

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ
Институт электросварки им. Е. О. Патона

На правах рукописи

Х О М Е Н К О
Николай Николаевич

УДК 621.791.03:666.1.0375.5:
531.787 (088.8)

НАУЧНЫЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ СВАРКИ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ
КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ
С ИОНОПРОВОДЯЩИМИ СТЕКЛАМИ

05.03.06 —

технология и оборудование для сварки
и родственных процессов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук



Киев 1997



00752482 (S)

Диссертацией является руко

Работа выполнена в Черниго

Научный консультант: доктор технических наук
Харченко Г.К.

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Корж В.Н.

доктор технических наук, профессор
Григоренко Г.М.

доктор технических наук, профессор
Квасницкий В.Ф.

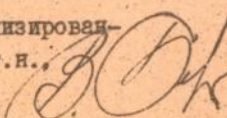
Ведущая организация: Харьковский научно-исследовательский
технологический институт приборостроения.

Защита состоится "14" мая 1997 г. в 10-00 часов
на заседании специализированного ученого совета Д 50.02.01 по
присуждению ученой степени доктора технических наук в Институте
электросварки им.Е.О.Патона по адресу: 252650, Киев-5, ГСП,
ул.Боженко, II.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке
института.

Отзыв на автореферат /1 экземпляр заверенный печатью/
просим направлять по вышеуказанному адресу.

Автореферат разослан "1" 04 1997 г.

Ученый секретарь специализированного ученого совета, к.т.н.  В.И.Бернадский

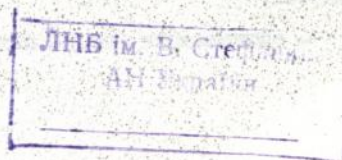
АВ 37.404

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Для производства нового поколения первичных преобразователей неэлектрических величин /датчиков/, и других узлов, используемых в системах управления и контроля различными технологическими и биологическими процессами, а также техническими объектами, потребовалось решение проблемы получения прочно-плотных неразъемных прецизионных узлов из разнородных материалов, включающих детали из полупроводникового кремния, стекла и металла. Для сохранения конструкционных и эксплуатационных качеств деталей, входящих в узлы, процесс соединения должен быть осуществлен при наиболее низких температурах и некритичных давлениях. Применение разработанного метода электрохимической сварки в электрическом поле позволило решить проблему получения прочно-плотных неразъемных узлов из разнородных материалов. Отличительной особенностью этого метода, по сравнению с методом диффузионной сварки давлением, является использование постоянного электрического напряжения прикладываемого к сборке после ее нагрева до определенной температуры при котором стекло в электрической цепи являлось катодом и исключение внешнего давления.

В Украине и за рубежом выполнен ряд научных исследований по соединению разнородных материалов этим методом, среди которых особое место занимают работы Березина Л.Я., Щелко Н.С., Померанца Д., Вейса Г., Брока А., Приходченко В.А., Тонкого Л.В., Евдокимова Ю.Н. и другие.

Несмотря на то, что исследованиями по данному научному направлению занимается большой круг ученых, проблема настолько



многообразна и сложна, что в настоящее время еще недостаточно изучены физико-химические процессы, происходящие в зоне контакта соединяемых материалов, нет единого взгляда на физико-химические процессы, происходящие в зоне контакта полупроводникового кремния и кобальта с ионопроводящими стеклами, как научной основы разработки технологии и оборудования электрохимической сварки. Отсутствуют данные по выбору и подготовке стекол, которые должны обладать качеством как связующего, так и конструкционного материала. Отсутствует единый комплексный подход для решения финальной задачи создания надежных сварных узлов.

Таким образом, выявление и теоретическое обобщение закономерностей процессов взаимодействия разнородных материалов в условиях электрохимической сварки является крупной научной и технологической проблемой, имеющей важное народнохозяйственное значение, актуальность решения которой обусловлена все возрастающими потребностями в новых технологиях и оборудовании применительно к производству датчиков и других спецузлов.

Цель работы. Разработка научных и технологических основ электрохимической сварки в электрическом поле полупроводникового кремния и кобальта с ионопроводящими стеклами в твердой фазе через контактируемые плоские полированные поверхности на основе исследования физико-химических явлений в их контакте.

В соответствии с поставленной целью в диссертации решались следующие основные задачи:

- изучение известных способов управления процессами твердофазного взаимодействия при сварке разнородных материалов в твердой фазе и воздействии электрических полей на эти и родственные процессы;
- оптимизация выбора связующего и конструкционного ионопро-

водящего стекла;

- исследование механизма и кинетики электрохимического процесса взаимодействия свариваемых материалов;
- исследование надежности сварных узлов;
- разработка новой технологии электрохимической сварки в электрическом поле полупроводникового кремния и кобальта с монопроводящими стеклами, методов контроля и управления процессом;
- разработка нового сварочного оборудования и сборочно-сварочной оснастки для реализации технологического процесса электрохимической сварки в электрическом поле;
- разработка новых конструкций неразъемных узлов датчиков.

При решении поставленных задач исходные данные и предпосылки базировались на результатах теоретических и экспериментальных исследований в областях твердофазного взаимодействия, физики и химии полупроводниковых и диэлектрических материалов, электрохимии твердых электролитов, физической химии, сварки в твердой фазе и пайки разнородных материалов таких ведущих ученых как: Найдича Ю.В., Еременко В.Н., Россошинского А.А., Казакова Н.Ф., Бачина В.А., Преснова В.А., Орешкина П.Т., Третьякова Ю.Д., Чеботина В.Н., Перфильева М.В., Любимова М.Л., Пархутика В.П., Борисенко В.Е., Румаха Н.В., Приходченко В.А., Демкина Н.Б., Францевича И.Н., Хауффе К., Барре П., Брауна М., Померанца Д., Вейса Г., Юббе А.Ф., Тареева Б.М., Гюнтервульда А., а также на материалах кандидатской диссертации автора данной работы.

Методы исследований. Теоретической и методологической основой исследований были разработки ученых Украины и зарубежных ученых в области теории и практики сварки в твердой фазе, а также достижения полученные в смежных областях науки и техники.

Комплексность темы предопределила многоплановость инструментальных методов исследования. Так, широко использованы методы оптической металлографии, рентгеновский структурный и микрорентгеноспектральный анализ, dilatометрия, эллипсометрия, ИК- и УФ-спектрометрия, кулонометрия, гравитометрия, профилометрия, микротвердометрия и фотометрия.

Исследование прочности сварных соединений производили на разрывной машине Р-500 используя при этом различную оснастку.

Исследование герметичности сварных узлов производили с использованием гелиевого телеискателя ПТИ-10.

Исследование термоциклирования проводили в камерах тепла и холода КТХ-100.

Добротность диэлектрических материалов исследовали на высоковольтной пробойной установке УИВ-2М.

Все сложные расчеты проводили с использованием электронных вычислительных машин.

Основу исследований оставил большой объем экспериментальных работ, которые проводили на натуральных узлах с использованием десятков и сотен испытаний.

Научная новизна. Сформулированы основные научно-теоретические положения решения проблемы повышения эффективности процесса взаимодействия между неорганическими ионопроводящими стеклами и кристаллическими материалами при их сварке в твердой фазе через плоские полированные поверхности при низких температурах и не критических внешних давлениях путем воздействия внутренних и внешних электрических полей напряженностью порядка 10^5 В/м, создаваемых прикладываемым высоковольтным постоянным напряжением.

Установлено, что ответственным за процесс образования свл-

зующего продукта в виде оксида между кристаллическими материалами /кремнием, коваром/ и стеклом при электрохимической сварке являются активированные атомы кислорода и OH-группы, поставщиком которых под действием сил электрического поля являлся тоя щелочно-содержащее стекло, обладавшее при его нагреве и пропускании тока качествами твердого электролита.

Установлено, что для создания условий транспорта активных ионов кислорода и OH-групп в зону контакта свариваемых материалов кристаллический материал в электрической цепи должен быть анодом, а стекло, соответственно, катодом.

Установлено, что электрохимическая сварка материалов возможна лишь через контактируемые плоские полированные поверхности, полученные полированием их в водных суспензиях оксидов церия, лантана и железа в присутствии карбоксильных групп канифольно-смоляного полировальника.

Установлен механизм электрохимической сварки кристаллических материалов со стеклами, включающий сближение свариваемых поверхностей материалов за счет внутренних электростатических сил сжатия и процесс образования связующего материала за счет анодного окисления полупроводникового кремния или ковара, при котором начальное схватывание происходит по микровыступам контактируемых поверхностей.

Исследована кинетика процесса химического взаимодействия реагентов при электрохимической сварке и влияние на нее различных физико-химических факторов. Установлено, что характер кинетической кривой спада тока во времени I/\sqrt{t} / может являться показателем скорости и качества протекания процесса химического взаимодействия.

Установлено, что критерием полноты и завершенности процесса электрохимической сварки является количество электричества прошедшего через щелочносодержащее стекло. Получено математическое выражение связывающее ряд технологических параметров.

На защиту выносятся:

1. Разработанные научные положения, обеспечивающие решение проблемы получения неразъемных прочно-плотных соединений в твердой фазе прецизионных деталей из полупроводникового кремния, ювара и стекла через контактируемые плоские полированные поверхности при низких температурах и не критических внешних давлениях путем нагрева и приложения высоковольтного постоянного напряжения, в электрической цепи которого кристаллический материал должен быть анодом.

2. Разработанная теоретическая схема элементарных процессов при сварке протекающих в стекле, на границе стекла с кристаллическим материалом, в переходной зоне и в самом кристаллическом материале.

3. Выявленные физико-химические закономерности взаимодействия и требования при электрохимической сварке в электрическом поле щелочносодержащих стекол с полупроводниковым кремнием и юваром в основе которых лежат анодные топохимические и микрообъемные реакции с участием активированных ионов кислорода и OH-групп, поставляемых стеклом под действием сил создаваемых внутренним электрическим полем и определяющие технологию подготовки поверхностей стекла под сварку, температуру, сварочное напряжение, длительность процесса.

4. Разработанная физико-химическая модель контактной зоны свариваемых материалов и результаты физико-химических исследований переходной зоны.

5. Результаты кинетических исследований процесса взаимодействия разнородных материалов при электрохимической сварке, позволяющие определить скорость их протекания.

6. Разработанные и внедренные в производство:

- технологические процессы электрохимической сварки в электрическом поле полупроводникового кремния и кобальта с ионопроводящими стеклами;

- технологические процессы подготовки и обработки контактируемых свариваемых поверхностей деталей из стекла и кобальта;

- метод контроля процесса электрохимической сварки;

- конструкции четырехкомпонентных узлов датчиков, рекомендации по их конструированию и технологии пайки стеклокобальтовых мембранодержателей;

- конструкции сварочных установок, сборочно-сварочной оснастки и рекомендации по их конструированию.

Практическая ценность и реализация результатов разработок.

В работе решена крупная народнохозяйственная проблема, связанная с разработкой новых технологических процессов и оборудования для электрохимической сварки в электрическом поле полупроводникового кремния и кобальта с ионопроводящими стеклами в узлах датчиков и герметизаторов для различных отраслей национальной и зарубежной промышленности.

Разработаны конструкции датчиков давления.

Разработана и изготовлена серия сварочных установок и сборочно-сварочных приспособлений.

Результаты исследований, разработанной технологии и оборудования прошли опытно-промышленную проверку и внедрены на предприятиях п/я Г-4147 г. Москва, п/я А-8558 г. Чернигова, п/я А-1891

г. Пензы, Клипиневского НИИЭП, Санкт-Петербургского БНИИЭП, Ульяновского института датчиков, Калужского завода автоматозлектрооборудования, Ульяновского КБ приборостроения с заводом, Харьковском НИТИП, Одесском СКТБ "Элемент", Украинском национальном институте полупроводников.

Основные результаты и методика исследований использованы в учебных курсах "Специальные методы сварки и пайка" в лабораторном практикуме, курсовом и дипломном проектировании, в научно-исследовательской работе студентов специальностей "Технология и оборудование сварочного производства" и "Технология машиностроения" Черниговского технологического института.

Апобация работы. Основные результаты работы докладывались и были предметом обсуждения на 18 научно-технических конференциях и семинарах, проводимых в период с 1973 по 1997 годы. В полном объеме материалы диссертации прошли предварительную экспертизу на научных семинарах Черниговского технологического института, объединенном научном семинаре технологических отделов ИЭС им. Е.О. Патона НАН Украины.

Публикации. По результатам выполненных исследований опубликовано более 40 печатных статей, издано две брошюры, новизна разработок защищена шестью авторскими свидетельствами.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, общих выводов, списка литературы и приложений. Работа изложена на 319 стр. машинописного текста, включая 44 таблицы, содержит 168 рисунков, список литературы из 187 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В диссертации обобщены отечественные и зарубежные достижения, а также результаты собственных исследований в области теории и технологии электрохимической сварки в электрическом поле кристаллических материалов с ионопроводящими стеклами. Наибольшее внимание уделено изучению кинетики процесса взаимодействия полупроводникового кремния и кобальта со щелочносодержащими стеклами, применяемых в узлах датчиков и гермовводов.

Метод электрохимической сварки был разработан в связи с необходимостью низкотемпературного соединения полупроводникового кремния со стеклом в прецизионных узлах датчиков давления при некритичных сдавливающих усилиях. Затем он был применен и для сварки других металлических материалов со стеклами. Отличительной характеристикой метода электрохимической сварки в электрическом поле является его применимость к определенному классу свариваемых щелочносодержащих стекол, а отличительной особенностью - применяемое сварочное напряжение постоянного тока, при котором стекло в электрической цепи выступает в качестве катода /рис.1/.

Как показано в работах В.Н.Еременко, Ю.В.Найдича и В.А.Гачина, основой процесса соединения металлов /полупроводников/ с оксидосодержащими материалами

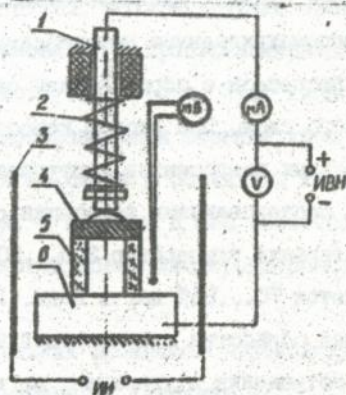


Рис.1. Схема электрохимической сварки: 1 - токоподвод; 2 - пружина; 3 - нагреватель; 4 - кремний; 5 - стекло; 6 - стол; ИН - источник нагрева; ИВН - источник высокого напряжения.

/стеклами/ является толохимическое взаимодействие с участием ионов кислорода, протекающее по реакциям замещения или присоединения. При этом, исходя из концепции активированной адсорбции, процесс формирования соединения принято рассматривать по трехстадийной схеме, которая предполагает последовательное протекание следующих стадий: образование физического контакта, активация соединяемых поверхностей, возникновения очагов взаимодействия и кинетики их развития.

Подобная трехстадийная схема формирования соединения имеет место и при электрохимической сварке. Однако сложная взаимосвязь физико-химических свойств стекла с воздействующим на него сварочным напряжением и как следствие с воздействующим внутренним электрическим полем, активирующим процесс сварки материалов, предопределяет особенности протекания элементарных процессов на отдельных стадиях взаимодействия. Твердофазное взаимодействие между рассматриваемыми материалами происходит на основе окислительных процессов с образованием сварного шва в виде связующего оксидного слоя. При этом в качестве источника активированных окислительных компонентов выступает стекло.

Исследованиями дегазации стекол при термической обработке в интервале температур 200...500°C установлено, что из него выделяется 70...85% пар. в воду. Предварительная вакуумная и химическая обработка в плавиковой кислоте не меняет этого процентного соотношения и указывает на то, что вода входит не только в поверхностные слои, но и в структуру самого стекла. Количество воды выделяющееся с приповерхностных слоев при температуре 400°C составляет примерно, $4 \cdot 10^{-3}$ л. тор/см³, что в три раза больше чем выделяющейся воды с поверхности. Исследованиями методом

инфракрасной спектроскопии и ядерного магнитного резонанса установлено, что количество прочно связанных молекул воды с координационно-ненасыщенными на поверхности стекла атомами кремния составляет, примерно, $3 \cdot 10^{17}$ м⁻². Поверхность стекла имеет сложный гидроксильный покров, состоящий из двух различных участков: силанольных Si-OH, содержащих гидроксильные группы и силоксановых Si-O-Si, содержащих кремнекислородные мостики. На один нанометр квадратный поверхности стекла приходится 7,8 атомов кремния, при этом степень заполнения поверхности составляет 3,9 OH-групп/нм². Кроме этого источником кислорода является и сама структурная сетка стекла. Согласно модели Захариавска стекло представляет собой структуру построенную из кислородных тетраэдров, окружающих атомы кремния. Каждый каркасный /мостиковый/ атом кислорода связан с двумя атомами кремния, образуя силоксановую группу Si-O-Si. Вводимые в стекло модифицирующие оксиды щелочных металлов, способствуют образованию в пространственной сетке стекла избыточного /немостикового/ кислорода. Этот кислород имеет одностороннюю связь с сеткообразующими атомами кремния. Вторая валентность используется на связь с соседними катионами щелочных металлов, и, в частности, с натрием и она является местом разрыва связи. Число немостиковых ионов кислорода равно числу ионов щелочных металлов.

Возможности протекания окислительных процессов подтверждаются проведенными термодинамическими расчетами /таблица I/.

Для интенсификации протекания окислительных процессов необходимо создать условия образования транспортировки активного кислорода в зону и через продукт реакции. Преодоление энергетического барьера транспортировки и снижение его высоты происходит

за счет внешнего электрического поля, прикладываемого к сборке, при котором энергия активации переноса ионов может быть снижена на величину $ze\phi$.

Таблица I

Результаты термодинамических расчетов реакций присоединения

| Оксид T, °C | SiO ₂ | | | Fe ₂ O ₄ | | | α-Fe ₂ O ₃ | | |
|----------------------|------------------|-------|-------|--------------------------------|-------|-------|----------------------------------|-------|-------|
| | 300 | 400 | 500 | 400 | 500 | 600 | 400 | 500 | 600 |
| -ΔZ, кДж/ моль | 771,2 | 753,2 | 735,1 | 443,5 | 426,5 | 409,6 | 417,3 | 399,4 | 381,3 |

Процесс образования связующего оксидного продукта /сварного шва/ имеет комплексный характер и объединяет совокупность физических эффектов в объеме и прианодной области стекла, в контактной зоне стекло-металл /оксид/ и в объеме оксида, определяющих в итоге возможность и скорость образования связующего продукта и приходящие им свойства. Согласно разработанной теоретической схеме сварки каждый из физических эффектов сопровождается одним или несколькими элементарными процессами. Исследования ряда щелочно-содержащих стекол показали, что ток в стеклах переносится ионами натрия т.е. их ионная проводимость зависит от количества в них оксида натрия. Перенос током ионов натрия к катоду сопровождается концентрационной поляризацией прианодной области стекла, при которой образуется обедненный ионами натрия слой. Гипотетическая модель миграции ионов натрия в стекле представляется следующим образом.

Около каждого немостикового иона кислорода стекла имеется несколько энергетически эквивалентных позиций доступных для размещения щелочных катионов натрия. Модель допускает два типа ионных переходов. Первый заключается в корототе диполя /O⁻-Na⁺/

путем перескока катиона из одной позиции в другую вокруг данного немостикового иона кислорода. Такие переходы дают определенный вклад в диэлектрические потери, однако не приводят к поступательному движению ионов при переносе ионного тока в постоянном электрическом поле. Второй тип движения ионов протекает в два этапа. Сначала катион натрия покидает свою нормальную позицию около немостикового иона кислорода и занимает одну из разрешенных позиций около второго немостикового иона кислорода. В результате этого возникает пара "дефектов": первый немостиковый ион кислорода не имеет в ближайшем окружении ни одного катиона, а второй немостиковый ион кислорода имеет два катиона в ближайшем окружении. Дальнейшая миграция катионов может быть обеспечена как заполнением "вакансии" около первого немостикового кислорода путем перехода соседних катионов, так и перескоками "избыточного" катиона от второго немостикового кислорода по соседним разрешенным позициям. Такая схема отвечает переносу тока дефектами Френкеля. Здесь роль междузельных катионов играют избыточные катионы возле немостикового кислорода. При этом первый тип ионных переходов соответствует образованию "дефектов", а второй — их миграции.

Развитие концентрационной поляризации приводит к образованию внутреннего электрического поля. Напряженность внутреннего электрического поля в зоне соединения зависит как от перераспределения внешнего поля от прикладываемого сварочного напряжения, так и от внутреннего электрического поля вызванного перераспределением электрических зарядов при концентрационной поляризации стекла. Перераспределение внешнего электрического поля зависит от геометрических параметров контактной зоны /зазора, толщины продукта/ и электрофизических свойств стекла /рода проводимости,

диэлектрической проницаемости/. Величина внутреннего электрического поля зависит от электрохимических процессов внутри стекла /поляризации, количества протекаемого электричества/.

На основании экспериментальных исследований и расчетов установлено ($T = 400^{\circ}\text{C}$, $U = 1000 \text{ В}$, $h_s \approx 1,4 \text{ мкм}$), что общая электрическая напряженность прианодной области стекла составляет в сумме $7,8 \cdot 10^5 \text{ В/м}$, при этом величины этих напряженностей имеют один порядок. Силы внутреннего электрического поля создают эффект переноса окислительных компонентов посредством механизма дальней миграции, а также по междоузельному механизму соответствующему миграции ближнего порядка.

Напряженность электрического поля также приводит к эффекту ориентационной и деформационной поляризации структурной сетки стекла. Ориентационная поляризация имеет место для тех диполей, в которых телесный угол $\theta \neq 0$. Расчеты деформационной поляризации Si-O показали, что приращение длины межионного расстояния в интервале температур $200-400^{\circ}\text{C}$ и прикладываемом напряжении $400-1000 \text{ В}$ могут составлять $5,6 \dots 21,9 \text{ нм}$.

Таким образом силы внутреннего электрического поля способствуют подготовке и транспортировке кислородосодержащих комплексов в контактную зону свариваемых материалов.

Для создания условий твердофазного взаимодействия необходимо максимально возможное сближение или плотный физический контакт между реакционными поверхностями соединяемых материалов. Это достигается двумя путями дополняющими друг друга. Первый путь связан с использованием плоских контактируемых полированных поверхностей свариваемых деталей, а второй — с использованием электростатических сил сжатия проявляющихся в процессе

воздействия внешнего электрического поля. Расчеты показали, что для свариваемых поверхностей, отвечающих I3, I4 классу шероховатости при усилиях сжатия в пределах $0,5 \dots 88 \text{ Н/мм}^2$ фактическая площадь контакта A_f составляет $0,03 \dots 57\%$ от контурной A_c , а контурная A_c — $12 \dots 71\%$ от номинальной A_d . Величина зазора при этом достигает $(1,2 \dots 0,8) \cdot 10^{-4}$ мм. Удельное число контактов по микровыступам составляет $6 \dots 610$ шт/мм² при среднем их радиусе $0,4$ мкм для выступов и $1,7 \cdot 10^{-2}$ мкм для локальных выступов. Величина средней площади пятен контакта микровыступов для тех же условий составляет $(1,56 \dots 6,69) \cdot 10^{-5}$ мм².

Исследованиями установлено, что наиболее приемлемым методом позволяющим получить плоские высококачественные контактные свариваемые поверхности является метод обработки стекла полированием на канифольно-пексовых полировальниках с использованием в качестве полирующего материала водных суспензий полирита, включающий оксиды церия, лантана и железа. При полировании очень устойчивые силоксановые группы Si-O-Si стекла разрушаются и одной своей оборванной связью соединяются с OH -группами, образуя гидроксильные группы в виде Si-OH и OH -групп. Как показали эллипсометрические исследования поверхности стекла, наличие в материале полировальника карбоксильных групп способствует образованию силикагеля толщиной до 300 нм. Силикагель в процессе завершающей стадии полирования этим методом размазывается по полированной поверхности, заполняя "ямки" и трещины. Кроме этого установлено, что такое полирование позволяет также получить поверхности стекла обладающие потенциальными реакционными свойствами. Исследованиями также установлено, что полированная поверхность обладает пониженной микротвердостью составляющую в среднем $3,9$ ГПа. Полученные результаты позволяют здесь выдвинуть концепцию соеди-

нения разнородных материалов через контактируемые плоские полированные поверхности.

Расчетами установлено, что при указанных выше зазорах и прикладываемом напряжении порядка 1000 В в интервале температур 250...450°C между полированными поверхностями деталей развивается безопасное внутреннее электростатическое усилие сжатия в пределах $2,7 \cdot 10^9 \dots 2,7 \cdot 10^5$ Па, что превышает используемые усилия сжатия при диффузионной сварке. Сила электростатического сжатия прямо зависит от величины прикладываемого сварочного напряжения, температуры и обратно от величины зазора между контактируемыми поверхностями. Состав стекла не оказывает какого-либо влияния на этот эффект.

После доставки атомов и ионов на стекла силами электрического поля к поверхности металлов или их оксидов происходят процессы физической и химической адсорбции. Затем протекает последующий процесс ионной миграции кислородосодержащих ионов в объем оксида. Миграция ионов осуществляется по вакансионному, междузельному и обменному механизмам, а также по каналам Релана. При этом ионный поток может быть описан выражением Кабрера и Мотта

$$j = \frac{DC_0}{a} \exp\left(\frac{zeaE}{kT}\right) \quad (1)$$

При напряженности поля в пределах $10^5 \dots 10^7$ В/м концентрация ионных дефектов в оксиде может составлять $10^{24} \dots 10^{25}$ м⁻³.

Заключительными процессами являются взаимодействие активированных ионов и ОМ-групп с ионами металла и рост связующего оксидного продукта. В простейшем случае на аноде протекает реакция типа

$$Me = Me^{z+} + ze^{-} \quad (2)$$

Количество связующего продукта можно вычислить, умножив массу иона на число ионов, участвующих в процессе

$$\Delta m = \alpha n = MQ/N_A ze = MQ/Fz, \quad (3)$$

где: Q - количество электричества, M - молекулярная масса, F - число Фарадея, Q - масса иона, n - число ионов, N_A - число Авогадро, Z - заряд иона (валентность металла).

Преобразуя это уравнение можно определить объем продукта реакции

$$V = QM/2zF\rho, \quad (4)$$

где: ρ - плотность оксида.

Расчеты и теоретический анализ позволили определить модель микроволны контакта свариваемых материалов и механизм соединения.

На первом этапе происходит сближение поверхностей за счет сил электростатического сжатия. На втором этапе происходит образование связей по микровыступам контактируемых поверхностей. И на заключительном этапе происходит заполнение пус-

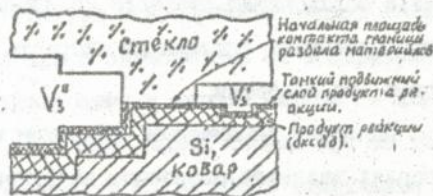


Рис.2. Микромодель контактной зоны свариваемых материалов.

тот и полное сращивание контактируемых поверхностей. При этом имеет место три процесса: диффузия по поверхности или в газе, включая стадию зародышеобразования; реакцию на границе раздела; диффузию через продукт. Лимитирующей стадией гетерогенного процесса является перенос окислителя через растущую пленку оксида

и химическое взаимодействие реагента в зоне прилегающей к металлу или полупроводнику.

Конечной целью изучения процесса сварки является разработка оптимальных режимов их проведения, позволяющих получить сварное соединение с заранее заданными и воспроизводимыми свойствами. Оптимизация режимов процесса сварки осуществлена на основе выделенной группы независимых параметров, управляющих процессами, определены степень и характер их влияния на кинетику и свойства соединения.

Воздействие электрического поля однозначно определяется концентрацией и энергией реагирующих частиц. Однако на практике оказывается слишком сложным контролировать именно этот параметр сварки. Практически во всех экспериментальных исследованиях режимом процесса сварки управляли с помощью таких удобных параметров, как сварочное напряжение, температура, количество произведенного электричества. Проведенный анализ кинетических закономерностей образования сварного соединения показывает, что эти параметры оказывают влияние на скорость роста продукта переходной зоны и его свойства.

Исходным параметром, влияющим на процесс при прочих равных условиях является сварочное напряжение, взаимосвязь которого с напряженностью E и количеством электричества Q можно представить как

$$U = E \delta = EMQ / 2F \rho A_r \quad (5)$$

где: A_r - фактическая площадь контакта плоских поверхностей;
 δ - толщина продукта связи.

У ионных стекол в сильных электрических полях нарушается стационарный режим электропроводности и возникает разрядные

процессы /пробой/. Напряжение пробоя, при прочих равных условиях, прямо связано с линейными размерами диэлектрика и его свойствами. Исследованиями установлено, что величина напряжения пробоя $U_{пр}$ для таких диэлектриков как стекло "Пирокс" в пределах толщин 1...7 мм составляет 50...190 кВ, в то время как для воздуха это напряжение на порядок ниже. Более опасными являются поверхностные разрядные процессы, вызываемые напряжением перекрытия $U_{пер}$. В связи с этим необходимо соблюдать условие при котором сваячное напряжение должно быть меньше величины напряжения перекрытия $U_c \ll U_{пер}$. Исследованиями ряда стекол содержащих 2,5...5,3% оксида натрия установлено, что напряжение перекрытия является функция высоты стекла / h_c /, температуры сварки / T / и концентрации оксида натрия / C_{Na} /. Для деталей небольших толщин порядка 1,5 мм четкая зависимость напряжения перекрытия проявляется лишь после нагрева до 400°C. Для больших толщин в пределах до 12,5 мм наблюдается четкая зависимость напряжения перекрытия от температуры и содержания оксида натрия. На основании исследований, стекла в зависимости от содержания оксида натрия могут быть сгруппированы в пары: "Пирокс" - ЛК-105; С48-1 - С52-1; С35-1 - С37-2. Для всех марок стекол при их толщине до 1,5 мм в интервале температур 250...500°C напряжение перекрытия составляет 2,5...0,8 кВ, а при толщине 12,5 мм - $U_{пер} = 9...2$ кВ. Для всех стекол имеет место тенденция снижения напряжения перекрытия с увеличением температуры сварки и содержания щелочных ионов натрия, и увеличения с увеличением высоты /толщины/ стеклянных деталей. Эти исследования позволяют определить в максимально возможном напряжении сварки, которое исходя из температурных и конструктивных ограничений предъявляемых к сварным узлам может составлять 1400 В.

Имеет место прямая зависимость между сварочным напряжением и током. Величина тока определяет скорость химической реакции в контактной зоне свариваемых материалов. Их взаимосвязь можно представить следующим выражением

$$v = \frac{I}{nF} \quad (6)$$

В условиях потенциостатического режима сварки $U_c = \text{const}$ / кинетика процесса оценивается с помощью записи или измерения зависимости сварочного тока от времени сварки. Исследования показали, что величина удельного тока и характер кривой /крутизна спада, наличие горизонтальных участков/ $I(\tau)$ является функцией как внешних, так и внутренних факторов

$$I(\tau) = f(T_c, U_c, \Psi_n, C_{Na}, Z_n, X_{об}, П_c, Г_\partial), \quad (7)$$

где: T_c - температура сварки; U_c - сварочное напряжение; Ψ_n - шероховатость поверхности; C_{Na} - количество оксида натрия; Z_n - загрязнение поверхности; $X_{об}$ - химическая обработка поверхности; $П_c$ - поверхностное состояние; $Г_\partial$ - геометрических параметров стеклянных деталей.

Исследования сварки ряда марок стекол с кремнием показали, что характер кривой $I(\tau)$ и величина пикового тока при прочих равных условиях зависит от количества оксида натрия C_{Na} в стекле. По кривым можно судить об интенсивности поляризационных процессов и соответственно о кинетике роста оксидного слоя. На основании расчетов установлено, что с поверхностных слоев стекол содержащих 1,5...6,7% оксида натрия в течение 30 с удаляется 0,017...0,038% ионов натрия. Для стекла содержащего 1,5% Na_2O величина удельного пикового тока составляет 4 мкА/мм², а для стекла содержащего 6,7% Na_2O - 80 мкА/мм². Установлено, что

среднее количество ионов натрия диффундирующих из стекла "Пирекс" к катоду равно $1,35 \cdot 10^{21}$ см⁻³ при известной концентрации ионов натрия $1,7 \cdot 10^{21}$ см⁻³. Прианодная область стекла претерпевает структурные изменения, обедняется ионами натрия и обогащается активными ионами кислорода и ОН-группами. Установлено образование на катоде белого налета, который представляет собой оксид натрия. Графическое интегрирование зависимостей тока от времени и последующие расчеты показали, что количество электричества прошедшего через стекла за 30 с составляет от 195 до 4169 мкКл, что в процентном соотношении отвечает содержанию оксида натрия.

Не для всех металлов характерным является спад тока от времени. При использовании серебряного анода спада тока не наблюдали. Это объясняется тем, что ионы серебра способны диффундировать в приповерхностные слои стекла, замещая ионы натрия и тем самым компенсировать электрический заряд.

Концентрационная поляризация стекла и образование внутреннего электрического поля не возможна без теплового и электрического воздействия на стекло.

На характер кинетических кривых спада тока во времени и величину пикового тока при прочих равных условиях влияет величина сварочного напряжения. При этом, используя более высокое сварочное напряжение, можно интенсифицировать процесс сварки за счет увеличения скорости реакции. При температуре сварки $T_c = 400^\circ\text{C}$, высоте стеклянного образца 3 мм и сварочном напряжении 1000 В величина удельного пикового тока для стекла "Пирекс" содержащего 4% оксида натрия составляет 38 мкА/мм², для стекла ЛК-105 содержащего 5,2% оксида натрия - 48 мкА/мм², для стекла С35-1 содержащего 2,5% оксида натрия - 5 мкА/мм².

Аналогичным образом на кинетику процесса влияет и темпера-

тура. Более "жесткие" режимы сварки ускоряют процесс образования продукта взаимодействия. При "мягких" режимах сварки в начальный период на кинетических кривых $I(\tau)$ наблюдается горизонтальный участок и лишь спустя 2...3 с появляется характерный участок кривой уменьшения тока.

Исследованиями по сварке полупроводникового кремния со стеклом "Пикрекс" установлено, что процесс электрохимической сварки можно вести с одновременным выключением нагрева и сварочного напряжения. В начальный период времени имеет место синхронный рост сварочного тока с температурой. После достижения температуры 320°C ток начинает уменьшаться. По кинетическим кривым можно судить о том, что в начальный период времени по достижении пикового тока, идет интенсивный процесс анодного окисления металла. При сварочном напряжении 300 В величина пикового тока составляла 40 мкА, при 800 В ток составлял 90 мкА и при 1400 В - 230 мкА. При этом скорость реакции в начальный период процесса увеличивается достигая максимума, а затем убывает. Для различных металлов, представлявших собой анод, температура достижения максимального тока сварки различна. Исключением является медь, для которой ток насыщения развивается в разрядный процесс. Последующие исследования показали, что для одной и той же пары материалов ток насыщения достигается при одинаковой температуре несмотря на различное сварочное напряжение.

Большое влияние на кинетику образования переходного слоя и его свойства оказывает предварительная подготовка стекла. Сюда относятся шероховатость, наличие загрязнений, химическая обработка, наличие на кристаллическом материале оксидной пленки естественного происхождения.

Исследованиями установлено влияние качества полупроводниковой

поверхности стекла "Пирекс" на характер и величину сварочного тока, а соответственно и скорость реакции. Использование стекол, поверхности которых получены полированием при нагрузках $1,5 \text{ г/мм}^2$ позволяет получить более качественные зависимости $I(\tau)$ по сравнению, например, со стеклами поверхности которых полировались под нагрузкой $0,23 \text{ г/мм}^2$. Расчеты показали, что в начальный момент сварки при пиковых токах скорость реакции составляет $2,7 \dots 6$, а спустя 30 с $0,03 \dots 0,07$ относительных единиц.

В процессе выполнения последующих технологических операций по обезжириванию, отмывке важно сохранить качество полированной поверхности. Исследования, проведенные на стекле "Пирекс" с использованием ряда промышленных обезжиривателей показали, что наиболее предпочтительным является раствор едкого натра в воде $/35 \text{ г/л/}$ или синтетическое моющее средство типа "Дотос". При сварке стекол, обработанных этими растворителями, получены максимальные пиковые токи сварки составляющие в среднем 650 мкА при $T_c = 400^\circ\text{C}$, $U_c = 1000 \text{ В}$. Другие обезжириватели промышленного применения изменяли как структуру, так и шероховатость поверхности стекла. При этом пиковый ток для пары кремний-стекло "Пирекс" был на $30 \dots 40\%$ ниже максимального, а на кинетической кривой $I(\tau)$ имел место начальный горизонтальный участок.

Установили, что на кинетику процесса влияет состояние полированных поверхностей обработанных кислотами, щелочами, водой. Пары воды, кислоты, щелочи по-разному влияют на состояние полированной поверхности, что отражается на характере зависимости $I(\tau)$. Установлено, что концентрированная азотная кислота, используемая в технологическом процессе подготовки стекла не оказывает отрицательного воздействия на полированную поверхность стекла.

Наличие на полированной поверхности загрязнений в виде микрочастиц различной величины и различного происхождения, также оказывает влияние на кинетику процесса. Крупные частицы бумаги, кремния оказывают наиболее отрицательные воздействия на процесс сварки.

Высота стеклянных деталей также влияет на кинетику процесса сварки. На основании экспериментальных данных установили зависимость пиковых удельных токов от высоты стеклянных деталей. Для пары ЛК-105 - кремний / $T_c = 400^\circ\text{C}$; $U_c = 1000 \text{ В}$ / при высоте стеклянного образца 2 мм величина удельного пикового тока составляла 55 мкА/мм², а при высоте 12 мм - 20 мкА/мм²; для пары С52-1 - кварц при $h_c = 2 \text{ мм}$ - 38 мкА/мм², а при $h_c = 12 \text{ мм}$ - 9 мкА/мм².

На основании полученных данных установлено, что форма кинетических кривых $I(\tau)$ и в, частности, крутизна спада в начальный момент времени сварки характеризует скорость электрохимической реакции, которую можно определить по формуле

$$v = \operatorname{tg} \alpha = l_1 / l_c. \quad (8)$$

Анализ скоростей реакций в зоне контакта свариваемых поверхностей разнородных материалов по зависимости $I(\tau)$ /рис.3/ показал, что в начальной стадии процесса сварки ток имеет обратно пропорциональную зависимость от времени

$$I \approx t^{-1}. \quad (9)$$

Величина остаточного тока при нормальном процессе может достигать 5...10% от пикового.

Исследованиями установлены три наиболее ответственных параметра сварки. Температура - имеет три важных значения. Первое это то, что она может способствовать увеличению деформации микроступов контактируемых поверхностей. Второе - способствует

более быстрой поляризации стекла за счет увеличения электропроводности. И третье - способствует формированию переходной зоны.

Сварочное напряжение в первую очередь влияет на электростатические силы притяжения. Во вторую очередь сварочное напряжение является ответственным за весь комплекс электрохимических процессов, протекающих в

зоне соединения и на контактируемых реакционных поверхностях. Ограничение верхнего предела сварочного напряжения

связано с разрядными процессами, которые могут повредить детали. Третьим параметром является время сварки. Объединяющим контрольным параметром является количество электричества.

Получена математическая модель, позволяющая связать удельное количество электричества $Q_{уд}$ с величиной объемного зазора V_3 (рис. 2), а соответственно с топологическими характеристиками контактных поверхностей свариваемых материалов

$$Q_{уд} = \frac{2,5 R_2 F \gamma p}{M} \left[\left(\frac{1}{2b} \right)^{1/V} - \left(\frac{F_{сж}}{HB \cdot b} \right)^{1/V} \right], \quad (10)$$

где: HB - твердость поверхностного слоя стекла; V и b - коэффициенты, характеризующие опорные кривые поверхностей до контактирования.

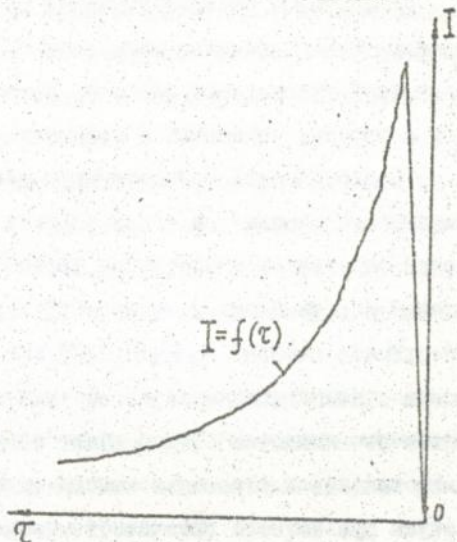


Рис. 3. Кинетическая кривая зависимости $I(\tau)$, записанная для пары стекло ЛК-105 - кремний; $U_c = 1000$ В; $T_c = 400^\circ\text{C}$; $\tau = 30$ с.

Последующей задачей изучения процесса сварки является разработка технологических процессов подготовки контактируемых поверхностей свариваемых деталей, позволяющих получить переходную зону с заданными параметрами и воспроизводимыми свойствами.

Требовательность к комплексу деталей /кремниевой мембраны, стеклянного окошка/, а также высокие качества сопрягаемых поверхностей определили аналогичные требования и к поверхностям других деталей /стеклянному и кварцовому корпусам/. Высокое качество поверхности деталей с $R_2 \leq 0,05$ мкм было получено полированием. Исследованиями установлено, что для стеклянных деталей наиболее приемлемым является способ полирования на леково-канифольных полировальниках с использованием родных суспензий полирита или крокуса сульфатного при частоте вращений полировальника $1 \dots 1,3$ об/с, удельном давлении на детали $0,84 \dots 1,5$ г/см² и времени 30...40 минут. Исследованиями по полированию кварцовых деталей установлено, что наиболее качественная поверхность образуется при использовании в качестве полирующего материала состав, включающий крокус 45%, стеарин 18%, олеиновую кислоту 25%, парфин 8%. В качестве полировальника использовали бумагу типа "ватман". Частота вращения полировальника составляла 2...3 об/с, время полирования 40...60 минут.

Важной технологической операцией является обезжиривание деталей. На основании экспериментальных исследований по обезжириванию кварца установлено, что его необходимо проводить в два этапа. На первом этапе кварцевые детали необходимо обезжиривать в ацетоне, а затем использовать состав, включающий Na_2CO_3 - 35%, $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ - 35%, Na_2SiO_3 - 30%.

Экспериментальные исследования по обезжириванию стекла показали, что наиболее приемлемым является комбинированный способ,

включая обработку в растворе едкого натра /35 г/л/ при температуре 70°C и времени 10 минут или в водном растворе СМС типа "Лотос" при 100°C в течение 30 минут и последующей обработке в 40% азотной кислоте в течение 5 минут.

Режимы сварки должны обеспечить такие эксплуатационные качества сварных узлов как разрывная прочность, герметичность по натеку газа не хуже чем $1 \cdot 10^{-5}$ л.ма.рт.ст/с., стойкость к термическому шоку в пределах $-60 + 120^\circ\text{C}$. Эти качества были проверены на парах кремний - стекло "Пирекс", ковар - стекло СЕ2-1. Для пары кремний - стекло "Пирекс" установлена взаимосвязь температуры, времени и электрического напряжения. Равноценность этих параметров была проверена механическими испытаниями сварных узлов и подтверждена электрохимическим критерием, который был получен на основании графического интегрирования зависимости $I(\xi)$ /табл.2/.

Таблица 2

Контроль качества сварки кремния со стеклом

| | | | | | | |
|-------------|------|------|------|------|------|------|
| U_c , В | 200 | 400 | 600 | 800 | 1000 | 1200 |
| t , мин | 20 | 14 | 10 | 5 | 3 | 2 |
| Q , мДж | 7200 | 7450 | 7100 | 7250 | 7150 | 7200 |
| Q_s , МПа | 12,4 | 12,1 | 12,3 | 11,7 | 12,7 | 12,1 |

Все узлы разрушались по стеклу. Такой характер разрушения был подтвержден термическими расчетами, которые показали, что для разрыва связей в кремнии необходимо затратить работу 28,6 мДж/м², для разрыва связей Si-O-Si 6,42 мДж/м².

Ответственным технологическим параметром, влияющим на эксплуатационные качества сварного узла является переходимость вза-

риваемых поверхностей деталей. Исследованиями установлено, что при улучшении качества полированных поверхностей предел прочности сварных узлов кремния со стеклом "Пирекс" увеличивается /табл. 3/.

Таблица 3

Зависимость предела прочности от качества поверхности

| | | | |
|------------------|-------------|-------------|-------------|
| R_2 , МПа | 0,080-0,125 | 0,040-0,063 | 0,010-0,020 |
| σ_0 , МПа | 7,8 | 12,1 | 16,4 |

Учет электрохимического критерия, предопределяющего прохождение через стекло определенного количества электричества, позволили получить равнопрочные сварные соединения стекол типа "Пирекс" и ЛК-105 с кремнием в интервале сварочного напряжения 200...1400 В при температуре 350...450°C. Для стекла марки С35-1 надежные сварные узлы получены в интервале температур 400...500°C. Установлено, что предел прочности соединений кремния со стеклом связан с количеством в стеклах оксида натрия /табл.4/.

Таблица 4

Зависимость предела прочности от содержания оксида натрия

| | | | | |
|------------------|------|------|-----|-----|
| % Na_2O | 4,0 | 3,0 | 2,4 | 1,4 |
| σ_0 , МПа | 13,2 | 12,6 | 8,8 | 8,0 |

Интерес представляет взаимосвязь шероховатости поверхности ковара и наличие на нем оксидных пленок. Результаты испытаний сварных узлов на разрыв показали, что предварительное окисление ковара имеющего шероховатость поверхности 0,012...0,06 мкм способствует увеличению предела прочности сварных узлов по сравнению с узлами в которых ковар был не окислен на 15...20%. В пределах шероховатости поверхности ковара 0,06...0,16 мкм предвари-

тельное окисление оказывает отрицательное воздействие на предел прочности, наблюдается тенденция к ее уменьшению, тогда как при использовании неокисленного ковара предел прочности узлов почти не меняется. В указанном интервале шероховатостей поверхности и без предварительного окисления более 90% узлов разрушались по стеклу. В случае когда использовали ковар предварительно окисленный, наблюдали тенденцию к снижению процента разрушения узлов по стеклу. При шероховатости выше 0,05 мкм только лишь 5% узлов разрушились по стеклу, остальные по переходной зоне, т.е. по оксиду. На прочность сварных узлов ковара со стеклом С52-1 также влияет и технология полирования. При использовании полирующих материалов меньшей зернистости сварные узлы ковара со стеклом разрушались при более высоких удельных нагрузках, составляющих 17,5...20 МПа. Максимальная величина предела прочности достигала 31,5 МПа.

Исследованиями установлено влияние предварительной термической обработки ковара в различных средах на предел прочности сварных узлов /табл. 5/. Наиболее низкий предел прочности характерен для случая, когда ковар обрабатывался в борнитриде и связан с насыщением его поверхности водородом, который в процессе сварки восстанавливал оксидную связующую пленку.

Таблица 5

Зависимость прочности сварных узлов от вида обработки ковара

| Вид обработки | Без обработки | На воздухе $T_c = 500^\circ\text{C}$, $\tau = 30$ мин | В азоте $T_c = 500^\circ\text{C}$, $\tau = 30$ мин | В борнитриде $T_c = 500^\circ\text{C}$, $\tau = 30$ мин |
|----------------------------|---------------|--|---|--|
| $\sigma_{\text{ср}}$, МПа | 15,6 | 16,1 | 20,8 | 12,4 |

Исследованиями установлено, что на качество сварных соединений влияет состав и толщина оксидной пленки на коваре. Наличие

оксидной пленки, магнетита толщиной 100 нм, полученной при температуре 500°C в течение 5 минут позволяет получить сварные узлы высокой надежности.

Различные виды испытаний стекло-кремниевых узлов на герметичность показали, что натекание гелия не превышает $1 \cdot 10^{-5}$ л.мм.рт.ст./с. 50-ти кратные испытания при термоциклировании в пределах $-50 \dots +50^\circ\text{C}$ и 10-ти кратные испытания при $-193 \dots +200^\circ\text{C}$ не нарушали герметичность соединений. Испытание сварных узлов в специальной вакуумной камере не вызвала следов выхода гелия из герметизированной полости узла. Для сварных узлов ковара со стеклом установлено, что предварительное окисление и величина шероховатости может быть причиной нарушения герметичности. Предельной температурой обработки ковара является 550°C и шероховатость не выше 0,025 мкм. При этом не допускается на поверхности свариваемых деталей глубоких царапин.

Для осуществления процесса электрохимической сварки разработаны сварочные установки и сборочно-сварочная оснастка. Установки включают ряд блоков и систем, позволяющим произвести сборку свариваемых узлов, их нагрев, подачу сварочного напряжения и контроль процесса сварки /рис. 4/. Основой установок является

сварочный блок. На основании исследования электрической прочности ряда диэлектрических материалов и воздуха в интервале температур $20 \dots 500^\circ\text{C}$ была выбрана в качестве изоляторов ввода сварочного напряжения и изоляторов, разделяющих анодную и катодную системы сварочно-

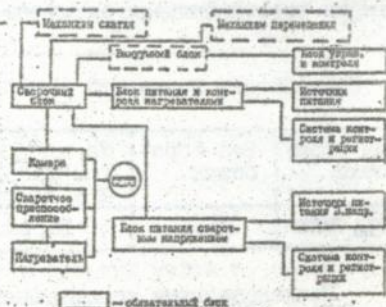


Рис. 4 Блок-схема сварочной установки.

сборочных приспособлений высокоглиноземистая керамика 22ХС, для которой напряжением пробоя в указанном интервале температур составляет 13...3 кВ/мм. Электрическая прочность воздуха для этого интервала температур в пределах воздушного промежутка 0,2...2 мм составляет 0,5...8 кВ.

Исследованиями установлены методы нагрева свариваемых узлов контактной теплопередачей и излучением, а также контроля процесса.

Разработана система управления и контроля сварки узлов, в основу которой положен счетчик количества электричества. Действие кулонометра основано на принципе преобразования ток-напряжение-частота с последующим измерением количества импульсов специализированным счетчиком. Для ряда стекол получены удельные значения количества электричества /таблица 6/.

Таблица 6

Удельное количество электричества при сварке стекол различных марок

| Марка стекла | "Пирекс" | С35-1 | ЛК-105 | С52-1 |
|----------------------------|----------|-------|--------|-------|
| Q , мкКл/мм ² | 411 | 377 | 405 | 390 |

Разработаны, изготовлены и внедрены 15 модификаций сварочных установок типа УСЭПН и сборочно-сварочных приспособлений к ним.

Разработаны двухкомпонентные и четырехкомпонентные узлы датчиков /рис. 5/. В конструкцию чувствительного узла /первичного преобразователя/ датчика входят мембрана, воспринимающая давление или силу внешней среды. Для изготовления такой мембраны был использован полупроводниковый

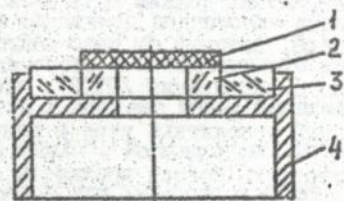


Рис. 5. Компоненты узла датчиков: 1- кремниевая пластина; 2- стеклянная вайба из стекла типа "Пирекс"; 3- стеклянная нажда из стекла типа С52-1; 4- кварцевый корпус

кремний, позволяющий получить высокие метрологические качества датчика при его высокой чувствительности. Мембрана круглой или квадратной формы включает с рабочей стороны профилированную область, а с нерабочей, сформированные методом планарной технологии, электронные структуры в виде тензорезистивных мостов Уитстона или конденсаторных обкладок. Для возможности соединения этой мембраны с мембраноносителем предусмотрена отполированная поверхность в виде круглого или квадратного кольца. Работоспособность мембраны и чувствительного узла в целом возможна при условии ее прочностного закрепления на мембраноносителе из диэлектрического или металл-диэлектрического материала. При этом закрепление должно обеспечить равнопрочность соединения, герметичность по натеканию гелия не хуже $1 \cdot 10^{-5}$ мм.рт.ст./с и термостабильность при температурах $-60 + 125^\circ\text{C}$.

Решение этой проблемы было сопряжено с необходимостью выполнения некоторых ограничений в технологическом, конструктивном и эксплуатационном планах. Прежде всего температура соединения не должна превышать 450°C , что позволило бы сохранить качество электронных структур на мембране. Во-вторых, в связи с хрупкостью материала мембраны и ее миниатюрностью, сопрягаемый с ней мембраноноситель должен быть выполнен из такого диэлектрического материала, который бы мало отличался по коэффициенту термического линейного расширения (КТЛР) , что позволило бы получить работоспособный монолитный узел с минимальными остаточными напряжениями. И, в-третьих, предел прочности соединения должен быть выше за предел прочности основного материала узла.

На основании исследований КТЛР подобраны сочетания материалов в узле датчика. Для простой конструкции это Si + стекла ЛК-105, "Пирекс" и СЗЭ-1, содержащих 5,3; 4,0 и 2,5% оксида натрия со-

ответственно. Для более сложной конструкции это Si + стекло "Пирекс" - ЛК-105, С35-1 + стекла С481, С48-2, С52-1 + ковар. Последняя группа стекол содержит в своем составе 3,7; 3 и 4,0 процента оксида натрия соответственно. Такое сочетание материалов выбрано с точки зрения ступенчатого перехода от материала с большим КТР к материалу с меньшим КТР, которым является кремний.

Проведенные расчеты узла с использованием моментной теории оболочек позволили определить геометрические размеры сопрягаемых деталей и вычислить возможные напряжения, возникающие в них. Получены графики зависимости соотношения геометрических размеров, позволяющие производить выбор размеров сопрягаемых деталей при минимально возможных остаточных напряжениях.

Для реализации изготовления двухкомпонентного узла, включающего полупроводниковую мембрану и стеклянный изолятор, была использована ранее разработанная технология электрохимической сварки.

Для реализации изготовления сложного кремний-стекло-коварового узла, в котором мембранодержатель включает два стекла, из которых одно входит в группу сочетаемую с кремнием, а второе в группу стекол, сочетаемых с коваром разработана технология высокотемпературной пайки в автономных газовых средах на основе исследования по смачиваемости ковара стеклом С52-1 при различном парциальном давлении кислорода и при различной подготовке ковара. Исследована кинетика смачивания окисленного и неокисленного ковара стеклом и определена работа адгезии в системе ковар-расплав стекла, которая составляет около 500 мДж/м^2 . Исследования показали, что прочность спаев стекла с коваром при различных видах разрушения /на изгиб, сдвиг, отрыв/ зависит от предварительного окисления ковара. Металлографическими и микрорентгеноструктурными исследованиями выявлен характер образования переходной зоны

спаев и концентрационное распределение элементов в этой зоне.

Разработанные технология и оборудование, внедренные в производство, позволили создать серию узлов датчиков и гермовводов различного назначения. Кроме этого, разработки были использованы в учебном процессе при подготовке инженеров-сварщиков.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

I. Развита представление о роли постоянного электрического напряжения величиной до 1400 В в процессах электрохимической сварки кремния и кобальта со стеклом. Максимальная величина напряжения определяется из условия недопущения разрядных процессов. Установлено, что для протекания процесса сварки обязательным является использование неорганических стекол с содержанием от 2,5 до 5,0% оксида натрия с подачей на них отрицательного потенциала. Стекла в узлах выполняют роль связующего конструкционного материала и твердого электролита. Нагрев стекол в пределах температур 200...500°C способствует прохождению сварочного тока за счет их высокой проводимости. Зная обратную пропорциональную зависимость тока от времени, величина которого в начальный момент сварки в среднем составляет 40 мА/мм². Установлена роль сварочного тока в процессах концентрационной поляризации прианодной области стекла и образования внутреннего электрического поля величиной 10⁵ В/м, сила которого способствует миграции /электродифузии/ ионов кислорода и OH-групп стекла в прианодную контактную зону свариваемых материалов. Установлено, что внешнее электрическое поле, образующееся от прикладываемого сварочного напряжения, способствует развитию внутреннего сжимающего давления между свариваемыми материалами. Величина этого давления

имеет прямую зависимость от величин сварочного напряжения и температуры сварки и обратно пропорциональную зависимость от величины зазора между свариваемыми поверхностями.

2. Разыто представление о роли контактных поверхностных состояний материалов при их электрохимической сварке. Установлено, что для создания условий протекания процессов химического взаимодействия необходимо обеспечить плотный физический контакт между контактируемыми свариваемыми поверхностями материалов. Это достигается полированием контактных поверхностей до I3, I4 класса шероховатости при котором высота микронеровностей составляет менее 0,05 мкм и за счет внутренних удельных давлений сжатия. Расчетами установлено, что фактическая площадь контакта A_f в пределах удельных усилий сжатия 5...88 МПа составляет 0,03...57% от контурной A_c , а контурная I2...71% от номинальной A_n . Величина зазора составляет 0,12...0,08 мкм, а удельное число контактов микровыступов 6...610 шт/мм² при их размерах 15,6...77,9 мкм². На основании этих экспериментально-расчетных данных определена модель физического контакта свариваемых материалов. Механизм процесса электрохимической сварки включает на первой стадии сближение свариваемых поверхностей за счет внутренних электростатических сил сжатия, охватывание поверхностей через контактные микровыступы и последующий рост оксидного продукта в объемах между микровыступами. Получено математическое выражение, позволяющее исходя из размеров объема "карманов" определить время процесса сварки через количество протекающего электричества.

Процесс взаимодействия и образования оксидного продукта идет по реактам присоединения. До этого диффузия ионов оксиданта через оксидную пленку происходит по дефектам Бренкеля и каналам Гревша. Установлено, что на условие контактирования и

последующего взаимодействия влияет способ полирования стекла. Использование при полировании полирита, включающего оксиды церия, лантана или оксиды железа и канцелярно-печового полировальника позволяет получить поверхности стекла с более низкой микротвердостью, составляющей 3,9 ГПа и создать силикогелевый слой толщиной до 200 нм, улучшающий топологию контактной поверхности стекла.

3. Установлена и экспериментально подтверждена закономерность твердофазного взаимодействия кремния и железа с окислительными комплексами стекла, основанная на протекании анодных процессов окисления. Кинетический процесс химического взаимодействия при сварке характеризуется определенным видом кинетической кривой $I(\tau)$, которая отражает скорость реакции, максимальную в начальный момент подачи сварочного напряжения и минимальную по завершению процесса. Количественной характеристикой завершенности процесса сварки является количество электричества прошедшего за определенный интервал времени через свариваемую сборку, которая определяется графическим интегрированием зависимостей $I(\tau)$ и составляет в среднем 400 мАс/мм^2 .

4. Показано, что на кинетику процесса химического взаимодействия контактных поверхностей при электрохимической сварке влияют температура, сварочное напряжение, шероховатость поверхности, химическая обработка, геометрические размеры деталей и процентное содержание оксида натрия.

5. На основе установленных теоретических закономерностей созданы новые и оптимизированы существующие технологические процессы подготовки к сварке и сварки полупроводникового кремния и кобальта с рядом стекол:

- разработаны новые технологические процессы соединения

полупроводникового кремния со стеклами ЛК-105, "Пирекс", С35-1 и кобара со стеклом С52-1;

- оптимизированы процессы подготовки контактных поверхностей стекол и кобара на основе полирования, обезжиривания и оксидирования;

- разработаны рекомендации по конструированию сварных узлов и на их основе разработаны новые узлы датчиков давления;

- сформулированы основные требования к сварочному оборудованию и сборочно-сварочной оснастке, что позволило спроектировать и изготовить ряд сварочных установок для электрохимической сварки;

- определены методы контроля процесса электрохимической сварки, разработаны и изготовлены кулометры для контроля процесса.

Новые технологические процессы и новое оборудование внедрены на ряде предприятий стран СНГ для производства узлов датчиков давления и других узлов специзделий, а также в учебном процессе при подготовке инженеров-механиков по специальности "Технология машиностроения" и "Технология и оборудование сварочного производства".

Общий экономический эффект от внедрения разработок составил более 1 млн. рублей по ценам 1990 года.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих основных работах:

1. Хоменко Н.Н., Котельников Д.И. А.с. 496362 /СССР/. Способ термического оксидирования деталей. Опубл. в БИ № 1, 1976.

2. Перетов И.И., Котельников Д.И., Хоменко Н.Н. Определение оптимальных режимов охлаждения соединяемой стекла с кобаром, выполненных ДСВ. - Автоматическая сварка, 1976, № 7, с.17-20.

3. Хоменко Н.Н., Котельников Д.И. Подготовка поверхности

ковара к сварке-пайке со стеклом. - Автоматическая сварка. Вып.7, 1978. - 63-65 с.

4. Россошинский А.А., Хоменко Н.Н., Котельников Д.И. Исследование окисляемости ковара в различных средах. Электронная техника. Серия Материалы. Вып. 8. 1979. С.29-32.

5. Россошинский А.А., Хоменко Н.Н. Исследование влияния окислительно-восстановительного потенциала среды на смачиваемость ковара и окислов железа расплавом стекла 052-I. Электронная техника. Серия Материалы. Вып. II, 1979. С. 37-39.

6. Хоменко Н.Н. Исследование окислительной способности газокислородного пламени в процессах подготовки ковара перед пайкой со стеклом. Электронная техника. Серия 6. Материалы. Вып. 2, 1980. С. 18-20.

7. Хоменко Н.Н. Применение легкоплавких эмалей для соединения ковара со стеклом. Сварочное производство, № 2, 1981. С.37-38.

8. Хоменко Н.Н., Котельников Д.И., Березин Л.Я., Задорожний Ю.Г. Особенности технологии низкотемпературного соединения кремния с коваром. - Адгезия расплавов и пайка материалов. Вып.7, 1981. - 86-88 с.

9. Хоменко Н.Н. Получение кремниево-коваровых соединений в полупроводниковых датчиках. Автоматическая сварка. 1981, № 7. С.73-74.

10. Хоменко Н.Н. О возможности получения соединений кремния с металлом через стальные прослойки. - В кн.; Новые достижения в области пайки. - К: ИЭС им. Е.О.Патона, 1981. С.99-102.

11. Россошинский А.А., Хоменко Н.Н., Котельников Д.И. Об окисляемости ковара в различных средах. - Физика и химия обработки материалов, 1981, № 2. С.73-76.

12. Россошинский А.А., Хоменко Н.Н., Котельников Д.И. Оценка

смачиваемости кобара боросиликатным стеклом. - Сварочное производство, 1981, № 3. С.38-39.

13. Хоменко Н.Н. Установка для сварки разнородных материалов в электрическом поле. Сварочное производство, 1982, № 3. С.35.

14. Хоменко Н.Н., Березия Л.Я., Матвеев А.К., Симонов Э.М. А.с. 910382 /СССР/. Установка для сварки давлением. Оpubл. в БИ, 1982, вып. 9.

15. Хоменко Н.Н. О возможности получения соединений стекла с коваром в автономных газовых атмосферах. - Адгезия расплавов и пайка материалов. Вып. 10, 1982. - 79-82 с.

16. Хоменко Н.Н. Использование свойств стекла в процессе соединения его с кремнием во внешнем электрическом поле. В сб.: Электронная техника, серия 6, вып. 2, 1982. С.61-64.

17. Хоменко Н.Н. Исследование влияния оксидов на технологичность и прочность сплав кобара со стеклом. - В кн.: Современные методы пайки. - Киев: ИЭС им.Е.О.Патона, 1982. С.120-122.

18. Хоменко Н.Н., Гнатюк О.В. Свойства стеклокремниевое соединения полученного сваркой в электрическом поле высокого напряжения. - Сварочное производство, № 12, 1982. С.22.

19. Хоменко Н.Н. Установка для сварки разнородных материалов в электрическом поле. Сварочное производство, № 3, 1982. С.35.

20. Хоменко Н.Н., Когальников Д.И., Матвеев А.К. и др. Способ диффузионной сварки кобара со стеклом. А.с. 923777 /СССР/. Оpubл. в БИ № 13, 1982.

21. Хоменко Н.Н. Особенности в использовании бесприпойного способа соединения разнородных материалов. Экономия материалов в технологических процессах пайки. - К: ИЭС им.Е.О.Патона, 1983. С.101-104.

22. Хоменко Н.Н. Сварка давлением диэлектриков с металлами

в электрическом поле. /Обзор/. Автоматическая сварка, 1983, № 6. С.62-63.

23. Хоменко Н.Н., Кучинский Н.З., Гнатюк О.В. Влияние окисла и времени выдержки на прочность стекла в спаях с коваром. Электронная техника. Сер. 6. Материалы. Вып. 3, 1983. С.74-75.

24. Хоменко Н.Н., Матвеев А.К. Способ соединения кремния со стеклом. А.с. 1028619. Оpubл. в БИ, № 26, 1983.

25. Хоменко Н.Н. Влияние некоторых факторов на технологичность и надежность соединений кремния со стеклом. Электронная техника. Сер. 6. Материалы. Вып. II, 1983. С.75-77.

26. Хоменко Н.Н., Задорожный Е.Г., Гнатюк О.В. и др. Полупроводниковый преобразователь давления. А.с. 1068388 /СССР/. Оpubл. в БИ, № 3, 1984.

27. Хоменко Н.Н. Соединение полупроводниковых и прецизионных материалов со стеклом. - Чернигов: ВНТОИ, 1984. - 53 с.

28. Хоменко Н.Н., Брезвин Л.Я. Использование термического окислывания при контроле качества обезжиривания деталей перед пайкой. Электронная техника, серия 7, 1984, вып. 5, С.76-77.

29. Хоменко Н.Н. Технология и оборудование получения сваркопаяных соединений кремния и ковара со стеклом. Автореферат диссертации на соискание ученой степени к.т.н. - Киев ИЭС: 1985. - 17 с.

30. Хоменко Н.Н. Получение неразъемных соединений кремния с материалами. - Чернигов: ВНТОИ, 1986. - 72 с.

31. Хоменко Н.Н. Электрическое поле в процессах интенсификации явлений в пограничных слоях при сварке в твердой фазе. Тезисы докладов X Всесоюзной конференции. Поверхн. св-ва расплавов и твердых тел на различных границах раздела. Москва-Курган, 1986. С.102.

32. Хоменко Н.Н. Установка для сварки в электрическом поле. Сварочное производство, № 3, 1986, С.41-42.
33. Хоменко Н.Н. Исследование поляризации стекол при их сварке с кремнием в электрическом поле. Электронная техника. Материалы. - 1986, вып. I. - С.60-62.
34. Хоменко Н.Н. Промышленное применение сварки диэлектриков с нагревом в электрическом поле /Обзор/. Автоматическая сварка, 1986, № 3. С.55-57.
35. Хоменко Н.Н. Электрическое поле в процессах сварки разнородных материалов. В кн.: XII Всесоюзная конференция. Достижения и развитие ДСВ. Москва, 1987. С.89.
36. Хоменко Н.Н. Особенности процесса взаимодействия кобальта со стеклом при пайке. Автоматическая сварка. № 10, 1987. С.39-41.
37. Хоменко Н.Н. Разработка технологии и оборудования сварки узлов датчиков для микропроцессорных систем управления двигателями. Отчет по теме И7/253. № Госрегистрации ОI.87.00284I2, 1987г.
38. Хоменко Н.Н. Установка для сварки в электрическом поле узлов полупроводниковых датчиков. Сварочное производство № 2, 1989. С.27-28.
39. Хоменко Н.Н., Терешкин А.И., Покряжко В.И. и др. Универсальные сварочные установки. Сварочное производство. № 6, 1990. С.17-18.
40. Хоменко Н.Н. С некоторых физических процессах при сварке кремния со стеклом в электрическом поле. Автоматическая сварка. - 1990. № 3. С.27-31.
41. Хоменко Н.Н. Специальные методы сварки и пайки. Методические указания к лабораторным работам. К.: КПИ, 1990. 49 с.
42. Хоменко Н.Н., Мосеев О.А. Нагрев и нагревательные устройства в установках сварки в электрическом поле. Автомати-

ческая сварка. № 8, 1991. С.52-54.

43. Хоменко Н.Н., Лисенко Ю.М. Влияние полирования на поверхностные свойства стекла. Физика и химия обработки материалов, № 3, 1992. С.99-104.

44. Хоменко Н.Н., Барбаш С.В., Муштафин А.Г. и др. Технология изготовления сварно-паянных узлов полупроводниковых датчиков давления. Автоматическая сварка. № 11-12, 1992. С.55-57.

45. Хоменко Н.Н., Барбаш С.В., Терешкин А.И. и др. Техника и технология сварки крупногабаритных узлов заготовок. Приборы и системы управления. № 8, 1992. С.20-22.

46. Хоменко Н.Н., Барбаш С.В., Муштафин А.Г. Установки для сварки полупроводниковых датчиков давления. Приборы и системы управления. № 1, 1993. С.30-31.

47. Хоменко Н.Н., Балычко Н.А., Барбаш С.В. Управление и контроль процессом сварки в электрическом поле узлов полупроводниковых датчиков. Приборы и системы управления. № 3, 1993. С.37-38.

48. Хоменко Н.Н. Технологические возможности использования стекла "Ширекс" в сварных узлах полупроводниковых датчиков. Автоматическая сварка, № 7, 1996. С.33-35.

49. Хоменко Н.Н. Технология и материалы при производстве крупногабаритных сварных узлов-заготовок датчиков давления. Автоматическая сварка, № 6, 1996. С.31-33.

Личный вклад автора в печатных работах, написанных в соавторстве: в [5,12] проведены исследования по смачиваемости ковар и оксидов железа стеклом, а также исследования адгезионного натяжения в системе окисленный ковар-стекло; в [8,23] исследованы и обобщены технологические вопросы и надежность сварных

соединений кремния со стеклом; в [14,39,42,45,46,47] разработаны конструкции установок для электрохимической сварки, определены методы контроля и управления процессом сварки, исследованы нагревательные устройства; в [20,24] разработан способ сварки кремния и кобальта со стеклом; в [26] разработана конструкция полупроводникового датчика давления; в [44] разработана технология изготовления сварно-паяных узлов полупроводниковых датчиков; в [2] принимал участие в составлении методики эксперимента; в [43] разработка методики эксперимента и обобщение результатов; остальные 27 работ написаны без соавторов.

Личное участие автора в получении научных результатов, приведенных в диссертации, заключается:

- в формировании нового научно-технологического направления по электрохимической сварке разнородных материалов в твердой фазе;
- в определении основных параметров метода электрохимической сварки;
- в исследовании кинетики процесса электрохимической сварки;
- в выявлении и определении критериев контроля и управления процессом электрохимической сварки;
- в разработке и исследовании сварочного оборудования и оснастки;
- в разработке и исследовании сложных сварно-паяных узлов, включающих ковар, стекло и полупроводниковый кремний;
- в разработке и внедрении промышленных технологий и оборудования для производства датчиков давления.

А Н О Т А Ц І Я

Хоменко М.М. Наукові і технологічні основи електрохімічного зварювання в твердій фазі кристалічних матеріалів з ізопровідним склом, рукопис дисертації на здобуття вченого ступеня доктора технічних наук по спеціальності 05.03.06 "Технологія і обладнання для зварювання і сподінених процесів". Інститут електрозварювання ім. Б.О.Патона, НАН України, Київ, 1997 р.

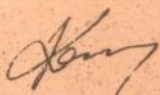
Встановлені фізико-хімічні закономірності утворення з'єднань між напівпровідниковим кремнієм, коваром та склом при їх електрохімічному зварюванні. Вивчена кінетика електрохімічного процесу росту перехідного зв'язуючого продукту твердофазної взаємодії між зварюваними матеріалами. Розроблені нові технологічні процеси електрохімічного зварювання. Розроблені нові конструкції зварювальних вузлів датчиків із різнорідних матеріалів. Розроблено нове зварювальне обладнання і оснастка. По результатам досліджень опубліковано близько 40 наукових статей і одержано 6 авторських свідоцтв.

Ключові слова: електрохімічне зварювання, анодне окислення, електропереніс, поляризація скла, напівпровідникові датчики тиску, термоводи, зварювальне устаткування, зварювальна оснастка.

A B S T R A C T

Chomenko N.N. The scientific and technological fundamentals of electrochemical welding solid phase of crystalline materials with ion-conductive glass, manuscript of dissertation for the degree of Doctor of technical sciences in speciality 05.03.06. - "Technology and equipment for welding and related processes." The E.O.Paton Institute of electric welding, NAS of Ukraine, Kiev, 1997.

The physicochemical regularities of formation of connection between the semiconductor silicon, kovar and glasses under their electrochemical welding are established. The kinetics of electrochemical process of increase the transitional binding product of solid phase interaction between the weldability materials has been studied. The new technological processes of electrochemical welding are developed. The new constructions of welded-soldering units of transducer from heterogeneous materials have been elaborated. The new welding equipment and tooling are developed. The results of this study are published in 40 scientific papers and 6 patents.



Подп. в печ. 25.03.97. Формат 60x84/16. Бум. сос. № 2. Обс. печ. Усл. печ. л. 2,79. Усл. кр.-отт. 2,90. Уч.-изд. л. 2,51. Тираж 105 экз. Зак. 7-880.

ИЭС им.Е.О.Патона. 252650 Киев 5, ГСП, ул. Горького, 69.
ООП ИЭС им.Е.О.Патона. 252650 Киев 5, ГСП, ул. Горького, 69.

436030

AB 37.404