

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

Дата поступления в редакцию  
01.07 2003 г.

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

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

## 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.

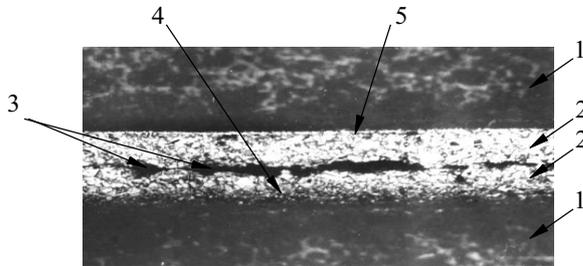
Отработка данной технологии в нашем случае осуществлялась на установке «Перун». Схематически процесс детонационного нанесения покрытия (ДНП) представляется следующим образом: закрытый с одной стороны ствол детонационной установки заполняют взрывчаткой (например, пропан-бутаново-кислородной смесью) и 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. формирование 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 неотоженном 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 неотоженный)

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 Mn—Mo—Cu, полученных методом детонационного напыления

Толщина пленки	Адгезия, кгс/см <sup>2</sup>	Контактное сопротивление, Ом·см <sup>2</sup> ×10 <sup>6</sup>	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-висмутового 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 большеточных 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. Анатыхчук 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. Ашеулов 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. Ашеулов 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. Ашеулов А. А., Добровольский Ю. Г., Фотий В. Д. и др. Охлаждатели Пельтье повышенной надежности для фотоприемников // Прикладная физика.— 2003.— № 2.— С. 114—117.