

На правах рукописи



Шаргаев Евгений Олегович

**СОЕДИНЕНИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ
ПРИПОЯМИ НА ОСНОВЕ ЦИНКА**

Специальность 2.5.8 – Сварка, родственные процессы и технологии

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва, 2021 г.

Работа выполнена на кафедре «Технологии и системы автоматизированного проектирования металлургических процессов» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)».

Научный руководитель: - **Пашков Игорь Николаевич**,
доктор технических наук, ФГБОУ ВО
«Московский авиационный институт (национальный
исследовательский университет)», г. Москва

Официальные оппоненты: - **Овчинников Виктор Васильевич**,
доктор технических наук, профессор, заведующий
кафедрой материаловедения ФГАУ ВО «Московский
политехнический университет», г. Москва
- **Краснопевцев Александр Ювенальевич**,
кандидат технических наук, доцент, ФГБОУ ВО
«Тольяттинский государственный университет»,
г. Тольятти

Ведущая организация: - ФГУП НПО «Техномаш», г. Москва

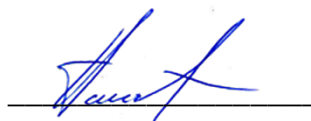
Защита диссертации состоится 15 декабря 2021 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.327.05 в ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» по адресу: г. Москва, ул. Оршанская, д.3, аудитория № 523А.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просим направлять по адресу: 125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4, А-80, ГСП-3, МАИ, ученому секретарю диссертационного совета и по электронной почте paltievichar@mai.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке университета и на сайте <https://mai.ru/events/defence/>.

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
24.2.327.05, к.т.н., доцент



Палтиеви́ч А.Р.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Термоэлектрические преобразователи (модули) нашли свою нишу в тех областях техники, где максимальные значения мощности преобразования не превышают 500 – 1000 Вт, или там, где предъявляются высокие требования к долговечности, надежности и высокой стойкости приборов к внешним воздействиям, причем дальнейшее расширение областей применения термоэлектрических преобразователей связано с увеличением их рабочих температур. А повышение рабочих температур, в свою очередь, связано с температурой пайки полупроводниковых ветвей из которых состоят термоэлектрические модули.

В настоящее время при пайке полупроводниковых ветвей к медному проводнику, соединяющие эти ветви в термоэлектрическом модуле, используют различные низкотемпературные припои на основе олова. В процессе пайки происходит соединение между медными проводниками и барьерным покрытием термоэлемента. Температура деструкции полупроводникового материала составляет около 560 °С. Поэтому еще имеется запас по температуре плавления припоя для увеличения рабочей температуры термоэлектрического модуля, а для этого необходимо перейти на более высокотемпературные припои. Подходящих сплавов припоев для полупроводниковых материалов с температурами плавления выше 300 °С нет, кроме припоев на основе цинка. Однако цинковые припои в основном применяются для пайки алюминия. Поэтому для осуществления пайки алюминиевых поверхностей необходимы изменения в конструкции термоэлектрического модуля. Во-первых, заменить медные шины на алюминиевые. Во-вторых, на поверхность полупроводникового элемента нанести алюминиевое покрытие. Тогда при пайке такого модуля будет происходить соединение между покрытием из алюминия и алюминиевым проводником. Однако основным вопросом пайки алюминия является обеспечение разрушения оксидной пленки на поверхности, для обеспечения смачивания алюминия припоем. Из-за высокой активности и проблем с удалением флюсов при пайке алюминия, бесфлюсовая пайка рассматривается как единственная альтернатива.

В результате, исследование позволит соединить полупроводниковые элементы термоэлектрического модуля с алюминиевой шиной более высокотемпературным цинковым припоем и создаст предпосылки для повышения рабочих температур модуля. Поэтому, выбранная тема для исследования является актуальной.

Цель исследования – получение качественного соединения компонентов термоэлектрического модуля из алюминиевых сплавов с помощью бесфлюсовой пайки цинковыми припоями.

Основные задачи диссертации:

1. Проанализировать методы соединения алюминиевых деталей цинковыми припоями без использования флюса;
2. Исследовать растекание цинкового припоя по поверхности алюминия при нанесении трением, в зависимости от состояния поверхности и температурных режимов пайки;
3. Исследовать влияние защитной атмосферы и дополнительного механического воздействия на формирование паяного шва в процессе пайки алюминия цинковыми припоями;
4. Разработать основы технологии пайки термоэлектрического модуля.

Научная новизна:

1. Впервые установлено, что адгезионное взаимодействие цинковых припоев с поверхностью алюминиевых сплавов при нанесении трением, происходит при температуре подложки, превышающей температуру ликвидуса припоя более чем на 20 – 30 °С.
2. Впервые обнаружено на алюминиевых сплавах кроме Д16 растекание цинкового припоя под оксидной плёнкой в виде тонкого слоя, за пределы нанесенного трением объема припоя, с образованием «ореола». При этом на подложке из сплава АД31 обнаружено повышение концентрации магния и кремния на фронте растекающейся жидкости.
3. Установлено, что формирование «ореола» растекания цинкового припоя на алюминиевых сплавах происходит только при предварительной абразивной обработке и наличии шероховатой поверхности Ra не менее 1 мкм. Это связано с образованием микрокапилляров, облегчающих транспортировку расплава припоя.
4. Сформулированы закономерности бесфлюсовой пайки алюминия цинковыми припоями, которые заключаются в предварительном нанесении шероховатости на поверхность паяемых поверхностей не менее 1 мкм, создании локальной деформации поверхности алюминия за счет приложения давления не менее 1,67 МПа или вибрации, а также, применении защитной газовой среды после предварительного вакуумирования до 1,3 Па.

Практическая значимость

1. В работе предложена технология бесфлюсового соединения элементов термоэлектрического модуля с помощью припоя Zn – 4 % Al с применением давления и защитной атмосферы аргона.
2. Определены температуры, при которых возможно получить адгезионное соединение между цинковым припоем и алюминиевой подложкой методом трения.

3. Разработаны основы технологии пайки компонентов термоэлектрического модуля с алюминиевыми шинами.

4. В ходе работы сконструирована лабораторная печь с цилиндрическим муфельным нагревателем на базе управления прибором ОВЕН ТРМ200, а также стенд для пайки в защитной среде, которые могут использоваться как в учебно-лабораторных целях, так и для исследований данной работы.

5. Разработана установка для исследования поведения алюминиевых сплавов с индукционным нагревом в различных атмосферах и с приложением физического воздействия.

Методология и методы исследований.

Для решения поставленных в работе задач использовались методы металлографических исследований: дифференциально-интерференционного контраста и микрорентгеноспектрального анализа, методы газодинамического нанесения покрытий и методы приготовления паяных образцов.

Положения и результаты, выносимые на защиту:

- на основе экспериментальных исследований структуры и механических свойств зоны паяного шва в зависимости от состояния предварительной обработки поверхности и режимов пайки определены условия для растекания цинк-алюминиевых припоев по поверхности алюминия при нанесении припоя методом трения;

- доказано, что увеличение содержания Al в составе цинкового припоя повышает минимальные температуры образования адгезионного соединения припоя с подложкой, а добавление Cu в цинк-алюминиевый припой, напротив, приводит к снижению этих температур;

- оценено влияние шероховатости поверхности основного металла на площадь растекания припоя по этой поверхности;

- изучены воздействия, необходимые для растекания припоя по поверхности алюминия в условиях печной бесфлюсовой пайки;

- предложено использование алюминиевого покрытия и определена его оптимальная толщина для предотвращения растворения цинковым припоем никелевого подслоя и разрушения полупроводникового материала во всем диапазоне температур;

- впервые разработана технология пайки полупроводниковых элементов термоэлектрического модуля с нанесённым алюминиевым покрытием, к алюминиевой шине.

Степень достоверности результатов научных положений и выводов, сформулированных в диссертации, определяется комплексом взаимодополняющих методик, адекватным целям и задачам исследования, привлечением обширного

экспериментального материала и его количественным и качественным анализом, а также корректным применением методик экспериментальных исследований и современных методов статистической обработки полученных данных.

Для проверки выдвинутых положений в работе было проведено самостоятельное экспериментальное исследование, основу которого составили результаты исследования (графики, фотографии и таблицы с результатами измерений) экспериментальных образцов элементов термоэлектрического модуля.

Полученные эмпирические данные позволили сделать оригинальные выводы.

Апробация работы

Основные результаты и положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях:

Международная конференция «International Brazing and Soldering Conference (IBSC)» (New Orleans, USA, 2018); XLIV Международная конференция «Гагаринские чтения» (Москва, 2018); Международная конференция «Пайка-2018» (Тольятти, 2018); XV-я Международная научно-техническая конференция "Быстрозакаленные материалы и покрытия" (Москва, 2018); XLV Международная конференция «Гагаринские чтения» (Москва, 2019); 18-я Международная конференция «Авиация и космонавтика» (Москва, 2019); XVII-я Международная научно-техническая конференция "Быстрозакаленные материалы и покрытия" (Москва, 2020); XLVII Международная конференция «Гагаринские чтения» (Москва, 2021).

Публикации

Результаты исследований по теме диссертации изложены в 9 опубликованных работах, 2 из них в журналах входящих в перечень изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки России.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, выводов и списка использованных источников. Работа изложена на 123 страницах машинописного текста, содержит 7 таблиц и 53 рисунка. Библиографический список включает 66 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, затем сформулирована цель, показана ее научная новизна и практическая значимость.

В первой главе, на основе анализа литературных данных показана целесообразность применения припоев на основе цинка для пайки полупроводниковых ветвей термоэлектрического преобразователя, а также определены составы этих припоев,

которые могут с успехом использоваться вместо низкотемпературных припоев на основе олова. Дан анализ припоев, используемых в настоящее время для пайки элементов термоэлектрического модуля.

На рисунке 1 показан термоэлектрический модуль, представляющий собой сборку, последовательно соединенных полупроводников р и n – типа, образующих р – n и n – р переходы. В результате, в зависимости от направления движения тока, происходит нагрев или охлаждение участка полупроводника, непосредственно примыкающего к р – n переходу.

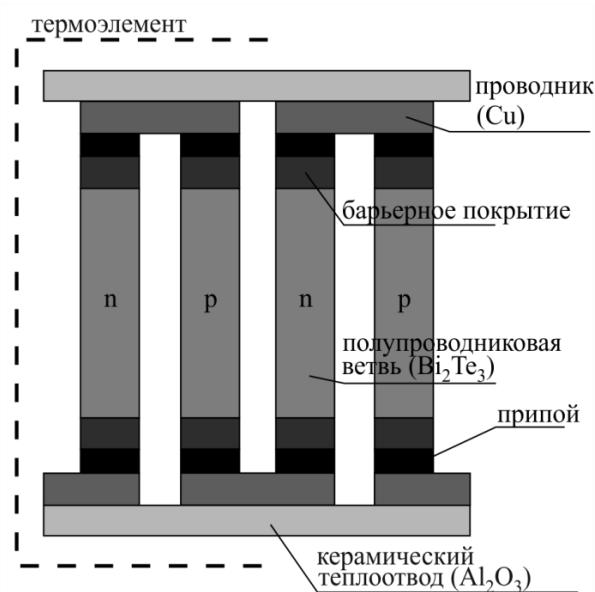


Рисунок 1 - Схема термоэлектрического модуля

Пайка осуществляется в печах с защитной атмосферой, припой наносят в виде пасты, состоящей из порошка припоя и флюса со связкой. Термоэлектрический материал на основе системы Bi – Sb – Te имеет барьерное покрытие из никеля и олова с иммерсионным слоем золота для предотвращения взаимной диффузии атомов между полупроводниковым элементом и припоем, а также увеличения срока службы модуля. В процессе пайки происходит соединение между медными проводниками и барьерным покрытием термоэлемента.

Литературный анализ показал, что подходящих сплавов припоев для полупроводниковых материалов с температурами плавления выше 300 °С нет, кроме припоев на основе цинка. Однако, применение цинковых припоев ограничено, в основном, пайкой алюминия.

Основной проблемой в пайке алюминиевых сплавов является разрушение оксидной пленки в процессе пайки и защита паяемого металла от дальнейшего

окисления. Окисление алюминия при повышенных температурах протекает по диффузионному механизму. В интервале температур от 25 °С до 225 °С скорость окисления подчиняется логарифмическому закону, при температурах 350 – 475 °С – параболическому, при 500 – 550 °С – линейному.

Был проведен анализ способов разрушения оксидной плёнки алюминия. Из-за высокой активности флюсов при пайке алюминия и проблем с их удалением, литературный анализ был направлен на методы бесфлюсовой пайки.

К способам удаления оксидной плёнки алюминия в процессе бесфлюсовой пайки относят способы, связанные с физико-химическим разрушением оксидной пленки, когда алюминий восстанавливается за счет паров магния; ультразвуковую пайку, где разрушение плёнки происходит за счёт явления кавитации в жидком припое; абразивную пайку, где удаление пленки происходит при натирании контактирующих поверхностей соединяемых деталей прутком припоя. При абразивном нанесении припоя, оксидная плёнка алюминия разрушается без применения флюсов. Применяя трение полутвёрдого материала по поверхности нагретого алюминия, оксидная пленка разрушается и цинковый припой взаимодействует с алюминиевой подложкой. Однако применение этих методов ограничено, в условиях действующей технологии печной пайки термоэлектрических модулей.

Поэтому, в условиях печной пайки, единственным методом удаления оксидной пленки является приложение давления - способ, в основном применяемый при сварке давлением. Создание в месте пайки локальной пластической деформации поверхности алюминия приводит к разрушению оксидной плёнки за счёт трения расплава припоя о выступы на поверхности алюминия.

Активное восстановление оксидной плёнки на поверхности алюминия мешает растеканию припоя, поэтому необходимо защитить паяемый металл от окисления в процессе пайки. Для уменьшения содержания кислорода необходимо проводить предварительное вакуумирование, а пайку осуществлять в защитной среде. По аналогии с существующей технологией пайки термоэлектрических модулей была предложена пайка в печи в защитной атмосфере аргона.

Во второй главе работы описаны методики нанесения цинкового припоя на поверхность алюминия, методики проведения металлографического и микрорентгеноспектрального анализа, а также характеристики основных применяемых материалов. Разработана технологическая схема получения прутков припоя из цинк-алюминиевых сплавов, которая заключалась в следующих этапах: подготовка шихтовых

материалов, приготовление расплава, отливка слитков необходимого диаметра (50 мм), резка слитков на мерные заготовки и их прессование до прутков нужного диаметра.

Плавка сплавов проводилась в высокочастотной установке ВЧУ – 15/66 мощностью 15 кВт, в графито-шамотном тигле ёмкостью 5 кг. Контроль температуры расплава осуществлялся с помощью хромель-алюмелевой термопары погружения. После отстаивания и удаления с поверхности расплава шлака, сплав был разлит в неохлаждаемую металлическую изложницу с пневматическим выталкивателем диаметром 50 мм и высотой 120 мм. Из полученных цилиндрических заготовок методом горячего прессования получали проволоку диаметром 5 мм, которую впоследствии нарезали на прутки одинаковой длины – 300 мм.

Из литературного анализа существующих в настоящее время цинковых припоев, для экспериментов были выбраны доэвтектические и заэвтектические сплавы, легированные алюминием и медью. Составыготавливаемых сплавов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Состав Zn – Al и Zn – Al – Cu сплавов, масс. %

Сплав	Zn, %	Al, %	Cu, %
Zn	основа	-	-
Zn+2% Al	основа	2	-
Zn+4% Al	основа	4	-
Zn+8% Al	основа	8	-
Zn+15% Al	основа	15	-
Zn+22% Al	основа	22	-
Zn+4% Al+1% Cu	основа	4	1
Zn+4% Al+2% Cu	основа	4	2
Zn+4% Al+4% Cu	основа	4	4
Zn+15% Al+1% Cu	основа	15	1
Zn+15% Al+2% Cu	основа	15	2
Zn+15% Al+4% Cu	основа	15	4

Разработанная методика нанесения цинкового припоя на поверхность алюминия, показанная на рисунке 2, заключалась в трении прутка припоя о нагретую поверхность алюминия и расплавлении капли припоя. Для этого, в качестве подложки, были подготовлены пластины из алюминиевых сплавов марок АМг2, АД31 и Д16 размером 30 x 30 мм.

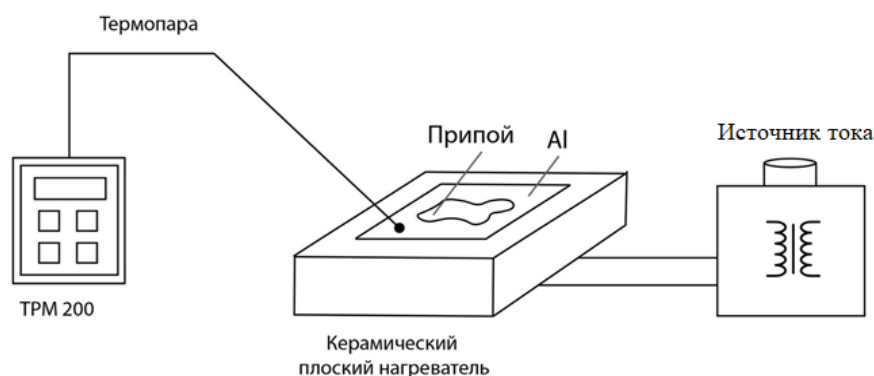


Рисунок 2 - Схема устройства для нанесения цинкового припоя на поверхность алюминия методом трения

В качестве припоя использовались полученные прутки диаметром 5 мм и длиной 300 мм. Нагрев подложки осуществлялся плоским керамическим нагревателем. Хромель-алюмелевая термопара упиралась концом в поверхность алюминиевой подложки и с помощью контрольно-измерительного прибора ТРМ200 фиксировали температуру.

Для исследований влияния шероховатости поверхности на площадь растекания припоя, выбирались шлифовальные бумаги различной зернистости. Измерение площадей растекания припоя проводилось через программу «T-flex 2D чертёж».

Методика металлографического анализа заключалась в грубой и тонкой шлифовке, и последующей полировке. Затем готовый шлиф подвергали травлению. Исследования микроструктур проводились с помощью микроскопа METAM PB – 21 – 1, оборудованного цифровой камерой высокого разрешения Myscope 130M. Микрорентгеноспектральный анализ осуществлялся при помощи сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 SBH с системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа Oxford Instruments Advanced AZtecEnergy.

В третьей главе исследовалось разрушение оксидной пленки алюминия при нанесении припоя методом трения в зависимости от температуры нанесения и предварительной подготовки поверхности, которая заключалась в обработке поверхности алюминия наждачными бумагами различной зернистости.

В результате проделанных экспериментов были определены минимальные температуры образования адгезионного соединения припоя с подложкой в зависимости от состава этих припоев. Гистограмма зависимости представлена на рисунке 3.

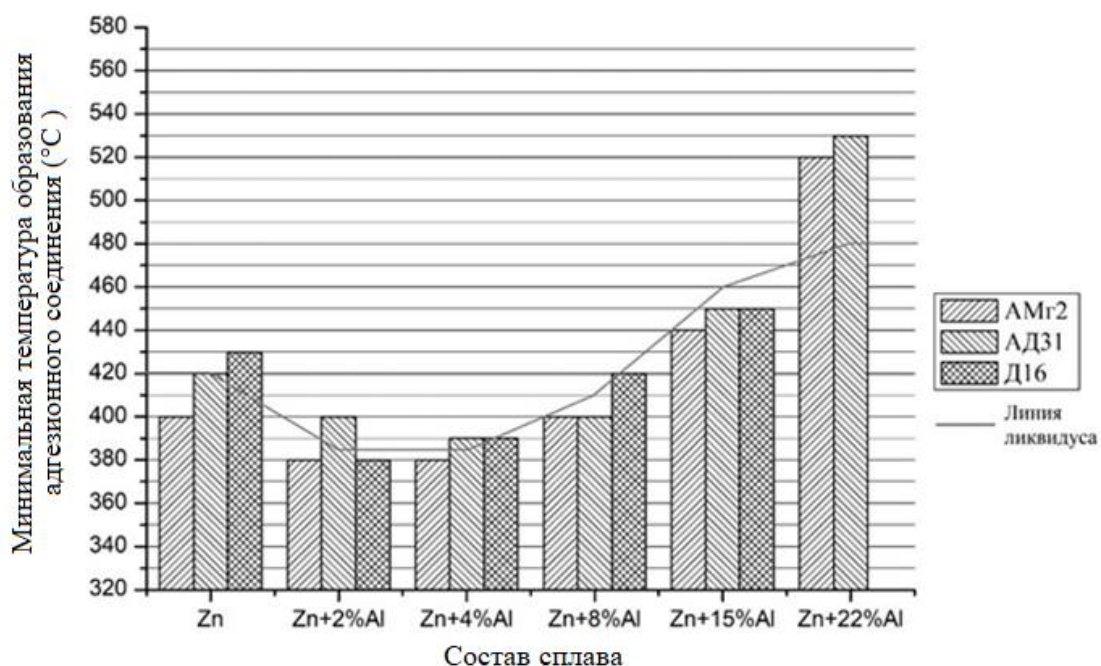


Рисунок 3 - Зависимость минимальной температуры образования адгезионного соединения от содержания Al в припое

С увеличением содержания алюминия, повышаются минимальные температуры образования адгезионного соединения между жидким припоем и твёрдой подложкой, при этом они приближаются к температурам ликвидуса припоев или превышают их. Обратный процесс наблюдается при добавлении меди в цинковые припои, график зависимости минимальной температуры образования адгезионного соединения от содержания Cu в припое Zn – 15 % Al изображен на рисунке 4.

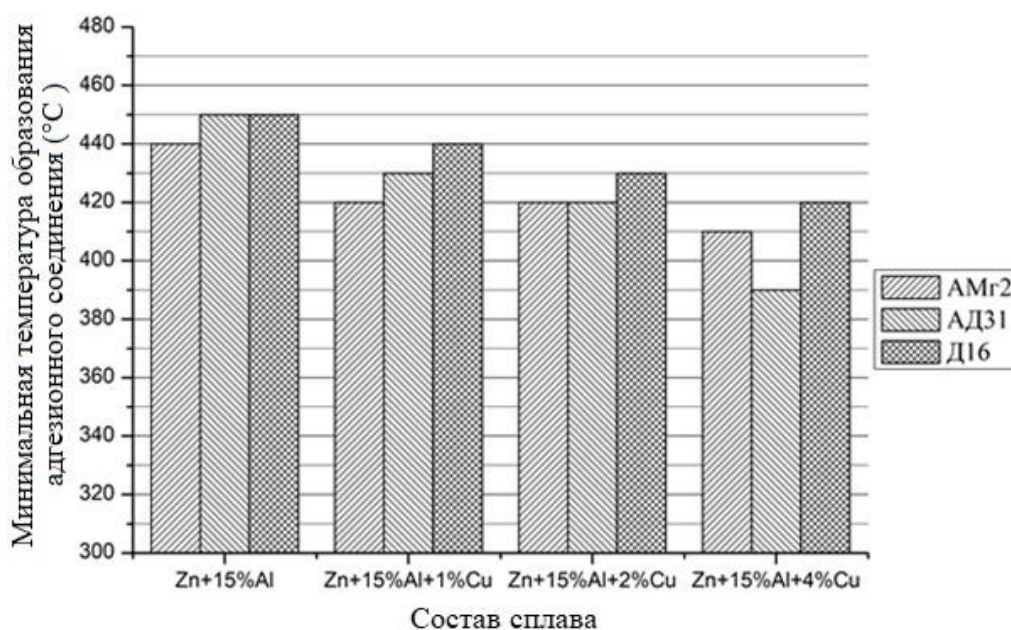


Рисунок 4 - Зависимость минимальной температуры образования адгезионного соединения от содержания Cu в припое Zn – 15 % Al

Добавление в цинк-алюминиевые припои Cu снижает минимальные температуры образования адгезионного соединения в среднем на 20 °С на каждый процент добавленной меди. В результате, снижая медью температуру плавления припоев, снижается и температура распайки полупроводникового соединения, которая, с другой стороны, ограничена температурой деструкции полупроводникового элемента. Поэтому, для дальнейших исследований, из полученных сплавов, был выбран припой состава Zn – 4 %Al, который имеет наименьший температурный интервал плавления и согласно диаграмме состояния, наименьшую температуру плавления.

На рисунке 5 представлен график зависимости площади растекания припоя Zn – 4 %Al от среднего размера абразивных частиц, обрабатываемых поверхность алюминия.

При обработке алюминиевого сплава абразивными частицами с крупным размером зерна, при нанесении больших рисок, растекание жидкого припоя под оксидной пленкой сопровождается увеличением площади растекания и образованием ярко выраженного «ореола».

Уменьшая средний размер зерна абразивного материала, примерно до 25 мкм, и соответственно шероховатость поверхности, приближаясь к полированной поверхности, эффект растекания уменьшается, такие риски уже не являются капиллярными каналами для того, чтобы припой растекался.

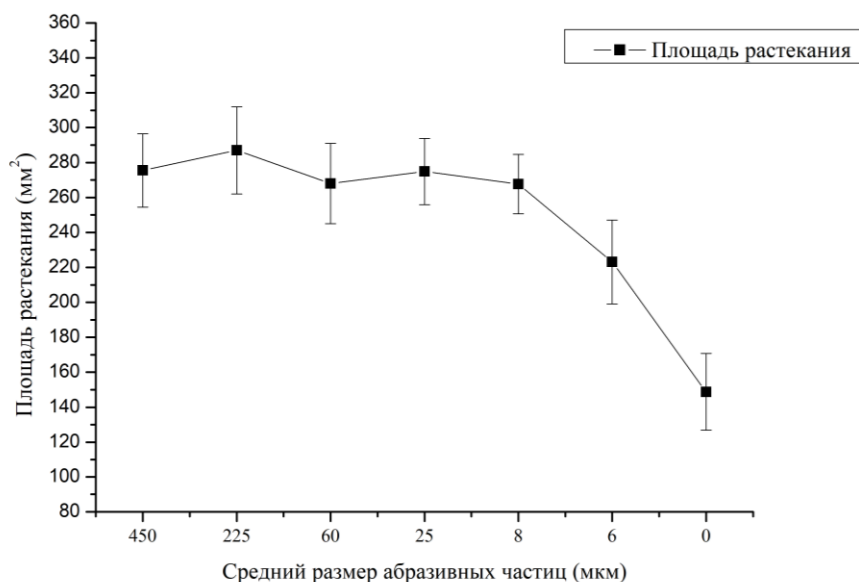


Рисунок 5 – Зависимость площади растекания припоя Zn – 4 % Al от среднего размера абразивных частиц

В результате, для обеспечения адгезионного взаимодействия цинк-алюминиевого припоя с поверхностью алюминиевой подложки, при нанесении трением, необходимо:

во-первых, предварительно механически обработать поверхность алюминия и создать на ней шероховатость, во-вторых, нагреть подложку на 20 – 30 °С выше температуры плавления припоя.

Обнаружено, что при нанесении припоя прутком на разогретую поверхность алюминия, происходит падение температуры за счёт поглощения тепла на плавление холодного прутка припоя. Но, по мере восстановления температуры, вокруг капли припоя начинает появляться контур растёкшегося припоя, по-видимому, расплзающийся под оксидной плёнкой. Цинк начинает течь под оксидной плёнкой алюминия, смачивая поверхность, не разрушая при этом саму плёнку. Изображение с электронного микроскопа поверхности сплава АД31 с нанесённым припоем Zn – 4%Al при температуре 420 °С на рисунке 6 показывает на какую площадь происходит растекание «ореола».



Рисунок 6 - Поверхность сплава АД31 с растекшимся припоем Zn – 4%Al при температуре 420 °С

Построение карт распределения элементов на рисунке 7 показало неравномерное распределение элементов, по мере протекания жидкости. Было обнаружено, что движение «ореола» вокруг растёкшейся капли припоя связано с содержанием магния и кремния на границе, которые могут играть роль поверхностно-активных элементов. Этот эффект наблюдался на всех исследуемых материалах: АД31 и АМг2, кроме Д16. На подложке из сплава АД31 их концентрация приблизительно в 8 раз превышает содержание этих элементов в алюминиевом сплаве.

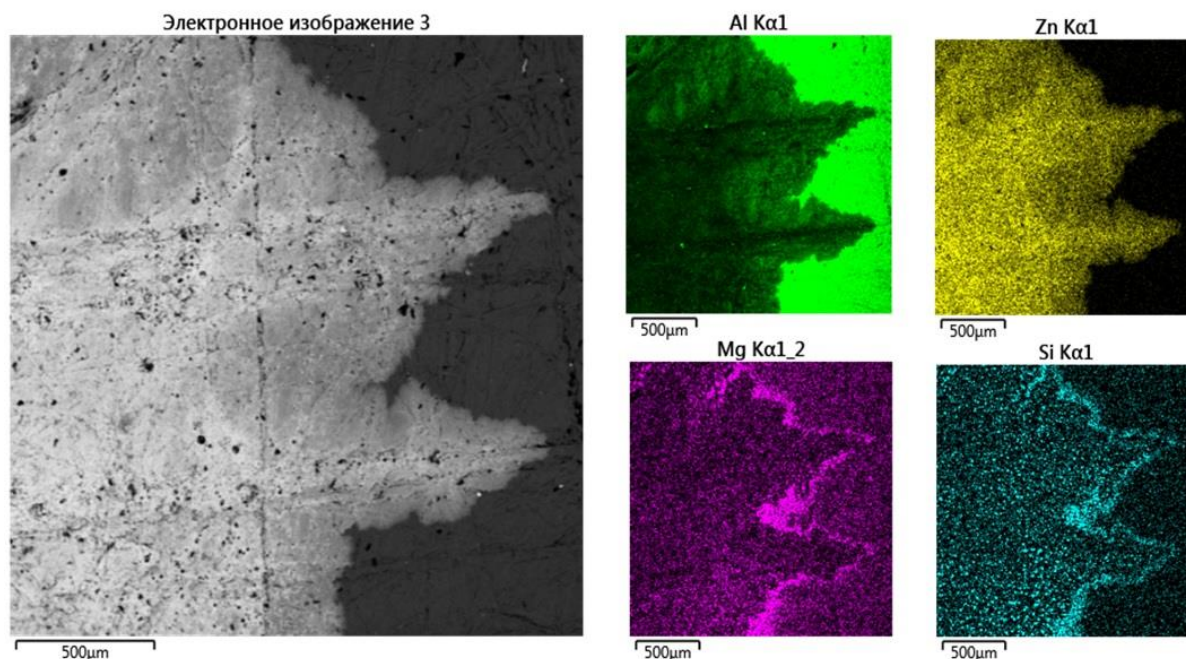


Рисунок 7 – Карты распределения элементов образца из сплава АД31 с растекшимся припоем Zn – 4%Al при температуре 420 °С

Цинк, активно растворяя алюминий, взаимодействует с алюминием до достижения равновесного состава жидкости при заданных температурах согласно диаграмме состояния. Магний и кремний, снижающие температуру плавления припоя, являются движущей силой на фронте протекания жидкого припоя.

Четвёртая глава посвящена изучению условий, необходимых для растекания цинкового припоя по поверхности алюминия без применения флюса. Для этого, с учётом предыдущих исследований, был выбран припой состава Zn – 4 % Al.

Была изучена деформация микровыступов поверхности, которую необходимо создать, чтобы разрушить оксидную плёнку алюминия в процессе пайки. Для этого была собрана лабораторная печь с цилиндрическим муфельным нагревателем и управлением на базе ОВЕН ТРМ200, в которую в условиях печной бесфлюсовой пайки, помещались образцы пластин из алюминиевых сплавов АД31 и Д16 размером 30 x 30 мм и толщиной 5 мм.

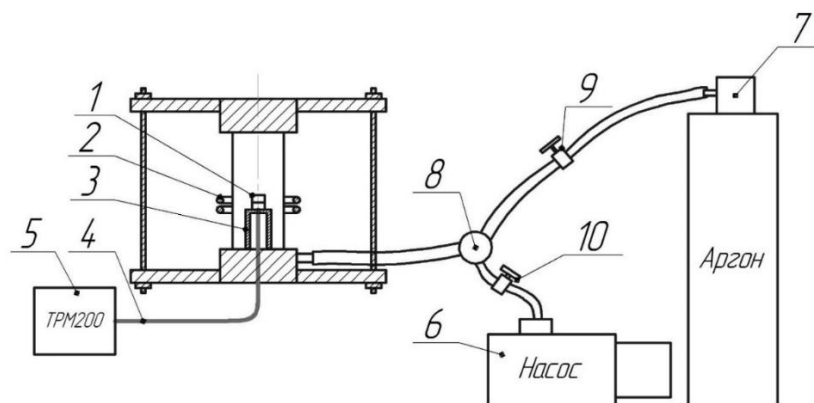
В момент нагрева и расплавления припоя через шток нагрузки прикладывалась вибрация частотой 50 Гц и амплитудой 0,5 мм. Для осуществления точечных воздействий использовались осколки кварцевого стекла, помещенные между паяемых поверхностей, а для продольных воздействий – выдёргивание стальной проволоки из алюминиевых пластин, в момент расплавления припоя.

В результате приложение вибрации дало положительный эффект растекания припоя по поверхности алюминия на воздухе, но в условиях печной бесфлюсовой пайки осуществлять пайку термоэлектрических модулей становится невозможным, из-за высокой амплитуды колебаний происходит сильный сдвиг образцов.

Применяя точечные и продольные воздействия, происходит локальное адгезионное взаимодействие цинкового припоя с алюминиевой подложкой, только в зоне нахождения дефекта. Но осуществляя эти воздействия на воздухе, без защитной атмосферы, оксидная плёнка на поверхности алюминия быстро восстанавливается. Поэтому, для обеспечения физического контакта припоя с паяемым металлом необходимо не только разрушить оксидную пленку на алюминии, но и защитить паяемый металл от последующего окисления.

Для моделирования процесса пайки алюминиевых образцов в защитной среде с приложением давления была собрана экспериментальная установка. В кварцевой колбе, в которой размещались паяемые образцы, откачивался воздух до форвакуума и напускался аргон. Уменьшение концентрации кислорода после предварительного вакуумирования и пайка в защитной среде аргона, не позволяют оксидной плёнке быстро восстанавливаться на поверхности алюминия.

Пайка осуществлялась в кольцевом двухвитковом индукторе на высокочастотной установке ВЧУ – 15/66 мощностью 15 кВт. В качестве образцов были использованы пластины из сплавов АД31 и Д16. Общая схема стенда для пайки в защитной среде аргона представлена на рисунке 8.



- 1 – образцы; 2 – индуктор; 3 – столик; 4 – термопара ХА; 5 – управляемый прибор ТРМ200; 6 – диффузионный насос; 7 – баллон аргона; 8 – тройник; 9 – кран напуска аргона; 10 – кран откачки.

Рисунок 8 – Стенд для пайки в защитной среде аргона

В результате экспериментов были получены плотные соединения алюминиевых пластин из сплавов АД31 и Д16 припоем $Zn - 4 \% Al$. Но для создания бесфлюсового

соединения алюминиевых поверхностей цинковым припоем, необходимо выполнить ряд условий: предварительно нанести шероховатость на соединяемые пластины; произвести предварительное вакуумирование камеры; нагрев осуществлять в защитной среде аргона при температурах не ниже 440 °С с приложением давления в месте пайки, для создания локальной деформации поверхности алюминия.

В пятой главе изучалась пайка полупроводниковой ветви термоэлектрического модуля к алюминиевой шине.

На основании результатов предыдущих глав был сделан вывод, что для осуществления пайки алюминиевых поверхностей необходимы изменения в конструкции термоэлектрического модуля. Во-первых, заменить медные шины, соединяющие полупроводниковые ветви, на алюминиевые. Во-вторых, на поверхность полупроводникового элемента нанести алюминиевое покрытие. Тогда при пайке такого модуля будет происходить соединение между покрытием из алюминия и алюминиевым проводником.

Для исследования были получены образцы термоэлектрического элемента состава $Bi - Sb - Te$, размером 4,55 x 4,55 мм с нанесённым антидиффузионным барьерным покрытием из Ni и Sn для предотвращения встречной диффузии атомов. На барьерное покрытие наносилось алюминиевое покрытие, для осуществления пайки алюминия к алюминию. Алюминиевое покрытие, толщиной 30 – 40 мкм наносилось газодинамическим методом, который состоит в том, что твердые частицы металла, движущиеся со сверхзвуковой скоростью, прочно закрепляются на поверхности при соударении с нею. В качестве припоя была использована фольга из сплава $Zn - 4\% Al$ толщиной 200 мкм. Припой был выбран исходя из результатов предыдущих экспериментов, как наиболее узкоинтервальный и с температурой плавления, не превышающей температуру деструкции полупроводникового материала. Из фольги припоя вырезались закладные элементы размером 4 x 4 мм. Алюминиевые шины представляли собой пластины из алюминиевого сплава АД31 размером 4,55 x 4,55 мм.

Образцы собирались и располагались в вакуумной камере в соответствии со схемой на рисунке 9. Пайка осуществлялась в атмосфере аргона и нагреве от 420 °С до 480 °С. Перед напуском аргона камера вакуумировалась до остаточного давления 1,3 Па. Приложение давления осуществлялось размещением груза определенной массы на шток, который через вакуумный ввод опирался на образец. Величина давления на образец составляла 1,7 МПа. При таком давлении не происходит деформации образца при температурах до 500 °С.

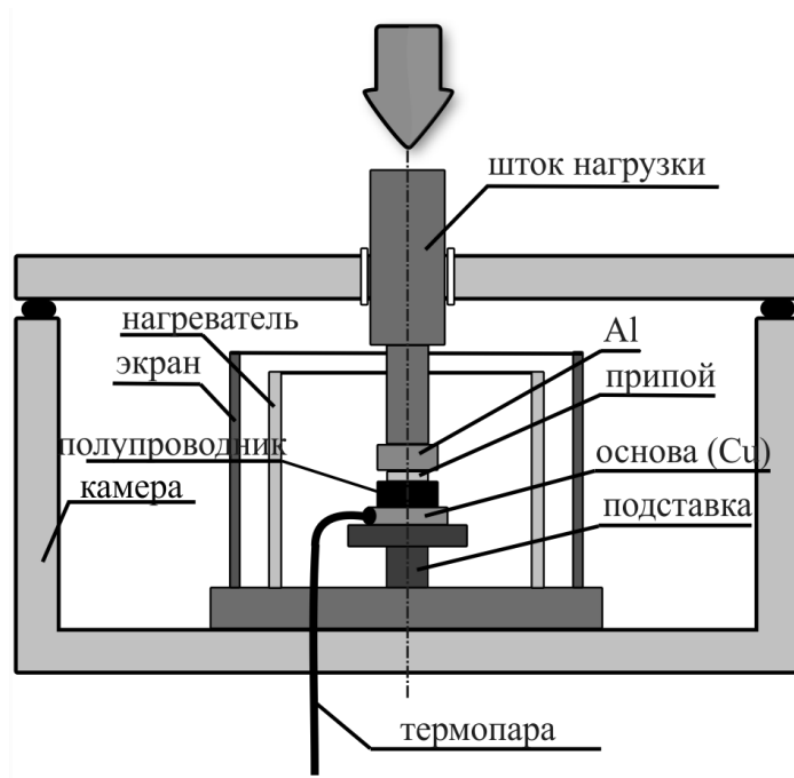
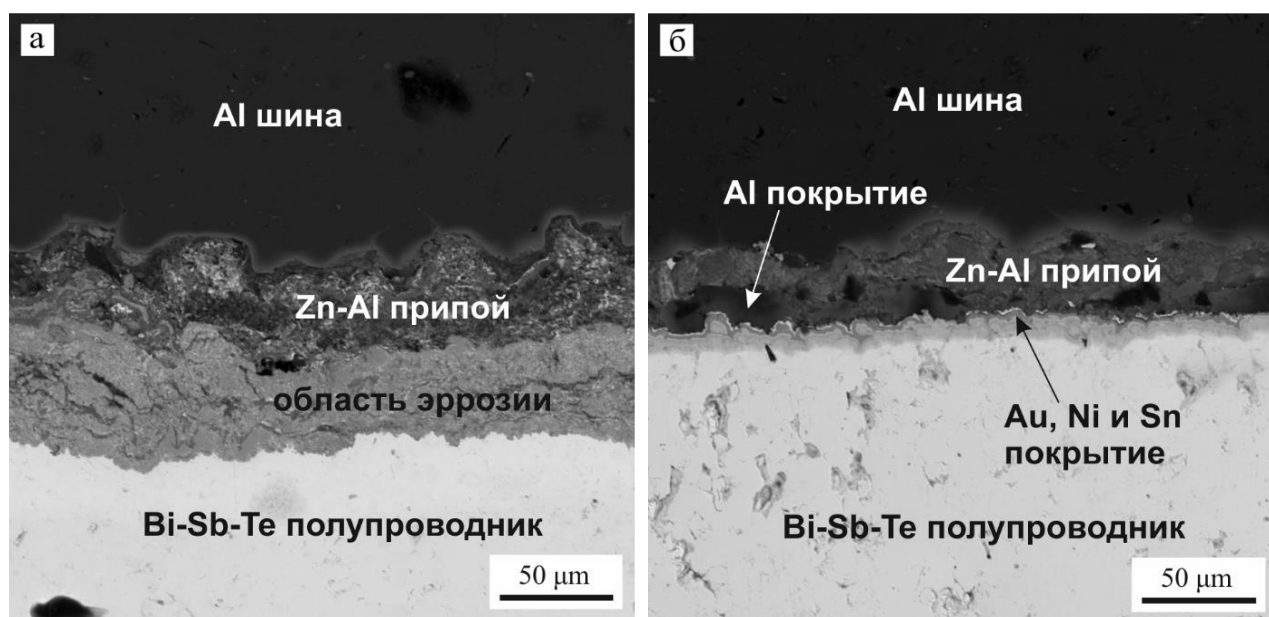


Рисунок 9 – Схема пайки

Обнаружено, что формирование паяного шва не происходит до температуры 440 °С, что выше температуры ликвидуса припоя. Начиная с температуры 440 °С происходит формирование паяного шва на образцах с алюминиевым покрытием и на образцах без покрытия.

Следует отметить, что из-за выдавливания избытка припоя в результате приложения давления, удалось избежать образования пористости в паяном шве. Однако, металлографические исследования показали, что на образцах без алюминиевого покрытия происходит растворение покрытия из никеля и олова припоем на основе цинка. На рисунке 10 наблюдается заметная эрозия полупроводникового материала.

На образцах, где пайка осуществлялась без алюминиевого покрытия, наблюдается расширение зоны взаимного растворения и припой растворяет полупроводниковую ветвь, что приводит к разрушению полупроводникового материала во всем диапазоне исследуемых температур. Поэтому, нанесение алюминиевого покрытия приводит к защите полупроводникового элемента от эрозионного воздействия припоя и растворения в нём элементов полупроводника.



а)

б)

Рисунок 10 – Микроструктура паяных швов при температуре пайки 440 °С образца:
а) без покрытия; б) с покрытием алюминия толщиной 40 мкм.

Влияние температуры на формирование паяного шва показало, что в интервале температур от 440 °С до 480 °С происходит растворение алюминия цинковым припоем. На это влияет температура, чем она выше, тем больше будет растворение, и приложенное давление, чем меньше жидкого припоя в зоне шва, тем меньше будет растворение. На рисунке 11 хорошо заметна зависимость растворения припоем алюминиевого покрытия от температуры, при температуре 440 °С толщина алюминиевого покрытия на полупроводниковом элементе составляет 20 мкм, а при температуре пайки 480 °С только 12 мкм.

Из анализа карт распределения элементов, рисунок 12, выполненного с помощью микрорентгеноспектрального анализа, следует, что оксиды алюминия, находившиеся на поверхности образцов, а также в объеме газодинамического покрытия на полупроводнике, равномерно распределены по объему припоя и покрытия. Непропаи не наблюдаются. Это подтверждает тот факт, что в процессе приложения давления и наличии жидкого припоя происходит разрушение оксидных пленок и формирование новой поверхности расплав-алюминий. Припой растекается по поверхности чистого алюминия, а оксиды равномерно распределяются по объему шва.

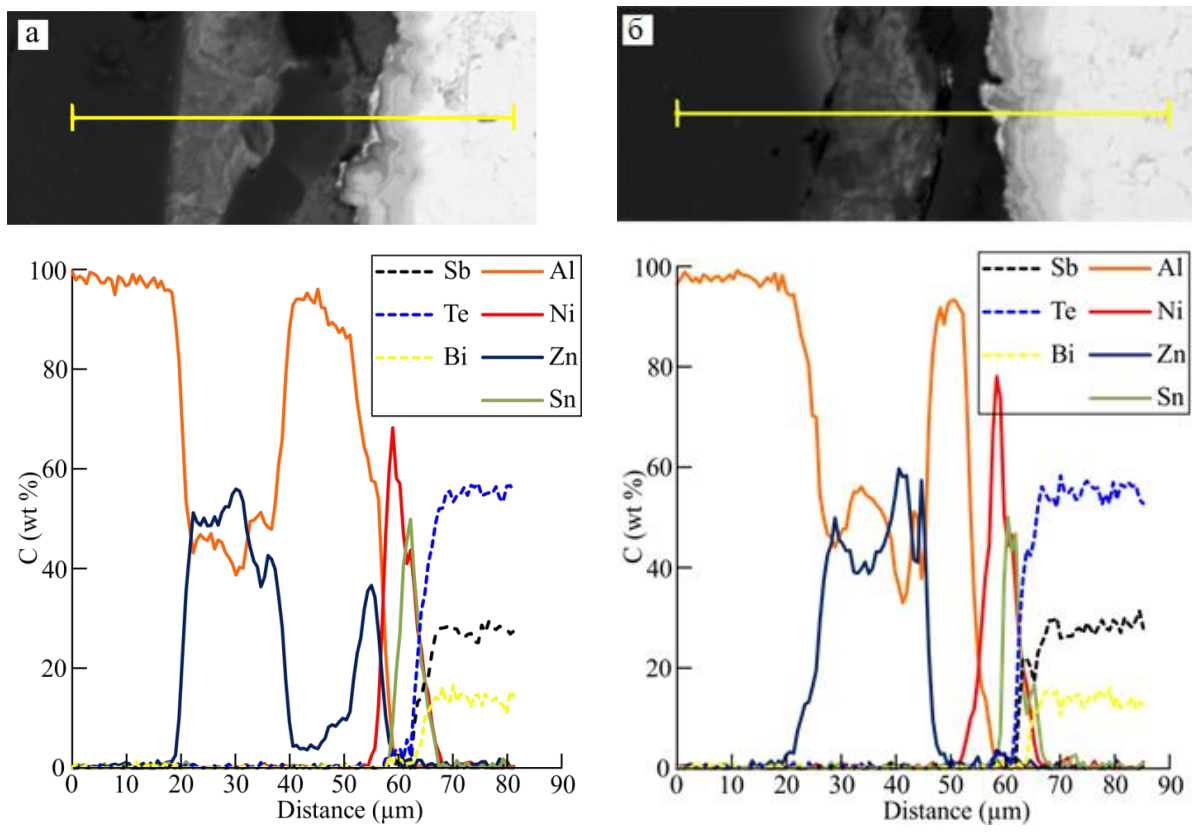


Рисунок 11 – Микроструктура и распределение элементов образцов с покрытием алюминия 40 мкм при температуре пайки: а) 440 °С, б) 480 °С

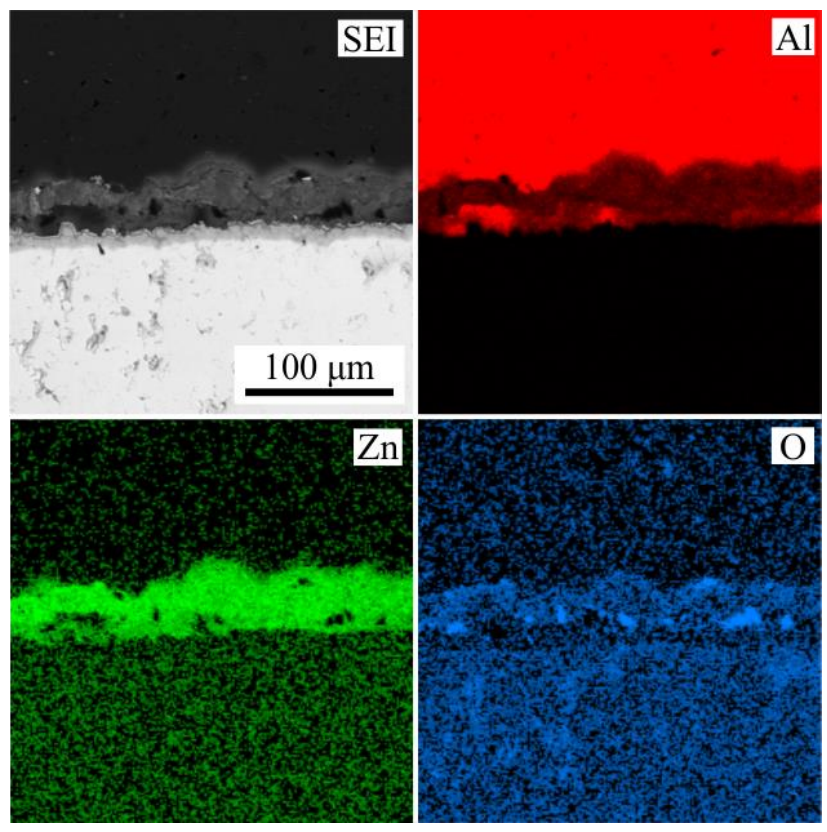


Рисунок 12 – Распределение элементов в паяном шве при температуре пайки – 460 °С

В результате, для осуществления бесфлюсовой печной пайки полупроводниковых ветвей термоэлектрического преобразователя с алюминиевой шиной, припоем Zn – 4 % Al, необходимо обеспечить разрушение оксидной плёнки на поверхности за счёт приложения давления, и защитить поверхность от последующего окисления, за счёт предварительного вакуумирования и пайки в среде аргона. Пайка должна осуществляться в интервале температур 440 – 480 °С, с нанесённым алюминиевым покрытием на полупроводниковые ветви толщиной не менее 40 мкм, для предотвращения растворения припоем элементов полупроводникового материала.

ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Адгезионное взаимодействие Zn – Al припоев с поверхностью алюминия, при нанесении трением, происходит при температурах, которые на 20 – 30 °С выше температур ликвидуса припоев.

2. Добавление в цинковые припои Cu снижает температуру ликвидуса сплавов и соответственно минимальные температуры образования адгезионного соединения в среднем на 20 °С на каждый процент добавленной меди.

3. При обработке алюминиевого сплава абразивными частицами с крупным размером зерна (более 25 мкм) с образованием рисок, происходит растекание жидкого припоя под оксидной пленкой с образованием «ореола». С уменьшением шероховатости поверхности Ra менее 1 мкм, эффект образования «ореола» снижается и полностью исчезает на полированной поверхности подложки.

4. На границе «ореола» наблюдается повышенное содержание магния и кремния, которые могут играть роль поверхностно-активных элементов. На подложке из АД31 их концентрация в 8 раз превышает содержание этих элементов в алюминиевом сплаве.

5. В условиях осуществления бесфлюсовой пайки алюминия без применения защитной среды, положительный эффект растекания даёт приложение вибрации частотой 50 Гц с одновременным поджатием образцов, однако, из-за высокой амплитуды колебаний, происходит сильный сдвиг образцов, поэтому в условиях печной пайки осуществлять пайку алюминиевых сплавов цинковыми припоями становится невозможным.

6. Разрушение оксидной пленки обеспечивается деформацией микровыступов поверхности. Снижение концентрации кислорода после предварительного вакуумирования до 1,3 Па и заполнения пространства печи аргоном повышенной

частоты, предотвращает последующее восстановление и рост оксидной плёнки, что способствует реализации пайки.

7. Соединение полупроводникового материала с алюминиевой шиной с помощью бесфлюсовой пайки припоем Zn – 4 % Al возможно в интервале температур 440 – 480 °С с приложением давления более 1,67 МПа, которое разрушает оксидные пленки и позволяет получить плотные равномерные швы, и в защитной среде аргона, которая защищает поверхность от повторного окисления в процессе пайки.

8. Для предотвращения разрушения полупроводникового материала расплавом припоя, необходимо нанесение алюминиевого газодинамического покрытия на поверхность полупроводникового элемента. Толщина Al покрытия должна быть не менее 40 мкм для достижения стабильности швов и предотвращения эрозии покрытия припоем.

9. Оптимальные температуры, при которых возможна пайка, находятся в диапазоне 440 – 480 °С, повышение температуры пайки приводит к более активному растворению алюминиевого покрытия. Снижение количества жидкого припоя в паяном шве происходит за счет приложения давления и выдавливания расплава на периферию образца.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикация в изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

1. Шаргаев Е.О., Пашков И.Н. Исследование взаимодействия цинковых припоев со сплавами алюминия при нанесении трением. Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2020; (4): 58-66.

2. Пашков И.Н., Шаргаев Е.О., Базлова Т.А., Баженов В.Е. Пайка термоэлектрического модуля сплавом на основе цинка. Журнал «Сварочное производство». 2020. №1. С. 30-35.

Статьи и материалы конференций:

3. Шаргаев Е.О., Пашков И.Н. Достижения в пайке термоэлемента сплавом на основе цинка. XLVII Гагаринские чтения. Международная молодежная научная конференция: М.: МАИ, 2021. С. 984 – 985.

4. Шаргаев Е.О., Иванова И.В., Пашков И.Н. Исследование взаимодействия цинковых припоев со сплавами алюминия при нанесении трением. В сборнике: «Быстрозакаленные материалы и покрытия». XVII Международная научно-техническая конференция. Москва, 2020. С. 389 – 394.

5. Шаргаев Е.О., Пашков И.Н. Проверка возможности соединения элементов термоэлектрического модуля с помощью цинкового припоя. Международная конференция «Авиация и космонавтика – 2019». Тезисы: М.: МАИ, 2019. С. 250 – 251.
6. Шаргаев Е.О., Пашков И.Н. Исследование пайки алюминиевой шины и термоэлектрического модуля с нанесенным алюминиевым покрытием с помощью цинкового припоя. XLV Гагаринские чтения. Международная молодежная научная конференция: М.: МАИ, 2019. С. 933 – 934.
7. Шаргаев Е.О., Пашков И.Н. Проверка возможности соединения элементов термоэлектрического модуля с помощью цинкового припоя. В сборнике: «Быстрозакаленные материалы и покрытия». XV Международная научно-техническая конференция. Москва, 2018. С. 302 – 307.
8. Шаргаев Е.О., Пашков И.Н. Проверка возможности соединения элементов термоэлектрического модуля с помощью цинкового припоя. Пайка-2018. Сборник материалов международной научно-технической конференции. Тольятти, 2018. С. 268-274.
9. Шаргаев Е.О., Пашков И.Н. Проверка возможности соединения элементов термоэлектрического модуля с помощью цинкового припоя. XLIV Гагаринские чтения. Международная молодежная научная конференция: М.: МАИ, 2018. С. 288.