



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103681952 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 13

(21) 申请号 201310369272. 4

US 2011146789 A1, 2011. 06. 23, 全文 .

(22) 申请日 2013. 08. 20

CN 101393947 A, 2009. 03. 25, 全文 .

(73) 专利权人 天津大学

审查员 许铁柱

地址 300072 天津市南开区卫津路 92 号

(72) 发明人 黄远 马芝存 何芳 王玉林

(74) 专利代理机构 天津市杰盈专利代理有限公司 12207

代理人 王小静

(51) Int. Cl.

H01L 31/18(2006. 01)

C25D 5/10(2006. 01)

C25D 5/50(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 102169912 A, 2011. 08. 31, 全文 .

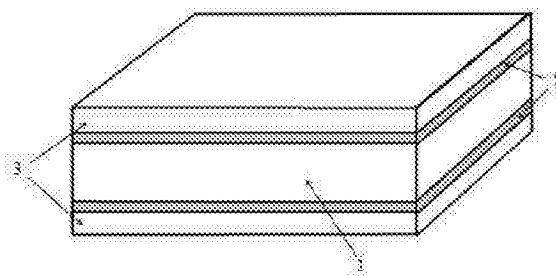
权利要求书2页 说明书5页 附图5页

(54) 发明名称

空间飞行器用钼 / 铂 / 银层状金属基复合材料的制备工艺

(57) 摘要

本发明涉及到一种空间飞行器太阳电池阵互连片用钼 / 铂 / 银层状金属基复合材料的制备工艺。步骤为钼金属箔的前处理、钼金属表面电镀铂、钼 / 铂电镀试样退火、钼 / 铂层状退火试样表面电镀银和钼 / 铂 / 银电镀试样的退火、钼 / 铂 / 银层状金属基复合材料表面形貌扫描电镜观察、沿深度的俄歇能谱分析和电阻点焊拉伸强度测试。本发明使得钼 / 铂、铂 / 银界面发生扩散渗入,从而在钼 / 铂、铂 / 银界面上实现冶金结合,获得了具有高界面结合强度、高焊接拉伸强度的钼 / 铂 / 银层状金属基复合材料,其与太阳能电池片单点电阻点焊时的焊接拉伸强度为 324 克力(gf),超过了国家军用标准 GJB2602-1996 规定的焊接强度指标。



1. 一种太阳能电池阵互连片用钼 / 铂 / 银层状金属基复合材料的制备工艺, 包括以下步骤:

- 1) 对钼金属箔进行去油、清洗、刻蚀、超声波清洗的前处理;
- 2) 采用直流电镀装置对钼金属表面电镀铂, 获得钼 / 铂电镀试样;
- 3) 将上一步骤所获钼电镀铂试样进行第一次惰性气氛保护下退火获得了钼 / 铂层状退火试样;
- 4) 采用直流电镀装置对钼 / 铂层状退火试样表面电镀银, 获得钼 / 铂 / 银电镀试样;
- 5) 将上一步骤所获钼 / 铂 / 银电镀试样进行第二次惰性气氛保护退火, 最终获得了钼 / 铂 / 银层状金属基复合材料。

2. 一种太阳能电池阵互连片用钼 / 铂 / 银层状金属基复合材料的制备工艺, 包括以下步骤:

- 1) 对钼金属箔的进行去油、清洗、刻蚀和超声波清洗前处理, 其特征在于:
- 2) 采用直流电镀装置, 用铂电极作为阳极、钼金属作为阴极, 在钼金属表面电镀铂, 获得钼 / 铂电镀试样;
- 3) 在氩气保护下 $900-950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 对钼 / 铂电镀试样进行第一次气氛保护退火 $3.5\sim 4$ 小时, 退火后获得钼 / 铂层状退火试样;
- 4) 采用直流电镀装置, 用纯银板作为阳极、钼 / 铂层状退火试样作为阴极, 进行电镀银, 得到钼 / 铂 / 银电镀试样;
- 5) 将钼 / 铂 / 银电镀试样在氩气保护下 $700-750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 进行第二次气氛保护退火 $4\sim 4.5$ 小时, 退火后最终获得钼 / 铂 / 银层状金属基复合材料。

3. 按照权利要求 1 或 2 所述的制备工艺, 其特征在于所述的复合材料的结构为银 - 铂 - 钼 - 铂 - 银的层状结构, 铂为钼与银之间的中间金属层; 钼 - 铂和铂 - 银界面上均发生扩散形成冶金结合。

4. 按照权利要求 1 或 2 所述的制备工艺, 其特征在于所述的复合材料中钼基体层厚度为 $12\text{ }\mu\text{m}$, 铂中间层厚度为 $0.5\text{ }\mu\text{m}$, 银表层厚度为 $5\text{ }\mu\text{m}$ 。

5. 按照权利要求 1 或 2 所述的制备工艺, 其特征在于所述的电镀铂溶液成分和工艺参数如下:

磷酸氢二钠	140g/L	pH 值	7-7.5
磷酸氢二铵	40g/L	电流密度	$4-4.5\text{ A}\cdot\text{dm}^2$
氯铂酸	0.5308g/L	电镀时间	3.5-4h
十二烷基磺酸钠	0.01g/L	电镀温度	$80-85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

6. 按照权利要求 1 或 2 所述的制备工艺, 其特征在于所述的电镀银溶液成分和工艺参数为:

硫代硫酸钠	250g/L	pH 值	$6.5\sim 8$
焦亚硫酸钾	45g/L	电流密度	$0.40-0.45\text{ A}\cdot\text{dm}^2$
乙酸铵	150g/L	电镀时间	20-25min
硝酸银	45g/L	电镀温度	$18\sim 35\text{ }^{\circ}\text{C}$
硫代氨基脲	0.8g/L。		

7. 按照权利要求 2 所述的制备工艺,其特征在于步骤 3) 所述退火过程为:以 5℃ 每分钟的升温速率升至 250℃,在 250℃ 保温 10 分钟,然后以 6.5℃ 每分钟的升温速率升至 900℃,在 900℃ 下保温 4 小时,保温结束后开始降温,降温方式为随炉冷却。

8. 按照权利要求 2 所述的制备工艺,其特征在于步骤 5) 所述退火过程为:以 5℃ 每分钟的升温速率升至 250℃,在 250℃ 保温 10 分钟,然后以 6.5℃ 每分钟的升温速率升至 700℃,在 700℃ 下保温 4 小时,保温结束后开始降温,降温方式为随炉冷却。

9. 权利要求 1 或 2 所述的制备工艺得到的太阳能电池阵互连片用钼 / 铂 / 银层状金属基复合材料。

10. 按照权利要求 9 所述的太阳能电池阵互连片用钼 / 铂 / 银层状金属基复合材料,其特征在于该复合材料与空间砷化镓太阳能电池片在进行单点电阻点焊时的焊接拉伸强度为 324 克力。

空间飞行器用钼 / 铂 / 银层状金属基复合材料的制备工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及到一种空间飞行器太阳能电池阵互连片用钼 / 铂 / 银层状金属基复合材料的制备工艺。

背景技术

[0002] 空间飞行器(包括卫星、宇宙飞船和空间站等)的电源系统是由以太阳能电池阵作为发电装置、蓄电池组作为储能装置和与配电系统所需的电源控制装置构成的。太阳能电池阵在地球轨道的光照期间发电,为航天器的用电负载提供电能,同时为蓄电池组充电。

[0003] 太阳能电池阵由大量太阳能电池片组成,这些电池片有序装贴在太阳电池板上,利用太阳能电池的光电效应,将入射太阳光辐射转换成电能。虽然每片电池贡献很小的电流与电压,但大量的电池片进行适当的串联和并联则可提供航天器负载所需要的电流和电压,而这些串联、并联以及电流的引出都是采用金属互连片进行。

[0004] 空间飞行器有相当一部分是在低地球轨道(Low Earth Orbit-LEO,轨道高度处于200Km到1000Km之间)上运行。所用互连片在此轨道上将经受原子氧、热循环、微陨石与空间碎片和紫外辐射的影响,其中又尤其以原子氧和热循环的影响最为严重。在这种空间环境中,互连片往往出现裂纹、氧化剥蚀和变形脱落,轻则太阳能电池阵输出功率下降,重则电池阵彻底破坏,从而导致空间飞行器失效。而要提高LEO空间飞行器的在轨可靠性和寿命,互连片采用具有高抗原子氧侵蚀能力、低热膨胀量和导电性优良的新型钼 / 铂 / 银层状复合材料将是关键之一。

[0005] 中国专利CN201110008862.5公开了太阳能电池互连片用钼 / 银层状金属基复合材料与制备工艺,主要是采用离子注入法,将银离子注入钼金属箔试片中,然后电镀银得到钼 / 银层状金属基复合材料。需要指出钼 / 银层状金属基复合材料虽解决了互连片高界面结合强度、耐热疲劳、优良的焊接性和导电性等问题,但实践证明还必须解决好互连片具备优异的抗氧化性来承担LEO原子氧侵蚀的问题,在钼 - 银之间加入铂金属层来制备钼 / 铂 / 银层状复合材料即可满足。

[0006] 钼 / 铂 / 银层状复合材料的制备技术有几个难点:①钼 - 铂虽为固溶系统,但存在着五个金属中间相(β 相 Mo_6Pt 、 ϵ 相 Mo_3Pt 、 ϵ' 相 Mo_3Pt 、 δ 相 MoPt 、 η 相 Mo_6Pt_2),加上钼箔表面活性极低,获得结合强度高、塑韧性良好的钼 / 铂结合界面难度较大;②铂 - 银体系虽为固溶系统,但迄今为止学术界对铂 - 银二元合金相图存在着较大争议,这使得合理显微结构的确认、退火工艺的制订存在着难度;③钼、铂和银金属的热膨胀系数差异较大(钼的热膨胀系数约为 $5.2 \times 10^{-6}/\text{K}^{-1}$ 、铂的热膨胀系数约为 $9.0 \times 10^{-6}/\text{K}^{-1}$ 、银的热膨胀系数约为 $19.2 \times 10^{-6}/\text{K}^{-1}$),热应力较难控制。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于提供一种空间飞行器太阳能电池阵互连片用钼 / 铂 / 银层状金属

基复合材料的制备工艺,以提高 LEO 空间飞行器的在轨寿命和可靠性。采用无氰电镀 + 多次退火技术来实现钼 / 铂 / 银之间界面的冶金结合,最终制备出了钼 / 铂 / 银层状金属基复合材料,达到了性能要求。所制备的钼 / 铂 / 银层状金属基复合材料能与空间砷化镓太阳能电池电阻点焊的强度达到了国家军标 GJB2602-1996 的要求。

[0008] 本发明提供的太阳能电池阵互连片用钼 / 铂 / 银层状金属基复合材料的制备工艺主要包括以下步骤:

[0009] 1) 钼金属箔的前处理。钼箔的前处理对于获得高强度的钼 / 铂 / 银界面结合非常重要。前处理包括了钼箔去油、清洗、刻蚀、超声波清洗等步骤,其过程为:将用酒精清洗过的钼箔浸入去油液中浸泡,取出浸入去离子水中浸泡清洗,去油清洗完的钼箔浸入刻蚀液中刻蚀,刻蚀结束后浸入去离子水中浸泡,然后放入去离子水中进行超声波清洗,超声清洗结束后晾干待用。

[0010] 2) 钼金属表面电镀铂。该步骤采用直流电镀装置电镀铂,电镀液温度为 80-85℃,电镀完获得钼 / 铂电镀试样。

[0011] 电镀铂溶液成分和工艺参数如下:

[0012]	磷酸氢二钠	140g/L	pH 值	7-7.5
[0013]	磷酸氢二铵	40g/L	电流密度	4-4.5A · dm ²
[0014]	氯铂酸	0.5308g/L	电镀时间	3.5-4h
[0015]	十二烷基磺酸钠	0.01g/L	电镀温度	80-85 ℃

[0016] 3) 钼 / 铂电镀试样退火(第一次气氛保护退火)。该步骤主要为将上一步骤所获钼电镀铂试样在氩气保护下 900-950 ℃ 进行退火 3.5~4 小时,退火后获得了钼 / 铂层状退火试样。

[0017] 4) 钼 / 铂层状退火试样表面电镀银。该步骤采用直流电镀装置电镀银,电镀完获得钼 / 铂 / 银电镀试样。

[0018] 电镀银溶液成分和工艺参数为:

[0019]	硫代硫酸钠	250g/L	pH 值	6.5~8
[0020]	焦亚硫酸钾	45g/L	电流密度	0.40-0.45A · dm ²
[0021]	乙酸铵	150g/L	电镀时间	20-25min
[0022]	硝酸银	45g/L	电镀温度	18 ~ 35 ℃

[0023] 硫代氨基脲 0.8g/L

[0024] 5) 钼 / 铂 / 银电镀试样的退火(第二次气氛保护退火)。

[0025] 该步骤主要为将上一步骤所获钼 / 铂 / 银电镀试样在氩气保护下 700~750 ℃ 进行退火 4~4.5 小时,退火后最终获得了钼 / 铂 / 银层状金属基复合材料。

[0026] 本发明进行以下测试:

[0027] 1) 钼表面电镀铂后获钼 / 铂电镀试样的表面形貌扫描电子显微镜(SEM)观察;

[0028] 2) 钼表面电镀铂后在第一次气氛保护退火后所获钼 / 铂层状退火试样的表面形貌 SEM 观察;

[0029] 3) 钼 / 铂 / 银层状金属基复合材料的表面形貌 SEM 观察;

[0030] 4) 钼 / 铂 / 银层状金属基复合材料沿深度的成分俄歇能谱(AES)分析;

[0031] 5) 钼 / 铂 / 银层状金属基复合材料与空间砷化镓太阳能电池片的电阻点焊焊接拉伸强度测试。

[0032] 本发明的钼 / 铂 / 银层状复合材料是以钼金属为基体、银金属为表层、铂金属为中间层、三者界面上实现冶金结合而制备的层状结构先进复合材料。其中, 钼金属耐高温, 在高温下能保持较高的强度。同时, 低的热膨胀系数使钼具有良好的耐热冲击性能, 导电性和耐磨性也良好; 银金属具有良好的焊接性(钼的可焊性相对较差) 和导电性; 而铂金属则除了可以作为中间层实现对互不固溶钼、银金属的层状复合之外, 同时还可利用其优异的抗氧化性来承担原子氧侵蚀。因此, 钼 / 铂 / 银层状复合材料同时具备了耐热冲击、良好的导电性和焊接性能等特点, 且抗原子氧侵蚀, 不具有铁磁性, 非常适合于承受交变热载荷和原子氧侵蚀的 LEO 空间飞行器。

[0033] 本发明提供了一种空间飞行器太阳能电池阵互连片用钼 / 铂 / 银层状金属基复合材料的制备工艺。采用钼金属表面电镀铂 + 气氛保护退火、钼 / 铂表面电镀银 + 气氛保护退火等技术分别使得钼 / 铂、铂 / 银界面发生扩散渗入, 从而在钼 / 铂、铂 / 银界面上实现冶金结合, 获得了具有高界面结合强度、高焊接拉伸强度的钼 / 铂 / 银层状金属基复合材料, 其与太阳能电池片单点电阻点焊时的焊接拉伸强度为 324 克力(gf), 超过了国家军用标准 GJB2602-1996 规定的 150gf 焊接强度指标。

附图说明

[0034] 图 1: 本发明中钼 / 铂 / 银层状金属基复合材料结构的示意图。

[0035] 图 2: 本发明中电镀铂装置的示意图。

[0036] 图 3: 本发明中电镀银装置的示意图。

[0037] 图 4: 本发明中钼表面电镀铂后所获钼 / 铂电镀试样的表面形貌观察 SEM 图。

[0038] 图 5: 本发明中钼表面电镀铂后在第一次气氛保护退火后所获钼 / 铂层状退火试样的表面形貌观察 SEM 图。

[0039] 图 6: 本发明中钼 / 铂 / 银层状金属基复合材料的表面形貌观察 SEM 图。

[0040] 图 7: 钼 / 铂 / 银层状金属基复合材料沿深度的成分 AES 谱图。

[0041] 图 8: 本发明中钼 / 铂 / 银层状金属基复合材料焊接强度测试示意图。

[0042] 图 9: 本发明中钼 / 铂 / 银层状金属基复合材料与空间砷化镓太阳能电池电阻点焊焊接拉伸强度的测试曲线。

具体实施方式

[0043] 本发明结合实施例和附图对作详细描述。

[0044] 图 1 为钼 / 铂 / 银层状金属基复合材料结构的示意图, 其中, 1 — 基体金属, 为钼金属, 厚度为 12 μm ; 2 — 中间层金属, 为铂金属, 厚度为 0.5 μm ; 3 — 表层金属, 为银, 厚度为 5 μm 。

[0045] 具体实施步骤如下:

[0046] 1、钼金属表面去油、清洗

[0047] 将用酒精清洗过的长 180mm \times 宽 120mm \times 厚 15 μm 的钼金属箔完全浸入 1L 去油液(37% 浓盐酸 50mL + 98% 浓硫酸 50mL + 蒸馏水)中浸泡 3 分钟后, 取出浸入去离子水中浸

泡 5 分钟进行清洗,清洗进行 3 次。

[0048] 2、钼金属表面刻蚀

[0049] 将上述经过去油处理并用去离子水清洗的钼箔浸泡在 1L 刻蚀液(37% 浓盐酸 150mL +98% 浓硫酸 150mL+ 蒸馏水 +80g 三氧化铬)中刻蚀 10 分钟,取出浸入去离子水中浸泡 15 分钟,然后取出浸泡在去离子水中超声波清洗 25 分钟(超声频率 50Hz,温度为 30℃),超声波清洗后取出晾干待用。

[0050] 3、电镀铂溶液的配制

[0051] 首先将 140g 磷酸氢二钠溶于 200mL 的去离子水中,搅拌使其全部溶解成磷酸氢二钠溶液;然后将 40g 磷酸氢二铵用 500mL 的去离子水溶解成磷酸氢二铵溶液;将 0.5308g 氯铂酸(共含铂 0.2g)用 100mL 去离子水溶解成氯铂酸溶液。

[0052] 将配制好的磷酸氢二钠溶液和磷酸氢二铵溶液进行混合,将氯铂酸溶液加入搅拌使其混合均匀;然后加入 0.01g 十二烷基磺酸钠,使其全部溶解最后加去离子水至 1L。

[0053] 4、钼金属表面电镀铂

[0054] 采用图 2 所示的直流电镀装置进行电镀。图中,4—直流电源,5—毫安表,6—铂金属板阳极,7—钼金属试片,8—镀槽(由透明无机玻璃制成),9—镀液,10—恒温水浴槽。

[0055] 铂电极(阳极)面积为 1cm × 1cm,与电镀试样的距离为 3.5cm。电镀电流密度为 4A · dm²,电镀时间为 3.5 小时,电镀液温度用恒温水浴槽控制在 85℃。

[0056] 电镀结束后,获得了钼/铂电镀试样,用去离子水浸泡 15 分钟后用滤纸吸干,挂晾 12 个小时,置入真空烘箱中在 60℃ 温度、10¹Pa 真空度下烘干 90 分钟。

[0057] 5、第一次气氛保护退火

[0058] 将上述钼/铂电镀试样在退火炉内 900℃ 进行氩气保护退火 4 小时。退火过程为:以 5℃ 每分钟的升温速率升至 250℃,在 250℃ 保温 10 分钟,然后以 6.5℃ 每分钟的升温速率升至 900℃,在 900℃ 下保温 4 小时,保温结束后开始降温,降温方式为随炉冷却。

[0059] 退火结束后,获得钼/铂层状退火试样。

[0060] 6、钼/铂层状退火试样表面电镀银

[0061] (1) 电镀银溶液的配制

[0062] 先将 250g 硫代硫酸钠溶于 300mL 的去离子水中,搅拌使其全部溶解成硫代硫酸钠溶液;然后将 45g 硝酸银和 45g 焦亚硫酸钾分别用 250mL 的去离子水溶解成硝酸银溶液和焦亚硫酸钾溶液,在搅拌的条件下将焦亚硫酸钾溶液倒入硝酸银溶液中,生成焦亚硫酸银浑浊液后,立即将溶液缓慢地加入硫代硫酸钠溶液中,使银离子与硫代硫酸钠结合,生成微黄色澄清液;

[0063] 再将乙酸铵 150g 加入上述微黄澄清液中,静置后,再加入硫代氨基脲 0.8g,使其全部溶解,最后用去离子水定容至 1L。配制出的镀银液 pH 值在 6.5~8 之间。

[0064] (2) 电镀银

[0065] 采用图 3 所示的直流电镀装置对钼/铂层状退火试样表面进行电镀银。图中,11—直流电源,12—毫安表,13—银金属板阳极,14—钼/铂层状退火试样,15—镀槽(由透明无机玻璃制成),16—镀液。

[0066] 银电极(阳极)的面积为 10cm × 10cm,银电极距离试样(阴极) 5.5cm。电镀电流

密度为 $0.45\text{A} \cdot \text{dm}^2$, 电镀时间为 25min, 电镀温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 。

[0067] 电镀结束后, 获得钼 / 铂 / 银电镀试样, 用去离子水浸泡 15 分钟后用滤纸吸干, 挂晾 12 个小时, 置入真空烘箱中在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 温度、 10^{-1}Pa 真空度下烘干 90 分钟。

[0068] 7、第二次气氛保护退火

[0069] 将上述钼 / 铂 / 银电镀试样在退火炉内 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 进行氩气保护退火 4 小时。退火过程为: 以 $5\text{ }^\circ\text{C}$ 每分钟的升温速率升至 $250\text{ }^\circ\text{C}$, 在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 10 分钟, 然后以 $6.5\text{ }^\circ\text{C}$ 每分钟的升温速率升至 $700\text{ }^\circ\text{C}$, 在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 4 小时, 保温结束后开始降温, 降温方式为随炉冷却。

[0070] 退火结束后最终获得钼 / 铂 / 银层状金属基复合材料。

[0071] 8、钼 / 铂层状退火试样表面形貌的 SEM 观察

[0072] 图 4 为钼 / 铂电镀试样的表面形貌图, 从图 4 可以看出在钼金属表面镀上了一层致密均匀的铂层; 图 5 为电镀铂后在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 退火 4 小时获得钼 / 铂层状退火试样的表面形貌图, 可以看出铂层在退火后晶粒均匀长大, 镀铂层表面平整致密。

[0073] 9、钼 / 铂 / 银层状金属基复合材料表面形貌的 SEM 观察

[0074] 图 6 为钼 / 铂 / 银层状金属基复合材料表面形貌的 SEM 图, 从图 6 可以看出表面覆盖了一层均匀致密的银层, 复合材料形成了一个整体。

[0075] 10、钼 / 铂 / 银层状金属基复合材料沿深度的成分 AES 分析

[0076] 图 7 为钼 / 铂 / 银层状金属基复合材料沿深度的成分 AES 谱图, 可以钼 - 铂和铂 - 银界面均发生了扩散, 形成了冶金结合。

[0077] 11、钼 / 铂 / 银层状金属基复合材料焊接拉伸强度测试

[0078] 焊接拉伸强度测试过程见附图 8, 具体过程为将钼 / 铂 / 银层状金属基复合材料试样采用电阻点焊单点焊接在空间砷化镓太阳能电池片上, 然后拉伸至其从太阳能电池片上脱落, 拉伸载荷与试样成 45° 。

[0079] 根据钼 / 铂 / 银层状金属基复合材料结构的特点 (参见附图 1), 复合材料表层金属银与空间砷化镓太阳能电池片焊接在一起的拉伸测试结果不仅反映了复合材料与太阳能电池片之间的焊头强度, 也反映了钼 / 铂 / 银之间的界面强度。

[0080] 附图 9 为测试结果。结果表明单点电阻点焊时其焊接 (界面) 强度为 324 克力 (gf), 达到了国家军用标准和航天用户提出的指标要求 (国家军用标准 GJB2602-1996 规定的指标为 150gf, 符合空间飞行器的要求)。

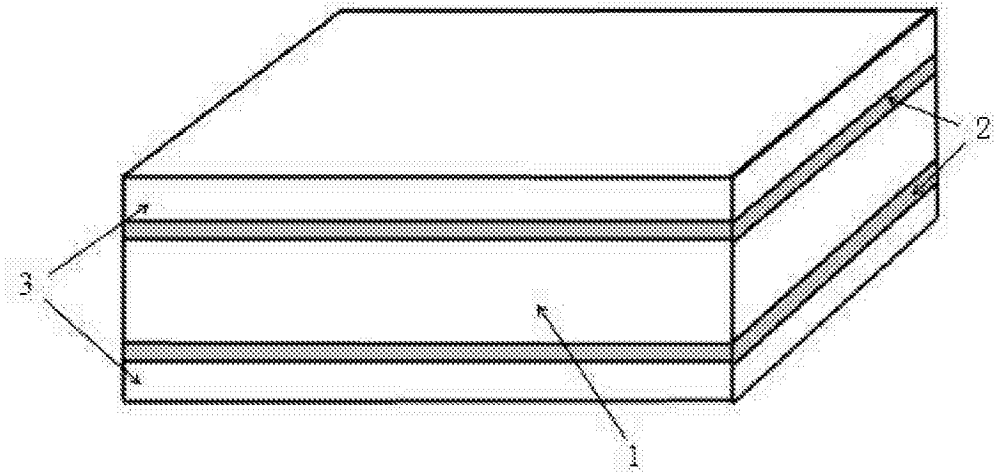


图 1

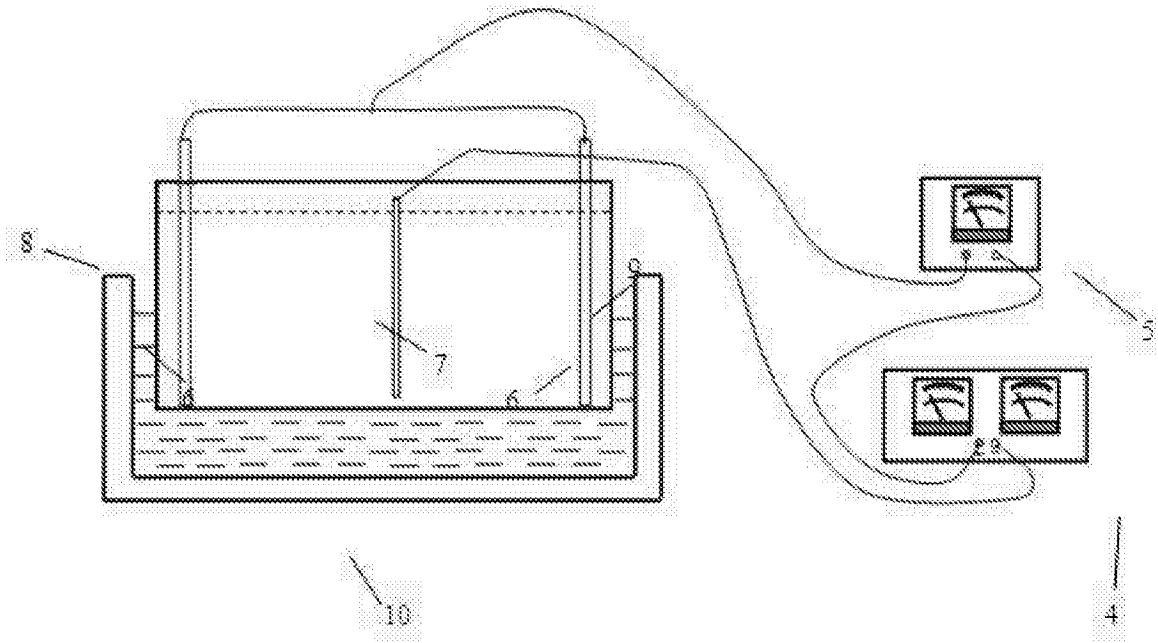


图 2

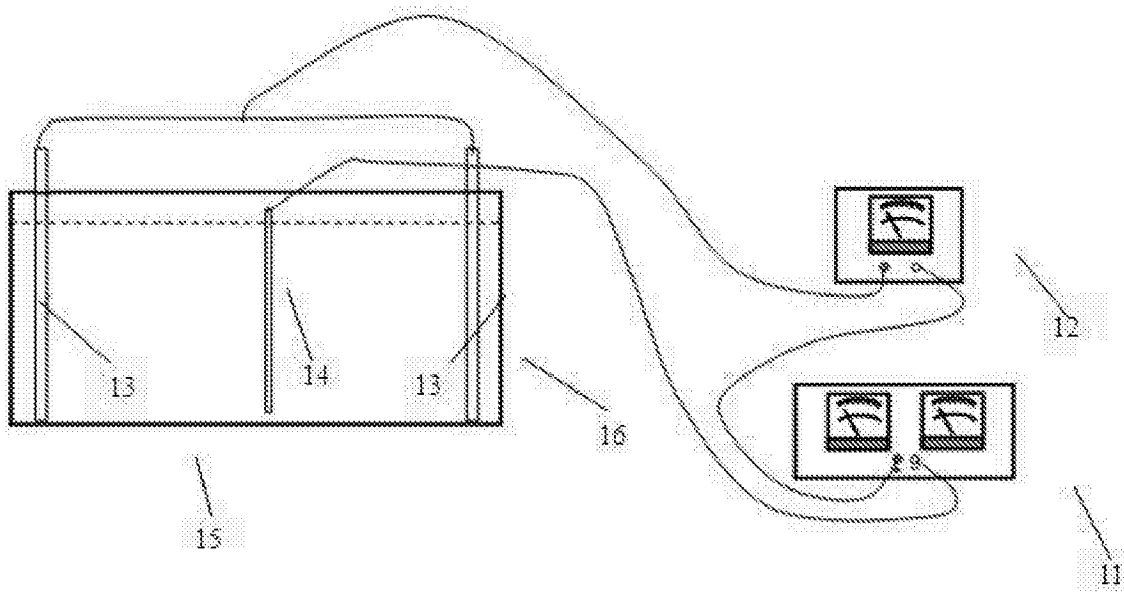


图 3

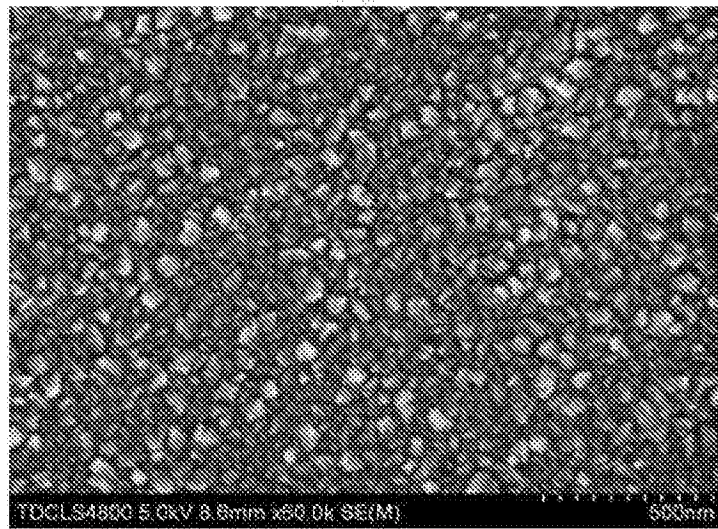


图 4

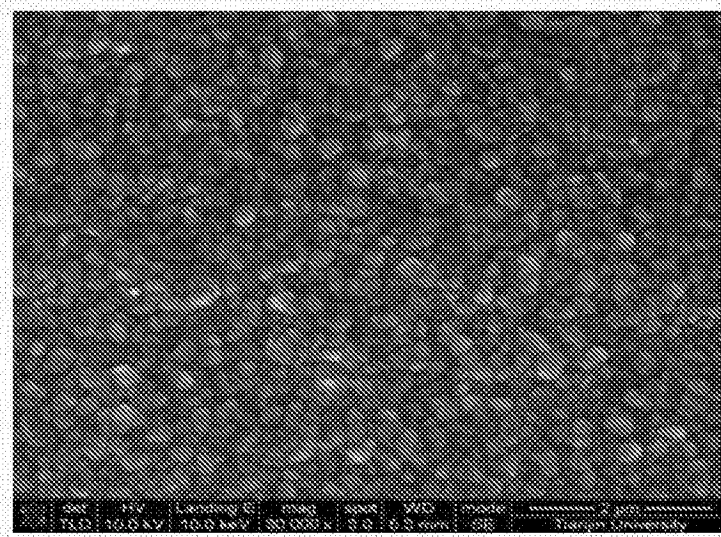


图 5

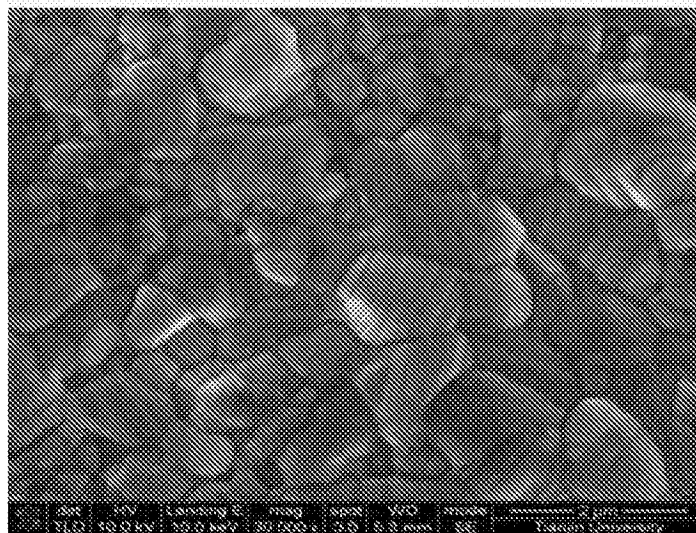


图 6

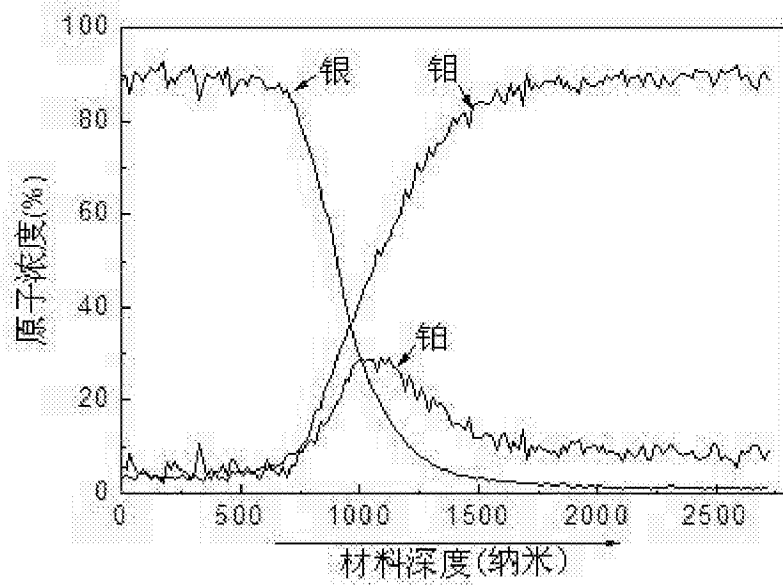


图 7

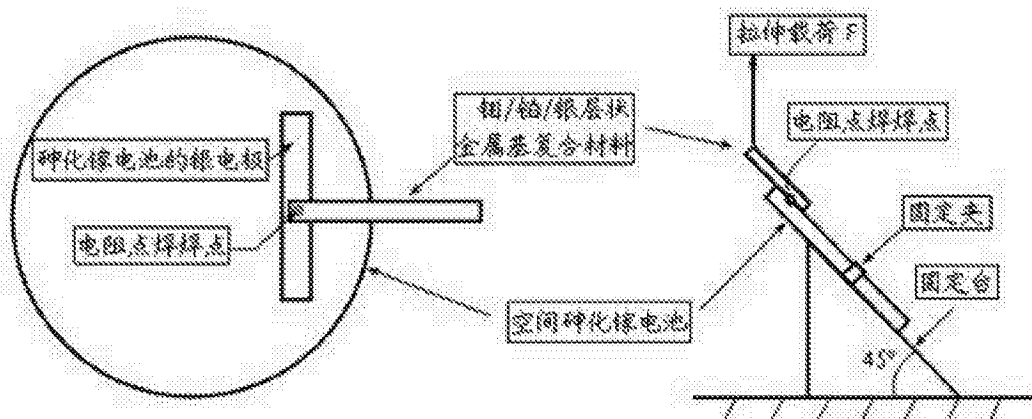


图 8

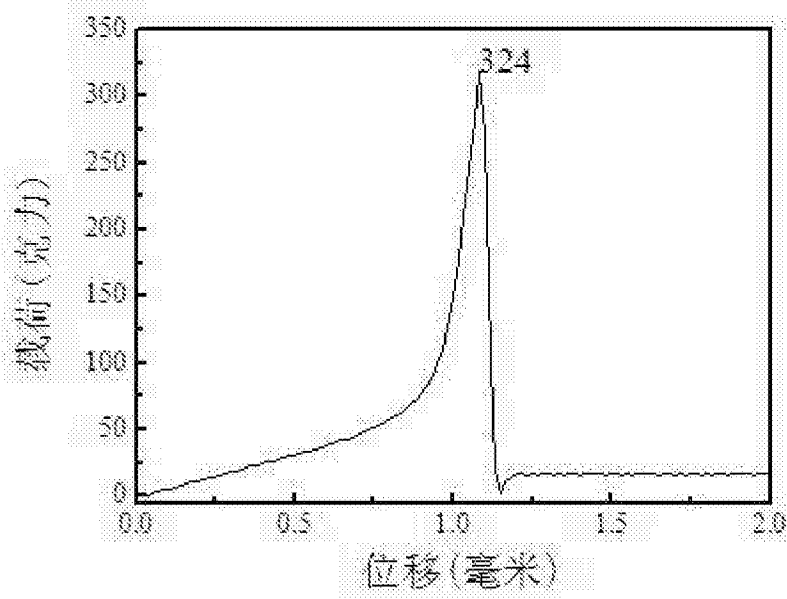


图 9