

05:06;12

Хром как антидиффузионный слой в контактах высшего силицида марганца с никелем

© Л.И. Петрова,¹ Л.Д. Дудкин,¹ В.С. Хломов,¹ М.И. Федоров,² В.К. Зайцев,² Ф.Ю. Соломкин²¹ Институт металлургии им. А.А. Байкова РАН,
117911 Москва, Россия² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 21 октября 1998 г.)

Приведены результаты исследования взаимодействия никеля и хрома с высшим силицидом марганца ($\text{MnSi}_{1.71-1.75}$). Показано, что наличие слоя хрома снижает диффузию никеля в ВСМ более чем в 4 раза. Применение хрома в качестве антидиффузионного слоя позволило улучшить механические и электрические свойства контакта ВСМ–никель.

Высший силицид марганца $\text{MnSi}_{1.71-1.75}$ (ВСМ) известен как анизотропный термоэлектрик, который может быть применен как в обычных, так и в анизотропных термоэлектрических устройствах [1]. Важнейшей проблемой при разработке термоэлектрических приборов является создание надежных электрических контактов, не меняющих своих свойств в условиях градиента температуры при высоких температурах. Одним из наиболее подходящих материалов для контактов является никель, который в ряде случаев может быть использован в качестве пассивной ветви термоэлемента [2].

Диффузионные процессы на границе высшего силицида марганца с никелем изучены в [3]. Установлено, что между ВСМ и никелем интенсивно проходит реактивная диффузия с образованием промежуточных слоев интерметаллических фаз системы Mn-Ni-Si [4], толщины которых экспоненциально росли в зависимости от температуры и времени термообработки. Кроме этого, на границе с никелем за счет разных парциальных коэффициентов диффузии компонентов и хрупкости приграничных фаз появлялись поры и трещины. Все эти факторы позволили сделать вывод о необходимости применения антидиффузионной прослойки при длительной эксплуатации контакта ВСМ–Ni. В настоящей работе изучена возможность применения хрома в качестве антидиффузионной прослойки между ВСМ и никелем.

Образцы для исследования влияния хрома на контакт ВСМ–Ni были изготовлены методом диффузионной

сварки в вакууме. На контактную поверхность поликристаллического ВСМ гальванически наносился слой хрома толщиной 5–10 μm , а затем слой никеля, к которому приваривалась диффузионной сваркой никелевая пластина при температуре 1123 К в течение 3 h [5]. Полученные контакты отличались высокой механической прочностью и стабильностью свойств. При температуре до 1000 К сопротивление контакта возрастало примерно на 10% в течение нескольких часов, а затем в течение около 1000 h оставалось практически неизменным ($< 1 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$).

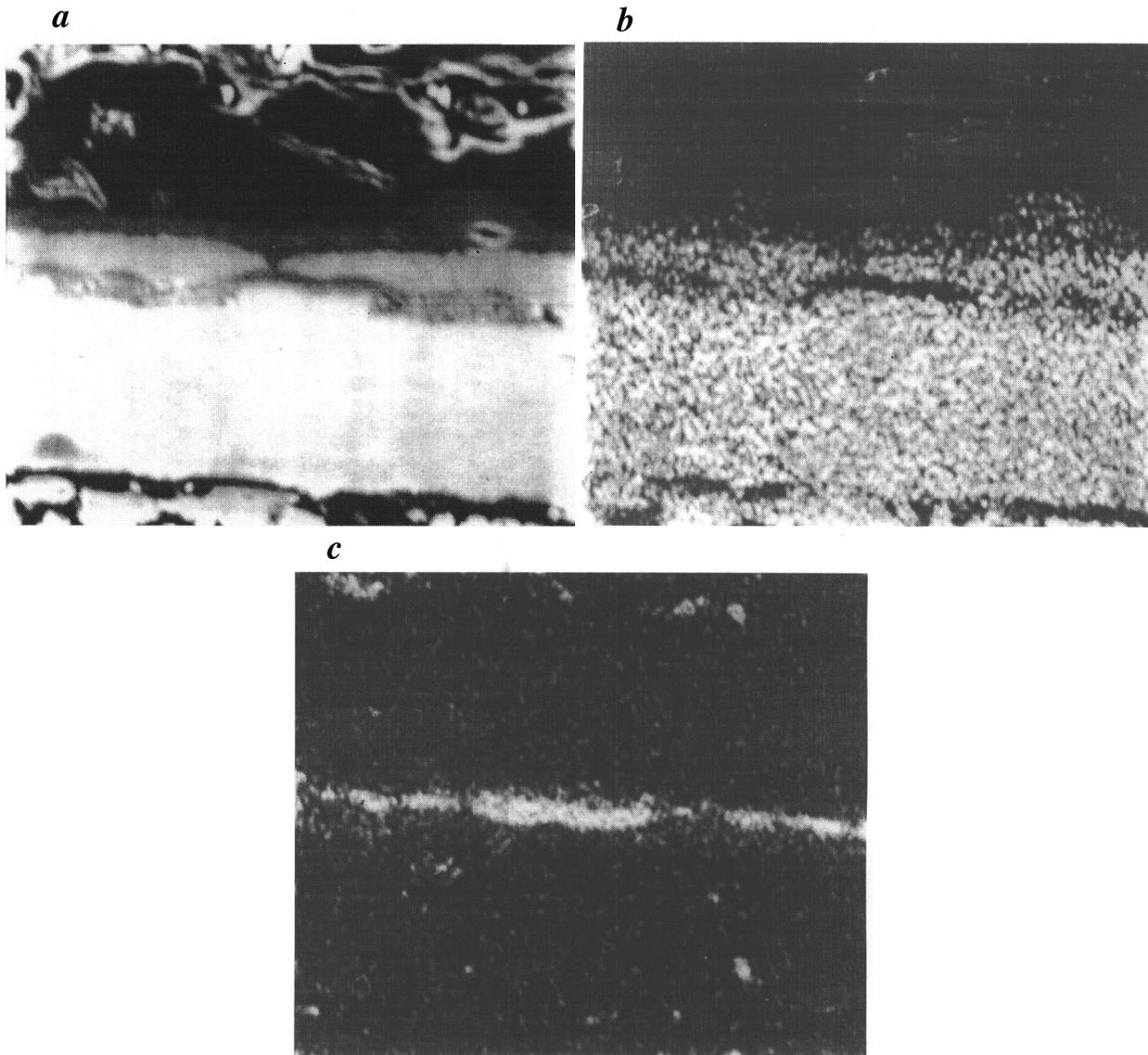
Исследование образцов ВСМ–Cr–Ni после диффузионной сварки проводили методами микроструктурного и микрорентгеноспектрального анализов. Химический состав фаз определяли на микроанализаторе MS-46 "Самса". Поправки для перехода от относительной интенсивности к содержанию Mn, Cr, Si и Ni вводили по методике [6].

Изучение микроструктуры показало, что применение хрома приводит к практически полному подавлению порообразования в приконтактной области ВСМ, что согласуется с [7], но, несмотря на прослойку хрома, диффузия между контактирующими материалами протекала все-таки с образованием промежуточных слоев. На рисунке приведены результаты сканирования участка контактной области образца ВСМ–Cr–Ni после диффузионной сварки.

Обнаружено образование слоев, состав которых отличается от состава исходных веществ (см. рисунок, а).

Результаты микрорентгеноспектрального анализа контакта ВСМ–Cr–Ni после диффузионной сварки

Слой	Фазовый состав слоя	Содержание элементов в фазах, mass%			
		Mn	Ni	Si	Cr
1	ВСМ	52	–	48	–
2	Твердый раствор MnSi-Ni-Si	57–50	10–20	33–30	–
3	Твердый раствор Cr в MnNiSi	38–40	40–37	22–20	0–2
4	Твердый раствор Cr в $\text{Mn}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$	24–26	58–50	16–12	2–12
5	Твердый раствор Ni в Cr	–	2–4	–	98–96
6	Твердый раствор Cr в Ni	–	65–100	–	35–0



Участок контактной зоны ВСМ-Cr-Ni после диффузионной сварки при 1123 К и поглощенных электронах (а), в характеристическом излучении Ni K_{α_1} (b) и Cr K_{α_1} (c).

По распределению Ni и Cr в приграничной зоне видно, что Ni проникает через слой хрома в ВСМ, а Cr присутствует в контактирующих с ним ВСМ и никеле (см. рисунок, b, c).

На концентрационных кривых распределения элементов Cr, Mn, Ni и Si в участке диффузионной зоны, расположенном между ВСМ и Cr, отмечены скачки концентраций Mn, Ni и Si, что свидетельствует о реакционном характере диффузии. Концентрация Cr изменяется по кривой, характерной для твердых растворов, как со стороны ВСМ, так и со стороны никеля. С учетом поправочных коэффициентов на поглощение, атомный номер и флуоресценцию [6] рассчитаны составы фаз в зоне диффузии. Результаты расчетов приведены в таблице. Из таблицы видно, что между никелем и хромом за счет взаимной диффузии образовались твердые рас-

творы, содержание компонентов в которых находится в согласии с [7]. Концентрация Ni в хромовой прослойке не упала до нуля, а на глубине 1–3 μm понизилась до 2 mass% и осталась на этом уровне до границы слоя хрома с ВСМ. Никель, проникая через прослойку хрома, взаимодействовал с ВСМ с образованием некоторых промежуточных фаз системы Mn–Ni–Si. Слои этих фаз наблюдались нами в диффузионной зоне контакта ВСМ с Ni после термообработки образцов при отсутствии прослойки хрома между ними [3]. Однако концентрация никеля в этих фазах в данном случае ниже, чем при диффузии Ni в ВСМ без прослойки.

Кроме этого, влияние хромовой прослойки состояло в том, что и толщины диффузионных слоев интерметаллических фаз в последнем случае были существенно меньше. Причем толщина суммарного диффузионного слоя

между ВСМ и Сг изменялась обратно пропорционально толщине антидиффузионной прослойки. Так, в настоящей работе суммарная толщина диффузионных слоев на основе интерметаллических фаз системы Mn–Ni–Si, которые образовались между ВСМ и прослойкой хрома толщиной $6.1 \mu\text{m}$, составила $32 \mu\text{m}$. Толщина же общего диффузионного слоя, включающего все промежуточные фазы, образовавшиеся в контакте ВСМ–Ni без антидиффузионной прослойки при 1123 K за 3 h , была равной $83 \mu\text{m}$. Сравнение констант скоростей роста диффузионных слоев в контакте ВСМ–Cr–Ni в зависимости от толщины прослойки Сг показало, что применение прослойки хрома толщиной $10 \mu\text{m}$ снижает скорость диффузии никеля в ВСМ более чем в 4 раза.

Таким образом, применение хрома в качестве антидиффузионного слоя позволило создать надежные электрические контакты между ВСМ и никелем, отличающиеся высокой стабильностью и малым переходным сопротивлением.

Список литературы

- [1] *Zeitsev V.K.* // CRC Handbook of Thermoelectrics / Ed. D.M. Rowe. CRC press, 1995. P. 299–309.
- [2] *Федоров М.И., Зайцев В.К., Соломкин Ф.Ю., Ведерников М.В.* // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. Вып. 15. С. 64–69.
- [3] *Петрова Л.И., Дудкин Л.Д., Хломов В.С.* // Неорганические материалы, 1995. Т. 31. Вып. 9. С. 1216–1220.
- [4] *Гладышевский Е.И.* Кристаллохимия силицидов и германидов. М.: Металлургия, 1971. 296 с.
- [5] *Fedorov M.I., Engalychev A.E., Zaitsev V.K.* et al. // Proc. of the XIII Intern. Conf. on Thermoelectric Energy Conversion. Kansas-City, 1994.
- [6] *Рыдник В.И., Боровский И.Б.* // Зав. лаб. 1967. № 8. С. 955–961.
- [7] *Угасте Ю.Э.* // Физ. метал. и металловедение. 1967. Т. 24. № 3. С. 442–449.