文章编号: 1007 - 4252(2020)04 - 0004 - 317

温差电偶高温端接头 W-BNi5-W-$MoSi_2$-$Si_{80}Ge_{20}$ 的制备

吴福海*,唐显,李鑫酉,刘国辉,何虎,武伟名
(中国原子能科学研究院 同位素研究所,北京 102413)

摘要: 温差电偶的制备是温差电技术理论转化为应用的核心环节。设计并制备出了硅锗合金温差电偶高温端电极接头。首先采用一步热压法制备出 W-$MoSi_2$-$Si_{80}Ge_{20}$,然后采用 BNi5 焊料焊接 W-W,制备出 W-BNi5-W-$MoSi_2$-$Si_{80}Ge_{20}$高温端多层电极接头。对电极接头进行 900℃下 100h 的高温加速实验。测试了电极接头在高温加速实验前后的接触电阻和剪切强度。采用 SEM 及 EDS 分析了电极接头在高温加速实验前后的界面形貌及元素分布。结果表明,制备的多层电极接头具有较佳的连接效果,连接后的接头接触电阻 0.29mΩ·cm^2,剪切强度 15.6MPa,高温加速实验后接头性能恶化。SEM 及 EDS 分析表明 W-BNi5-W 界面由于焊料和 W 热膨胀系数的差异,导致界面间产生缝隙,是接头性能恶化的主要原因,$MoSi_2$能够有效阻挡 W 和 $Si_{80}Ge_{20}$间的元素扩散,有利于维持硅锗合金热电性能。

关键词: 温差电偶 电极接头 接触电阻
中图分类号: TF12,TG454 **文献标志码:** A

Preparation of Thermocouple High Temperature End W-BNi5-W-$MoSi_2$-$Si_{80}Ge_{20}$

WU Fu hai*, TANG Xian, LI Xin you, LIU Guo hui, HE Hu, WU Wei ming
(Isotope Division, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China)

Abstract: The preparation of thermocouple is the core link of thermoelectric technology theory into application. The high-temperature end electrode connector of thermocouple of silicon-germanium alloy is designed and prepared. First, W-$MoSi_2$-$Si_{80}Ge_{20}$ was prepared by one-step hot pressing method, and then W-W was soldered with BNi5 solder to prepare W-BNi5-W-$MoSi_2$-$Si_{80}Ge_{20}$ high-temperature end multilayer electrode connector. The electrode joint was subjected to a high-temperature accelerated experiment at 900 ℃ for 100h. The contact resistance and shear strength of the electrode joint before and after the high temperature acceleration experiment were tested. SEM and EDS were used to analyze the interface morphology and element distribution of the electrode joints before and after the high temperature acceleration experiment. The results show that the prepared multi-layer electrode joint has better connec-

收稿日期: 2020-05-21; **修订日期:** 2020-06-23
作者简介: 吴福海(1995-),男,硕士,山东郓城人,核技术及应用专业(E-mail: 1393676213@qq.com).

tion effect. The contact resistance of the joint after connection is 0.29mΩ · cm^2, the shear strength is 15.6MPa, and the joint performance deteriorates after the high temperature acceleration test. SEM and EDS analysis show that the difference between the thermal expansion coefficients of solder and W at the W-BNi5-W interface leads to a gap between the interfaces, which is the main reason for the deterioration of the joint performance. $MoSi_2$ can effectively block the diffusion of elements between W and $Si_{80}Ge_{20}$, which is conducive to maintaining the thermoelectric performance of silicon-germanium alloy.

Key words: Thermocouple, Electrode Connector, Contact Resistance

0 引言

温差电技术可以实现热能和电能的直接转换，在空间核电源、工业废热利用等领域有重要的应用[1]。近年来，学者们对热电材料的研究很多，但对温差电器件的研发较少，这将严重制约温差电技术的应用[2]。基于热电材料制备成温差电偶是温差电技术成功应用的核心环节，制备温差电偶首要的问题就是要实现热电材料与电极的有效连接。温差电偶与其电极常用的连接方法有钎焊、扩散连接等[3]。为了合理的匹配热电材料与所选电极的热膨胀系数，防止电极材料和热电材料在高温下互相扩散，增加界面电阻和界面热阻，造成温差电偶功率下降，通常在热电材料与电极间引入保护层。近年来，一步法制备温差电偶有较多的报导，该方法采用粉末冶金工艺，按顺序将热电材料粉末、电极层粉末等按顺序铺于模具中，然后采用热压烧结、SPS 烧结等工艺一步完成热电材料成型及其与电极的连接[4-5]。完成热电材料和电极的连接后，还要实现温差电偶单臂电极和金属导流片电极的连接以形成 π 型结构。温差电偶在高温下长时间使用后性能会下降或发生故障，严重的会导致温差电偶失效，这是一个复杂的物理、化学过程，与温差电偶制备工艺、接头界面微观结构及其演化、工作环境中的物理场等因素息息相关。研究温差电偶高温加速后性能的变化也有较多的报导[6-7]。

硅锗合金温差电偶高温端使用温度约 900℃，高温端硅锗合金和电极连接困难，属于技术难题，热力耦合的复杂工作环境对温差电偶的可靠性提出了较高的要求[8]。本文提出了一种硅锗合金温差电偶高温端接头的制备方法。首先采用 W 作为温差电偶单臂电极，$MoSi_2$ 作为保护层，一步热压法制备出 W-$MoSi_2$-$Si_{80}Ge_{20}$，后续采用 W 做导流片电极、BNi5 作为焊料制备出 W-BNi5-W-$MoSi_2$-$Si_{80}Ge_{20}$ 高温端多层电极接头。采用 W 做电极主要考虑熔点、热膨胀系数、电导率等因素，采用 $MoSi_2$ 作为保护层考虑到 $MoSi_2$ 热膨胀系数与 W 和 $Si_{80}Ge_{20}$ 较为接近，且有较高的电导率。采用的 BNi5 焊料是较为成熟的高温区焊料，焊接 W-W 有较佳的性能。考虑到硅锗合金温差电偶高温端接头的实际工作环境，进行高温加速实验研究，测试连接后及高温加速实验后电极界面的接触电阻和剪切强度，观测其电极界面微观形貌及元素扩散情况。

1 实验

首先取 W 粉(>99.9%) 2.0g、$MoSi_2$ 粉(>99.9%) 0.5g、$Si_{80}Ge_{20}$ 粉末(实验室熔炼后得到) 5.0g平铺于石墨模具(φ14mm) 中，用 ZT-40-20Y 型真空热压烧结炉中制备出 W-$MoSi_2$-$Si_{80}Ge_{20}$，热压烧结工艺为: 1250℃，40MPa 下保温保压 2h。取 W 片和热压后得到的 W-$MoSi_2$-$Si_{80}Ge_{20}$，将 W 片和 W-$MoSi_2$-$Si_{80}Ge_{20}$ 的待连接面打磨掉表面氧化层并用丙酮清洗干净，按次序将取 W 片、BNi5 焊料膏(购买自上海彪瑞焊接材料有限公司，元素含量见表 1)、W-$MoSi_2$-$Si_{80}Ge_{20}$ 铺好，焊膏涂抹均匀，防止焊接后产生孔隙，于 VBF-150 型真空钎焊炉中钎焊，40℃/min 升至 1200℃后保温 15min，制备出 W-BNi5-W-$MoSi_2$-$Si_{80}Ge_{20}$。对连接后的电极接头进行高温加速试验，置于 LG0812K 管式炉中真空环境下 900℃高温加速 100h。

对高温加速实验前后的温差电偶高温端接头进行表征: 基于四探针法采用实验室搭建的接触电阻测试平台测试其接触电阻，接触电阻测试操作为在温差电单偶两端通以恒定电流，固定一点 a 在样品上，以一定步长移动 b 点，记录 a、b 点的电势变化，基于欧姆定律可求出 a、b 点间的电阻，b 在同种材料间移动时，电阻变化是均匀的，而穿过硅锗合金和电极接触的位置时，电阻会有较大的变化，该变化的

电阻差值即为接触电阻。采用 RGM－4300 型电子万能材料试验机测试其剪切强度。采用 JSM－7500F 型场发射扫描电镜对接头界面进行表征，并采用 X 射线能谱仪（EDS）进行元素分布及扩散情况分析。

表 1　　BNi5 焊料元素组成及含量

Table 1 BNi5 solder element composition and content

元素	Ni	Cr	Si	Fe	B
wt%	82.9%	7%	4.1%	3.0%	3.0%

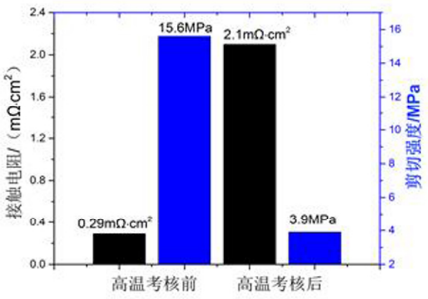


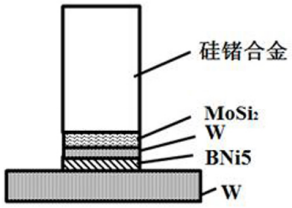
图 2　接头的接触电阻与剪切强度

Fig. 2 Contact resistance and shear strength of the joint

2　结果与讨论

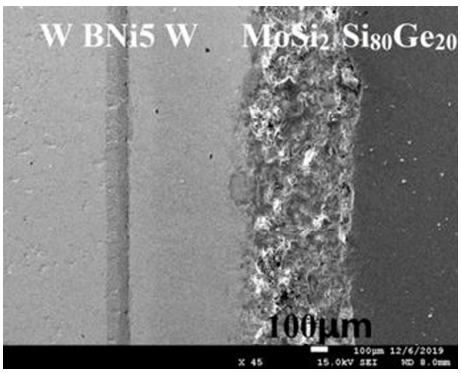
2.1　接触电阻与剪切强度测试

图 1a 为硅锗合金温差电偶结构示意图，电极界面的 SEM 照片如图 1b 所示，可以看到各层界面界限清晰，无缝隙及裂纹，说明 BNi5 焊料可实现 W－W 的有效连接，$MoSi_2$ 可以有效连接 W 和 $Si_{80}Ge_{20}$。电极界面接触电阻和剪切强度测试结果如图 2 所示，接头经高温考核后接触电阻增加，接头强度下降。高温考核后强度仍为 3.9MPa，可以实现有效连接。



（a）结构示意图

（a）Structure diagram



（b）焊接后的多层界面

（b）Multilayer interface after welding

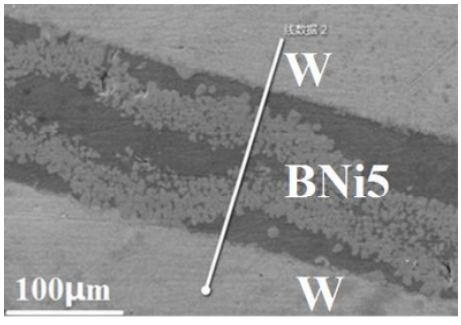
图 1　硅锗合金温差电偶电极连接图

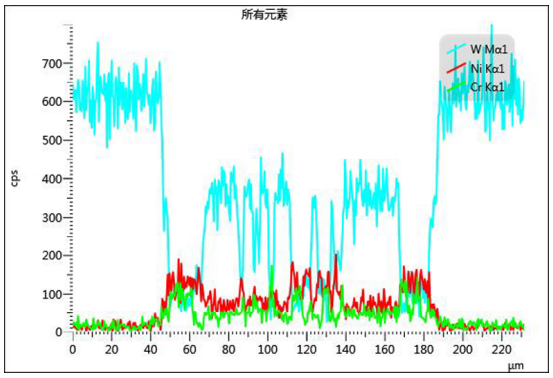
Fig. 1 Connection diagram of thermocouple of silicon germanium alloy

2.2　接头界面观测与元素分析

为了分析高温考核后接头性能恶化的原因及电极界面元素扩散情况，对 W－BNi5－W 界面和 W－$MoSi_2$－$Si_{80}Ge_{20}$ 界面进行 SEM 分析与 EDS 观测。

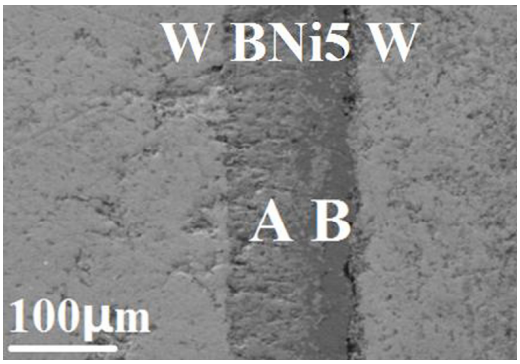
如图 3a 所示，连接后接头各层界限明显，无缝隙和裂纹，但有细微孔隙，具有较好的连接效果。W－BNi5－W 界面中呈现出河流状的亮色区域和黑色区，经线扫描分析可知，银色亮的区域为富钨区，暗色的区域为富镍区，说明经过焊接后电极中的钨元素扩散到界面中与焊料中的元素形成化合物。图 3b 为高温考核后 W－BNi5－W 界面的 SEM 照片，可以看出，亮色区域集中在左侧，黑色区域集中在右侧，焊接界面右侧出现较多的裂缝，且缝隙基本贯穿整个界面，这会导致接头性能恶化。较高温考核前亮色和黑色区域的界限变得模糊，出现了互相夹杂的现象，这是高温考核时元素互相扩散所致。对 W－BNi5－W 界面微观分析并进行 EDS 点扫描分析，结果见表 2。亮色富钨 A 区中钨含量为 33.54at%，暗色为富镍铬 B 区，该区域钨含量仅为 2.99at%，富镍铬区与右侧的钨电极间出现了大量的裂纹，焊料主要成分镍、铬等和钨的热膨胀系数差别较大，高温考核时承受较大的热应力所致。裂纹的出现会降低接头强度，这和宏观测出的剪切强度的降低相对应。





(a) 焊接后

(a) after welding



(b) 高温考核后

(b) after high temperature assessment

图 3 W-BNi5-W 界面 SEM 照片及 EDS 扫描结果

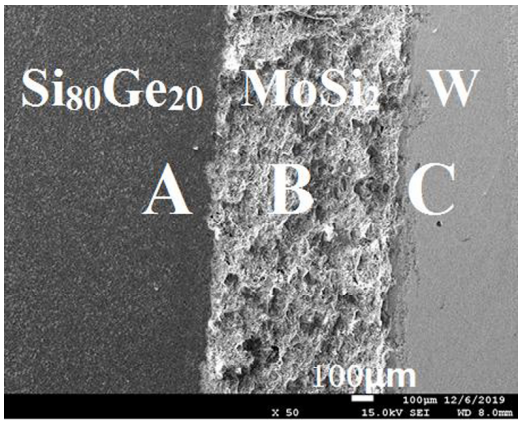
Fig. 3 W-BNi5-W interface SEM photos and EDS scan results

表 2 W-BNi5-W 界面高温考核后元素 EDS 分析结果

Table 2 Element EDS analysis results of W-BNi5-W interface after high temperature assessment

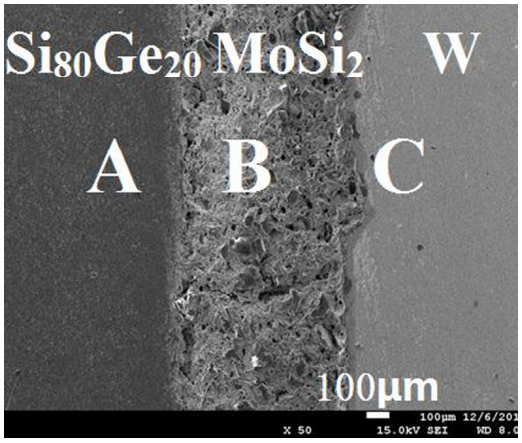
	区域 A				区域 B			
元素	Si	Cr	Ni	W	Si	Cr	Ni	W
at%	11.33	9.92	45.21	33.54	10.33	17.82	68.86	2.99

分析 W-$MoSi_2$-$Si_{80}Ge_{20}$ 界面，如图 4 所示，高温考核前后界面密实，无缝隙裂纹，各层间界限明显，但高温考核后界面间出现了少量的小孔。高温考核前后 W-$MoSi_2$-$Si_{80}Ge_{20}$ 界面 EDS 扫描结果见表 3，A 区域中只出现了 W 元素，$Si_{80}Ge_{20}$ 的 C 区域中未出现其他元素，$MoSi_2$ 中间层的 B 区域也未出现 Ge 和 W，说明中间层 $MoSi_2$ 不仅可以有效连接 W 和 $Si_{80}Ge_{20}$，而且可以组当初有效防止 W 和 $Si_{80}Ge_{20}$ 间元素的互相扩散。



(a) 焊接后 SEM 图

(a) SEM picture after welding



(b) 高温考核后 SEM 图

(b) SEM picture after high temperature assessment

图 4 W-$MoSi_2$-$Si_{80}Ge_{20}$ 界面 SEM 照片

Fig. 4 SEM photograph of W-$MoSi_2$-$Si_{80}Ge_{20}$ interface

表 3 W-$MoSi_2$-$Si_{80}Ge_{20}$ 界面元素 EDS 分析结果

Table 3 W-$MoSi_2$-$Si_{80}Ge_{20}$ interface element EDS analysis results

	区域 A		区域 B		区域 C
焊接后界面元素 at%	Si	Ge	Si	Mo	W
	81.68	18.32	66.4	33.6	100
高温考核后界面元素 at%	Si	Ge	Si	Mo	W
	81.86	18.14	66.24	33.76	100

3　结论

设计出的 W-BNi5-W-$MoSi_2$-$Si_{80}Ge_{20}$温差电偶高温端接头具有较好的连接效果。其中 $MoSi_2$的导电性能较好且能够阻止金属电极 W 与 $Si_{80}Ge_{20}$的元素扩散，这可以防止恶化 $Si_{80}Ge_{20}$的热电性能。同时它还能起到粘连层的作用，有效连接硅锗合金与电极。BNi5 焊料可实现 $Si_{80}Ge_{20}$与 W 电极的有效结合，高温考核后接头接触电阻上升，强度下降，微观分析发现 W-BNi5-W 界面间出现了缝隙，分析原因为镍的线膨胀系数($13.3\times10^{-6}K^{-1}$)与钨($4.4\times10^{-6}K^{-1}$)差距较大，高温考核时界面承受较大的热应力使 W-BNi5-W 界面其产生缝隙。W-$MoSi_2$-$Si_{80}Ge_{20}$界面未出现明显的缝隙也未发生明显的元素扩散情况，具有较好的连接效果。

参考文献:

[1] Gayner C, Kar K K. Recent advances in thermoelectric materials [J]. Progress in Materials Science, 2016, 83(3): 330-382.

[2] 胡晓凯，张双猛，赵府，等. 热电器件的界面和界面材料 [J]. 无机材料学报，2019，34(3): 269-278.

[3] 张骐昊，柏胜强，陈立东. 热电发电器件与应用技术: 现状、挑战与展望 [J]. 无机材料学报，2019，34(3): 279-293.

[4] 龙春泉，阎勇，张建中，等. n 型 PbTe 单体的一体化工艺研究 [J]. 电源技术，2008，32(5): 299-301.

[5] 张永忠. 多纳米组元掺杂的 Mg_2Si 基热电材料的制备及其与 Ni/Cu 复合电极的扩散连接 [D]. 太原理工大学，2016.

[6] 夏海洋. PbTe 基热电电极接头界面扩散与反应及电极材料优化 [D]. 清华大学，2015.

[7] 张浩. 热电模块接头的界面连接工艺及可靠性研究 [D]. 天津大学，2014.

[8] Yang, X. Y, Wu, J. H, Gu, M, et al. Fabrication and contact resistivity of W - Si_3N_4/TiB_2 - Si_3N_4/p - SiGe thermoelectric joints [J]. Ceramics International, 2016, 42(7): 8044-8050.