

На правах рукописи

**ПРАСИЦКИЙ Григорий Васильевич**

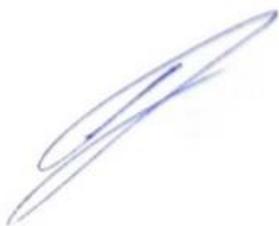
**ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И  
СТРУКТУРЫ ПСЕВДОСПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ПОРИСТЫХ  
ТУГОПЛАВКИХ КАРКАСОВ, ИНФИЛЬТРОВАННЫХ МЕДЬЮ**

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук



Москва – 2019

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном  
учреждении высшего образования  
«Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана  
(национальный исследовательский университет)»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор  
**Коржавый Алексей Пантелеевич**

Официальные оппоненты: **Попов Павел Аркадьевич**  
доктор физико-математических наук, доцент  
ФГБОУ ВО «Брянский государственный  
университет имени академика И.Г. Петровского»,  
профессор кафедры экспериментальной и  
теоретической физики

**Ли Илларион Павлович**  
кандидат технических наук, Акционерное общество  
«Плутон», директор научно-технического центра  
«Базовые технологии электровакуумных приборов»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Тульский государственный педагогический  
университет им. Л.Н. Толстого»

Защита состоится «22» января 2020 г. в 14:30 на заседании диссертационного  
совета Д 212.141.17, созданного на базе ФГБОУ ВО «Московский государственный  
технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский  
университет)» по адресу: 248000, г. Калуга, ул. Баженова, д. 2, МГТУ им. Н.Э.  
Баумана, Калужский филиал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МГТУ им. Н.Э. Баумана и на  
сайтах (<http://www.bmstu.ru>, <http://www.bmstu.kaluga.ru>).

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2019 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 212.141.17  
кандидат технических наук, доцент



Лоскутов Сергей Александрович

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Физические свойства псевдосплавов вольфрама и молибдена с различным содержанием меди (W-Cu и Mo-Cu) являются важным предметом исследования как специалистов физики твердого тела в целеполагании получить их беспористыми, так и разработчиков новых приборов вакуумной и силовой сверхвысокочастотной (СВЧ) электроники, особенно в том случае, если бы удалось обеспечить изотропию теплофизических параметров у изделий из таких материалов.

Несмотря на многолетнюю историю исследования и производства композиций W-Cu и Mo-Cu, получаемых инфильтрацией медью тугоплавкой пористой матрицы, к моменту постановки данной работы псевдосплавные материалы различных изготовителей отличались значительным разбросом основных параметров, в том числе электро-теплофизических.

Недостаточная изученность совокупности взаимосвязанных физических процессов, протекающих в процессе нагрева и охлаждения в инфильтрируемых системах, не позволяла решить задачу по созданию псевдосплавов со свойствами, близкими к теоретически достижимым при заданном соотношении компонентов в композиции.

Сложность её решения обусловлена не только многофакторностью физических процессов взаимодействия тугоплавкой и жидкой фаз на каждом из этапов инфильтрации, но и практическим отсутствием комплексных теоретических исследований в данной области, предопределивших неоднозначность инженерных подходов к производству теплоотводящих материалов, способных удовлетворять вновь возникающим современным требованиям, в т.ч. по обеспечению конкурентоспособности. Последнее связано с тем, что инфильтрация тугоплавких каркасов, производимая в процессе изготовления этих материалов, осуществляется в водородных печах. Это достаточно затратный процесс вследствие высокой стоимости водорода и ограниченного ресурса работы печей при температурах, превышающих 1500К. Поэтому одним из важных факторов его снижения является оптимизация, позволяющая установить минимально возможное время инфильтрации при сохранении конечных характеристик псевдосплавного материала.

**Предмет исследования** – псевдосплавные материалы, изготовленные жидкофазной инфильтрацией спеченных каркасов из тугоплавких материалов.

**Объект исследования** – физические закономерности процессов инфильтрации жидкой фазой спеченных порошковых каркасов из тугоплавких материалов.

**Цель работы** – проведение комплексных исследований физических процессов получения псевдосплавов методами инфильтрации медью пористых тугоплавких каркасов, разработка на базе установленных взаимозависимостей механизмов инфильтрации и кристаллизации, создание новых технологических приемов изготовления псевдосплавов, применительно к отечественному оборудованию.

В связи с этим, центральное место в развитии теоретических представлений по созданию псевдосплавных материалов с заданными электро-теплофизическими параметрами отведено исследованию, с применением модельных экспериментов и инженерных расчетов, особенностей и закономерностей инфильтрации жидкой фазой сети капилляров, образованных в пористых тугоплавких каркасах, что включает: уточнение физико-технических основ создания композиционных материалов, сформированных холодным прессованием и спеканием из порошков молибдена и вольфрама, в том числе аналитических и экспериментальных зависимостей параметров капилляров, объединяющих структуру пор изделий, от составов исходных компонентов, условий компактирования, спекания и их инфильтрации жидкой медью. Разработка, основанных на базе оптимизированного процесса инфильтрации, способов изготовления псевдосплавных материалов, обеспечивающих производство конструкционных и теплоотводящих элементов с физическими характеристиками, находящимися на уровне теоретически достижимых, для применения в вакуумной и полупроводниковой электронике является весьма актуальным и своевременным изысканием.

**Для достижения данной цели в работе решались следующие задачи:**

1. Обобщение и анализ известных данных и результатов исследований в области создания материалов в виде конструкционных и теплоотводящих элементов вакуумной и полупроводниковой электроники.

2. Теоретическое исследование процесса инфильтрации с учетом её основных движущих сил и выявление параметров, обуславливающих протекание инфильтрации в реально используемых вольфрамовых и молибденовых пористых каркасах.

3. Апробация известных и разработка новых методик изучения основных свойств инфильтрации, а также создание метода определения параметров процесса инфильтрации спеченных тугоплавких каркасов на базе использования результатов модельных экспериментов.

4. Проведение экспериментальных исследований процесса инфильтрации тугоплавких каркасов, позволяющих определить ряд величин, входящих в математическую модель в виде параметров, и установление ее адекватности реальному процессу.

5. Проведение теоретических и расчетных исследований процессов фазовых превращений, происходящих в сети капилляров, сформированных в пористых каркасах при кристаллизации инфильтрующей фазы и нахождение условий сохранения структуры псевдосплавного материала при его остывании.

6. Экспериментальное измерение физико-технологических параметров инфильтрованных каркасов, в том числе коэффициента линейного температурного расширения (КЛТР), теплопроводности, электропроводности, и разработка, на базе результатов проведенных исследований, оптимальных технологических приемов изготовления псевдосплавных материалов применительно к стандартному оборудованию, которым располагает отечественная промышленность.

## **Научная новизна работы.**

1. На основе сравнения результатов расчета, математической модели физического процесса инфильтрации спеченного порошкового каркаса жидкой фазой с данными экспериментальных исследований установлено, что коэффициент искажения формы капилляров, образованных поровыми каналами, в решающей степени определяет силу трения и, соответственно, скорость инфильтрации спеченных тугоплавких каркасов. Рассчитано и экспериментально подтверждено, что скорость инфильтрации зависит от общей пористости каркасов, геометрических параметров сформированной сети капилляров, причем, если диаметр пор лежит в диапазоне 1,6 – 5 мкм, то она на порядок меньше скорости инфильтрации капилляров, имеющих стенки с низкой шероховатостью.

Определены и значения величин сил сопротивления продвижению жидкой фазы в тугоплавких порошковых каркасах при модельных и экспериментальных условиях инфильтрации: для гладкого капилляра сумма коэффициентов местных сопротивлений не превышает единицы, а для капилляра с искажениями формы она растет пропорционально длине инфильтрации и может достигать значений  $10^8 - 10^{10}$ , в зависимости от размера частиц тугоплавкой фазы.

2. Теоретически и экспериментально исследованы и найдены рациональные условия направленной кристаллизации легкоплавкой жидкой фазы в капиллярах при остывании инфильтрованных тугоплавких каркасов, обеспечивающие отсутствие в них не смоченных ею участков, делающих тем самым невозможным проявления эффекта неизбежности наличия остаточной пористости в псевдосплаве. Показано, что это может быть реализовано путем создания избыточного количества жидкой фазы строго заданными параметрами и конструктивными особенностями системы «инфильтрованный каркас – теплоизолятор»: для двухкомпонентного композиционного материала, при толщине стенки теплоизолятора, равной  $10,8 \cdot 10^{-3}$  м, прослойка жидкой фазы (например, Cu в системе W-Cu), вплоть до завершения процесса получения псевдосплава, должна сохраняться в размере  $0,2 \cdot 10^{-3}$  м.

3. Основываясь на результатах исследования и анализа структуры образцов псевдосплавов, выявлены четкие и экспериментально подтверждаемые закономерности и взаимозависимости, связывающие параметры холодного прессования, спекания и инфильтрации медью тугоплавких каркасов, необходимые для оптимизации технологических процессов, которые апробированы на отечественном оборудовании, материалах и положены в основу разработки беспористых псевдосплавов W-Cu, Mo-Cu с заданными физическими свойствами.

**Теоретическая значимость работы** отличается тем, что в ней впервые для двухфазных структур установлены зависимости скорости продвижения жидкой фазы от строения и величины коэффициентов местных сопротивлений поровых капилляров, сформированных в твердой фазе, а также тем, что в работе выявлены условия, обеспечивающие отсутствие в инфильтруемых капиллярах участков, не смоченных жидкой фазой в процессе их заполнения и кристаллизации этой фазы, что вносит существенный вклад в понимание физических процессов, формирующих новые свойства псевдосплавных материалов, получаемых

инфильтрацией тугоплавких порошковых каркасов, и не противоречит данным современных исследований (Wang С.Р., Mondal А., Бодрова Л.Е., Пономарев В.А.) Они могут быть использованы для:

- изучения зависимости физических свойств спеченных инфильтрованных изделий на основе двухфазных систем «тугоплавкий порошковый материал – легкоплавкий металл» от общей пористости, формы и размеров поровых каналов (капилляров);

- подбора оптимального режима, позволяющего установить минимально возможное время инфильтрации с целью создания конкурентоспособных псевдосплавных изделий по энергоёмкости при сохранении их физико-технических и эксплуатационных свойств.

**Практическая значимость работы** заключается в том, что на базе результатов исследований предложены технологии изготовления каркасных псевдосплавов типа Mo-Cu и W-Cu (МД15, МД40, МД50, ВД10 и ВД30) с физико-техническими характеристиками и эксплуатационными параметрами, сравнимыми с лучшими зарубежными аналогами. Созданные беспористые псевдосплавы предназначены для отвода тепла от изделий полупроводниковой и вакуумной электроники.

Разработанные материалы применены в качестве теплоотводящих и конструкционных элементов в изделиях АО «Плутон», г. Москва, ФГУП «Исток» им. Шокина, г. Фрязино, АО «Алмаз-Фазотрон», г. Саратов и АО «Пульсар», г. Москва. В целом результаты выполненных исследований использованы в АО «Биметалл», г. Калуга, при организации производства псевдосплавов с новыми физико-техническими характеристиками и изделий на их основе.

#### **Методология, методы и степень разработанности темы исследования.**

Методологической основой диссертации служит комплекс теоретических и экспериментальных методов исследований, направленных на выяснение взаимозависимостей между физико-механическими и термодинамическими свойствами композиционных образцов, их составом, параметрами процессов изготовления, а также законы Фурье, научные основы по теме исследования, заложенные ранее в фундаментальных работах зарубежных (Эккерт Э.Р., Дрейк Р.М., Кейс В.М.) и отечественных (Кутателадзе С.С., Михеев М.А., Вейник А.И., Леонтьев А.И.) исследователей.

Для измерения электрического сопротивления использовалась установка на базе моста Уитстона, теплопроводность измерялась с использованием оригинальной установки, созданной в ООО «Эколюм-Восход». Для изготовления и исследования экспериментальных образцов применено оборудование лаборатории «Альтернативные технологии» КФ МГТУ им. Н.Э. Баумана, как технологическое, так и аналитическое. Так, изготовленные микрошлифы анализировались по фотографиям, полученным на оптическом микроскопе МИМ-7. Для получения сведений о параметрах коэффициентов линейного температурного расширения экспериментальных образцов на базе дилатометра фирмы Heraeus разработана специальная методика.

### **Основные положения и результаты, выносимые на защиту:**

1. Результаты расчетных и модельных исследований физического процесса инфильтрации спеченного порошкового каркаса жидкой фазой, впервые учитывающие коэффициент искажения формы поровых каналов, и данные экспериментальных исследований этого процесса, позволяющие определить ряд величин, входящих в математическую модель в виде параметров, а также ее адекватность реальному процессу.

2. Совокупность теоретических и, впервые, экспериментально подтвержденных условий полного смачивания поверхностей поровых каналов в двухкомпонентных псевдосплавных материалах при кристаллизации медной фазы в тугоплавких каркасах, на основе которых созданы технологические приемы инфильтрации для изготовления конечных изделий с максимально возможными, при выбранном соотношении фаз, плотностью, теплопроводностью и механическими свойствами.

3. Особенности обеспечения минимизации времени инфильтрации каркасов, спеченных из порошков молибдена и вольфрама на финишном этапе кристаллизации меди в инфильтрованном пористом каркасе, где естественное уменьшение объема кристаллизующейся меди постоянно компенсируется поступлением её жидкой фазы из зоны, сформированной теплоизолятором.

#### **Достоверность полученных результатов.**

Достоверность полученных экспериментальных результатов обеспечивается применением апробированных средств измерения, корректностью постановки экспериментов и моделирования, надежностью созданных методов контроля и согласием теоретических и экспериментальных результатов с данными, полученными другими авторами, работающими в аналогичных областях исследований.

#### **Личный вклад автора.**

Основные результаты исследований получены автором диссертации в процессе научной деятельности. Им лично получены и исследованы экспериментальные образцы псевдосплавов: изучены физические процессы, происходящие при формировании, спекании и инфильтрации каркасов из тугоплавких материалов расплавом меди, а также теплопроводность и КЛТР разработанных материалов. Соискатель ученой степени лично провел обработку и анализ данных по оптимизации способов изготовления тугоплавких каркасов с требуемым уровнем пористости, принимал непосредственное участие в постановке задач, разработке планов теоретических и экспериментальных исследований, написании научных статей и представлял результаты работы на научных конференциях, а также в формулировании научных положений и выводов. Результаты исследований по разработке технологий и внедрению псевдосплавов обобщены и опубликованы совместно с Инюхиным М.В.

#### **Апробация работы.**

Основные материалы и отдельные результаты диссертации были представлены на следующих международных, всероссийских и региональных

научно-технических конференциях: 46 Международной Тулиновской конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами (Москва, 2016 г.); Всероссийских научно-технических конференциях «Научоемкие технологии в приборо- и машиностроении и развитие инновационной деятельности в ВУЗе» (Москва, 2013 г., 2014 г., 2016 г.); Региональных научно-технических конференциях «Научоемкие технологии в приборо- и машиностроении и развитие инновационной деятельности в ВУЗе» (Калуга, 2015 г., 2017г.).

### **Публикации.**

По материалам диссертации опубликовано 18 работ, в том числе 8 статей в ведущих рецензируемых научных журналах из Перечня, рекомендованного ВАК и 2 статьи в журналах, входящих в SCOPUS. Получено два патента РФ на изобретения.

### **Структура и объем диссертации.**

Работа состоит из введения, пяти глав, заключения и библиографического списка 115 процитированных источников. Диссертация изложена на 146 страницах, в ней содержатся 62 рисунка и 13 таблиц.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** показана актуальность темы, выбранной для исследования, обоснованы и сформулированы цели и задачи работы, научная новизна и практическая значимость, перечислены основные положения диссертации, выносимые на защиту.

**Первая глава** содержит обзор литературных источников по свойствам композиционных и других металлических и диэлектрических материалов, применяемых в качестве теплоотводов в вакуумной и полупроводниковой технике. В ней проанализированы основные физические и технологические параметры псевдосплавов: КЛТР, электропроводность, теплопроводность и др. Приведены конструкции различных типов корпусов современной полупроводниковой и вакуумной, в т.ч. СВЧ электроники. Особо выделены и описаны параметры W-Cu и Mo-Cu теплоотводов, выпускаемых ведущими зарубежными фирмами.

В этой главе приведены результаты выполненных аналитических исследований сравнения основных физико-технологических свойств псевдосплавов, полученных различными способами: прокаткой исходных порошков в полосу, жидкофазным спеканием и инфильтрацией жидкой медью спеченных пористых тугоплавких каркасов W и Mo (ВД и МД - псевдосплавы). Подробно проанализированы и описаны способы инфильтрации пористых матриц, термодинамика инфильтрованных систем и кинетика инфильтрации.

На основе анализа параметров теплопроводности и скоростей продвижения фронта пропитки порошковых каркасов жидкой фазой, приведено описание обоснования того факта, что инфильтрация жидкими металлами пористых заготовок является наиболее эффективным способом получения композиционных материалов с заданными свойствами. Изложена цель настоящей диссертационной работы, где в качестве объектов исследования выбраны псевдосплавы W-Cu и Mo-Cu, и описан комплекс научных задач, необходимый для изучения полного

цикла всех наблюдаемых физических процессов формирования псевдосплава: при подготовке исходных материалов, прессовании, спекании, т.е. в целом на этапах формирования пористой капиллярной структуры тугоплавких каркасов, а также при заполнении жидкой медью каркасов в процессе инфильтрации, в т.ч. при последующей кристаллизации меди путём её охлаждения, на финишном этапе. В заключение констатировано, что для реализации вышеприведённого комплекса научных исследований необходимо изготовить ряд экспериментальных устройств и осуществить выбор и разработку методик теоретических, модельных и экспериментальных исследований.

**Во второй главе** описаны оборудование, приборы и методы исследования, использованные в работе. Изложены особенности разработки методик: диагностики пористости, размеров образующихся капилляров в спеченных пористых каркасах, измерения КЛТР, определения плотности и теплопроводности образцов, скорости продвижения фронта и, в целом, динамики инфильтрации тугоплавких каркасов жидкой медью, а также приведена техника исследования вакуумной плотности экспериментальных псевдосплавов, выполненных на базе стандартных или модернизированных приборов и устройств.

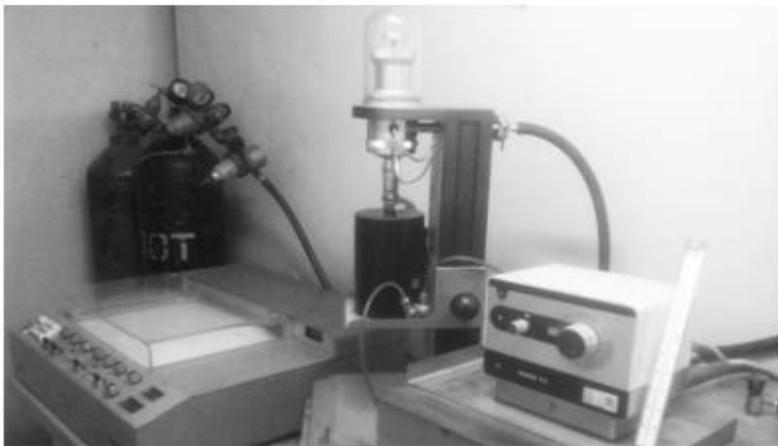


Рисунок 1.  
Установка определения КЛТР на базе  
дилатометра Нераеус ТМА500

$\sigma$  – поверхностное натяжение жидкости, дин/см<sup>2</sup>,  $\Delta p$  – перепад давления, мм вод. ст. Отражено также, что методика исследования пористости и плотности образцов каркасов основана на гидростатическом методе с применением специальной оснастки и инструментов, а сами измерения проводили в помещении I и II категории вакуумной гигиены.

Далее описана методика определения величины КЛТР исследуемых материалов, где базовым прибором служил дилатометр с вертикальным толкателем (см. Рисунок 1). Его основные характеристики: диапазон линейных измерений  $\pm 1,5$  мм; относительная погрешность линейных приращений  $\pm 3\%$ ; диапазон рабочих температур 18...800 °С.

На установке фиксируется длина образцов при изменении их температуры, а истинное значение КЛТР вычисляется по стандартной формуле.

Суть методики измерения размеров капилляров заключается в том, что экспериментальный пористый образец из W или Mo пропитывают жидкостью (спирт, вода) и затем в созданном герметичном устройстве через него медленно пропускают воздух, наблюдая за выделением пузырьков из пор. Величины размера пор можно подсчитать по уравнению:  $d = 407,87 \frac{\sigma}{\Delta p}$ , где  $d$  – диаметр пор, мкм;

Подчеркнуто, что методика дилатометрического анализа в данной работе использована как для исследования КЛТР, так и для изучения фазовых превращений в экспериментальных образцах. При проведении диагностики КЛТР таких образцов использовали эталонные (Al, Ti и др). Нагрев или охлаждение исследуемого образца осуществляли при помощи печи и термостата, а встроенная термопара позволяла определять его температуру в каждый момент времени. Поскольку теплопроводность является одним из целевых параметров, достигаемых в результате выполнения настоящей работы, то в качестве одного из первых было сконструировано и изготовлено устройство, изображенное на Рисунке 2.

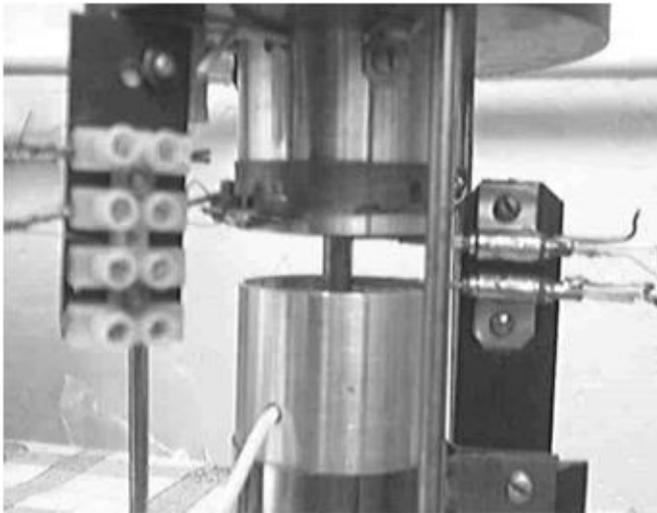


Рисунок 2.

Фотография рабочего узла установки, созданного для измерения теплопроводности

Наряду с исследуемым образцом важными его элементами являются стержень, изготовленный из высокочистой меди, термопары, нагреватель и теплоизолятор.

Подробно описана методика, разработанная для выполнения исследований в таком устройстве. Изложен также порядок измерений теплопроводности и особенности расчета теплопроводности исследуемого образца ( $\lambda_0$ ).

В заключительной части второй главы описана предложенная и реализованная методика оценки скорости продвижения фронта инфильтрации жидкой медью пористых тугоплавких каркасов, где в качестве критерия предложено использовать падение напряжения на каркасе, которое зависит от постепенного изменения его сопротивления в ходе процесса протекания инфильтрации. Характер изменения сопротивления каркаса при его инфильтрации можно выявить,

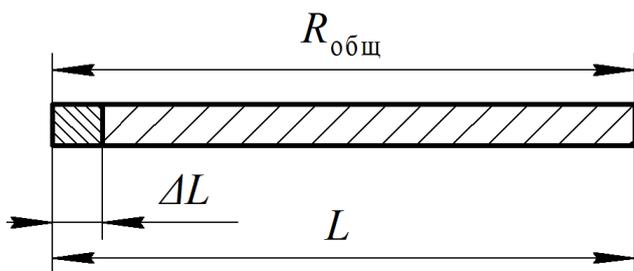


Рисунок 3.

Схема расчета сопротивления каркаса в процессе инфильтрации

пользуясь схемой, приведенной на Рисунке 3.

Если  $L$  – общая длина каркаса, а  $\Delta L$  – длина инфильтрованной части, то сопротивление инфильтрованного участка  $R_{\Delta L}$  можно записать таким образом:

$$R_{\Delta L} = \frac{\rho_{и1150} \cdot \Delta L}{S_K};$$

сопротивление оставшейся части каркаса ( $R_{K0}$ ) таково:

$$R_{K0} = \frac{\rho_{к1150} \cdot (L - \Delta L)}{S_K};$$

а общее сопротивление каркаса ( $R_{\text{общ}}$ ) получим в виде нижеследующего выражения:

$$R_{\text{общ}} = R_{\Delta L} + R_{\text{КО}} = \frac{(\rho_{\text{и1150}} - \rho_{\text{к1150}})\Delta L}{S_{\text{К}}} + \frac{\rho_{\text{к1150}}L}{S_{\text{К}}}.$$

Таким образом, общее сопротивление инфильтруемого каркаса линейно связано уже с длиной инфильтрованного участка и, соответственно, с его сопротивлением. Поэтому скорость продвижения фронта инфильтрации можно однозначно определить по изменению падения напряжения на измеряемом участке инфильтруемого каркаса.

**В третьей главе** приведены результаты экспериментальных исследований по получению и изучению основных свойств образцов на основе порошков Mo и W.

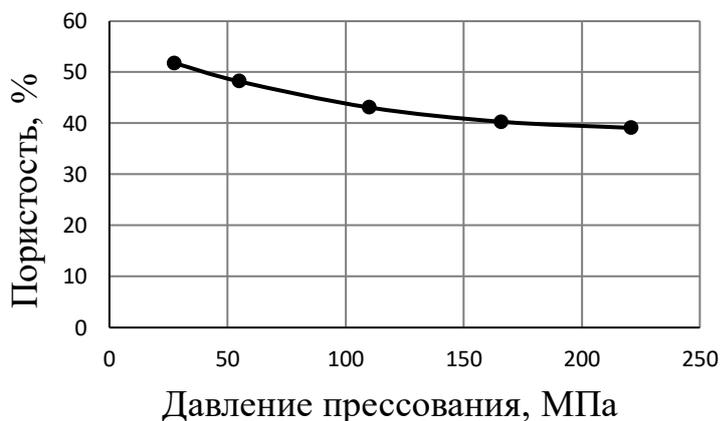


Рисунок 4.

Зависимость пористости молибденовых каркасов от давления прессования

каркасов с заданной пористостью определены из данных серии экспериментов с порошками Mo (см. Рисунки 4 и 5). Из зависимости пористости от давления, приведенной на Рисунке 4, следует, что с увеличением давления прессования пористость каркаса монотонно уменьшается, а из зависимостей, приведенных на Рисунке 5, видно, что при снижении начальной пористости уменьшается и окончательная пористость спеченного каркаса, определяемая уже температурой спекания.

Выявленные и описанные в данной главе экспериментальные зависимости дали основания сосредоточить основное направление исследований на изучении техники инфильтрации жидкой медью образцов тугоплавких каркасов.

**Четвертая глава** посвящена описанию теоретических, модельных и экспериментальных исследований процесса заполнения жидкой медью пористых каркасов в процессе их нагрева. Показана важность исследования этого процесса, поскольку капиллярная пропитка пористых тел, в конечном счете, определяет основные физико-технологические свойства псевдосплавов и, прежде всего, их плотность.

Описаны основные требования, предъявляемые к использованным в работе исходным порошкам металлов, и проанализированные физические процессы, наблюдаемые при смешивании порошкообразных компонентов, прессовании и спекании, в т.ч. жидкофазном, а также изложены особенности протекания процессов получения образцов псевдосплавов Mo-Cu и W-Cu.

Рациональные режимы прессования и спекания для

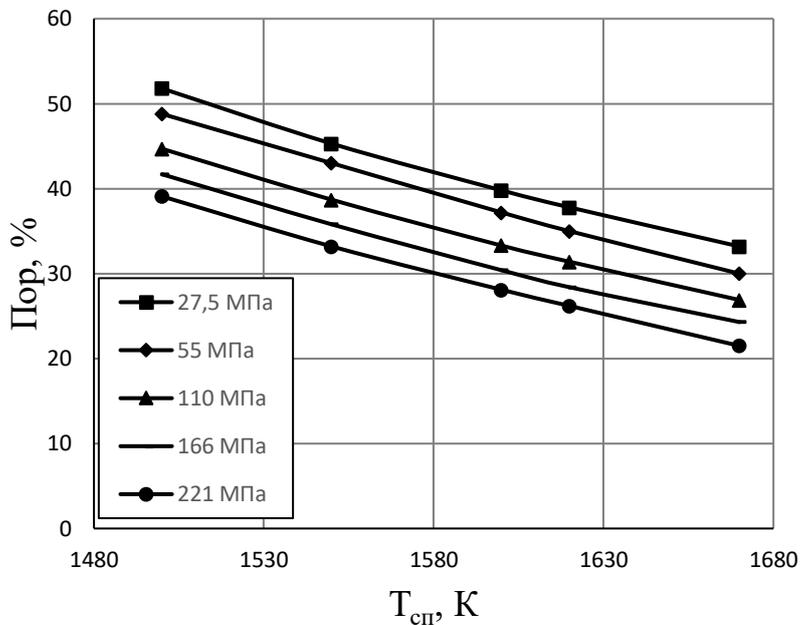


Рисунок 5.

Зависимость пористости спеченных молибденовых каркасов от температуры спекания (время спекания – 60 мин)

Строение и структура капилляров пористых каркасов исследовалась путем анализа изломов и внутренней структуры образцов псевдосплавов W-Cu и Mo-Cu (см. Рисунок 6 а, б). Из Рисунка 6 (а) видно, что, судя по сечениям, капилляры каркасов извилисты и характеризуются непостоянством размеров перпендикулярного сечения, а Рисунок 6 (б) свидетельствует о том, что стенки капилляров в каркасе имеют развитую структуру с нерегулярными выступами и впадинами, а в ряде мест – соизмеримыми с размерами капиллярных сечений.

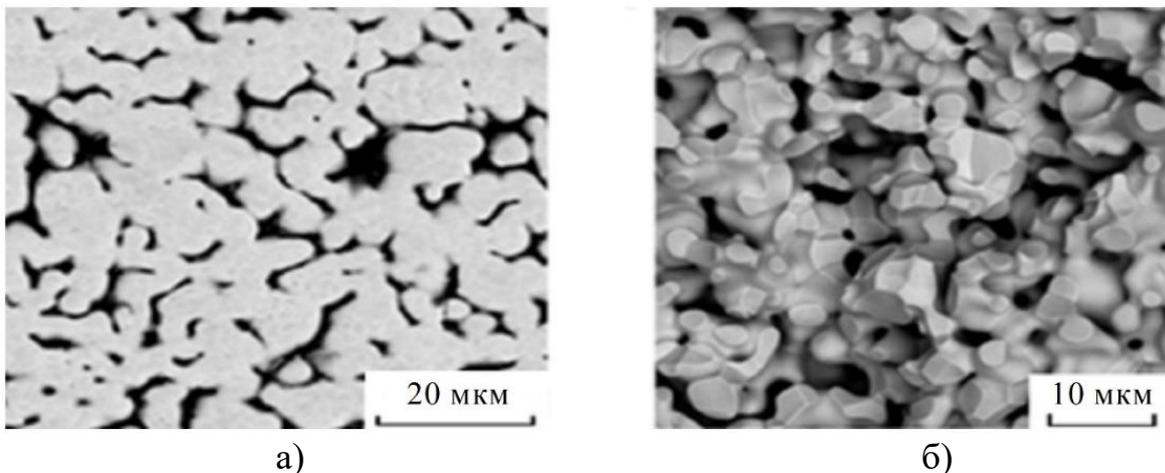


Рисунок 6.

Фотография шлифа излома спеченного тугоплавкого каркаса (а) и внутренняя структура спеченного тугоплавкого каркаса (б)

Описаны результаты сравнительных испытаний, полученные в модельных экспериментах с идеальными капиллярами и реальными, сформированными в пористых спеченных каркасах.

Выявлено, что внутренняя поверхность таких капилляров сформирована совокупностью выступов, образованных спеченными частицами тугоплавкого металла, а это приводит к изменению эффективного диаметра капилляра и изменению динамических углов смачивания медью, что и создает определенное

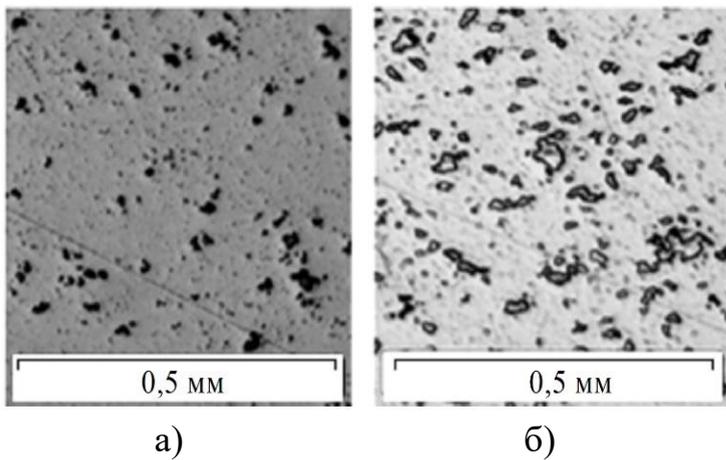


Рисунок 7.

Микроструктура тугоплавких каркасов:

а – пористость 18%;

б – пористость 47%

может быть условно представлена в виде цепочек пересекающихся поровых каналов.

Выполненные модельные эксперименты по оптимизации параметров процесса инфильтрации бензином пористых каркасов дали возможность реализовать последующие расчетные эксперименты с жидкой медью, результаты которых приведены на Рисунке 8.

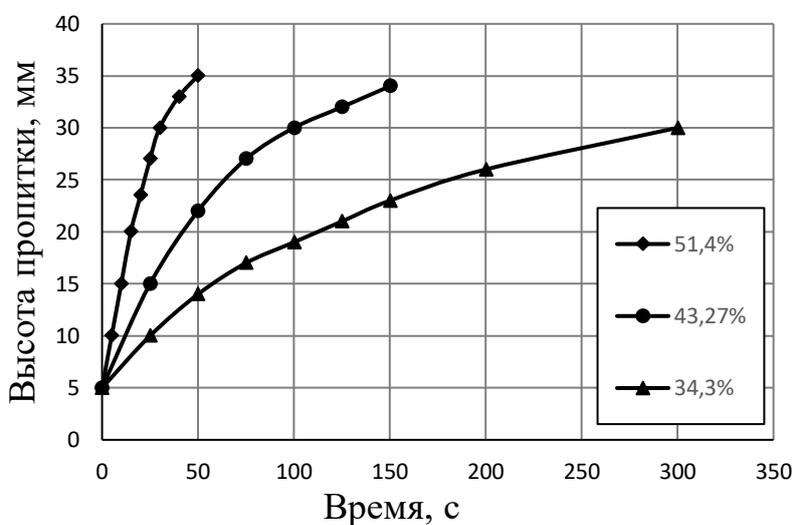


Рисунок 8.

Расчетная зависимость инфильтрации спеченного молибденового каркаса жидкой медью

экспериментальных данных по инфильтрации тугоплавких каркасов медью не превышает 6%, что свидетельствует об адекватности модельных экспериментов реальному процессу.

сопротивление продвижению в нем жидкой фазы.

О структуре поровых каналов (капилляров) можно судить по результатам анализа шлифов спеченных тугоплавких каркасов различной пористости (см. Рисунок 7 а, б), выполненных по взаимно перпендикулярным плоскостям. Поскольку было установлено, что вид микроструктуры сечения не изменяется, то высказана версия о том, что схема расположения капилляров в тугоплавком каркасе

Основываясь на зависимостях длины инфильтрации от времени её протекания для молибденовых каркасов различной пористости (%), приведенных на Рисунке 8, были получены важные результаты о связи падения напряжения и длины изменяющихся в процессе инфильтрации жидкой медью пористых Мо каркасов (см. Рисунок 9 а, б).

Из Рисунков 8 и 9 следует, что различие расчетных и

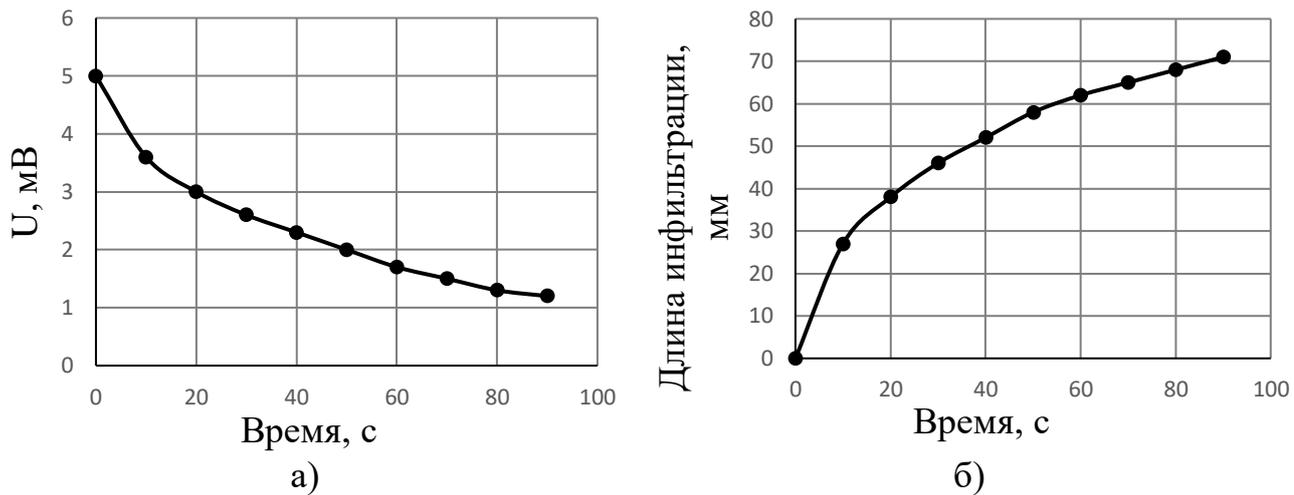


Рисунок 9.

Экспериментально полученная зависимость величины падения напряжения на образцах от времени инфильтрации спеченных молибденовых каркасов жидкой медью (а); экспериментальная зависимость длины инфильтрованных участков спеченных молибденовых каркасов от времени процесса инфильтрации жидкой медью (б)

**В пятой главе** приведены результаты исследования процессов формирования структуры псевдосплавов, реализуемой на финишном этапе – кристаллизации жидкой фазы в процессе охлаждения композиций W-Cu, Mo-Cu.

Констатировано, что в процессе инфильтрации, при нагреве системы до температуры плавления меди, капилляры каркаса постепенно полностью заполняются жидкой медью. Однако, вследствие наличия теплового оттока, торцы капилляров охлаждаются до температуры кристаллизации меди. Затвердевшая медь, имеющая большую плотность, уменьшается в объеме, и процесс продолжается до тех пор, пока вся медь не станет твердой. При этом некоторая часть капилляра окажется не заполненной медью. Из физического рассмотрения приведенной схемы можно сделать два основных вывода:

- очевидно, что, с точки зрения организации структуры псевдосплавного материала, температура перегрева не играет никакой роли и ее рассмотрением можно пренебречь. Точно так же понятно, что снижение температуры ниже кристаллизационной не оказывает влияния в дальнейшем;

- для получения беспористых псевдосплавных материалов необходимо наличие некоторого избыточного количества жидкой меди, существующего до окончательного заполнения капилляра кристаллизованной медью.

Далее описан алгоритм остывания пористого каркаса, все поры которого заполнены медью, находящегося в холодильнике проходной печи. Весьма вероятно, что в силу условий симметрии тепловой поток  $q$  обуславливает равномерное остывание поверхности каркаса (см. Рисунок 10).

Особенностью рассматриваемого случая остывания является тот факт, что все процессы кристаллизации происходят в капиллярном поровом пространстве тугоплавкого каркаса.

Вследствие этого, при расчете тепловых потоков, определяемых

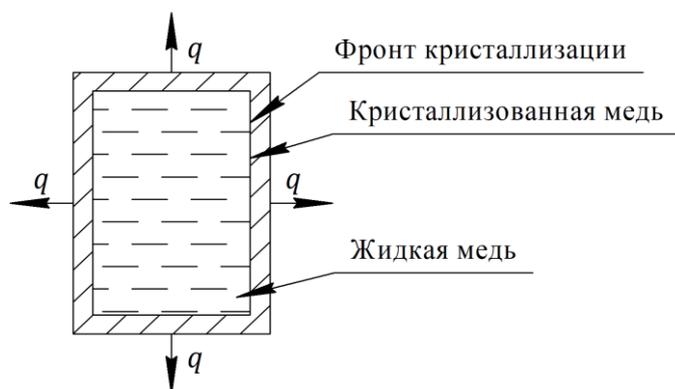


Рисунок 10.

Остывание тугоплавкого каркаса, полностью заполненного жидкой медью

приведена на Рисунке 11. Здесь тепловой поток  $q$  от избытка жидкой меди проходит через толщину теплоизолятора и в виде излучения уходит в окружающую среду. Для избытка жидкой меди теплоизолятор является внешней средой. Тепловой поток через теплоизолятор может быть описан, как

$$q = \frac{\lambda_{и}}{l_{и}} \Delta T_{и},$$

где  $\lambda_{и}$  и  $l_{и}$  – коэффициент теплопроводности и толщина теплоизолятора;  $\Delta T_{и}$  – перепад температуры в теплоизоляторе.

С другой стороны, для общего случая, если ввести такие обозначения:  $L$  – длина исследуемого плоского образца;  $\delta$  – величина, характеризующая соотношение между твердой и жидкой фазами псевдосплава;  $\chi$  – температуропроводность затвердевающей меди;  $\lambda_{\Sigma}$  – теплопроводность медьсодержащего псевдосплава;  $l_{\Sigma}$  – сумма толщин слоев твёрдой и жидкой меди;  $\tau$  – время полного затвердевания меди, то толщина теплоизолятора определяется из выражения:

$$l_{и} = \frac{1}{L} \cdot \frac{\lambda_{и} \cdot \chi}{\delta \cdot \lambda_{\Sigma} \cdot l_{\Sigma}} \cdot \tau.$$

Экспериментально подтверждено, что для данного случая толщина теплоизолятора должна составлять  $10,8 \cdot 10^{-3}$  м. При этом линейный размер слоя жидкой избыточной меди будет равен  $0,2 \cdot 10^{-3}$  м. Эти параметры обеспечивают получение псевдосплавов «тугоплавкий каркас – медь» с максимально возможными плотностью, теплопроводностью и механическими характеристиками.

теплопроводностью, необходимо учитывать то, что значения теплопроводности состоят из концентрационных теплопроводностей тугоплавкой фазы и меди в жидком и твердом состоянии.

Выполненные модельные и экспериментальные исследования позволили предложить схему инфильтрации опытных образцов для определения конкретных размеров теплоизолятора при получении беспористых псевдосплавов ( $l_{и}$ ). Она

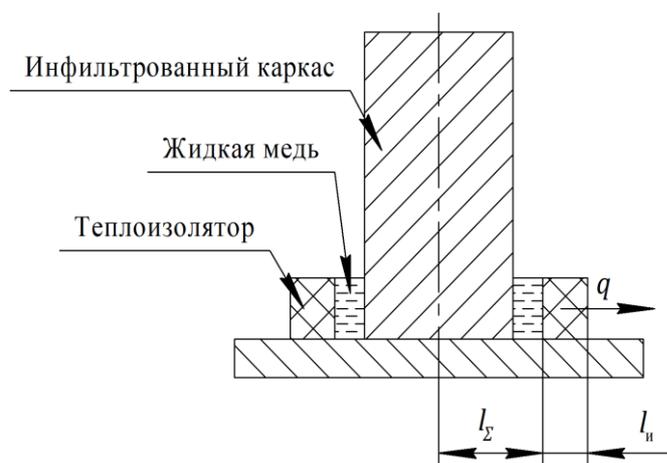


Рисунок 11.

Схема расположения инфильтрованного каркаса, избытка жидкой меди и теплоизолятора на подставке

## ОБЩИЕ ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе впервые выполнен анализ существующих теоретических и экспериментальных исследований зависимости параметров инфильтрованных теплоотводящих и конструкционных материалов от состава исходных компонентов, условий прессования, спекания и инфильтрации тугоплавких каркасов жидкой медью, создаваемых для вакуумной СВЧ-техники и полупроводниковой электроники. Полученные в работе зависимости, связывающие скорости продвижения жидкой фазы со строением, величинами местных сопротивлений капилляров, сформированных поровыми каналами в твёрдой фазе при инфильтрации, в процессе получения двухфазных теплоотводящих материалов, а также найденные условия её рациональной инфильтрации и кристаллизации в тугоплавких каркасах, обеспечивающие получение беспористых материалов, предложенные модельные и экспериментальные методы исследований могут быть применены для уточнения физико-химических основ создания композиционных материалов данного класса, где в перспективе будут использованы нанопорошки и наночастицы в качестве исходных материалов, что является существенным вкладом в физику конденсированного состояния.

Основные результаты выполненных теоретических, модельных, расчетных и экспериментальных исследований нижеследующие.

1. Теоретическими и модельными исследованиями процесса инфильтрации спеченного порошкового каркаса установлено, что, при соблюдении прочих равных условий, скорость продвижения фронта инфильтрации в нем, в отличие от капилляров с гладкими стенками, в решающей степени определяется суммой местных сопротивлений, распределенных по длине капилляра, сформированного из пор. Причина этого явления связана с наличием в пористом каркасе огромного числа взаимопересекающихся каналов, заполняемых в процессе инфильтрации. В качестве параметра, характеризующего сумму местных сопротивлений, ограничивающих продвижение инфильтрата, введен коэффициент искажения формы капилляра, величину которого можно определить по результатам модельного эксперимента при изучении инфильтрации спеченного тугоплавкого каркаса в нормальных условиях смачивающей жидкостью, в частности, бензином.

2. Определены зависимости величин пористости спеченных тугоплавких каркасов от параметров процессов прессования и спекания. Показано, что при общей пористости каркаса в 33%, средний диаметр пор – 1,375 мкм, в 43% – 2,98 мкм, и в 51% – 5,05 мкм.

3. Установлено, что скорость продвижения фронта инфильтрации можно рассчитывать по результатам фиксации измерения величины электрического сопротивления в инфильтруемом каркасе применением созданной и апробированной методики.

Рассчитанное значение скорости инфильтрации тугоплавкого каркаса жидкой медью совпадает с экспериментальными данными с погрешностью, не превышающей 8%, что вполне достаточно для инженерных расчетов.

4. Теоретически обоснована и экспериментально доказана причина возникновения несовершенства структуры инфильтрованного материала при кристаллизации меди в капиллярах пористого тугоплавкого каркаса. Предложен и экспериментально проверен способ её устранения введением на финишном этапе инфильтрации локальной теплоизоляции инфильтрованного каркаса с помощью специального теплоизолятора, создающего тепловой градиент, который и обеспечивает направленную кристаллизацию меди. Физико-технологические особенности изготовления псевдосплавного медьсодержащего беспористого материала защищены двумя патентами РФ.

5. Показано, что для применения в полупроводниковой и вакуумной электронике созданы технологии производства, с выходом годного более 98%, псевдосплавов Mo-Cu и W-Cu с нижеследующими физико-технологическими и эксплуатационными параметрами.

Псевдосплав МД15 (предназначен для выполнения согласованных по КЛТР соединений с алюмооксидной керамикой, а также для вакуумных приборов СВЧ-техники):

- КЛТР изотропен в любом сечении и составляет 6,12 – 7,13 1/К в диапазоне температур 100 – 800 °С, что отличается от КЛТР керамики не более, чем на 1,9%;
- теплопроводность – 163,7±2,7 Вт/м·К при 100 °С (96 – 100% теоретической).

Псевдосплав МД40 (предназначен для массового применения в полупроводниковой электронике):

- теплопроводность при 100 °С 236±5 Вт/м·К (96 – 100% от теоретической);
- КЛТР изотропен в любом сечении.

Псевдосплав МДВ (предназначен для согласованного соединения с элементами СВЧ-полупроводниковой техники, изготовленными из алюмонитридной керамики):

- КЛТР изотропен в любом сечении и составляет 4,32 – 4,93 1/К в диапазоне температур 100 – 800 °С, что позволяет изготавливать из него изделия, сочетающиеся с керамическими алюмонитридными подложками отечественного производства и материалами зарубежных фирм.

#### **Основные результаты диссертации отражены в следующих работах:**

1. Коржавый А.П., Прасицкий В.В., Прасицкий Г.В. Теплоотводящие и эмитирующие композиции на основе порошков W и Pd: исследование технологий и структуры // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2018. №3(753). С. 67-73 (0,43 п.л. / 0,14 п.л.). Англ. версия: Korzhavyi A.P., Prasitskii V.V., Prasitskii G.V. Heat-Removing and Emitting Compositions Based on W and Pd Powders: a Study of the Production Processes and Structures // *Metal Science and Heat Treatment*. 2018. V60. №3-4. P. 200-205. (0,37 п.л. / 0,14 п.л.).

2. Прасицкий Г.В., Инюхин М.В., Коржавый А.П. Параметры и техника получения теплоотводящих материалов для полупроводниковых приборов // *Наукоёмкие технологии*. 2014. Т.15. №2. С. 10-19. (0,62 п.л. / 0,21 п.л.).

3. Вольфрамово-медные композиции – эффективные теплоотводящие элементы вакуумных и полупроводниковых СВЧ-приборов / Г.В. Прасицкий [и др.]

// Электромагнитные волны и электронные системы. 2016. Т.21. №1. С. 53-60. (0,50 п.л. / 0,12 п.л.).

4. Расчет температуры композиционного электрода в нормальном тлеющем разряде / Г.В. Прасицкий [и др.] // Электромагнитные волны и электронные системы. 2016. Т.21. №8. С. 59-63. (0,31 п.л. / 0,08 п.л.).

5. Физико-технологические факторы обеспечения качества композиционных материалов, получаемых методом прокатки порошков / Г.В. Прасицкий [и др.] // Научно-технические технологии. 2015. Т.16. №9. С. 38-46. (0,56 п.л. / 0,14 п.л.).

6. Прасицкий Г.В. Роль исходных материалов и особенности их обработки в разработке вольфрамово-медных композиций // Электронный журнал: наука, техника и образование. 2015. №3. С. 1-9.

URL.<http://nto-journal.ru/uploads/articles/6fcb2a690dc2690f6586283c688b644c.pdf> (дата обращения 24.01.2019). (0,56 п.л. / 0,56 п.л.).

7. Способ изготовления изделий из псевдосплавов вольфрам-медь: патент №2607478 РФ / А.П. Коржавый, Г.В. Прасицкий. Заявл. 08.09.2015; опубл. 10.01.2017. Бюл. №1. (0,23 п.л. / 0,11 п.л.).

8. Способ изготовления изделий из псевдосплавов молибден-медь: патент №2628233 РФ / А.П. Коржавый, Г.В. Прасицкий. Заявл. 08.09.2015; опубл. 15.08.2017. Бюл. № 23. (0,25 п.л. / 0,12 п.л.).

9. Расчет нагрева поверхности композиционного электрода в катодном пятне нормального тлеющего разряда / Г.В. Прасицкий [и др.] // Тезисы докладов XLVI международной Тулиновской конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами. М., 2016. С. 21. (0,06 п.л. / 0,02 п.л.).

10. Прасицкий Г.В., Инюхин М.В. Анализ современного уровня параметров отечественных и зарубежных теплоотводящих материалов // Научно-технические технологии в приборостроении и развитии инновационной деятельности в ВУЗе: Материалы Всероссийской научно-технической конференции. М., 2013. Т.1. С. 130-136. (0,43 п.л. / 0,22 п.л.).

11. Прасицкий Г.В., Коржавый А.П. Определение размера пор молибденовых каркасов, применяемых для производства молибденово-медных псевдосплавов // Научно-технические технологии в приборостроении и развитии инновационной деятельности в ВУЗе: Материалы региональной научно-технической конференции. Калуга, 2017. Т.1. С.114-116. (0,18 п.л. / 0,06 п.л.).

12. Прасицкий Г.В. Экспериментальные и теоретические исследования основных операций изготовления псевдосплавных материалов методами прокатки порошков // Научно-технические технологии в приборостроении и развитии инновационной деятельности в ВУЗе: Материалы региональной научно-технической конференции. Калуга, 2015. Т.1. С. 166-171. (0,37 п.л. / 0,37 п.л.).

13. Прасицкий Г.В., Инюхин М.В. Организация производства каркасных материалов на основе молибдена и меди // Научно-технические технологии в приборостроении и развитии инновационной деятельности в ВУЗе: Материалы Всероссийской научно-технической конференции. М., 2013. Т.1. С. 157-161. (0,31 п.л. / 0,15 п.л.).

14. Прасицкий Г.В., Пью Мьинт Вей. Разработка способа изготовления вольфрамо-медного псевдосплава // Научные технологии в приборостроении и развитии инновационной деятельности в ВУЗе: Материалы Всероссийской научно-технической конференции. М., 2014. Т.3. С.132-133. (0,13 п.л. / 0,06 п.л.).

15. Прасицкий Г.В., Инюхин М.В. Способ повышения качества псевдосплавного материала на основе молибдена и меди // Научные технологии в приборостроении и развитии инновационной деятельности в ВУЗе: Материалы Всероссийской научно-технической конференции. М., 2013. Т.1. С. 170-173. (0,25 п.л. / 0,12 п.л.).

16. Критерии рациональной инфильтрации медью пористого тугоплавкого каркаса при получении псевдосплава W–Cu / Г.В. Прасицкий [и др.] // Металлы. 2019. №6. С. 65-73. (0,56 п.л. / 0,2 п.л.).

17. Оптимизация техники получения электропроводящих псевдосплавов для электронных устройств / Г.В. Прасицкий [и др.] // Электромагнитные волны и электронные системы. 2019. Т.24. №6. С. 23-31. (0,56 п.л. / 0,2 п.л.).

18. Медь в обеспечении физико-технологических свойств композиционных материалов для современных электронных систем / Г.В. Прасицкий [и др.] // Электромагнитные волны и электронные системы. 2019. Т.24. №6. С. 8-18. (0,68 п.л. / 0,17 п.л.).

Прасицкий Григорий Васильевич

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И  
СТРУКТУРЫ ПСЕВДОСПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ПОРИСТЫХ ТУГОПЛАВКИХ  
КАРКАСОВ, ИНФИЛЬТРОВАННЫХ МЕДЬЮ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Подписано в печать 18.11.2019 г.

Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Печ. л. 1. Усл. печ. л. 0,93. Тираж 100 экз. Заказ №

Отпечатано в Редакционно-издательском отделе  
Калужского филиала МГТУ им. Н.Э. Баумана  
248000, г. Калуга, ул. Баженова, 2, тел. 57-31-87