

Д. т. н. А. А. АЩЕУЛОВ, А. Х. ДУНАЕНКО, В. И. ПУНДИК,
И. С. РОМАНЮК, к. ф.-м. н. В. Д. ФОТИЙ

Украина, г. Черновцы, КТБ "Фотон-Кварц", ЦКБ "Ритм", ОАО "Кварц"
E-mail: photon@argocom.cv.ua, photon@unicom.cv.ua

Дата поступления в редакцию
01.07 2003 г.

Оппоненты В. Б. ОРЛЕЦКИЙ
(ЧО ИПМ НАНУ, г. Черновцы),
В. Д. ЛЕМЗА (НИТИ "Темп", г. Одесса)

ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОКОММУТАЦИОННЫХ СЛОЕВ КЕРАМИЧЕСКИХ ТЕПЛОПЕРЕХОДОВ МЕТОДОМ ДЕТОНАЦИОННОГО НАПЫЛЕНИЯ

Полученные электрокоммутационные слои характеризуются повышенной адгезией, малым электрическим контактным сопротивлением и удовлетворительной пористостью.

Одним из наиболее узких мест в производстве термоэлектрических модулей Пельтье в настоящее время является технология получения электрокоммутационных слоев керамических теплопереходов [1]. Как известно, их металлизация, например теплопереходов из корундовой керамики ВК 94-1 (22ХС), чаще всего осуществляется с помощью паст на основе молибденового, марганцевого и стеклянного порошков и органической связки, отжигаемых в азотно-водородной смеси [2, 3]. Однако получаемые при этом слои характеризуются относительно слабой адгезией и малой механической прочностью.

Целью настоящей работы является исследование возможности создания таких слоев методом детонационного напыления. Особый интерес к этому методу [4] обусловлен возможностью создания высококачественных покрытий, характеризующихся, в частности, высокой прочностью сцепления с основой и малой пористостью по сравнению с покрытиями, полученными другими методами. Кроме того, химический и фазовый состав получаемых этим методом покрытий незначительно отличается от состава исходных порошковых материалов. Преимуществом этого метода является также то, что изделие не перегревается ($T = 600$ К), т. е. не происходит изменения физико-механических свойств используемых материалов.

Для создания деталей и конструкций в некоторых случаях в электронике применяется псевдосплав на основе системы "молибден—медь" [5, 6], обладающий способностью качественно смачивать и заполнять поры. Такие материалы обычно спекают при температурах, превышающих температуру плавления низкотемпературной фазы. В случае, когда объемный состав жидкой фазы достаточно высокий (до 30% и более), уплотнение при спекании осуществляется по механизму жидкотекучести с определенной перегруппировкой. Это свойство системы "молибден—медь" и использовано в данной работе для пропитывания молибденсодержащей подложки медью и получения медьмолибденового псевдосплава необходимого состава на поверхности керамического теплоперехода.

Операция смачивания молибдена жидкой медью осуществляется в среде водорода. Температурная зависи-

мость скорости уплотнения при жидкофазном спекании, как правило, определяется температурой краевого угла смачивания при угле $\theta = 0^\circ$, наблюдаемого при $T = 1620$ К. Проведенные исследования показывают, что в условиях жидкофазного спекания при указанной температуре практически все поры заполняются медью.

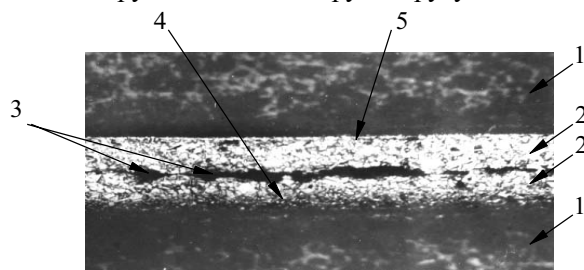
Отработка данной технологии в нашем случае осуществлялась на установке «Перун». Схематически процесс детонационного нанесения покрытия (ДНП) представляется следующим образом: закрытый с одной стороны ствол детонационной установки заполняют взрывчаткой (например, пропан-бутаново-кислородной смесью) и необходимым количеством медного порошка. Вокруг дульного среза ствола располагают керамические подложки. После этого инициируют взрыв газовой смеси электрическим током. Высокотемпературный газовый поток продуктов детонации с большой скоростью выделяется из ствола, вызывая нагревание и ускорение частиц напыляемого порошка материала. Вследствие последующего ударного взаимодействия частиц с подложкой происходит их закрепление, т. е. формирования слоя детонационного покрытия.

Как известно, детонация — это процесс химического преобразования взрывного вещества при распространении в нем детонационной волны с максимально возможной для данных условий скоростью, которая превышает скорость звука в данном веществе. Выделение тепла, которым сопровождается реакция, вызывает нагревание (до 3000—5300 К) и расширение газообразных продуктов детонации, вследствие чего они под давлением, которое достигает величины $(15 \dots 30) \cdot 10^5$ Па, вытекают из ствола. Нагревание напыляемого порошка происходит вследствие конвективного теплообмена между частицами и высокотемпературным газовым потоком, а также обмена излучением.

Закрепление частичек порошка на подложке происходит вследствие возникновения между контактирующими материалами разного рода связей. В частности, оно объясняется возникновением диффузных зон на границе детонационного покрытия с подложками. Такие зоны при ДНП получают значительно быстрее, чем в условиях отжига, в связи с активизацией процессов диффузии большим импульсным давлением, которое возникает при ударе частичек о подложку. Особенностью этого процесса является его малое время. Так, детонация взрывной смеси, заполняющей ствол, завершается приблизительно через $0,5 \cdot 10^{-2}$ с после ее инициирования; продолжительность динамического и теплового влияния газового потока на порошок обычно не превышает $3 \cdot 10^{-3}$ с; время ударной деформации напыляемых частичек в момент формирования покрытия составляет 10^{-7} с.

После напыления пластины подвергались отжигу при температуре 1300 К в среде водорода.

Исследования медного слоя, нанесенного на керамические пластины, проводились на отожженном и неотожженном образцах (см. рисунок). Для сохранения медного слоя эти образцы были зажаты в струбцине слоями друг к другу.



Вид медного слоя, нанесенного на керамические пластины с молибденовым покрытием (×105):

1 — слой керамики; 2 — слой меди; 3 — граница раздела между слоями меди; 4 — граница слоев меди и керамики (образец отожженный); 5 — граница слоев меди и керамики (образец неотожженный)

В результате исследования установлено, что полученные медные слои плотные, микроструктура зернистая, величина зерен соответствует № 9 шкалы ГОСТ 21073.1—75. На более четкой поверхности первого образца просматривается тонкая (0,005 мм) светлая, более блестящая полоса с молибденосодержащей пленкой.

Вследствие того, что температура плавления меди существенно ниже температуры полного смачивания молибдена медью, режим нагревания осуществляется в две стадии:

- нагревание до температуры 1408±25 К в течение 2—2,5 ч;
- выдержка при температуре 1408±25 К в течение 40 мин;
- нагревание до температуры 1608±25 К в течение 30—40 мин;
- выдержка при температуре 1608±25 К в течение 30 мин;
- отключение печи, охлаждение заготовок в среде водорода при температуре 373 К (1,5—2 ч).

Такая технология позволяет при первой температурной остановке достигать полного рассасывания меди. Вторая температурная выдержка ведет к перераспределению меди в объеме, создавая однородную структуру. Толщина медного слоя зависит от количества медного порошка и числа проведенных детонационных взрывов и в нашем случае составляет 0,06—0,31 мм. Для предотвращения разрывов и короблений вследствие температурных напряжений заготовки медленно охлаждаются в атмосфере водорода вместе с печью.

Измерение толщины полученных пленок проводилось с помощью интерферометра Линка типа МПИ-4. Для проведения измерений использовались контрольные образцы-«свидетели» из ситалла, расположенные рядом с керамическими подложками, с целью получения ступеньки металлического слоя на отражающей поверхности. Измерения длины и ширины коммутационных слоев осуществлялись измерительным микроскопом, а электрическое сопротивление слоев — с помощью моста переменного тока Р-556. Адгезия медьмолибденовых слоев определялась на разрывной машине типа МР-50 при медленно нарастающей нагрузке. Площадь сечения определялась при помощи планиметра.

Характеристики пленок Мп—Мо—Си, полученных методом детонационного напыления

Толщина пленки	Адгезия, кгс/см ²	Контактное сопротивление, Ом·см ² ×10 ⁶	Примечание
0,171	12	5,6	Без отжига
0,168	10	6	"
0,170	11	5,8	"
0,168	176	3,2	С отжигом
0,169	172	3,1	"
0,170	165	2,9	"
0,170	175	2,3	"
0,171	163	2,6	"
0,170	175	2,8	"

Характеристики полученных слоев приведены в таблице. Анализ их показывает, что максимальная величина адгезии наблюдается в случае медьмолибденовых слоев после отжига. В этом же случае наблюдается и минимальное электрическое сопротивление слоев, величина которого составляет 105—110% от величины сопротивления объемных медных проводников такого же сечения. Пригодность полученных пленок к пайке определялась методом растекания дозированной навески припоев ПОС-61 и оловянисто-висмутного при температурах 423 и 473 К, соответственно [6]. Для случая медьмолибденовых слоев величина коэффициентов растекания для ПОС-61 составила 2,1, для припоя "висмут—олово" — 2,2.

Таким образом, предлагаемая технология позволяет получать электрокоммутационные слои на керамических подложках ВК 94-1, характеризующиеся высокой адгезией, малым переходным электрическим сопротивлением и удовлетворительной паяемостью.

В случае большепоточных термоэлектрических модулей Пельтье (более 3 А) к коммутационным слоям, предварительно облуженным сплавом "олово—висмут", припаиваются никелированные медные шины соответствующей толщины. Это обеспечивает минимальные тепловые потери при высоких прочностных и временных характеристиках охлаждаемых приборов [7, 8].

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Анатыхук Л. И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. — Киев: Наукова думка, 1979.
2. А. с. 564293 СССР. Способ металлизации керамики / В. П. Кручинин, А. С. Метелкин. — 1977.
3. А. с. 1098926 СССР. Паста для металлизации керамики / О. М. Андреева, Н. О. Бобылева, Ю. Д. Васильев и др. — 1986.
4. Ащеулов А. А. Исследование технологических возможностей термоэлектрических модулей с целью автоматизации процессов их изготовления / Отчет по НИР № 01900067959. — Черновцы: ЧГУ, 1991.
5. А. с. 990742 СССР. Способ активирования керамической поверхности / Л. С. Горкер, И. Г. Бертоик, Г. Н. Начинов. — 1983.
6. Зайцев А. П. Пути развития методов коммутации полупроводников для термоэлектрических преобразователей // Физика и химия обработки материалов. — 1968. — № 5. — С. 137—141.
7. Ащеулов А. А., Добровольский Ю. Г., Фотий В. Д. та ін. Термоелектричні модулі Пельтьє підвищеної надійності // Фізика і хімія твердого тіла. — 2002. — Т. 3, № 3. — С. 508—514.
8. Ащеулов А. А., Добровольский Ю. Г., Фотий В. Д. и др. Охладители Пельтье повышенной надежности для фотоприемников // Прикладная физика. — 2003. — № 2. — С. 114—117.