

Model dobierania warunków dyfuzji $Mn \rightarrow Cu$ dla zachowania wysokiego prze- wodnictwa cieplnego folii miedzianej

1. WSTĘP

Problem odprowadzania ciepła przez płytki ceramiczne, będące elementami obudowy tranzystorów mocy, bywa rozwiązywany przez stosowanie ceramiki o wysokim przewodnictwie cieplnym /BeO, AlN, SiC/. Jeśli ilości ciepła, które należy odprowadzić, nie są zbyt duże, można stosować ceramikę Al_2O_3 /korundową/ z radiatorami miedzianymi. Spajanie z nią miedzi wykonuje się dwojako:

- 1/ przez wykorzystanie zjawiska tworzenia eutektyki Cu-Cu₂O zwilżającej ceramikę Al_2O_3 i tworzącej z nią spinel $Cu_2Al_2O_4$ lub
- 2/ przez stosowanie dodatku Mn do miedzi, który na powierzchni z ceramiką częściowo utlenia się do tlenku wchodzącego w reakcję z Al_2O_3 .

Realizacja pierwszego sposobu, ze względu na konieczność utrzymania temperatury i składu gazów w bardzo wąskich granicach, wymaga kosztownej aparatury o wysokiej precyzji i gazów o wysokiej czystości.

Drugi sposób jest łatwiejszy do realizacji. Z punktu widzenia spajania najprostsze byłoby stosowanie folii miedzianej zawierającej mangan. Niestety, dodatek taki poniżej 3% Mn jest nieskuteczny [1], a stop 97% Cu + 3% Mn wykazuje przewodnictwo cieplne $\lambda = 88 \text{ J/m}\cdot\text{K}$, czyli jest 4, 5-krotnie mniejsze aniżeli czystej miedzi. Dlatego korzystniejsze jest stosowanie warstwy stopu Mn + Cu nakładanej elektrolitycznie na powierzchnię folii Cu, od strony która ma być spajana z ceramiką.

Podczas spajania odbywającego się w temperaturach rzędu 1300 K ma miejsce dyfuzja w głąb folii miedzianej, powodując obniżenie przewodnictwa cieplnego folii. Istotne jest zatem takie dobranie warunków spajania, a tym samym dyfuzji, aby uzyskać możliwie małe obniżenie przewodnictwa cieplnego folii Cu.

Ze względu na dużą pracochłonność eksperymentów, korzystnie dysponować modelem, który pozwoli przewidywać skutki stosowania różnych

warunków. W modelu takim musi być uwzględnione zarówno zjawisko dyfuzji jak i zmian przewodnictwa cieplnego, w wyniku nierównomiernego rozkładu stężenia manganu w miedzi.

2. ZAŁOŻENIA MODELU

Jeżeli cały mangan jest początkowo /tj. w czasie $t = 0$ / zgromadzony w przedziale $-h \leq x \leq +h$, dla obliczenia stężenia C/x , t / wzdłuż drogi x i po czasie t , prowadzimy całkowanie od $x-h$ do $x+h$, co w rezultacie daje

$$C(x,t) = \frac{C_0}{2} \left[\int_{\frac{x-h}{2\sqrt{Dt}}}^{\frac{x+h}{2\sqrt{Dt}}} \exp(-z^2) dz - \int_{\frac{x-h}{2\sqrt{Dt}}}^{\frac{x+h}{2\sqrt{Dt}}} \exp(-z^2) dz \right] \quad /1/$$

gdzie C_0 oznacza stężenie dla $x = 0$, y - zmienną całkowania, D - współczynnik dyfuzji, t - czas.

Całki w równaniu 1 nie dadzą się sprowadzić do funkcji elementarnych, lecz można je przedstawić w postaci szeregów:

$$\int_0^{u_1} \exp(-z^2) dz = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k u_1^{2k+1}}{k! (2k+1)} \quad /2/$$

$$\int_0^{u_2} \exp(-z^2) dz = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k u_2^{2k+1}}{k! (2k+1)} \quad /3/$$

gdzie

$$u_1 = \frac{x+h}{2\sqrt{Dt}} \quad /4/$$

$$u_2 = \frac{x-h}{2\sqrt{Dt}} \quad /5/$$

Po zanalizowaniu dokładności rozwinięć 2 i 3 stwierdzono, że należy uwzględnić powyżej 30 wyrazów szeregów i dlatego we wszystkich obliczeniach niniejszej pracy stosowano sumowanie 40-stu wyrazów.

Gdy wartości u_1 i u_2 rosną powyżej zakresu $u > 3$, dokładność rozwinięć 2 i 3 maleje i wtedy należy je zastąpić rozwinięciem:

$$\int_0^u \exp(-z^2) dz = 1 - \frac{\exp(-u^2)}{u \sqrt{\pi}} \left(1 - \frac{1}{2u^2} + \frac{1 \cdot 3}{(2u^2)^2} - \frac{1 \cdot 3 \cdot 5}{(2u^2)^3} + \dots \right) \quad /6/$$

Uwzględniono to w przedstawionym dalej programie, według którego komputer automatycznie liczy według rozwinięcia 6 /zamiast 2/, gdy $u > 3$. Rozwiązanie równania 1 jest symetryczne względem płaszczyzny $x = 0$ i daje prawidłowe rozkłady stężeń również w układach półnieskończonych, tj. np. dla dodatnich wartości x .

Wartości współczynników dyfuzji D manganu do miedzi zmierzył Ikushima [2,3], badając rozkłady stężeń radioaktywnego izotopu ^{54}Mn , uzyskując wyniki:

$$D_0 = 10^3 \text{ [m}^2/\text{s]}$$

energię aktywacji dyfuzji $E = 383 \text{ [kJ/gramatom]}$.

Dane te wstawione do równania

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad /7/$$

dają w wyniku

$$D = 10^3 \exp\left(-\frac{46061}{T}\right) \text{ [m}^2/\text{s]} \quad /8/$$

/R - stała gazowa, T - temperatura bezwzględna/

Według Ikushimy zakres temperatur, w którym jego wyniki są dokładne wynosi $1027 + 1343 \text{ K}$.

Zależność przewodnictwa cieplnego λ / stopów miedzi z manganem podają źródła [4, 5, 6]. Dla obliczeń komputerowych konieczne było przedstawienie jej w postaci równań otrzymanych w wyniku zastosowania interpolacji parabolicznej dla trzech zakresów stężeń C [%wag.] manganu w miedzi:

$$\lambda = 0.5 C^2 - 2.3 C + 3.9 \quad /0 \leq C \leq 2\% \text{wag. Mn}/ \quad /9/$$

$$\lambda = 7.333 \cdot 10^{-2} C^2 - 0.8067 C + 2.62 \quad /2 \leq C \leq 5\% \text{wag. Mn}/ \quad /10/$$

$$\lambda = 5.278 \cdot 10^{-4} C^2 - 0.03114 C + 0.5625 \quad /C \geq 5\% \text{wag. Mn}/ \quad /11/$$

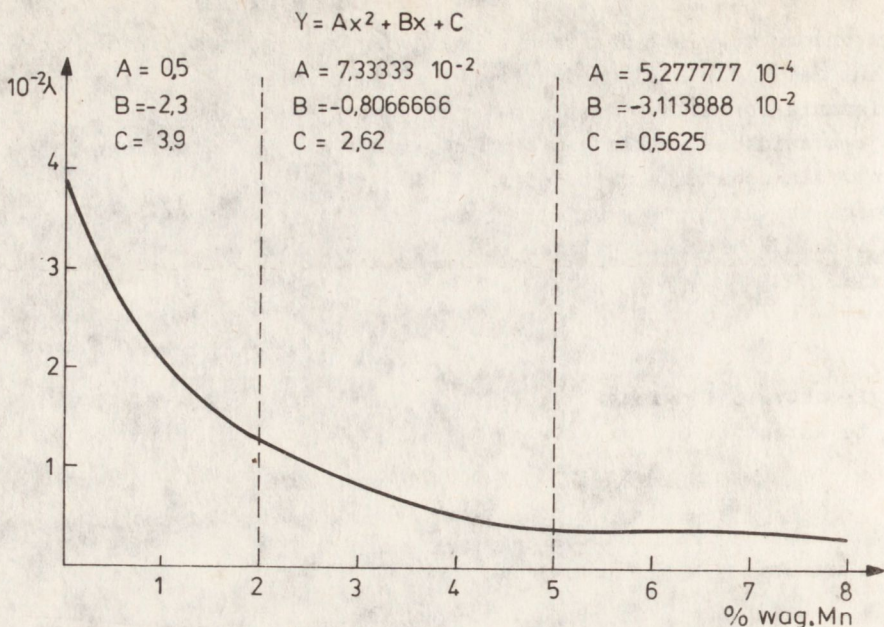
Zależności te dla trzech zakresów przedstawiono na wykresie /rys. 1/, na którym widać gwałtowny spadek λ miedzi już po wprowadzeniu do niej niewielkiego stężenia manganu.

Zależnie od stężenia C komputer musi automatycznie wybrać do obliczenia odpowiednie równanie /9, 10 lub 11/.

Strumień cieplny q przy różnicy temperatur ΔT po obu stronach płytki o grubości G złożonej z n warstw, każdej o innym przewodnictwie cieplnym λ_i i grubości δ_i jest dany

$$q = \frac{\Delta T}{\sum_{i=1}^n \frac{\delta_i}{\lambda_i}} = \frac{\Delta T}{\frac{G}{\lambda}} \quad /12/$$

λ - zastępcze przewodnictwo cieplne dla całej płytki



Rys. 1. Przewodnictwo cieplne stopów Cu+Mn wraz z równaniami dla 3 zakresów

Jeżeli każda warstwa jest równej grubości czyli $\delta_1 = \delta_2 = \dots = \delta$ wówczas

$$\frac{G}{\lambda} = \delta \sum_{i=1}^n \frac{1}{\lambda_i} \quad /13/$$

stąd

$$\lambda = \frac{G}{\delta \sum_{i=1}^n \frac{1}{\lambda_i}} \quad /14/$$

Jeśli zmiany stężenia w obrębie warstwy zawierającej Mn, o grubości Δ są ciągłe i stąd ich zmiany λ ciągłe, zastępcza wartość przewodnictwa cieplnego wynosi

$$\lambda = \frac{\Delta}{\int_0^{\Delta} \frac{dx}{\lambda(x)}} \quad /15/$$

W równaniu 15 parametrem jest odległość x od początku nałożonej warstwy Cu + Mn. Wartości λ/x są obliczane na podstawie funkcji C/x , t/ /równanie 1 przy użyciu rozwinięć 2, 3 lub 6/, zależnie od zakresu uwzględniając jedno z równań 9, 10 lub 11.

Całkowanie za pomocą komputera przy użyciu niżej zamieszczonego programu daje w wyniku zmiany przewodnictwa λ/x w zależności od głębokości x wnikania manganu, średnie przewodnictwo cieplne obszaru dwuskładnikowego /Cu + Mn/ oraz przewodnictwo cieplne całej płytki /folii/ miedzianej z wdyfundowanym manganem do pewnej jej grubości.

3. PROGRAM W JĘZYKU BASIC PRZYSTOSOWANY DO KOMPUTERA SHARP PC 1500

```

10 G=
20 FOR I=1 TO 100
30 READ T,W,H,MN
50 D=1E3*EXP(-46061/W)
60 SL=0
70 FOR J=1 TO 100
80 X=J*1E-5
90 U1=(X+H)/(2*sqrt(D*T))
100 U2=(X-H)/(2*sqrt(D*T))
110 IF U1>3 THEN GOTO 350
120 Q=1
130 S1=U1
140 FOR K=1 TO 40
150 Q=Q*K
160 WC=Q*(2*K+1)
170 WA=(-1)^K*U1^(2*K+1)
180 W1=WA/WC
190 S1=S1+W1
200 NEXT K
210 F1=S1*2/sqrt(H)
220 IF U2>3 THEN GOTO 460
230 Q=1
240 S2=U2
250 FOR K=1 TO 40
260 Q=Q*K
270 WC=Q*(2*K+1)
280 WB=(-1)^K*U2^(2*K+1)
290 W2=WB/WC
300 S2=S2+W2
310 NEXT K
320 F2=S2*2/sqrt(H)
330 C=MN*.5*(F1-F2)
350 Y1=2*U1^2
360 P1=1
370 S1=0
380 FOR K=1 TO 5
390 M1=(1-2*K)/Y1
400 P1=P1*M1

```

```

410 S1=S1+P1
420 NEXT K
430 FA=(1+S1)*EXP(-.5*Y1)
440 F1=1-FA/SQRT(.5*Y1)
450 GOTO 220
460 Y2=2*U2^2
470 P2=1
480 S2=0
490 FOR K=1 TO 5
500 M2=(1-2*K)/Y2
510 P2=P2*M2
520 S2=S2+P2
530 NEXT K
540 FB=(1+S2)*EXP(-.5*Y2)
550 F2=1-FB/SQRT(.5*Y2)
560 GOTO 330
580 IF C<5 THEN GOTO 610
590 L=5.277E-4*C^2-.031139*C+.5625
600 GOTO 710
610 IF C<2 THEN GOTO 640
620 L=.07333*C^2-.80666*C+2.62
630 GOTO 710
640 IF C<.01 THEN GOTO 730
650 L=.5*C^2-2.3*C+3.9
660 GOTO 710
670 PRINT "X=";X
680 PRINT "C=";C
690 PRINT "L=";100*L
700 NEXT J
710 SL=SL+1/L
720 NEXT J
730 LW=J/SL
740 LF=G/(X/LW+(G-X)/3.9)
750 PRINT "XS=";X
760 PRINT "J=";J
770 PRINT "CS=";C
780 PRINT "LS=";100*L
790 PRINT "LW=";100*LW
800 PRINT "LF=";100*LF
810 PRINT "LF/LCu=";LF/3.9
820 PRINT "D=";D
830 NEXT I
840 DATA
999 END

```

4. OBJAŚNIENIA PROGRAMU

4.1. Symbole użyte w programie

Dane: $\left\{ \begin{array}{l} T - \text{czas} \\ W - \text{temperatura bezwzględna} \\ H - \text{grubość nałożonej warstwy stopu /Cu+Mn/} \\ MN - \text{stężenie Mn w nałożonej warstwie stopu [%wag]Mn} \end{array} \right.$

D - współczynnik dyfuzji

X - odległość od początku nałożonej warstwy, tj. liczona łącznie z grubością warstwy

C - stężenie [%wag] Mn

L - przewodnictwo cieplne

LW - średnie przewodnictwo cieplne obszaru folii zawierającej Mn /do stężenia CS/

LF - zastępcze przewodnictwo cieplne całej grubości folii

XS - zasięg Mn do stężenia CS

CS - stężenie Mn do którego prowadzone jest całkowanie

LS - wartość przewodnictwa cieplnego dla stężenia CS

LF/LCu - stosunek zastępczego przewodnictwa cieplnego całej folii do przewodnictwa czystej miedzi.

4.2. Zmiany w programie

Według przedstawionego programu komputer drukuje wartości parametrów XS, CS, LS, LW, LF/LCu. Gdy chodzi o wydruk C(x) i L(x) wzdłuż rosnącej odległości od początku nałożonej warstwy (x), należy wprowadzić w programie następujące drobne zmiany:

W wierszach 600, 630 i 660 zamiast GOTO 710 wprowadzić GOTO 670 oraz

w wierszu 730 zamiast LW=J/SL wprowadzić NEXT I.

Program nadaje się również do dokładnego obliczania całek Gaussa /funkcji erf/. W tym celu należy skasować wiersze 90 i 100 oraz wprowadzić

```
30 READ U1,U2
322 PRINT "F1="; F1
324 PRINT "F2="; F2
326 NEXT I
560 GOTO 324
```

oraz po dwie dane /U1 i U2/ w każdym wierszu, począwszy od 840.

Komputer drukuje wtedy po dwa wyniki F1= erf U1 i F2= erf U2.

Uwaga. W języku BASIC cyfra zero jest oznaczana symbolem 0, litera O symbolem O. W przedstawionym programie nie stosowano tego rozróżnienia. Litera O występuje w słowach FOR, TO i GOTO, we wszystkich pozostałych przypadkach symbol 0 oznacza cyfrę zero.

4.3. DANE

Ponieważ zadanie zazwyczaj rozwiązuje się dla jednej grubości folii Cu, wprowadza się ją raz do programu w wierszu 10 /w metrach/, natomiast parametry podlegające zmianom w różnych wariantach czas /T/, temperaturę /W/, grubość warstwy stopu Cu+Mn nałożonej galwanicznie /H/ oraz stężenie Mn w danej warstwie /MN/, na końcu programu jako DATA począwszy od wiersza 840 w ten sposób, aby wszystkie cztery wartości parametrów składające się na dany wariant znalazły się w jednym wierszu w kolejności T, W, H, MN. T wprowadza się w sekundach, W w stopniach Kelvina, H w metrach, MN w % wagowych.

5. DYSKUSJA

1. Model obejmuje proces dyfuzji i związane z nią zmiany przewodnictwa cieplnego folii miedzianej bez uwzględnienia wpływu tlenu na ten proces. Ponieważ utlenianie odbywa się wyłącznie na powierzchni nałożonej warstwy Cu+Mn sąsiadującej z ceramiką korundową, tj. od strony przeciwnej folii miedzianej, ma na dyfuzję Mn w głąb folii miedzianej nieznaczny wpływ i dlatego nie spowoduje znaczniejszych błędów.
2. W modelu stężenie Mn wyrażano dla uproszczenia w procentach wagowych, a nie w jednostkach masy w objętości zgodnie z definicją stężenia w równaniach dyfuzji. Wobec małych różnic objętości atomowych oraz gęstości manganu i miedzi, przy stężeniach poniżej 10% wag. Mn spowoduje to różnicę poniżej 2% względnych, a więc takie wyrażenie stężenia w rozważanym układzie było dopuszczalne.
3. Dokładność obliczeń LW i LF można zwiększyć przez zastosowanie w wierszu 80 mniejszego kroku, np. $\Delta x = 10^{-6}$ zamiast 10^{-5} . Zwiększenie dokładności jest wtedy rzędu 1% względnego i dlatego w większości zadań nie ma praktycznego znaczenia, wydłuża natomiast czas liczenia.

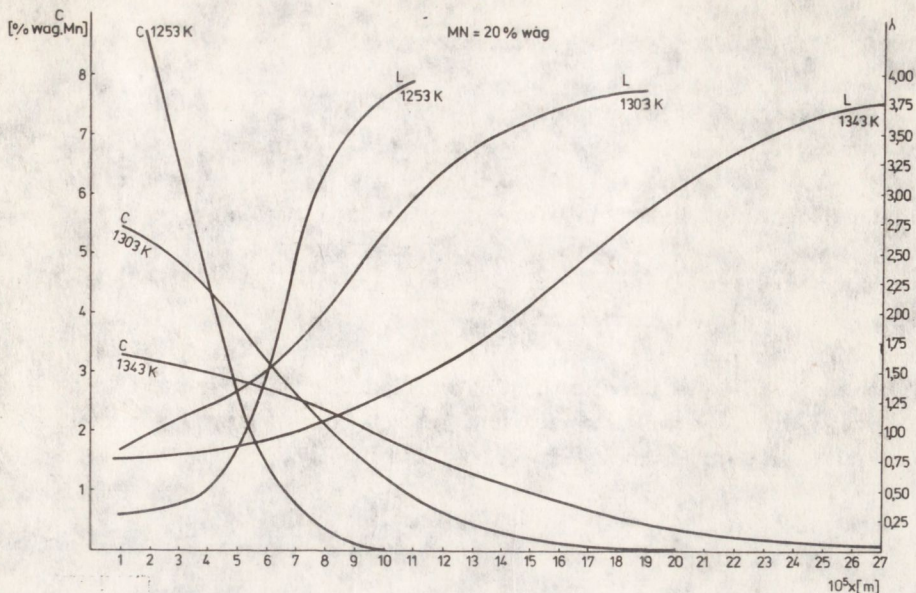
6. WYNIKI I WNIOSKI

Przykładowe wyniki obliczeń dla $T = 3600$ s i $H = 2 \cdot 10^{-5}$ zamieszczono w tablicy 1.

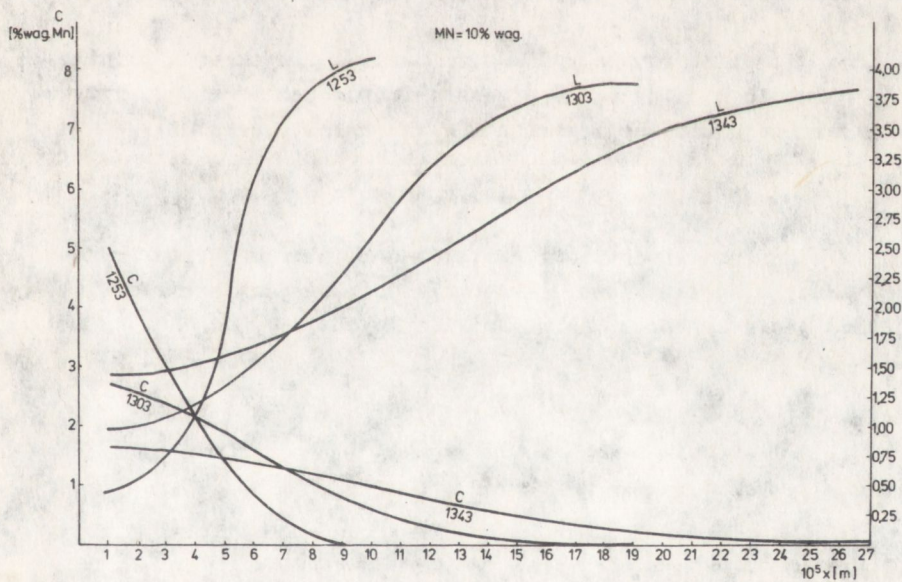
Tablica 1

Przykłady wyników obliczeń

MN	W	LW	LF	LF/LCu
20	1253	74,6	258,8	0,664
20	1303	104,0	247,2	0,634
20	1343	159,8	264,3	0,678
10	1253	104,3	299,7	0,769
10	1303	172,7	311,6	0,799
10	1343	220,5	314,9	0,808



Rys. 2. Zmiany stężenia Mn /C/ oraz przewodnictwa cieplnego /L/ wzdłuż odległości /x/ od początku nałożonej warstwy 80% Cu + 20% Mn /czas dyfuzji 3600 s, grubość warstwy $2 \cdot 10^{-5}$ m/



Rys. 3. Zmiany stężenia Mn /C/ oraz przewodnictwa cieplnego /L/ wzdłuż odległości /x/ od początku nałożonej warstwy 90% Cu + 10% Mn /czas dyfuzji 3600 s, grubość warstwy $2 \cdot 10^{-5}$ m/

Przebiegi funkcji C/x/ i L/x/ przedstawiono na wykresach /rys. 2 i 3/. Podczas gdy stężenia C/x/ maleją wzdłuż drogi x, przewodnictwo cieplne L/x/ rośnie.

Na uwagę zasługują zbliżone wartości LF/LCu w szerokim przedziale temperatur /tablica/. Duży wpływ na przewodnictwo wywiera stężenie Mn w warstwie /MN/, stąd wniosek, że należy preferować niższe stężenia. Są one jednak ograniczone od dołu wymaganą minimalną zawartością Mn 3% [1] przez cały czas procesu, zapewniającą spojenie. Określenie spełnienia tego warunku można rozstrzygnąć na podstawie przebiegu krzywych C/x/. Np w przypadku MN = 10 w temperaturach 1343 K i 1303 K przez jedną godzinę spojenie nie nastąpi, wobec spadku stężenia Mn w warstwie / $0 < x \leq H$ / poniżej 3%, w temperaturze 1253 warunek 3% jest natomiast zachowany. Stosowanie wyższej temperatury jest jednak możliwe, gdy obniży się czas procesu, ponieważ przy stałej wartości iloczynów D·T przebiegi krzywych są identyczne, czyli gdy

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{\exp(-46061/W_1)}{\exp(-46061/W_2)} \quad /16/$$

T_1, T_2 czas

W_1, W_2 temperatura

Wynika stąd, że przedstawiony model może służyć również do badania spełnienia warunku spajania /powyżej 3% Mn w warstwie przez cały czas trwania procesu/.

Przytoczono jedynie przykłady dla 3 temperatur i 2 składów warstwy nakładanej galwanicznie, jednakże przedstawiony model może być użyty do badania dowolnej kombinacji warunków w zakresie temperatur 1027 + 1343 K.

Inicjatorowi badań nad kompozytami ceramiczno-metalowymi, Panu Profesorowi drowi hab. W. Włosińskiemu, serdecznie dziękuję za inspirację w kierunku podjęcia zagadnień dyfuzyjno-cieplnych.

LITERATURA

1. Dubinin E.L., Metelkin I.I., Pawłowa H.A.: Adgezija i pakka materiałów
2. Ikushima A.: J. Phys. Soc. Japan 14 /1959/ 111, 1636
3. Landolt-Börnstein Tabellen, tom 5b, Springer-Verlag, Berlin 1968
4. Praca zbiorowa Metals Handbook /ASM/ 1, 8 wyd. Cleveland USA 1961
5. Smithells C.J.: Metals Reference Book 2, 2 wyd. Londyn 1955
6. Landolt-Börnstein Tabellen, t. 4b, Springer-Verlag, Berlin 1972

/Tekst dostarczony 1986.01.06/