

На правах рукописи



Йе Еинт Ко Ко

**ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ СОЗДАНИЯ КЕРМЕТНЫХ
МАТЕРИАЛОВ С ОБЪЕМНЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ОМИЧЕСКОГО
СОПРОТИВЛЕНИЯ ДЛЯ КАТОДНО-ПОДОГРЕВАТЕЛЬНЫХ УЗЛОВ
ЭЛЕКТРОННЫХ ПРИБОРОВ**

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических 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: кандидат технических наук, доцент
Твердова Светлана Михайловна

Официальные оппоненты: **Майоров Михаил Иванович**,
доктор технических наук, доцент,
ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский
Мордовский государственный университет
им. Н.П. Огарева»,
профессор кафедры конструкторско-
технологической информатики

Сорочан Виталий Викторович,
кандидат физико-математических наук,
ФГБОУ ВО «Калужский государственный
университет им. К.Э. Циолковского»,
доцент кафедры информатики и
информационных технологий
Физико-технологического института

Ведущая организация: ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский
технологический университет «МИСиС»

Защита состоится «02» октября 2019 г. в 16 часов 00 минут 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: 248600, г. Калуга, ул. Баженова, 2, МГТУ имени Н.Э. Баумана, Калужский филиал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)» и на сайтах www.bmstu.ru, www.bmstu-kaluga.ru.

Автореферат разослан «___» _____ 2019 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат технических наук,
доцент

Лоскутов Сергей Александрович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Развитие современной электронной техники весьма тесно связано с созданием новых и совершенствованием свойств уже известных материалов. К ним, в частности, относятся композиционные материалы, которые открывают новые перспективы применения вакуумных приборов, например, ламп бегущей волны.

Качество вакуумных приборов в основном определяется долговечностью и надежностью катодных систем, являющихся источниками электронов. Для получения эмиссии катод нагревают с помощью специального подогревателя – электропроводящего тела из тугоплавкого металла. Электрическая изоляция между катодом и подогревателем реализуется слоем керамики, обычно оксида алюминия, нанесенного на подогреватель. Существенным недостатком этой традиционной конструкции катодно-подогревательных узлов (КПУ) является низкая теплопроводность $26 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ алюмооксидной керамики.

Проблема повышения надежности подогревателей решалась различными путями. Почти все они сводились к снижению рабочей температуры подогревателей, так как работа при высоких температурах, при одновременном приложении электрических полей, предъявляет к подогревателям и их материалам жесткие требования в отношении тугоплавкости, термостойкости, упругости паров, стабильности эксплуатационных свойств. Однако многочисленные исследования, направленные на увеличение механической прочности КПУ, не решили проблему локальных перегревов. Поэтому проблема увеличения долговечности КПУ до сего времени остается актуальной и значимой.

Особое внимание ряда исследователей привлекают керметы – композиционные материалы, изделия из которых получают методами порошковой технологии. Применение керметов, в свою очередь, требует выполнения теоретических исследований и поиска новых способов изготовления подогревателей и совершенствования их конструкции.

Степень разработанности темы диссертации. Большой вклад в формирование подходов к решению проблемы повышения надежности КПУ внесли отечественные ученые: Королева К.С., Овечкина В.И., Ашкинази Л.А., Скороход В.В. и др.

Общие проблемы нагрева по обеспечению заданных температур на геометрической поверхности, времени нагрева и срока службы были изучены в работах Тинккло Дж.Р. и др., что позволило установить основные принципы нагрева катодов независимо от условий эксплуатации и конструктивных особенностей подогревателей.

Изучению физических процессов, происходящих при получении керметов, посвящено большое число работ Файфер С.И., Кофтелев В.Т., Коржавый А.П., Kirko V.I. и др. В ряде работ изучалось поведение при спекании двухкомпонентных систем на основе металла и окисла в зависимости от соотношения температур плавления, состава компонентов, а также физико-химические свойства спеченных изделий на основе таких систем (W-ZrO_2 , $\text{Mo-Al}_2\text{O}_3$ и др.). Однако полученных данных недостаточно при оценке физико-химических свойств других систем.

Расчетные методы В. Оделевского и В. Скорохода, хотя и внесли существенный вклад в общую теорию электрической проводимости, не исключают целесообразности и желательности вывода новой методики, отражающей реальную структуру материала и фактор его технологической обработки.

В связи с этим возникает необходимость дальнейшего развития точных и приближенных аналитических методов, позволяющих адекватно описывать микроструктуру керметов, их механических, электрических и теплофизических свойств, а также различных вариантов технологии изготовления.

Целью диссертационной работы является исследование методами математического моделирования и натуральных испытаний структуры и электрофизических характеристик керметов. Для достижения поставленной цели в работе **решались следующие задачи:**

- выбор физической модели двухфазного кермета, наиболее адекватно описывающей его электрофизические свойства;
- разработка метода математического моделирования двухфазного керметного материала;
- теоретические исследования электрических свойств керметов при помощи разработанной математической модели;
- разработка способов изготовления керметных материалов, обеспечивающих «холодное» удельное сопротивление $(10 - 100) \cdot 10^{-8}$ Ом·м, теплопроводность $(60 - 100)$ Вт/м·К и механическую прочность на сжатие $(300 - 500)$ Мпа;
- экспериментальное изучение электропроводности и теплопроводности спеченных керметных тел на основе порошковой смеси проводящего и диэлектрического материалов;
- разработка вариантов практической реализации керметных подогревателей, которая позволяет существенно повысить механическую прочность подогревателя.

Научная новизна работы состоит в том, что в ней впервые:

1. Исследованы микроструктура и физико-технические свойства керметных материалов состава W-AlN. Показано, что применение AlN вследствие уникального сочетания его высокой теплопроводности и низкого коэффициента теплового расширения позволяет повысить коэффициент полезного действия подогревателя при одновременном увеличении его надежности.

2. Определены оптимальные границы весовых и объемных количеств проводящей и изолирующей фаз, обеспечивающие устойчивое повторение физических параметров керметных материалов: электропроводности, теплопроводности и механической прочности.

3. Проанализированы основные физические процессы, обеспечивающие образование упорядоченной токопроводящей структуры двухфазного кермета на основе порошков проводящего и диэлектрического материалов. Предложены модельные представления о механизме электрической проводимости керметов. Использование модели позволило вывести формулы для расчета удельного сопротивления керметов. Введено понятие относительной площади контактирования, позволяющее с физической точки зрения объяснить зависимость сопротивления керметов от диаметра частиц проводящей фазы.

4. Разработаны приемы изготовления керметных материалов на основе W-AlN, направленные на повышение равномерности распределения частиц исходных компонентов и, как следствие, улучшение эксплуатационных свойств подогревателей. Показано, что повторное применение процессов помола, формования и спекания позволяет повысить воспроизводимость характеристик керметных материалов.

5. Проведенный металлографический анализ образцов керметных материалов позволил выяснить влияние способов изготовления на равномерность распределения фаз и пористость керметов W-AlN, после спекания.

Теоретическая и практическая значимость работы определяется тем, что результаты, полученные при её выполнении, вносят существенный вклад в понимание физических процессов, формирующих свойства порошковых тел при спекании двухкомпонентных систем на основе металла и нитрида. Они могут быть использованы для:

- изучения зависимости физико-химических свойств спеченных изделий на основе систем W-AlN от соотношения температур плавления, состава компонентов, их процентного содержания;

- оптимального подбора режима спекания с целью получения изделий с требуемыми эксплуатационными свойствами, способными работать при высоких температурах в вакууме;

- отработки технологических приемов изготовления изделий из керметных материалов, стабильно работающих в качестве катодных подогревателей электровакуумных приборов.

Методология и методы исследования. Методологической основой диссертации служит комплекс теоретических и экспериментальных методов исследований, направленных на выяснение взаимозависимостей между объемным сопротивлением композиционных образцов, их составом и параметрами процессов изготовления.

Для измерения электрического сопротивления использовалась установка на базе моста Уитстона, теплопроводность измерялась с использованием оригинальной установки ООО «Эколюм-Восход». Для исследования структуры образцов использовался метод металлографического анализа: изготовленные микрошлифы анализировались по фотографиям, полученным на оптическом микроскопе МИМ-7.

Основные положения и результаты, выносимые на защиту:

1. Разработанный метод расчета электрического сопротивления двухфазной порошковой композиции металл-диэлектрик, базирующийся на использовании схемы проводящих цепочек и величины относительной площади контактирования металлических частиц.

2. Разработанные технологические схемы изготовления керметных материалов состава W-AlN для подогревателей катодных узлов электровакуумных приборов, базирующиеся на известных приемах порошковой металлургии и применении серийного оборудования.

3. Разработанные керметные материалы состава W-AlN с различным процентным распределением входящих фаз, обладающие заданными

характеристиками: «холодным» удельным электрическим сопротивлением $(10 - 100) \cdot 10^{-8}$ Ом·м, теплопроводностью $(60 - 100)$ Вт/м·К и механической прочностью на сжатие $(300 - 500)$ МПа.

4. Результаты экспериментальных исследований физических свойств разработанных керметных материалов и предлагаемые варианты конструкций подогревателей.

Достоверность полученных экспериментальных результатов обеспечивается применением апробированных средств измерения, методов контроля и согласием с результатами, полученными другими авторами, работающими в аналогичных областях исследований.

Личный вклад автора. Основные результаты исследований получены автором диссертации в процессе научной деятельности. Проведены исследования физических свойств применяемых материалов в составе композиций с заданным объемным распределением омического сопротивления. Разработаны способы приготовления шликера и шихты для прессования заготовок, а также установлено их влияние на параметры конечной композиции. Автор принимал непосредственное участие в постановке задач, теоретических и экспериментальных исследованиях, а также формировании научных положений и выводов.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были представлены на десяти международных, всероссийских и региональных конференциях: «Наукоемкие технологии в приборо- и машиностроении и развитие инновационной деятельности в ВУЗе» (Калуга, 2015 г., 2016 г., 2017 г., 2018 г.), «XLIX-L Международной научно-практической конференции (Научная дискуссия: вопросы математики, физики, химии, биологии)» (Москва, 2017 г.), «XIV Российской научно-технической конференции (Новые информационные технологии в системах связи и управления)» (Калуга, 2015 г.), «XX International Scientific-Practical conference (Advances in science and technology)» (Moscow, 2019 г.), «XXIV Международная научно-практическая конференция (Научный форум: технические и физико-математические науки)» (Москва, 2019 г.)

Публикации. Всего по материалам диссертации опубликовано 14 работ, в том числе 3 статьи в рецензируемых научных журналах из Перечня ВАК. Список работ приводится в конце автореферата.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы из 105 наименований. Общий объем составляет 123 страниц, включая 52 рисунка и 22 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность, определены цель и задачи исследования, изложена научная новизна и практическая значимость работы, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе проведен анализ особенностей существующих катодно-подогревательных узлов, функционирующих в достаточно тяжелых условиях эксплуатации: высокотемпературный режим (не ниже 1400 К), воздействие

постоянных и переменных электрических полей (напряженность может достигать 50000 В/см), механические воздействия (ударные, вибрационные).

В связи с этим для обеспечения надежности, долговечности и необходимого срока службы жесткие требования предъявляются к материалам подогревателей: тугоплавкости, малой испаряемости, высокого удельного сопротивления, превышающего величину удельного сопротивления вольфрама в 2 – 20 раз, высокой теплопроводности, достигающей 100 Вт/м·К, и механической прочности на уровне (300 – 500) МПа.

Установлено, что этим требованиям наиболее отвечают керметы, в частности наиболее перспективным с точки зрения высокого удельного сопротивления и высокой теплопроводности представляется кермет состава W-AlN с различным содержанием проводящей и изолирующей фаз.

Во второй главе исследована электропроводность в структурах керметных материалов с позиций теории перколяции. Для определения критической объемной доли проводящей фазы, образованной рассматриваемыми в работе порошками, была исследована её взаимосвязь с удельным сопротивлением. В результате проведения эксперимента была построена перколяционная кривая, показанная на Рис. 1. Как следует из графика, для получения токопроводящего керметного материала есть смысл рассматривать область, где концентрация проводящей фазы превышает 40%.

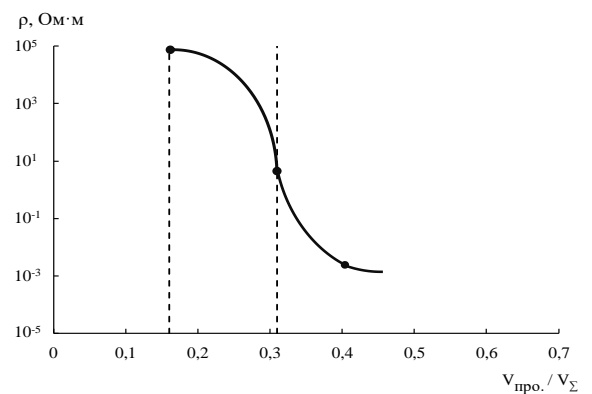


Рис. 1. Экспериментальная установленная зависимость удельного сопротивления керметов от объемного содержания проводящей фазы

Удельные сопротивления спеченных образцов существенно отличаются от удельных сопротивлений неспеченных при равных концентрациях проводящей фазы, превышающими 40% (Рис. 2). Проведено различие в структуре механически уплотненного и спеченного материала. Проводящие частицы (условно – шары) просто соприкасаются между собой до спекания. Поэтому при механическом уплотнении порошковой смеси, происходящей без деформации частиц, радиус пятна контакта стремится к нулю и удельное сопротивление материала велико. А в случае изготовления материала с применением спекания образующиеся перешейки увеличивают размеры контактного пятна, приводя к уменьшению сопротивления.

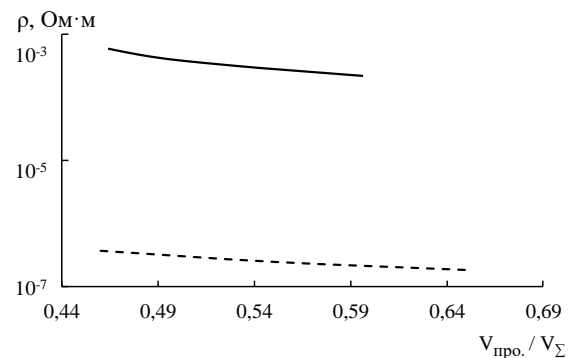


Рис. 2. Экспериментальная зависимость удельного сопротивления керметов при значений $V_{\text{про.}} / V_{\Sigma}$ (44 - 69%) (— — механическое уплотнение, ----- — спекание)

Далее проанализированы некоторые

существующие модельные представления об электропроводности керметов: методика В. Скорохода, методика Л. Тучинского, модель простой геометрической токопроводящей структуры. Были рассчитаны удельные сопротивления керметных материалов в соответствии с этими моделями. Результаты показали, что рассмотренные модели являются весьма грубым приближением к реальности, прежде всего в отношении формы частиц.

Поэтому была разработана собственная методика расчета электросопротивления керметов, основанная на предположении об образовании упорядоченной токопроводящей структуры в двухфазном материале. В качестве такой структуры предложена модель геометрической сетки с шаровыми частицами, более близкая к реальности. Проводящие цепочки построены из шаровых частиц, которые в результате спекания соединяются между собой с образованием шейки. В соответствии с общеизвестным выражением сопротивление проводника $R = \rho \cdot L/S$, где: R – сопротивление проводника, ρ – удельное сопротивление материала, L и S – длина и площадь поперечного сечения проводника. Если выделить из шара бесконечно тонкое сечение диаметром « y », отстоящее от вершины на расстоянии « x » и имеющего толщину dx (Рис. 3), то электросопротивление фрагмента в направлении « x » запишется как $dR = 4\rho \cdot dx/\pi y^2$. Из Рис. 3 следует $y^2 = 4x(d-x)$, $R_u = (\rho/\pi) \int (dx/x(d-x))$. Для определения сопротивления R_u одного шара необходимо проинтегрировать полученное выражение без учета постоянного множителя ρ/π : $R_u = (\rho/\pi d) [\ln(x) - \ln(d-x)]$.

Далее рассмотрено влияние относительной площади контактирования m , представляющей собой отношение S_s/S_u , где S_s – площадь перпендикулярного сечения шейки, возникшей при спекании соседних токопроводящих шаровых элементов, а S_u – диаметральная площадь сечения шарового элемента (Рис. 4), на сопротивление спеченной композиции.

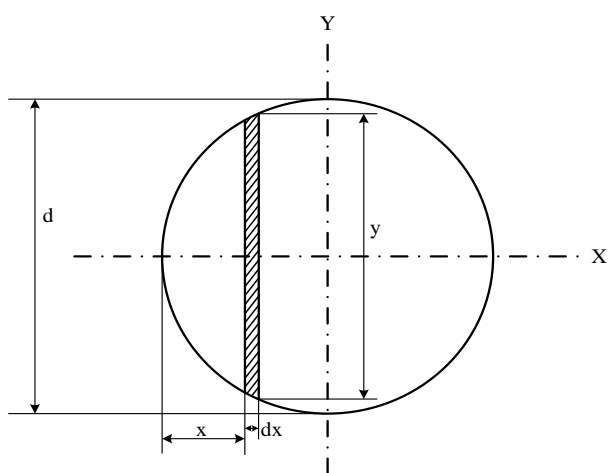


Рис. 3. Схема шаровой частицы с бесконечно тонким сечением

Как следует из Рис. 4 $y^2 = d^2 - (d - 2x_1)^2$. Учитывая, что $m = (y/d)^2$, получим выражение $x_1 = (d/2)(1 - \sqrt{1-m})$. Проведя аналогичные расчеты, получим $x_2 = (d/2)(1 + \sqrt{1-m})$. Тогда полная формула для расчета сопротивления одного шара, диаметрально спеченного с двумя соседними, запишется следующим образом:

$$R_u = (\rho/\pi) \int_{x_1}^{x_2} (dx/x(d-x)). \quad \text{Для}$$

нахождения сопротивления частицы в каждом случае контактирования (для заданного m) вычисляется определенный интеграл в пределах x_1 и x_2 .

Определено электросопротивление получившейся сетки из токопроводящих цепочек, образованных шаровыми частицами, расположенной в кубе со стороной « a », без учета уменьшения размера шаровых частиц в зоне контактирования. Сопротивление R_u одной цепочки, образованной шаровыми частицами,

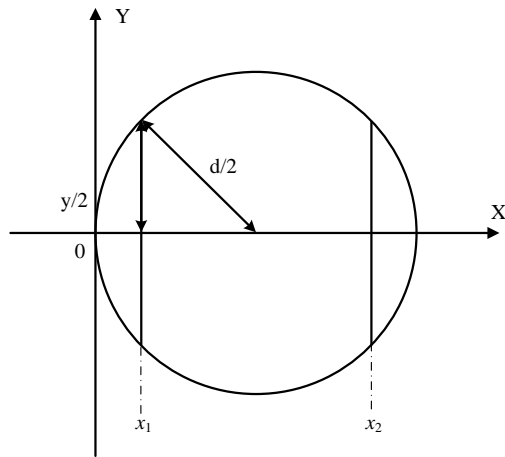


Рис. 4. Схема для расчета относительной площади контактирования

соединяющей противоположные грани куба $R_u = (a/d)R_w$. Количество цепочек в кубе со стороной « a » $n^2 = (a/d)^2$, где d – диаметр частицы. Общее сопротивление куба

$$R_k = \frac{R_u}{n^2} = \frac{\rho a}{\pi d^2 n^2} \ln \left(\frac{1 + \sqrt{1-m} - m/2}{1 - \sqrt{1-m} - m/2} \right).$$

Учитывая, что $n^2 = C^2/d^2$, получим выражение общее сопротивление куба

$$R_k = \frac{\rho a}{\pi C^2} \ln \left(\frac{1 + \sqrt{1-m} - m/2}{1 - \sqrt{1-m} - m/2} \right).$$

Отметим сразу, что особенностью выведенной формулы общего сопротивления куба является отсутствие в ней размера частиц d : вместо него фигурирует произведение $Nd = C$, которое не зависит от размера зерен, а является функцией концентрации проводящей фазы. Рассчитанное по формуле общего сопротивления куба удельное сопротивление кермета W-AlN приведено в Таблице 1.

При определенной концентрации проводящей фазы возникает первый бесконечный кластер, т.е., появляется первая проводящая цепочка. По мере роста концентрации количество бесконечных кластеров увеличивается, пропорционально увеличивая суммарную проводимость материала (уменьшая его сопротивление).

Таблица 1.

Удельное сопротивление кермета, рассчитанное по формуле общего сопротивления куба

| m | $\rho, \times 10^{-8} \text{ Ом}\cdot\text{м}$ | | | | | | | |
|------|--|-------|-------|-------|-----------------------------------|-------|-------|-------|
| | $d = 0,8 \cdot 10^{-6} \text{ м}$ | | | | $d = 1,7 \cdot 10^{-6} \text{ м}$ | | | |
| | $V_W/V_{км}$ | | | | $V_W/V_{км}$ | | | |
| | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 |
| 0,05 | 18,25 | 15,73 | 13,82 | 12,59 | 18,40 | 15,93 | 14,10 | 12,83 |
| 0,1 | 15,23 | 13,13 | 11,54 | 10,51 | 15,36 | 13,31 | 11,76 | 10,72 |

На Рис. 5 представлен участок экспериментальной перколяционной кривой. Как следует из Рис. 5, при концентрации проводящей фазы, превышающей 0,6, удельное сопротивление кермета остается практически постоянным.

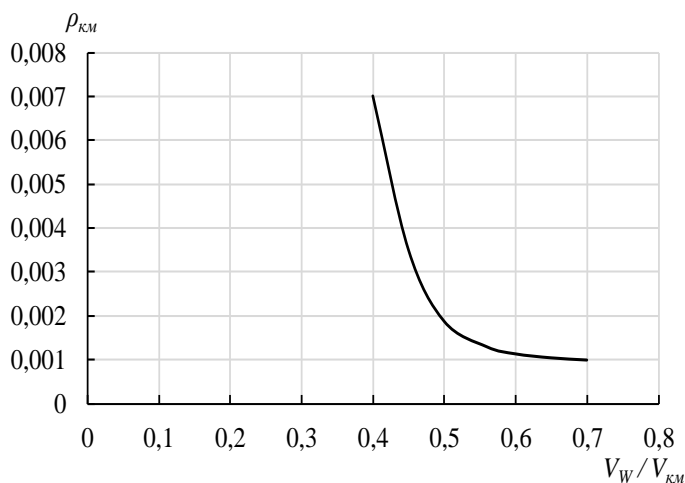


Рис. 5. Участок экспериментальной перколяционной кривой

Если удельное сопротивление смеси при концентрации проводящей фазы, равной 0,7, принять за единицу, то отношение удельных сопротивлений при других концентрациях к оговоренному будет характеризовать количество цепочек, участвующих в электропроводности. С другой стороны, сопротивление каждой цепочки будет определяться количеством частиц в цепочке и относительной площадью контактирования между ними. Таким образом, сум-

марное сопротивление материала можно представить как произведение сопротивления одной цепочки на относительное количество цепочек.

В Таблице 2 приведены данные по величине относительного удельного сопротивления кермета в зависимости от концентрации проводящей фазы.

Таблица 2.

Относительное удельное сопротивление кермета при различной концентрации проводящей фазы

| | | | | |
|------------------------------|------|------|------|-----|
| Концентрация проводящей фазы | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 |
| Относительное сопротивление | 7,05 | 1,88 | 1,18 | 1 |

Таким образом, рассчитанные с учетом данных перколяционной кривой удельные сопротивления керметов с различной концентрацией проводящей фазы, представлены в Таблице 3.

Таблица 3.

Рассчитанные удельные сопротивления керметных материалов

| <i>m</i> | $\rho, \times 10^{-8} \text{ Ом}\cdot\text{м}$ | | | | | | | |
|----------|--|------|------|-------|-----------------------------------|------|------|-------|
| | $d = 0,8 \cdot 10^{-6} \text{ м}$ | | | | $d = 1,7 \cdot 10^{-6} \text{ м}$ | | | |
| | V_W/V_{KM} | | | | V_W/V_{KM} | | | |
| | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 |
| 0,05 | 128,7 | 29,6 | 16,3 | 12,59 | 129,7 | 29,9 | 16,6 | 12,83 |
| 0,1 | 108,9 | 24,7 | 13,6 | 10,51 | 108,3 | 25,0 | 13,9 | 10,72 |

В третьей главе разработаны способы изготовления экспериментальных образцов керметных материалов на основе W-AlN. В данной работе использовались порошки W типа ПВВ завода «Победит», порошки AlN марки А180.

Представлена технологическая схема для изготовления керметов в системе W-AlN. Подготовка исходных материалов; приготовление состава для проведения операций формования; формование сырых образцов; выжигание пластификатора; спекание образцов. Для исследования керамических, электрических, механических и теплофизических свойств были изготовлены образцы, содержащие 74, 85, 90 и 93 массовых процентов проводящей фазы.

Для повышения равномерности распределения разнородных частиц было решено опробовать метод многократного помола и спекания материала. Из керметной массы, полученной совместным длительным смешиванием в среде этилового спирта исходных материалов, нами изготавливались тела простейшей формы и спекались при температуре, обеспечивающей максимальную плотность изделий (2100-2200 К), затем спеченные тела подвергались раздроблению и смешиванию в эксцентриковой мельнице в течение 20 часов. Из полученной массы были сформованы изделия и вновь спечены при той же температуре. При дроблении и смешивании спеченных керметных тел образуются зерна смешанного состава, т.е. спеченные конгломераты из частиц W и AlN. Поэтому расслоение или появление иных видов неоднородностей на дальнейших этапах технологической обработки сильно затруднено. Рассмотренная технология изготовления керметных подогревателей обеспечивает улучшение эксплуатационных характеристик спеченных изделий.

В четвертой главе экспериментально исследованы электропроводность, теплопроводность, механическая прочность и структура спеченных керметов на основе порошковой смеси проводящего и диэлектрического материалов.

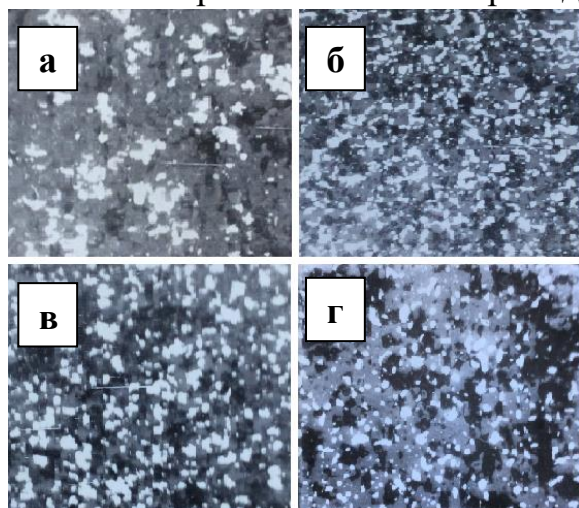


Рис. 6. Микроструктура кермета W-AlN (74% W + 26% AlN; % весовые): а – сухое смешивание в течение 2 час.; б – смешивание в среде этилового спирта в течение 6 час.; в – смешивание в среде этилового спирта в течение 12 час.; г – технология двукратного смешивания, помола, формования и спекания исходных компонентов. Увеличение 500^x

В первом разделе были исследованы микроструктуры керметов. Для проведения исследований микроструктуры керметов использовался металлографический микроскоп МИМ-7. Рассмотренные микроструктуры керметов (Рис. 6, а-в) иллюстрируют и подтверждают данные, согласно которым применение совместного длительного смешивания в среде этилового спирта исходных материалов обеспечивает равномерность распределения фаз, высокую степень спекания, малую пористость. Микроструктура кермета (Рис. 6, г), изготовленных путем двукратного помола и спекания, отличается наличием плотно спеченных образований из зерен проводящей и непроводящей фаз. Подобная структура подтверждает данные о том, что при многократном спекании и помоле кермет-

ной массы происходит образование плотных спеченных агрегатов из зерен металла и диэлектрика. Результаты металлографического анализа позволяют сделать вывод о возможности получения материала с высокой равномерностью объемного распределения фаз, а также о ее зависимости от параметров технологических операций смешивания и спекания.

Во втором разделе исследованы процессы спекания керметов. Показано, что длительность смешивания, обуславливающая более высокую гомогенность исходной смеси, повышает механическую прочность спеченного кермета. Применение мундштучного прессования даёт, как правило, более высокую конечную пористость и более низкие объёмные веса, чем при сухом прессовании. Как уже отмечалось, это связано с двумя причинами: меньшими давлениями прессования при мундштучном выдавливании и значительной начальной пористостью.

Влияние времени выдержки при спекании керметов на усадку иллюстрирует Рис. 7. Кривая усадка носит затухающий характер: это говорит о том, что выдержка 45-60 мин. является оптимальной для спекания этих керметов и что выбранный режим спекания ($T = 2100 \text{ K}$, $\tau = 60 \text{ мин.}$) обеспечивает получение изделий с удовлетворительными физико-механическими и электрическими свойствами.

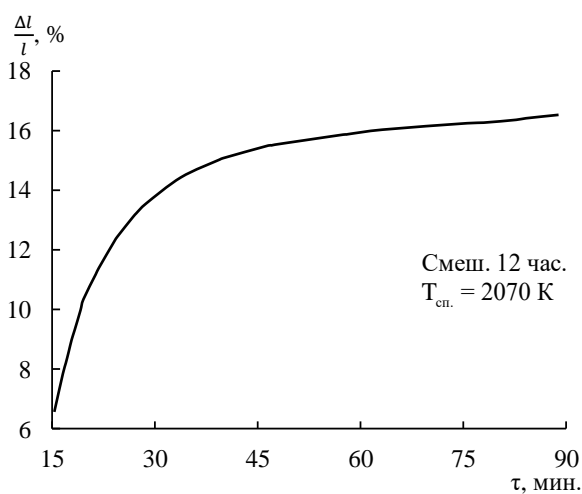


Рис. 7. Влияние времени выдержки при спекании керметов W-AlN на линейную усадку

В третьем разделе исследованы электросопротивление двухфазных керметов и стабильность величины удельного сопротивления керметов при их высокотемпературной длительной тренировке. Исследования электропроводности керметов, а также ее зависимости от температуры, проводились с использованием вакуумной камеры высокотемпературной печи СШВЭ. Графическая зависимость удельного сопротивления изготовленных образцов от концентрации W в кермете приведена на Рис. 8. Отклонение величины удельного сопротивления от среднего значения у образцов, изготовленных из одной партии шихты, не превышает $\pm 1,5\%$. У образцов, изготовленных из разных партий шихты, это отклонение достигает $\pm 2,5\%$.

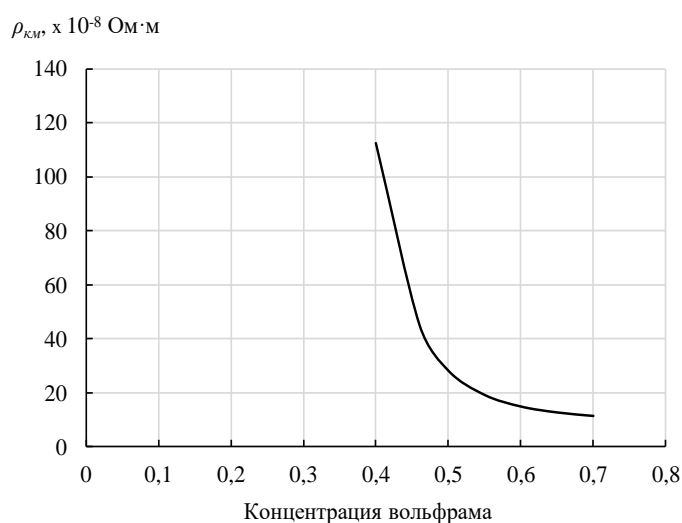


Рис. 8. Экспериментальная зависимость удельного сопротивления образцов от концентрации вольфрама в кермете

объемного содержания вольфрама в составе кермета с 70% до 40% приводит к

у образцов, изготовленных из одной партии шихты, не превышает $\pm 1,5\%$. У образцов, изготовленных из разных партий шихты, это отклонение достигает $\pm 2,5\%$.

На Рис. 9 показан характер зависимости измеренных удельных сопротивлений различных образцов керметов от температуры. Следует особо отметить, что приведенные зависимости являются усредненными по результатам измерений десяти образцов каждого типа керметов. Как следует из графика, уменьшение

увеличению удельного сопротивления почти на порядок. Вполне ожидаемым является тот факт, что удельное сопротивление керметов растет с температурой.

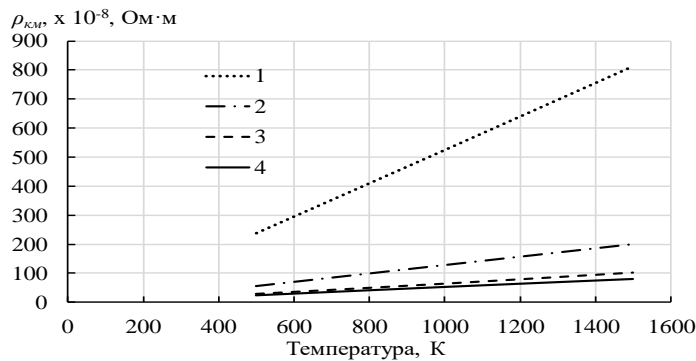


Рис. 9. Характерные зависимости измеренных удельных сопротивлений различных образцов керметов от температуры. Концентрация вольфрама в кермете: 1 – 0,4; 2 – 0,5; 3 – 0,6; 4 – 0,7

Удельное сопротивление двухкомпонентного материала рассчитывается по известной геометрии образца и его сопротивлению. На Рис. 10 приведены значения рассчитанного удельного сопротивления керметов с различными составами проводящей и непроводящей фаз. Сравнение результатов модельного расчета (Рис. 10) и экспериментально полученных (Рис. 8) показывает, что экспериментальная кривая находится внутри области, ограниченной расчетными кривыми. Таким образом подтверждается справедливость методики расчета удельного сопротивления кермета, предложенная в диссертационной работе.

Основные причины расхождения заключаются в следующем: при уменьшении концентрации проводящей фазы вероятность образования бездефектных проводящих цепочек падает, поэтому наилучшее совпадение наблюдается при больших концентрациях металла; относительная площадь контактирования m зависит как от технологических разбросов условий получения кермета (давления пресования, температуры спекания и т.д.), так и гранулометрического состава применяемых порошков, что может изменять реальную структуру керметной композиции.

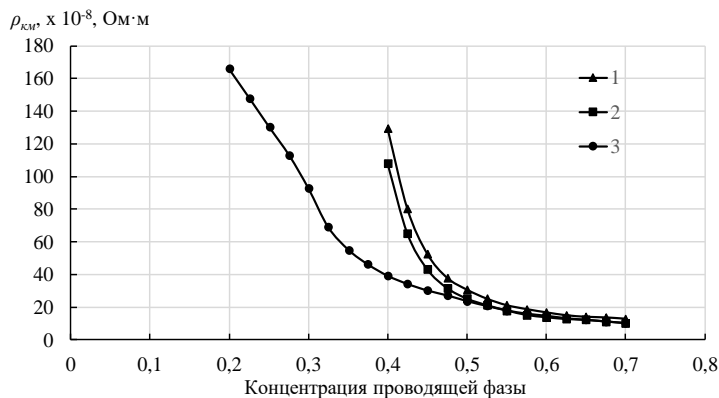


Рис. 10. Рассчитанные удельные сопротивления керметов: 1 – максимальные значения, 2 – минимальные значения (расчет по методике диссертации), 3 – по формуле В. Скорохода

реальную структуру керметной композиции.

Были исследованы прочность при сжатии и характеристики упругости керметов W-AlN при комнатной температуре. Результаты исследований приведены в Таблице 4. Полученные результаты свидетельствуют о достаточно высокой прочности спеченных керметов, слабо зависящей от содержания

Этот эффект типично для металлов и подтверждает сделанное ранее предположение о том, что электрический ток в кермете типа металл-диэлектрик проходит по цепочкам, образованным металлической фазой.

Далее приведен сравнительный анализ результатов расчета и экспериментального определения электропроводности керметов. Удельное сопротивление двухкомпонентного материала рассчитывается по известной геометрии образца и его сопротивлению.

На Рис. 10 приведены значения рассчитанного удельного сопротивления керметов с различными составами проводящей и непроводящей фаз. Сравнение результатов модельного расчета (Рис. 10) и экспериментально полученных (Рис. 8) показывает, что экспериментальная кривая находится внутри области, ограниченной расчетными кривыми. Таким образом подтверждается справедливость методики расчета удельного сопротивления кермета, предложенная в диссертационной работе.

Основные причины расхождения заключаются в следующем: при уменьшении концентрации проводящей фазы вероятность образования бездефектных проводящих цепочек падает, поэтому наилучшее совпадение наблюдается при больших концентрациях металла; относительная площадь контактирования m зависит как от технологических разбросов условий получения кермета (давления пресования, температуры спекания и т.д.), так и гранулометрического состава применяемых порошков, что может изменять реальную структуру керметной композиции.

Были исследованы прочность при сжатии и характеристики упругости керметов W-AlN при комнатной температуре. Результаты исследований приведены в Таблице 4. Полученные результаты свидетельствуют о достаточно высокой прочности спеченных керметов, слабо зависящей от содержания

металлической фазы. Это значит, что подогреватели, изготовленные из разработанного материала, могут использоваться в условиях механических воздействий без нарушения эксплуатационных характеристик.

Таблица 4.

Механическая прочность при сжатии и упругие свойства керметов W-AlN при нормальных условиях в зависимости от содержания вольфрама и времени смешивания

| Длительность смешивания, час. | Содержание вольфрама, объемных % | Пористость, % | Предел прочности при сжатии, МПа |
|-------------------------------|----------------------------------|---------------|----------------------------------|
| 6 | 40 | 13,3 | 522 |
| | 70 | 20,1 | 457 |
| 12 | 40 | 3,4 | 603 |
| | 70 | 11,0 | 742 |

Для исследования теплопроводности керметных материалов был применен метод сравнения параметров с калиброванным образцом. На Рис. 11 показан график характерной зависимости теплопроводности кермета W-AlN от

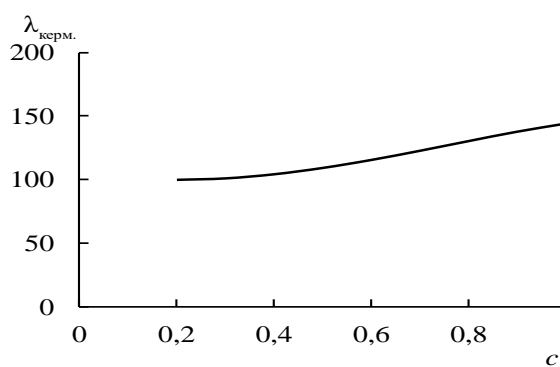


Рис. 11. Зависимость коэффициента теплопроводности кермета ВА от параметра «с»

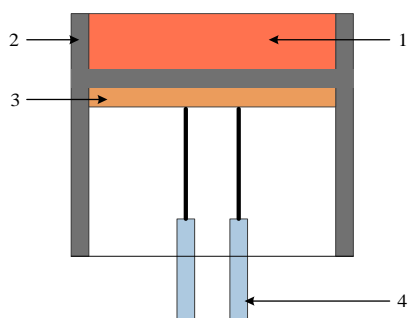


Рис. 12. Схема катодно-подогревательного узла: 1 - катод, 2 - керн, 3 - подогреватель, 4 - токоподводы

параметра «с», равному отношению объемного содержания проводящего материала к объему кермета.

Как следует из графика, увеличение объемного содержания вольфрама несколько повышает теплопроводность кермета. При этом общая теплопроводность композиции в любом случае в 3-3,5 раза выше, чем у тела накала, представляющего собой вольфрамовую нить, «упакованную» в слой оксида алюминия.

Предложены варианты конструкций катодных узлов ЭВП с плоскими и цилиндрическими керметными телами накала. Приведен пример катодно-подогревательного узла для лантан-боридного катода, в котором подогреватель из вольфрамово-рениевой нити заменен керметным материалом. Общий вид КПУ изображен на Рис. 12. Пусть по условиям заданы следующие параметры: диаметр катода $d_k = 33$ мм; напряжение накала $U_n = 5,6$ В; мощность накала подогревателя катода $P_n = 228$ Вт. Тогда, в соответствии с законом Ома, ток накала и электросопротивление нити накала определяются следующим образом: $I_n = 228/5,6 = 40,71$ А, $R_n = U_n^2/P_n = 31,36/228 = 0,138$ Ом.

Удельное сопротивление W(30 об. %)-AlN кермета при 300 К

$\rho_{км} = 0,1 \cdot 10^{-3}$ Ом·см. При температуре эксплуатации подогревателя, равной 2000 К, $\rho_{км2000К} = 0,1 \cdot 10^{-3} (1 + 5,1 \cdot 10^{-3} \cdot 1,7 \cdot 10^3) = 0,967$ Ом·см.

Изготовлен нагревательный элемент в виде, приведенном на Рис. 13. При этом наружный диаметр нагревательного элемента равен 30 мм. Средняя длина токопроводящего участка $l_{км} = 4,71$ см. Тогда из формулы $R_{км} = (\rho_{км} l_{км}) / S_{км}$, найдем $S_{км} = (0,967 \cdot 4,71 \cdot 10^{-3}) / 0,138 = 3,3$ мм².

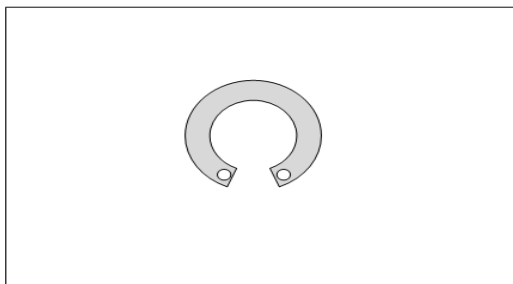


Рис. 13. Нагреватель из кермета с отверстиями для токоподводов

Это значит, что керметный нагревательный элемент может быть изготовлен с квадратным сечением 1,81x1,81 мм. Для увеличения стойкости к механическим воздействиям нагревательный элемент может быть «упакован» в общий корпус из AlN, в котором закреплен дополнительный держатель. Токоподводы и поддерживающий стержень запрессовываются в

заготовку подогревателя и спекаются в едином цикле. Следует отметить, что производство керметного материала базируется на приемах порошковой металлургии и не содержит особенных операций.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

В диссертационной работе теоретическими и экспериментальными методами исследованы электрофизические характеристики и структура керметных материалов состава W-AlN, определена возможность их применения в качестве тел накала для КПУ. При этом были решены следующие задачи.

1. В результате анализа электрических, теплофизических и структурных свойств определены оптимальные исходные материалы, способные обеспечить требуемые характеристики керметов как тел накала подогревательных узлов: вольфрам и нитрид алюминия.

2. Определена физическая модель двухфазного кермета, наиболее адекватно описывающая его электрофизические свойства. В предложенной модели электрические свойства двухфазного кермета обеспечиваются токопроводящими цепочками, возникающими при спекании соседних частиц проводящей фазы.

3. Разработан метод математического моделирования двухфазного кермета, основанный на расчете интегрального вычисления электросопротивления единичных элементов проводящей фазы с последующим расчетом общего сопротивления керметного образца по формулам параллельного и последовательного соединения токопроводящих цепочек. Введено понятие относительной площади контактирования, представляющей собой отношение площади перпендикулярного сечения шейки, возникшей при спекании соседних токопроводящих шаровых элементов, к диаметральной площади сечения шарового элемента.

4. Проведенные исследования электрических свойств керметов показали, что, в зависимости от объемного содержания проводящей фазы в составе

кермета его удельное сопротивление может изменяться в несколько раз. Так при объемном содержании вольфрама 40% холодное сопротивление кермета составляет $120 \cdot 10^{-8}$ Ом·м, а при 70% - $12 \cdot 10^{-8}$ Ом·м. Показано, что увеличение диаметра частиц проводящей фазы может уменьшить относительную площадь контактирования более, чем в два раза, что приводит к пропорциональному увеличению удельного сопротивления керметного материала.

5. Разработаны способы изготовления керметных материалов с целью достижения необходимой токопроводящей структуры и высокой теплопроводности. Процесс изготовления керметного материала основан на применении исходных компонентов, основная доля размеров которых меньше микрометра, и включает следующие операции: смешивание исходных порошков в емкости с размольными шарами в среде этилового спирта; введение в полученную смесь органического пластификатора; механическое формование заготовок; спекание в вакуумной печи; размол полученных заготовок; повторение операций введения пластификатора, формования и спекания.

6. Экспериментально исследованы электропроводность, теплопроводность и структура спеченных керметных тел на основе порошковой смеси проводящего и диэлектрического материалов.

Рост электрического сопротивления с увеличением температуры соответствует свойствам применяемого материала проводящей фазы. Следует особо отметить, что при уменьшении объемного содержания проводящей фазы в кермете ниже 30%, значение удельного сопротивления значительно возрастает, но начинает носить случайный характер. В связи с этим для получения керметов со стабильными электрическими параметрами целесообразно использовать двух-фазные керметные материалы с объемным содержанием проводящего компонента не менее 35%, что подтверждается перколяционной кривой (32-70%).

Поскольку теплопроводности вольфрама и примененного состава порошка нитрида алюминия находятся на уровне 140 Вт/м·К, общая теплопроводность керметов имеет слабую зависимость от процентного состава и находится на уровне 100-120 Вт/м·К.

Исследование структуры спеченных керметных материалов подтверждает наличие токопроводящих цепочек (кластеров), причем после повторного спекания структурная равномерность повышается.

7. Разработаны и изготовлены экспериментальные подогревательные блоки для плоского лантан-боридного и цилиндрического оксидного катодов.

Особенностью плоского нагревателя является размещение собственно тела накала внутри монолитной таблетки из нитрида алюминия. Изготовление производится в едином цикле спекания. Подобная конструкция позволяет существенно повысить механическую прочность подогревателя.

8. Одно из существенных преимуществ двухфазных керметных материалов на основе вольфрама и нитрида алюминия – практическое равенство коэффициентов линейного термического расширения, что дает возможность спекать подобные композиции с любой концентрацией входящих элементов. На практике это означает, что торцы тела накала на некоторой длине могут быть

изготовлены только из проводящей фазы. При проведении операции прессования в область проводящей фазы могут быть запрессованы токоподводящие элементы, например, отрезки вольфрамовой или ниобиевой проволоки. При последующем спекании обеспечивается надежный электрический контакт. Таким образом устраняется необходимость в сложной и малонадежной пайке или механическом закреплении токоподводящих элементов.

Разработанные в диссертации подходы к созданию композиционных материалов, обладающих высоким удельным сопротивлением, в несколько раз превышающим удельное сопротивление традиционно применяемых вольфрама и его сплавов, могут быть использованы для дальнейшего совершенствования катодно-подогревательных узлов вакуумных электронных приборов, в частности, при больших габаритах эмитирующей поверхности.

Дальнейшее развитие модельных представлений, разработанных в диссертации, может способствовать прогнозированию свойств и разработке других типов композиционных материалов, например, теплоотводящих подложек, изготавливаемых на базе применения алмаза, карбида кремния, силицида кремния.

Разработанные в диссертации расчетные методы прогнозирования свойств композиционных материалов, а также способы их изготовления использованы при выпуске продукции в ООО «Эколюм – Восход», что подтверждено соответствующим Актом.

Основные результаты диссертации отражены в следующих работах:

1. Твердова С.М., Йе Еинт Ко Ко. Катодно-подогревательный узел для элементов радиоэлектронной аппаратуры // Электромагнитные волны и электронные системы. 2016. № 10. С. 65-67 (0,35 п.л./0,17 п.л.).

2. Твердова С.М., Йе Еинт Ко Ко. Особенности создания керметного материала катодно-подогревательного узла на основе алюмонитридной керамики // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия техника и технологии. 2017. Т. 7, № 1(22). С. 98-103 (0,69 п.л./0,34 п.л.).

3. Йе Еинт Ко Ко. Исследование влияния тепловой зависимости на свойства полупроводника // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия техника и технологии. 2016. Т. 6, № 2(19). С. 179-183 (0,57 п.л./0,57 п.л.).

4. Йе Еинт Ко Ко, Твердова С.М. Катодно-подогревательный узел для элементов радиоэлектронной аппаратуры // Научно-технические проблемы приборостроения и развития инновационной деятельности в ВУЗе: Материалы Всероссийской научно-технической конференции. Калуга, 2016. Т. 1. С. 158-161 (0,25 п.л./0,12 п.л.).

5. Йе Еинт Ко Ко, Твердова С.М. Особенности создания катодно-подогревательного узла на основе алюмонитридной керамики // Научно-технические проблемы приборостроения и развития инновационной деятельности в ВУЗе: Материалы Всероссийской научно-технической конференции. Калуга, 2016. Т. 1. С. 172-174 (0,18 п.л./0,09 п.л.).

6. Твердова С.М., Ёе Еинт Ко Ко. Некоторые свойства исходных материалов для керметных подогревателей катодов электронных ламп // Научная дискуссия: вопросы математики, физики, химии, биологии: Материалы XLIX-L Международной научно-практической конференции. М.: Интернаука, 2017. № 1-2(36). С. 35-38 (0,25 п.л./0,12 п.л.).

7. Ёе Еинт Ко Ко, Твердова С.М. Влияние степени контактирования частиц на сопротивление спеченной композиции // Научные технологии в приборостроении и развитии инновационной деятельности в ВУЗе: Материалы Региональной научно-технической конференции. Калуга, 2017. Т. 1. С. 79-81 (0,18 п.л./0,09 п.л.).

8. Твердова С.М., Ёе Еинт Ко Ко. Теоретический расчет электропроводности спеченных двухфазных керметов // Научные технологии в приборостроении и развитии инновационной деятельности в ВУЗе: Материалы Всероссийской научно-технической конференции. Калуга, 2017. Т. 1. С. 124-126 (0,18 п.л./0,09 п.л.).

9. Твердова С.М., Ёе Еинт Ко Ко. Исследование теплопроводности спеченных керметных тел на основе порошковой смеси проводящего и диэлектрического материалов // Научные технологии в приборостроении и развитии инновационной деятельности в ВУЗе: Материалы Региональной научно-технической конференции. Калуга, 2018. Т. 1. С. 109-111 (0,18 п.л./0,09 п.л.).

10. Ye Yint Ko Ko. Theoretical calculation of electrical conductivity of sintered two-phase cermets // Advances in science and technology: Collected Papers XX International Scientific-Practical conference. M.: Research and Publishing Center «Actualnots.RF», 2019. Part. 1. P. 176-177 (0,18 п.л./0,18 п.л.).

11. Ёе Еинт Ко Ко. Перколяционная проводимость керметных материалов на основе порошковой смеси проводящего и диэлектрического материалов // Научный форум: технические и физико-математические науки: Материалы XXIV Международной научно-практической конференции. М.: Изд. «МЦНО», 2019. Т. 1. С. 61-65 (0,28 п.л./0,28 п.л.).

12. Твердова С.М., Ёе Еинт Ко Ко. Особенности применения различных типов лазеров // Новые информационные технологии в системах связи и управления: Труды XIV Российской научно-технической конференции. Калуга: КНИИТМУ, 2015. С. 331-335 (0,31 п.л./0,15 п.л.).

13. Твердова С.М., Ёе Еинт Ко Ко. О некоторых особенностях спектральных и мощностных характеристик полупроводниковых лазерных диодов // Новые информационные технологии в системах связи и управления: Труды XIV Российской научно-технической конференции. Калуга: КНИИТМУ, 2015. С. 336-339 (0,25 п.л./0,12 п.л.).

14. Ёе Еинт Ко Ко, Твердова С.М. Анализ некоторых характеристик полупроводниковых лазерных диодов // Научные технологии в приборостроении и развитии инновационной деятельности в ВУЗе: Материалы Всероссийской научно-технической конференции. Калуга, 2015. Т. 1. С. 140-143 (0,25 п.л./0,12 п.л.).

Йе Еинт Ко Ко

Физико-технические принципы создания керметных материалов с объемным распределением омического сопротивления для катодно-подогревательных узлов электронных приборов

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Подписано в печать 03.07.2019г. 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
248600, г. Калуга, ул. Баженова, д. 2, тел. (4842) 57-31-87