

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Московский авиационный институт
(национальный исследовательский университет)»

На правах рукописи



ШАРГАЕВ ЕВГЕНИЙ ОЛЕГОВИЧ

СОЕДИНЕНИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

ПРИПОЯМИ НА ОСНОВЕ ЦИНКА

Специальность 2.5.8 – «Сварка, родственные процессы и технологии»

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель,
д.т.н., Пашков Игорь Николаевич

Москва, 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
Глава 1 Аналитический обзор литературы	9
1.1 Термоэлектрические модули на основе элементов Пельтье	9
1.1.1 Условия эксплуатации и области применения термоэлектрических модулей.....	11
1.1.2 Пайка элементов термоэлектрического модуля	12
1.1.3 Диффузионные барьерные покрытия на полупроводниковых элементах	16
1.1.4 Иммерсионные финишные покрытия под пайку ТЭМ.....	20
1.3 Пайка алюминиевых сплавов цинковыми припоями.....	23
1.4 Оксидная пленка на поверхности алюминия.....	29
1.5 Разрушение оксидной пленки алюминия при подготовке к пайке.....	31
1.5.1 Травление	32
1.5.2 Механическая подготовка поверхности.....	35
1.6 Разрушение оксидной пленки алюминия в процессе пайки	36
1.6.1 Пайка в защитных средах	36
1.6.2 Ультразвуковое удаление оксидной пленки	40
1.6.3 Абразивная пайка	43
1.6.4 Диффузионная сварка и сварка трением.....	45
1.7 Выводы и постановка задач исследования	49
Глава 2 Материалы и методы исследований	52
2.1 Материалы и получение припоев системы Zn – Al и Zn – Al – Cu	52
2.2 Методика нанесения припоя на поверхность алюминия методом трения прутка.....	56
2.3 Методика приготовления цинкового припоя для пайки ТЭМ.....	59
2.4 Методика проведения металлографического анализа.....	59
2.5 Методика микрорентгеноспектрального анализа (МРСА)	61
Глава 3 Исследование разрушения оксидной пленки алюминия при нанесении припоя методом трения	64
3.1 Исследование разрушения оксидной пленки алюминия в зависимости от температуры нанесения припоя.....	64
3.2 Исследование зависимости площади растекания от шероховатости поверхности сплава АД31 на примере припоя Zn – 4 % Al	68
3.3 Поверхностное растекание по алюминию на примере припоя Zn – 4 % Al и изучение его состава	72
3.4 Исследование влияния температуры пайки на взаимодействие припоя с основным материалом....	76
3.5 Выводы по главе 3.....	80
Глава 4 Изучение условий, необходимых для растекания цинкового припоя по поверхности алюминия	81
4.1 Методика создания локальной деформации оксидной плёнки в условиях печной бесфлюсовой пайки.....	81

4.2 Методика пайки алюминиевых образцов в защитной среде аргона с приложением давления.....	84
4.3 Создание локальной деформации оксидной плёнки в условиях печной бесфлюсовой пайки	87
4.4 Изучение процесса пайки в защитной среде аргона с приложением давления.....	89
4.5 Выводы по главе 4.....	91
Глава 5 Изучение пайки термоэлектрического элемента к алюминиевой шине.....	93
5.1 Оборудование, приборы и методика проведения экспериментов	93
5.1.1 Материалы и оборудование.....	93
5.1.2 Методика газодинамического нанесения алюминиевого покрытия на поверхность термоэлектрического преобразователя	94
5.1.3 Методика приготовления паяных образцов.....	98
5.2 Обсуждение результатов исследований	102
5.2.1 Исследование прямой пайки термоэлектрического модуля к алюминиевой шине	102
5.2.2 Исследование влияния температуры пайки и приложенного давления на формирование паяного шва.....	106
5.2.3 Исследование влияние толщины алюминиевого покрытия на растворение припоем полупроводникового материала.....	113
5.3 Выводы по главе 5	117
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ.....	118
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	120

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

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. Наиболее распространенными легкоплавкими припоями являются сплавы: Sn – Sb ($T_{пл.} = 230 \text{ }^\circ\text{C}$) и Sn – Au ($T_{пл.} = 280 \text{ }^\circ\text{C}$). Полупроводниковый материал на основе сплава Bi – Sb – Te имеет барьерное покрытие из Ni и Sn 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. Температура деструкции полупроводникового материала составляет около 560 °C. Поэтому еще имеется запас по температуре плавления припоя для увеличения рабочей температуры термоэлектрического модуля. Необходимо изучить возможность соединения элементов модуля и их более высокотемпературную пайку, повысив тем самым рабочие температуры термоэлектрического преобразователя.

Однако подходящих сплавов припоев для указанных материалов с температурами плавления более 300 °C нет, кроме припоев на основе цинка. Цинковые припои в основном применяются для пайки алюминия и алюминия с медью. 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. В результате, исследование позволит соединить полупроводниковые элементы термоэлектрического модуля с алюминиевой шиной более высокотемпературным цинковым припоем и повысить рабочие температуры модуля.

Цель работы

Получение качественного соединения компонентов термоэлектрического модуля из алюминиевых сплавов с помощью бесфлюсовой пайки цинковыми припоями.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

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 работы

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 работы

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.

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.

Достоверность результатов

Степень достоверности результатов научных тезисов и выводов, сформулированных в диссертации, определяется набором взаимодополняющих методов, адекватных 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, в основе которого лежали результаты исследования (графики, фотографии и таблицы с результатами измерений) экспериментальных образцов элементов термоэлектрического модуля.

Структура и объём диссертации

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

1.1 Термоэлектрические модули на основе элементов Пельтье

Термоэлектрические эффекты возникают из-за того, что электроны в металлах и полупроводниках могут свободно перемещаться подобно молекулам газа, неся как заряд, так и тепло. В зависимости от направления протекания электрического тока в цепи, состоящей из разнородных проводников, в местах контактов проводников, поглощается или выделяется теплота. Данный эффект был назван эффектом Пельтье и проявляется на контактах полупроводников с различным типом проводимости (р- или n-) или, другими словами, на р-n переходе [1]. В результате, в зависимости от направления движения электронов (и, соответственно, тока), происходит нагрев или охлаждение участка полупроводника, непосредственно примыкающего к р-n переходу, рисунок 1.

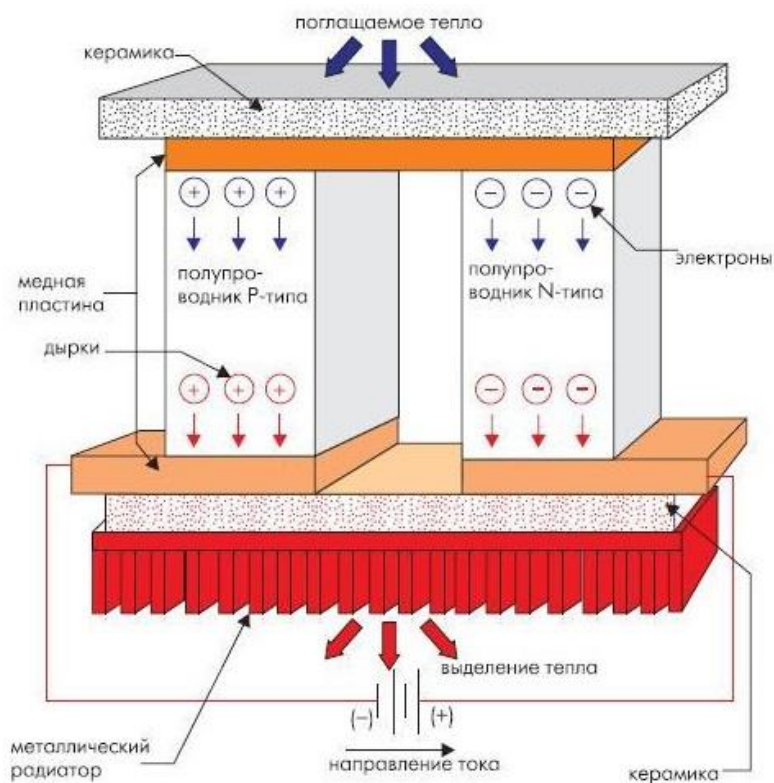


Рисунок 1 – Эффект Пельтье при протекании тока через

полупроводники р - и n - типов проводимости

Эффект Пельтье лежит в основе работы термоэлектрического модуля (ТЭМ). Единичным элементом ТЭМ является термопара, состоящая из одного проводника р-типа и одного проводника n-типа. При последовательном электрическом соединении нескольких таких термопар теплота, поглощаемая на контакте типа n-p выделяется на контакте типа p-n. Термоэлектрический модуль представляет собой совокупность таких термопар, обычно соединенных последовательно по току и параллельно по тепловому потоку. Термопары размещаются между двумя плоскими керамическими пластинами, показанными на рисунке 2. Количество термопар может варьироваться в широком диапазоне – от нескольких единиц до тысяч пар, что позволяет создавать ТЭМ с холодильной мощностью от десятых долей ватт до сотен ватт. Теллурид висмута имеет самый высокий термоэлектрический КПД среди материалов, используемых в промышленности для изготовления термоэлектрических модулей. В который добавляют специальные примеси, например, селен и сурьму, для получения необходимого типа и параметров проводимости [2].

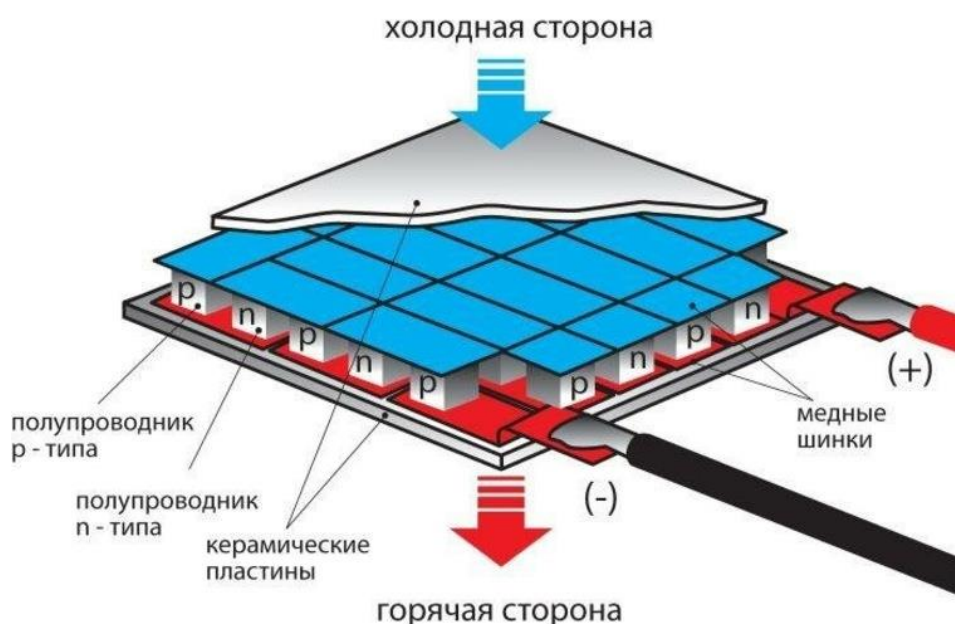


Рисунок 2 – Структура и внешний вид термоэлектрического модуля

Постоянный электрический ток, проходящий через термоэлектрический модуль, образует перепад температур между его сторонами: одна пластина охлаждается, а другая нагревается. Для обеспечения эффективного отвода тепла от горячей стороны ТЭМ используется, например, воздушный радиатор или водяной теплообменник. При поддержании температуры горячей стороны модуля на уровне температуры окружающей среды, на холодной стороне можно получить температуру, которая будет на десятки градусов ниже. Степень охлаждения будет пропорциональна величине тока, проходящего через ТЭМ.

Данные преимущества определяют постоянный рост спроса на термоэлектрические модули во всем мире и появление новых областей для их применения. Обладая охлаждающей способностью до нескольких десятков ватт, термоэлектрические охладители обладают наивысшей эффективностью среди всех других устройств и при этом имеют низкую стоимость и высокую эксплуатационную надёжность. Для специальных приложений с особыми требованиями к надежности, использование термоэлектрических модулей оправдано даже для мощностей, измеряемых десятками киловатт [3].

1.1.1 Условия эксплуатации и области применения термоэлектрических модулей

Как и во многих инновационных технологиях, которые предлагают новые функциональные возможности, военные стали применять термоэлектрические модули для работы датчиков в инфракрасном диапазоне, системы визуализации для тепловыделяющих ракет и систем ночного видения. Все источники энергии для космических зондов в США и бывшем СССР использовали тепловые двигатели на термоэлектричестве для преобразования тепла, генерируемого ядерными расщепляющимися материалами, в электричество [4].

Термоэлектрические устройства работают в массовом производстве для охлаждения, отопления и контроля температуры в нескольких важных отраслях

рынка. Системы климат-контроля сидений были разработаны для обеспечения быстрого охлаждения сидений летом и одинаково быстрого обогрева зимой. Эти системы устанавливаются более чем на 500 000 автомобилей в год. Это повышает комфорт пассажиров и начинает использоваться для обеспечения некоторого комфорта, когда двигатель автомобиля выключен. Расход топлива снижается в гибридных транспортных средствах в условиях жарких температур, потому что двигатель можно выключить, когда автомобиль тормозит или останавливается.

В настоящее время, микропроцессорные электронные системы охлаждения на основе термоэлектрических модулей имеют ограниченное применение в качестве дополнений для повышения тактовой частоты персонального компьютера. Системы ТЭМ не демонстрируют достаточного прироста производительности для массового использования на рынке персональных компьютеров. Тем не менее, термоэлектрическое охлаждение небольших электронных корпусов, таких как те, которые используются для охлаждения различных компьютерных плат с низким энергопотреблением, которые управляют промышленным оборудованием, является эффективным и экономичным.

Также, примерами важных применений являются питание для удаленных систем передачи данных для нефте- и газопроводов, генераторы полярных метеостанций и катодная защита нефтяных буровых платформ. Термоэлектрические генераторы выбраны для этих применений из-за их доказанной надежности, часто не требующей обслуживания в течение 20 лет, долговечности в экстремальных условиях и очень незначительного снижения производительности в течение всего срока их эксплуатации [5].

1.1.2 Пайка элементов термоэлектрического модуля

При выборе припоя для получения конкретного соединения следует руководствоваться, прежде всего, условиями эксплуатации паяных изделий,

видом соединения, способом пайки, механическими и физико-химическими свойствами припоя, экономической целесообразностью их применения.

Выбор припоя во многих случаях предопределяется температурой нагрева изделия в процессе эксплуатации. Расплавленные припои должны хорошо смачивать основной металл и заполнять зазоры между паяемыми деталями; припои должны обеспечивать необходимую прочность и коррозионную стойкость паяных соединений, а также обеспечивать хороший тепловой и электрический контакт. Важный фактор, влияющий на выбор припоя, его способность образовывать интерметаллические соединения с основным металлом, поскольку их присутствие в ряде случаев приводит к снижению его прочности и жидкотекучести.

Свинцовые припои, содержащие тяжелые элементы, использовались в течение долгого времени в электронной промышленности. Преимущества, в том числе хорошая смачиваемость, высокая способность к току и низкий уровень шума. Особенно при применении в условиях высоких температур. Большинство обычных сплавов представляют собой сплавы Pb – Sn, содержащие 85 – 97 % Pb из-за нескольких благоприятных характеристик, таких как температурный диапазон плавления (300 – 314 °C), низкая стоимость, отличная смачиваемость и технологичность. Однако глобальная озабоченность экологическим воздействием и проблемы со здоровьем из-за токсичности сплавов, вынудило искать альтернативные припои, не содержащие свинца, которые бы отвечали требованиям высокотемпературных сплавов и окружающей среды [6].

В настоящее время пайку полупроводниковых ветвей термоэлектрического преобразователя осуществляют в печи, припой, как правило в виде пасты с флюсом, наносится на соединяемые поверхности. При пайке термоэлектрических модулей используют специальные припои. Наиболее распространенными легкоплавкими припоями являются сплавы на основе олова. В таблице 1 представлены основные используемые в настоящее время припои.

Таблица 1 – Различные типы припоев для внешней металлизации модулей

Тип припоя	Температура плавления, °С
Sn-In	112
Sn-Bi	139
In-Ag	143
Sn-In-Ag	175
Sn-Ag	221
Sn-Cu	227
Sn-Sb	230
Au-Sn	280

Припой системы Sn – In (48Sn/52In, 118 °С) применяется для пайки термочувствительных компонентов. Наличие индия в припое делает его более устойчивым к окислению, но подвергает его коррозии в условиях повышенной влажности. Кроме того, это очень мягкий металл, имеющий тенденцию к образованию холодносварочных соединений. Усталостные характеристики припоя при высоких температурах неудовлетворительны. Индиевый припой не нашёл широкого применения из-за высокого содержания индия, что сказывается на его высокой цене.

Припой системы Sn – Bi (42Sn/58Bi, 138 °С). Припой Sn – Bi при 125 °С нормализован, благодаря чему внутренние напряжения в ходе термоциклирования снимаются. Второе – припой рекристаллизуется. Кроме того, поскольку припой имеет эвтектическую структуру, отслаивания галтелей не происходит.

Припой системы Sn – Ag (96,5Sn/3,5Ag, 221 °С). Имеет удовлетворительные смачиваемость, прочность и сопротивляемость термической усталости, поэтому используется в электронной промышленности. Тем не менее, при повышенных температурах возможны повреждения, связанные с термической усталостью. Эвтектика Sn – Ag характеризуется ограниченной растворимостью серебра в олове. Благодаря этому сплав устойчив к появлению неоднородных структур и накоплению дислокаций, что обеспечивает большую стабильность и надежность паяных соединений.

Припой системы Au – Sn (80Au/20Sn, 280 °C). При термоциклировании возникают трещины. Сплавы этой системы содержат хрупкие интерметаллические включения, рисунок 3, что ограничивает предел использования при высоких температурах [7,8]. К тому же, высокая стоимость ограничивает применение сплава во многих областях, где стоимость - основной фактор, определяющий пригодность того или иного сплава.

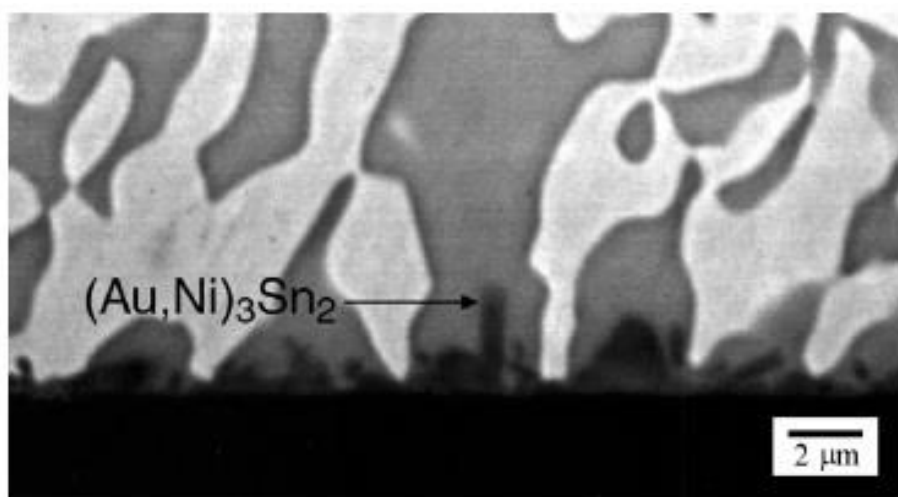


Рисунок 3 – Микроснимок поперечного сечения припоя на медной подложке с покрытием из Ni и Au

Сплавы на основе висмута, особенно сплавы на основе Bi – Ag, также могут вызывать охрупчивание из-за аналогичных причин [9].

К тому же, висмут-оловянные и висмут-сурьмяные припои имеют высокие удельные электрические сопротивления (до 0,62 Ом*мм/м), что приводит к заметным джоулевым потерям в контактах, снижая холодопроизводительность модуля и его холодильный коэффициент при использовании его в холодильных агрегатах или КПД при использовании его для генерации электроэнергии. Кроме того, использование припоев двух типов усложняет технологию сборки, снижает температуру распайки, устанавливает температурные ограничения на режимы эксплуатации термоэлектрических модулей. При групповой пайке ветвей на

теплопереходе происходит повторное расплавление припоя, приводящее к появлению значительных наплывов припоя, которые в отдельных ТЭМ либо закорачивают электрическую цепь в нем, либо сокращают рабочую высоту некоторых ветвей, что приводит к частичному тепловому замыканию модуля по высоте.

С миниатюризацией источников энергии и увеличении их мощности, высокие рабочие температуры стали серьезной проблемой. Таким образом, высокотемпературные припои незаменимы для пайки полупроводниковых элементов.

Так как температура плавления серебряных припоев значительно превосходит рабочие температуры термоэлектрических модулей, применение данных припоев становится невозможным. Поэтому для соединения элементов термоэлектрического модуля и увеличения их рабочих температур, предотвращая деградацию полупроводника наиболее перспективными припоями являются сплавы на основе цинка.

1.1.3 Диффузионные барьерные покрытия на полупроводниковых элементах

Важными характеристиками любого прибора является его надежность и долговечность. В настоящее время ведутся исследования в области усовершенствования конструкции ТЭМ с целью увеличения их срока службы. Наиболее перспективным направлением разработок признано направление изучения свойств барьерного покрытия и способа его нанесения.

Теллурид висмута Bi_2Te_3 обладает резко выраженной анизотропией свойств, вследствие чего коэффициенты диффузии и самодиффузии зависят от кристаллографического направления. Коэффициенты диффузии для всех примесей сильно анизотропны, а для Cu, Ag и Au они к тому же необычайно велики. Большая скорость диффузии Cu, Ag и Au в направлении плоскостей скола обусловлена слабой связью и большими промежутками между слоями Te (1) – Te (1). Диффузия примесей перпендикулярно плоскостям скола затрудняется из-

за наличия в этом направлении плотной упаковки атомов матрицы и более сложной связи между ними.

Существует иная точка зрения – предполагается, что медь (или иной материал слоя проводника) быстро диффундирует вдоль дислокаций, плотность которых в направлении разных осей сильно различаются.

Сильная анизотропия скорости роста Bi_2Te_3 и его твердых растворов приводит к тому, что при кристаллизации с плоской границей раздела твердой и жидкой фазы образуется «направленная» структура, в которой плоскости спайности зерен ориентируются параллельно оси слитка (по нормали к фронту кристаллизации). Из-за образования такой структуры становится возможна диффузия атомов слоя проводника в полупроводник [10].

Чтобы предотвратить диффузию материала припоя в полупроводниковую матрицу, необходимо установить диффузионный барьерный слой, рисунок 4, на поверхности соединения, который в значительной мере влияет на надёжность и стабильность работы термоэлектрических устройств [11]. Применяемые барьерные покрытия ветвей термоэлектрических модулей изготавливают из Nb, V, Cr, Ti, Rh, Pt, Zr, W, Ta, Mo, Ni и их соединений.

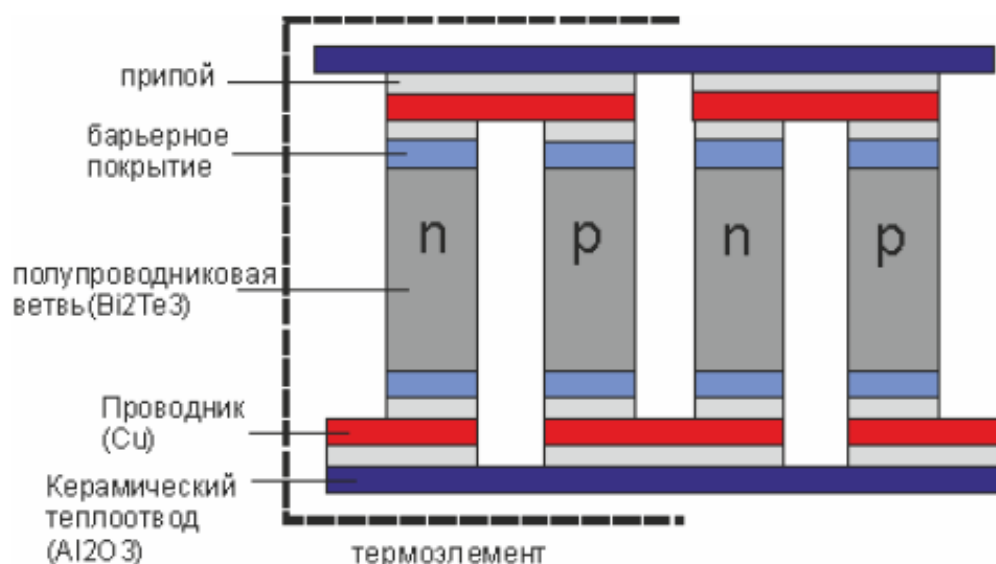


Рисунок 4 – Поперечное сечение ТЭМ

Различные исследования [12,13] продемонстрировали, что Ni является высокоэффективным диффузионным барьером, препятствующим сильной диффузии элементов между термоэлектрическими подложками и припоем.

Много усилий было потрачено для выяснения влияния барьерного слоя Ni на контактное сопротивление паяных соединений и энергетические свойства ТЭМ.

Результаты работы [14] показали, что слой Ni может эффективно снизить 32% контактных сопротивлений в паяных соединениях P-типа и N-типа. Результаты термоэлектрических свойств модуля представлены на рисунке 5.

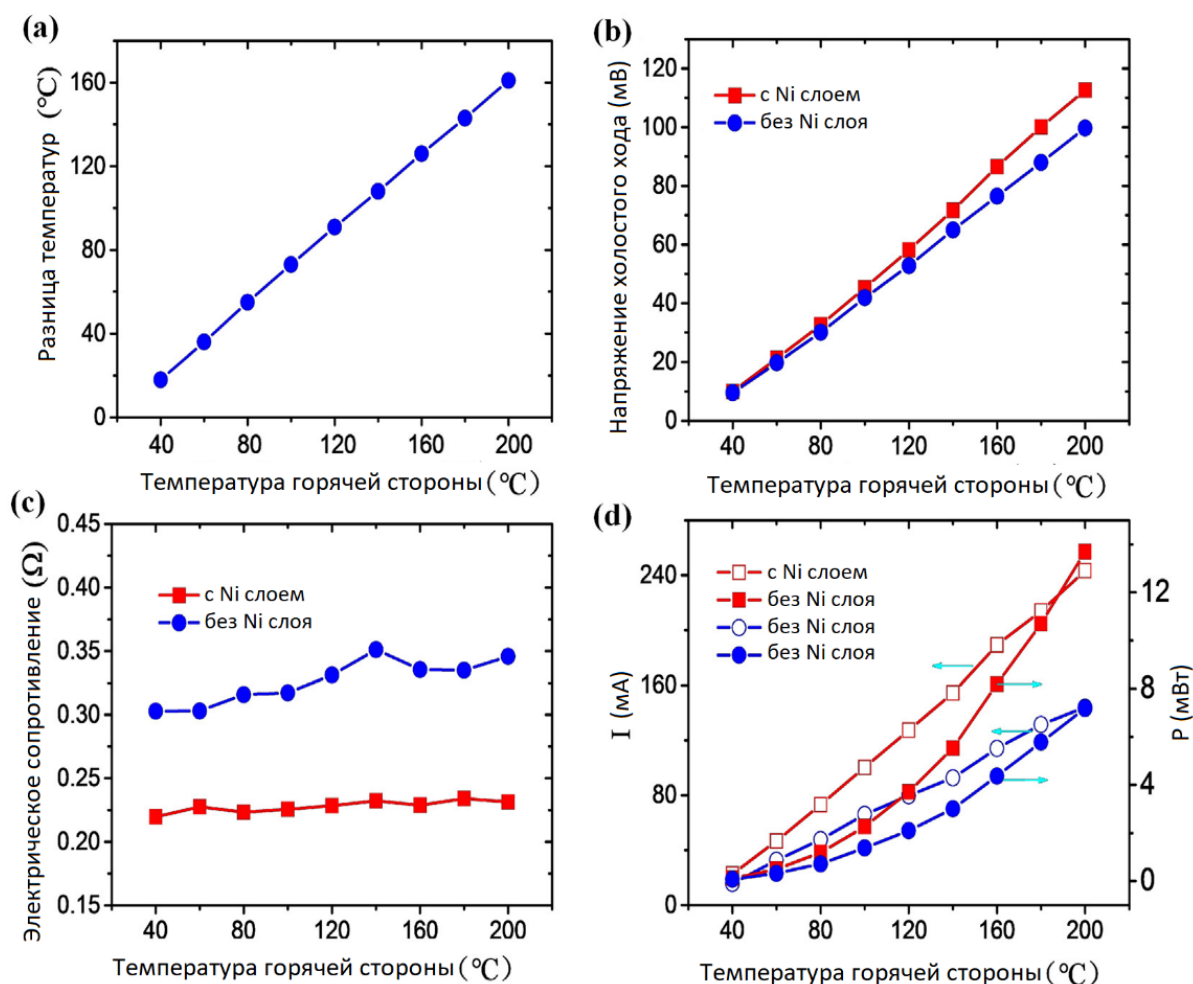


Рисунок 5 - Термоэлектрические свойства модуля с никелевым барьером и без него при температуре горячей стороны T_H от 40 °C до 200 °C (а) разница

температур ΔT ; (б) напряжение холостого хода V ; (в) внутреннее электрическое сопротивление R ; (д) выходной ток I и максимальная выходная мощность P_{\max} .

Когда разница температур составляла 161 °С, напряжение разомкнутой цепи ТЭМ с никелевым покрытием показало повышение на 13 % по сравнению элементом без покрытия. Более низкое контактное сопротивление и более высокое напряжение разомкнутой цепи привели к намного более высокой максимальной выходной мощности (увеличение на 90%) в элементах с Ni барьерным слоем.

Ввиду того, что только один слой диффузионного барьера не обеспечивает достаточной прочности сцепления с полупроводником между слоем диффузионного барьера и полупроводником предусмотрен слой из сплава олова, который позволяет повысить прочность сцепления для обеспечения электрического соединения между полупроводником и электродом в течение всего срока службы, во время которого число циклов и другие механические напряжения действуют на границу раздела. Слой из сплава олова образуется нанесением слоя олова на полупроводник и обеспечением диффузии элементов полупроводника в слой олова и одновременной диффузии олова из слоя олова в полупроводниковую матрицу. В этой связи слой из сплава олова может быть назван диффузионным слоем в противоположность слою диффузионного барьера. При обеспечении такой взаимодиффузии слой из сплава олова может сливаться с областью поверхности полупроводника для образования твердого соединения. С другой стороны, получаемый слой из сплава олова обеспечивает хорошую совместимость со слоем диффузионного барьера из Ni и, как следствие, достаточную прочность сцепления со слоем диффузионного барьера.

В результате взаимодиффузии слоя олова и полупроводника олово диффундирует в верхний слой полупроводника и заполняет дефекты решетки или микротрещины, которые образуются в верхней части поверхности во время технологической обработки полупроводника и снижают его механическую прочность, что позволяет восстановить механические свойства поверхности полупроводника, кроме того, повышает прочность сцепления. Кроме того,

диффузионный слой олова обеспечивает хорошую смачиваемость с материалом припоя.

1.1.4 Иммерсионные финишные покрытия под пайку ТЭМ

Иммерсионные процессы – контактное восстановление металлов из их растворов на электроотрицательных поверхностях. В этом случае происходит реакция замещения металла основы на металл из раствора. Если на осаждаемой поверхности образуется плотная металлическая пленка, её можно использовать в качестве функционального покрытия – чаще всего в качестве покрытия печатных плат под пайку.

Название процесса – «иммерсионный» - произошло от английского слова *immersion*, что означает «погружение». Для того, чтобы начать процесс иммерсионного осаждения необходимо погрузить деталь в раствор из менее электроотрицательного металла. Контактный обмен останавливается после образования плотной плёнки. Таким образом, при погружении, образуются тонкие покрытия – порядка десятых долей микрона. Но даже такая толщина обеспечивает полное покрытие, так как процесс восстановления продолжается до закрытия поверхности основы.

Контактное восстановление металлов из растворов происходит на подложке, которая более электроотрицательна по отношению к металлу в растворе. Однако прочность восстановленного из раствора покрытия не всегда соответствует обычным требованиям. Например, восстановленная на железе медь всегда рыхлая, поэтому процесс контактного восстановления не прекращается. Это явление можно использовать с пользой – извлекать медь из травильных растворов на железных стружках. Тем не менее иммерсионные покрытия приемлемы только в тех случаях, когда они образуют плотную пленку, за счет чего процесс осаждения (восстановления) останавливается из-за прекращения обмена ионами [15].

Иммерсионное золочение под пайку

С появлением высоконадёжных печатных плат процесс химического восстановления никеля с иммерсионным золотом широко используется при бессвинцовой пайке. Несмотря на свою дороговизну, обусловленную различными этапами, такими как очистка, травление, активация, этот процесс даёт поверхность с хорошей плоскостностью и способностью к пайке, выдерживающей многократные оплавления. Никель без химического восстановления – это автокаталитический процесс, при котором никель осаждается на поверхности меди, активированной палладием, при котором ион никеля непрерывно восстанавливается до металлического никеля в присутствии восстановителя. Наиболее предпочтительно, чтобы никель осаждался со средним содержанием фосфора, от 6 % до 8 %. Иммерсионное золочение – это процесс обмена ионов никеля на золото в результате коррозионного воздействия. Основное назначение слоя иммерсионного золота — это предотвратить окисление поверхности никеля до момента его пайки. Золотое покрытие обеспечивает высокую паяемость и защищает никель от коррозии, благодаря ровному нанесению и малой пористости. Никель служит барьером между золотым покрытием и термоэлектрическим элементом, не давая им взаимно диффундировать и предотвращая окисление меди. При пайке покрытие быстро растворяется в припое и обнажает свежую поверхность никеля для смачивания припоем.

По требованиям стандарта, рекомендуется толщина никелевого слоя от 2,5 до 5,0 мкм, а слой иммерсионного золота должен составлять от 0,08 до 0,23 мкм.

Исследования, проведённые в работе [16], показали, что активная коррозия слоя Ni-P на этапе иммерсионного золочения известна как дефект «чёрное пятно или чёрная площадка», который часто вызывает проблемы с целостностью соединения при пайке и соединении проводов после сборки [17]. Чёрные пятна обычно наблюдаются вдоль узловых границ нижележащего слоя Ni-P, как показано на рисунке 6. Для того, чтобы предотвратить образование данного дефекта, во-первых, следует обеспечивать максимальную концентрацию фосфора, а во-вторых, поверхности, подлежащие иммерсионному золочению, должны быть

максимально сглажены, этого можно достичь при выполнении операции микротравления [18].

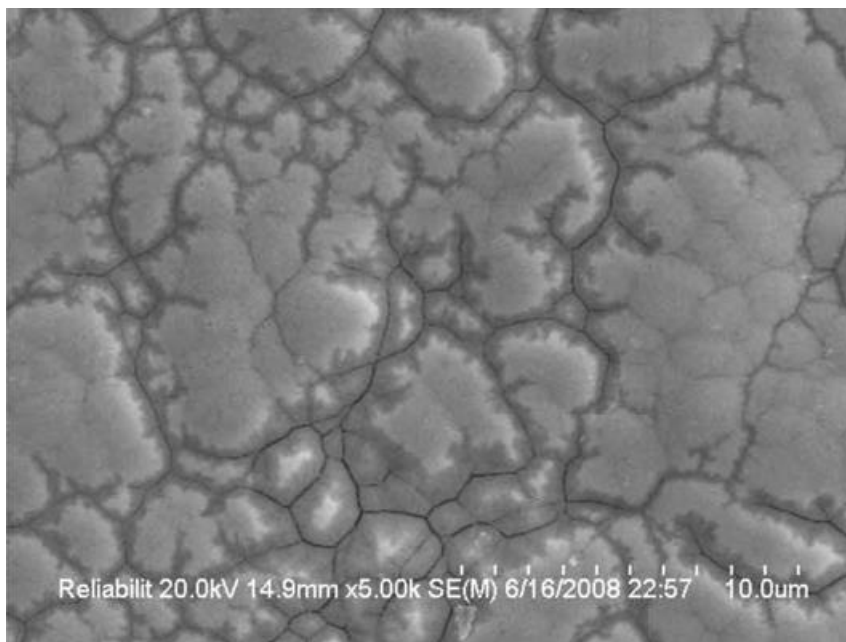


Рисунок 6 – Изображение дефекта «черная площадка» на поверхности Ni после иммерсионного золочения

В результате, в процессе пайки происходит соединение между медными проводниками и барьерными покрытиями термоэлектрического преобразователя. С целью повышения рабочих температур модулей, необходимо использовать соединения, которые паяются при более высоких температурах. Однако подходящих сплавов припоев для указанных материалов с температурами плавления более 300 °С нет, кроме припоев на основе цинка. Но 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. Что в свою очередь исключает применение иммерсионного золотого покрытия, для защиты никеля от окисления – это функцию будет выполнять алюминиевое покрытие.

1.3 Пайка алюминиевых сплавов цинковыми припоями

Анализ литературных данных показал, что температуры плавления, основных используемых в настоящее время припоев для пайки термоэлектрических преобразователей, не превышают 300 °С, а температура деструкции полупроводникового материала составляет около 560 °С. Поэтому для соединения элементов термоэлектрического модуля, наиболее перспективными припоями являются сплавы на основе цинка. Так как температуры плавления серебряных припоев значительно превосходят рабочие температуры модулей, а других подходящих сплавов припоев для указанных материалов с температурами плавления более 300 °С нет.

Пайка цинковыми припоями является одним из старейших методов для соединения алюминиевых сплавов, позволяющий получить прочные и коррозионностойкие соединения. Цинк - единственный металл с низкой температурой плавления, который не значительно увеличивает коррозию алюминиевых сплавов, потому что его электродный потенциал близок к алюминиевому. Этот металл играет дополнительную роль в разрушении поверхностных слоев оксида алюминия и, таким образом, способствует смачиванию поверхности припоем. Более того, необходимость в точности контроля температуры не является критичным фактором из-за значительной разницы между температурами плавления цинка и алюминиевых сплавов. Однако есть некоторые факторы, ограничивающие широкое применение цинковых припоев, это относительно высокая объемная усадка при затвердевании, плохие характеристики текучести, и высокое давление пара цинка [19].

Цинк имеет самую высокую температуру плавления (419 °С) среди других легкоплавких металлов (олова, кадмия, свинца). Чтобы снизить температуру плавления и уменьшить эрозию алюминиевых сплавов во время пайки, цинковые

припои легируют элементами, которые понижают температуру плавления припоев и слабо растворяют алюминий при температурах пайки.

При легировании цинка кадмием, оловом, алюминием температура плавления снижается за счет образования легкоплавких эвтектик [20]. Наиболее сильно снижается температура начала плавления при легировании цинка оловом (199 °С); эвтектика Zn – Cd плавится при 266 °С, а эвтектика Zn – Al при 382 °С.

При введении в цинк серебра или меди температура плавления цинковых сплавов вследствие образования перитектики повышается.

Температура плавления большинства припоев на основе цинка находится в диапазоне от 300 °С до 500 °С.

Легирование цинка оловом, алюминием, кадмием приводит не только к снижению температуры начала и конца затвердевания припоев, но существенно влияет на их механические свойства. Например, среди сплавов Zn – Sn наиболее прочные и достаточно пластичные сплавы, содержащие 20 – 30 % Sn [21]. Однако эти сплавы имеют большой интервал кристаллизации (199 – 375 °С) и, что особенно важно, низкую температуру солидуса и поэтому не перспективны для пайки соединений, работающих в условиях нагрева до температур 200 – 250 °С.

Кроме того, олово не растворяется в твердом цинке и уже, при содержании в сотых долях процента, выделяется из расплава в виде двойных легкоплавких эвтектик (198 °С). Легкоплавкие эвтектики также образуются при наличии в цинке значительного количества кадмия. Однако действие кадмия проявляется в меньшей степени вследствие его значительной растворимости (до 2 %) в цинке: кадмий снижает пластичность цинка в горячем состоянии.

Вредное действие олова и свинца ещё более выражено, когда они присутствуют в цинке, так как в этом случае образуется тройная эвтектика, плавящаяся при температуре около 150 °С. Легкоплавкие эвтектики, лежащие по границам зерен, вызывают растрескивание при горячей обработке цинка и увеличивают горячеломкость цинковых отливок. Свинец также увеличивает растворимость цинка в кислотах. Для подавления межкристаллитной коррозии

содержание олова, кадмия и свинца следует ограничивать в цинковых литейных сплавах до 0,001; 0,003; 0,007 % соответственно.

Медь повышает твердость цинка, причем максимальная твердость отвечает содержанию меди в цинке, равному 0,6 %. Медь ухудшает пластичность цинка, а также его коррозионную стойкость. Присутствие даже незначительных количеств меди затрудняет рекристаллизацию цинка.

Одним из способов предотвращения образования интерметаллических прослоек на границе раздела между металлом и припоем в результате их химического взаимодействия является легирование припоя элементами, которые имеют большее химическое сродство к паяемому металлу, чем основа припоя. К таким элементам относится алюминий.

Цинк-алюминиевые припои

Цинковые припои с алюминием и медью применяют чаще всего для пайки алюминиевых сплавов. Важнейшее их преимущество – относительная легкоплавкость и хорошая коррозионная стойкость паянных ими соединений.

Высокая эрозионная способность припоев на основе цинка объясняется тем, что цинк хорошо растворяет алюминий, образует с ним легкоплавкую эвтектику и широкую область твердых растворов. А анализ усадочной пористости в паяных швах показал, что для получения плотных паяных швов необходимо проводить пайку с минимальным нагревом выше температуры ликвидуса припоя [22].

Для уменьшения эрозионного воздействия на алюминиевые сплавы, цинковые припои легируют элементами, которые снижают их температуру плавления и имеют низкую предельную растворимость алюминия при температурах пайки. К таким элементам относятся, например, олово и свинец. Однако свинец в отличие от олова, образующего эвтектику с цинком, химически слабо взаимодействует с цинком.

Кроме того, цинковые припои склонны к межзеренной химической эрозии паемых алюминиевых сплавов; введение в цинковые припои алюминия (свыше 4 %) снижает межзеренное проникновение припоя в паемый материал

при условии строгого соблюдения термического режима пайки. Введение хрома способствует измельчению зерна цинковыми припоями.

Медь хорошо растворяется в цинке с образованием твердого раствора меди в цинке. Медь вводят в цинковые припои вместе с алюминием с целью улучшения смачиваемости ими алюминиевых сплавов, повышения растекаемости припоев и увеличения прочности паяных соединений. Исследование свойств припоев на основе Zn – Al с добавлением меди изучалось авторами [23]. Добавление Cu привело к созданию интерметаллической фазы CuZn₄. С увеличением количества Cu растет объемная доля интерметаллических фаз CuZn₄. Увеличение количества Al привело к увеличению образования эвтектической фазы Zn – Al, увеличению микротвердости и предела прочности.

Исследования показали, что пластичность припоев на основе цинка, легированных алюминием, и паяных этими припоями соединений может быть несколько повышена при введении в припои 1 – 5 % Ag, что также способствует увеличению теплостойкости паяных соединений [24].

В работе [25] были исследованы термические свойства и смачиваемость цинк-алюминиевых припоев при добавлении в них In до 1,5 %. Было обнаружено, что добавление индия снижает температуру плавления припоя Zn – Al. Также, установлено, что добавление индия увеличивает удельное электрическое сопротивление и значение коэффициента термического расширения по сравнению с эвтектическим припоем Zn – Al.

Исследование влияния добавок Mg в сплав Zn – Al было рассмотрено в работе [26]. Введение в цинковые припои магния до 3 % снижает предел прочности из-за наличия интерметаллических фаз, это хорошо видно на рисунке 7.

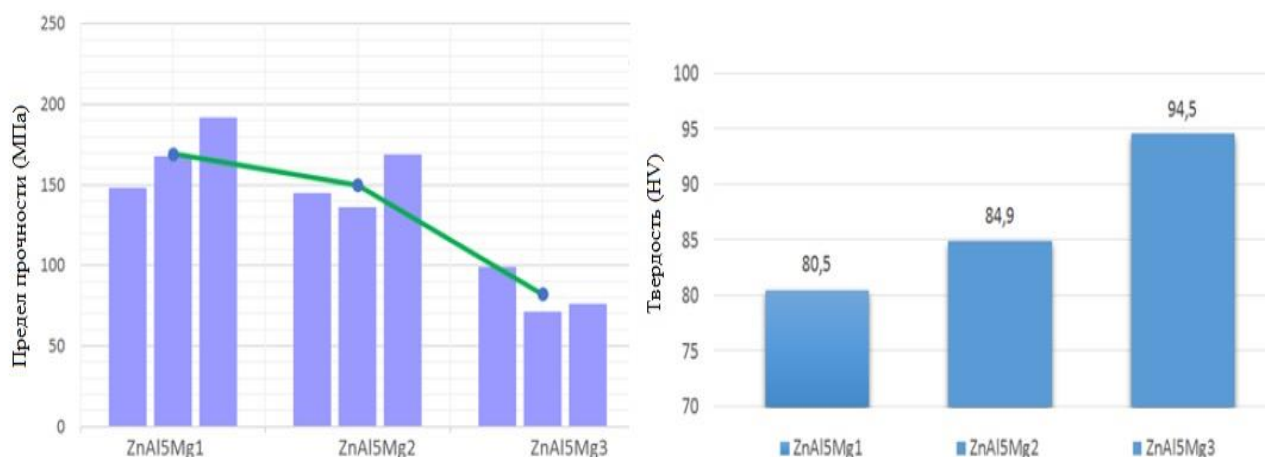


Рисунок 7 – Предел прочности и твердость по Викерсу сплавов Zn – Al - Mg (1-3)

Использование Zn – Al припоев с различным содержанием алюминия, в совокупности с методом ультразвуковой пайки, достаточно широко исследовано в литературе.

Авторы [27] изучали микроструктуру и механические свойства соединений, паяных припоями ZnAl5 и ZnAl3. Удаление поверхностных оксидов осуществлялось с помощью ультразвуковых колебаний. Соединения Al/ZnAl5/Al были получены при температуре пайки 400 °C. При увеличении времени ультразвуковых колебаний от 3 до 30 с, падение объема тонкой эвтектической фазы составило от 12,9 % до 0,9 %, а также предел прочности увеличился от 149 до 153 МПа.

В работе [26] были получены и исследованы значения пределов прочности и твердости цинковых припоев различного состава. Для этого были подготовлены стандартные образцы для статических испытаний на растяжение. Как видно из рисунка 8 значения пределов прочности на разрыв находились в диапазоне от 160 до 200 МПа. Минимальное значение предела прочности соответствовало припою ZnAl1, а максимальное - 196 МПа припою ZnAl4. Результаты показывают, что при увеличении содержания алюминия в цинковом припое,

прочность припоя повышается. При достижении 4 мас. % Al в припое, который является сплавом почти эвтектического состава, его прочность самая высокая.

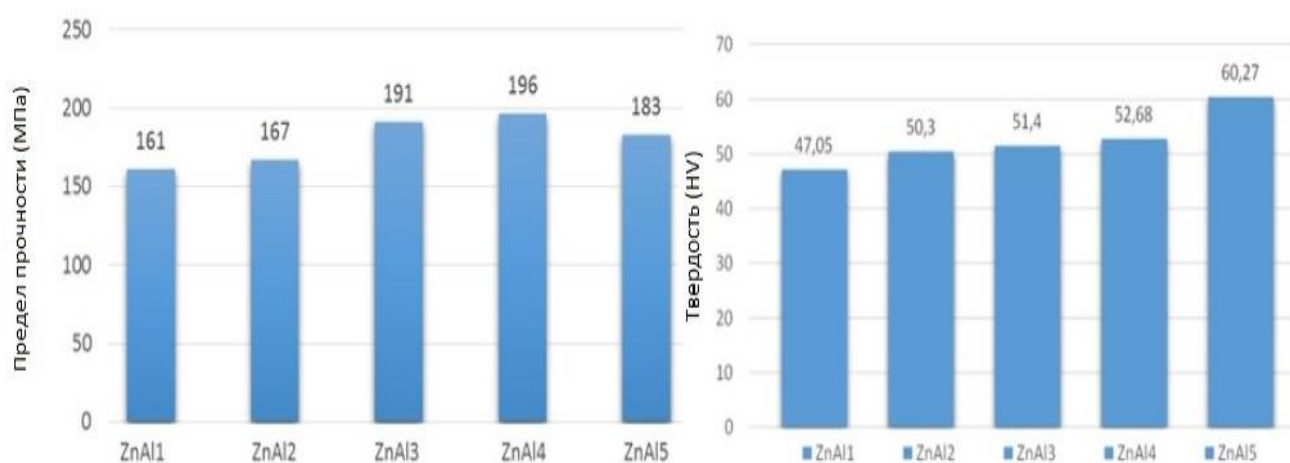


Рисунок 8 – Предел прочности припоев и твердость по Викерсу сплавов Zn – Al (1-5)

Из анализа графика измеренных значений микротвердости, видно, что самая низкая твердость была у припоя Zn-Al1 со средней твердостью 47,5 HV, а самая высокая твердость наблюдалась у припоя Zn-Al5 со средней твердостью 60,27 HV. Результаты показывают повышение твердости при увеличении содержания алюминия в припое, это связано с большей твёрдостью самого алюминия по сравнению с цинком.

В работе [17] было исследовано взаимодействие припоя ZnAl4 с алюминиевой подложкой с применением ультразвуковых колебаний частотой 40 кГц, времени воздействия ультразвуковых колебаний от 5 до 20 секунд и температурами пайки от 400 °С до 420 °С. Подробное изучение припоя ZnAl4 показало, что припой состоит из первичного твердого раствора β Zn и пластинчатой эвтектической структуры Zn – Al. Основным механизмом образования соединений между припоями типа Zn – Al и Al подложкой во время пайки заключается в эвтектической реакции между жидким Zn и твердым Al.

1.4 Оксидная пленка на поверхности алюминия

Поскольку алюминий, обладая высоким сродством к кислороду, окисляется в первую очередь, пленка окиси алюминия предотвращает дальнейшее взаимодействие алюминия с окружающей средой. Наличие на контактных поверхностях соединяемых алюминиевых деталей пленки окиси алюминия создает значительные трудности при пайке.

В атмосфере воздуха обычно содержится до 4 % (объёмн.) влаги. Поэтому формирование оксидной пленки на воздухе можно рассматривать как окисление алюминия в присутствии влаги, т.е. процессы, имеющие место непосредственно при подготовке поверхности под пайку и во время пайки. Поскольку молекулы воды являются диполями, то при окислении алюминия в этих условиях они легче других неполярных молекул (N_2 , O_2 , H_2) адсорбируются на металлической поверхности. Затем протекает химическая адсорбция, приводящая к возникновению оксидной пленки:



Атомарный водород легко диффундирует в пленку и решетку алюминия, где частично ионизируется. На поверхности оксидной пленки адсорбируется влага, кислород и другие газы. Кислород диссоциирует на атомы, которые, связываясь с водородом и метастабильной фазой Al_2O_3 , образуют моногидроокись $Al_2O_3 + 2H^0 + O^0 \rightarrow 2Al(OH)$, переходящую затем в гидроокись $AlO(OH) + 2H^0 + O^0 \rightarrow Al(OH)_3$.

В итоге на поверхности алюминия во влажной атмосфере при нормальной температуре образуются оксидные пленки сложного состава: $Al_2O_3 \rightarrow AlO(OH) \rightarrow Al(OH)_3$. Толщина оксидной пленки через несколько минут достигает 50 ангстрем, через год 1000 ангстрем [28].

Окисление алюминия при повышенных температурах протекает по диффузионному механизму. В интервале температур от 25 °С до 225 °С скорость окисления подчиняется логарифмическому закону [29], при температурах 350 – 475 °С - параболическому, при 500 – 550 °С – линейному [30].

При нагревании толщина пленки растет. После окисления до 300 °С она не превышает 200 ангстрем, при температурах окисления 500 – 600 °С толщина окисла достигает приблизительно 2000 ангстрем, затем окисление практически прекращается [29].

Оксидные пленки на алюминии состоят из двух слоев [31]. Внутренний (барьерный) слой компактен, и его толщина зависит в основном от температуры окисления. Толщина компактной части окисла начиная с температуры 600 °С не зависит от времени окисления и составляет приблизительно 200 ангстрем [31].

Оксидная пленка на поверхности алюминия неравномерна по толщине и имеет многочисленные дефекты. При толщине 50 – 100 ангстрем пленка обладает малым электрическим сопротивлением, и в электролите на этих участках может протекать катодный процесс. Участки пленки большей толщины практически не пропускают электронов и поэтому инертны [32].

Анодный процесс проходит в порах и на других дефектах окисленной пленки, которые, находясь в равновесии с воздухом, как бы закрыты физически адсорбированным кислородом и парами воды [32]. Гидроксильный покров оксидной пленки при повышенных температурах изменяется, и поверхностная молекулярная вода в процессе нагревания до 400 °С исчезает [33].

При взаимодействии алюминиевых сплавов с кислородом возможно окисление как основы сплава, так и элементов, входящих в его состав. Электронографическими исследованиями установлено, что при нагревании сплавов алюминия с содержанием магния от 2,4 % до 8 % образуются двойные пленки, состоящие из окиси алюминия, причем образование окиси магния объясняется диффузией катионов магния сквозь пленку алюминия и их окислением на поверхности раздела Al_2O_3 и MgO [34].

Приведенные выше данные позволяют сделать вывод, что присутствующая на поверхности алюминия и его сплавов оксидная пленка препятствует образованию контакта жидкого расплавленного припоя с паяемым металлом. Для обеспечения физического контакта припоев с паяемым металлом необходимо разрушить оксидную пленку на металле в процессе пайки и защитить паяемый металл от окисления.

1.5 Разрушение оксидной пленки алюминия при подготовке к пайке

Подготовка поверхности – первая операция технологического процесса изготовления паяных изделий, от которой в значительной степени зависит качество паяных соединений.

Для получения прочного и герметичного паяного соединения в первую очередь необходимо обеспечить физический контакт чистых поверхностей паяемого металла и припоя. Этому препятствуют оксидные пленки, пыль, грязь, жировая смазка, имеющиеся на поверхности деталей. В зависимости от толщины и плотности они затрудняют или исключают растекание припоя по паяемым поверхностям. В результате образуются непропаи. В процессе нагрева и пайки такие загрязнения, сгорая увеличивают содержание газа в зазоре и способствуют образованию пор. Поэтому все детали из алюминия и его сплавов перед пайкой необходимо подвергать специальной подготовке с целью удаления загрязнений и снятия рыхлой, сравнительно неравномерной по толщине оксидной пленки, содержащей значительное количество влаги, адсорбированной при взаимодействии с воздухом.

По принципу удаления оксидной пленки все существующие способы пайки алюминия и его сплавов можно условно разделить на четыре группы: способы пайки с химическим удалением оксидной пленки за счет применения различных флюсов; способы пайки, связанные с физико-химическим разрушением оксидной пленки, когда алюминий восстанавливается за счет паров магния (в вакууме, в аргоне в присутствии паров магния); способы пайки с физическим или

механическим удалением оксидной пленки (ультразвуковая, натиранием, абразивная); способы пайки с разрушением оксидной пленки за счет контактно-реактивного плавления алюминия или под влиянием припоя, проникающего через дефекты в оксидной пленке и вызывающего ее подплавление и диспергирование.

1.5.1 Травление

Качество паянных соединений алюминия и его сплавов в значительной степени зависит от предварительной подготовки поверхности деталей к пайке. При подготовке поверхности деталей к пайке используют три основных способа:

- травление в щелочных растворах;
- травление в растворах кислот;
- обработку органическими растворителями.

Щелочному и кислотному способам предшествует обезжиривание, как правило, в водных моющих растворах. Для удаления шлама после щелочного травления поверхность осветляют в азотной кислоте. После кислотного травления осветление необязательно. Между травлением и сушкой детали промывают в воде. Подготовка поверхности в органических растворителях или в их парах является единственной и окончательной операцией.

В технологическом плане эти три способа имеют свои достоинства и недостатки, но не относятся к экологически чистым. Наибольшее распространение для подготовки поверхности алюминия к пайке получили травление в щелочных растворах и растворах кислот.

Щелочное травление. Окислы и гидроокислы алюминия хорошо растворяются в водных растворах щелочей с образованием алюминиевой кислоты и ее солей, называемых алюминатами. Так, при взаимодействии окиси алюминия с водным раствором едкого натра образуется алюминат натрия, хорошо растворимый в воде. Относительно спокойно и равномерно травление алюминия и его сплавов происходит в 5 – 10 %-ном растворе NaOH при температуре 60 – 70 °С.

Хотя щелочное травление наиболее широко применяется в промышленности при химической подготовке поверхности алюминия и его сплавов под пайку, оно имеет ряд существенных недостатков: велика скорость травления; поддержание и регулирование температурного режима щелочной ванны затруднено из-за саморазогрева раствора в ходе травления; быстрое загрязнение раствора алюминием и другими вредными примесями вызывает необходимость его полной замены через каждые сутки работы в условиях производства; требуется большой расход серной кислоты для нейтрализации отработанного щелочного раствора перед спуском его в канализацию.

В связи с этим, всё чаще в промышленности находит место способ травления алюминиевых сплавов в кислотных растворах.

Кислотное травление. Применение кислотного травления позволяет уменьшить стравливание плакирующего слоя в 5 – 7 раз, обеспечивая при этом высокое качество пайки; снизить трудоемкость подготовки поверхности под пайку за счет сокращения технологического цикла (отпадают операции осветления, промывки в горячей и холодной воде); производить травление при цеховой температуре, что исключает затраты на нагрев раствора и улучшает условия труда за счет уменьшения газовыделения; сократить затраты по замене раствора ввиду его более высокой стабильности; получить менее растравленную поверхность деталей с меньшей высотой микронеровностей; обеспечить более стабильное состояние поверхности с меньшей адсорбцией влаги и газов из окружающей атмосферы при хранении деталей.

При кислотном травлении чаще всего применяют раствор 30 %-ной азотной и 1 %-ной плавиковой кислот, а также ортофосфорную кислоту. Введение в азотную кислоту плавиковой кислоты приводит к активации поверхности алюминия ионами фтора. Скорость растворения алюминия в указанном растворе на порядок ниже, чем при щелочном травлении, благодаря пассивирующего действия азотной кислоты.

Исследование поверхности образцов на микроскопе, изучение профилограмм показали, что шероховатость поверхности образцов в состоянии

поставки и после кислотного травления практически одинакова. Щелочное травление несколько увеличивает шероховатость поверхности. Более сильное растравливание поверхности образцов при щелочном травлении объясняется большей скоростью химических реакций. Увеличение удельной площади поверхности металла после щелочного травления приводит к увеличению адсорбированной влаги на поверхности.

Все рассмотренные выше способы подготовки поверхности алюминия к пайке не являются экологически чистыми процессами и не отвечают современным требованиям защиты окружающей среды.

В настоящее время созданы универсальные экологически чистые очищающие средства, в составе которых присутствуют поверхностно-активные вещества и компоненты, способные удалять с поверхности алюминиевых сплавов жировые загрязнения и оксидные пленки.

На основании результатов тестовых исследований [35] из широкой номенклатуры очистителей авторами были выбраны концентраты, серийно выпускаемые в России ООО «ЕСТОС ТЕХНО». В виде водных растворов они представляют собой нетоксичные, взрывопожаробезопасные, полностью биоразлагаемые жидкости и подразделяются на щелочные и кислотные.

После операций обезжиривания, травления, осветления идут операции промывки в холодной и горячей проточной воде и сушки. Операции промывки необходимы для того, чтобы растворы из одной ванны не попадали в другую. Промывка в горячей воде способствует в какой-то мере и удалению тонкой жировой пленки, образующейся на поверхности деталей при подъеме их из ванн обезжиривания и травления, когда на поверхности раствора имеются жировые загрязнения. Сушка деталей после промывки в горячей воде необходима с целью уменьшения количества адсорбируемой влаги на поверхности деталей. В процессе сушки деталей желательно, чтобы они не контактировали между собой. Это связано с тем, что в местах контактирования влажных деталей при сушке образуется темный налет коричневого цвета, который существенно ухудшает условия пайки и приводит к непропаям.

1.5.2 Механическая подготовка поверхности

Механическое удаление пленки отличается низкой производительностью и для удаления оксидной пленки применяется значительно реже, чем химическая. Перед механической обработкой детали тщательно обезжиривают. Применяют два способа механической подготовки поверхности: проволочной щеткой и шабером. Зачистку наждачным полотном (шкуркой) обычно не применяют, так как на поверхности обрабатываемых деталей остаются неметаллические включения, которые ухудшают растекаемость припоя и свойства паяных соединений.

Для удаления оксидной пленки с поверхности деталей чаще всего применяют круглые проволочные щетки диаметром 120 – 160 мм из стальной нагартованной проволоки диаметром не более 0,2 мм с длиной свободной незакрепленной части проволоки 40 – 60 мм. Частота вращения щетки 2000 – 2500 об/мин. Щетку закрепляют на дрели, в полировальном или специальном приспособлении. Линейная скорость перемещения проволочек щетки относительно обрабатываемой поверхности 7 м/с, усилие нажатия не более 20 Н. После механической зачистки поверхность деталей обдувают сухим сжатым воздухом [36].

Зачистка поверхности алюминия и его сплавов шабером имеет некоторые преимущества по сравнению с химической подготовкой поверхности и обработкой вращающейся стальной щеткой [37]. Г. Д. Никифоров установил, что после химического способа подготовки поверхности и обработки ее вращающейся стальной щеткой количество выделяющихся газов с поверхности деталей (водяного пара и водорода) значительно больше, чем после шабрения. По данным А. А. Сулова, на зачищенной механическим путем поверхности

алюминиевых сплавов растекание припоя и затекание его в зазор происходят лучше, а в паяных швах образуется меньше пор и непропаев.

1.6 Разрушение оксидной пленки алюминия в процессе пайки

Оксидная пленка на поверхности алюминия возникает с большой скоростью, и очищенные поверхности окисляются гораздо быстрее, чем образуется паяное соединение. Поэтому одним из путей пайки алюминия является разрушение Al_2O_3 в течении цикла пайки.

При пайке алюминия и его сплавов оксидную пленку необходимо удалить непосредственно в процессе пайки и защитить поверхность паяемого металла от окисления, пока не произойдет расплавление припоя и заполнение им зазора между паяемыми деталями. Ниже рассматриваются возможные способы удаления оксидной пленки алюминия непосредственно в процессе пайки.

1.6.1 Пайка в защитных средах

За последние 30 лет традиционные теплообменники из меди и латуни в автомобилях и грузовиках были почти полностью заменены паяными алюминиевыми блоками. Снижение веса и снижение стоимости стали мотивами для этого изменения, которое стало возможным благодаря достижениям в технологии вакуумной пайки алюминия. Из механических способов пайки алюминия и его сплавов нашли применение в промышленности пайка в печах с воздушной атмосферой и пайка в вакуумных печах. Высокая производительность процесса пайки в печи по сравнению с ручной пайкой достигается за счёт более быстрого общего нагрева изделия до температуры пайки, а также за счёт одновременного процесса пайки всех входящих узлов и деталей. При пайке в печи

одновременно за одну садку могут быть спаяны сотни деталей, входящих в один узел, или сотни отдельных узлов, одновременно загружаемых в печь для пайки.

В вакуумных печах перед нагревом необходимо создать вакуум, на что обычно необходимо значительное время, затем следует нагрев, процесс пайки и охлаждение вакуумной печи после пайки, которое занимает ещё более длительное время, чем вакуумирование и нагрев. Эта цикличность процесса существенно снижает производительность процесса пайки в вакуумных печах.

Большое преимущество всех способов пайки в печах – возможность механизации процесса загрузки и выгрузки деталей, а также автоматизации процесса нагрева, выдержки, охлаждения, включения и отключения нагревателей и других технологических операций процесса пайки. Процесс нагрева при пайке в печах легко поддается контролю и регулировке. Последнее особенно важно, так как алюминий и его сплавы в отличие от других металлов паяют в печах при температуре, близкой к температуре плавления алюминия.

Пайка в вакууме, инертной и восстановительной среде

При уменьшении парциального давления кислорода в окружающей газовой среде создаются благоприятные условия для самопроизвольного распада окислов и восстановления металлов.

Уменьшение парциального давления кислорода в газовой среде может быть достигнуто двумя путями: образованием вакуума или заполнением пространства, окружающего изделие, защитным газом. Окись алюминия чрезвычайно устойчива. Создать вакуум при пайке для восстановления алюминия из окиси алюминия в производственных условиях не представляется возможным. Поэтому пайка алюминия и его сплавов в вакууме, основанная на самопроизвольном разложении окиси алюминия при нагреве, практически невозможна.

Пайку в среде защитных обычно осуществляют в контейнерах. При этом газ под небольшим избыточным давлением вводят в контейнер, вытесняя из него воздух. Иногда защитный газ вводят в контейнер после его вакуумирования. Парциальное давление кислорода внутри контейнера при этом снижается.

Алюминий и его сплавы чрезвычайно трудно запаять в среде водорода из-за очень низкой точки росы, необходимой в этом случае. Это подтверждают полученные зависимости между точкой росы водородной среды и температурой протекания реакции восстановления окислов [38].

Хлором и хлористым водородом нельзя восстановить окись алюминия, тогда как она принципиально может быть восстановлена при тех же условиях фтором и треххлористым фосфором. Но использование фтора и его соединений в качестве восстановительной газовой среды для пайки алюминия и его сплавов не нашло применения, так как работа с фтористым водородом и другими фторидами требует соблюдения чрезвычайных мер предосторожности ввиду их токсичности.

Однако, используя специальные технологические приемы, можно и в этих условиях привести поверхность алюминия в активное состояние, достаточное для осуществления процесса пайки. Одним из таких приемов является, например, нагрев алюминия в вакуумной камере в присутствии паров магния.

Пайка в контролируемой атмосфере

С появлением технологии пайки алюминия в контролируемой атмосфере (САВ) стало возможным дальнейшее сокращение производственных затрат, и теперь это стало современным производственным процессом для соединения большого объема большинства узлов автомобильных теплообменников. Текущие прогнозы таковы, что САВ будет играть возрастающую роль на растущем рынке паяных алюминиевых конденсаторов в секторе отопления, вентиляции, кондиционирования и охлаждения, где алюминий, как ожидается, снова заменит медь. Процесс пайки алюминия САВ характеризуется: (1) жестко контролируемой рабочей атмосферой газообразного азота с низким содержанием влаги и низким содержанием кислорода и (2) использованием флюсов на основе фторидов для удаления поверхностных оксидов.

Когда лист припоя используется в процессе САВ, при расплавлении тонкого плакированного слоя капиллярные силы заставляют жидкий металлический наполнитель течь в зазор между соединяемыми деталями. Расплавленная

оболочка смачивается и взаимодействует с алюминиевыми сплавами подложки, образуя металлическую связь при затвердевании. В процессе САВ слой флюса плавится немного раньше, чем припой. Расплавленный флюс удаляет оксидный слой с поверхности и предотвращает повторное окисление, в результате улучшая текучесть и смачиваемость припоя [39].

Однако, в связи с ростом числа продуктов, которые невозможно изготовить с применением флюса. Например, сенсорные устройства, биомедицина или фотонное оборудование. В последнее время со стороны промышленных предприятий растет интерес к бесфлюсовой пайке. Бесфлюсовая пайка - это технология, которая благодаря применению определенных методов позволяет исключить необходимость флюса в процессе удаления поверхностных оксидов при пайке.

Пайка в вакуумных печах в парах магния

Основное преимущество пайки в парах магния – отсутствие флюсов при пайке. Пайка обеспечивает высокое качество паяных соединений. Возможна пайка сложных узлов с закрытыми каналами, из которых невозможно удалить остатки флюса.

Магний может взаимодействовать с кислородом и парами воды, снижая их парциальное давление, и вступать в металлотермическую реакцию с оксидной пленкой.

Кроме того, пары магния и расплавленный припой, проникая к поверхности алюминия через дефекты и образовавшиеся при нагреве трещины в оксидной пленке, могут привести к контактному твердогазовому и контактному твердожидкому плавлению паяемого металла под пленкой, которые способствуют её диспергации [40]. Разрушение оксидной пленки, вызываемое совместным влиянием испарения магния и термического растрескивания, способствует смачиванию контактных поверхностей жидким припоем, вытеснению частиц окисла и надежному заполнению зазора. При этом поверхности всех

подвергнутых пайке участков собранного алюминиевого узла получают гладкими, рисунок 9.

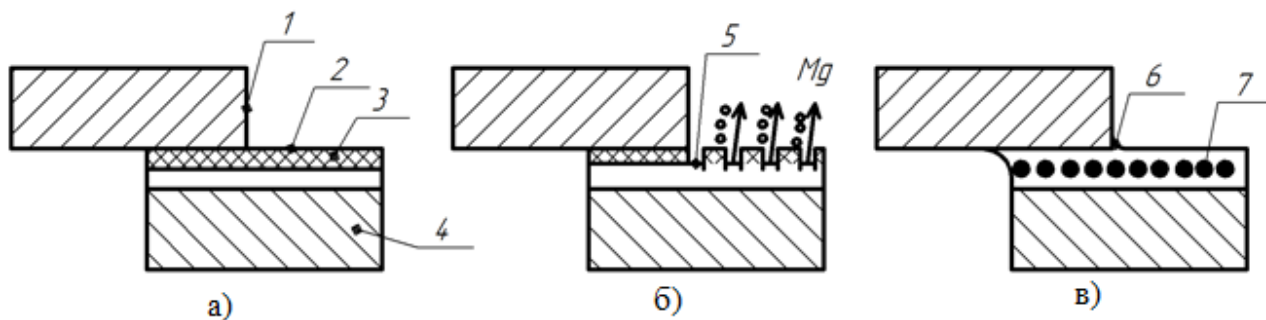


Рисунок 9 – Схема процесса удаления пленки окисла алюминия в присутствии паров магния: а) – узел в сборе; б) – процесс пайки; в) – процесс кристаллизации;

1 – неплакированный тонкий лист; 2 – слой окисла; 3 – слой припоя; 4 – тонкий лист, плакированный припоем; 5 – трещины в пленке Al_2O_3 ; 6 – галтель; 7 – остатки частиц Al_2O_3

1.6.2 Ультразвуковое удаление оксидной пленки

Удаление оксидной пленки алюминия ультразвуком связано с явлением кавитации. Кавитационное давление жидкого припоя – минимальное отрицательное звуковое давление, при котором образуется полость или дефектный участок внутри жидкости, причем происходит разрушение или очень быстрый «врыв» во время следующего положительного звукового цикла. Образование полостей и дефектных участков в жидкости зависит от ряда параметров, например, от её растворимости, наличия в ней микрозагрязнений, молекулярных сил, поверхностного натяжения, количества растворенного газа и пр. Обычно такие зоны кавитации в жидкости состоят из пузырьков пара, радиус которых зависит от частоты ультразвуковых колебаний. При отсутствии резонанса не происходит внезапное разрушение пузырьков пара. Отсюда следует,

что для образования кавитации в жидкости необходимы оптимальная частота колебаний и диапазон энергии.

Ультразвуковая пайка является достаточно хорошо изученным процессом соединения алюминиевых сплавов [41,42]. Принципиальная схема процесса ультразвуковой пайки представлена на рисунке 10. Ультразвуковая вибрационная система состоит из ультразвукового генератора и ультразвукового преобразователя частотой 20 кГц, оснащённого титановым волноводом. Образцы нагреваются до заданных температур, а затем прикладывают к разогретой подложке титановый волновод при постоянном давлении. Направление вибрации строго перпендикулярно поверхности образца. В результате, высокая интенсивность ультразвука, распространяющегося через жидкие присадочные металлы, может генерировать кавитационные эффекты. Эти эффекты могут разрушить оксидные пленки на поверхности алюминиевой подложки и повысить смачиваемость присадочных металлов на подложках, что исключает необходимость использования флюса [43].

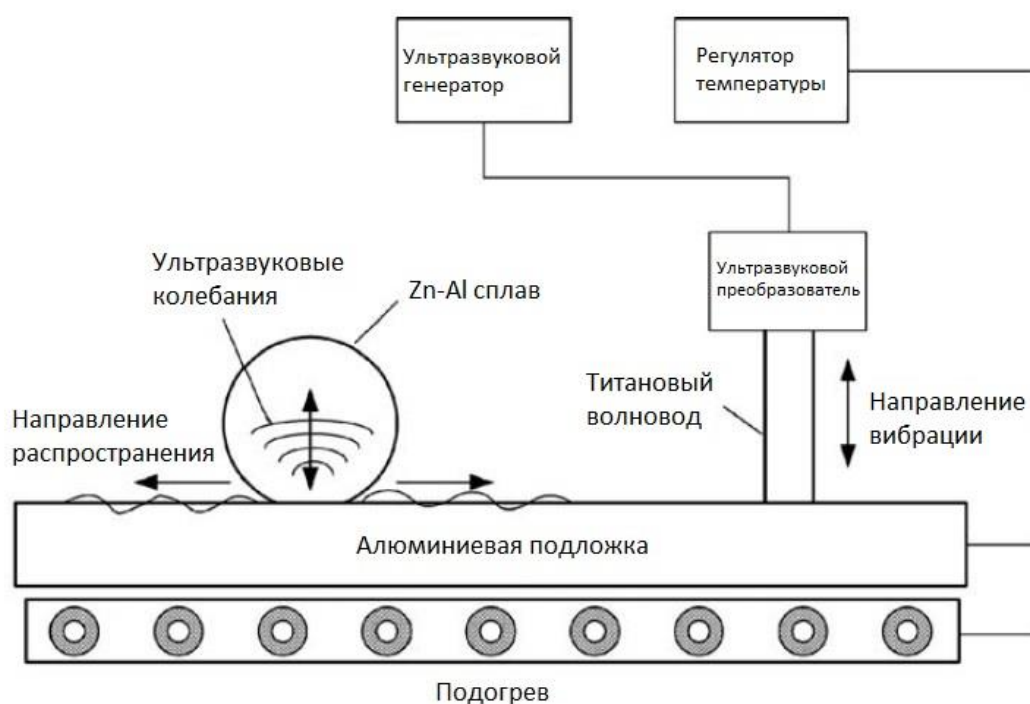


Рисунок 10 – Принципиальная схема экспериментов по ультразвуковому взаимодействию между Zn – Al сплава и Al подложки

В последние годы процессы ультразвуковой пайки предоставляют новый подход для удаления оксидных пленок. Алюминиевые сплавы были успешно соединены Zn – Al припоем с помощью ультразвуковой пайки [27,44]. Однако прочность соединений с использованием сплавов Zn – Al была не очень высокой из-за присутствия хрупкой Zn – Al эвтектической фазы в связующем слое. Более высокой прочности удалось достичь в работе [45], где объемная доля хрупкой эвтектической фазы уменьшается с увеличением времени ультразвуковой обработки. Содержание Al в связующем слое увеличивалось до 54 ат. % с помощью ультразвука в течение 60 секунд, что приводит к соответствующему увеличению предела прочности соединения до 208 ± 8 МПа.

Применение новых инновационных методов в ультразвуковой пайке позволяет улучшать свойства паянных изделий, так, например, в работе [46] при соединении пластин из алюминиевого сплава ультразвуковым методом пайки, при приготовлении припоя Sn – 9Zn из слитков Sn и Zn, в расплав вводят до 1 % (объемн.) частиц Al_2O_3 , обернутые в цинковую фольгу. Частицы представляют собой порошок из нано и микрочастиц, средний размер зерна которых составляет около 50 нм и 10 мкм соответственно. На рисунке 11 показан предел прочности на растяжение, при добавлении в припой Sn – 9Zn 1 % нано частиц Al_2O_3 , и 1 % нано- + 1 % микрочастиц Al_2O_3 . Как видно из графика, добавление нано и микрочастиц Al_2O_3 повышают среднюю прочность на растяжение паяных соединений на 8,7 % и 15,4 % по сравнению с припоем Sn – 9Zn соответственно.

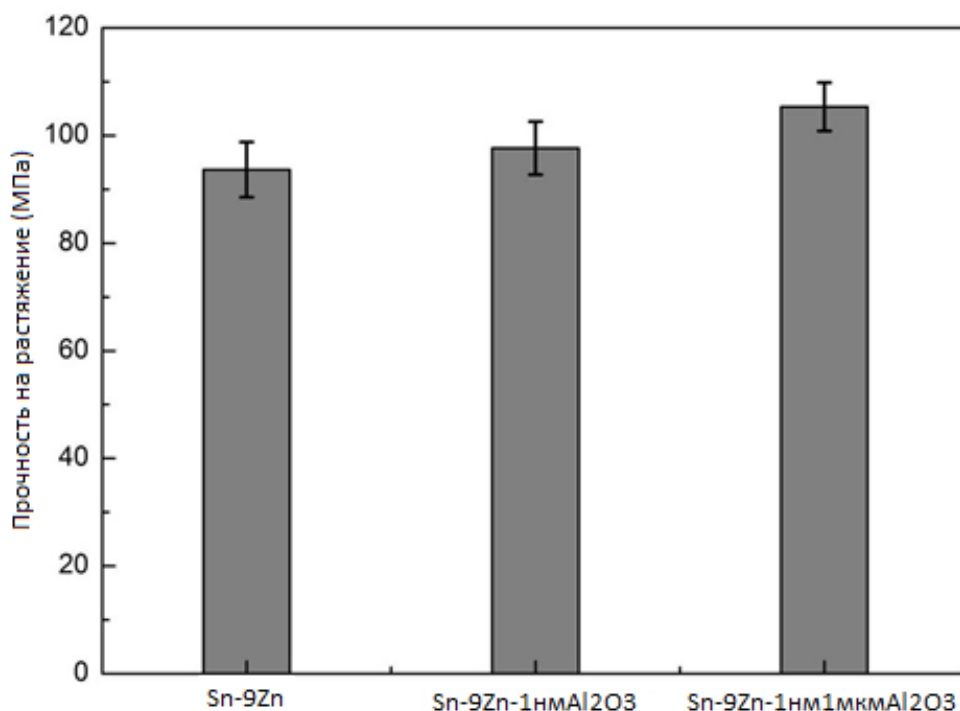


Рисунок 11 – Сравнение прочности на растяжение соединения алюминиевых сплавов, спаянных ультразвуковой пайкой

1.6.3 Абразивная пайка

Абразивная пайка является самым грубым методом бесфлюсовой пайки алюминия.

Лужение производят путем механической обработки окисленных поверхностей соединяемых деталей под слоем жидкого припоя до получения между ними непосредственного контакта. Для этого применяют различные приспособления – щетки из проволоки и стеловолокна, стальную вату, абразивные прутки и круги, прессованные из мелкого порошка припоя и измельченного асбеста, и др. Стальная вата и абразивные круги эффективны для быстрого лужения больших поверхностей, в то время как щетки, шаберы и асбестовые прутки особенно удобны при индивидуальном производстве.

Абразивное лужение может быть успешно выполнено при натирании контактирующих поверхностей соединяемых деталей прутком припоя. В этом случае деталь нагревается на 20 – 50 °С выше температуры плавления припоя [47]. В практике используют лужение короткими прутками припоя, так как при применении длинных прутков происходит сильный теплоотвод от паяемой детали, что приводит к необходимости перегрева облуживаемой детали или замедлению процесса лужения. При лужении прутком припоя роль абразива играет его твердая торцовая часть. Прутки припоев с широким интервалом затвердевания легко обламываются при натирании поверхности облуживаемой детали. Поэтому для этого способа применяют прутки припоя с узким интервалом затвердевания.

Иногда соскабливание оксидной пленки производят непосредственно палочкой припоя, в который вводят абразив. По мере удаления оксидной пленки припой смачивает оголенную поверхность алюминия и после охлаждения дает прочную связь. Абразивная пайка не требует применения флюса. Разновидностью абразивной пайки является лужение поверхности алюминия с помощью ручного шлифовального станка [48].

Для абразивной пайки алюминия применяют легкоплавкие припои системы Sn – Zn (85 – 92 % Sn, 8 – 15 % Zn; 50 – 70 % Sn, 30 – 50 % Zn) и другие, температура плавления которых находится в диапазоне 200 – 350 °С [49].

Также, удобно использовать в качестве абразива металлическую сетку [50,51]. При этом детали нагревают до температуры выше температуры плавления припоя на 20 – 50 °С, на них наносят легкоплавкий припой, растирают его по поверхности с помощью сетки, прикрепленной к демпфирующему устройству. При определенном давлении и трении о поверхность сетка действует как абразив, удаляя оксидную пленку, а жидкий припой облуживает защищенные места. Толщину слоя полуды можно регулировать количеством на единицу поверхности и величиной давления сетки на облуживаемую поверхность. Применение демпфирующего устройства позволяет выбирать неровности облуживаемой поверхности.

Абразивные методы пайки алюминия не пригодны для массового производства, в частности для пайки термоэлектрических преобразователей, поскольку сборка преобразователя может состоять из сотен коммутаций полупроводниковых ветвей, а пайка осуществляется в печи. Кроме того, обе соединяемые поверхности должны быть подвергнуты абразивному воздействию и смочены припоем в одно и то же время, если соединение должно быть осуществлено за один этап. Если это неосуществимо, то контактные поверхности лудят отдельно.

Поэтому применение абразивной пайки не подходит для печной бесфлюсовой пайки термоэлектрических модулей, но при абразивном нанесении припоя, оксидная плёнка алюминия разрушается без применения флюсов. Применяя трение полутвёрдого материала по поверхности нагретого алюминия, оксидная пленка алюминия взрыхляется и цинковый припой, попадая в локальные разрушенные участки плёнки, смачивает алюминиевую подложку и растекается по поверхности. Но механизмы абразивного нанесения припоя требуют дальнейшего изучения.

1.6.4 Диффузионная сварка и сварка трением

Диффузионная сварка

Диффузионная сварка – это процесс соединения однородных и разнородных металлов, сплавов и неметаллических материалов, осуществляемый путем диффузии атомов через поверхность стыка, возникающего в результате действия давления и нагрева в течение заданного времени.

Практическое применение этого метода осложняется необходимостью предварительного нагрева свариваемых материалов до высоких температур, выше $0,7 T_m$, где T_m – температура плавления основного материала; приложение высокого давления, для обеспечения пластической деформации свариваемого материала [52].

Для уменьшения скорости окисления свариваемых заготовок и создания условий очистки контактных поверхностей от оксидов при сварке могут быть применены газы-восстановители, расплавы солей, флюсы, обмазки, но в большинстве случаев используют вакуум или инертные газы.

Сближение свариваемых поверхностей происходит в первую очередь за счет пластической деформации микровыступов и приповерхностных слоев, обусловленной приложением внешних сжимающих напряжений и нагревом металла.

В результате массообмена между соединяемыми поверхностями при диффузионной сварке происходит образование качественно нового переходного слоя в процессе исчезновения поверхностей раздела и рекристаллизации поверхностных слоев [53]. В однородном сочетании алюминий и его сплавы соединяют диффузионной сваркой крайне редко. А при соединении разнородных материалов являются промежуточные структурные составляющие, которые могут ухудшать качество исходных материалов в зоне сварки, если образуются эвтектики или интерметаллиды [54].

Существует способ создания соединения через жидкий промежуточный слой, образующийся при эвтектической температуре в результате сплавления материала, входящего в его состав, с приконтактными объемами свариваемых материалов. Этот промежуточный слой ускоряет диффузию. Подобно припою он смачивает соединяемые поверхности в течении довольно короткого промежутка времени и при охлаждении формирует неразъемное соединение.

Преимущество этого способа диффузионной сварки перед способом, основанным на использовании припоя, состоит в том, что в системе основной материал – эвтектический промежуточный слой – основной материал, нет явной границы раздела и резкого изменения физико-химических и механических свойств, характерных для системы основной материал – припой – основной материал. Эвтектический сплав основного материала с промежуточным слоем обладает свойствами обоих материалов [55].

В качестве материалов для не расплавляющихся промежуточных слоев применяют, как правило, пластичные металлы (золото, серебро, никель, медь, алюминий) в виде фольги, проволоки, порошков и пленок, наносимых на соединяемые поверхности гальваническим методом или вакуумным напылением.

Сварка трением

Одним из примеров полезного использования теплоты, выделяющейся при трении, является процесс получения неразъемного соединения, названный сваркой трением.

По мере увеличения частоты вращения свариваемых заготовок при наличии сжимающего давления происходят притирка контактных поверхностей и разрушение жировых пленок, присутствующих на них в исходном состоянии. В контакт вступают отдельные микровыступы, происходят их деформация и образование ювенильных участков с ненасыщенными связями поверхностных атомов, между которыми мгновенно формируются металлические связи и немедленно разрушаются вследствие относительного движения поверхностей.

Под действием сжимающего усилия происходит вытеснение металла из стыка и сближение свариваемых поверхностей (осадка). Контактные поверхности оказываются подготовленными к образованию сварного соединения: металл в зоне стыка обладает низким сопротивлением высокотемпературной деформации, оксидные пленки утонены, соединяемые поверхности активированы. После торможения, когда частота вращения приближается к нулю, наблюдается некоторое понижение температуры металла в стыке за счет теплоотвода. Осадка сопровождается образованием металлических связей по всей поверхности [52].

Сварка трением с перемешиванием

Сварка трением с перемешиванием была изобретена как метод соединения в твердом состоянии и первоначально применялась к алюминиевым сплавам. Основная концепция состоит в том, что специальный вращающийся инструмент, состоящий из утолщенной части – заплечика и выступающей части – штыря, в

месте стыка вводится с прижимающим усилием в соприкосновение с поверхностью зафиксированных на массивной прокладке соединяемых заготовок.

В результате трения штыря и заплечика о заготовку выделяется тепло, которое доводит металл вокруг инструмента до пластичного состояния. Штырь при этом внедряется в заготовки, а заплечик касается их поверхности. Затем инструменту сообщают поступательное движение со скоростью сварки, и материал заготовок, перемещаясь из зоны нагрева в зону охлаждения, огибает штырь и образует соединение.

В результате этого процесса соединение производится в «твердом состоянии». В процессе материал подвергается интенсивной пластической деформации при повышенной температуре, в результате чего образуются мелкие равноосные рекристаллизованные зерна [56]. Мелкая микроструктура сварных швов трением с перемешиванием обеспечивает хорошие механические свойства. Данный метод сварки считается одним из самых значительных достижений в области соединения металлов за последние десятилетия и считается «зеленой» технологией благодаря ее энергоэффективности, экологичности и универсальности. По сравнению с обычными методами сварки, данный метод потребляет значительно меньше энергии. Защитный газ или флюс не используются, что делает процесс экологически безопасным. Соединение не требует использования присадочного материала, и поэтому любой алюминиевый сплав может быть соединен, не заботясь о совместимости состава, что является проблемой при сварке плавлением. При желании можно с одинаковой легкостью соединять разнородные алюминиевые сплавы и композиты [57,58]. В отличие от традиционной сварки трением, которая обычно выполняется на небольших осесимметричных деталях, которые можно вращать и прижимать друг к другу для образования соединения, сварка трением с перемешиванием может применяться к различным типам соединений, таким как стыковые соединения, соединения внахлест и угловые соединения.

1.7 Выводы и постановка задач исследования

Анализ литературных данных показывает, что в настоящее время для пайки термоэлектрических преобразователей наиболее часто применяемыми припоями являются низкотемпературные припои на основе олова, не позволяющие увеличить рабочие температуры термоэлектрических преобразователей. Из этого был сделан вывод, что для пайки термоэлектрических преобразователей необходимо использовать альтернативные припои и методы пайки этими припоями. По представленному обзору технологий и материалов были сделаны следующие выводы:

1. В наиболее используемом припое для пайки термоэлектрических преобразователей (80Au/20Sn), при термоциклировании возникают трещины. Так как сплавы этой системы содержат хрупкие интерметаллические включения, это ограничивает предел использования при высоких температурах. К тому же высокая стоимость ограничивает применение данного сплава.

2. Кроме припоев на основе цинка, нет подходящих сплавов припоев с температурами плавления более 300 °С, для пайки термоэлементов. Данные припои одни из самых перспективных заменителей для припоев на основе свинца и олова, с низкой себестоимостью, сопоставимыми механическими, электрическими и тепловыми свойствами. Однако, цинковые припои имеют ограниченное применение, и применяются в основном 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.

3. Из-за высокой активности флюсов при пайке алюминия и проблем с их удалением, в качестве альтернативы рассматривается бесфлюсовая пайка.

4. Анализ методов нанесения припоя на поверхность алюминия и соединения алюминиевых деталей без использования флюса, показал возможность применения ультразвуковой и абразивной пайки. Однако применение этих методов ограничено, в условиях действующей технологии печной пайки термоэлектрических преобразователей.

5. При абразивном нанесении припоя, оксидная плёнка алюминия разрушается без применения флюсов. Применяя трение полутвёрдого материала по поверхности нагретого алюминия, оксидная пленка алюминия разрушается и цинковый припой, попадая в локальные разрушенные участки плёнки, смачивает алюминиевую подложку и растекается по поверхности. Но отсутствие описания процессов и механизмов пайки, методом трения припоя о поверхность алюминия, ставит актуальной задачу их изучения и подробного изложения.

6. Так как скорость окисления алюминия очень высокая, то пока осуществляется медленный печной нагрев, без использования защитной атмосферы, оксидная плёнка становится эластичной и разрушить её практически невозможно. Поэтому при пайке термоэлектрических преобразователей необходимо применять защитную атмосферу в совокупности с применением дополнительного механического воздействия на изделие в процессе пайки.

В процессе исследований была поставлена цель получить качественное соединение компонентов термоэлектрического модуля из алюминиевых сплавов с помощью бесфлюсовой пайки цинковыми припоями. Для реализации поставленных целей решались следующие задачи:

1. Анализ методов нанесения припоя на поверхность алюминия и соединения алюминиевых деталей без использования флюса;

2. Исследование растекания цинкового припоя по поверхности алюминия при нанесении трением, в зависимости от состояния предварительной обработки поверхности и режимов пайки;

3. Исследование влияния защитной атмосферы и дополнительного механического воздействия на изделие в процессе пайки алюминия цинковыми припоями;

4. Разработка основ технологии пайки термоэлектрического модуля.

Глава 2 Материалы и методы исследований

2.1 Материалы и получение припоев системы Zn – Al и Zn – Al – Cu

Исходными шихтовыми материалами для приготовления сплавов припоев являлись:

- отходы алюминиевого производства марки А0 (ГОСТ 11069-2019) [59];
- цинк марки ЦО (чушки) (ГОСТ 3640-94) [60];
- медь отходы (сечка, отрезки труб, электрокабель и др. лом), чистота не ниже марки М1 (ГОСТ 859-2014) [61].

Процесс производства цинковых припоев был произведен по технологической схеме, представленной на рисунке 12. Данная схема состоит из следующих этапов: подготовка шихтовых материалов, приготовление сплава, отливка слитков, отливка слитков необходимого диаметра (50 мм), резка слитков на мерные заготовки и их прессование до прутков нужного диаметра.



Рисунок 12 – Технологическая схема производства прутков диаметром 5 мм

Плавка сплавов проводилась в высокочастотной установке ВЧУ – 15/66 мощностью 15 кВт, фирмы «ФРЕАЛ и Ко», рисунок 13, в графито-шамотном тигле ёмкостью 5 кг.



Рисунок 13 – Высокочастотная установка ВЧУ – 15/66
фирмы «ФРЕАЛ и Ко»

Контроль температуры расплава осуществлялся с помощью хромель-алюмелевой термопары погружения. При плавке Zn – Al сплавов, перед загрузкой шихты тигель был прогрет до 400 °С, затем было введено примерно 2/3 необходимого по расчёту количества цинка. После расплавления и перегрева цинка до 460 – 480 °С введен при перемешивании алюминий. По окончании растворения алюминия в расплав введена оставшаяся часть цинка. Готовый сплав был прорафинирован хлористым цинком в количестве 0,2 % от массы шихты. После отстаивания и удаления с поверхности расплава шлака сплав разливался в неохлаждаемую металлическую изложницу с пневматическим выталкивателем диаметром 50 мм и высотой 120 мм, рисунок 14.



Рисунок 14 – Металлическая изложница

При плавке Zn – Al – Cu сплавов в тигель загружали примерно 2/3 необходимого по расчету количества цинка, алюминиево-медную лигатуру (50 % Al и 50 % Cu), а также чистые алюминий и медь в количествах, определяемых расчетом шихты в зависимости от марки сплава. Шихту засыпают хорошо прокаленным древесным углем. По мере расплавления загруженной части шихты сплав перемешивают, и при температуре 480 – 500 °С догружают остальной частью цинка (1/3 от общего количества). Готовый сплав рафинируют хлористым цинком в количестве 0,2 % от массы шихты. После отстаивания и удаления с поверхности расплава шлака сплав был разлит в ту же неохлаждаемую металлическую изложницу.

Из литературного анализа существующих в настоящее время цинковых припоев были приготовлены сплавы, легированные алюминием и медью. Составыготавливаемых сплавов представлены в таблице 2.

Таблица 2 – 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

После выемки отливок из изложницы и их остывания, рисунок 15, происходила нарезка на заготовки одинаковой длины (100 мм), с целью срезания усадочной раковины.



Рисунок 15 – Полученные цилиндрические отливки

Из полученных цилиндрических заготовок диаметром 50 мм и высотой 100 мм методом горячего прессования получали проволоку диаметром 5 мм, которую

впоследствии нарезали на прутки одинаковой длины – 300 мм, представленные на рисунке 16.



Рисунок 16 – Прутки припоя диаметром 5 мм и длиной 300 мм

2.2 Методика нанесения припоя на поверхность алюминия методом трения прутка

Для исследований, в качестве подложки были подготовлены пластины из алюминиевых сплавов марок АМг2, АД31 и Д16 размером 30 x 30 мм. В качестве припоя использовались полученные прутки диаметром 5 мм и длиной 300 мм.

Химический состав, используемых сплавов, в качестве подложек, согласно ГОСТ 4784-2019 [62], представлен в таблице 3.

Таблица 3 – Состав алюминиевых сплавов, масс. %

Сплав	Fe, %	Si, %	Mn, %	Cr, %	Ti, %	Al, %	Cu, %	Mg, %	Zn, %	Примесей
АМг2	0,5	0,4	0,1 - 0,6	0.05	0.15	95.7 - 98.2	0.15	1.8 - 2.6	0.15	прочие, каждая 0.05; всего 0.15
АД31	0,5	0,2 - 0,6	0,1	0.1	0.15	97.65 - 99.35	0.1	0.45 - 0.9	0.2	прочие, каждая 0.05; всего 0.15
Д16	0,5	0,5	0.3 - 0.9	0.1	0.15	90.9 - 94.7	3.8 - 4.9	1.2 - 1.8	0.25	прочие, каждая 0.05; всего 0.15

Нагрев подложки осуществлялся плоским керамическим нагревателем, контроль температуры производился хромель-алюмелевой термопарой, расположенной в верхней части подложки.

Для определения минимальных температур образования адгезионного соединения между припоем и подложкой, методом трения прутков припоев различного состава о поверхность подложек из алюминиевых сплавов АД31, АМг2 и Д16 расплавляли каплю припоя. Хромель-алюмелевая термопара упиралась концом в поверхность алюминиевой подложки и с помощью контрольно-измерительного прибора ТРМ200 фирмы «ОВЕН» фиксировали температуру образования адгезионного соединения.

Для определения площади растекания на примере припоя Zn – 4 % Al, методом трения прутка припоя о поверхность подложки из алюминиевого сплава АД31, при температуре 420 °С расплавляли каплю примерно одинаковой площади, контрольно-измерительным прибором фиксировалось падение температуры с последующим нагревом снова до 420 °С. На рисунке 17 показана схема нагрева подложки и нанесения припоя на поверхность алюминия.

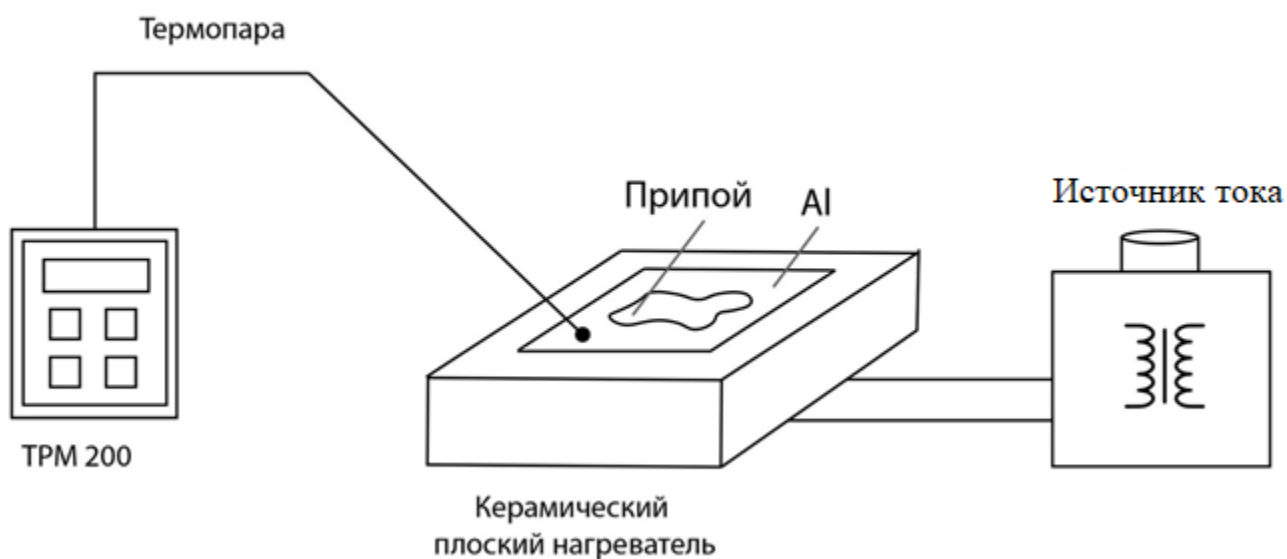


Рисунок 17 - Схема устройства для нанесения припоя на поверхность алюминия методом трения

Для нанесения шероховатости на поверхность алюминия были выбраны шлифовальные бумаги различной зернистости. Номера бумаг и соответствующие им величины размера зерна представлены в таблице 4.

Таблица 4 - Маркировка и зернистость наждачной бумаги

Маркировка по ISO-6344 (международный стандарт)	Размер зерна, мкм
P40	400 - 500
P80	200 - 250
P240	50 - 69
P800	20 - 28
P1500	7 - 10
P2000	5 - 7

Измерение шероховатости поверхности R_a проводилось на профилограф-профилометре HOMMEL TESTER T1000 basic путём трёхкратного измерения поверхности и определения среднеарифметического значения.

Измерение площадей растекания припоя проводилось через программу «T-flex 2D чертёж». Для этого были сделаны фотографии растёкшейся капли припоя по поверхности алюминия на белом листе с приложенной рядом линейкой. Затем изображения открывались программой «T-flex 2D чертёж» и путём масштабирования приводились к одному масштабу. Затем инструментом выделения, обводился контур растёкшегося припоя, и автоматическим программным вычислением, высчитывалась площадь растекания.

2.3 Методика приготовления цинкового припоя для пайки ТЭМ

Припой в виде ленты, толщиной 200 мкм, был получен путём многократного прокатывания прутка припоя в вальцах. Прутки изготавливались по схеме горячее волочение – прессование из сплава Zn – 4 % Al. Перед пайкой поверхность припоя обрабатывалась вручную с помощью набора наждачной бумаги с размером зерна – 180, для разрушения оксидных плёнок на поверхности припоя.

Алюминиевая шина также подвергалась обработке наждачной бумагой для создания шероховатой поверхности, так как цинк хорошо растекается по алюминию, залезая под алюминиевую плёнку и вскрывая её, а для этого взаимодействия и необходимо создание шероховатой поверхности.

2.4 Методика проведения металлографического анализа

Приготовление образцов для металлографического анализа состоит в грубой шлифовке, тонкой шлифовке и полировке. Образцы для облегчения обработки помещали в специальную силиконовую оправку, куда заливали эпоксидную смолу. После затвердевания смолы образцы вытаскивали из оправки для последующей шлифовки.

Шлифование производили последовательно наждачной бумагой различного сорта, сначала с более крупным зерном абразива, а затем с более мелким.

Направление движения образца по наждачной бумаге или положение образца относительно направления круга при смене сорта бумаги изменяли на 90° для лучшего удаления гребешков и рисок, созданных предыдущим шлифованием.

Механическим полированием удаляли оставшиеся после шлифования мелкие риски. Полирование проводилось на вращающемся круге с натянутым или приклеенным полировальным материалом (тонкое сукно), на который непрерывно или периодически наносили абразивное вещество с очень мелкими частицами (оксид хрома). Эти абразивные вещества предварительно замачивают в воде, а затем поливают ими круг. Частота вращения круга диаметром 250 мм составляла 400 – 600 об/мин.

Полирование считается законченным, когда поверхность образца приобретает зеркальный блеск и даже под микроскопом не видны риски или царапины.

После полирования микрошлиф промывали водой, затем, если сплавы окисляются, промывали спиртом и просушивали фильтровальной бумагой.

Готовый шлиф подвергали травлению. Для травления шлифов применяют различные реактивы [63]. В нашем случае для цинковых сплавов использовался раствор: [5 мл HNO_3 ; 100 мл спирта].

Микрошлиф погружали полированной поверхностью в реактив, и через некоторое время (продолжительность травления составляет 2 – 3 секунды) вынимали; на полированной поверхности шлифа цинковая фаза приобретает темный матовый цвет, травление считают законченным, шлиф промывают водой; после этого шлиф просушивают спиртом, аккуратно прикладывая к нему лист фильтровальной бумаги.

Исследования микроструктур проводились с помощью микроскопа METAM PB-21-1, рисунок 18, оборудованного цифровой камерой высокого разрешения Myscope 130M при увеличениях x100 и x200. Камера была подключена к ПК, на котором установлено программное обеспечение Image Expert. Фотографии макроструктур были получены при помощи цифровой фотокамеры при увеличении x8.



Рисунок 18 – Микроскоп металлографический ЛОМО МЕТАМ РВ-21

Микроскоп МЕТАМ РВ-21-1 предназначен для визуального наблюдения микроструктуры металлов, сплавов и других непрозрачных объектов в отраженном свете при прямом освещении в светлом и темном поле, а также для исследования объектов в поляризованном свете и методом дифференциально-интерференционного контраста (ДИК).

2.5 Методика микрорентгеноспектрального анализа (МРСА)

Исследования проводились методом микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) при помощи сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 SBH с системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа Oxford Instruments Advanced AZtecEnergy. На рисунке 19 изображён электронный сканирующий микроскоп TESCAN VEGA 3 SBH.



Рисунок 19 – Электронный сканирующий микроскоп TESCAN VEGA 3 SBH с системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа Oxford Instruments Advanced AZtecEnergy

Перед испытанием образцы должны быть тщательно очищены, чтобы не образовывались газообразные продукты, затрудняющие получение требуемого вакуума при откачке микроскопа и загрязняющие его колонну. Необходимо проводить очистку образцов в различных растворителях, например, ацетоне, в ультразвуковых ваннах.

Использовали режимы отраженных электронов (BSE) и вторичных электронов (SE). Траектория отраженных электронов носит прямолинейный характер. Число отраженных электронов зависит от атомного номера элементов вещества объекта. Чем больше атомный номер зондируемого вещества, тем

больше электронов содержат атомы, тем интенсивнее обратное рассеяние быстрых электронов и тем светлее будут выглядеть эти участки. Таким образом, при этом режиме работы микроскопа достигается максимальный фазовый контраст.

Энергия вторичных электронов невелика (порядка 10 эВ). Поэтому вторичные электроны, образуемые на значительной глубине, рекомбинируют с ионизированными атомами, и область объекта, которая дает эффект вторичной электронной эмиссии, имеет глубину менее 50 нм и диаметр, лишь немного превышающий диаметр электронного зонда. Поэтому изображение во вторичных электронах имеет гораздо лучшее разрешение, чем изображение в отраженных электронах (с увеличением до 100000 крат).

В рамках исследований проводилось изучение химического состава и распределения химических элементов в образцах после пайки.

Глава 3 Исследование разрушения оксидной пленки алюминия при нанесении припоя методом трения

Для обеспечения физического контакта припоев с паяемым металлом необходимо разрушить оксидную пленку на металле в процессе пайки и защитить паяемый металл от окисления. Однако, наличие на контактных поверхностях соединяемых алюминиевых деталей пленки окиси алюминия создает значительные трудности при пайке.

Исходя из литературного обзора, обеспечить удаление оксидной пленки в условиях бесфлюсовой пайки можно, применяя наиболее сильное воздействие – абразивную пайку. Абразивная пайка может быть успешно выполнена при натирании контактирующих поверхностей соединяемых деталей прутком припоя. Применяя трение полутвёрдого материала припоя по поверхности нагретого алюминия, роль абразива играет его твердая торцовая часть, а оксидная пленка алюминия разрушается и цинковый припой, попадая в локальные разрушенные участки плёнки, смачивает алюминиевую подложку и растекается по поверхности. Но необходимо исследовать при каких температурах и условиях происходит смачивание и растекание цинкового припоя по алюминиевой поверхности.

3.1 Исследование разрушения оксидной пленки алюминия в зависимости от температуры нанесения припоя

С повышением содержания алюминия в цинковом припое или меди в цинк-алюминиевом, температурный интервал плавления увеличивается, согласно диаграмме состояний сплавов.

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

На рисунке 20 представлена гистограмма минимальной температуры образования адгезионного соединения между подложкой и цинковым припоем в зависимости от содержания алюминия в припое. Анализ данных показывает снижение минимальных температур образования адгезионного соединения цинковых припоев с содержанием алюминия до 4 %. Это объясняется тем, что согласно равновесной диаграмме состояния Zn – Al [64], приближаясь к эвтектической точке *e* (Zn – 5 % Al, 381 °С), температурный интервал плавления припоев уменьшается.

С дальнейшим повышением содержания алюминия в припое Zn – Al (8 – 22 % Al) наблюдается повышение температур. Образцы, содержащие 8 % Al и 15 % Al, согласно равновесной диаграмме состояния Zn – Al, имеют одинаковую температуру солидуса – 381 °С, соответствующую эвтектике. Согласно полученным данным, с увеличением содержания алюминия, повышается температура ликвидуса, в следствии чего повышается минимальная температура образования адгезионного соединения, при этом она приближается к температуре ликвидуса сплава или превышает её.

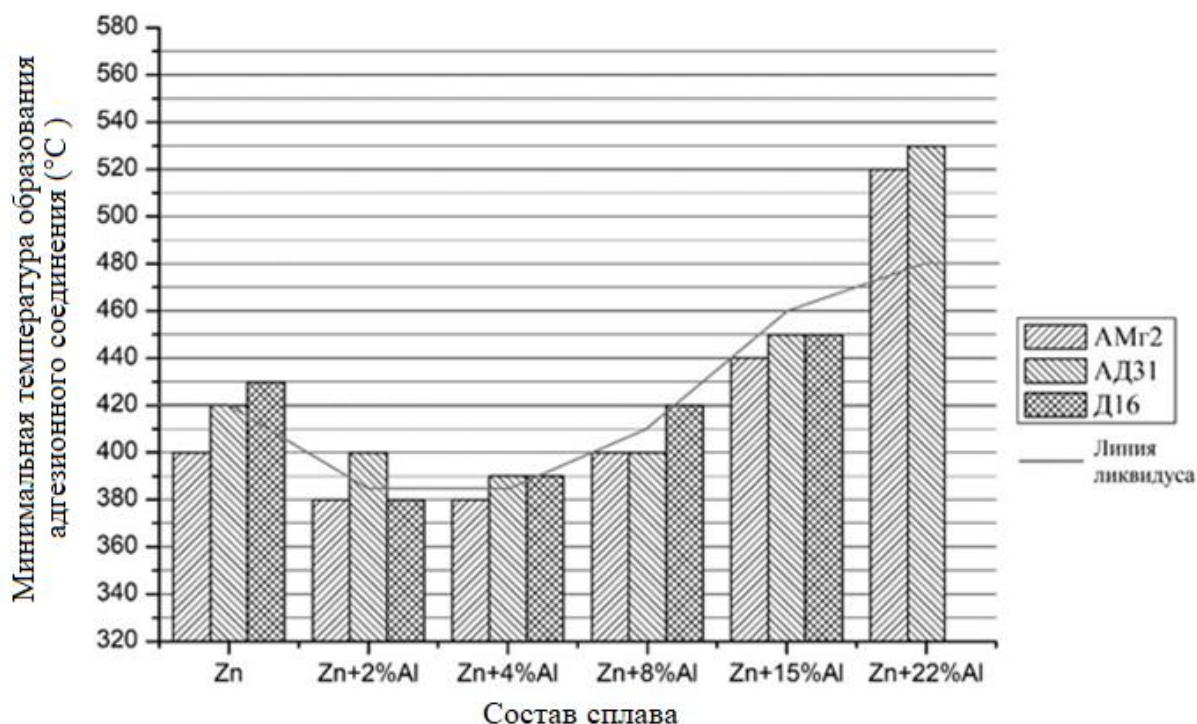


Рисунок 20 - Зависимость минимальной температуры образования адгезионного соединения от содержания Al в припое

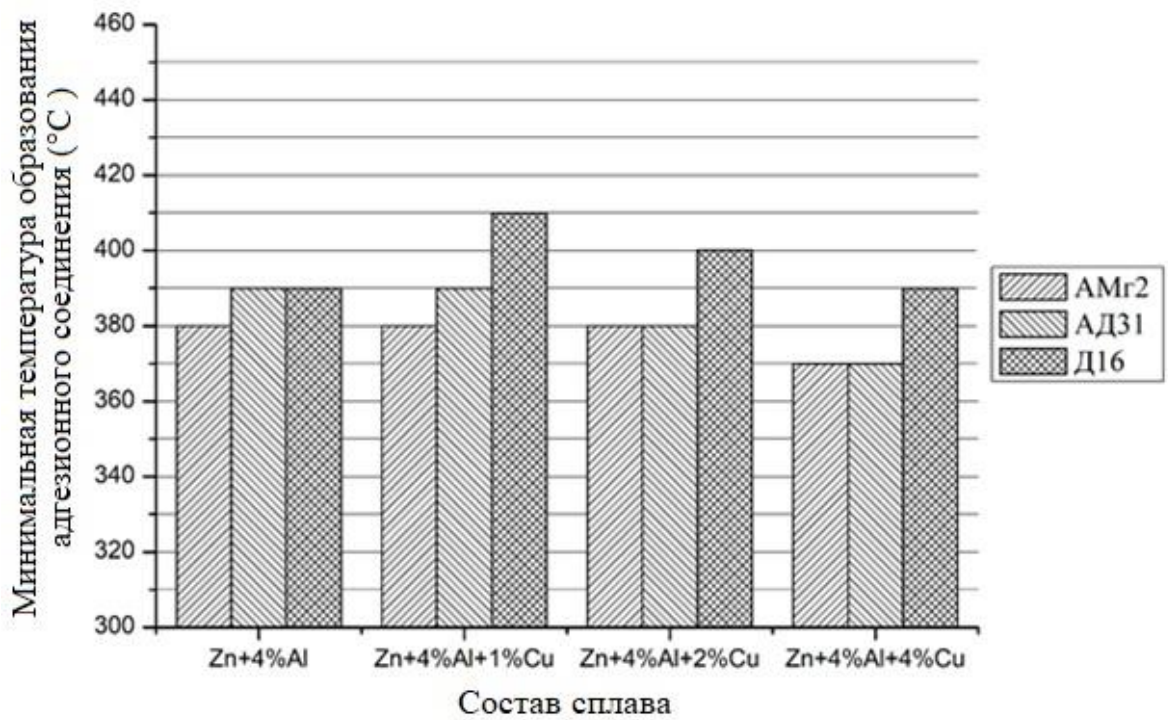
В образце, содержащем 22 % Al идёт неравновесная кристаллизация с образованием эвтектики, но доля этой эвтектической составляющей значительно меньше, чем в сплавах с меньшим содержанием алюминия [65]. Интервал точек плавления припоя находится от 427 °С до 490 °С. Минимальные температуры образования адгезионного соединения на подложках из алюминиевого сплава АМг2 и АД31 равны 520 °С и 530 °С соответственно, что выше температуры ликвидуса припоя на 30 – 40 °С. Это можно объяснить тем, что с повышением содержания алюминия, движущая сила растворения падает, средний состав припоя становится ближе к алюминию и температура плавления повышается. К тому же, при повышении температуры плавления припоя, затрачиваемая энергия на нагрев алюминиевой подложки увеличивается, эти и объясняется более высокими минимальными температурами образования адгезионного соединения.

Припой состава Zn – 22 % Al на подложке из сплава Д16 не расплавился и не растёкся, так как температура солидуса сплава Д16 составляет 502 °С, а температура плавления припоя 490 °С.

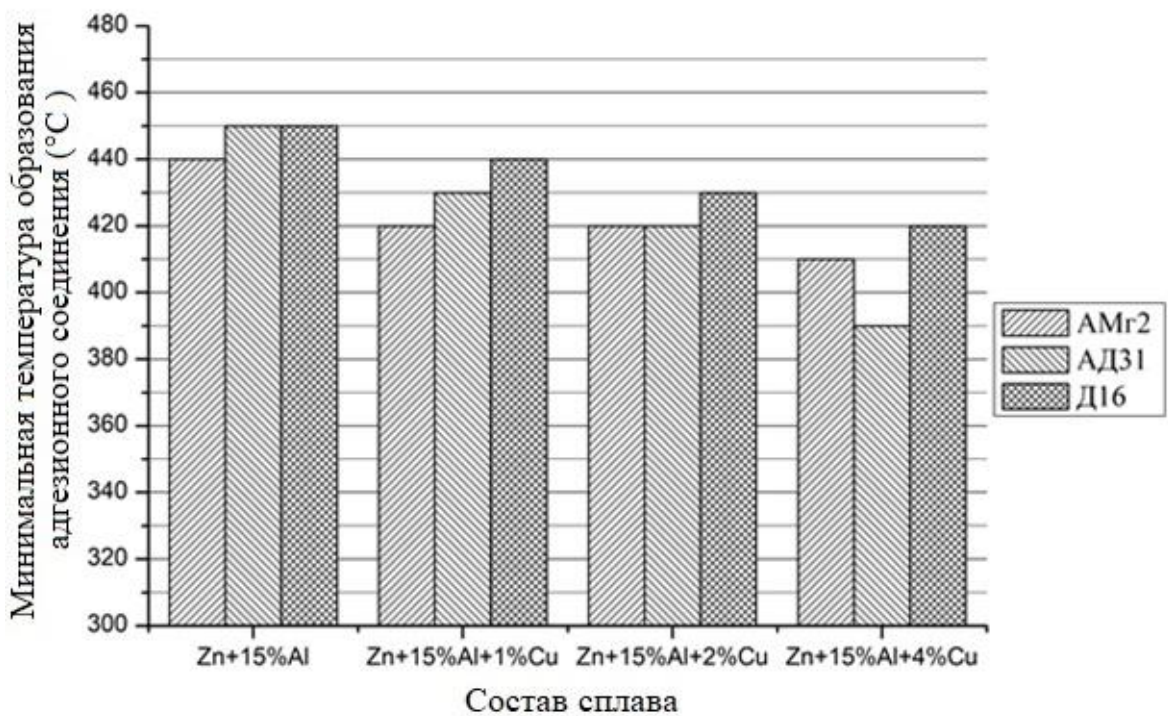
В большинстве случаев минимальные температуры образования адгезионного соединения, в среднем, выше температур ликвидуса этих сплавов.

Медь хорошо растворяется в цинке с образованием твердого раствора меди в цинке. При этом температура плавления цинковых припоев несколько возрастает. Медь вводят в цинковые припои вместе с алюминием с целью улучшения смачиваемости ими алюминиевых сплавов, повышения растекаемости припоев и увеличения прочности паяных соединений [23].

Для исследования влияния содержания меди на минимальные температуры образования адгезионного соединения припоев, были выбраны доэвтектический (Zn4Al) и заэвтектический (Zn15Al) сплавы и добавлены в них 1 %, 2 % и 4 % меди. На рисунке 21 показаны гистограммы минимальных температур образования адгезионного соединения между алюминиевой подложкой и припоями Zn4Al и Zn15Al в зависимости от содержания в них Cu.



а)



б)

Рисунок 21 - Зависимость минимальной температуры образования адгезионного соединения от содержания Cu в припое Zn4Al (a) и Zn15Al (b)

Как видно из результатов экспериментов, с увеличением содержания меди от 1 % до 4 % в сплавах цинк-алюминиевых припоев, минимальные температуры образования адгезионного соединения снижаются, в среднем на 10 °С на каждый процент добавленной меди. В соответствии с тройной диаграммой состояния Al – Cu – Zn, добавление меди приводит к снижению температуры ликвидуса этих сплавов, а соответственно и к снижению минимальных температур.

Проведя анализ полученных гистограмм можно заметить, что минимальные температуры образования адгезионного соединения на подложке алюминия из сплава Д16 выше, чем на других материалах, в среднем на 20 °С. Возможно, это связано с более плотной плёнкой на поверхности основного металла, из-за повышенного содержания Mn (0,3 – 0,9 % мас.) и Mg (1,2 – 1,8 % мас.) в сплаве Д16.

3.2 Исследование зависимости площади растекания от шероховатости поверхности сплава АД31 на примере припоя Zn – 4 % Al

Ещё одной задачей исследования, стояла оценка влияния шероховатости поверхности основного металла на площадь растекания припоя по этой поверхности. Для этого поверхность алюминия была обработана наждачной бумагой различной зернистости и использован цинковый припой.

Исходя из предыдущего эксперимента, все эффекты растекания с припоями разных составов, происходят аналогично и по одним законам, но для дальнейших исследований был выбран припой Zn – 4 % Al в качестве основного используемого для экспериментов, из-за его приближенности к эвтектике и наименьшего температурного интервала плавления.

В момент трения, в точке касания припоя с подложкой, происходит подплавление первого слоя, который способен уже растворять алюминий. Эта первая жидкая фаза при трении попадает под пленку и происходит растекание припоя по подложке.

На рисунке 22 показаны изображения растекшейся капли припоя по не обработанной поверхности и поверхности, обработанной абразивными частицами со средним размером зерна – 25 мкм, что соответствует шлифовальной бумаге марки P800.

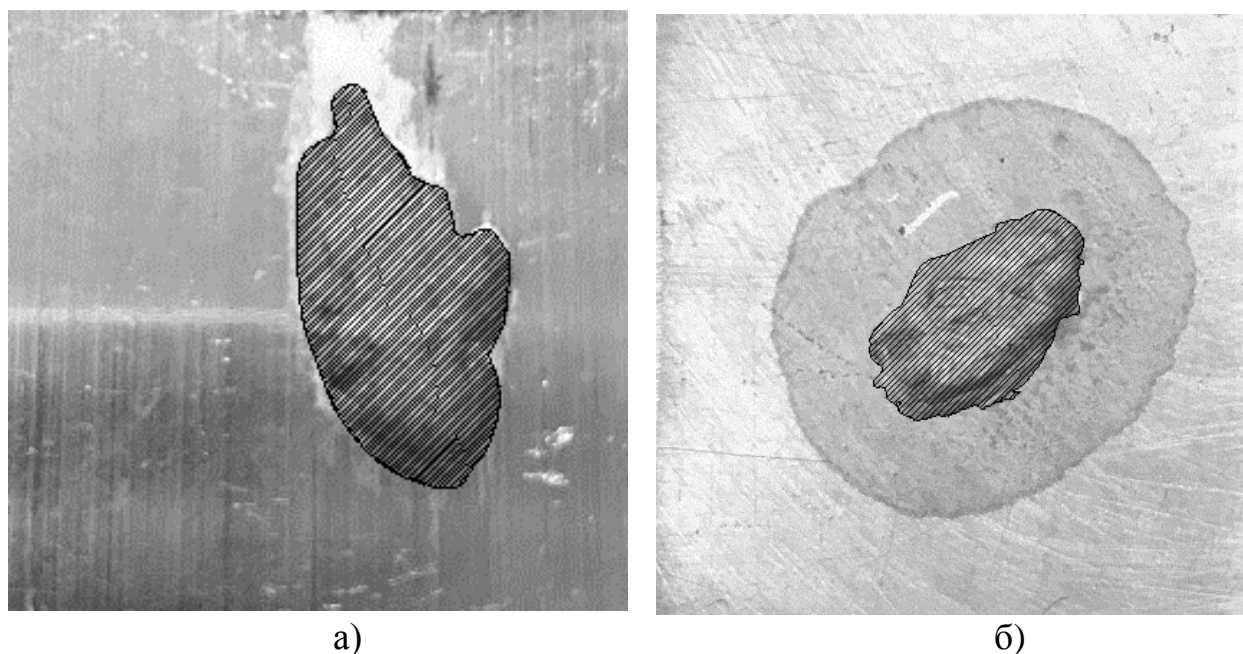


Рисунок 22 - Снимок поверхности подложки с растёкшимся припоем без обработки поверхности (а) и с обработкой абразивными частицами со средним размером зерна – 25 мкм (б)

На снимках поверхности подложек хорошо заметно, что на поверхности, обработанной наждачной бумагой, припой растекается под оксидной пленкой и имеет ярко выраженный ореол. На рисунке 22 хорошо видна зависимость величины ореола растекания от шероховатости обработанной поверхности, чем больше шероховатость поверхности, тем на большую площадь растекается припой.

Микронеровности на обработанной поверхности алюминия представляют собой хаотично пересекающиеся линии, углубленные на величину среднего размера зерна, соответствующей шлифовальной бумаги. На изображении, полученном с электронного микроскопа, рисунок 23, хорошо видны эти

пересекающиеся линии, выступающие в последствии капиллярными каналам, по которым припой начинает движение, смачивая поверхность и затекая под оксидную плёнку алюминия. Растекание жидкого припоя и смачивание им поверхности твердого тела сопровождается увеличением площади растекания.

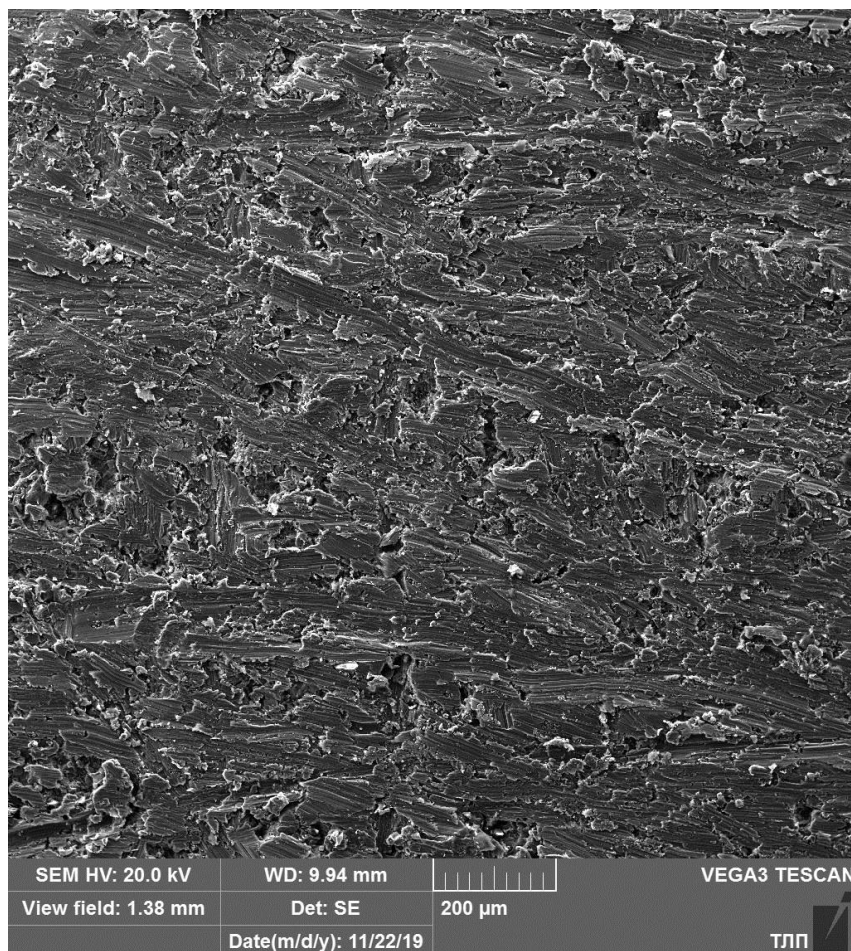


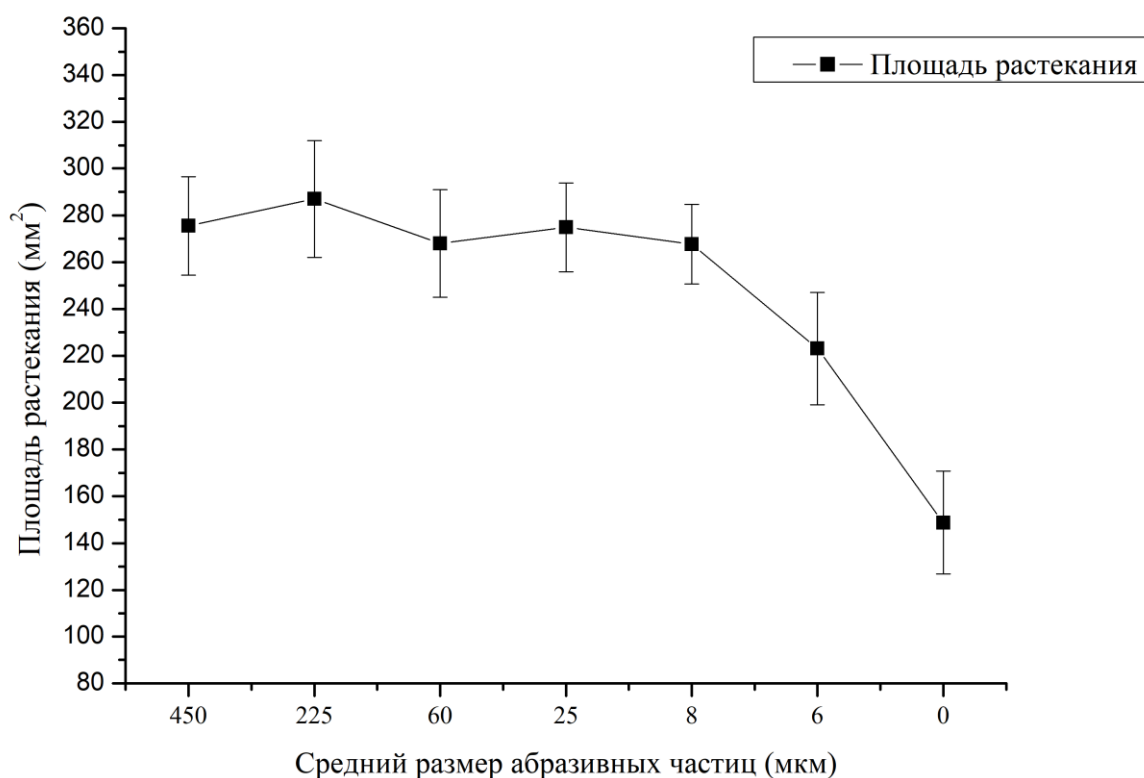
Рисунок 23 - Электронное изображение поверхности подложки после обработки шкуркой зернистостью P80

Измерения шероховатости поверхности из сплава алюминия АД31 представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Шероховатость поверхности алюминия АД31

Маркировка абразивного полотна	Ra, мкм
P40	3,083
P80	2,165
P240	0,976
P800	0,738
P1500	0,641
P2000	0,771

В результате проделанных экспериментов были определены площади растекания припоя по поверхности подложки из алюминиевого сплава АД31 в зависимости от среднего размера абразивных частиц, обрабатываемых



поверхность алюминия.

Полученный график зависимости изображен на рисунке 24.

Рисунок 24 - Зависимость площади растекания припоя Zn – 4 % Al от среднего размера абразивных частиц

Площадь растекания припоя на поверхности не обработанной шлифовальной бумагой составляет – 148 мм², а при обработке поверхности абразивными частицами со средним размером зерна 6 мкм, что соответствует маркировке P2000, площадь растекания увеличивается до 223 мм² (увеличение на 66,6 %). Максимальные значения площади растекания достигаются при обработке поверхности частицами со средним размером зерна 450 мкм и 225 мкм (марки P40 и P80) и составляют 275 мм² и 287 мм² соответственно.

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.

3.3 Поверхностное растекание по алюминию на примере припоя Zn – 4 % Al и изучение его состава

В ходе предыдущих экспериментов было 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, расползающийся 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 растекшимся припоем Zn – 4 % Al при температуре 420 °С на рисунке 25, показывает на какую площадь происходит растекание этого ореола.



Рисунок 25 - Поверхность сплава АД31 с растекшимся припоем
Zn – 4 % Al при температуре 420 °С

Также, методом микрорентгеноспектрального анализа был проведён качественный фазовый анализ и поэлементный химический анализ состава ореола. Была проведена линия через паяный шов и построен график распределения элементов. Результаты исследований можно наблюдать на рисунках 26 и 27.

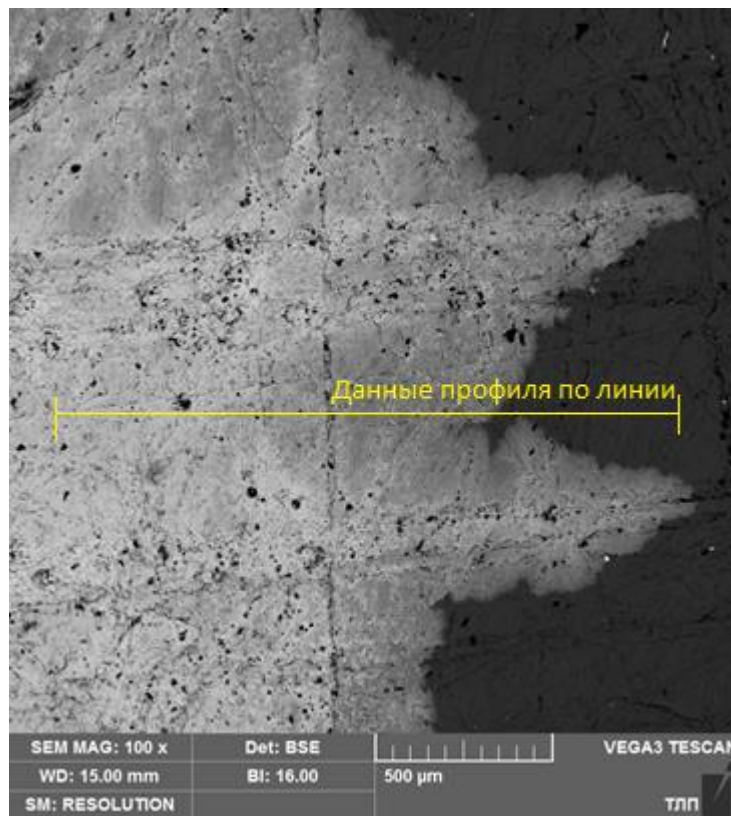


Рисунок 26 – Микроструктура поверхности сплава АД31 с растекшимся припоем Zn – 4 % Al при температуре 420 °С

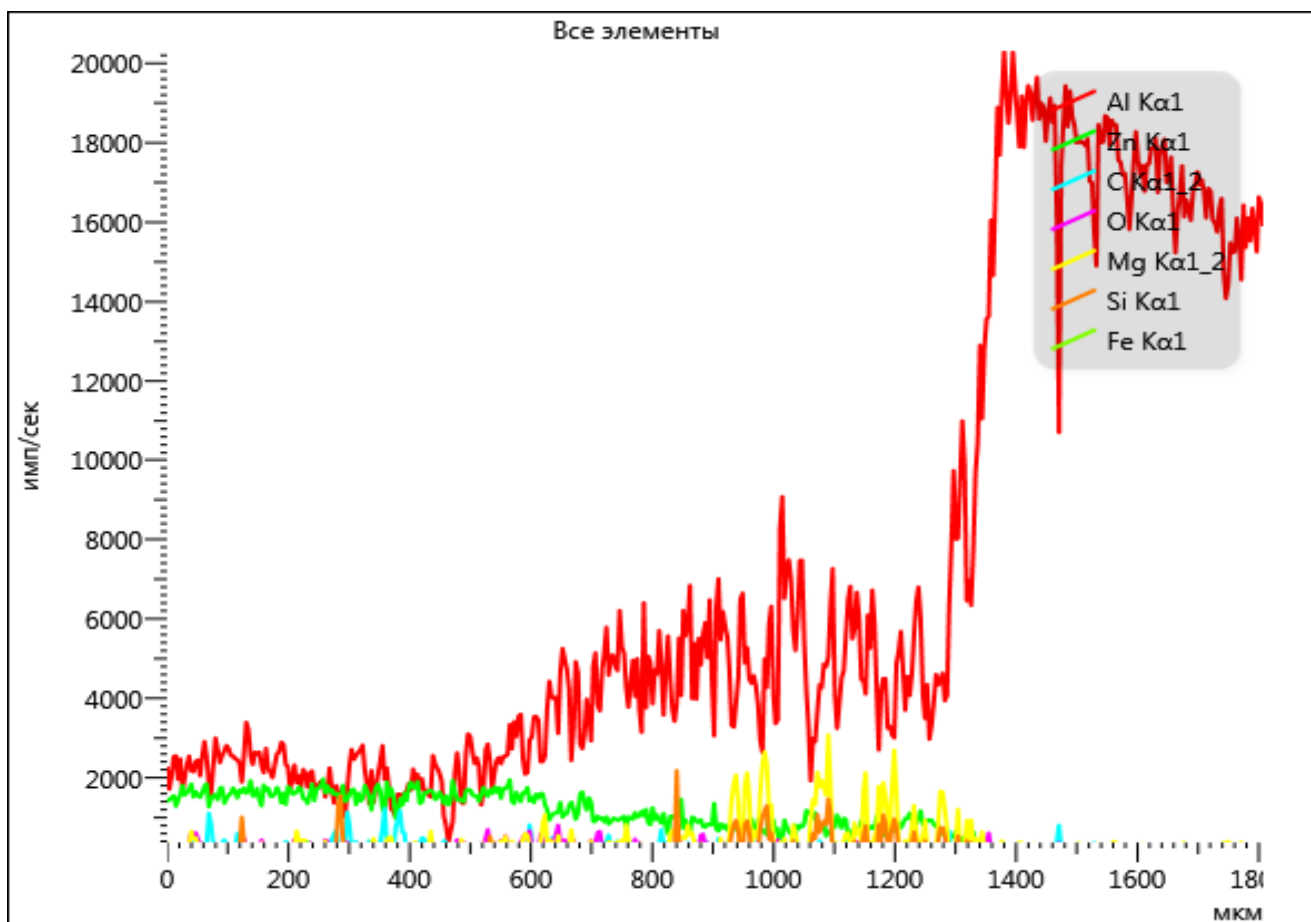


Рисунок 27 – Распределение элементов образца из сплава АД31 с растекшимся припоем Zn – 4 % Al при температуре 420 °С

Анализ графика распределения элементов, показал, что ореол, в основном, представляет из себя цинковый припой, где содержание цинка, по мере растекания припоя по поверхности, уменьшается. Происходит взаимное проникновение и растворение в цинковом припое алюминиевого основания. На границе, где движение припоя заканчивается, было обнаружено повышенное содержание таких элементов как магний и кремний. Для более подробного изучения, были составлены и проанализированы карты распределения элементов, рисунок 28.

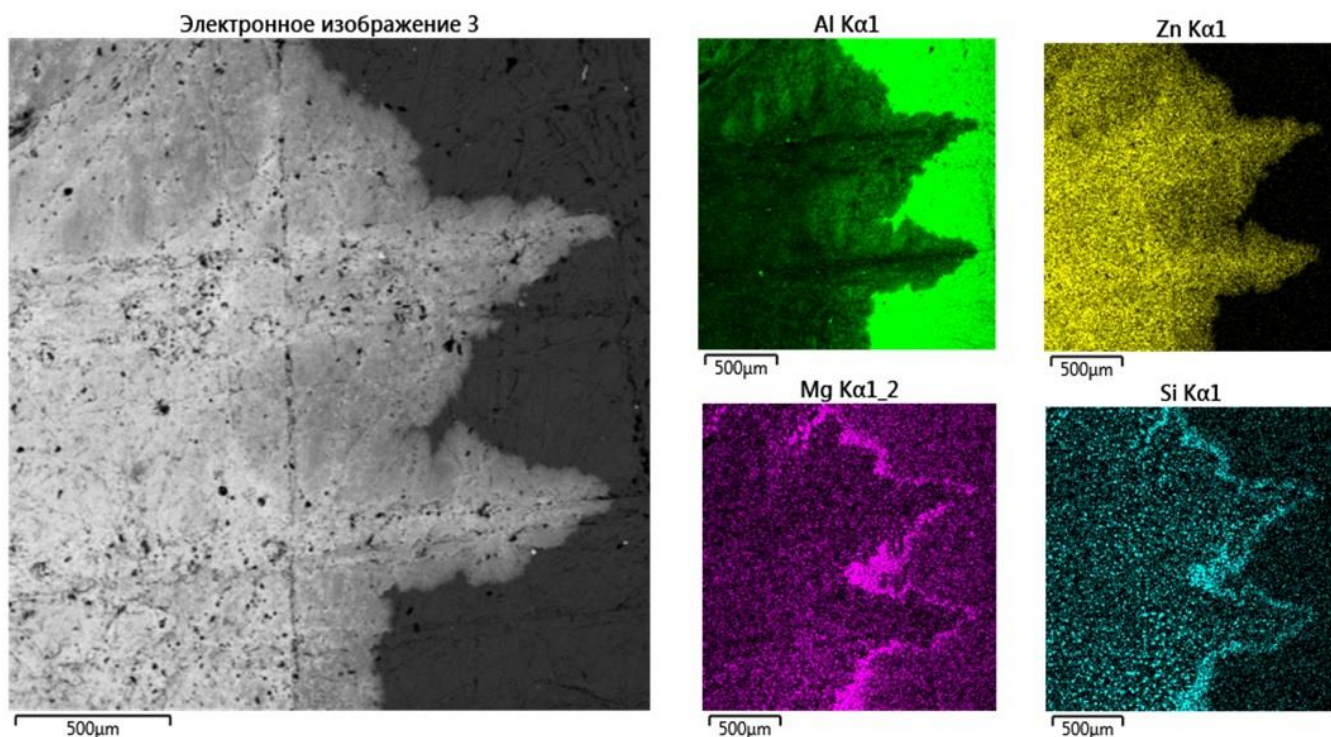


Рисунок 28 – Карты распределения элементов образца из сплава АД31 с растекшимся припоем Zn – 4 % Al при температуре 420 °С

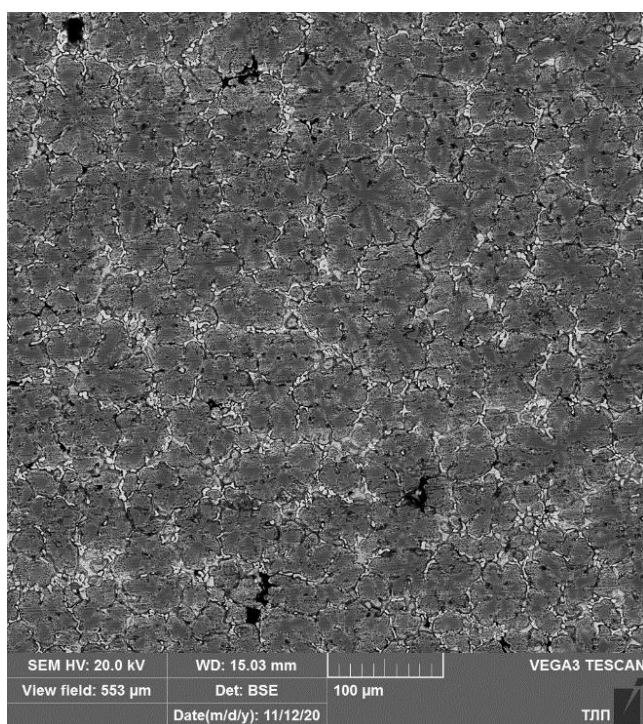
Построение карт в элементах показало неравномерное распределение элементов, по мере протекания жидкости. Было обнаружено, что движение ореола вокруг растёкшейся капли припоя связано с содержанием магния и кремния на границе.

Цинк, одновременно с растеканием, мгновенно начинает растворять алюминий, при этом повышается температура и он прекращает течь, а вот, предположительно, магний, является элементом на поверхности, снижающим температуру плавления припоя, что может усиливать эффект растекания.

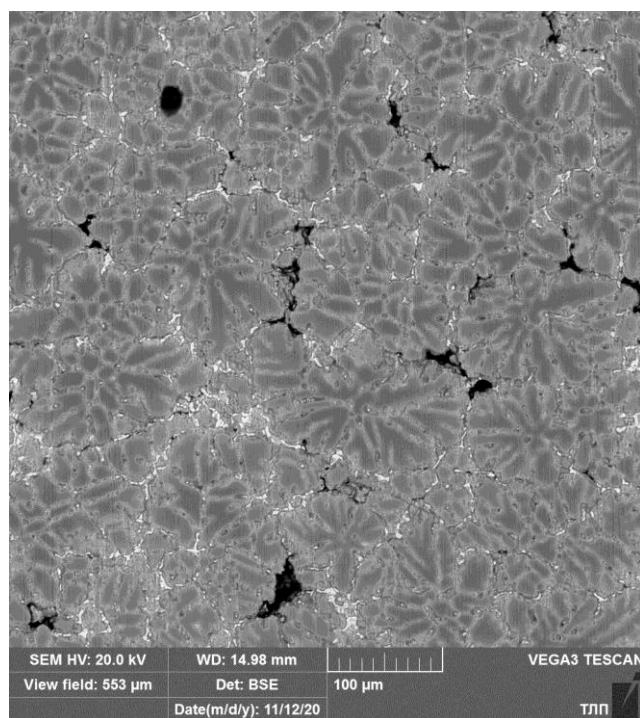
3.4 Исследование влияния температуры пайки на взаимодействие припоя с основным материалом

В работах предыдущих исследователей [22], было доказано, что при пайке алюминия цинковыми припоями, состав паяного шва и его микроструктура, существенно зависят от температуры и времени выдержки. Припой активно растворяет алюминий, и при увеличении температуры слой растворения будет больше.

Для исследования влияния температуры пайки на взаимодействие припоя с основным материалом, был выбран припой состава Zn – 4 % Al – 4 % Cu. Данный припой был выбран ещё и для того, чтобы посмотреть, как изменится состав цинковых припоев с медью при увеличении нагрева. Припой наносился на поверхность алюминия трением прутка о нагретую поверхность основы при температуре 420 °С и 460 °С. Микроструктуры паяных образцов представлены на рисунке 29.



а)



б)

Рисунок 29 – Микроструктура паянных образцов припоем Zn – 4 % Al – 4 % Cu при температуре 420 °С (а) и 460 °С (б)

На рисунке 29 показана микроструктура припоя Zn – 4 % Al – 4 % Cu, в зависимости от температуры пайки. В структуре сплава присутствуют ϵ - фаза, двойная эвтектика ($n + \epsilon$) и тройная эвтектика ($n + \epsilon + a$).

Микрорентгеноспектральным анализом был определен состав припоя в паяном шве при температурах 420 °С и 460 °С, показанный в таблице 6.

Таблица 6 – Состав припоя в паяном шве при различной температуре, масс. %

Температура, °С	O, %	Al, %	Cu, %	Zn, %	Сумма, %
420	7,82	39,47	3,42	49,29	100
460	5,22	52,51	2,39	39,28	100

С повышением температуры пайки, от 420 °С до 460 °С, в структуре припоя наблюдается увеличение размера зерен. Это связано с ростом температуры, зерна в структуре растут по мере увеличения температуры.

Измерение состава припоя показало, что, увеличивая температуру пайки на 40 °С, происходит сильное растворение алюминия цинковым припоем, так, содержание алюминия в припое при 420 °С составляет примерно 40 %, а при 460 °С - 52 %, при этом содержание цинка соответственно уменьшается примерно на 10 %. Полученные значения содержания алюминия в шве (красные точки) были нанесены на диаграмму состояния системы Zn – Al, рисунок 30. Диаграмму состояния рассчитывали в программе Thermo-Calc.

Содержание алюминия в точках линии ликвидуса фазовой диаграммы Zn – Al составляет 9,1 % при 420 °С и 15,2 % при 460 °С. То есть содержание алюминия в сформированном сплаве увеличилось на 23 – 30 % по сравнению с содержанием алюминия в точках на линии ликвидуса Zn – Al фазовой диаграммы при температурах 420 – 460 °С. На рисунке видно, что содержание алюминия близко к точкам на линии солидуса при соответствующей температуре равновесной фазовой диаграммы. Это означает, что неравновесный процесс затвердевания происходит таким образом, чтобы почти совпадать с условиями затвердевания согласно модели Шейля, частичного равновесного затвердевания.

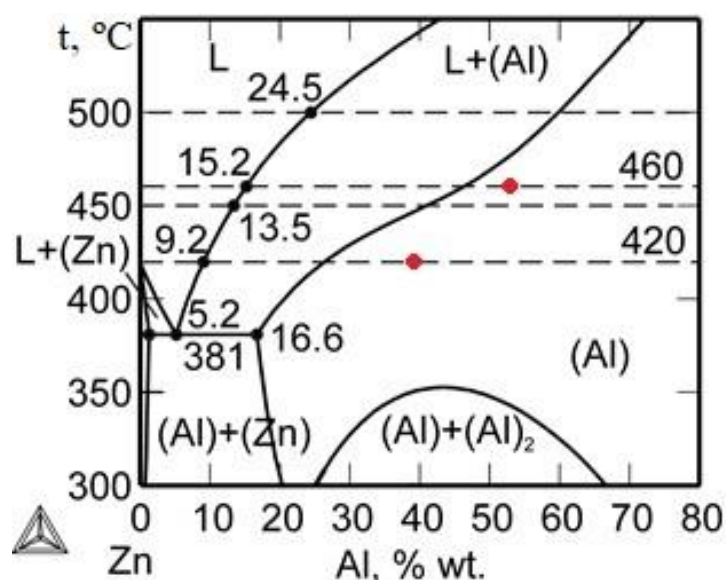


Рисунок 30 – Участок диаграммы состояния системы Zn – Al

Таким образом, идёт взаимодействие расплава с алюминием до достижения равновесного состава жидкости при заданных температурах согласно диаграмме состояния. Полученные данные о составе припоя подтверждают это, как и данные авторов [22,65], у которых состав припоя после изотермического затвердевания совпадал с равновесным составом жидкости согласно рассчитанной фазовой диаграмме Zn – Al в программе Termo-Calc. Если в паяном шве много жидкости, то растворение будет большое, пока вся жидкость не насытится до этого состава, и чтобы этого не происходило, необходимо уменьшать количество жидкой фазы в шве.

3.5 Выводы по главе 3

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. С увеличением содержания алюминия, повышаются температуры ликвидуса цинк-алюминиевых припоев, в следствии чего повышаются минимальные температуры образования адгезионного соединения цинковых припоев с алюминиевой подложкой, при этом они приближаются к температурам ликвидуса сплавов или превышают их.

3. 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.

4. 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.

5. Движение ореола вокруг растёкшейся капли припоя, предположительно, связано с содержанием магния и кремния, который снижает температуру плавления припоя и обеспечивает сохранение жидкости, которая продолжает течь по капиллярам.

Глава 4 Изучение условий, необходимых для растекания цинкового припоя по поверхности алюминия

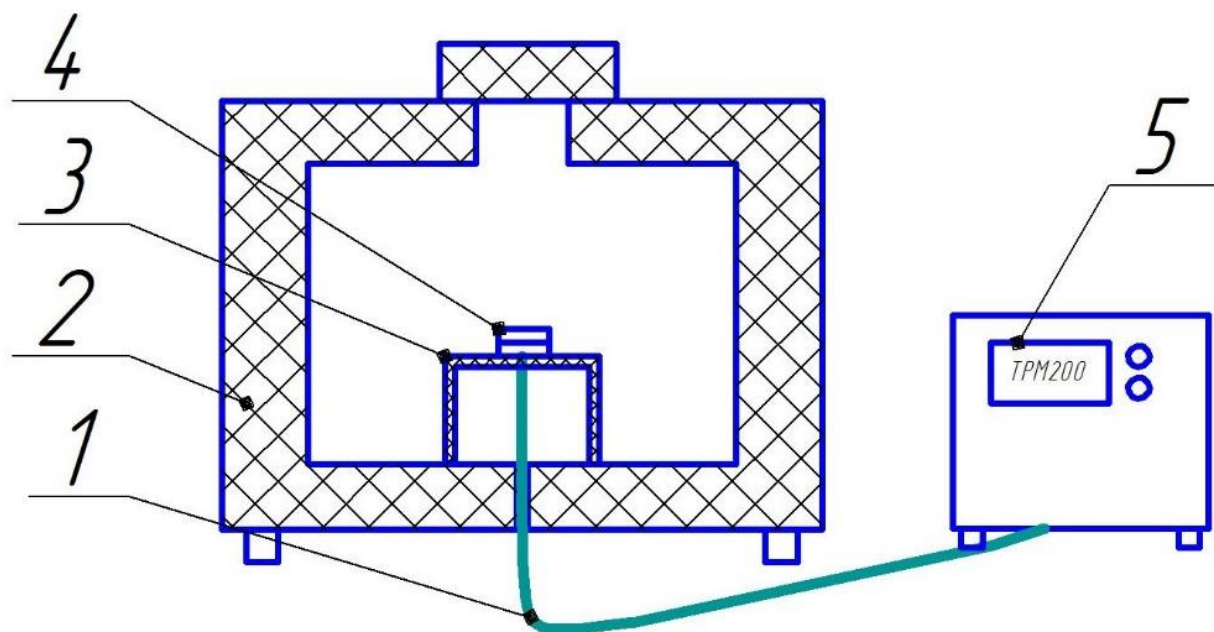
Исходя из литературного обзора, в условиях печной бесфлюсовой пайки термоэлектрических преобразователей, нагрев в печи осуществляется медленно, а скорость роста оксидной пленки очень высока, поэтому без использования защитной атмосферы, оксидная плёнка становится эластичной, и разрушить её практически невозможно. Поэтому при пайке необходимо применять защитную атмосферу в совокупности с применением дополнительного механического воздействия на изделие в процессе пайки.

Анализ возможных методов нанесения припоя на поверхность алюминия и соединения алюминиевых деталей без использования флюса, показал, что, применяя трение полутвёрдого материала по поверхности нагретого алюминия, оксидная пленка алюминия разрушается и цинковый припой, попадая в локальные разрушенные участки плёнки, смачивает алюминиевую подложку и растекается по поверхности. Но применение существующих методов в условиях закрытой печной системы и многочисленных коммутационных соединениях представляется невозможным. Поэтому необходимо было изучить какую достаточно осуществить локальную пластическую деформацию микровыступов и приповерхностных слоев для разрушения оксидной пленки алюминия в процессе пайки, в совокупности с применением защитной среды.

4.1 Методика создания локальной деформации оксидной плёнки в условиях печной бесфлюсовой пайки

Для экспериментов по исследованию влияния локальной деформации оксидной пленки алюминия в условиях печной бесфлюсовой пайки были подготовлены образцы пластин из алюминиевых сплавов АД31 и Д16 размером 30 x 30 мм и толщиной 5 мм. Образцы пластин перед пайкой были обезжирены спиртом, припой Zn – 4 % Al в виде фольги толщиной 200 мкм механически

зачищен наждачной бумагой марки Р320 от внешних окислений и также обезжирен спиртом. Пайка образцов осуществлялась в лабораторной печи с цилиндрическим муфельным нагревателем и управлением на базе ОВЕН ТРМ200 изображенной на рисунке 31.



1 – термопара ХА; 2 – печь муфельная; 3 – столик; 4 – образец;
5 – управляемый прибор ТРМ200

Рисунок 31 – Лабораторная муфельная печь

Образцы перед пайкой помещались в рабочую зону печи, располагаясь на оснастке для позиционирования, изображенной на рисунке 32.

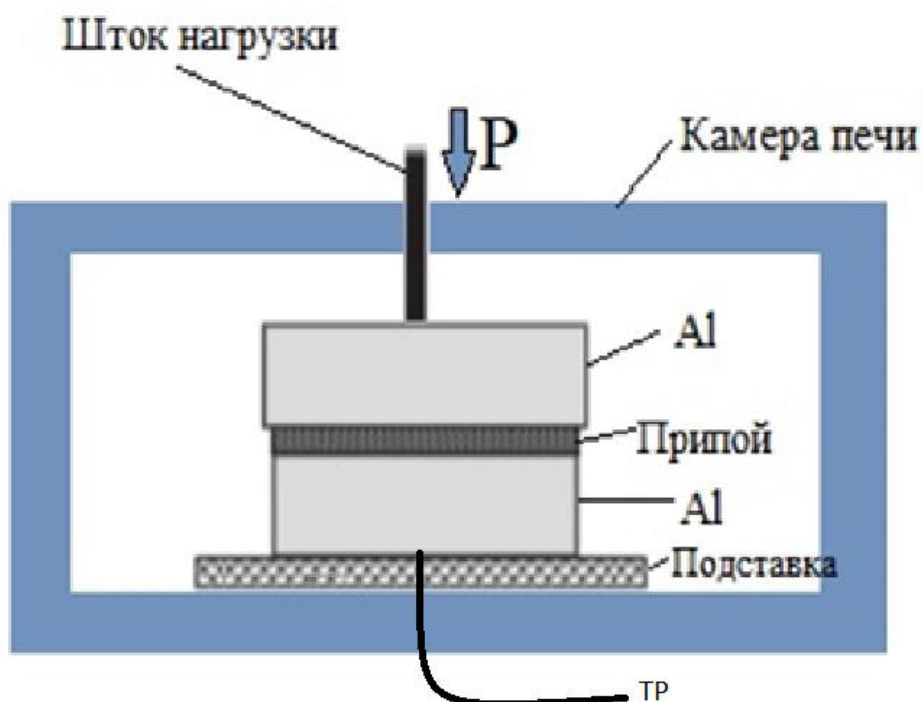


Рисунок 32 – Схема пайки

Пайка алюминиевых образцов проходила по следующим этапам:

1) На подставку устанавливалась одна алюминиевая пластина, снизу в отверстии подставки подводилась хромель-алюмелевая термопара, которая упиралась в образец.

2) На алюминиевую пластину укладывался припой в виде фольги, толщиной 200 мкм, сверху припоя размещалась вторая алюминиевая пластина и опусканием штока нагрузки, через центральное отверстие в камере, производилось поджатие паяемых образцов.

3) Нагрев осуществлялся через установку на контрольно-измерительном приборе ОВЕН ТРМ200 температуры 450 °С.

3.1) Для экспериментов с точечным инструментом воздействия использовались шарики в виде мелких осколков кварца, размером от 0,5 мм до 1,5 мм, которые размещались между алюминиевых пластин, сверху припоя. Сверху штока нагрузки, устанавливался груз массой 2 кг.

3.2) Для экспериментов с продольным инструментом воздействия использовалась проволока из нержавеющей стали диаметром 0,5 мм, которая располагалась сверху припоя, между паяемых пластин алюминия. В момент расплавления припоя, крышка камеры отодвигалась, проволока выдёргивалась из пластин с одновременным их поджатием сверху штоком.

3.3) Для экспериментов с вибрацией, в момент расплавления припоя, сверху сборки, через шток, прикладывалась вибрация частотой 50 Гц, с амплитудой 0,5 мм и продолжительностью воздействия 2 – 3 секунды.

4) После расплавления припоя нагрев прекращался, происходило остывание образцов и их извлечение.

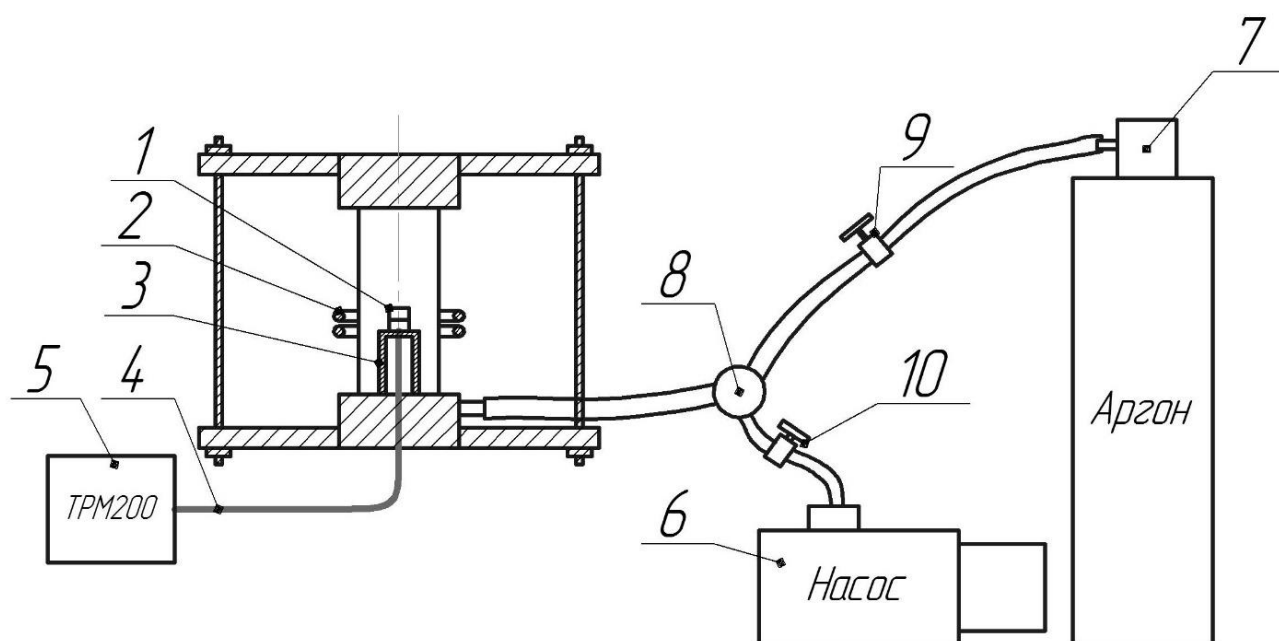
4.2 Методика пайки алюминиевых образцов в защитной среде аргона с приложением давления

Самопроизвольная диссоциация оксидов зависит в основном от парциального давления кислорода в окружающей газовой среде. При уменьшении парциального давления кислорода создаются благоприятные условия для самопроизвольного распада оксидов и восстановления металлов. Для этого используют нейтральные газовые среды, такие как аргон, гелий, азот. Инертные газы предохраняют паяемый металл и припой от окисления в процессе пайки. Пайку в среде защитных газов обычно осуществляют в контейнерах или печах. При этом газ под небольшим избыточным давлением вводят в контейнер после его предварительного вакуумирования. Парциальное давление кислорода внутри контейнера при этом снижается.

Для моделирования процесса пайки в защитной среде, необходимо было сконструировать камеру, в которой можно было бы добиться откачки воздуха до форвакуума, с последующим напуском аргона в камеру. К тому же, важным является условие контроля температуры непосредственно на паяемом образце.

Установка представляет из себя кварцевую колбу, соединённую с обоих концов стальными шайбами через вакуумные уплотнительные кольца. В нижней

шайбе проделано отверстие для подвода хромель-алюмелевой термопары, через резиновую прокладку. Также, в нижней шайбе имеется отверстие для подсоединения резинового шланга, который соединяется через кран и тройник с вакуумным насосом и с баллоном аргона. К нижней и верхней шайбе были приварены направляющие, которые с помощью гаек и шпилек с резьбой позволяли осуществить плотное сдавливание конструкции в момент откачки воздуха из колбы. Внутри колбы устанавливался столик из графита, с отверстием в центре для доступа термопары непосредственно к образцу. Пайка осуществлялась в кольцевом двухвитковом индукторе на высокочастотной установке ВЧУ – 15/66 мощностью 15 кВт, фирмы «ФРЕАЛ и Ко». Общая схема станда для пайки в защитной среде представлена на рисунке 33.



- 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 33 – Стенд для пайки в защитной среде

Для экспериментов были подготовлены пластины из алюминиевого сплава АД31 размером 30 x 30 мм и 5 мм толщиной. Перед пайкой пластины алюминия и припой Zn – 4 % Al в виде фольги, толщиной 200 мкм, подвергались обработке наждачной бумагой марки P320 от внешних окислений, а также обезжиривались спиртом. Давление прикладывалось сверху образцов в виде графитового кубика массой 20 грамм. Температура регулировалась контрольно-измерительным прибором ТРМ200, соединённым с хромель-алюмелевой термопарой.

Пайка образцов проходила по следующим этапам:

1) Внутри кварцевой колбы на графитовую подставку устанавливалась алюминиевая пластина с заранее нанесённой шероховатостью, так чтобы вся паяемая сборка располагалась внутри по середине двухвиткового индуктора.

2) С помощью пинцета на алюминиевую пластину устанавливался закладной элемент припоя в виде фольги, толщиной 200 мкм, а сверху ещё одна алюминиевая пластина.

3) После установки образцов на столик, сверху, для обеспечения давления, устанавливался графитовый кубик массой 20 грамм.

4) Кварцевая колба сверху накрывалась стальной шайбой, и вся конструкция поджималась гайками по направляющим шпилькам.

5) После включения диффузионного насоса, поворотом крана откачки, осуществлялась откачка воздуха из кварцевой колбы, так как объём колбы небольшой, то откачка происходила 2 – 3 секунды. Поворотом крана откачки, откачка воздуха прекращалась, насос выключался.

6) После того как была проведена откачка воздуха, плавно открывая кран подачи аргона, происходило заполнение колбы аргоном.

7) Разогрев осуществлялся ручной регулировкой мощности на индукционной установке с помощью трансформатора до заданных температур.

8) Измерение температуры осуществлялось с помощью хромель-алюмелевой термопары, подключенной к электронному измерительному прибору ТРМ200.

9) После расплавления припоя и выхода на заданную температуру, нагрев прекращался, происходило остывание образцов и открытие колбы для их извлечения.

4.3 Создание локальной деформации оксидной плёнки в условиях печной бесфлюсовой пайки

Анализ литературных данных показал активное применение ультразвуковых колебаний для создания кавитационных эффектов в жидком припое и осуществления качественной пайки. Но отсутствие описания в литературе применения более грубого воздействия в виде вибрации с большой амплитудой колебаний, поставило задачу изучения возможности пайки с приложением вибрации. Поэтому было решено исследовать влияние кратковременной вибрации частотой 50 Гц, с амплитудой 0,5 мм, в течении 2 – 3 секунд.

Эксперименты по приложению вибрации через шток в момент расплавления припоя, показали, что положительный эффект смачивания и растекания припоя по поверхности алюминия на воздухе, достигается при вибрации частотой 50 Гц, с амплитудой 0,5 мм, рисунок 34. Применение защитной атмосферы, защищающей поверхность алюминия от окисления в процессе пайки, в данном случае не нужно, так как, высокая амплитуда колебаний разрушает оксидную пленку на поверхности алюминия. А как только припой попадает под разрушенные от вибрации участки плёнки, он сразу же смачивает поверхность и растекается.

Однако в условиях печной бесфлюсовой пайки, осуществлять пайку термоэлектрических модулей становится невозможным из-за высокой амплитуды колебаний, происходит сильный сдвиг образцов.

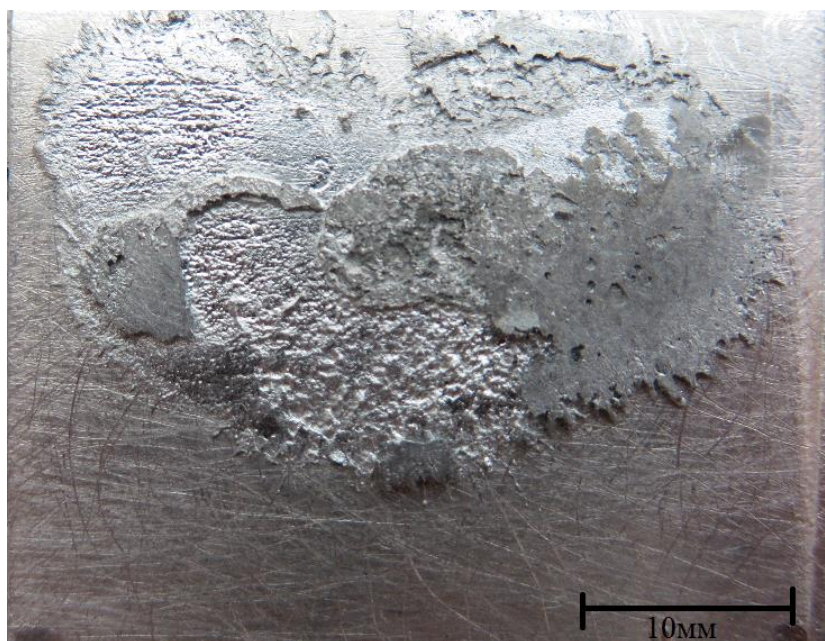


Рисунок 34 – Изображение поверхности разрушения после пайки с применением вибрации частотой 50 Гц

Также необходимо было изучить воздействия, позволяющие осуществить бесфлюсовую печную пайку алюминиевых поверхностей без предварительного лужения. Для этого необходимо было осуществить точечные и продольные воздействия, в момент нагрева, для создания локальных очагов взаимодействия жидкого припоя с поверхностью алюминия. Для точечных воздействий использовались мелкие осколки кварца, размером от 0,5 до 1,5 мм, а продольное воздействие осуществлялось путём выдёргивания нержавеющей проволоки диаметром 0,5 мм из пластин, в момент расплавления припоя.

В результате проделанных экспериментов, точечные воздействия в виде острых осколков кварца не позволили разрушить оксидную плёнку и создать локальные очаги взаимодействия, в виду слабого воздействия на плёнку и в отсутствии защитной атмосферы, такого воздействия недостаточно. Только продольные воздействия, путём выдёргивания проволоки из пластин, и поджатия в момент расплавления припоя, дали положительный эффект растекания, однако, как видно на рисунке 35, на воздухе, без защитной атмосферы, этот эффект не значителен. Припой начинает своё движение и растекание от места

взаимодействия проволоки с алюминием, но оксидная плёнка в контакте с атмосферой, содержащей кислород, снова восстанавливается и не даёт дальше растекаться припою по поверхности алюминия.

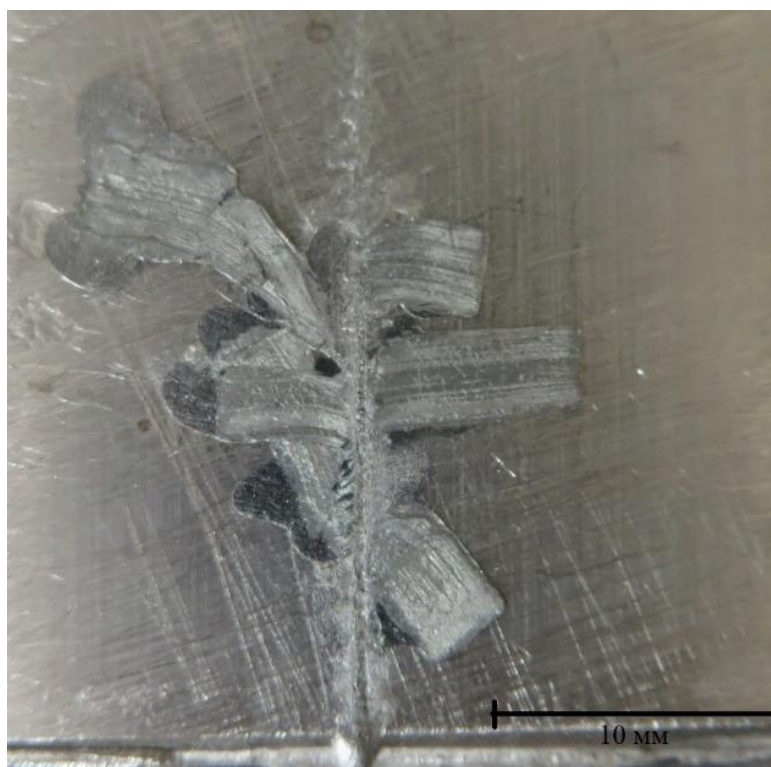


Рисунок 35 – Изображение поверхности после продольного воздействия

В результате получилось, что для осуществления печной бесфлюсовой пайки необходимо применение защитной среды, позволяющей предотвратить рост пленки на поверхности алюминия. А для пластической деформации и разрушения оксидной пленки под объёмом расплава необходимо осуществить приложение давления, суть которого рассмотрим в следующей части главы.

4.4 Изучение процесса пайки в защитной среде аргона с приложением давления

Есть несколько способов применения механического воздействия, позволяющего разрушить оксидную пленку алюминия, это ультразвук, применение которого уже было исследовано, и приложение давления - способ, в

основном применяемый при сварке давлением, за счет пластической деформации микровыступов и приповерхностных слоев, обусловленной приложением внешних сжимающих напряжений и нагревом металла. В данном случае приложение давления является тем самым микродвигом, которого может быть достаточно, для того, чтобы припой начал своё движение под плёнкой.

На рисунке 36 показано, как по мере расплавления припоя, он начинает движение и растекание, идёт движение и разрушение плёнки за счёт трения расплава о выступы на поверхности алюминия, происходит пластическая деформация выступов. Однако на алюминии оксидная пленка возникает с большой скоростью, а печной нагрев идёт медленно, и очищенные поверхности окисляются гораздо быстрее, чем образуется паяное соединение. Поэтому, для обеспечения физического контакта припоев с паяемым металлом необходимо разрушить оксидную пленку на металле в процессе пайки и защитить паяемый металл от окисления.

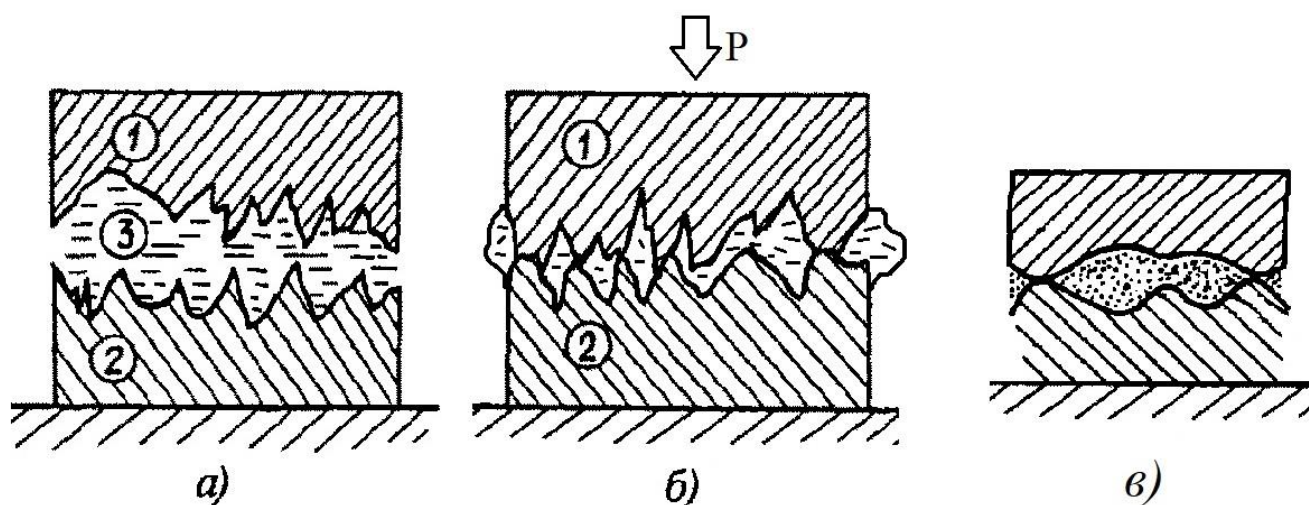


Рисунок 36 – Схема движения припоя при пайке с приложением давления:

1 и 2 – алюминиевые подложки, 3 – припой,

а) в момент плавления припоя; б) после сдавливания;

в) после затвердевания

В результате экспериментов, были получены плотные соединения пластин алюминия из сплава АД31 припоем Zn – 4 % Al. Но для того, чтобы обеспечить

плотные равномерные паяные швы, необходимо предварительно нанести шероховатость на соединяемые пластины, предварительно вакуумировать камеру. Нагрев осуществлять в защитной среде аргона при температурах не ниже 440 °С с приложением давления в месте пайки для создания локальной деформации поверхности алюминия.

Суть применения давления состоит в том, чтобы создать в месте, где происходит пайка, локальную пластическую деформацию поверхности алюминия. Оксидная пленка разрушается, и в присутствии расплава припоя происходит смачивание цинковым припоем поверхности алюминия. С другой стороны, во время приложения давления расплав припоя начинает движение при расплавлении, что также создает благоприятные условия для разрушения оксидной плёнки за счет трения. Доступ кислорода извне отсутствует, что также положительно сказывается на возможности смачивания расплавом припоя поверхности алюминия. Величина давления в процессе пайки не должна превышать предел прочности полупроводникового материала, чтобы предотвратить его деформацию и разрушение. По аналогии с существующей технологией пайки термоэлектрических модулей была предложена пайка в печи в защитной атмосфере.

4.5 Выводы по главе 4

1. 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.

2. 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.

Глава 5 Изучение пайки термоэлектрического элемента к алюминиевой шине

5.1 Оборудование, приборы и методика проведения экспериментов

Для того, чтобы осуществить пайку термоэлектрического модуля с алюминиевой шиной, необходимо на поверхность модуля нанести алюминиевое покрытие, для того, чтобы осуществлялась пайка алюминия к алюминию.

На термоэлектрический преобразователь, с нанесенным барьерным покрытием из никеля и олова, наносилось алюминиевое покрытие газодинамическим методом, который состоит в том, что твердые частицы металла, движущиеся со сверхзвуковой скоростью, прочно закрепляются на поверхности при соударении с нею.

5.1.1 Материалы и оборудование

Для исследования были получены образцы термоэлектрического элемента состава $\text{Bi} - \text{Sb} - \text{Te}$, размером $4,55 \times 4,55$ мм с нанесённым антидиффузионным барьерным покрытием из Ni и Sn . Для предотвращения встречной диффузии атомов и увеличения срока службы термоэлектрических элементов применяют антидиффузионные барьерные слои, разделяющие проводник и полупроводник в месте их контакта.

Алюминиевое покрытие, толщиной $30 - 40$ мкм наносилось газодинамическим методом. Для напыления использовали порошок алюминия с размерами частиц от 20 до 150 микрометров. Исходная толщина покрытия определялась предыдущими исследованиями, о взаимодействии цинкового припоя с основным материалом в зависимости от температуры, насколько сильно припой растворяет алюминий.

В качестве припоя была взята фольга из сплава $\text{Zn} - 4\% \text{Al}$ 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 вырезались закладные элементы в виде квадратов размером 4 x 4 мм. Перед нарезкой закладных элементов и укладкой припоя поверхность ленты подвергалась зачистке абразивной бумагой с зернистостью 60 – 80 мкм.

В качестве образца, паяемого к термоэлектрическому элементу, были подготовлены алюминиевые шины размером 4,55 x 4,55 мм и толщиной 5 мм из сплава АД31.

Пайка термоэлектрических элементов в защитной среде аргона осуществлялась на вакуумной установке УВП – 1 с откачкой камеры до форвакуума и последующим заполнением камеры защитной средой – аргоном.

5.1.2 Методика газодинамического нанесения алюминиевого покрытия на поверхность термоэлектрического преобразователя

Для повышения ресурса и работоспособности деталей машин необходима эффективная защита их поверхностей от износа, коррозии и других воздействий. Среди различных способов применяется метод напыления покрытий, основанный на применении холодного сверхзвукового потока газопорошковой смеси.

Формирование металлических покрытий, при холодном газодинамическом напылении порошков, основано на явлении прилипания движущихся с большой кинетической энергией твердых частиц порошка к поверхности-подложке в процессе их высокоскоростного удара [66].

Начальную скорость частицы получают от подогретого до 300 °С и сжатого до 0,6 МПа воздуха, а затем в сверхзвуковом сопле их скорость увеличивается до нескольких сотен метров в секунду, рисунок 37. После выхода со сверхзвукового сопла частицы движутся со средней скоростью 100 м/с к поверхности детали и ударяются с ней. После соударения около 30 – 40 % частиц закрепляются на подложке, остальная часть рассеивается в окружающую среду.



Рисунок 37 – Принципиальная схема процесса ХГДН

Процесс взаимодействия частиц с подложкой может быть условно разделен на три стадии.

На первой стадии поток высокоскоростных частиц за счет эрозионного воздействия эффективно очищает поверхность подложки от оксидов, масел, рыхлой ржавчины, абсорбированных веществ и других загрязнений. Поверхность активизируется, обнажаются ювенильные участки, формируется развитой микрорельеф поверхности подложки.

Вторая стадия - формирование зоны контакта покрытия с подложкой, ответственной за прочность сцепления. Часть частиц керамики при ударе внедряется в поверхность, образуя прочное механическое сцепление с ней. При соударении металлических частиц с поверхностью подложки происходит их пластическая деформация и образование в пятне контакта химических связей.

На третьей стадии происходит формирование последующих слоев покрытия, т.е. образование основной массы покрытия. При этом падающие частицы взаимодействуют уже не с подложкой, а с такими же частицами, закрепившимися в первом слое. Последовательные удары частиц по закрепившимся на поверхности частицам металла дополнительно деформируют их, уплотняя тем самым покрытие, уменьшая или вовсе устраняя зазоры между

частицами (уменьшая его пористость), увеличивая зоны контакта соседних частиц (повышая когезионную прочность покрытия).

Анализ процесса формирования покрытий и их структуры показывает, что можно выделить несколько основных механизмов, ответственных за сцепление частиц с подложкой и друг с другом, рисунок 38.

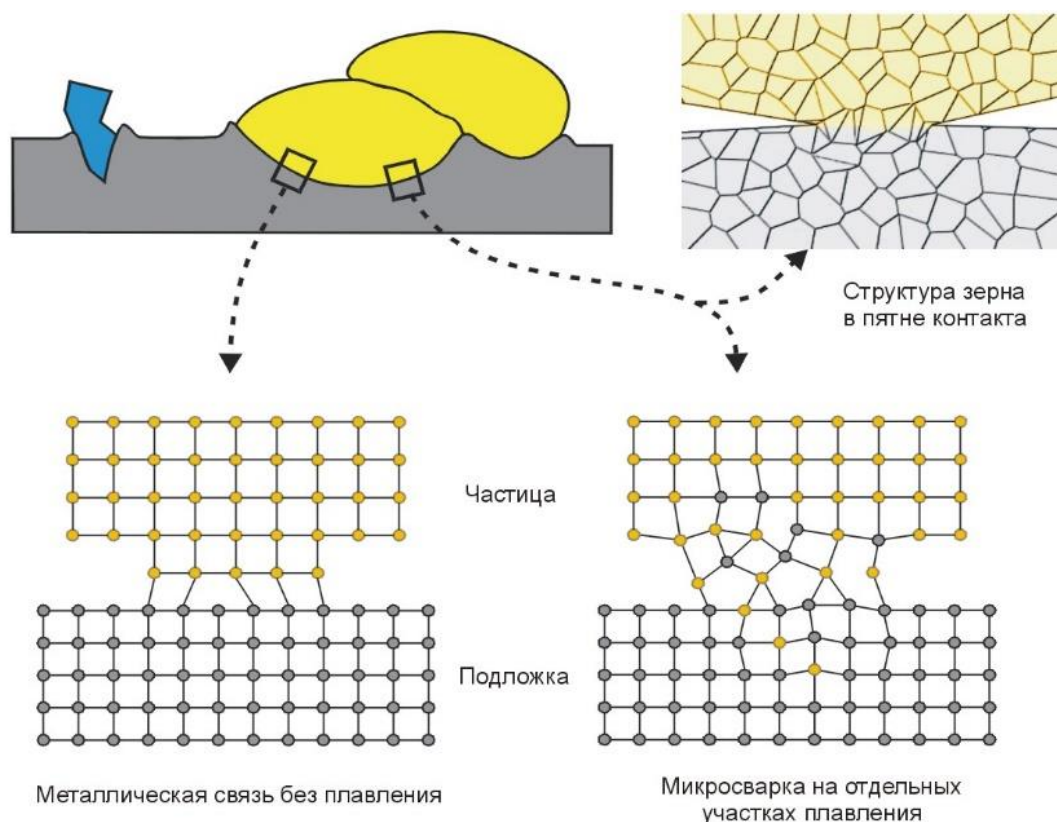


Рисунок 38 - Способ формирования металлических покрытий при ХГДН

Во-первых, тесное соприкосновение кристаллических решеток частиц и подложки (или разных частиц) до образования металлических связей, по крайней мере, на отдельных участках пятна контакта. При этом нигде в пятне контакта не происходит плавления частицы или подложки. Такой механизм сцепления аналогичен механизму сцепления при сварке взрывом.

Во-вторых, на отдельных выступах и неровностях падающих частиц может происходить их плавление и осуществляться точечная микросварка.

В-третьих, при тесном соприкосновении ювенильных поверхностей разнородных материалов может проявляться межмолекулярное взаимодействие этих материалов.

В-четвертых, определенную роль может играть механическое сцепление частиц с подложкой, в частности, при глубоком проникновении частиц.

Особенность структуры покрытий, получаемых газодинамическим способом, заключается в том, что они представляют собой композитный материал, состоящий из металлической матрицы и включенных в нее керамических частиц (или частиц других металлов). В поверхностный слой подложки с определенной регулярностью внедрены керамические частицы. Это подтверждает описанный выше процесс формирования покрытий. Керамические частицы равномерно распределены по всей толщине покрытия, что подтверждает их участие в создании основной массы покрытия. Содержание керамики в порошковом материале является существенным фактором, обуславливающим адгезионную прочность покрытия. Обычно содержание керамики в покрытии может быть задано в диапазоне от 2 % до 25 %.

Технология нанесения покрытий металлов газодинамическим методом состоит в том, что твердые частицы металла, движущиеся со сверхзвуковой скоростью, прочно закрепляются на поверхности при соударении с нею. Сверхзвуковые скорости придаются частицам с помощью сжатого газа. Оборудование для нанесения газодинамического покрытия представлено на рисунке 39.



Рисунок 39 – Установка ДИМЕТ модель 404

Таким образом, использование газодинамического метода нанесения алюминиевого покрытия на термоэлектрический элемент является эффективным, но необходимо обратить внимание на ряд особенностей: во-первых, поверхность покрытия неровная, во-вторых поверхность не спечённая, так как осуществляется механическое взаимодействие, а в-третьих в нанесённом алюминиевом покрытии находятся оксиды, и некоторое количество керамики.

5.1.3 Методика приготовления паяных образцов

Для проведения исследований по возможности соединения термоэлектрических элементов с алюминиевой шиной были подготовлены образцы из алюминиевого сплава АД31 размером 4,55 x 4,55 мм. Алюминиевые шины перед пайкой были промыты от остатков грязи. Перед пайкой паяемые

места были обезжирены. Термоэлектрические элементы с нанесённым покрытием не должны иметь дефектов в виде коробления, повреждений на поверхности, а также должны быть одинаковых размеров. Оснастка для позиционирования образцов представлена на рисунке 40. Пайка осуществлялась в вакуумной печи УВП – 1 в атмосфере аргона и нагреве от 400 °С до 500 °С.

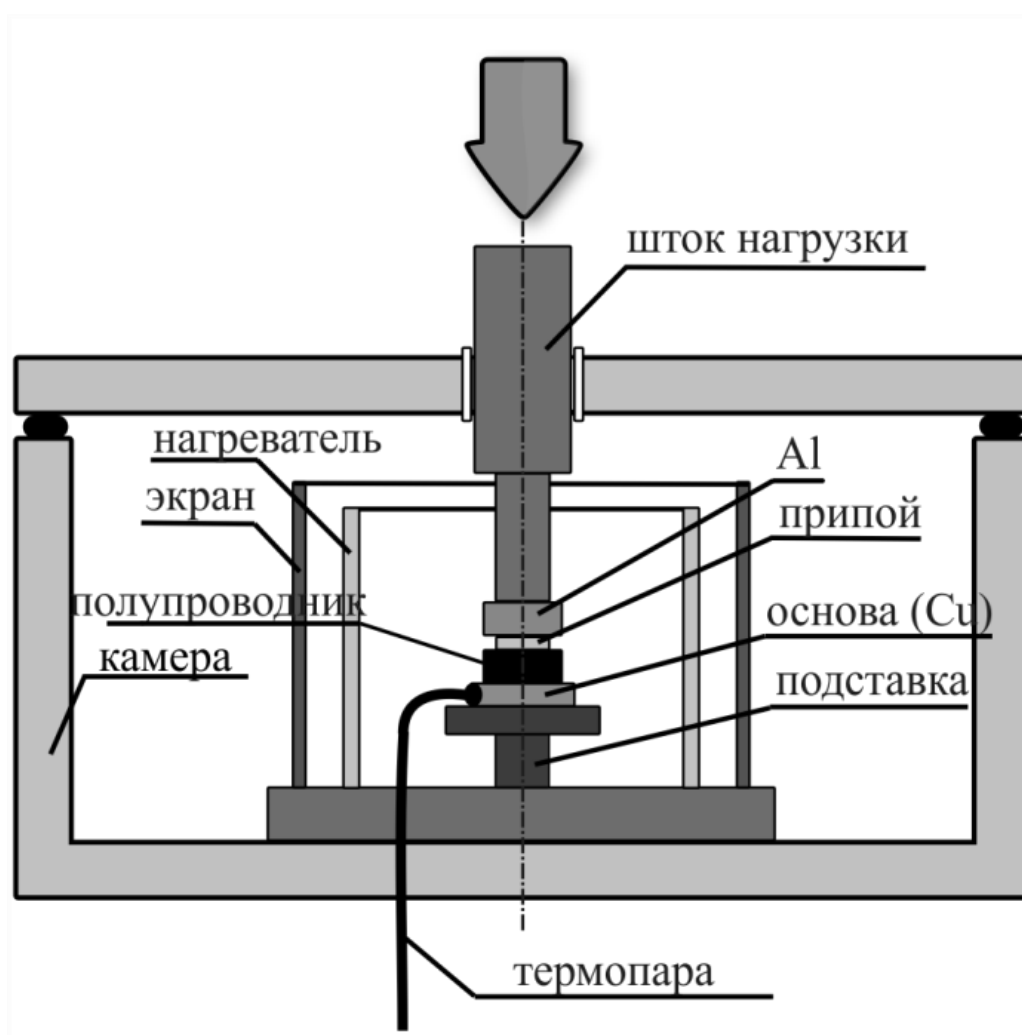


Рисунок 40 – Схема пайки

Пайка термоэлектрических элементов проходила по следующим этапам:

- 1) На подставку устанавливалась медная пластина с отверстием для термопары.

2) На медную пластину устанавливался термоэлектрический элемент с нанесёнными покрытиями.

3) С помощью пинцета на термоэлектрический элемент устанавливался закладной элемент припоя в виде фольги, толщиной 200 мкм, а сверху припоя алюминиевая шина.

4) После установки образцов, выставлялись защитные экраны, и крышка вакуумной камеры, нажатием кнопки «крышка камеры вниз» на панели управления, переводилась в положение «закрыто», общий вид камеры изображён на рисунке 41.

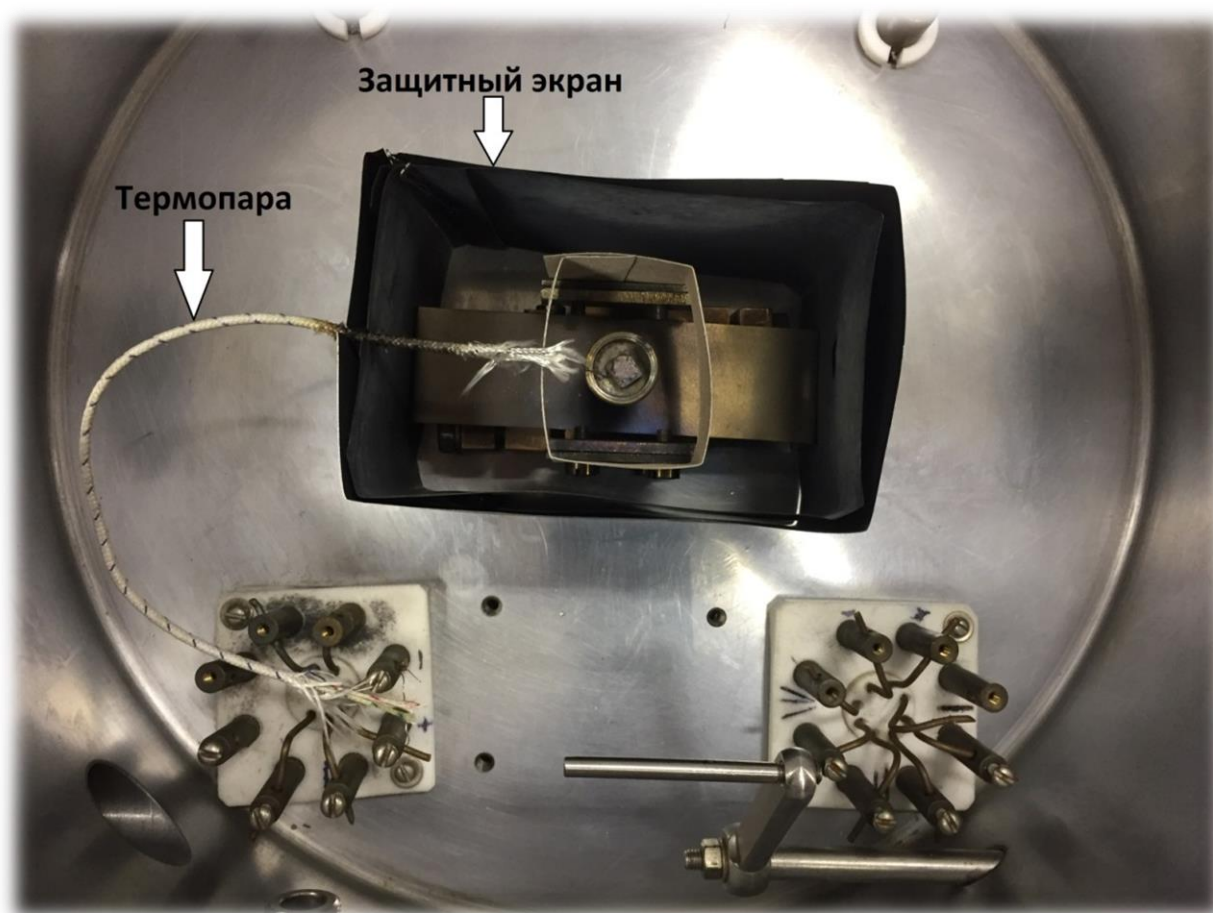


Рисунок 41 – Общий вид камеры вакуумной установки

5) Опусканием штока нагрузки, через центральное отверстие в камере, было проведено поджатие паяемых образцов.

6) Затем проводилась откачка камеры, включение ротационного насоса и последующим напуском аргона через шланг напрямую в камеру.

7) После подачи аргона, клапан, через который осуществлялась подача, закрывался и ротационный насос отключался, общий вид камеры изображён на рисунке 42.

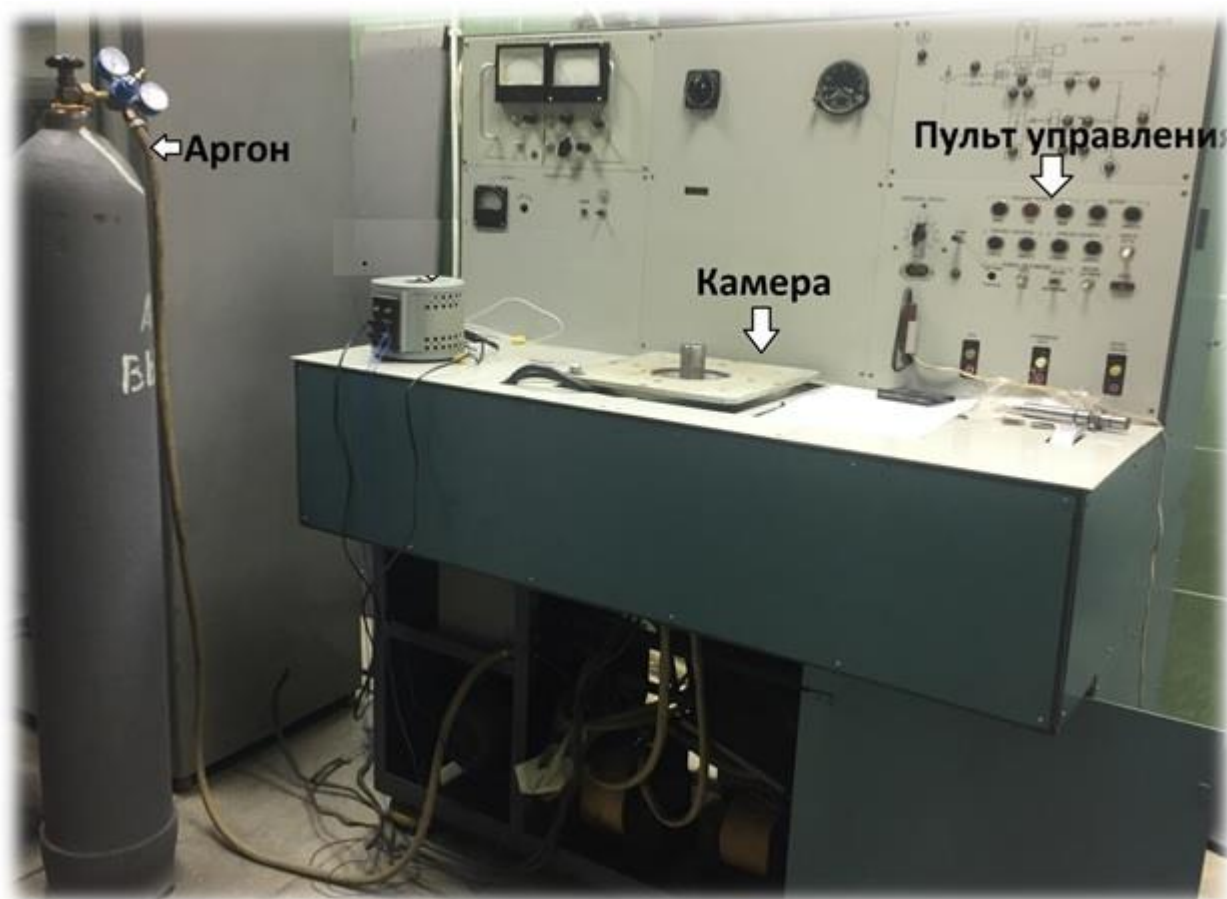


Рисунок 42 – Общий вид вакуумной установки

8) Разогрев производился вручную с помощью трансформатора до заданных температур.

9) Измерение температуры осуществлялось с помощью вольфрам-рениевой термопары, подключенной к электронному измерительному прибору.

10) В момент начала нагрева, сверху штока нагрузки, устанавливался груз массой 2 кг.

11) После расплавления припоя и выхода на заданную температуру нагрев прекращался, происходило остывание образцов и открытие камеры для их извлечения.

5.2 Обсуждение результатов исследований

5.2.1 Исследование прямой пайки термоэлектрического модуля к алюминиевой шине

Так как для предотвращения встречной диффузии атомов и увеличения срока службы термоэлектрических элементов применяется диффузионный барьерный слой из никеля и олова, разделяющий проводник и полупроводник в месте их контакта, его необходимо защитить от окисления.

Поверх иммерсионного золотого покрытия газодинамическим методом наносилось покрытие алюминия толщиной 30 – 40 мкм, для создания благоприятных условий пайки алюминия. Необходимо было проверить целесообразность использования алюминиевого покрытия и сделать вывод о необходимости его использования как слоя для создания паяного соединения и обеспечения смачиваемости.

В результате исследования, были проведены эксперименты с нанесённым алюминиевым покрытием и без алюминиевого покрытия и получены электронные снимки участков паяных образцов, рисунок 43.

Металлографические исследования показали, что на образцах без алюминиевого покрытия происходит растворение покрытия из никеля и олова припоем на основе цинка и наблюдается заметная эрозия полупроводникового материала.

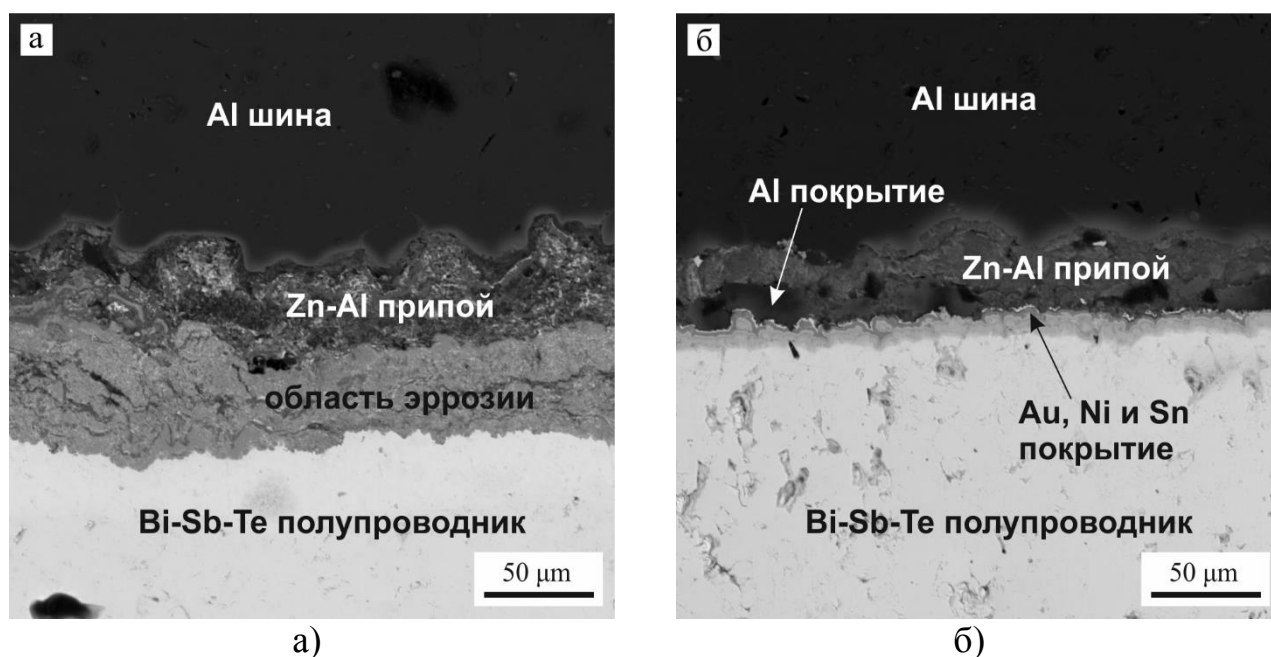


Рисунок 43 - Микроструктура паяных швов при температуре пайки 440 °С образца: а) без покрытия; б) с покрытием алюминия толщиной 40 мкм.

Также, методом микрорентгеноспектрального анализа был проведён качественный фазовый анализ и поэлементный химический анализ включений. Были проведены линии через паяный шов и построены карты распределений элементов. Результаты исследований образцов можно наблюдать на рисунках 44 и 45.

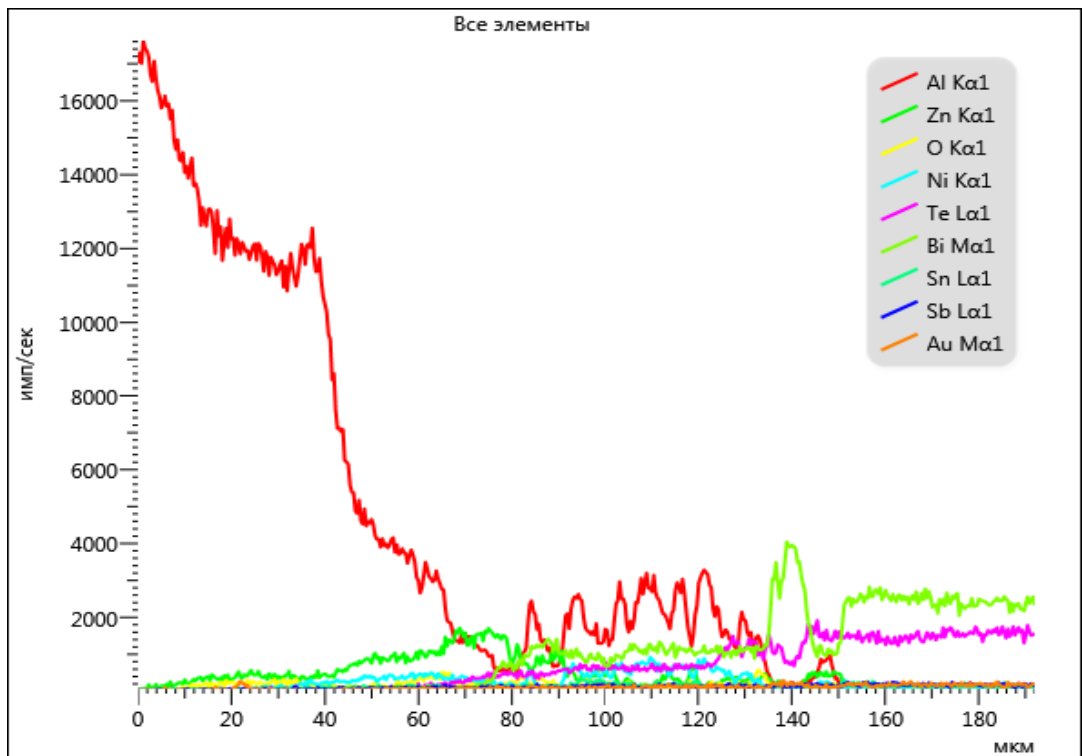


Рисунок 44 – Распределение элементов без Al покрытия при температуре пайки 440°C

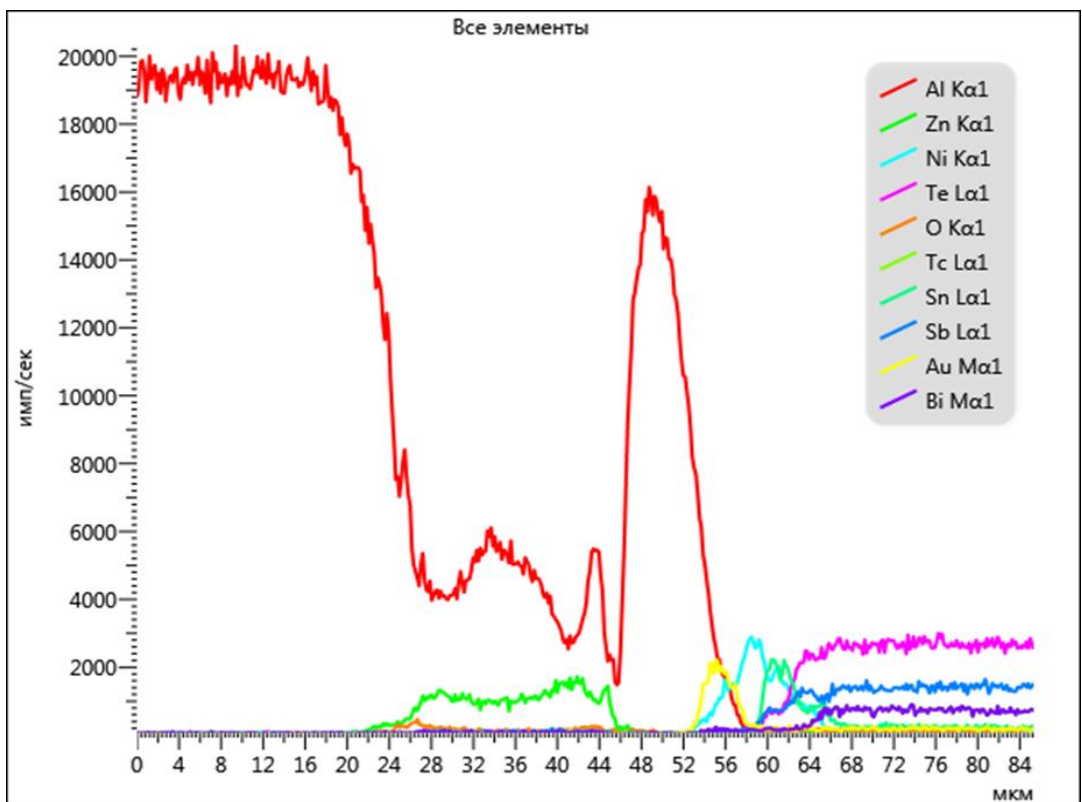


Рисунок 45 – Распределение элементов с Al покрытием при температуре пайки 440 °C

Температура плавления припоя составляет 392 °С. Однако до 440 °С формирования паяного шва не происходит, в отличие от экспериментов на трение, при котором припой расплавлялся при температуре 400 °С. При трении прутка о поверхность алюминия, прутки действуют как абразив, удаляя оксидную пленку, а жидкий припой облуживает защищенные места. В данном эксперименте, только начиная с температуры 440 °С происходит плотное соединение образцов как с алюминиевым покрытием, так и без него. Следует отметить, что в результате приложения давления уменьшается зазор и ширина шва, что сказывается на отсутствии 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 и наблюдается заметная эрозия полупроводникового материала (Рис. 43а). В связи с этим дальнейшие эксперименты проводили только на образцах с нанесённым алюминиевым покрытием.

При наличии алюминиевого покрытия расплав припоя взаимодействует с ним. По мере растворения алюминия температура плавления припоя повышается, его способность проникать дальше вглубь образца снижается.

На графике распределения элементов паянного образца с алюминиевым покрытием мы наблюдаем участки, соответствующие алюминиевой шине, припою, алюминиевому покрытию, защитным барьерным слоям и непосредственно термоэлектрическому элементу, который сохраняет свою структуру и не подвергается разрушению.

Анализ графика распределения элементов без алюминиевого покрытия, показал, что происходит взаимное проникновение и растворение в цинковом припое золотого и никелевого покрытия, и самого термоэлектрического элемента. Припой на основе цинка, хорошо взаимодействует со многими элементами, растворяя их. По мере растворения алюминия температура припоя повышается, его способность проникать дальше вглубь останавливается, и если не наносить алюминиевое покрытие, то происходит растворение других элементов. Так, растворимость по диаграммам состояния, в цинке при температуре 450 °С

составляет: Sn - 100 %, Au - 75 %, Bi - 50 %, Sb - 9 %, Ni менее 0,1 % и Te менее 0,1 %.

Припой, который хорошо растворяет элементы, применяется таким образом, что из-за образования твёрдых частиц твёрдого раствора на границе, происходит повышение температуры, и припой оказывается, локализован, между подложкой и алюминиевым покрытием.

Таким образом, на образцах, где пайка осуществлялась без алюминиевого покрытия, наблюдается расширение зоны взаимного растворения и припой растворяет термоэлектрический элемент, что приводит к разрушению полупроводникового материала во всем диапазоне исследуемых температур.

5.2.2 Исследование влияния температуры пайки и приложенного давления на формирование паяного шва

Для исследования влияния температуры на формирование паяного шва был проделан ряд экспериментов в диапазоне температур 420 – 500 °С с нанесённым алюминиевым покрытием, представленный в таблице 7.

Таблица 7 – Условия и результаты пайки образцов с Al покрытием при различных температурах

Опыт	Температура пайки, °С	Результат
1	420	Отсутствие соединения
2	440	Соединение образцов
3	460	
4	480	
5	500	

При температуре 420 °С припой недостаточно расплавился, и пайка не произошла, поэтому температуру подняли до 440 °С, при которой наблюдалось растекание припоя по поверхности полупроводника, и осуществление пайки.

Для анализа были выбраны температуры пайки: 440 °С и 480 °С и произведена оценка и сравнение результатов микрорентгеноспектрального анализа образцов с алюминиевым покрытием.

В интервале температур 440 – 480 °С происходит сильное растворение алюминия цинковым припоем. До пайки, содержание алюминия в припое – 4% мас., после пайки – (15 – 20) % мас. Наблюдается большая зона растворения основного материала и покрытия. Однако приложение давления приводит к удалению избытка жидкого припоя из зоны шва, что ограничивает способность расплава растворять алюминий. Так, при температуре 440 °С толщина алюминиевого покрытия на полупроводниковом элементе составляет 20 мкм, а при температуре пайки 480 °С – только 12 мкм, рисунок 46.

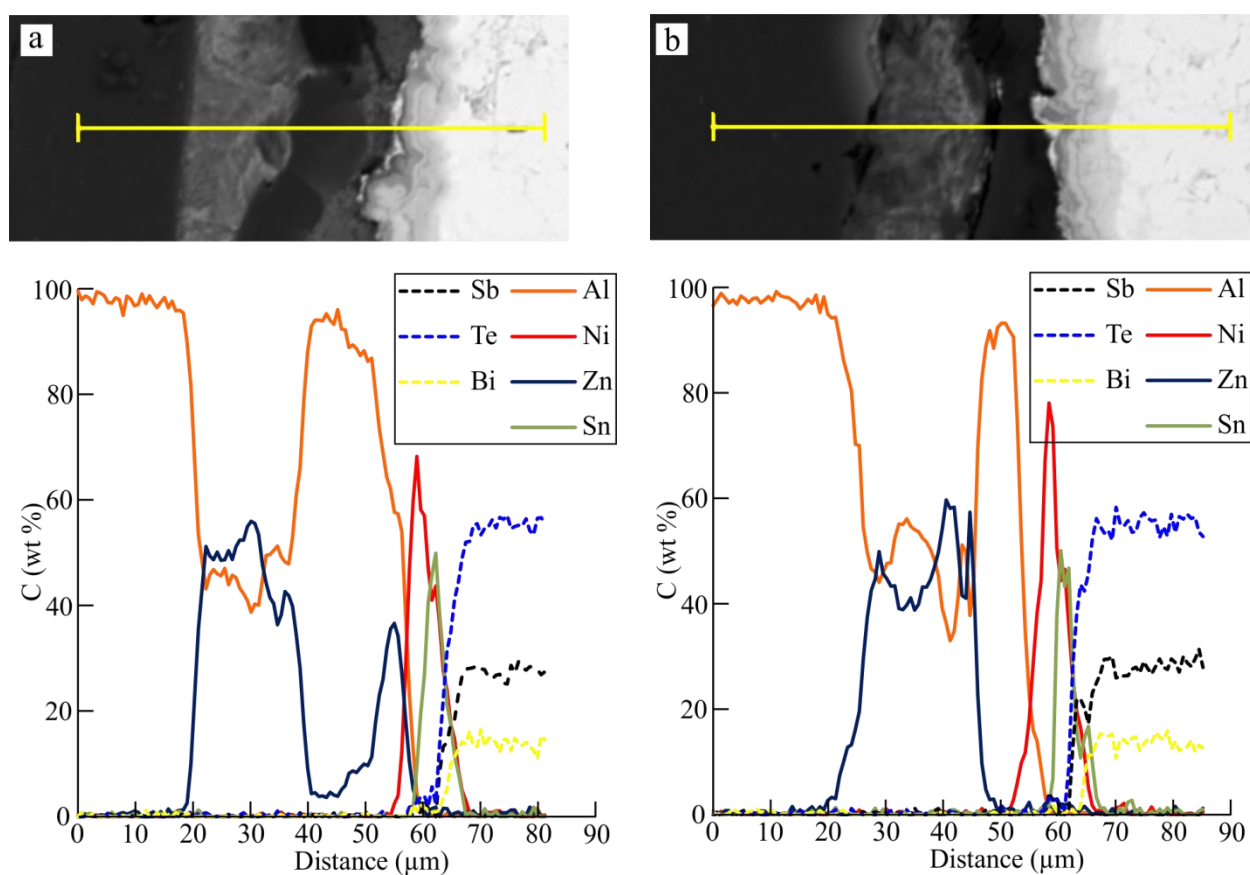


Рисунок 46 - Микроструктура и распределение элементов образцов с покрытием алюминия 40 мкм при температуре пайки: а) 440 °С, б) 480 °С.

Повышение температуры пайки также приводит к уменьшению слоя припоя в паяном шве за счет выдавливания его на периферию образца. Деграция полупроводника не наблюдается. Для обеспечения предотвращения взаимодействия припоя с основным материалом следует увеличить толщину алюминиевого покрытия.

Из анализа крат распределения элементов, рисунок 47, выполненных 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 наличия жидкого припоя происходит разрушение оксидных пленок и формирование новой поверхности расплав-алюминий и припой растекается по поверхности чистого алюминия.

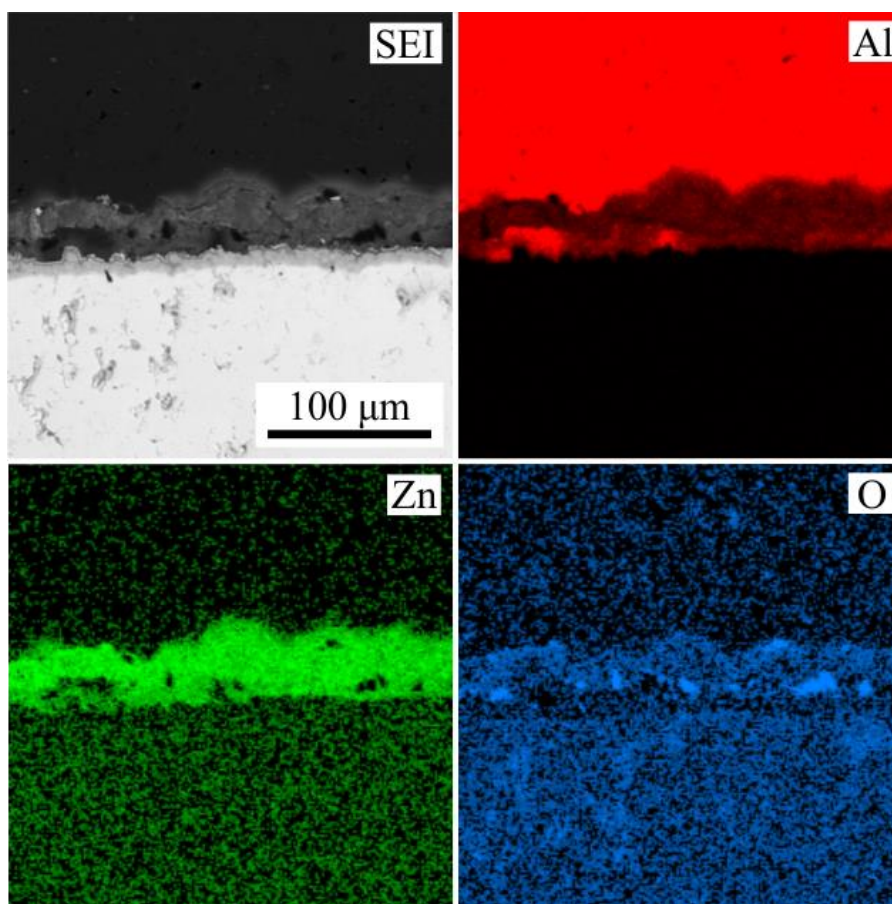


Рисунок 47 - Распределение элементов в паяном шве при температуре пайки – 460 °С.

Исследование влияния давления на образование паяного шва

В предыдущих экспериментах в качестве приложенного давления использовалась стандартная нагрузка – 2 кг / 4,55 x 4,55 мм или 1,67 МПа, чтобы не превысить предел текучести термоэлектрического преобразователя и его разрушение.

А для исследования влияния давления на образование паяного шва нагрузка была увеличена в 2 раза до 4 кг / 4,55 x 4,55 мм или 3,33 МПа, чтобы посмотреть, что происходит в шве при увеличенной нагрузке.

Для исследований на электронном микроскопе были выбраны два образца с нанесённым алюминиевым покрытием при температуре пайки – 460 °С и нагрузкой 1,67 МПа и 3,33 МПа, изображения, полученные на микроскопе, представлены на рисунке 48.

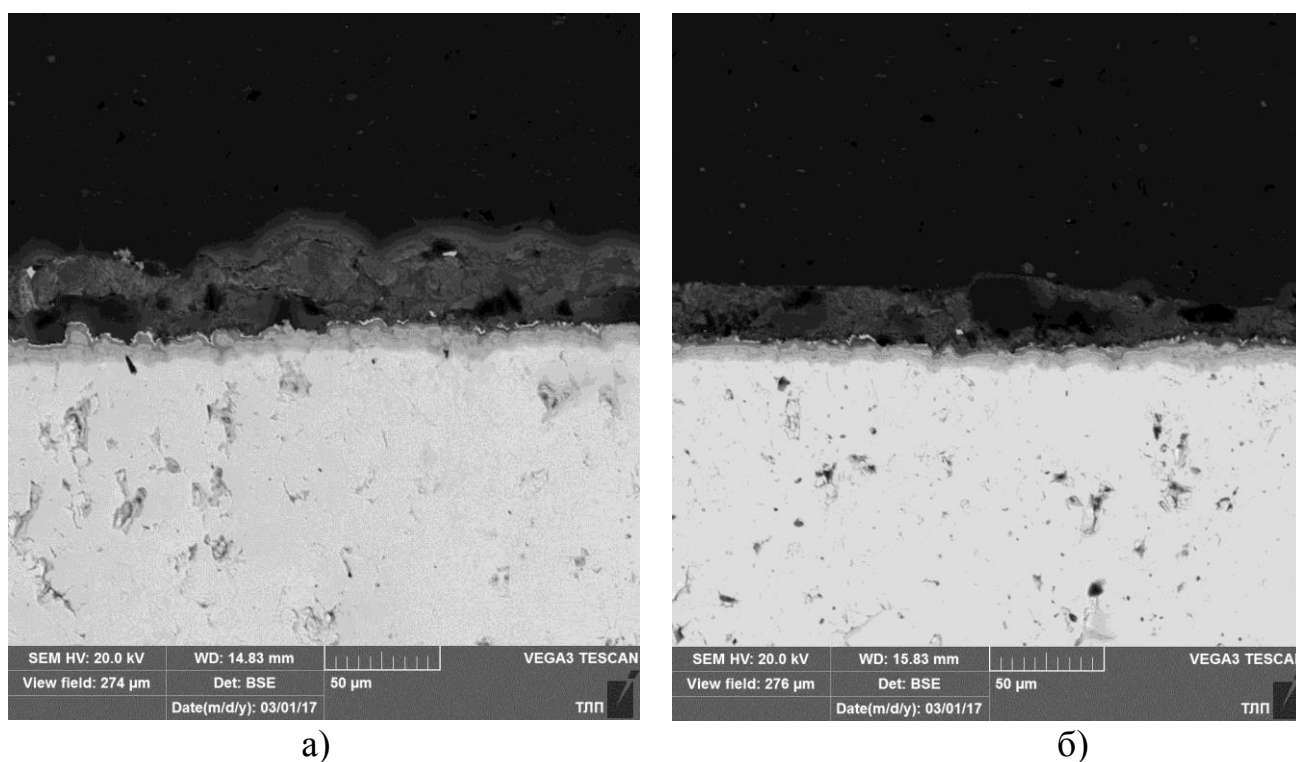


Рисунок 48 – Микроструктура паяных образцов с Al покрытием при температуре пайки 460 °С: а) – с нагрузкой 1,67 МПа; б) – с нагрузкой 3,33 МПа

Увеличение нагрузки на образец в процессе пайки приводит к уменьшению слоя припоя и разрушению золотого покрытия. При этом структура и толщина

никелевого покрытия остается неизменной и разрушения материала не происходит.

Физический смысл приложенной нагрузки заключается в том, что образовавшаяся жидкая фаза начинает выдавливаться из шва. С одной стороны, она начинает взаимодействовать, замораживаться, растворяя основной металл, а с другой стороны, эвтектическая составляющая сильнее выдавливается из зоны взаимодействия, тем самым уменьшается количество жидкости, которое находится в шве.

Микрорентгеноспектральный анализ позволяет провести качественный фазовый анализ и поэлементный химический анализ образцов с различной нагрузкой, и составить карты распределения элементов, рисунок 49 и 50.

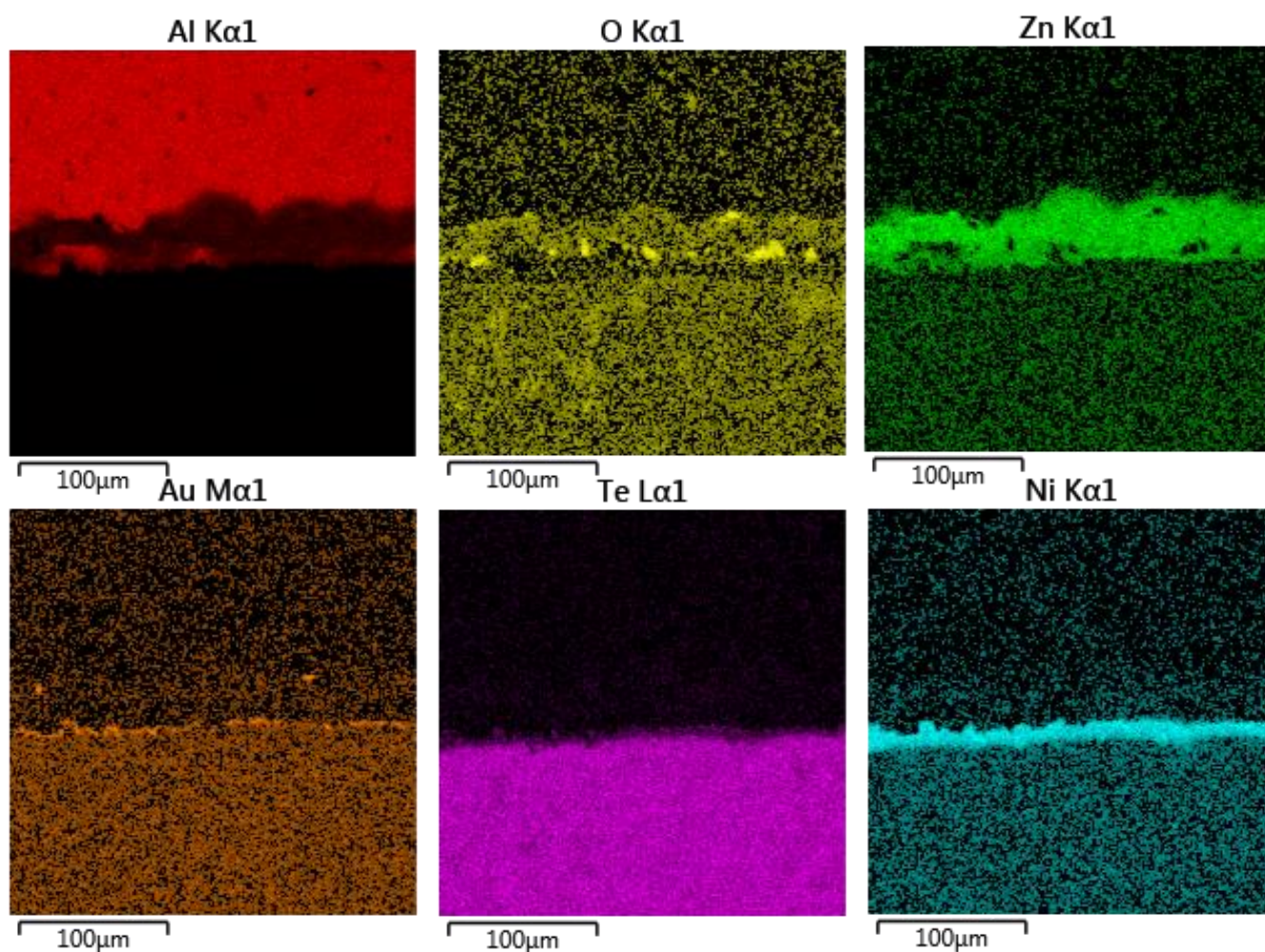


Рисунок 49 – Карты распределения элементов с температурой пайки 460 °С, Al покрытием, и нагрузкой – 1,67 МПа

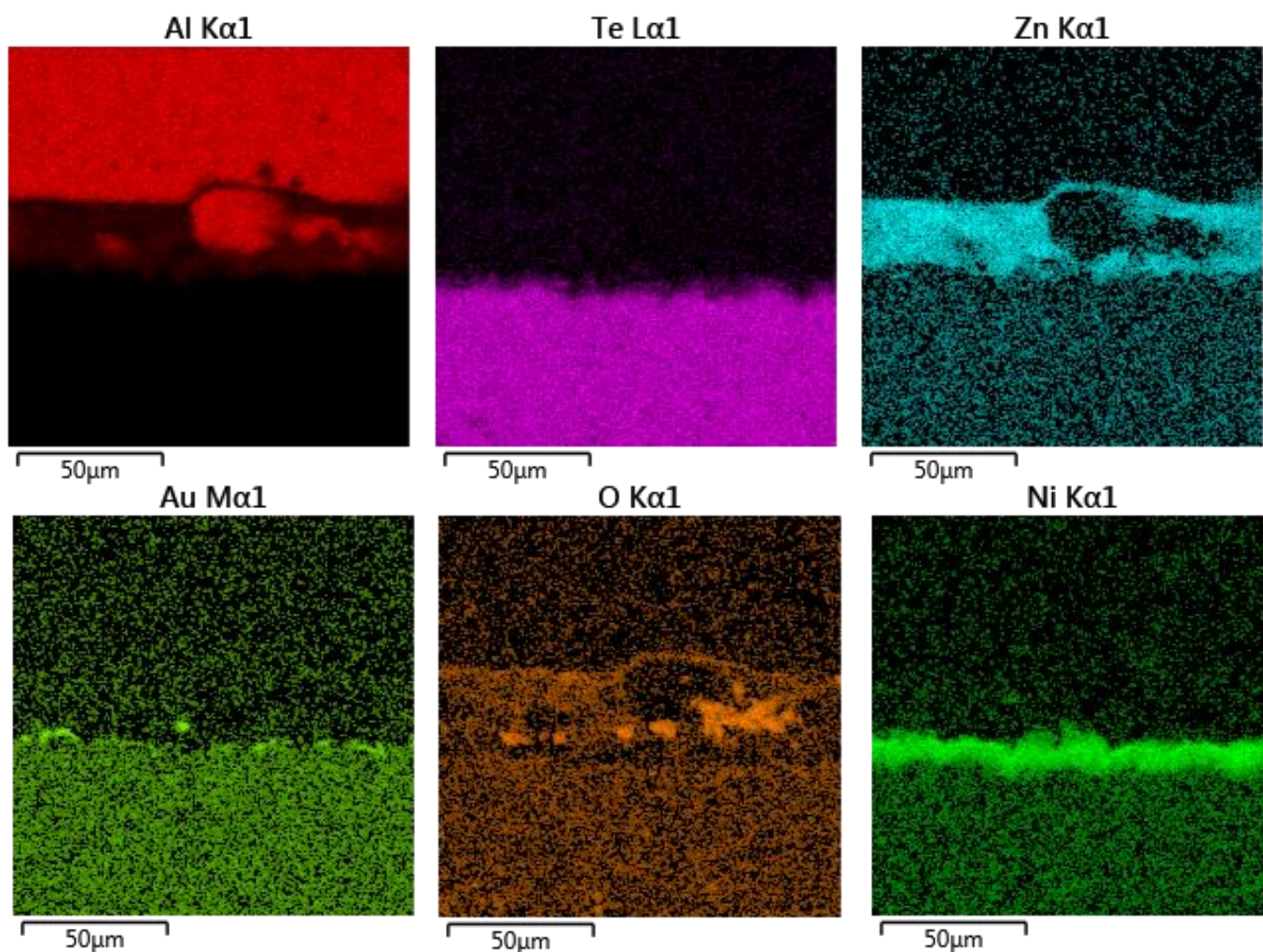


Рисунок 50 – Карты распределения элементов с температурой пайки 460 °С, Al покрытием, и нагрузкой – 3,33 МПа

На основе карт распределения элементов наблюдается, что кислород, практически весь находится в шве, куда он попал из припоя в виде кислородных включений. Окислы, которые были в покрытии, распределяются в припое равномерно.

Сравнивая изображения карт распределения золота, можно наблюдать, что, на образце с нагрузкой 3,33 МПа происходит разрушение золотого покрытия. А толщина никелевого и оловянного защитного покрытия остаётся неизменной, растворение, таких элементов, как висмут, сурьма и теллур, не наблюдается, а, соответственно, разрушение термоэлектрического элемента не происходит.

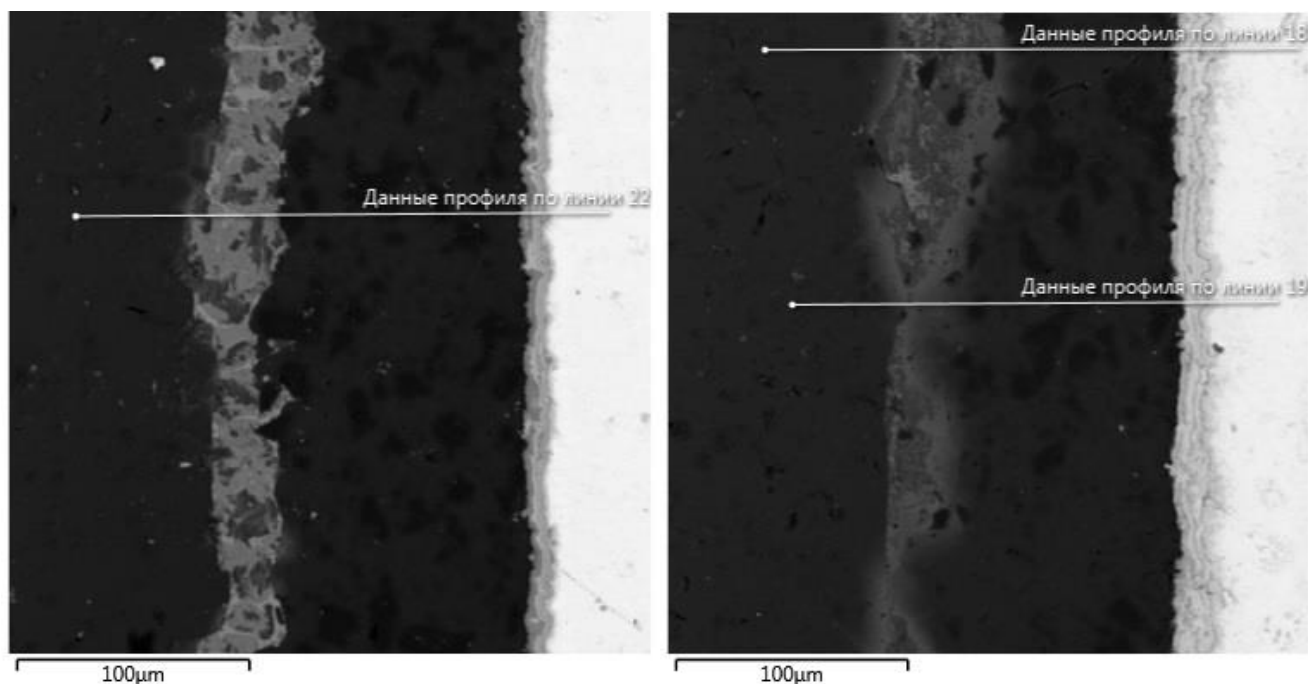
Таким образом, увеличение нагрузки на образец, уменьшает толщину шва, но с точки зрения сплошности, формирования структуры и сохранения покрытия ничего не даёт. Поэтому давление в будущем необходимо выбирать, учитывая конструкцию сборки элементов и техническую осуществимость. Исходя из этого, нагрузки в 1,67 МПа вполне достаточно.

5.2.3 Исследование влияние толщины алюминиевого покрытия на растворение припоем полупроводникового материала

На образцах, где пайка осуществлялась без алюминиевого покрытия, наблюдается расширение зоны взаимного растворения и припой растворяет термоэлектрический элемент, что приводит к разрушению полупроводникового материала во всем диапазоне исследуемых температур.

Исходя из полученных данных, выбор алюминиевого покрытия толщиной 30 – 40 мкм определяется растворением алюминия припоем. Растворение зависит от температуры и от количества жидкости, если сильно повысить температуру, можно растворить весь слой покрытия.

Поэтому стояла ещё одна задача – оценить растворение алюминиевого покрытия при различных температурах. Для этого на поверхность элемента было нанесено увеличенное алюминиевое покрытие толщиной 100 мкм. Опыты были проведены в тех же самых условиях, при нагрузке 1,67 МПа, в защитной среде аргона при температурах 460 °С и 480 °С. Полученные изображения микроструктур образцов, можно наблюдать на рисунке 51.



а)

б)

Рисунок 51 – Микроструктура паяных образцов с увеличенным Al покрытием при температуре пайки: а) – 460 °С; б) – 480 °С

Из полученных структур видно, что толщина паяного шва и диффузионной зоны примерно одинакова, но при температуре 480 °С происходит большее растворение алюминия цинковым припоем и происходит уменьшение слоя припоя в паяном шве, за счёт того, что припой становится более жидким и растворяет основу в себе. При этом растворение диффузионного покрытия из Ni и Sn и иммерсионного Au покрытия не происходит.

Для подтверждения результатов были построены графики распределения элементов на заданных участках, которые можно наблюдать на рисунках 52 и 53.

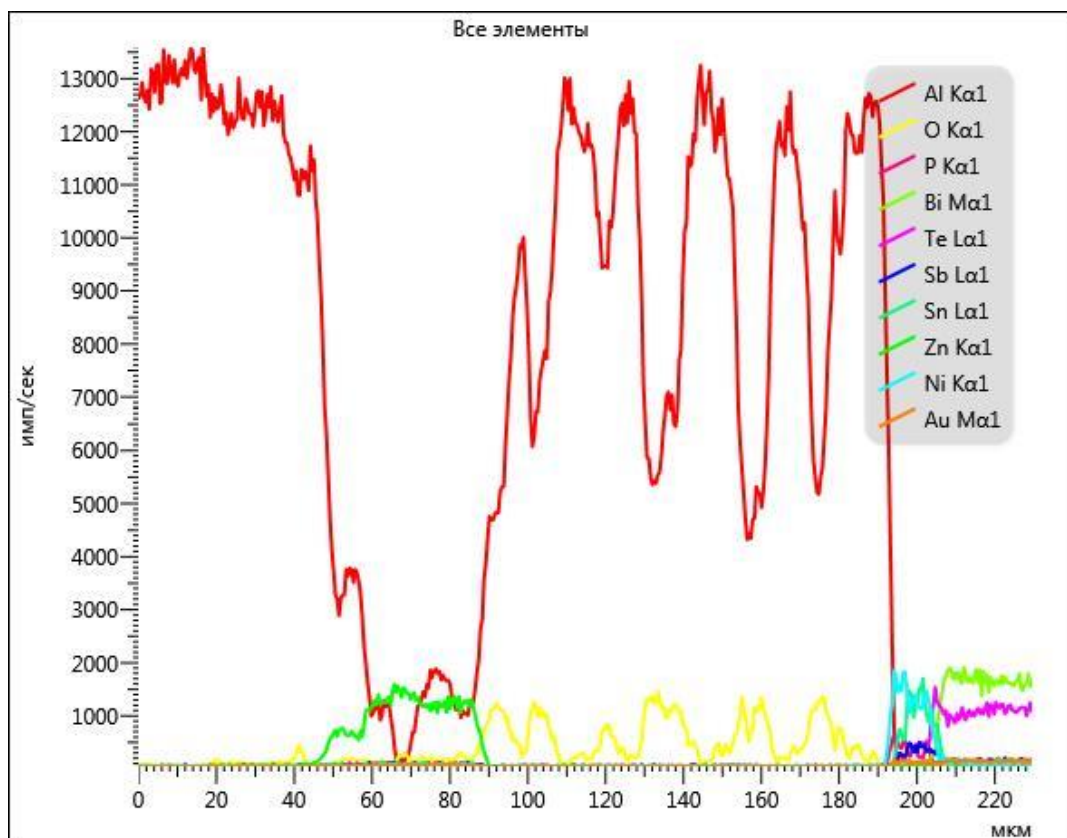


Рисунок 52 – Распределение элементов с увеличенным Al покрытием при температуре пайки – 460 °С

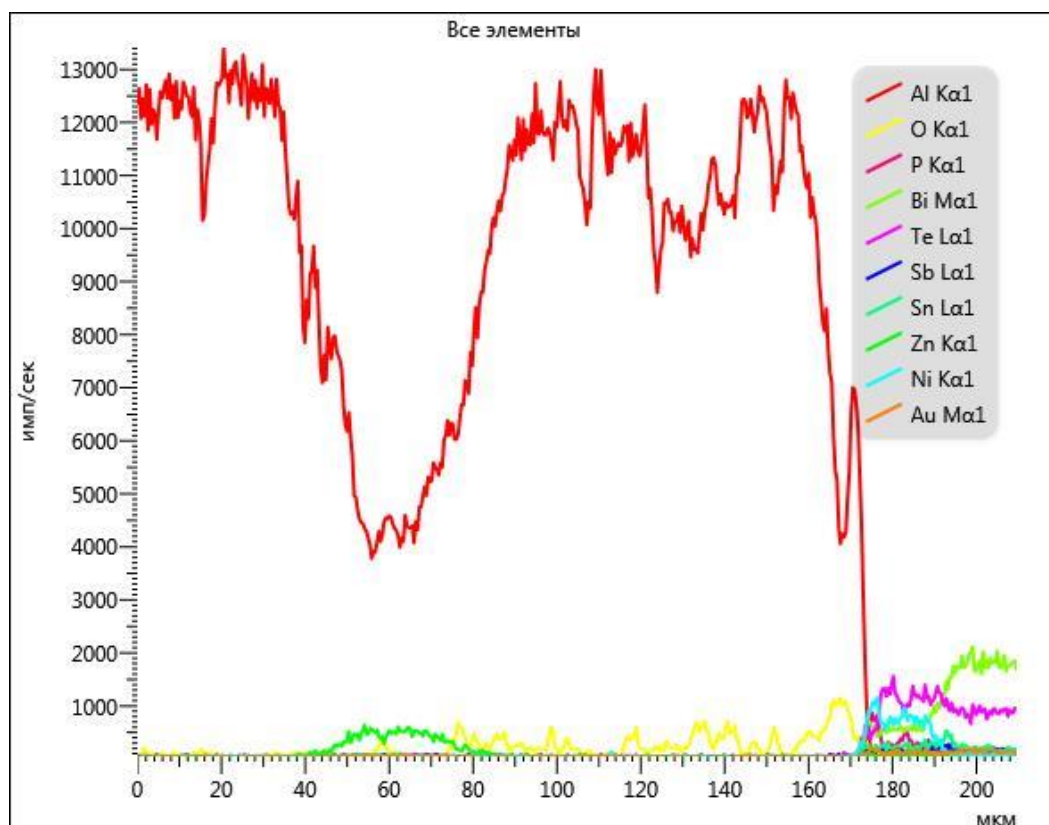


Рисунок 53 – Распределение элементов с увеличенным Al покрытием при температуре пайки – 480 °С

На графиках распределения элементов наблюдаются участки, соответствующие алюминиевой шине, цинковому припою, алюминиевому покрытию, защитным слоям и непосредственно термоэлектрическому элементу, который сохраняет свою структуру и не подвергается разрушению. Это хорошо наблюдается на графиках, где структура и состав термоэлектрического элемента остаются неизменны. По сравнению со стандартным покрытием, в образцах с более толстым Al покрытием, присутствуют включения крупных зёрен в виде керамики, а также наблюдаются оксидные включения, распределённые равномерно в Al покрытии. Эти включения попали в покрытие при газодинамическом нанесении. При этом графики подтверждают тот факт, что растворение в цинковом припое Au и Ni покрытия не происходит. Припой оказывается, локализован между алюминиевой шиной и алюминиевым покрытием.

Таким образом, толщина алюминиевого покрытия выбирается исходя из растворения алюминия припоем при температурах 460 °С и 480 °С, исходя из анализа графиков оптимальной толщиной является толщина в диапазоне от 60 до 100 мкм.

5.3 Выводы по главе 5

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

2. Для предотвращения разрушения полупроводникового материала за счет растворения припоем Ni/Sn покрытия во всем диапазоне температур необходимо наличие Al покрытия на поверхности полупроводника. Толщина Al покрытия должна быть не менее 40 мкм для достижения стабильности швов при температурах пайки 440 – 480 °С и предотвращения растворения припоем защитных слоёв и проникновения его в термоэлектрический элемент.

3. 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. Пористость и непропаи при этом в паяных швах отсутствуют.

4. Оптимальной нагрузкой, достаточной для соединения элементов термоэлектрического модуля, является нагрузка - 1,67 МПа (2 кг / 4,55 x 4,55 мм), а увеличение нагрузки на образец свыше 3,33 МПа (4 кг / 4,55 x 4,55 мм), в процессе пайки приводит к уменьшению слоя припоя и разрушению покрытия.

ОБЩИЕ 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 ЛИТЕРАТУРЫ

1. Snyder G.J., Toberer E.S. Complex thermoelectric materials // *Nat. Mater.* 2008 72. Nature Publishing Group, 2008. Vol. 7, № 2. P. 105–114.
2. Lan Y.C. et al. Diffusion of nickel and tin in p-type $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ and n-type $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$ thermoelectric materials // *Appl. Phys. Lett.* American Institute of Physics AIP, 2008. Vol. 92, № 10. P. 101910.
3. Rowe D.M. Thermoelectrics, an environmentally-friendly source of electrical power // *Renew. Energy.* Pergamon, 1999. Vol. 16, № 1–4. P. 1251–1256.
4. Rowe D.M. *CRC Handbook of Thermoelectrics* // *CRC Handbook of Thermoelectrics.* CRC Press, 2018.
5. Bell L.E. Cooling, Heating, Generating Heat with and Recovering Waste Thermoelectric // *Science (80-.).* 2008. Vol. 321, № 5895. P. 1457–1461.
6. Chidambaram V., Hattel J., Hald J. High-temperature lead-free solder alternatives // *Microelectron. Eng.* Elsevier B.V., 2011. Vol. 88, № 6. P. 981–989.
7. Tsai J.Y. et al. Controlling the microstructures from the gold-tin reaction // *J. Electron. Mater.* 2005. Vol. 34, № 2. P. 182–187.
8. Song H.G., Ahn J.P., Morris J.W. The microstructure of eutectic Au-Sn solder bumps on Cu/electroless Ni/Au // *J. Electron. Mater.* 2001. Vol. 30, № 9. P. 1083–1087.
9. Song J.M., Chuang H.Y., Wu Z.M. Interfacial reactions between Bi-Ag high-temperature solders and metallic substrates // *J. Electron. Mater.* 2006. Vol. 35, № 5. P. 1041–1049.
10. Chen L. et al. Progress in thermodynamic studies for semiconductor thermoelectric devices // *Jixie Gongcheng Xuebao/Journal Mech. Eng.* 2013. Vol. 49, № 24. P. 144–154.
11. Yusufu E. et al. Effects of microstructure of Ni barrier on bonding interface diffusion behaviors of Bi-Te-based thermoelectric material // *J. Alloys Compd.* Elsevier B.V., 2020. Vol. 817. P. 152731.
12. Lan Y.C. et al. Diffusion of nickel and tin in p -type $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ and n-

type Bi₂(Te,Se)₃ thermoelectric materials // *Appl. Phys. Lett.* 2008. Vol. 92, № 10.

13. Iyore O.D. et al. Interface characterization of nickel contacts to bulk bismuth tellurium selenide // *Surf. Interface Anal.* 2009. Vol. 41, № 5. P. 440–444.

14. Chen L. et al. Ni barrier in Bi₂Te₃-based thermoelectric modules for reduced contact resistance and enhanced power generation properties // *J. Alloys Compd.* Elsevier B.V, 2019. Vol. 796. P. 314–320.

15. Медведев А. Иммерсионные покрытия // *Технологии в электронной промышленности.* 2013. № 7.

16. Kim K.H., Yu J., Kim J.H. A corrosion couple experiment reproducing the black pad phenomenon found after the electroless nickel immersion gold process // *Scr. Mater.* Pergamon, 2010. Vol. 63, № 5. P. 508–511.

17. Медведев А., Набатов Ю., Семенов П. Иммерсионное золочение под пайку // *Технологии в электронной промышленности.* 2010. № 2.

18. Won Y.S. et al. The pH effect on black spots in surface finish: Electroless nickel immersion gold // *Appl. Surf. Sci.* Elsevier B.V., 2010. Vol. 257, № 1. P. 56–61.

19. Pola A., Tocci M., Goodwin F.E. Review of microstructures and properties of zinc alloys // *Metals (Basel).* 2020. Vol. 10, № 2. P. 1–16.

20. Goodwin F.E. Zinc and zinc alloys // *Springer Handbooks.* 2018. № December 1998. P. 427–438.

21. Nagaoka T. et al. Joint strength of aluminum ultrasonic soldered under liquidus temperature of Sn-Zn hypereutectic solder // *J. Mater. Process. Technol.* 2009. Vol. 209, № 11. P. 5054–5059.

22. Bazhenov V.E. et al. Interaction of Zn and Zn - 4Al, Zn - 15Al (wt-%) solder alloys with aluminium // *Mater. Sci. Technol. (United Kingdom).* Taylor and Francis Ltd., 2016. Vol. 32, № 8. P. 752–759.

23. Kim S.J. et al. Characteristics of Zn-Al-Cu alloys for high temperature solder application // *Mater. Trans.* 2008. Vol. 49, № 7. P. 1531–1536.

24. Paper C., Flores M., Huerta L. The Effect of Ag Addition on the Corrosion of Zn-22wt % Al Alloys The Effect of Ag addition on the corrosion of Zn-22wt % Al Alloys. 2003. № February 2017.

25. Gancarz T. et al. Thermal properties and wetting behavior of high temperature Zn-Al-in solders // J. Mater. Eng. Perform. 2012. Vol. 21, № 5. P. 599–605.
26. Kostolný I., Koleňák R. Investigation of the influence of alloying elements in zn-Al alloy on thermal and mechanical properties // Ann. DAAAM Proc. Int. DAAAM Symp. 2015. Vol. 2015-Janua, № 2016. P. 699–703.
27. Xiao Y. et al. Microstructure and joint properties of ultrasonically brazed Al alloy joints using a Zn-Al hypereutectic filler metal // Mater. Des. 2013. Vol. 47. P. 717–724.
28. Шредер А.В. Оксидирование алюминия и его сплавов. Москва: Металлургиздат, 1960. 220 p.
29. Эванс Р. Коррозия и окисление металлов. Пер. с англ. Москва: Машгиз, 1962. 856 p.
30. Францевич И.Н., Войтович Р.Ф., Лавренко В.А. Высокотемпературное окисление металлов и сплавов. Киев: Гостехиздат, 1963. 323 p.
31. Hunter M.S., Fowle P.T. No Title // J. Electrochem. Sec. 1954. Vol. 101, № 10. P. 514–519.
32. Палеолог В.Н., Акимов Г.В. Исследование по коррозии металлов // ИФХ АН СССР Сб. №1. Москва, 1951. P. 5–21.
33. Игнатьева Л.А., Чукин Г.Д., Бондаренко Г.В. No Title // ДАН СССР. 1968. Vol. 181, № 2. P. 393–396.
34. Лурье Ю.С. Справочник по аналитической химии. Москва: Госхимиздат, 1962. 288 p.
35. Сторчай Е.И., Лантушенко Л.С., Горбатский Ю.В. Новая экологически чистая технология подготовки поверхности алюминиевых сплавов к пайке // Сварочное производство. 2001. Vol. 1. P. 37–41.
36. Никитинский А.М. Пайка алюминия и его сплавов. Москва: Машиностроение, 1983. 192 p.
37. Никифоров Г.Д., Махортова А.Г. Источники водорода, растворяющегося в металле шва при сварке // Сварочное производство. 1961. Vol. 4. P. 6–10.

38. Chang W.H. A dew point-temperature diagram for metal - metal oxide equilibria on hydrogen atmosphere. // *Weld. J.* 1956. Vol. 35, № 12. P. 662–670.
39. Zhao H., Woods R. Controlled atmosphere brazing of aluminum // *Advances in Brazing: Science, Technology and Applications.* Elsevier Ltd., 2013. P. 280–322.
40. Лашко С.В., Лашко Н.Ф. Пайка металлов. Москва: Машиностроение, 1988. 376 p.
41. Xu Z. et al. Interface structure of ultrasonic vibration aided interaction between Zn-Al alloy and Al₂O₃p/6061Al composite // *Compos. Sci. Technol.* 2005. Vol. 65, № 13. P. 1959–1963.
42. Nagaoka T. et al. Selection of soldering temperature for ultrasonic-assisted soldering of 5056 aluminum alloy using Zn-Al system solders // *J. Mater. Process. Technol.* 2011. Vol. 211, № 9. P. 1534–1539.
43. Ding M. et al. Direct-soldering 6061 aluminum alloys with ultrasonic coating // *Ultrason. Sonochem.* Elsevier, 2010. Vol. 17, № 2. P. 292–297.
44. Xu Z. et al. Behaviors of oxide film at the ultrasonic aided interaction interface of Zn-Al alloy and Al₂O₃p/6061Al composites in air // *Mater. Sci. Eng. A.* 2006. Vol. 415, № 1–2. P. 80–86.
45. Guo W. et al. Ultrasonic-assisted soldering of fine-grained 7034 aluminum alloys using ZnAl filler metals // *Mater. Des.* Elsevier Ltd, 2017. Vol. 125. P. 85–93.
46. Min D. Ultrasonic semi-solid soldering 6061 aluminum alloys joint with Sn-9Zn solder reinforced with nano/nano+micron Al₂O₃ particles // *Ultrason. Sonochem.* Elsevier B.V., 2019. Vol. 52. P. 150–156.
47. Смирнов Г.Н. Прогрессивные способы пайки алюминия. Москва: Металлургия, 1981. 240 p.
48. Хряпин В.Е., Лакедемонский А.В. Справочник паяльщика. Москва: Машиностроение, 1974. 328 p.
49. No Title // *Tec. eindustria.* 1973. Vol. 51, № 704. P. 115–116.
50. Лашко Н.Ф., Лашко С.В. Вопросы теории и технологии пайки. Саратов: СГУ, 1974. 246 p.

51. Лашко Н.Ф., Лашко С.В. Контактные металлургические процессы при пайке. Москва: Металлургия, 1977. 192 p.
52. Фролов В.А., Пешков В.В., Коломенский А.Б. Сварка. Введение в специальность. Москва: Интермет Инжиниринг, 2008. 384 p.
53. Wilden J., Bergmann J.P., Jahn S. Mechanical properties and processing of low-temperature diffusion-welded hybrid joints // *Adv. Eng. Mater.* 2006. Vol. 8, № 3. P. 212–218.
54. Alhazaa A.N., Khan T.I. Diffusion bonding of Al7075 to Ti-6Al-4V using Cu coatings and Sn-3.6Ag-1Cu interlayers // *J. Alloys Compd.* 2010. Vol. 494, № 1–2. P. 351–358.
55. Люшинский А.В. Диффузионная сварка разнородных материалов. Москва: Издательский центр “Академия,” 2006. 208 p.
56. Yadav D., Bauri R. Fabrication of metal particles embedded aluminum matrix composite by friction stir processing (FSP) // *AIP Conf. Proc.* 2010. Vol. 1315. P. 51–56.
57. Ahmed M.M.Z. et al. Friction stir welding of similar and dissimilar AA7075 and AA5083 // *J. Mater. Process. Technol.* 2017. Vol. 242. P. 77–91.
58. Pandya S.N., Menghani J. A preliminary investigation on microstructure and mechanical properties of dissimilar Al to Cu friction stir welds prepared using silver interlayer // *Metall. Mater. Eng. Association of Metallurgical Engineers of Serbia*, 2018. Vol. 24, № 1. P. 45–57.
59. ГОСТ Р 11069-2019. Алюминий первичный. Марки: приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 16 октября 2019 г. N 1010-ст введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации, дата введения 01.06.2020 г.
60. ГОСТ Р 3640-94 Цинк. Технические условия: постановлением Комитета Российской Федерации по стандартизации, метрологии и сертификации от 27.06.96 N 433 введен в действие непосредственно в качестве государственного стандарта Российской Федерации, дата введен.
61. ГОСТ Р 859-2014 Медь. Марки: приказом Федерального агентства по

техническому регулированию и метрологии от 1 августа 2014 г. N 865-ст введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации, дата введения 01.06.2015 г.

62. ГОСТ Р 4784-2019 Алюминий и сплавы алюминиевые деформируемые. Марки: Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 31 июля 2019 г. N 435-ст введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации, дата вве.

63. Беккерт М., Клемм Х. Справочник по металлографическому травлению. Пер. с нем. Москва: Металлургия, 1979. 336 р.

64. Murray J.L. The Al-Zn (Aluminum-Zinc) system // Bull. Alloy Phase Diagrams. Springer, 1983. Vol. 4, № 1. P. 55–73.

65. Bazhenov V.E., Pikunov M. V., Pashkov I.N. Isothermal Solidification of an Al–Zn Alloy // Russ. Metall. Pleiades Publishing, 2018. Vol. 2018, № 5. P. 445–452.

66. Raoelison R.N. et al. Cold gas dynamic spray technology: A comprehensive review of processing conditions for various technological developments till to date // Additive Manufacturing. Elsevier B.V., 2018. Vol. 19. P. 134–159.