Термогравиметрические (ТГ) исследования процесса термической и термоокислительной деструкции композитов показали, что введение в состав полимера аминного отверждения 10 мас.% диоксида циркония оказывает слабо выраженное влияние на изменение его массы при нагревании. При введении в полимер диоксида циркония в большинстве случаев при термической обработке наблюдается не более 10 %-ной потери массы. Температуры начала основной стадии деструкции и максимумов ТГ зависимости практически не изменяются в пределах, соизмеримых с точностью их определения. Только для композита, содержащего порошок диоксида циркония, легированного 3 %-ми  $Y_2O_3$  (проявляющего наиболее выраженные антиок-

сидантные свойства), наблюдается слабая тенденция к повышению значения температур, характеризующих процесс термической и термоокислительной деструкции. Выбор эпоксидных клеев как матриц для создания термопрочных нанокompозиций объясняется тем, что этот класс клеев имеет наиболее высокие значения как кратковременной, так и длительной прочности.

С целью получения максимальных значений прочности после термоокисления в качестве основы был выбран клей К-300, термопрочность которого обеспечивалась кремнийорганической составляющей. Дополнительное введение в клей К-300 нанопорошка (размер частиц 10-15 нм) диоксида циркония, легированного 3%-ми  $Y_2O_3$ , в количестве 20 мас.%, позволило сохранить прочность клеевого соединения деталей из стеклокерамики с практически нулевым коэффициентом термического расширения (оптический ситалл СО-115М и Zerodur) на уровне 35 МПа после воздействия температуры 250 °С в течение 2 часов (термообработка в муфельной печи на воздухе). Положительное влияние введения наночастиц диоксида, легированного 3%-ми  $Y_2O_3$ , на термопрочность предложенной композиции [33,34] можно объяснить совместным влиянием следующих факторов:

1. Уменьшением скорости окисления полимерной матрицы за счет введения наночастиц с антиоксидантными свойствами [28];

2. Уплотнением структуры — наночастицы заполняют объем между микропорошком наполнителя (нитрид бора или окись титана), входящим в структурный состав клеев К-300 [21], что обеспечивает при оптимальных концентрациях микро- и нанопополнителя уменьшение усадки при отверждении и связанных с этим внутренних напряжений, а также проявления эффекта возникновения дополнительных межатомных связей [20].

Схема, объясняющая положительный эффект уплотнения при совместном введении микро- и нанопополнителей, является схемой плотной упаковки слоев. При использовании наполнителей, размер которых составляет десятки микрон, даже при их плотной упаковке, будут возникать пустоты, размер которых также измеряется в микронах. При дополнительном введении наночастиц в виде наполнителя можно обеспечить заполнение ими пустот между микрочастицами. Такой подход известен при описании атомных структур аморфных металлических сплавов. При этом используются представления о плотной упаковке твердых сфер [34]. Эта модель, примененная для аморфных сплавов типа «металл-металлоид», позволила объяснить оптимальное содержание в них металлоида на уровне 20 объем.% за счет заполнения пустот между атомами металла меньшими по размерам атомами металлоида [36].

Важным аспектом для использования клеевых композиций с микро- и нанопополнителями является возможность применять порошки материалов с различными теплофизическими свойствами, что позволяет создать клеевые соединения как с высокой, так и, при необходимости, с низкой температуропроводностью.

Нами исследовалась возможность повышения температуропроводности клея К-300 за счет введения микропорошков синтетического алмаза [37].

Исследование эффективности применения предложенной клеевой композиции на основе кремнийорганического клея К-300 с 10÷20 объем. % микропорошка синтетического алмаза зернистостью 10/7÷1/0 проводили на полированных образцах лейкосапфира размером 10x12 мм<sup>2</sup> и толщиной 0,2 мм. Образцы приклеивали к торцу медного трубчатого элемента охлаждения оптического кристалла, в который заливали жидкий азот. После нанесения

клеевой композиции образцы притирали к медной поверхности. При этом происходила специфическая алмазно-абразивная обработка соединяемых поверхностей в среде полимерного клея, что обеспечивало удаление окисной пленки с поверхности меди и образование «свежих» микрошероховатых поверхностей как на меди, так и на лейкосапфире. Поэтому образующиеся при механической обработке «свежие» поверхности разрушения содержат активные центры, которые способствуют взаимодействию с компонентами клея.

Для сравнения другую партию образцов лейкосапфира приклеивали традиционным способом с использованием стандартного клея К-300, не содержащего алмазный микропорошок.

После полимеризации в криостаты (в медный элемент охлаждения) заливали жидкий азот (минус 196°С) и регистрировали изменение температуры на сапфировых пластинках. После испарения жидкого азота и нагревания криостата до комнатной температуры в него вновь заливали жидкий азот. Такие циклы повторяли 10 раз. Результаты испытаний показали, что предложенная композиция с микропорошком алмаза позволяет существенно увеличить температуропроводность клеевого соединения. За первые 100 сек. алмазно-полимерное клеевое соединение позволяло охладить сапфировую пластину до 90 °К, а стандартное клеевое соединение с клеем К-300 только до 180 °К. До температуры 80 °К (рабочая температура данного криостата) предложенное соединение охладилось за 200 сек., а стандартное — за 300 сек. Кроме этого, было отмечено, что при 10-тикратном термоударе стандартный клей К-300 не обеспечивает гарантированную целостность сборки, имелись разрушения и расклейки. В то же время мы не обнаружили такие дефекты при использовании предложенной алмазно-клеевой композиции.

Позитивный эффект от реализации предложенного состава и способа клеевого соединения объясняется несколькими факторами, которые комплексно дополняют друг друга. Во-первых, при механическом воздействии алмазных зерен происходит механическое удаление поверхностных пленок, и клей непосредственно взаимодействует со свежесформированными ювенальными поверхностями соединяемых материалов, что обеспечивает высокую прочность адгезионной связи. Во-вторых, непосредственное взаимное притирание обеспечивает максимальное прилегание и минимальный однородный соединительный слой. В-третьих, после полимеризации алмазный порошок, являясь сверхтвердой составляющей композиции, повышает ее прочность. В-четвертых, алмаз имеет высокую теплопроводность, которая обеспечивает высокую теплопроводность клеевой композиции, быстрое выравнивание температурного поля, что уменьшает термические напряжения при термоциклировании. При комнатной температуре теплопроводность алмаза в четыре раза превышает теплопроводность меди и сапфира, а при температуре кипения жидкого азота теплопроводность алмаза превосходит этот показатель для меди и сапфира более чем на порядок [38].

Анализируя разработанные и описанные клеевые соединения, необходимо отметить, что, к сожалению, клеевые соединения даже с разработанными улучшениями не позволяют полностью исключить недостатки, присущие этому типу соединений:

- в клеевых соединениях всегда наблюдаются остаточные напряжения, которые легко можно увидеть на стандартном полярископеполяриметре ПКС-250;

- точность и стабильность во времени взаимного положения соединяемых деталей не превышает  $\pm 10$  угл. секунд.

Для многих конструкций эти недостатки не критичны, однако существуют конструкции приборов, в которых эти недостатки клеевых соединений недопустимы. К таким приборам следует отнести зеркально-линзовые системы, поляризационные приборы, приборы навигационного обеспечения, а также различные эталоны.

### **Разработка перспективного бесклеевого наносоединения для прецизионных оптических деталей**

В работе [39] было показано, что Al-покрытия, нанесенные в вакууме на образцы из стеклокерамики с практически нулевым коэффициентом термического расширения (Zerodur) при  $t = 400^{\circ}\text{C}$ , химически взаимодействуют с поверхностью образцов. В работе приведены результаты исследования образцов прецизионных деталей из стеклокерамики Zerodur, соединенных между собой с использованием наноразмерных вакуумных покрытий, содержащих алюминий [40].

Была выбрана следующая схема технологии твердофазного соединения полированных деталей (ТСПД):

- полирование соединяемых поверхностей по традиционной технологии оптического производства ( $N=1-3$ ;  $\Delta N=0,5$ );
- нанесение в вакууме покрытия, содержащего алюминий (несколько сотен нм);
- контактирование и позиционирование соединяемых поверхностей;
- термообработка при температуре  $\approx 400^{\circ}\text{C}$ ;
- контроль качества соединения.

Были изготовлены плоскопараллельные пластины, которые соединяли между собой в виде T-образных образцов. При этом два смежных угла составляли  $90^{\circ} \pm 10''$ .

Исследовали прочность T-образной детали, соединенной по ТСПД-технологии, после воздействия пятикратного температурного удара (комнатная температура — жидкий азот), нагрева на  $400^{\circ}\text{C}$  и последующего нагрева на  $1000^{\circ}\text{C}$  в течение 1 часа. После нагрева на  $1000^{\circ}\text{C}$  керамика приобрела молочный цвет, что свидетельствовало об увеличении размера кристаллов и объемного содержания кристаллической фазы.

При всех этих экстремальных воздействиях деталь сохранила свою целостность. Затем деталь была разрезана на партию однотипных T-образных образцов для исследования прочности. Прочность самой стеклокерамики не только не уменьшилась, но даже возросла почти в два раза по отношению к исходному уровню в результате дополнительной кристаллизации. Все образцы разрушались как линейно-упругие тела без следов остаточной деформации.

В качестве одного из экстремальных воздействий исследовалось также влияние лазерного излучения на соединительный шов и целостность образцов. Лазерную обработку выполняли на лазерном технологическом комплексе ЛТ16-400/500. Режимы обработки образцов были следующими: длина волны — 1,06 мкм, мощность — 12 Вт, диаметр сфокусированного лазерного луча — 30 мкм, частота модуляции — 5 кГц, скорость перемещения образца в горизонтальной плоскости — 20 мм/мин. Исследования показали, что данные режимы не нарушают целостность образца, а в соединительном шве алюминиевый слой растворяется, что позволяет создавать топологиче-

ские рисунки. Топологический рисунок задавали с помощью специальной программы. При увеличении мощности лазерного излучения возникали трещины в стеклокерамике, а шов оставался неповрежденным.

Исследование стабильности взаимного положения прецизионных зеркальных призм  $90^0$ , соединенных по ТСПД-технологии, проводили в течение 2004-2006 г.г. в головной метрологической организации Украины — Научно-производственном институте метрологического обеспечения измерений геометрических, механических и виброакустических величин Укрметртестстандарта. Образцы подвергали пятикратному термическому удару жидким азотом и нагреву до плюс  $400^0\text{C}$  (выдержка 1 час), двойному механическому удару 100g и 300g, на следующих этапах исследовали стабильность углового положения деталей при хранении в нормальных условиях. Результаты исследований показали, что:

- для зеркальных призм  $90^0$  ошибка, возникшая от технологических факторов изготовления призм, составляла для различных призм от 1 до 15 угл.сек. Этот результат подтверждает то, что разработанная технология позволяет создавать зеркальные призмы с высокой точностью;
- воздействие экстремальных условий приводит к изменению взаимного положения для различных призм от 1 угл. сек до 10 угл. сек;
- при хранении призм в нормальных условиях отклонение взаимного положения не превышало 5 угл. сек. (рис. 6). Для лучшего образца №1 — 1 угл.сек., что находилось на уровне точности измерений.

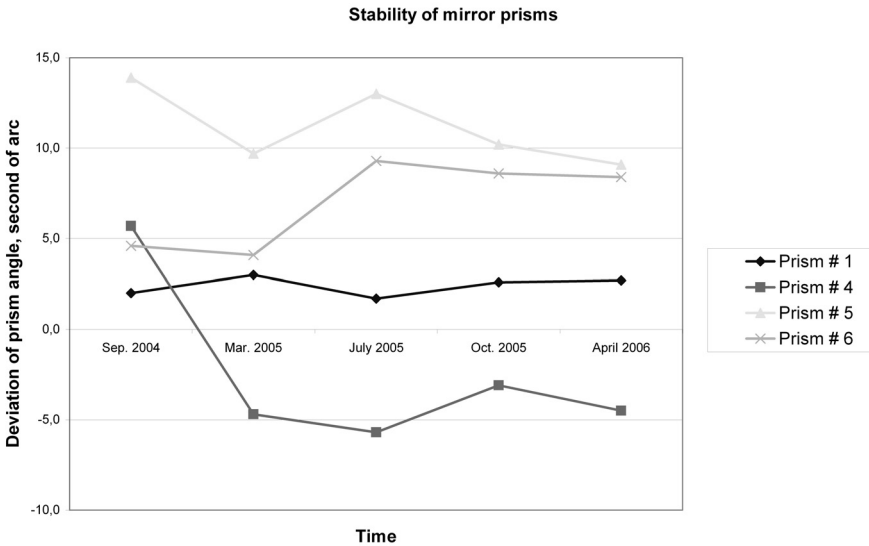


Рис. 6. Стабильность взаимного положения призм  $90^0$ , соединенных по ТСПД-технологии.

Кроме зеркальных призм  $90^0$  исследовали также плоский образец, соединенный из двух частей, составляющих между собой плоский угол  $180^0$ . При хранении в нормальных условиях плоский угол  $180^0$  сохранялся в пределах 2 угл. сек.

Полученный комплекс результатов показал высокую стойкость и стабильность геометрических и механических свойств прецизионных наносое-

динений в сборных деталях и узлах из Zerodur на основе вакуумных покрытий и разработанной технологии. Эти соединения способны сохранять высокую несущую способность, как при нормальных условиях, так и при экстремальных воздействиях, которые могут иметь место при проведении технологических операций или в процессе эксплуатации изделий. Для объяснения высокой прочности и стабильности образцов, соединенных ТСПД-методом, была предложена следующая физическая модель.

С точки зрения дислокационной теории прочности, для тонкого слоя металла разрушающее напряжение можно описать зависимостью

$$\sigma_f = \sigma_0 + K \cdot d^{1/2} \quad (6),$$

где  $\sigma_0$  — значение разрушающего напряжения для монокристалла

$K$  — константа,

$d$  — длина плоскости скольжения дислокаций.

Данная формула была многократно экспериментально и теоретически исследована для металлических деталей. Обзор этих исследований приведен в монографии [41]. При этом в качестве параметра  $d$  принят размер зерна структуры металла. Измельчение зерен в результате механической термообработки позволяет существенно увеличить разрушающие напряжения. В случае ТСПД-технологии такой подход позволяет в качестве параметра  $d$  принять толщину соединительного слоя, который составляет сотни нанометров. Поэтому по сравнению с алюминиевой литой деталью с размером зерен  $d$ , равным приблизительно нескольким миллиметрам, прочность разрушения ТСПД-соединения может быть выше в 20–100 раз.

Химическое взаимодействие на границе полированных деталей с нанесенными металлическими слоями создает условия закрепления дислокаций, что существенно уменьшает пластичность этого слоя и увеличивает прочность. Химическое закрепление дислокации и наноразмер зерен в соединительном шве и обуславливают поведение соединенных образцов как линейно-упругих тел.

Одной из перспективных областей применения разработанной технологии может быть создание астрономических зеркал телескопов «сэндвич»-конструкции из Zerodur с высокой степенью облегчения. В этом случае средняя часть зеркала в виде сотовой конструкции имеет сквозные отверстия, легко образуемые путем механической обработки алмазным инструментом или водяной струей высокого давления (с абразивным порошком). Экспериментальные исследования подтвердили возможность соединения такой сотовой структуры с тонкой плоской пластиной [42].

ТСПД-технология позволяет получать соединения высокопрочной SiC-керамики с Zerodur K20, а также создавать сотовую конструкцию методом порошковой металлургии и соединять ее с рабочей оптической частью зеркала из Zerodur K20.

Такое комбинированное зеркало может иметь рекордное значение показателя облегчения (свыше 90%), так как удельная жесткость  $E/\rho$  (где  $E$  — модуль упругости, а  $\rho$  — удельный вес) SiC-керамики в несколько раз превышает аналогичный показатель для стеклокерамики. Поэтому общая толщина такого комбинированного облегченного зеркала может быть, по крайней мере, в два раза меньше, чем для аналогичного зеркала, выполненного целиком из стеклокерамики.

## Выводы

1. Исследована структура и свойства нарушенного механической обработкой поверхностного слоя аморфных и стеклокристаллических материалов. Для повышения прочности и надежности клеевых соединений прецизионных деталей предложена технология химического травления с целью удаления нарушенного слоя.

2. Разработаны новые нано- и микрокомпозиции для повышения термоч прочности клеевых соединений. Показана перспективность введения в клеевые композиции микропорошков синтетических алмазов.

3. Разработан новый метод высокопрочного бесклеевого соединения полированных деталей из стеклокерамики с практически нулевым коэффициентом термического расширения с использованием наноразмерных вакуумных покрытий на основе алюминия. Разработанная технология позволяет производить соединение деталей при температуре, не превышающей 400 °С. Детали, соединенные по разработанной ТСПД-технологии, обладают свойствами линейно-упругих монолитных материалов и выдерживают экстремальные условия воздействия: криогенные температуры — жидкий азот; повышенные температуры: 400 °С и 1000 °С; лазерное излучение. Длительная прочность и стабильность точности геометрических (угловых) параметров взаимного положения соединенных деталей позволяют рекомендовать данный способ соединения для изготовления высокоточных изделий.

4. Предложены новые варианты перспективных облегченных астрономических зеркал на основе ТСПД-технологии.

*Разработано бесклеевое наносоединение с использованием в качестве соединительного слоя алюминиевого вакуумного покрытия. Такое соединение обеспечивает высокую точность взаимного положения соединенных деталей (лучше 15 угловых секунд). Показана перспектива этой разработки для создания зеркал телескопов облегченной конструкции.*

**Ключевые слова:** прецизионные детали, упрочнение поверхностей, бесклеевое наносоединение.

*Direct (without glue) nanojoint with aluminium vacuum coating as a connecting layer has been developed. Such joint ensures high accuracy of relative position of connected details (better than 15 seconds of arc). Perspective of such development for creation of lightweight design telescope mirrors has been shown.*

**Keywords:** precision parts, hardening of surfaces, consolidating of surfaces, without glue nanojoint

1. Рагузин Р.М. Особенности развития оптико-механического приборостроения // ОМП.— 1978, № 10.— С.67-70.
2. Маслов В.П. Физико-технологические проблемы обеспечения работоспособности оптико-электронных сенсорных приборов при экстремальных условиях // Сенсорная электроника и микросистемные технологии. — 2005, №1.— С.57-62
3. Маслов В.П., Мельник Т.С., Скачков М.М., Щербакова Л.Е. Исследование состояния поверхностного слоя ситалла после механической обработки // ОМП.— 1978, №8.— С.70-71.
4. Владимирова Т.В., Горбань Н.Я., Маслов В.П., Мельник Т.С., Одарич В.А. Исследование оптических свойств и строения поверхностного слоя ситалла // ОМП.— 1979, №9.— С.31-34.
5. Маслов В.П., Мельник Т.С., Одарич В.А. Эллипсометрические исследования поверхности кристаллического кварца после механической обработки // ОМП.— 1985, №4.— С.1-2.



6. *Алехин В.П.* Физика прочности и пластичности поверхностных слоев материалов. — М.: Наука, 1983.— С. 195 — 247.
7. *Горидько Н.Я., Маслов В.П., Новиков Н.Н., Сергиенко Е.А.* Исследование глубины поверхностного слоя, нарушенного в процессе механической обработки кристаллов Li и CdSb // ОМП.— 1980, №9.— С.13-15.
8. *Бумарскова Н.А., Лобова В.М., Райхельс Е.И.* Влияние механической обработки на структурное совершенство щелочно-галогидных монокристаллов // Физика и химия обработки материалов.— 1978, № 3.— С.121.
9. *Грибов Б.Г., Мазин А.М., Родионов Р.А., Шевякова Л.Н.* // Обзоры по электронной технике.— сер. 6.— Материалы, 4.— М.: ЦНИИ Электроника, 1985.
10. Развитие структурных исследований стеклообразных веществ. — Материалы 7 Всесоюзного совещания под ред. Парай-Кошица Е.А. —Л.: Наука, 1983.— С. 5-9.
11. *Голубков В.В., Парай-Кошиц Е.А.* Особенности температурной зависимости структуры однокомпонентных стекол в области стеклования // Физика и химия стекла.— 1981.— 7, №3.— С. 278-282.
12. *Василевская Т.Н., Голубков В.В., Тутов А.П., Парай-Кошиц Е.А.* Исследование структуры стеклообразного  $V_2O_5$  методом рассеяния рентгеновских лучей под малыми и средними углами. — Материалы 7 Всесоюзного совещания под ред. Парай-Кошица Е.А. —Л.: Наука, 1983.— С. 43-47.
13. *Поперенко Л.В.* Оптичні властивості опромінених металевих дзеркал.— К.: Видавничо-поліграфічний центр «Київський університет», 2005.— С. 174.
14. *Хиллиг В.Б.* Пластичность и разрушение стекла.// Микропластичность, М.: Металлургия, 1972.— С.315-338.
15. *Maslov V.P., Chumachkova M.M.* A Physical model of the formation of a surface layer broken by mechanical treatment in materials for optical-electronic and sensor devices // Ukr. J. Phys.— 2008.— 53, No 10.— P. 978-982
16. *Griffith A.A.* Phil.Trans. Roy-Soc. London.— 1921, A221.— P.163.
17. *Inglis C.E.* Trans. Inst. Naval. Arch.— 1913, 55.— P.219.
18. *Иванов А.В.* Прочность оптических материалов.— Л.: Машиностроение, 1984.— 144с.
19. *Maslov V.P.* Effect of the state of the surface layers on the strength of materials for optoelectronics and sensors devices // Semiconductor Physics, Quantum Electronics&Optoelectronics.— 2008.— 11, No3.— P. 286-291.
20. *Жужнева А.П., Маслов В.П., Олейник В.Г.* Исследование взаимодействия клея К-400 с ситаллом и кварцем методом инфракрасной спектроскопии МНПВО // ОМП.— 1981.— №4.— С. 15-16.
21. *Харрик Н.* Спектроскопия внутреннего отражения.— М.: Мир, 1970.— С. 266—269.
22. *Петрова А. П.* Термостойкие клеи. — М.: Химия, 1977.— С. 47—48.
23. *Дворский А.А., Маслов В.П.* Повышение механической прочности ситалла и кварцевого стекла // Стекло и керамика.— 1987, № 5.— С. 14-15.
24. *Дворский А.А., Маслов В.П.* Методика расчета точности обработки химическим травлением шлифованных деталей // Стекло и керамика.— 1988, № 3.— С. 27-28.
25. *Константинова Т.Е.* Пластичность систем оксидных наночастиц как результат их самоорганизации в условиях высоких давлений // Материалы международной конференции НАНСИС-2007.— Киев, Украина, 21-23.11.2007.— С.14.
26. *Горбань О.А. и др.* Влияние экстремальных воздействий на структурную самоорганизацию систем на основе  $ZrO_2$  — 3 мас.%  $Y_2O_3$  // Материалы международной конференции НАНСИС-2007.— Киев, Украина, 21-23.11.2007.— С.48.
27. *Дорошкевич А.С. и др.* Влияние факторов электромагнитной природы на структурное состояние дисперсных систем на основе диоксида циркония в нормальных и стесненных условиях // Материалы международной конференции НАНСИС-2007.— Киев, Украина, 21-23.11.2007.— С.85.
28. *Белошенко В.А., Михальчук В.М., Константинова Т.Е.* Термоокислительная деструкция эпоксидного полимера, наполненного нанопорошками диоксида циркония // Материалы международной конференции НАНСИС-2007.— Киев, Украина, 21-23.11.2007.— С.99.
29. *Гуральский А.В. и др.* Морфология и каталитические свойства 3,4%  $Y_2O_3$ -  $ZrO_2$ , полученного при различных условиях термической обработки // Материалы международной конференции НАНСИС-2007.— Киев, Украина, 21-23.11.2007.— С.116.

30. *Савина Д.Л. и др.* Явления переноса в приповерхностных слоях диоксида циркония // *Материалы международной конференции НАНСИС-2007.*— Киев, Украина, 21-23.11.2007.— С.505.
31. *Бумер В.Н. и др.* Особенности получения нанопорошков алюмоиттриевого граната для оптической керамики // *Материалы международной конференции НАНСИС-2007.*— Киев, Украина, 21-23.11.2007.— С.543.
32. *Спусканюк В.З. и др.* Угловая гидрозкструзия: новая технология получения наноматериалов // *Материалы международной конференции НАНСИС-2007.*— Киев, Украина, 21-23.11.2007.— С.559.
33. *Венгер С.Ф., Локишин М.М., Маслов В.П.* Клейова композиція «Сапфір». — Патент України на корисну модель № 20427 від 15.01.2007 р.
34. *Венгер Е.Ф., Локишин М.М., Маслов В.П.* Высоконадежные клеевые соединения на основе наноразмерных структурных композиций // *Материалы международной конференции «High Mat Tech-2007».*— 15-19 октября 2007 г., Киев, Украина.— С. 260.
35. *Эгами Т.* Атомный ближний порядок в аморфных металлических сплавах.// *Аморфные металлические сплавы/ под ред. Ф.Е. Люборского.* — М.: Металлургия, 1987.— С. 92-106.
36. *Судзуки К., Фудзимори Х, Хасимото К.* Аморфные металлы. — М.: Энергоатомиздат, 1985.— 353 с.
37. *Сизов Ф.Ф., Маслов В.П., Забудский В.В., Голенков О.Г.* Спосіб теплопровідного склеювання матеріалів з різними коефіцієнтами температурного розширення.— Патент України на корисну модель № 65831 А, опубл. 15.04.2004, Бюл. № 4.— 2004.
38. *Алмаз. К.:* Наукова думка, 1981.— С.36-43.
39. *Berezhinsky L. I., Maslov V. P., Serdega B. K., Tetorkin V. V., Yukhymchuk V. A.* Study of Chemical Interaction at Al-Zerodur Interface // *Journal of the European Ceramic Society.*— 2006.— **26/16.**— P.3825-3830.
40. *Maslov V.P.* Development of a technology for joining glass-ceramics parts with zero thermal expansion // *Optical Engineering.*— 2008.— **47(2).**— P. 023401-1÷023401-4.
41. *Трефилов В.И., Мильман Ю.В., Фирстов С.А.* Физические основы прочности тугоплавких металлов.— К.: Наукова думка, 1975.— 315 с.
42. *Маслов В.П.* Перспективні матеріали і технології виготовлення полегшених дзеркал телескопів // *Космічна наука і технологія.*— 2007.— **13, №4.**— С.54-61.