

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный университет аэрокосмического
приборостроения»

На правах рукописи



МИХЕЕВ Владислав Александрович

**ОБЕСПЕЧЕНИЕ КАЧЕСТВА НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ
МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ТЕПЛОПРОВОДЯЩИХ ПОКРЫТИЙ
НА СТАДИИ РАЗРАБОТКИ И ПРОИЗВОДСТВА**

Специальность:

05.02.23 – Стандартизация и управление качеством продукции

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель: доктор технических наук,
старший научный сотрудник, академик Метрологической
академии Российской Федерации
Сулаберидзе Владимир Шалвович

Санкт-Петербург – 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1. АКТУАЛЬНОСТЬ РАЗРАБОТКИ И ТРЕБОВАНИЯ К ТЕПЛОПРОВОДЯЩИМ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМ МАТЕРИАЛАМ, ПРИМЕНЯЕМЫМ В ЭЛЕКТРОНИКЕ И ПРИБОРОСТРОЕНИИ.....	12
1.1. Задачи, решаемые функциональными материалами для повышения качества и надежности радиоэлектронных устройств и печатных узлов	12
1.2. Технический уровень ТФМ	15
1.3. Определение основных характеристик ТФМ на основе развертывания функции качества (QFD-анализ)	20
1.4. Определение факторов, влияющих на качество ТФМ с применением диаграммы Исикавы.....	25
1.5. Материалы связующих, применяемые для разработки новых ТФМ	27
1.6. Наполнители, применяемые для разработки ТФМ.....	33
1.7. Выводы к разделу 1	37
2. МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ	38
2.1. Показатели качества функциональных материалов	38
2.2. Квалиметрическая модель показателей качества ТФМ на стадии их разработки.....	40
2.3. Выбор измерительного оборудования с применением квалиметрической оценки методом экспертного ранжирования	50
2.4. Повышения эффективности и результативности деятельности малых инновационных предприятий	56
2.5. Система менеджмента измерений.....	59
2.6. Статистическое управление качеством ТФМ на стадии производства	76

2.7 Выводы к разделу 2	81
3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ТФМ	83
3.1. Теплопроводность связующего и наполнителя.....	83
3.2. Теплопроводность ТФМ на основе силоксана	85
3.3. Теплопроводность ТФМ на основе полиуретана	89
3.4. Теплопроводность ТФМ на основе эпоксидной смолы	91
3.5. Выводы к разделу 3	94
4. МОДЕЛИРОВАНИЕ ОСНОВНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ КАЧЕСТВА ТФМ – ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ	96
4.1. Моделирование эффективной теплопроводности ТФМ на основе теории обобщённой проводимости	96
4.2. Модель инверсии компонент.....	105
4.3. Модель перколяции (порога протекания)	114
4.4. Моделирование теплопроводности трёхкомпонентного ТФМ	126
4.5. Выводы к разделу 4	137
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	139
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	141
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	142
ПРИЛОЖЕНИЕ А	157
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	161
ПРИЛОЖЕНИЕ В	162
ПРИЛОЖЕНИЕ Г	163

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Согласно директивным документам Правительства Российской Федерации — «Стратегии инновационного развития РФ на период до 2020 года», утверждённой Распоряжением Правительства Российской Федерации от 08 декабря 2011 г. № 2227-р [1], «Прогнозу научно-технологического развития РФ: 2030» [2], «Прогнозу научно-технологического развития РФ: 2030. Новые материалы и нанотехнологии» [3] и Постановлению Правительства РФ от 15 апреля 2014 г. № 328 «Об утверждении государственной программы Российской Федерации «Развитие промышленности и повышение её конкурентоспособности» [4] — одним из приоритетных направлений технологического развития страны является «...широкое внедрение материалов со специальными свойствами (в первую очередь, композиционных материалов)», так называемых, функциональных материалов (ФМ).

Государственная политика в сфере поддержки инновационных технологий (Федеральные законы: «О науке и государственной научно-технической политике» от 23 августа 1996 г. № 127-ФЗ [5] и «О внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации по вопросам создания бюджетными научными и образовательными учреждениями хозяйственных обществ в целях практического применения (внедрения) результатов интеллектуальной деятельности» от 02 августа 2009 г. № 217-ФЗ [6], а также постановление Правительства РФ «О государственной поддержке развития инновационной инфраструктуры в федеральных образовательных учреждениях высшего профессионального образования» от 09 апреля 2010 г. № 219 [7]) — предполагает стимулирование сотрудничества малых инновационных предприятий (МИП) и образовательных учреждений высшего образования в области научно-технического сопровождения разработок путем оказания инжиниринговых услуг на стадиях разработки и организации производства новой продукции, в том числе и новых ФМ.

Обеспечивая научно-техническое сопровождение разработок в современных условиях, образовательное учреждение должно учитывать ограниченные

финансовые и технические возможности МИП и стремиться как к оптимизации затрат, так и к повышению результативности исследований.

С учётом вышесказанного, в настоящей диссертации рассмотрен комплекс вопросов, касающихся, с одной стороны, процессам разработки и исследования одного из ключевых элементов изделий электро- и микроэлектронной техники — теплопроводящих функциональных материалов (ТФМ), предназначенных для использования в качестве диэлектрических теплопроводящих покрытий, а с другой стороны, — оптимизации и повышения результативности исследований при разработке новых ТФМ с применением инструментов обеспечения качества.

Всё большая миниатюризация разрабатываемых электронных изделий, увеличивающая плотность электрического монтажа компонентов приводит к увеличению плотности тепловыделения и, как следствие, к перегреву их элементов. Несоблюдение тепловых режимов в электронных изделиях приводит к росту частоты отказов радиоэлементов, что влечет за собой выход из строя системы в целом.

Одним из способов регулирования теплового режима в изделиях является нанесение на их поверхность теплопроводящего покрытия, которое, кроме отвода тепла, выполняет функции электрической изоляции, защиты от внешней среды, дополнительной механической фиксации и демпфирования при механических воздействиях (вибрация, ускорение, удар).

Предлагаемые сегодня на рынке теплопроводящие материалы не в полной мере удовлетворяют потребностям приборостроительных предприятий по ряду причин, главными из которых являются их импортное происхождение и высокая стоимость при не высоких характеристиках. Именно эти обстоятельства и дают основание считать разработку новых ТФМ актуальной задачей, в первую очередь, для отечественной электронной, приборостроительной и химической промышленности.

В диссертации разработаны и исследованы новые двух- и трёхкомпонентные ТФМ на основе силикона, полиуретана и эпоксидной смолы с наполнителями из порошков SiO_2 , SiC , Al_2O_3 , AlN , BN и их комбинаций. А также, как отмечено

выше, рассмотрены вопросы оптимизации и повышения результативности исследований при разработке новых ТФМ с применением инструментов обеспечения качества. А именно: квалиметрического анализа на основе метода ранжирования показателей качества, анализа эффективности принятой стратегии на основе распределения Парето «результат/затраты», планирования и статистического анализа экспериментальных данных, моделирования основного показателя качества ФМ — теплопроводности в зависимости от состава композиции и объёмного содержания дисперсных наполнителей, наряду с применением «инструментов качества» в процессе производства вновь разработанных материалов.

Степень проработанности проблемы. Существенный вклад в исследование теплопроводности композиционных материалов с различными наполнителями и разработку расчётных моделей внесли отечественные и зарубежные ученые: Ю.К. Годовский, Г.Н. Дульнев, Ю.П. Заричняк, В.С. Платунов, А.Ф. Чудновский, А. Missenard и др. Тем не менее, в связи с появлением новых видов связующих и дисперсных наполнителей, требуются как дальнейшие экспериментальные исследования, так и теоретические разработки моделей для прогнозирования теплопроводности двух- и трёхкомпонентных композиций.

Остаются актуальными и вопросы повышения результативности исследований на стадии разработки, включая метрологическое обеспечение исследований и контроль качества новых ТФМ, создаваемых в МИП. Для решения этих вопросов применяют методы инжиниринга качества (QFD-анализ, квалиметрия, контрольные карты Шухарта и др.), квалиметрию, разработанные такими ведущими специалистами в области управления качеством как: Ю.П. Адлер, Г.Г. Азгальдов, Б.В. Бойцов, А.Г. Варжапетян, А.С. Васильев, А.В. Гличев, Э. Деминг, З.Н. Крапивенский, Ю.П. Кураченко, К. Исикава, В. Парето, Е.Г. Семенова, А.А. Суббето, Г. Тагути, Д.Н. Хамханова, У. Шухарт и др.

Целью диссертационной работы является повышение результативности процесса разработки новых ТФМ, используемых в качестве теплопроводящих диэлектрических покрытий.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

1. Проанализировать современный технический уровень развития ТФМ на основе развертывания функции качества (QFD-анализ) и патентного исследования;
2. Разработать квалиметрическую модель оценки показателей качества и метрологического обеспечения ТФМ на стадии их разработки и производства;
3. Провести экспериментальные исследования и систематизацию результатов по теплопроводности вновь разработанных образцов ТФМ на основе полимерных связующих и дисперсных наполнителей;
4. Разработать расчётные модели, позволяющие проводить оценку теплопроводности ТФМ с требуемой точностью.

Объектом исследования являются теплопроводящие диэлектрические ФМ, предназначенные для отвода тепла в изделиях приборостроения и электроники.

Предметом исследования являются методы повышения результативности научно-технического сопровождения процесса разработки и метрологического обеспечения исследований и контроля качества ФМ для теплопроводящих покрытий на стадии разработки и производства.

Методами исследования при решении поставленных задач являются: статистические методы анализа экспериментальной информации, включая метод множественной регрессии; квалиметрический анализ методом ранжирования; метод анализа эффективности исследований на основе диаграммы Парето; метод развертывания функции качества (QFD–анализ); причинно-следственная диаграмма Исикавы; контрольные карты Шухарта; методы исследований теплофизических характеристик ТФМ и патентное исследование.

Область исследования соответствует пункту 2 «Стандартизация, метрологическое обеспечение, управление качеством и сертификация»; пункту 3 «Методы стандартизации и менеджмента (контроль, управление, обеспечение, повышение, планирование) качества объектов и услуг на различных стадиях жизненного цикла продукции» и пункту 4 «Квалиметрические методы оценки

качества объектов, стандартизации и процессов управления качеством» паспорта специальности 05.02.23 – «Стандартизация и управление качеством продукции».

Научная новизна диссертационной работы состоит в следующем:

1. Разработана научно обоснованная методика повышения результативности научно-технического сопровождения процесса разработки ТФМ, включая метрологическое обеспечение исследований и контроля качества, основанная на квалиметрической оценке показателей качества методом экспертного ранжирования, распределении Парето «результат/затраты», методах повышения точности и достоверности результатов экспериментальных исследований теплопроводности ТФМ и применении контрольных карт Шухарта;

2. Получены новые экспериментальные результаты по теплопроводности для вновь разработанных двух- и трёхкомпонентных ТФМ на основе полимерных связующих в зависимости от температуры и объёмного содержания дисперсного наполнителя (порошки SiO_2 , SiC , Al_2O_3 , AlN и BN);

3. Предложены расчётные модели и методика расчёта эффективной теплопроводности двух- и трёхкомпонентных ТФМ, отличающиеся от известных формул тем, что они основаны на расчётно-экспериментальном методе статистического моделирования и модифицированной формуле Бургера, адекватность которых подтверждена экспериментально.

Теоретическая значимость работы заключается в разработке научно обоснованной методики повышения результативности научно-технического сопровождения процесса разработки новых ТФМ для теплопроводящих диэлектрических покрытий, включая метрологическое обеспечение исследований и контроля качества, а также новых расчётно-экспериментальных моделей теплопроводности ТФМ на основе полимерных связующих и дисперсных наполнителей.

Практическая значимость результатов работы:

1. Предложена практичная методика повышения результативности научно-технического сопровождения процесса разработки новых ТФМ для теплопроводящих диэлектрических покрытий на основе квалиметрической

модели показателей качества методом экспертного ранжирования и метрологического обеспечения исследований и контроля качества, удобная для применения на МИП.

2. Разработаны расчётные модели эффективной теплопроводности ТФМ, позволяющие предварительно подобрать вид и объёмное содержание дисперсного наполнителя для достижения требуемых значений теплопроводности материалов на основе полимерных связующих (силикон, полиуретан и эпоксидная смола) и дисперсных наполнителей (порошки SiO_2 , SiC , Al_2O_3 , AlN и BN).

3. Разработаны новые ТФМ, предназначенные для диэлектрических теплопроводящих покрытий, обеспечивающие требуемые значения показателей качества (патент РФ на изобретение RU2645533C1, заявки на выдачу патента РФ на изобретение № 2017100478 от 09.01.2017 г, № 2016140443 от 13.10.2016 г. и № 2016140444 от 13.10.2016 г.).

4. Разработан и внедрён стандарт организации в ООО «СТОЛП» по повышению качества ФМ на стадии производства, основанный на применении контрольных карт Шухарта, позволяющий повысить качество ФМ за счёт получения стабильного и управляемого процесса их производства.

5. Полученные в диссертации результаты по теплопроводности материалов позволили выиграть конкурс на грант в поддержку дальнейшего развития и реализацию проекта «Разработка, изготовление и исследование опытных образцов теплопроводящих компаундов с повышенным уровнем диэлектрических и теплопроводящих характеристик» (Договор № 2157ГС1/35317 от 18.09.2017 г. с Фондом развития инноваций).

Основные результаты и положения, выносимые на защиту:

1. Методика повышения результативности научно-технического сопровождения разработок ТФМ для теплопроводящих диэлектрических покрытий, основанная на квалиметрической модели оценки показателей качества и метрологическом обеспечении исследований и контроля качества.

2. Экспериментальные результаты по теплопроводности двух- и трёхкомпонентных ТФМ на основе полимерных связующих (силикон, полиуретан

и эпоксидная смола) в зависимости от температуры и объёмного содержания дисперсного наполнителя (порошки SiO_2 , SiC , Al_2O_3 , AlN и BN);

3. Расчётные модели эффективной теплопроводности новых двух- и трёхкомпонентных композиций, основанные на расчётно-экспериментальном методе статистического моделирования и модифицированной формуле Бургера, адекватность которых подтверждена экспериментально.

Достоверность научных результатов, содержащихся в диссертации, обеспечивается корректностью применения методов статистической обработки результатов и методов инжиниринга качества, использованием поверенных (калиброванных) средств измерений для проведения экспериментов, учётом современных научных достижений в области измерений теплофизических свойств веществ, в области «инструментов управления качеством», а также подтверждается согласованностью экспериментальных и расчётных данных, положительными результатами применения метода моделирования теплопроводности на практике, получением новых ТФМ, превосходящих известные аналоги по теплопроводности, обсуждением основных результатов исследований на научно-практических конференциях, а также их публикациями в ведущих научных рецензируемых изданиях.

Личный вклад автора в материалы, изложенные в диссертации, состоит в разработке методики повышения результативности научно-технического сопровождения процесса разработки новых ТФМ; проведении экспериментальных и расчётных исследований, наряду с анализом результатов теплопроводности вновь разработанных ТФМ; участии в апробации и внедрении результатов исследования.

Внедрение результатов. Результаты диссертации внедрены в ООО «СТОЛП», ООО «Функциональные материалы» и в учебный процесс ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет аэрокосмического приборостроения».

Апробация результатов работы. Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на восьми научно-технических и научно-

практических конференциях. В том числе X-й Международной конференции по проблемам термометрии «Температура-2015» (ФГУП ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, Санкт-Петербург, 2015 г.); XI-й Общероссийской молодежной научно-технической конференции «Молодежь. Техника. Космос» (БГТУ «ВОЕНМЕХ», Санкт-Петербург, 2015 г.); XI-й научно-практической конференции «Инновационные технологии и технические средства специального назначения» (БГТУ «ВОЕНМЕХ», Санкт-Петербург, 2015 г.); III-й технической конференции «Производство, разработка, испытания изделий. Внедрение инновационных технологий. Состояние и направление развития» (ЗАО «НПЦ «Аквамарин», Санкт-Петербург, 2014 г.); IX-й Всероссийской научно-технической конференции «Фундаментальные основы баллистического проектирования» (БГТУ «ВОЕНМЕХ», Санкт-Петербург, 2014 г.); Научной конференции «Традиции и инновации», посвященной 187-й годовщине образования Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) (СПбГТИ, Санкт-Петербург, 2015 г.); Осеннем финале УМНИК 2015 «Научная конференция молодых инноваторов» (СПбПУ, Санкт-Петербург, 2015 г.); IV-й технической конференции «Производство, разработка, испытания изделий. Внедрение инновационных технологий. Состояние и направление развития» (ЗАО «НПЦ «Аквамарин», Санкт-Петербург, 2016 г.)

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 23 научные работы, в том числе 7 публикаций в ведущих рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК, 1 патент РФ на изобретение, 3 заявки на выдачу патента РФ на изобретение.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, четырех разделов, заключения, списка литературы из 146 наименований и 4 приложений. Основная часть работы изложена на 156 страницах, содержит 83 рисунка и 43 таблицы. Общий объём диссертации с учетом приложений составляет 173 страницы.

1. АКТУАЛЬНОСТЬ РАЗРАБОТКИ И ТРЕБОВАНИЯ К ТЕПЛОПРОВОДЯЩИМ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМ МАТЕРИАЛАМ, ПРИМЕНЯЕМЫМ В ЭЛЕКТРОНИКЕ И ПРИБОРОСТРОЕНИИ

1.1. Задачи, решаемые функциональными материалами для повышения качества и надежности радиоэлектронных устройств и печатных узлов

Бурное развитие электроники, микроэлектроники и приборостроения предъявляет повышенные требования к миниатюризации изделий. Миниатюризация радиоэлектронных устройств (РЭУ) и печатных узлов (ПУ) достигается за счёт уменьшения размеров входящих в них изделий электронной техники (ИЭТ) и увеличения плотности их монтажа, что в свою очередь приводит к росту выделяемого теплового потока от этих изделий [8]. Несоблюдение тепловых режимов может привести к перегреву ПУ и, как следствие, к отказу РЭУ. Поэтому необходимо стремиться к использованию таких механизмов теплообмена, которые позволяют отводить теплоту от ПУ или внутренней полости РЭУ в окружающее пространство[9].

Передача теплоты от нагретого устройства в окружающую среду осуществляется теплопроводностью (кондукцией), конвекцией и излучением.

С увеличением плотности монтажа большая часть теплоты удаляется за счёт кондукции. Для повышения отвода количества тепла, которое выделяется от тепловыделяющих компонентов в конструкции, используют тепловые разъёмы, печатные платы с металлической подложкой, и другие способы, которые приводят к увеличению габаритов и сложности компоновки изделия.

При отводе тепла с применением метода конвекции используют естественное, принудительное и воздушное охлаждение [10].

Естественный метод охлаждения конвекцией требует высокого профессионализма конструктора, который должен обеспечить рациональную компоновку тепловыделяющих элементов в изделии, приводящую к

равномерному распределению выделяемого тепла по площади. Однако такой метод не может применяться при больших выделяемых тепловых потоках.

Принудительное воздушное охлаждение реализуется за счёт притока охлажденного воздуха в изделие или принудительного удаления нагретого воздуха из него. Такой способ охлаждения достаточно эффективен, но недостатком данного способа является необходимость введения в конструкцию изделия вентилятора, что также увеличивает габариты изделия.

Теплоотвод излучением обычно осуществляется с поверхности специального радиатора. Его имеет смысл применять для охлаждения внешних поверхностей корпусов изделий. Для охлаждения же внутренних полостей изделия он малоэффективен.

Как видно, все вышеуказанные способы отвода тепла, кроме естественного охлаждения, увеличивают массу и габариты изделия, уменьшают технологичность сборки и увеличивают количество применяемых материалов, что приводит к росту стоимости продукции.

Одним из вариантов охлаждения внутренних полостей электронных изделий, без применения дополнительных элементов является применение теплопроводящих композиционных материалов, которые используются в качестве теплопроводящих диэлектрических покрытий [11, 12, 13].

Композиционные материалы — это многокомпонентные материалы, полученные из двух или более компонентов и состоящие из двух или более фаз. Одним компонентом является матрица (связующее), которая образует непрерывную фазу, другим — наполнитель. Рассматриваемые в настоящей работе материалы имеют матричную структуру, состоящую из непрерывной фазы (матрица) и дисперсной фазы (дискретные частицы) — рисунок 1.1.

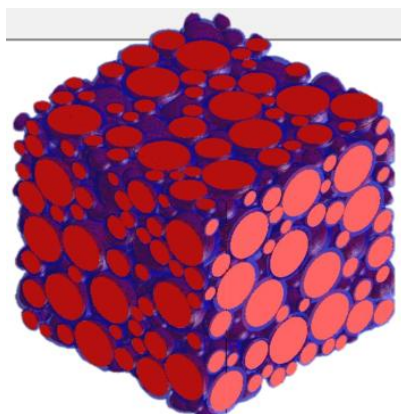


Рисунок 1.1 – Матричная структура композиционного материала

Поскольку рассматриваемые в работе материалы выполняют функцию теплоотвода, то их принято называть теплопроводящими функциональными материалами (ТФМ). Функциональные материалы (ФМ) – это материалы, обладающие специфическими магнитными, электрическими, теплофизическими и др. свойствами.

При этом материал должен выполнять не одну функцию, а несколько функций, таких как эффективный теплоотвод от РЭУ и ПУ, электрическая изоляция, эффективная защита от воздействия внешних факторов (влажность, соляной туман, вибрации и др.) — рисунок 1.2 [14, 15, 16, 17].

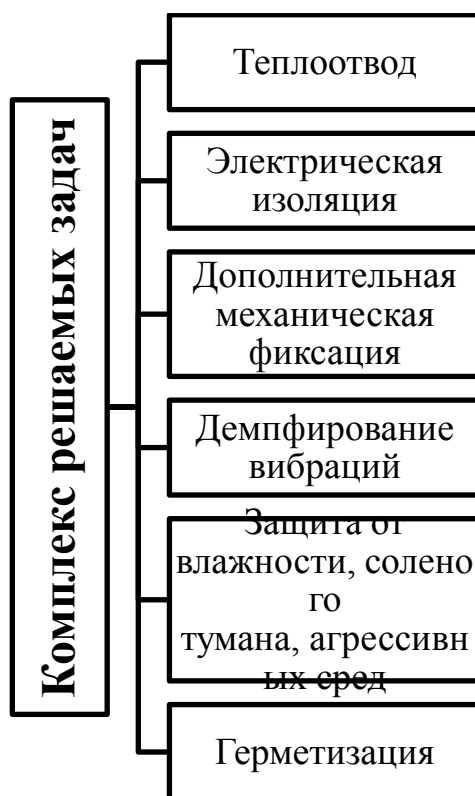


Рисунок 1.2 – Комплекс задач, решаемых ФМ

Данный способ удобен тем, что за счет своей текучести и низкой вязкости ТФМ способен проникать в места сложного профиля электронного устройства или ПУ (рисунок 1.3).

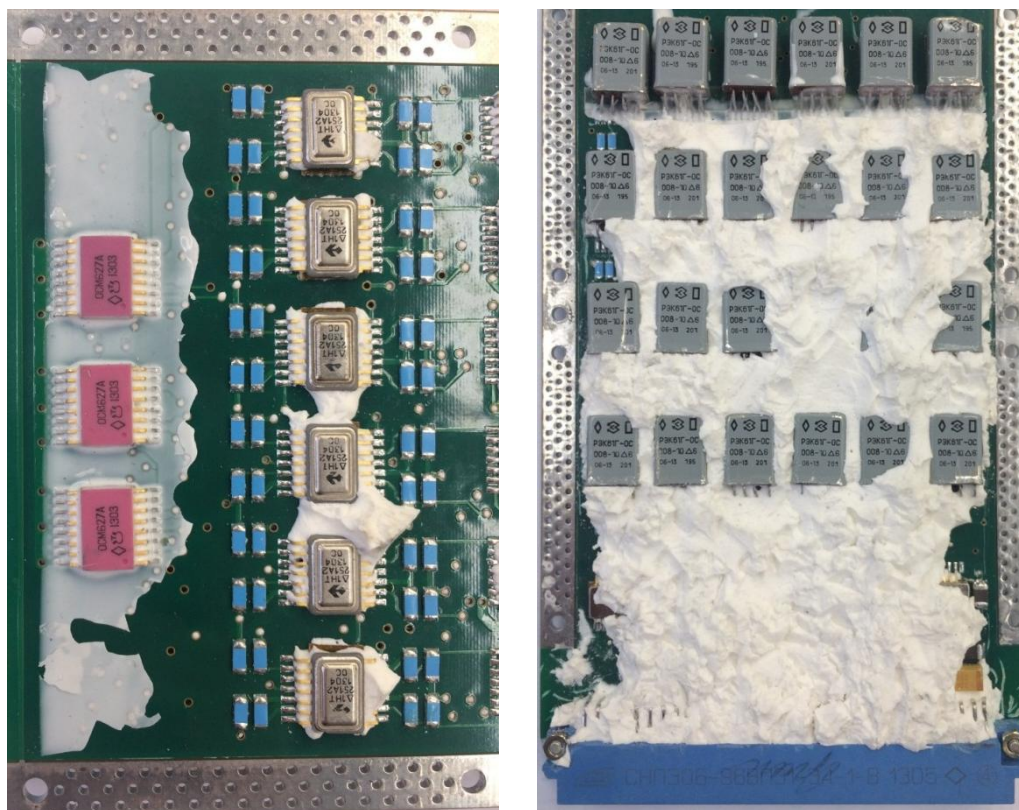


Рисунок 1.3 – Пример применения ТФМ

Для разработки новых ТФМ необходимо провести анализ технического уровня и основных потребительских свойств, важных для отечественной радиоэлектронной промышленности.

1.2. Технический уровень ТФМ

Согласно п. 8.3.3. ГОСТ Р ИСО 9001-2015 [18] организация должна определить требования, предъявляемые потребителем и имеющие важное значение для конкретного вида проектируемой и разрабатываемой продукции. В связи с чем, необходимо определить функциональные требования, предъявляемые к разрабатываемым ТФМ, а именно определить значение коэффициента теплопроводности, соответствующее требованиям отрасли.

В отечественной практике действует только один стандарт, устанавливающий требования к теплопроводному материалу — стандарт ГОСТ 19783-74 [19], устанавливающий требования к кремнийорганической

теплопроводной пасте марки КПТ-8. Согласно [19] значение коэффициента теплопроводности при температуре 20 °С должно быть не менее 0,7 Вт/(м·К).

Наиболее полный и объективный уровень техники может быть выявлен в ходе патентного исследования технического уровня и тенденций развития технических объектов, их патентоспособности, патентной чистоты, конкурентоспособности на основе патентной и другой доступной информации [20]. Оно проводится с использованием всей доступной научно-технической информации. В процессе патентного исследования определяются тенденции и направления развития техники, в результате которого делаются выводы об актуальности разработок в конкретной области техники. Для определения тенденций развития области техники проводится анализ вектора изменения потребительских предпочтений и наличия научно-технического задела в рассматриваемой области и другие факторы.

Патентный поиск проводился по фондам ведущих стран мира: РФ, США, Великобритании и ФРГ. Предмет поиска охватывал теплопроводящие материалы. Ниже приведены основные результаты патентного исследования ТФМ.

Известен теплопроводящий материал [21], который содержит частицы углеродного материала с покрытием из полипропилена, а именно с покрытием из изотактического полипропилена. Недостатками этого материала является то, что он является электропроводящим материалом и то, что его затруднено использовать по технологическим причинам для герметизации в большей части конструкций РЭУ и ПУ.

Известен теплопроводящий состав, состоящий из полифенилсилоксановой и глифталевой смол с наполнителями из алюминиевой и бериллиевой пудры [22]. Главным недостатком состава являются его токсичность, обусловленная наличием в нем бериллия и других органических растворителей. Также состав имеет низкий уровень теплопроводности — не более 0,3 Вт/(м·К).

Известна электроизоляционная пластмасса, состоящая из полиамида с наполнителем из окиси алюминия, нитридом бора или их смеси [23]. Теплопроводность данной пластмассы высокая от 2,0 до 4,2 Вт/(м·К), однако этот

материал невозможно применять для герметизации большинства конструкций РЭУ и ПУ.

Известен электроизоляционный состав [24], состоящий из эпоксидных смол аминного отвердителя и наполнителей из оксида алюминия и нитрида бора. Недостаток этого состава является большая вязкость, что делает невозможным его использование в конструкциях РЭУ и ПУ со сложным профилем. По этой же причине не пригодна электроизоляционная теплопроводящая эпоксидная композиция, состоящая из наполнителей из оксида алюминия и нитрида бора [25]. Эту композицию необходимо заливать в изделие при температуре не ниже 120 °С, что зачастую неприемлемо для большинства конструкций.

Известна электроизоляционная композиция [26], состоящая из эпоксидной диановой смолы, наполненная кремнием или карбидом кремния. Композиция обладает высокими диэлектрическими свойствами и высоким значением теплопроводности — 2,1 Вт/(м·К). Основным недостатком данной композиции является её заливка в изделие при повышенных температурах и сложность извлечения отвердевшего слоя с поверхностей изделий электронной техники или платы, что существенно снижает ремонтпригодность изделия.

Известны теплопроводящие пасты, смазки, фольга с покрытием, заполняющие поверхности изделия (парафины, воски), материалы на основе стекловолокна с добавлением силиконового каучука производства компании *Berquist* (США) и другие инновационные полимерные композиты, предназначенные для рассеивания тепла в изделиях РЭУ и ПУ [27]. Недостатками всех этих материалов являются импортное происхождение компонентов, ограниченные технологические возможности при реализации решений, несоответствие ряду эксплуатационных требований к объектам применения, а также высокая стоимость.

Известен компаунд марки КТК-1 [28], имеющий теплопроводность — 1,1 Вт/(м·К) и предназначенный для заливки внутренних полостей РЭУ и поверхностей ПУ. Недостатком данного компаунда являются низкие значения физико-механических характеристик, а именно прочности и эластичности.

Известны компаунды группы КПТД-1/1, КПТД-1/2 и КПТД-1/3, выпускаемые фирмой «Номакон» (Белоруссия) [29] — таблица 1.1 [29].

Таблица 1.1 – Характеристики компаундов группы КПТД

Группа	КПТД-1/1						КПТД-1/2		КПТД-1/3	
	1Л-1,00	1Л-1,50	1Л-2,50	1Л-5,50	1Т-8,50	1Т-12,5	2Л-6,50	2Т-12,5	3Л-10,5	3Т-15,0
Теплопроводность, Вт/(м·К)	0,25	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	0,70	0,90	1,00	1,20

Компаунды с высокой теплопроводностью группы КПТД-1/3 имеют высокую вязкость, что делает мало возможным его использование в изделиях сложного профиля.

Известны компаунды силиконовые электроизоляционные марки Силагерм (Россия) [30] (таблица 1.2).

Таблица 1.2 – Характеристики компаундов Силагерм

Марка	2107	2108	2111А	2111Б	2112А	2112Б	2112В	2114	2142
Теплопроводность, не менее Вт/(м·К)	0,4	0,5	0,5	0,5	0,6	0,6	0,6	0,7	0,6

Известны эпоксидные, полиуретановые и силиконовые заливочные компаунды компании *Electrolube* (Великобритания) [31], предназначенные для защиты и изоляции печатных плат и электронных компонентов от воздействия тяжелых и неблагоприятных окружающих условий (влага, вибрация, тепловые и механические удары). Марки этих компаундов и значения их теплопроводности представлены в таблицах 1.3–1.5.

Таблица 1.3 – Характеристики полиуретановых компаундов марки *Electrolube*

Марка	<i>UR5041</i>	<i>UR5048</i>	<i>UR5044</i>	<i>UR5528</i>	<i>UR5562</i>	<i>UR5633</i>	<i>UR5604</i>
Теплопроводность Вт/(м·К)	0,25	0,20	0,25	0,25	0,20	1,24	0,45

Таблица 1.4 – Характеристики эпоксидных компаундов марки *Electrolube*

Марка	<i>ER2188</i>	<i>ER2220</i>	<i>ER2138</i>	<i>ER2218</i>	<i>ER1426</i>	<i>ER1450</i>	<i>ER1122</i>
Теплопроводность Вт/(м·К)	0,91	1,54	1,10	0,28	0,20	0,20	0,20

Таблица 1.5 – Характеристики силиконовых компаундов марки *Electrolube*

Марка	<i>SC2001</i>	<i>SC2001FD</i>	<i>SC2003</i>	<i>SC3001</i>
Теплопроводность Вт/(м·К)	0,6	0,4	0,8	0,2

Известны заливочные компаунды марки *Dow Corning* (США), характеристики которых представлены в таблице 1.6 [32].

Таблица 1.6 – Характеристики заливочных компаундов марки *Dow Corning*

Марка	<i>Sylgard 160</i>	<i>567</i>	<i>Sylgard 170</i>	<i>Sylgard 184</i>	<i>CN-8760</i>	<i>EE-3200</i>	<i>EI-1184</i>	<i>Q3-3600</i>	<i>SE4445</i>
Теплопроводность Вт/(м·К)	0,62	0,3	0,48	0,15	0,66	0,5	0,15	0,77	1,34

Известны полиуретановые заливочные компаунды компании *Stockmeier* (ФРГ), марки и характеристики которых представлены в таблице 1.7 [33].

Таблица 1.7 – Характеристики заливочных компаундов марки *Stockmeier*

Марка	<i>E555</i>	<i>L622</i>	<i>L637</i>	<i>L653</i>	<i>L765</i>	<i>L771</i>	<i>L773</i>
Теплопроводность Вт/(м·К)	0,7	0,3	0,2	0,15	1,06	0,4	0,55
Марка	<i>L780</i>	<i>L781</i>	<i>L787</i>	<i>L792</i>	<i>M598</i>	<i>M618</i>	<i>XP-0042</i>
Теплопроводность Вт/(м·К)	0,7	0,7	0,6	0,85	0,65	0,65	0,6

Известны компаунды компании *ACC Silicones* марки и характеристики, которых представлены в таблице 1.8 [34].

Таблица 1.8 – Характеристики компаундов марки *ACC Silicones*

Марка	<i>SE2010</i>	<i>AS1420</i>	<i>AS1421</i>	<i>QSil553</i>	<i>QSil573</i>	<i>SE2003</i>	<i>SE3000</i>	<i>AS1420</i>
Теплопроводность Вт/(м·К)	1,70	1,38	2,10	0,68	0,90	1,27	1,17	1,38

Основными недостатками всех материалов иностранного производства являются импорто зависимость, высокая стоимость при низких значениях теплопроводности, малое число марок ТФМ с высоким значением теплопроводности в линейках материалов вышеуказанных фирм, а также отсутствие для некоторых материалов характеристик, важных с точки зрения их практического применения.

Следует отметить, что это не полный перечень известных теплопроводящих материалов, а лишь те, которые приобрели большую популярность в отечественной промышленности.

Таким образом, анализ информации по определению технического уровня ТФМ, полученной из различных источников, приводит к выводу, что разработка новых отечественных теплопроводящих материалов с теплопроводностью не

менее $1 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$, при сохранении таких свойств материала, как прочность, эластичность и хорошая адгезия, является весьма актуальной задачей. А для достижения необходимых характеристик материала и обеспечения высокого качества ТФМ на стадии разработки и производства требуется применение современных инструментов обеспечения качества.

1.3. Определение основных характеристик ТФМ на основе разворачивания функции качества (QFD-анализ)

Одной из основных задач внедрения системы менеджмента качества (СМК) является «способность постоянно поставлять продукцию и предоставлять услуги, которые отвечают требованиям потребителей...» [18]. Под требованием понимается потребность или ожидание, которое либо установлено, либо обычно предполагается, либо является обязательным [35]. Поэтому при разработке новой продукции необходимо достигать удовлетворенности потребителя, руководствуясь запросами и ожиданиями потребителя при проектировании новой продукции.

Для определения ожиданий потребителя следует применять современные инструменты планирования продукции. Одним из таких инструментов является QFD – *Quality Function Deployment* или «Разворачивание (структурирование) функции качества». Разворачивание функции качества — это систематизированный путь перевода предпочтений потребителя в технические характеристики продукции и процессов её создания, который гарантировал бы получение конечного результата, соответствующего ожиданиям потребителя. В результате разворачивания функции качества определяются наиболее важные параметры (характеристики) продукции и цели её проектирования, с точки зрения максимального удовлетворения сформулированных потребностей.

Подробное описание метода разворачивания функции качества имеется в работах [36, 37, 38].

С целью определения требований потребителя к ТФМ проведём разворачивание функции качества для ТФМ на силиконовой основе,

3. Оценка степени взаимодействия между потребительскими требованиями и техническими характеристиками. На данном этапе изучается сила влияния технических характеристик на достижение потребительских требований (таблица 1.11). Сила связи характеризуется следующими весами: ● – 9 баллов (сильная связь); ○ – 3 балла (средняя связь); □ – 1 балл (слабая связь).

Таблица 1.11 – Степень взаимодействия технических характеристик и потребительских требований

Ожидания потребителя	Важность	Теплопроводность	Плотность	Рабочая температура	Электрическая прочность	Объемное сопротивление	Твердость по Шору А	Вязкость до отверждения	Поверхностное сопротивление	Относительное удлинение	Предел прочности
Хороший теплоотвод	5	●		●							
Стойкость к механическим воздействиям	4			○			●			●	●
Хороший диэлектрик	5			○	●	●			●		
Заливка в сложные профили	4		●					●			
Термостойкость	5	□		●							
Морозостойкость	5	□		●							
Маленькая масса	3		●								
Легкость удаления материала после отверждения	3		□				●			●	○

4. Изучение удовлетворенности потребителя продукции по каждому требованию. Изучается удовлетворенность потребителя и оценивается по пятибалльной шкале. Под удовлетворенностью потребителя понимается восприятие потребителем степени выполнения его ожиданий (термин 3.9.2. [35]).

5. Анализ конкурентной продукции и бенчмаркинг. Под бенчмаркингом понимается метод управления качеством, основанный на сравнении продукции и её характеристик с образцами конкурентов для определения своей конкурентоспособности и разработки действий по её повышению [36]. Определяются значения характеристик конкурирующей продукции (конкурент Б, В), в результате чего выявляется степень совершенства продукции собственного производства (А) по сравнению с аналогичными. Для оценки используется

пятибалльная шкала: 5 – отлично; 4 – хорошо; 3 – удовлетворительно; 2 – не очень удовлетворительно; 1 – плохо.

6. Оценка целевых значений технических характеристик и технической трудности их достижения. Определяются целевые значения характеристик материала с целью достижения высокой степени удовлетворенности потребителя.

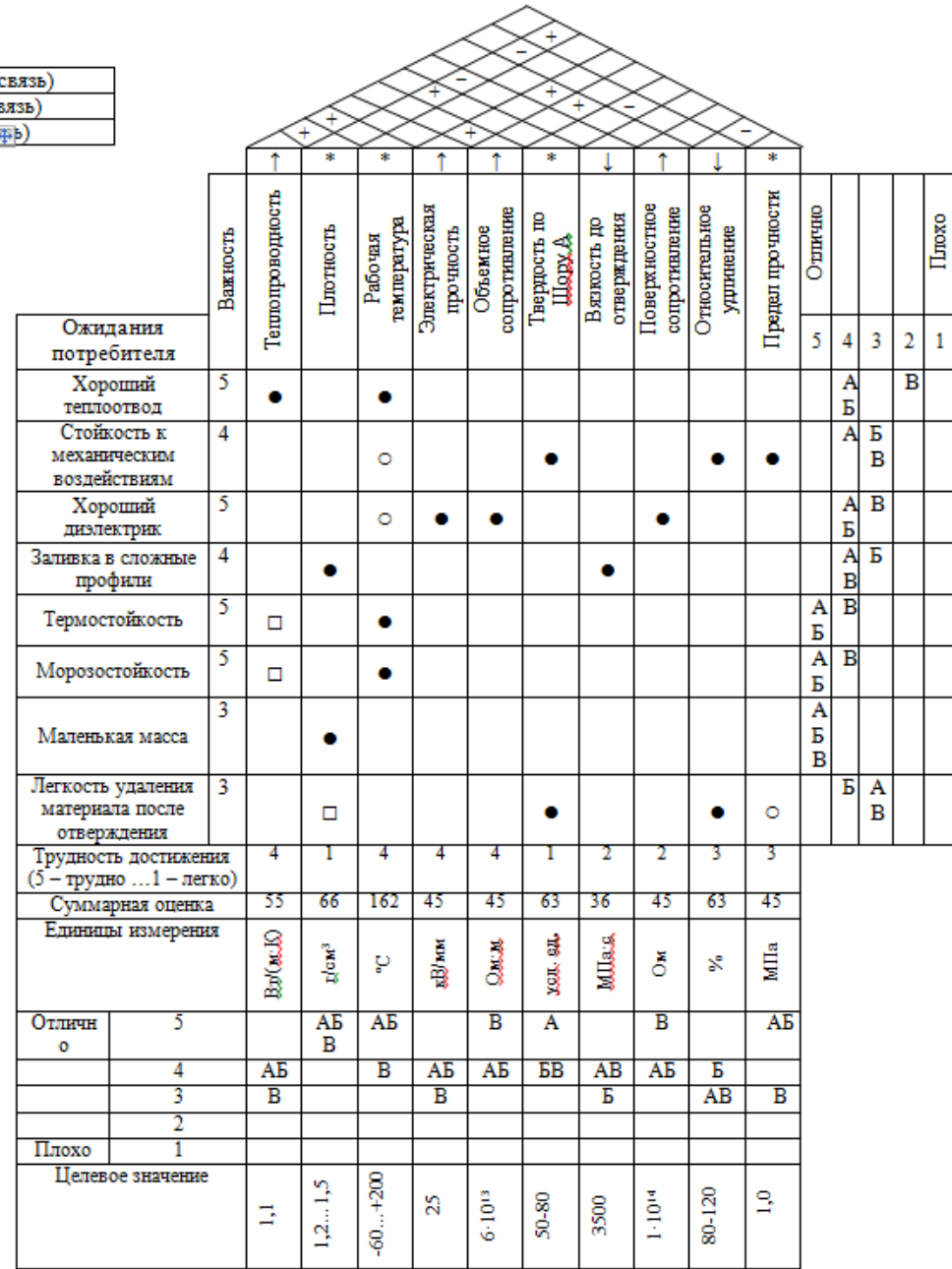
7. Технический анализ. Определяется трудность достижения целевого значения характеристики и её суммарная оценка. Суммарная оценка определяется как произведение суммы силы связи характеристики и трудности её достижения.

8. Определение взаимодействия между техническими характеристиками. На данном этапе строится корреляционная матрица, где определяется положительная или отрицательная корреляция между техническими характеристиками, а также определяется направление требуемого изменения значений характеристик, то есть уменьшение или увеличение.

Направление изменения технической характеристики и характер взаимосвязи характеристик принято обозначать следующими обозначениями: «+» – положительная связь; «-» – отрицательная связь; «↑» – значение повышается; «↓» – значение понижается; «*» – значение не изменяется.

Результат развертывания функции качества для ТФМ представлен на рисунке 1.4 в виде построенного «Дома качества», под которым понимается визуальное представление матричных диаграмм, используемых при развертывании функции качества [36].

●	– 9 баллов (сильная связь)
○	– 3 балла (средняя связь)
□	– 1 балл (средняя связь)



А	– собственный материал
В	– конкурент 1
В	– конкурент 2

Рисунок 1.4 – Результаты развертывания функции качества

В результате развертывания функции качества для ТФМ на силиконовой основе выявлены основные ожидания потребителя и значения технических характеристик для их достижения. При этом показана необходимость улучшения в первую очередь теплопроводности и физико-механических свойств. Поскольку повышение теплопроводности может привести к ухудшению физико-механических свойств, то следует обеспечить достижение оптимальных значений характеристик не в ущерб какой-либо, то есть найти компромиссное решение.

1.4. Определение факторов, влияющих на качество ТФМ с применением диаграммы Исикавы

Для управления качеством продукции недостаточно разработать и детально её исследовать. Также необходимо определить рычаги управления процессом производства и контроля, что приведёт к выпуску продукции более высокого качества. Для поиска таких управляющих рычагов используется причинно-следственная диаграмма Исикавы.

Причинно-следственная диаграмма Исикавы — инструмент, который позволяет выявить наиболее существенные факторы (причины), влияющие на конечный результат (следствие) [39].

Объектом анализа (следствие), для которого определялись влияющие факторы, выступало качество ТФМ.

Влияющие факторы были разделены по принципу «5М+Е» на следующие группы: *man* (человек), *machine* (оборудование), *method* (метод – технологический процесс), *materials* (материалы, сырье), *measurements* (измерения), *environment* (окружающая среда) [39]. Построенная диаграмма Исикавы представлена на рисунке 1.5.

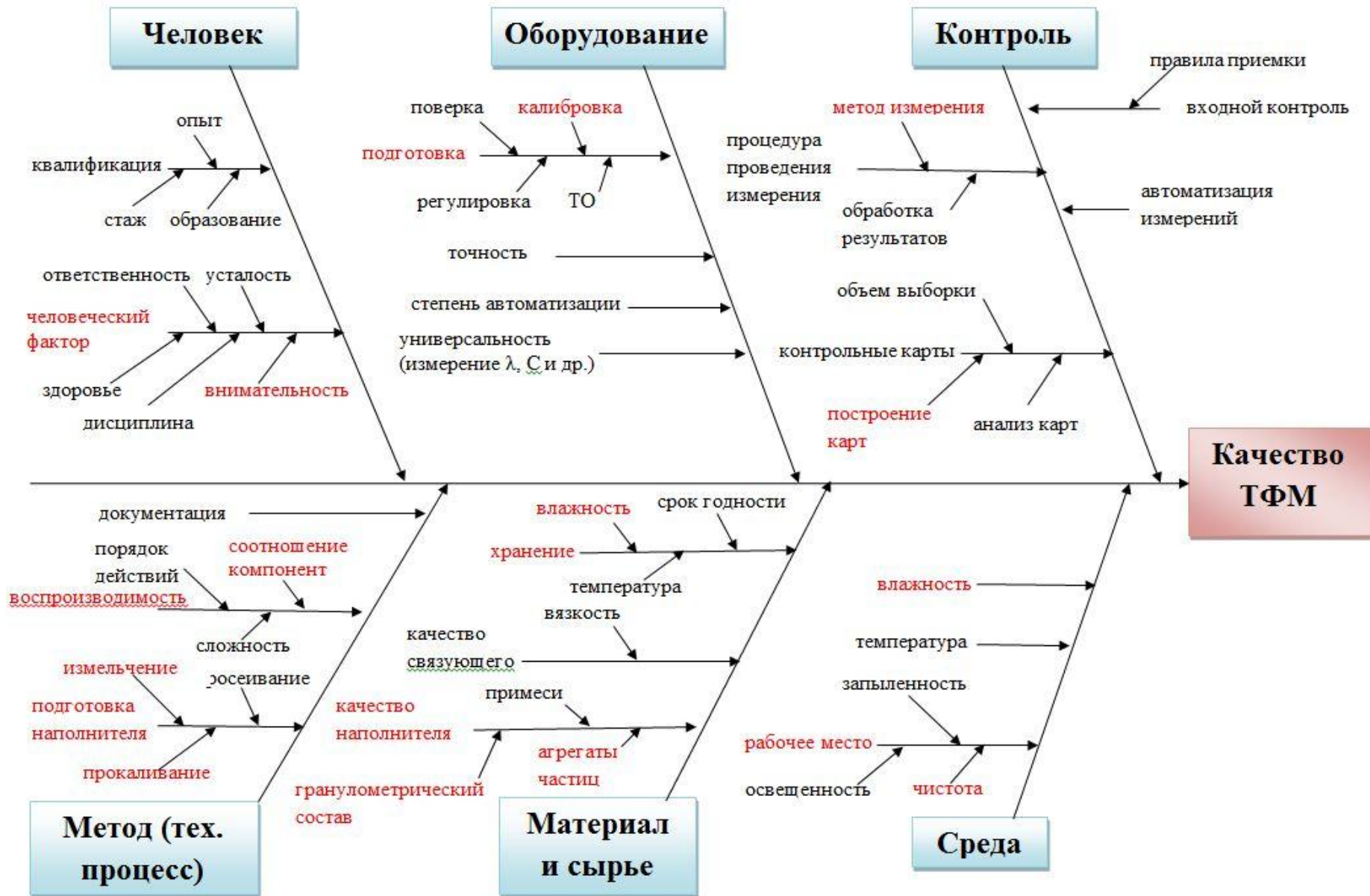


Рисунок 1.5 – Причинно-следственная диаграмма Исикавы для качества ТФМ

Анализируя диаграмму Исикавы можно сделать вывод, что наиболее существенными факторами, влияющими на качество ТФМ являются:

- калибровка измерительного оборудования;
- метод измерения характеристик композиционного материала;
- подготовка наполнителя к смешению, а именно прокаливание;
- агрегаты частиц;
- гранулометрический состав наполнителя;
- соотношение компонент;
- построение контрольных карт;
- чистота.

В целях повышения качества ТФМ и достижения воспроизводимости и стабильности технологического процесса необходимо уделить большее внимание вышеперечисленным факторам. В подразделе 4.2 рассматривается влияние агрегатов частиц на значение теплопроводность ТФМ, где экспериментально показано, что эффективная теплопроводность более мелких агрегатов частиц наполнителя выше, чем более крупных.

1.5. Материалы связующих, применяемые для разработки новых ТФМ

Для разработки новых ТФМ следует выбирать такие связующие и наполнители, которые обеспечивают оптимальные значения теплофизических, физико-механических и диэлектрических характеристик. Наиболее часто применяемыми и эффективными являются такие материалы, как кремнийорганические каучуки, полиуретаны и эпоксидные смолы.

1.5.1. Кремнийорганические каучуки

При разработке новых ТФМ наибольший интерес для формирования структуры материала представляют кремнийорганические каучуки, которые относятся к классу полимеров и характеризуются высокой эластичностью, что даёт возможность получать материалы с высокими физико-механическими

характеристиками. К отечественным силиконовыми каучукам относятся каучуки следующих марок: СКТН марок А, Б, В, Г [40], СКТН марок Д, Е, Е1 [41], СКТНФ, СКТ [42], СКТВ [42], СКТВ-1 [42], СКТФ [42], СКТЭ [42], СКТФВ [43]. Различия между ними заключаются в структуре и строении элементарных звеньев полимерных цепей, содержащих метильные, фенильные и винильные радикалы, которые входят в оформление кремний кислородных полимерных цепей.

В зависимости от количества элементарных звеньев в полимерной цепи каучуки могут быть низкомолекулярными (молекулярная масса 15000–70000) и высокомолекулярными (молекулярная масса 200000–500000). Низкомолекулярные каучуки представляют собой жидкости с различной степенью вязкости, а высокомолекулярные каучуки — вязко-текучие и вязкие прозрачные и полупрозрачные полимерные продукты. Высокомолекулярные каучуки служат основой для высоконаполненных резиновых смесей широкого диапазона применения.

Отверждение материалов на основе каучуков (силоксанов) производят с помощью аминосиланов, алкоксисиланов и тетраэтоксисилана и его производных с добавлением оловоорганических солей, выполняющих роль каталитических систем.

Силоксаны обладают существенными преимуществами перед другими видами полимеров, благодаря наличию следующих свойств:

- устойчивость к действию высоких и низких температур;
- устойчивость к многократным механическим воздействиям (сжатие, вибрация);
- высокие электроизоляционные свойства;
- долговечность;
- стойкость к различным видам облучения, воздействию озона, влаги окислителей, электрических и магнитных полей;
- химическая инертность;
- отсутствие токсичности и горючести;

- гидрофобность;
- стойкость к действию биологических микроорганизмов, бактерий и грибов.

Вследствие того, что такие свойства силоксанов, как эластичность, жесткость, прочность, упругость и др. механические свойства, слабо зависят от температуры, то они могут применяться в изделиях, которые эксплуатируются в широком диапазоне температур. Обобщённые свойства силоксанов приведены в таблице 1.12 [44, 45].

Таблица 1.12 – Основные свойства силоксанов

Характеристика	Значение
Плотность, г/см ³	0,98 (СКТН); 1,0–1,3 (СКТ)
Твердость по Шору, усл. ед. по шкале А	10–70
Условная прочность при растяжении, МПа	3–10
Относительное удлинение при разрыве, %	100–300
Сопротивление раздиру (по ГОСТ 262-93), кН/м	10–20; высокопрочные резины: 40–50
Температура применения, °С	–70...+200; морозостойкие до –120; термостойкие до +300
Удельное электрическое сопротивление, Ом·м	$\geq 10^{12}$

К часто применяемым среди каучуков отечественного производства относятся каучуки марок СКТ и СКТН. Их особенностью является отсутствие атомов углерода в главных цепях макромолекул. Для снижения исходной вязкости в них необходимо добавлять силиконовые олигомеры, тем самым повысив технологичность его применения по назначению (в качестве теплопроводящего диэлектрического покрытия).

В диссертации в качестве основного связующего для разработки новых ТФМ с высокой теплопроводностью и диэлектрическими свойствами выбран низкомолекулярный каучук марки СКТН.

1.5.2. Полиуретаны

Полиуретаны — полимеры кристаллической структуры с волокнообразующимися свойствами, содержащие в основной макромолекулярной

цепи уретановые группы – HN-CO-O , молекулярная масса которых составляет 10000–40000 [46].

Свойства полиуретанов зависят от природы исходных уретановых групп и могут быть: эластичными или хрупкими, мягкими (твердость по Шору от 15 ед. по шкале А) или твердыми (твердость по Шору 70 ед. по шкале D).

При увеличении температуры физико-механические свойства полиуретанов не снижаются, однако с целью их повышения необходимо добавлять различные добавки и наполнители [47].

Полиуретан обладает рядом уникальных свойств, таких как:

- эластичность;
- устойчивость к старению;
- высокая прочность (выше прочности резины в 2,5 раза)
- высокое сопротивление раздиру и многократным деформациям;
- кислотостойкость и стойкость ко многим растворителям;
- стойкость к высокому давлению (до 120 МПа);
- повышенная твердость ;
- вибростойкость и большая ударная вязкость;
- маслобензостойкость;
- упругость при низких температурах (до $-600\text{ }^{\circ}\text{C}$);
- высокие диэлектрические свойства;
- озоностойкость;
- стойкость к микроорганизмам и плесени и химическая инертность.

Благодаря такому комплексу свойств (таблица 1.13) [48, 49, 50] присущих полиуретанам, его можно использовать во многих сферах (техника, наука, медицина и др.).

Таблица 1.13 – Основные свойства полиуретанов

Характеристика	Значение
Плотность, г/см ³	1,0–1,3
Твердость по Шору, усл. ед. по шкале А	50–75; 90
Условная прочность при растяжении, МПа	15–40
Относительное удлинение при разрыве, %	200–600
Сопротивление раздиру (по ГОСТ 262-93), кН/м	20–100
Температура плавления, °С	176–180
Температура применения, °С	–70...+100; кратковременно: 150
Температура размягчения, °С	+80
Удельное электрическое сопротивление, Ом·м	$\geq 10^{13}$
Диэлектрическая проницаемость при 1 МГц	4,5–4,8
Тангенс угла диэлектрических потерь при 1 МГц	0,014–0,02

В диссертации в качестве полиуретанового связующего выбраны вязко текучие полиуретановые композиции марки СУРЭЛ-7 [51] на основе сложных эфиров и СУРЭЛ-27 марки 1 [52] на основе простых полиэфиров.

1.5.3. Эпоксидные смолы

Эпоксидные смолы — широкий класс олигомеров и мономеров, содержащий эпоксидные или глицидиловые группы, способные под действием отвердителей образовывать полимеры пространственного строения [53]. Наиболее распространенными являются диановые смолы, которые образуются при взаимодействии дифенилолпропана с эпихлоргидрином. Процесс взаимодействия протекает при небольшом избытке эпихлоргидрина в средах таких растворителей, как ксилол или толуол. Диановые смолы имеют молекулярную массу в диапазоне от 350 до 1000. Получение диановой смолы с молекулярной массой от 1000 до 35000 требуется нагрева до температур от 140 до 200 °С с добавлением аминных катализаторов [47].

Существуют эпоксидные смолы сложного строения. В диссертации они не рассматривались в связи с повышенной вязкостью, которая не пригодна для применения в качестве связующей основы наполненных порошкообразных материалов.

Основные свойства эпоксидных смол [54]:

- химическая стойкость;
- механическая прочность и твёрдость;
- эластичность;
- теплостойкость и водостойкость;
- высокие диэлектрические характеристики;
- устойчивость к действию щелочей, некоторых кислот и галогенов;
- малая начальная вязкость;
- малая усадка (0,05–2) %;
- отсутствие выделения вредных летучих веществ;
- хорошая адгезия к металлам, стеклу и др.;
- совместимость с полимерами и олигомерами.

Благодаря своим преимуществам эпоксидные смолы активно применяются в электротехнике и радиоэлектронике в качестве пропиток, заливочных материалов, клеев и герметиков. Обобщённые характеристики эпоксидных смол приведены в таблице 1.14.

Таблица 1.14 – Основные характеристики эпоксидных смол [48, 49, 55]

Характеристика	Значение
Плотность, г/см ³	1,16–1,25
Твёрдость по Бринеллю, МПа	100–220
Условная прочность при растяжении, МПа	40–90
Относительное удлинение при разрыве, %	2–4
Температура применения, °С	–70...+100; кратковременно: 120–150
Теплостойкость (по ГОСТ 15088-83), °С	100–120; ЭД-20: 70
Удельное электрическое сопротивление, Ом·м	10 ¹² –10 ¹⁴

В диссертации в качестве связующего выбрана эпоксидная смола марки ЭД-20 ГОСТ 10587-84 [56]. Её отверждение осуществляется отвердителями для эпоксидных смол марок ПЭПА, ТЭТА, ДЭТА, ЭДА [57]. Плотность – 1,17 г/см³.

1.6. Наполнители, применяемые для разработки ТФМ

Для получения ТФМ с регулируемыми физико-механическими и теплофизическими характеристиками необходимо к связующему добавлять дисперсный наполнитель [58].

Согласно классификации [58] дисперсные наполнители по размеру частиц d делятся на крупнодисперсные (d более 40 мкм), среднедисперсные (d от 10 до 40 мкм), высокодисперсные (d от 1 до 10 мкм) и ультрадисперсные (d менее 1 мкм). К этой классификации добавилась группа нанодисперсных порошков (d менее 0,1 мкм) [59].

В диссертации использовались наполнители, относящиеся к группе крупно- и среднедисперсных (таблица 1.15).

Таблица 1.15 – Характеристики используемых порошкообразных наполнителей

Наполнитель	Содержание основного соединения, % не менее	Содержание влаги в порошке, %	Гранулометрический состав
SiO ₂ Кварц молотый пылевидный марки Б [60]	98	<2	>160 мкм ≤1 % >100 мкм ≤2,5 % >63 мкм ≤10 % ≤50 мкм ≥82 %
AlN (серый) Алюминий нитрид чистый [61]	98	<1	<50 мкм ≥98 %
AlN (белый) Алюминий нитрид особо чистый [62]	98	<1	<50 мкм ≥98 % <10 мкм ≥98 %
Al ₂ O ₃ Электрокорунд [63]	99,5	–	<80 мкм ≥95 %
SiC Материал шлифовальный из карбида кремния [64]	97	–	<80 мкм ≥96 %
αBN Нитрид бора гексагональный [65]	97,4	–	<100 мкм ≥90 %

Выбор таких наполнителей обусловлен стремлением получить требуемые значения характеристик при минимальной стоимости применяемых материалов, поскольку стоимость компонент может существенно влиять на стоимость готового ТФМ (таблица 1.16).

Таблица 1.16 – Стоимость порошков наполнителей для ТФМ

Порошок:	Производитель/ поставщик	Основная фракция частиц, мкм	Нормативная документация	Цена за 1 кг (по состоянию на 2016 г.)
AlN марка T1	Россия	Агломераты	-	2500 руб.
AlN марка T2		10,0–15,0 ($\geq 50\%$)		3500 руб.
AlN марка A100		3,0–5,0 ($\geq 50\%$)		4500 руб.
AlN марка A120		2,5–4,5 ($\geq 50\%$)		5900 руб.
AlN марка A140		1,6–2,5 ($\geq 50\%$)		7000 руб.
AlN марка A160		1,4–1,9 ($\geq 50\%$)		8500 руб.
AlN марка A180		1,3–1,8 ($\geq 50\%$)		9500 руб.
α AlN чистый, светло серый	Россия	<50 (98 %)	ТУ 6-09-110-75	100 руб.
α AlN чистый белый		<50 (98 %)	ТУ 6-00-05808009- 215-75	1000 руб.
α AlN особо чистый		<10 (98 %)	ТУ 48-407-0000-12- 85	4250 руб.
AlN белый	Китай	-	-	26 USD
α BN гексагональный марка С	Россия	<100 (90 %)	ТУ У 26.8-00222226- 007-2003	1125 руб.
α BN гексагональный марки ГМ, ГК		<20 (90 %)	ТУ 2112-003- 49584204-2002	3900 руб.
α BN гексагональный марки А	Россия	<100 (90 %)	-	8500
α BN гексагональный марки НР		<100 (95 %)	-	10500
α BN гексагональный марки Т		<100 (90 %)	-	6800
SiC порошок шлифовальный чёрный	Россия Китай	<80 мкм ($\geq 96\%$)	ГОСТ 26327-84 ТУ	(60-88) руб.
		F 100 (160–125) мкм	-	95-120 руб.
		F 120 (125–100) мкм		(реактив: 150 руб. 100 г) 75 руб.
		F 180 (80–63) мкм		100 руб.
		F 600 (14–10) мкм		700 руб.
SiC порошок зелёный		F 800 (10–7) мкм	-	2000-3100 руб.
		F 1200 (5) мкм		(реактив: 300 руб. 100 г)

Продолжение таблицы 1.16

Al ₂ O ₃ электрокорунд белый	–	F 100 (160–125) мкм	–	1,56 USD
		F 180 (80–63) мкм		1,56 USD
		F 240 (50–40) мкм		2,24 USD
		F 400 (28–20) мкм		2,67 USD
		F 800 (10–7) мкм		3,25 USD
		F 1200 (5) мкм		3,72 USD
Al ₂ O ₃ электрокорунд белый (микрошлифовал ьный порошок)	Россия	<80 мкм (≥95 %)	ТУ 3988-975- 00224450-99	120 руб.
SiO ₂ кварц молотый пылевидный (марка Б)		≤50 мкм (≥82%)	ГОСТ 9077-82 ОТУ	(5–8) руб.
Связующие				
Каучук СКТН	Россия	–	ГОСТ13835-73	500 руб. (опт 400 руб.)
Полиуретан			ТУ 2294-002- 00152000-96	660–700 руб. (опт. 510 руб.)
Диановая эпоксидная смола ЭД-20			ГОСТ 10587-84	500±50 руб. (300 руб. больше 50 кг)

Из таблицы 1.16 видно, что цена высокодисперсных порошков выше, чем крупнодисперсных в несколько раз, поэтому, если количество наполнителя в ФМ превысит 70 масс. %, то стоимость материала будет определяться стоимостью наполнителей. Суммарная же стоимость резко возрастёт, тем самым сводя на нет одно из главных преимуществ разрабатываемых материалов перед их зарубежными аналогами — низкую стоимость.

В диссертации в качестве наполнителей выбраны порошки следующих материалов [47]:

SiC — кристаллический материал искусственного происхождения. Полупроводник. Получают различными способами, например, по реакции: $\text{SiO}_2 + \text{C}$ (при 1600–2500 °C) = $\text{SiC} + \text{CO}$. Тип химической связи — ковалентная. Имеет множество политипов кристаллической решетки, в связи с чем коэффициент теплопроводности может меняться от 360 до 490 Вт/(м·К) при комнатной температуре. Удельная теплоёмкость — 670 Дж/(кг·К).

Плотность — $3,21 \text{ г/см}^3$. Цвет кристаллического порошка SiC зависит от примесей и может быть светлым, зеленым и чёрным. Теплопроводность плотной керамики ($3,15 \text{ г/см}^3$) гораздо ниже — $175 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$; спеченного порошка — $150 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$. В области положительных температур по шкале Цельсия теплопроводность SiC уменьшается с температурой. Удельное электрическое сопротивление более $10^4 \text{ Ом}\cdot\text{м}$.

AlN — кристалл с гексагональной структурой. Тип химической связи — ковалентная. Диэлектрик. Получают восстановлением Al_2O_3 углем в атмосфере азота. Плотность — $3,26 \text{ г/см}^3$. Удельная теплоёмкость — $740 \text{ Дж/(кг}\cdot\text{К)}$. Теплопроводность монокристаллов — $285 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$, поликристаллов — $200\text{--}240 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ и керамики $\approx 100 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$. С увеличением температуры теплопроводность уменьшается. Удельное электрическое сопротивление более $10^{12} \text{ Ом}\cdot\text{м}$.

α BN — кристаллы гексагональной (граффито подобной) структуры. Тип химической связи — ковалентная. Диэлектрик. Получают различными способами, например, прокаливанием окиси бора при $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфере аммиака. Кристаллы бесцветные, порошок белый. Форма частиц зависит от способа получения: округлые, чешуйчатые, игольчатые и «снежинки». Плотность — $2,10\text{--}2,19 \text{ г/см}^3$. Теплоёмкость — $780 \text{ Дж/(кг}\cdot\text{К)}$. Теплопроводность кристалла — $180 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$; порошка — $30 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$. Слабо уменьшается с увеличением температуры. Удельное электрическое сопротивление более $10^{11} \text{ Ом}\cdot\text{м}$.

SiO₂ — кварцевый песок естественного или искусственного происхождения. Без примесей кристаллы бесцветные. Кристаллическая структура — шестигранные псевдо гексагональные призмы. Тип химической связи — ковалентная неполярная. Диэлектрик. Имеет множество природных разновидностей. Плотность — $2,65 \text{ г/см}^3$. Теплоёмкость — $740 \text{ Дж/(кг}\cdot\text{К)}$. Теплопроводность кристалла — $11,4; 14,3 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$. Удельное электрическое сопротивление более $10^{12} \text{ Ом}\cdot\text{м}$.

$\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ — электрокорунд (искусственно синтезированный корунд). Тип химической связи — ионная. Бесцветные кристаллы. Диэлектрик. Плотность — $3,95 \text{ г/см}^3$. Порошок белый. Теплоёмкость — $780 \text{ Дж/(кг}\cdot\text{К)}$. Теплопроводность кристалла — $40 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$; плотной керамики ($3,9 \text{ г/см}^3$) — $18\text{--}24 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$; строительной керамики — $11 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ [66]. С увеличением температуры от 300 до 500 К теплопроводность снижается почти в два раза. Удельное электрическое сопротивление более $10^{12} \text{ Ом}\cdot\text{м}$.

1.7. Выводы к разделу 1

1. Обоснована актуальность разработки новых ТФМ, используемых в качестве теплопроводящих диэлектрических покрытий на ПУ и в РЭУ.
2. В результате патентного исследования по определению технического уровня ТФМ выявлен факт существования весьма малого числа подобных материалов отечественного производства. Анализ ТФМ как отечественного, так и зарубежного производства приводит к выводу о потребности в ТФМ с теплопроводностью не менее $1 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$. При этом материал должен быть достаточно технологичным для использования в изделиях с профилями любой сложности.
3. Выполнено развертывание функции качества для ТФМ, в результате которого выявлены основные показатели качества, которые требуется улучшать. К ним относятся теплофизические и физико-механические характеристики, в наибольшей степени определяющие область применения рассматриваемого в настоящей работе нового ТФМ.
4. На основе причинно-следственной диаграммы Исикавы выявлены факторы, оказывающие наибольшее влияние на качество ТФМ.
5. Рассмотрены наполнители и полимерные связующие, которые используются в диссертации для разработки нового ТФМ требуемого качества при приемлемой для отечественной промышленности стоимости (существенно меньшей, чем у зарубежных аналогов).

2. МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

2.1. Показатели качества функциональных материалов

При разработке ТФМ возникает необходимость их исследований на достижение требуемых значений характеристик. Согласно приложению 2 РД 50-64-84 [67] для группы продукции «материалы» установлены следующие группы показателей качества продукции:

- показатели назначения;
- показатели надежности (ремонтпригодности, сохраняемости);
- эргономические показатели;
- эстетические показатели;
- показатели технологичности;
- показатели транспортабельности;
- патентно-правовые показатели;
- экологические показатели;
- показатели экономного использования сырья, материалов, топлива, энергии и трудовых ресурсов;
- показатели безопасности.

Номенклатуру показателей качества (характеристик) близких к исследуемым ТФМ, определяет стандарт ГОСТ 4.73-81 [68], входящий в систему стандартов «Система показателей качества продукции». Также существует стандарт ГОСТ 4.224-83 [69], но он относится к строительным материалам, и не распространяется на исследуемые в настоящей работе ТФМ.

Стандарт [68] распространяется на электроизоляционные материалы и устанавливает номенклатуру основных показателей качества при разработке нормативных документов (технические условия, стандарты, технические задания и др.), аттестации продукции, прогнозирования и планирования её качества, выборе оптимального состава характеристик новой разработанной продукции, разработке систем управления качеством и информации о нём.

Согласно [68] исследуемые в настоящей работе ТФМ близки к однородной продукции категории «компаунды», номенклатура основных показателей качества, которых приведена в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Показатели качества электроизоляционных материалов [68]

Наименование показателя качества и единица измерения	Характеризуемое свойство материала
Показатели назначения	
Длительно допустимая рабочая температура, °С	Применяемость материала
Плотность, кг/м ³	Физическое свойство
Удельное объёмное электрическое сопротивление, Ом·м	Электрическое свойство
Электрическая прочность, МВ/м	
Пробивное (испытательное) напряжение, кВ	
Поверхностное или удельное поверхностное электрическое сопротивление, Ом	
Сопротивление изоляции, МОм	Количественное соотношение компонентов в материале
Массовая доля компонентов, %	
Условная вязкость, с	Способность пропитывать наполнитель
Продолжительность высыхания пленки (или в толстом слое), ч	Способность к отверждению
Маслостойкость, ч	Способность материала эксплуатироваться при воздействии различных типов масел
Внешний вид	Качество поверхности
Показатели сохраняемости	
Гарантийный срок хранения, мес.	Сохраняемость материала
Показатели технологичности	
Удельная трудоёмкость изготовления, нормо-ч/т	Технологичность изготовления
Удельная технологическая себестоимость, руб/т	
Коэффициент использования материала	Материалоемкость
Удельная энергоёмкость изготовления продукции, кВт·ч/ед	Энергопотребление
Патентно правовые показатели	
Показатель патентной чистоты	Патентоспособность
Показатели безопасности	
Класс опасности	Степень токсичности и влияние на здоровье
Предельно допустимая концентрация вредных веществ	Безопасность обслуживающего персонала
Показатели транспортабельности	
Вид упаковки	Приспособленность к транспортированию
Условия транспортирования, при которых обеспечивается сохранность продукции	

Приведенный в таблице 2.1 список показателей качества является рекомендуемым и в зависимости от функционального назначения материала

может дополняться другими физико-механическими, теплофизическими и электрическими характеристиками.

Для исследуемых в работе ТФМ номенклатура показателей качества дополнена теплофизическими (теплопроводность) и физико-механическими (относительное удлинение в момент разрыва, предел прочности при растяжении и твёрдость по Шору) показателями, которые относятся к функциональным.

Таким образом, рассматриваемые в диссертации ТФМ описываются 26 показателями качества. Для полного описания материала необходимо также располагать информацией о показателях качества компонентов входящих в материал, — связующего и наполнителя. Поскольку при разработке нового материала обычно используют компоненты, характеристики которых известны и представлены в нормативной документации (технические условия, стандарты и др.), то можно считать, что сведения о компонентах известны заблаговременно.

2.2 Квалиметрическая модель показателей качества ТФМ на стадии их разработки

В целях наиболее полного описания ТФМ необходимо исследовать все показатели его качества. Однако большой набор характеристик материала существенно усложняет исследования и приводит к увеличению затрат на их проведение, как временных, так и материальных. Это, в свою очередь, замедляет процесс постановки на производство разработанных ТФМ и их вывод на рынок. В связи с этим возникает необходимость в оптимизации затрат, связанных с проведением исследований.

В целях оптимизации затрат на исследования показателей качества разрабатываемых ТФМ, для их описания целесообразно использовать не полный набор показателей качества, а лишь основные показатели, которых вполне достаточно для принятия решения о применимости материала в конкретном изделии по требованиям заказчика [70]. Для этого предлагается с помощью квалиметрического анализа выявить наиболее важные показатели качества ТФМ для их дальнейшего исследования. Данный подход позволит увеличить, как

показатель экономической эффективности — соотношение между достигнутым результатом и использованными ресурсами [35] — так и результативность научно-технического сопровождения разработки ТФМ.

2.2.1 Ранжирование показателей качества ТФМ

Квалиметрическая оценка проводилась методом экспертного ранжирования группой экспертов, состоящей из $m=7$ специалистов в области разработки ФМ, конструкторов ПУ и РЭУ. Способ экспертной оценки методом ранжирования подробно рассмотрен в работах [71,72, 73].

Для определения наиболее важных показателей качества эксперты производят их строгое ранжирование в порядке убывания важности. Каждому показателю присваивается ранг в зависимости от его места в ранжированном ряду, например, первому (наиболее важному) показателю в ранжированном ряду присваивают ранг 1, второму 2 и т.д.

Как было показано в подразделе 2.1., для описания исследуемых ТФМ используют следующие показатели качества:

Q_1 – длительно допустимая рабочая температура; Q_2 – плотность; Q_3 – удельное объёмное электрическое сопротивление; Q_4 – электрическая прочность; Q_5 – пробивное (испытательное) напряжение; Q_6 – поверхностное или удельное поверхностное электрическое сопротивление; Q_7 – сопротивление изоляции; Q_8 – массовая доля компонентов; Q_9 – условная вязкость; Q_{10} – продолжительность высыхания пленки (или в толстом слое); Q_{11} – маслостойкость; Q_{12} – внешний вид; Q_{13} – гарантийный срок хранения; Q_{14} – удельная трудоёмкость изготовления; Q_{15} – удельная технологическая себестоимость; Q_{16} – коэффициент использования материала; Q_{17} – удельная энергоёмкость изготовления продукции; Q_{18} – показатель патентной чистоты; Q_{19} – класс опасности; Q_{20} – предельно допустимая концентрация вредных веществ; Q_{21} – вид упаковки; Q_{22} – условия транспортирования, при которых обеспечивается сохранность продукции; Q_{23} – теплопроводность; Q_{24} – относительное удлинение в момент разрыва; Q_{25} – предел прочности при растяжении; Q_{26} – твердость по Шору.

Весовой коэффициент i -го показателя качества при строгом ранжировании определяется по формуле [74]:

$$q_i = \frac{2 \cdot ((n+1) - i)}{n(n+1)} \quad (2.1)$$

Определение суммарного ранга a_i i -го показателя определяется как сумма всех рангов показателя, присвоенных экспертами:

$$a_i = \sum_{j=1}^m a_{i,j} \quad (2.2)$$

Суммарный средний ранг всех показателей a определяется по формуле:

$$a = \frac{m(n+1)}{2} \quad (2.3)$$

В таблице 2.2 представлены результаты ранжирования показателей качества ТФМ, проведенного экспертами по 26-ти показателям.

Для оценки степени согласованности группы экспертов используется коэффициент конкордации Кендалла W , который позволяет определить наличие не случайной согласованности в оценках экспертов и определяется по формуле [75]:

$$W = \frac{12S_w}{m^2(n^3 - n)} \quad (2.4)$$

где

$$S_w = \sum_{i=1}^n (a_i - a)^2 \quad (2.5)$$

Таблица 2.2 – Результат ранжирования показателей качества

Показатель качества	№ эксперта							a_i	q_i	$(a_i - a)$	$(a_i - a)^2$
	1	2	3	4	5	6	7				
Q_1	2	1	1	3	3	3	4	17	0,071	-77,5	6006,3
Q_2	7	7	8	6	5	7	9	49	0,057	-45,5	2070,3
Q_3	5	3	4	2	2	4	2	22	0,068	-72,5	5256,3
Q_4	4	6	5	4	6	2	3	30	0,066	-64,5	4160,3
Q_5	9	11	7	5	8	6	6	52	0,054	-39,5	1560,3
Q_6	13	12	14	10	15	8	11	83	0,046	-11,5	132,3
Q_7	8	9	10	14	9	12	10	72	0,048	-25,5	650,3
Q_8	12	13	12	11	14	11	15	88	0,040	-6,5	42,3
Q_9	10	14	11	13	11	13	14	86	0,043	-8,5	72,3
Q_{10}	15	18	20	19	17	22	17	128	0,028	33,5	1122,3
Q_{11}	17	15	13	12	12	14	16	99	0,034	4,5	20,3
Q_{12}	26	21	22	24	26	24	23	166	0,009	73,5	5402,3
Q_{13}	19	22	23	22	19	23	21	149	0,014	54,5	2970,3
Q_{14}	22	20	15	16	20	17	19	129	0,026	34,5	1190,3
Q_{15}	14	10	17	15	13	16	12	97	0,037	2,5	6,3
Q_{16}	24	26	16	17	16	15	13	127	0,031	32,5	1056,3
Q_{17}	23	22	24	23	23	20	24	159	0,011	66,5	4422,3
Q_{18}	18	17	21	18	22	21	18	135	0,017	40,5	1640,3
Q_{19}	16	19	19	20	21	18	20	133	0,023	38,5	1482,3
Q_{20}	20	16	18	21	18	19	22	134	0,020	39,5	1560,3
Q_{21}	25	23	25	26	25	26	26	176	0,003	77,5	6006,3
Q_{22}	21	24	26	25	24	25	25	170	0,006	75,5	5700,3
Q_{23}	1	2	2	1	1	1	1	9	0,074	-85,5	7310,3
Q_{24}	3	8	3	7	4	5	5	35	0,063	-56,5	3192,3
Q_{25}	6	4	6	8	7	9	8	48	0,060	-46,5	2162,3
Q_{26}	11	5	9	9	10	10	7	61	0,051	-36,5	1332,3

Проверка нулевой гипотезы о том, что оценки экспертов не согласуются, друг с другом ($W=0$) при альтернативной гипотезе ($W \neq 0$), что оценки экспертов согласуются, проводится с помощью критерия согласия χ^2 Пирсона.

Эмпирическое значение критерия согласия χ^2 Пирсона определяется по формуле:

$$\chi^2 = m \cdot W \cdot (n-1) \quad (2.6)$$

Оно сравнивается с его критическим (табличным) значением для числа степеней свободы $n-1$, а именно $n-1=26-1=25$ при соответствующем уровне значимости.

В том случае, когда рассчитанное значение критерия согласия χ^2 Пирсона меньше табличного значения для соответствующего уровня значимости и числа

степеней свободы, нулевая гипотеза о несогласованности оценок экспертов, проводивших ранжирование показателей качества, не отклоняется.

В результате расчётов по формулам (2.4) и (2.6), получены значения коэффициента конкордации $W = 0,93$ и критерия согласия χ^2 Пирсона $\chi^2 = 162,5$. Согласно таблицам 2 и 3 из [76] при значении коэффициента конкордации $W = 0,93$ согласованность экспертов можно считать очень высокой.

Согласно [77] значение критерия согласия χ^2 Пирсона при уровне значимости 0,05 и числе степеней свободы 25 $\chi^2_{0,05} = 37,65$. Поскольку $\chi^2_{\text{рас}} > \chi^2_{0,05}$, то нулевая гипотеза о несогласованности оценок экспертов отклоняется.

Оценив согласованность оценок экспертов, построим диаграмму рангов (рисунок 2.1), откладывая по одной оси показатели качества материала, а по другой оси — соответствующие суммы рангов [78], причём, место показателя качества в рейтинге тем выше, чем меньше сумма его рангов.

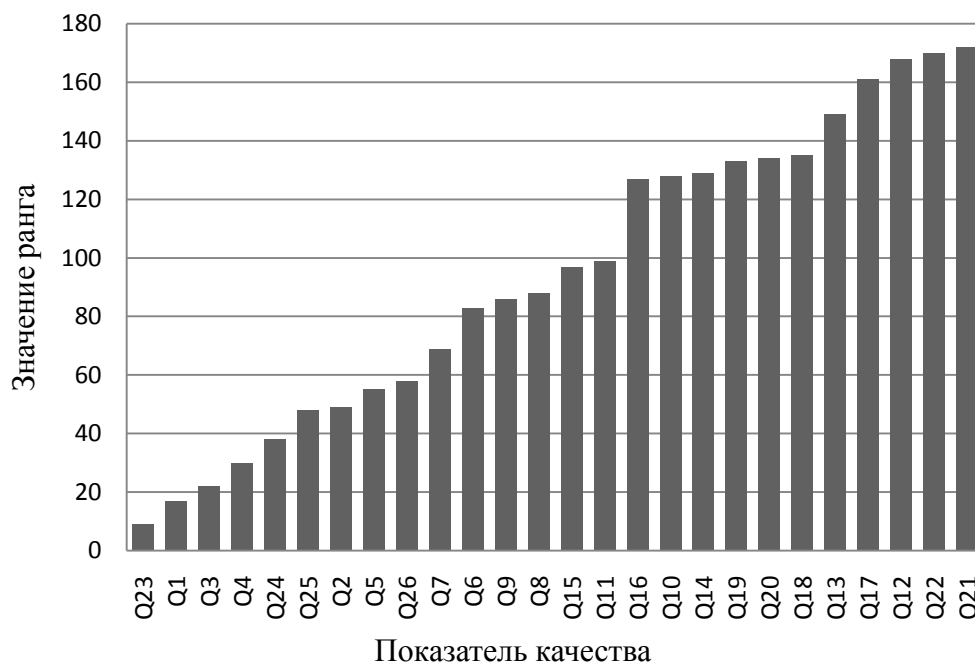


Рисунок 2.1 – Диаграмма рангов показателей качества

В результате ранжирования показателей качества ТФМ экспертами ранжированный ряд имеет следующий вид:

$$Q_{23} > Q_1 > Q_3 > Q_4 > Q_{24} > Q_{25} > Q_2 > Q_5 > Q_{26} > Q_7 > Q_6 > Q_9 > Q_8 > Q_{15} > Q_{11} > Q_{16} > Q_{10} > Q_{14} > Q_{19} > Q_{20} > Q_{18} > Q_{13} > Q_{17} > Q_{12} > Q_{22} > Q_{21}$$

Для подтверждения правильности аналитических расчетов проведены вычисления в программе *Statistica* (рисунок 2.2).

Перем.	Ранговый ДА Фридмана и конкордация Кендалла (Таблица данных4) ДА хи-кв.(N = 7, сс = 25) = 163,5147 p <0,00000 Козфф. конкордации = ,93437 Средн. ранг r = ,92343			
	Средн. ранг	Сумма Рангов	Среднее	Ст.откл.
Q1	2,42857	17,0000	2,42857	1,133893
Q1	7,00000	49,0000	7,00000	1,290994
Q3	3,14286	22,0000	3,14286	1,214986
Q4	4,28571	30,0000	4,28571	1,496026
Q5	7,85714	55,0000	7,85714	2,267787
Q6	11,85714	83,0000	11,85714	2,410295
Q7	9,85714	69,0000	9,85714	2,410295
Q8	12,57143	88,0000	12,57143	1,511858
Q9	12,28571	86,0000	12,28571	1,603567
Q10	18,28571	128,0000	18,28571	2,288689
Q11	14,14286	99,0000	14,14286	1,951800
Q12	24,00000	168,0000	24,00000	2,081666
Q13	21,35714	149,5000	21,28571	1,704336
Q14	18,42857	129,0000	18,42857	2,507133
Q15	13,85714	97,0000	13,85714	2,410295
Q16	18,14286	127,0000	18,14286	4,879500
Q17	23,07143	161,5000	23,00000	1,825742
Q18	19,28571	135,0000	19,28571	1,976047
Q19	19,00000	133,0000	19,00000	1,632993
Q20	19,14286	134,0000	19,14286	2,035401
Q21	24,71429	173,0000	24,57143	0,975900
Q22	24,42857	171,0000	24,28571	1,603567
Q23	1,28571	9,0000	1,28571	0,487950
Q24	5,42857	38,0000	5,42857	2,225395
Q25	6,85714	48,0000	6,85714	1,951800
Q26	8,28571	58,0000	8,28571	2,288689

Рисунок 2.2 – Результаты проведения анализа в программе *Statistica*

На рисунке 2.2 видно, что коэффициент конкордации $W=0,93437$, что свидетельствует о высокой степени согласованности оценок экспертов. Поскольку $\chi^2_{расч} = 163,5147 > \chi^2_{0,05}$, то нулевая гипотеза о несогласованности оценок экспертов, проводивших ранжирование показателей качества, отклоняется.

Таким образом, правильность аналитических расчетов полностью подтверждается расчетами в программе *Statistica*.

2.2.2 Расчет коэффициента ранговой корреляции Спирмена

В случае низкой согласованности по вышеуказанному методу может быть использована процедура определения весовых коэффициентов ранговых оценок экспертов. Существует два варианта их расчёта — расчёт с учётом компетенции экспертов и расчёт с учётом результатов выполнения экспертами тестового задания. Подробное описание обоих вариантов рассмотрено в работе [76].

В качестве примера обратимся ко второму варианту расчёта весовых коэффициентов ранговых оценок экспертов, согласно которому они задаются с учётом результатов выполнения экспертами тестового задания экспертами. Будем считать, что результаты выполнения тестового задания представлены в таблице 2.2. Для каждой пары экспертов вычислим коэффициент ранговой корреляции Спирмена (коэффициент согласованности их оценок) по формуле:

$$\rho_{jk} = 1 - \frac{6 \sum_{i=1}^n (a_{ij} - a_{ik})^2}{n(n^2 - 1)} \quad (2.7)$$

Результаты вычислений по формуле представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Значения коэффициентов ранговой корреляции Спирмена

Эксперт	1	2	3	4	5	6	7	Суммарное значение ρ_j
1	0	0,93	0,90	0,91	0,94	0,89	0,90	5,46
2	0,93	0	0,90	0,90	0,90	0,88	0,90	5,41
3	0,90	0,90	0	0,94	0,95	0,95	0,93	5,57
4	0,91	0,90	0,94	0	0,95	0,97	0,95	5,62
5	0,94	0,90	0,95	0,95	0	0,93	0,94	5,62
6	0,89	0,88	0,95	0,97	0,93	0	0,93	5,56
7	0,90	0,90	0,93	0,95	0,94	0,93	0	5,55

Значение суммарного коэффициента согласованности оценок каждого эксперта ρ_j должно находиться в диапазоне от минус $(m-1)$ до плюс $(m-1)$, то есть $-6 < \rho_j < +6$. При этом, чем ближе ρ_j к -6 , тем полная не согласованность оценок выше, и наоборот, чем ближе к $+6$, тем полная согласованность выше с остальными экспертами группы.

Значение модифицированного суммарного коэффициента ранговой корреляции Спирмена j -го эксперта с остальными экспертами группы определяется по формуле:

$$\rho'_j = \rho_j + (m-1) \quad (2.8)$$

Тогда $\rho'_1 = 11,52, \rho'_2 = 11,56, \rho'_3 = 11,68, \rho'_4 = 11,69, \rho'_5 = 11,66, \rho'_6 = 11,74, \rho'_7 = 11,65$.

Весовые коэффициенты ранговых оценок экспертов рассчитываются по формуле:

$$g_j = \frac{\rho'_j}{\sum_{j=1}^m \rho'_j} \quad (2.9)$$

Результаты расчёта весовых коэффициентов (g_j) для всех экспертов приведены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Весовые коэффициенты ранговых оценок экспертов

№ эксперта	1	2	3	4	5	6	7
g_j	0,142	0,141	0,143	0,144	0,144	0,143	0,143

Далее, с учётом весовых коэффициентов, значения рангов a_{ij} из таблицы 2.2 преобразуются по формуле:

$$a'_{ij} = g_j \cdot m \cdot a_{ij} \quad (2.10)$$

Результаты корректировки значений из таблицы 2.2 приняли следующий вид (таблица 2.5).

Таблица 2.5 – Результат ранжирования показателей качества с учётом весовых коэффициентов ранговых оценок

Показатель качества	№ эксперта							a_i	$(a_i - a)^2$
	1	2	3	4	5	6	7		
Q_1	2,0	1,0	1,0	3,0	3,0	3,0	4,0	17,0	6001,4
Q_2	7,0	6,9	8,0	6,0	5,0	7,0	9,0	49,0	2072,2
Q_3	5,0	3,0	4,0	2,0	2,0	4,0	2,0	22,0	5260,2
Q_4	4,0	5,9	5,0	4,0	6,0	2,0	3,0	30,0	4161,8
Q_5	8,9	10,9	10,0	5,0	8,1	6,0	6,0	54,9	1565,9
Q_6	12,9	11,8	14,0	10,1	15,1	8,0	11,0	83,0	132,3
Q_7	8,0	8,9	7,0	14,1	9,1	12,0	10,0	69,0	647,8
Q_8	11,9	12,8	12,0	11,1	14,1	11,0	15,0	88,0	42,3
Q_9	9,9	13,8	11,0	13,1	11,1	13,0	14,0	86,0	72,5
Q_{10}	14,9	17,8	20,0	19,2	17,1	22,0	17,0	128,0	1123,8
Q_{11}	16,9	14,8	13,0	12,1	12,1	14,0	16,0	98,9	19,7
Q_{12}	25,8	20,7	22,0	26,2	26,2	24,0	23,0	168,1	5410,5
Q_{13}	18,9	21,7	23,0	22,2	19,2	23,0	21,0	149,0	2969,7
Q_{14}	21,9	19,7	15,0	16,1	20,2	17,0	19,0	128,9	1186,6
Q_{15}	13,9	9,9	17,0	15,1	13,1	16,0	12,0	97,1	6,5
Q_{16}	23,9	25,7	16,0	17,1	16,1	15,0	13,0	126,8	1045,0
Q_{17}	22,9	21,7	24,0	23,2	23,2	20,0	26,0	161,0	4424,1
Q_{18}	17,9	16,8	21,0	18,1	22,2	21,0	18,0	135,1	1644,4
Q_{19}	15,9	18,8	19,0	20,2	21,2	18,0	20,0	133,0	1485,5
Q_{20}	19,9	15,8	18,0	21,2	18,1	19,0	22,0	134,0	1563,6
Q_{21}	24,9	22,7	25,0	24,2	25,2	26,0	24,0	172,0	6009,0
Q_{22}	20,9	23,7	26,0	25,2	24,2	25,0	25,0	170,0	5704,8
Q_{23}	1,0	2,0	2,0	1,0	1,0	1,0	1,0	9,0	7312,3
Q_{24}	3,0	7,9	3,0	7,1	4,0	5,0	8,0	38,0	3194,3
Q_{25}	6,0	3,9	9,0	8,1	7,1	9,0	5,0	48,1	2157,1
Q_{26}	10,9	4,9	6,0	9,1	10,1	10,0	7,0	58,0	1329,0
Q_{27}	2,0	1,0	1,0	3,0	3,0	3,0	4,0	17,0	6001,4

Коэффициент конкордации, рассчитанный по формуле (2.4), и равный $W=0,93$ свидетельствует о высокой степени согласованности оценок экспертов. Значение критерия согласия χ^2 Пирсона, рассчитанного по формуле (2.6), составило $\chi^2_{расч}=162,5$.

Значение критерия согласия χ^2 Пирсона при уровне значимости 0,05 и числе степеней свободы 26 равно $\chi^2_{0,05}=37,65$. Поскольку $\chi^2_{расч} > \chi^2_{0,05}$, то нулевая гипотеза о несогласованности оценок экспертов отклоняется.

По результатам квалиметрической оценки методом экспертного ранжирования сформируем таблицу весовых коэффициентов (таблица 2.6) групп

показателей качества ТФМ, которые вычисляются, как сумма весовых коэффициентов, входящих в группу показателей качества Q_i [79, 80].

Таблица 2.6 – Ранжирование групп свойств материала по значимости

Номер группы	Группа показателей	Весовой коэффициент, отн. ед.
1	Назначения (функциональные)	0,638
2	Физико-механические	0,174
3	Технологичности	0,105
4	Безопасности	0,043
5	Патентно правовые	0,017
6	Сохраняемости	0,014
7	Транспортабельности	0,009

Из таблицы 2.6 видно, что более высоким весовым коэффициентом обладает группа функциональных показателей. На основании данных таблицы 2.6 построена функция нарастающей полноты достижения результата в зависимости от количества исследуемых характеристик (рисунок 2.3).

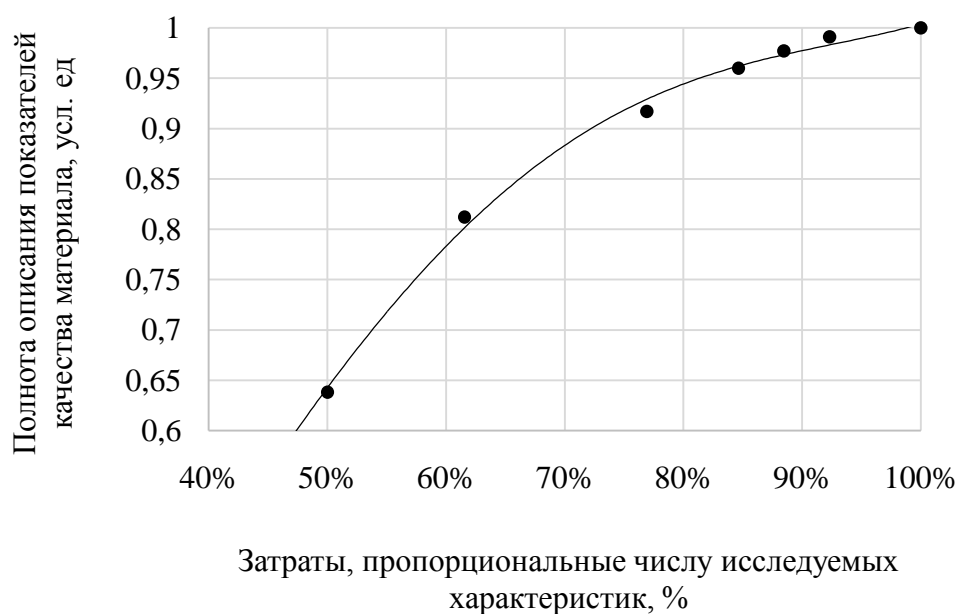


Рисунок 2.3 – График нарастающего результата

Из таблицы 2.6 и рисунка 2.3 следует, что 50 % затрат при выбранной стратегии соответствует уровню полноты описания показателей материала в ≈ 64 %. При выборе для исследований характеристик группы показателей 1 и 2 достигается ≈ 81 %-ная полнота описания показателей материала при ≈ 61 % затрат, которые потребовались бы на исследование всех характеристик семи групп.

Однако при выборе показателей качества для исследования следует учитывать значимость каждого показателя качества, входящего в ту или иную группу показателей [78]. С учетом таблицы 2.6 и рисунка 2.3, для принятия решения о применимости того или иного материала в качестве теплопроводящего покрытия, необходимо описать ряд показателей качества ТФМ. А именно: теплопроводность, длительно допустимую рабочую температуру, пробивное напряжение, удельное объёмное электрическое сопротивление, электрическую прочность, относительное удлинение в момент разрыва, предел прочности при растяжении, твёрдость по Шору, сопротивление изоляции, поверхностное или удельное поверхностное электрическое сопротивление и условную вязкость.

Следует отметить, что эффективность исследования может быть ещё больше повышена при использовании учебно-исследовательского комплекса (УИК) при образовательном учреждении высшего образования (ОУ ВО) (см. раздел 2.4) [79]. Согласно такому подходу [79] следует, что 20 % затрат при выбранной стратегии соответствуют уровню полноты описания свойств материала в 62 % или 70 %-ная полнота описания свойств материала при 30 % затрат, которые потребовались бы на исследование всех характеристик групп, без учета уже известных характеристик компонентов (связующее и наполнитель). Этим оценкам присуща некоторая условность, связанная с допущением, что затраты на исследование любой характеристики незначимо отличаются от среднего значения для всей совокупности.

В диссертации исследован только один показатель качества с самым высоким весовым коэффициентом — теплопроводность, что обусловлено разработкой теплопроводящего диэлектрического материала.

2.3 Выбор измерительного оборудования с применением квалитметрической оценки методом экспертного ранжирования

Для оптимизации отношения затраты/результат недостаточно выбора показателей качества, описывающих функциональное назначение материала. Необходим обоснованный выбор оборудования как для проведения исследований

на стадии разработки материала, так и контроля качества на стадии его производства [81].

Метрологические требования к измерительному оборудованию, а также к процессам измерений являются следствием требований к самой продукции [82], что оказывает существенное влияние на качество готовой продукции.

В таблице 2.7 представлены основные модели и метрологические характеристики (термин 7.1 из [83]) измерителей теплопроводности отечественного производства, которые нашли широкое применение в научно-исследовательских лабораториях и на предприятиях [84].

Таблица 2.7 – Метрологические характеристики измерителей теплопроводности

Характеристика	Тип прибора						
	ИТ-λ-400 [85], [86]	ИТЭМ-1М [84]	ИТСМ-1 [84]	ПИТ-2.1 [87]	ИТП-МГ4 «100» [88]	МИТ-1 [89]	ИТС-1 [90]
Диапазон теплопроводности, Вт/(м·К)	0,1...5	0,2...80	0,2-1,5	0,02...1,2	0,02...1,5	0,03...2	0,02...1,5
Диапазон температур, °С	-100...400	-	-40...40	10...40	5...60	-10...40	12...43
Время измерения, не более, мин.	150	1...2	240	-	120	7	30...150
Предел погрешности, %	±10	±10	±15	±3	±5	±7	±5
Габариты и форма образца, мм	∅ 15x(0,5...5)	∅ 15x(1...40)	По ГОСТ 7076	250x250x(20...50)	100x100x(3...28)	40x40x120	150x150x(10...25)
Измеряемые параметры	Теплопроводность	Теплопроводность	Теплопроводность, термическое сопротивление	Теплопроводность	Теплопроводность, тепловое сопротивление	Теплопроводность	Теплопроводность, тепловое сопротивление
Необходимость калибровки	да	да	да	да	нет	нет	да
Метод измерения	Стационарный	Стационарный	Стационарный	Стационарный	Стационарный	Зондовый	Стационарный
Связь с ПК	нет	нет	нет	да	да	да	нет

Требования, предъявляемые к характеристикам измерителей теплопроводности для научных исследований и для контроля качества ТФМ на

стадии производства разные, поэтому в первую очередь необходимо выделить те характеристики, на основе которых будут приниматься решения по выбору оборудования для тех или иных целей.

Оценка значимости характеристик оборудования проводилась квалиметрической оценкой экспертным методом ранжирования. Экспертная группа включала шесть экспертов, которым было предложено провести ранжирование характеристик измерителей теплопроводности, применяемых как для исследования материала, так и на стадии его производства.

Для ранжирования выделены следующие характеристики измерителей теплопроводности: Q_1 – диапазон теплопроводности; Q_2 – диапазон температур; Q_3 – время измерения; Q_4 – предел погрешности; Q_5 – габариты и форма образца; Q_6 – измеряемые параметры; Q_7 – необходимость калибровки; Q_8 – метод измерения; Q_9 – связь с ПК. Ранжирование характеристик экспертами привело к следующим результатам:

Эксперт № 1

Для исследований: $Q_1 > Q_2 > Q_4 > Q_6 > Q_3 > Q_9 > Q_7 > Q_5 > Q_8$

Для контроля качества: $Q_1 > Q_3 > Q_4 > Q_6 > Q_5 > Q_7 > Q_9 > Q_2 > Q_8$

Эксперт № 2

Для исследований: $Q_1 > Q_2 > Q_6 > Q_4 > Q_3 > Q_7 > Q_5 > Q_8 > Q_9$

Для контроля качества: $Q_1 > Q_4 > Q_3 > Q_5 > Q_6 > Q_7 > Q_2 > Q_9 > Q_8$

Эксперт № 3

Для исследований: $Q_1 > Q_6 > Q_2 > Q_3 > Q_4 > Q_7 > Q_9 > Q_5 > Q_8$

Для контроля качества: $Q_1 > Q_3 > Q_6 > Q_4 > Q_5 > Q_7 > Q_9 > Q_2 > Q_8$

Эксперт № 4

Для исследований: $Q_1 > Q_2 > Q_4 > Q_3 > Q_7 > Q_6 > Q_9 > Q_5 > Q_8$

Для контроля качества: $Q_1 > Q_4 > Q_3 > Q_6 > Q_5 > Q_2 > Q_7 > Q_9 > Q_8$

Эксперт № 5

Для исследований: $Q_1 > Q_2 > Q_4 > Q_6 > Q_3 > Q_9 > Q_5 > Q_7 > Q_8$

Для контроля качества: $Q_1 > Q_3 > Q_4 > Q_6 > Q_5 > Q_7 > Q_9 > Q_2 > Q_8$

Эксперт № 6

Для исследований: $Q_1 > Q_6 > Q_2 > Q_4 > Q_9 > Q_3 > Q_7 > Q_5 > Q_8$

Для контроля качества: $Q_1 > Q_4 > Q_3 > Q_6 > Q_5 > Q_7 > Q_2 > Q_9 > Q_8$

Результаты ранжирования метрологических характеристик измерителя теплопроводности представлены в таблицах 2.8 и 2.9.

Таблица 2.8 – Результаты ранжирования характеристик измерителя для научных исследований

Характеристика	№ эксперта					
	1	2	3	4	5	6
Q_1	1	1	1	1	1	1
Q_2	2	2	3	2	2	3
Q_3	5	5	4	4	5	6
Q_4	3	4	5	3	3	4
Q_5	8	7	8	8	7	8
Q_6	4	3	2	6	4	2
Q_7	7	6	6	5	8	7
Q_8	9	8	9	9	9	9
Q_9	6	9	7	7	6	5

Таблица 2.9 – Результаты ранжирования характеристик измерителя для технического контроля качества

Характеристика	№ эксперта					
	1	2	3	4	5	6
Q_1	1	1	1	1	1	1
Q_2	8	7	8	6	8	7
Q_3	2	3	2	3	2	3
Q_4	3	2	4	2	3	2
Q_5	5	4	5	5	5	5
Q_6	4	5	3	4	4	4
Q_7	6	6	6	7	6	6
Q_8	9	9	9	9	9	9
Q_9	7	8	7	8	7	8

Проведём оценку согласованности оценок экспертов, рассчитав коэффициент конкордации W и критерий согласия χ^2 Пирсона с применением программы *Statistica* (рисунки 2.4 и 2.5).

Ранговый ДА Фридмана и конкордация Кендалла (Таблица данных18)				
ДА хи-кв.(N = 6, сс = 8) = 43,20000 p < ,00000				
Коэфф. конкордации = ,90000 Средн. ранг r = ,88000				
Перем.	Средн. ранг	Сумма Рангов	Среднее	Ст.откл.
Q1	1,000000	6,00000	1,000000	
Q2	2,333333	14,00000	2,333333	0,516398
Q3	4,833333	29,00000	4,833333	0,752773
Q4	3,666667	22,00000	3,666667	0,816497
Q5	7,666667	46,00000	7,666667	0,516398
Q6	3,500000	21,00000	3,500000	1,516575
Q7	6,500000	39,00000	6,500000	1,048809
Q8	8,833333	53,00000	8,833333	0,408248
Q9	6,666667	40,00000	6,666667	1,366260

Рисунок 2.4 – Результаты оценки согласованности оценок в программе *Statistica* (измеритель для научных исследований)

Ранговый ДА Фридмана и конкордация Кендалла (Таблицаоборудов1.sta)				
ДА хи-кв.(N = 6, сс = 8) = 46,22222 p < ,00000				
Коэфф. конкордации = ,96296 Средн. ранг r = ,95556				
Перем.	Средн. ранг	Сумма Рангов	Среднее	Ст.откл.
Q1	1,000000	6,00000	1,000000	
Q2	7,333333	44,00000	7,333333	0,816497
Q3	2,500000	15,00000	2,500000	0,547723
Q4	2,666667	16,00000	2,666667	0,816497
Q5	4,833333	29,00000	4,833333	0,408248
Q6	4,000000	24,00000	4,000000	0,632456
Q7	6,166667	37,00000	6,166667	0,408248
Q8	9,000000	54,00000	9,000000	
Q9	7,500000	45,00000	7,500000	0,547723

Рисунок 2.5 – Результаты оценки согласованности оценок в программе *Statistica* (измеритель для контроля качества)

Теперь сведём полученные результаты по коэффициентам конкордации W и критерию согласия χ^2 Пирсона воедино (таблица 2.10).

Таблица 2.10 – Результаты оценки согласованности мнения экспертов

Показатели согласованности	Оборудование для научных исследований	Оборудование для технического контроля качества
Коэффициент конкордации, W	0,90	0,96
Критерий согласия Пирсона $\chi^2_{\text{расч}}$	43,20	46,2
Критерий согласия Пирсона $\chi^2_{0,05}$ при уровне значимости 0,05 и числе степеней свободы 8	15,51	

Как видно из таблицы 2.10 коэффициент конкордации W экспертного ранжирования для обоих случаев измерителей составляет величину не менее 0,90, что свидетельствует о высокой степени согласованности оценок экспертов.

Значение критерия согласия χ^2 Пирсона при уровне значимости 0,05 и числе степеней свободы 8 — $\chi^2_{0,05} = 15,51$. Поскольку $\chi^2_{расч} > \chi^2_{0,05}$ для обоих рассматриваемых случаев, то нулевая гипотеза о несогласованности оценок экспертов отклоняется.

Расчёты весовых коэффициентов характеристик измерителей, выполненные по формуле (2.1) представлены в таблице 2.11.

Таблица 2.11 – Весовые коэффициенты метрологических характеристик оборудования для измерения теплофизических свойств

Показатель	Характеристика	Весовой коэффициент, отн. ед.	
		научные исследования	контроль качества
Q_1	Диапазон теплопроводности	0,20	0,2
Q_2	Диапазон температур	0,18	0,07
Q_3	Время измерения	0,11	0,18
Q_4	Предел погрешности	0,13	0,16
Q_5	Габариты и форма образца	0,04	0,11
Q_6	Измеряемые параметры	0,16	0,13
Q_7	Необходимость калибровки	0,09	0,09
Q_8	Метод измерения	0,02	0,02
Q_9	Связь с ПК	0,07	0,04

На основе полученных данных из таблицы 2.11 построим диаграмму Парето (рисунок 2.6).

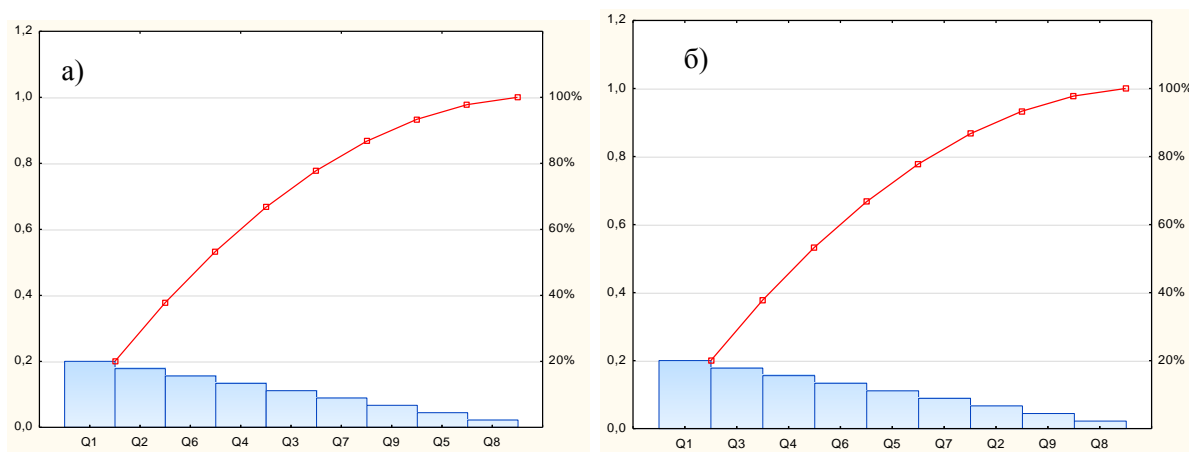


Рисунок 2.6 – Диаграмма Парето для весовых коэффициентов характеристик измерителя: а) для научных исследований; б) для контроля качества

Анализ рисунка 2.6 с использованием принципа Парето приводит к выводу о том, что основными характеристиками при выборе измерителя для научных исследований, являются: диапазоны теплопроводности и температуры, измеряемые параметры, предел погрешности и время измерения, а для технического контроля качества — диапазон теплопроводности, время измерения, предел погрешности, измеряемые параметры и габариты образца.

Таким образом, в результате сопоставления значений основных метрологических характеристик измерителей теплопроводности и их весовых коэффициентов выбрано следующее оборудование — для научных исследований — измеритель теплопроводности ИТ-λ-400, а для контроля качества материалов при их производстве — измеритель теплопроводности ИТЭМ-1М. Выбранные модели приборов также отмечаются в работе [84] по области применения согласно, которой измеритель теплопроводности ИТ-λ-400 предназначен для проведения исследований теплопроводности в лабораторных и заводских условиях, а измеритель теплопроводности ИТЭМ-1М предназначен для массовых измерений теплопроводности с большей скоростью.

2.4 Повышения эффективности и результативности деятельности малых инновационных предприятий

Федеральными законами [91, 92, 93] предусмотрено создание МИП при бюджетных учреждениях: федеральных государственных образовательных учреждениях высшего образования (ОУ ВО), профильных НИИ и научных учреждениях РАН для внедрения собственных разработок и коммерциализации объектов интеллектуальной собственности (ОИС). Однако реализация этих законов находится на весьма низком уровне. Такое положение обусловлено рядом причин, к которым относятся [79, 94, 95, 96, 97]:

- слабая мотивация участия сотрудников образовательного учреждения в деятельности МИП;
- низкая эффективность систем управления МИП;
- неурегулированные правовые отношения с внешними инвесторами;

- высокие риски венчурных вложений в проекты на начальных стадиях их проработки;
- длительные сроки окупаемости;
- нерешённые вопросы по оформлению прав на результаты интеллектуальной деятельности и прав собственности на внедрённые инновации;
- отсутствие специалистов по коммерциализации проектов;
- неурегулированные отношения аренды или владения оборудованием и инфраструктурой;
- трудности с финансированием инновационной структуры образовательных учреждений;
- отсутствие экономических стимулов у промышленных предприятий для внедрения инноваций;
- узкая специализация.

Но, несмотря на указанные причины, в РФ существуют МИП, которые занимаются инновационными разработками и внедрением их в производство, но хотя их количество и не велико [95, 98].

В контексте повышения эффективности и результативности деятельности по исследованию показателей ТФМ предлагается рациональный подход взаимодействия ОУ и МИП [79], который заключается в предоставлении ОУ инжиниринговых услуг по научно-техническому сопровождению разработок МИП на базе учебно-исследовательского комплекса (УИК). Такой подход удовлетворяет потребностям обеих сторон, а именно: ОУ заинтересовано в данном взаимодействии, поскольку УИК создаёт материально-техническую базу для подготовки специалистов, выполнения научно-исследовательских работ студентами, бакалаврами, магистрантами и аспирантами. МИП же заинтересованно в таком взаимодействии по причине научно-исследовательского сопровождения разработок на стадиях исследования основных показателей инновационной продукции, которое реализуется на приемлемых для МИП условиях.

Это обстоятельство является важной составляющей экономического развития МИП, поскольку в большинстве случаев финансирование МИП происходит за счет собственных средств учредителей. На рисунке 2.7 представлена схема взаимодействия ОУ и МИП по разработке и исследованию ТФМ.



Рисунок 2.7 – Схема взаимодействие МИП с ОУ

Известно, что затраты на разработку новой продукции делятся на две части — до постановки на производство и после. Предлагаемая концепция исследования направлена на обеспечение качества разрабатываемых ТФМ для широкого рынка на этапе разработки. Однако в случае разработки ТФМ по техническому заданию для применения в РЭУ специальной техники необходимо проводить более тщательное исследование показателей качества, что, в свою очередь, удорожает исследования. Согласно методу анализа видов и последствий отказов (FMEA-анализ) тщательное изучение показателей позволит в дальнейшем

снизить затраты на исправление несоответствий, возникших на этапе производства (рисунок 2.8).

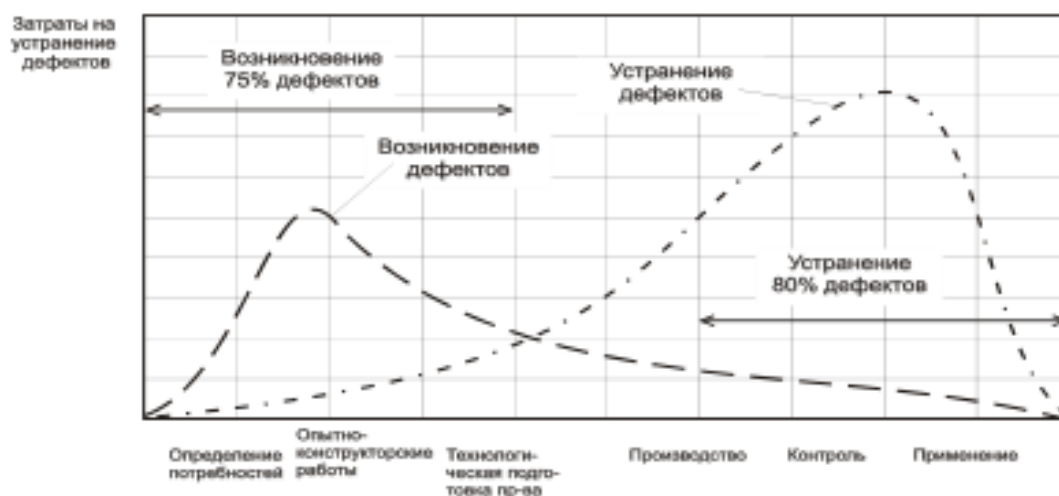


Рисунок 2.8 – Распределение затрат, связанных с возникновением и устранением дефектов [99]

Из рисунка 2.8 видно, что увеличение затрат на разработку новой продукции (тщательное исследование) до постановки на производство, позволяет в будущем предотвратить возникновение дефектов, и как следствие, снизить затраты на их устранение и доработку технологии. Рисунок 2.8, иллюстрирующий экономическую эффективность FMEA-анализа, построен на основе многолетнего опыта применения данной методики в авиационной, космической и автомобильной промышленности Японии, США и странах ЕС. В этом контексте в данной диссертации детально исследуется теплопроводность ТФМ на стадии его разработки.

Таким образом, предлагаемый подход взаимодействия МИП и ОУ ВО, наряду с методикой оптимизации показателей качества ТФМ повышает качество разрабатываемой продукции и результативность деятельности МИП.

2.5 Система менеджмента измерений

В современных экономических условиях качество предлагаемого продукта гарантируется качеством системы управления, которая подтверждается сертификатом на СМК, соответствующей требованиям стандарта ГОСТ Р ИСО 9001-2015 [18]. Стандарты серии ИСО 9000 определяют требования к СМК

предприятия, но не определяют требований к её внедрению. Такие требования изложены в стандартах серии ИСО 10000, которые являются дополняющими и взаимосвязанными со стандартами серии ИСО 9000. Так, действующий стандарт ГОСТ Р ИСО 10012-2008 [82] является руководством для менеджмента процессов измерений и метрологического подтверждения измерительного оборудования и предназначен для реализации п. 7.1.5 «Ресурсы для мониторинга и измерения» стандарта ГОСТ Р ИСО 9001-2015 [18]. Стандарт ГОСТ Р ИСО 10012-2008 [82] устанавливает требования системы менеджмента качества в системе менеджмента измерений (СМИ) для выполнения метрологических характеристик.

Согласно [82] «эффективная система менеджмента измерений обеспечивает пригодность измерительного оборудования и процессов измерений для их предполагаемого использования и имеет большое значение для достижения целей в области качества продукции и благодаря снижению вероятности появления недостоверных результатов измерений. Цель СМИ состоит в управлении измерительным оборудованием и процессами измерений, позволяющем контролировать достоверность результатов измерений характеристик, влияющих на качество продукции...».

Поскольку одним из основополагающих принципов менеджмента качества в стандартах ИСО 9000 является процессный подход, то и в СМИ процессы рассматриваются как специальные процессы, которые предназначены для обеспечения необходимого уровня качества продукции (рисунок 2.9).



Рисунок 2.9 – Модель СМИ [82]

В модель СМИ, соответствующей стандарту [82], входит понятие «метрологическое подтверждение пригодности» — совокупность операций, необходимых для обеспечения соответствия измерительного оборудования установленным требованиям. Под метрологическим подтверждением пригодности понимается калибровка (поверка), регулировка, пломбирование и маркировка средства измерения. Согласно [82] измерительное оборудование в СМИ должно иметь подтверждение его пригодности. Схема метрологического подтверждения пригодности измерительного оборудования приведена на рисунке 2.10.

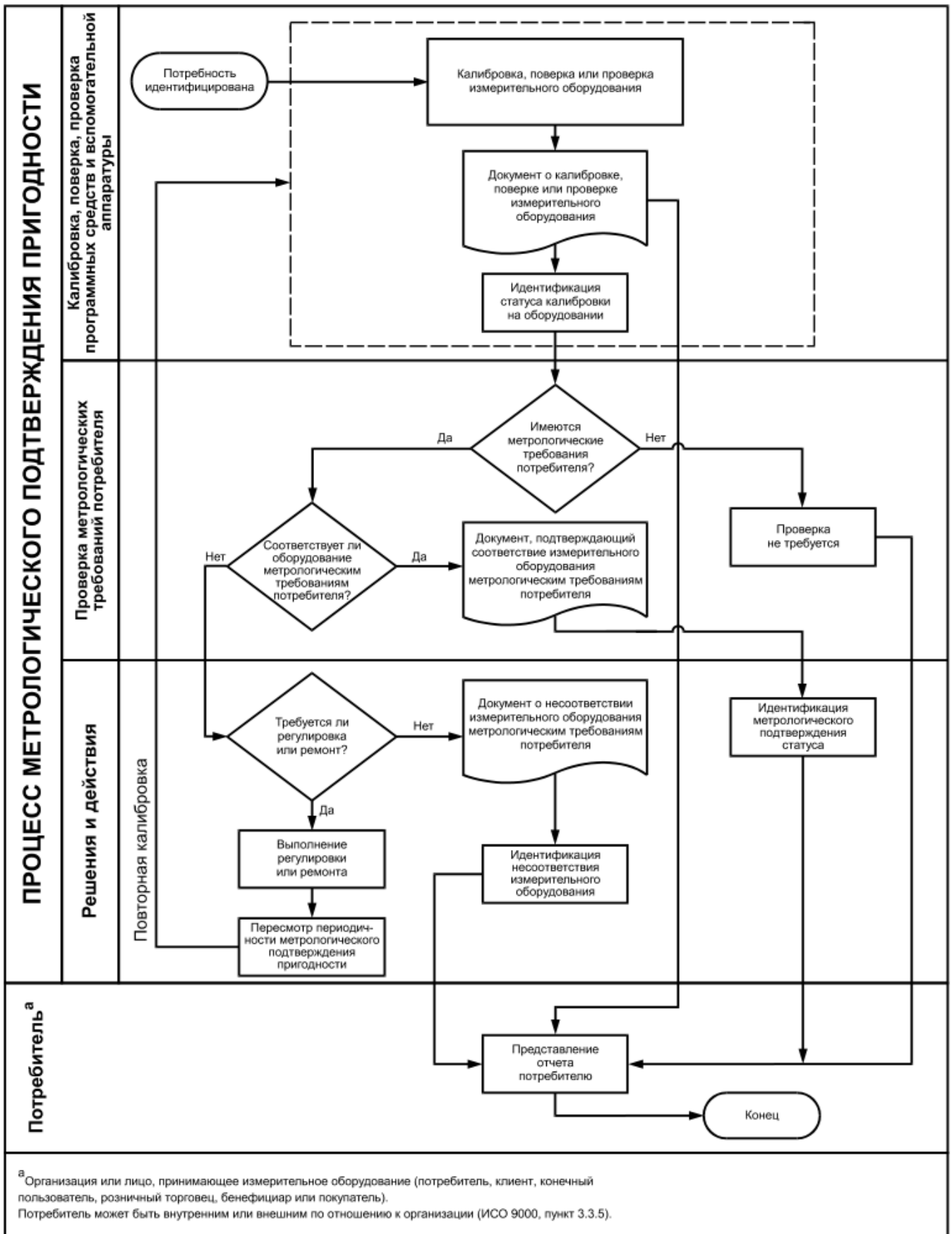


Рисунок 2.10 – Процессы метрологического подтверждения пригодности измерительного оборудования в СМИ [82]

В контексте обеспечения качества продукции за счёт применения менеджмента измерений, рассмотрим метод измерения и применяемые методы калибровки измерителя теплопроводности ИТ-λ-400, с использованием которого производилось исследование ТФМ.

2.5.1 Измерение теплопроводности. Метод измерения

В диссертации исследования теплопроводности образцов ТФМ проводились по методике согласно ГОСТ 23630.2-79 [99] на установке ИТ-λ-400 (рисунок 2.11). Чертеж габаритов образца приведен в приложении Б.



Рисунок 2.11 – Внешний вид измерителя теплопроводности ИТ-λ-400

В измерителе реализуется метод монотонного теплового режима [85, 101, 102]. Совместная работа блока питания и регулировки измерителя обеспечивает нагрев измерительной ячейки со скоростью 0,1 К/с и автоматическое регулирование температуры. Для определения теплопроводности в ходе непрерывного разогрева при фиксированных уровнях температуры измеряется разница термо-ЭДС термопар, расположенных на образце и пластине тепломера, по которой вычисляется теплопроводность образца λ_0 :

$$\lambda_0 = \frac{h_0}{P_0}, \quad (2.11)$$

где h_0 – высота образца, м; P_0 – тепловое сопротивление образца, м²·К/Вт.

$$P_0 = \frac{n_0 S (1 + \sigma_c)}{n_T K_T} - P_K, \quad (2.12)$$

где S – площадь поперечного сечения образца, м^2 ; n_0 и n_T – разница показаний термопар на образце и на пластине соответственно, мкВ ; $\sigma_c = C_0 / 2(C_0 + C_C)$ – поправка, учитывающая теплоёмкость образца; P_K – поправка, учитывающая тепловое сопротивление контакта, не идентичность и тепловое сопротивление заделки термопар, $\text{м}^2 \cdot \text{К} / \text{Вт}$; K_T – коэффициент пропорциональности, характеризующий эффективную тепловую проводимость пластины, $\text{Вт} / \text{К}$;

Теплоёмкость образца $C_0 = C \cdot m_0$, где C – удельная теплоёмкость материала образца, $\text{Дж} / (\text{кг} \cdot \text{К})$; m_0 – масса образца, кг .

Теплоёмкость стержня $C_C = C_{\text{Cu}} \cdot m_C$, где C_{Cu} – удельная теплоёмкость медного стержня, $\text{Дж} / (\text{кг} \cdot \text{К})$; m_C – масса стержня, кг .

2.5.2 Калибровка измерителя

Согласно [82] необходимо проводить метрологическое подтверждение пригодности измерительного оборудования — его калибровку. Под калибровкой средств измерений понимается совокупность операций, устанавливающих соотношение между значением величины, полученным с помощью данного средства измерения и соответствующим значением величины, определенным с помощью эталона с целью определения метрологических характеристик этого средства измерения (определение 9.6 из [83]).

Калибровка измерителя теплопроводности ИТ- λ -400 заключается в экспериментальном определении тепловой проводимости тепломера K_T и поправки P_K .

Значения поправок P_K и K_T определяются в калибровочных экспериментах с применением стандартных образцов с известной теплопроводности: P_K определяется на образце из меди; K_T – определяется на образце из кварцевого стекла, при этом поправка P_K не учитывается [100]:

$$K_T = \frac{\lambda_{\text{кв}}}{h_{\text{кв}}} \cdot \frac{n_0}{n_T} \cdot S \cdot (1 + \sigma_c), \quad (2.13)$$

$$P_K = \frac{n_o}{n_t} \cdot \frac{S}{K_T} \cdot (1 + \sigma_c) - \frac{h_M}{\lambda_M}, \quad (2.14)$$

Затем значение K_T уточняется по формуле:

$$K_T = \frac{\lambda_{KB}}{h_{KB}} \cdot \frac{n_o}{n_t} \cdot S \cdot (1 + \sigma_c - \sigma_K), \quad (2.15)$$

где σ_K – поправка, учитывающая тепловое сопротивление P_K :

$$\sigma_K = P_K \lambda_{KB} / h_{KB}, \quad (2.16)$$

Результаты определения коэффициента K_T по образцу из кварцевого стекла марки КВ ГОСТ 15130-86 [103] (размером $\varnothing 15 \times 3,98$ мм) и поправки P_K на образце из меди марки М1 ГОСТ 859-2014 [104] (размером $\varnothing 15 \times 5$ мм) приведены в таблице 2.12.

Таблица 2.12 – Значения K_T и P_K , полученные при калибровке по стандартному образцу из кварцевого стекла марки КВ [103]

$t, ^\circ\text{C}$	K_T	$P_K \cdot 10^{-3}$
25	0,181	0,809
50		0,767
75		0,706
100		0,671
125		0,659
150		0,596
175		0,577
200		0,556

В выполненных ранее исследованиях [47, 105] показано, что при величине коэффициента теплопроводности ниже 0,5 Вт/(м·К) применение значений K_T и P_K из таблицы 2.12 приводит к завышению оценок теплопроводности образцов ТФМ.

Для получения в настоящем исследовании более корректных значений K_T и P_K для диапазона изменения коэффициента теплопроводности от 0,1 до 5,0 Вт/(м·К), калибровка измерителя может проводиться при совместном

использовании данных, которые получены на стандартных образцах из материалов, представленных в таблице 2.13.

Таблица 2.13 – Материал стандартных образцов

Материал	Теплопроводность, Вт/(м·К)	Температура, °С
Оптическое стекло по ГОСТ 13659-78 [106]	от 0,40 до 1,0	от 20 до 200
Кварцевое стекло марки КВ [103]	от 1,35 до 1,61	
Органическое стекло [107]	0,196	20

При совместном использовании измеренных значений n_o/n_t и известных данных h_o , λ_o , S_o составлялась система уравнений (2.12) с неизвестными коэффициентами P_K и K_T для стандартных образцов при температурах от 20 до 200 °С.

Решая эти уравнения (попарно) находились значения коэффициента K_T и поправки P_K , которые затем усреднялись по всей совокупности данных, полученных в калибровочных измерениях. Средняя, полученная по всей совокупности данных, величина коэффициента K_T составила $K_T=0,133$ при СКО=0,004. Значения K_T и P_K , принятые для расчетов, помещены в таблице 2.14.

Таблица 2.14 – Значения K_T и P_K , полученные при калибровке по совокупности всех стандартных образцов

t , °С	K_T	$P_K \cdot 10^{-3}$
25	0,133	2,05
50		2,00
75		1,95
100		1,90
125		1,80
150		1,75
175		1,70
200		1,65

Различия в значениях теплопроводности исследованных образцов на основе каучука СКТН марки А с наполнителями из мелкодисперсных порошков AlN, BN, Al₂O₃ и др., полученных в результате расчетов с использованием коэффициента K_T и поправки P_K из таблиц 2.12 и 2.14, демонстрирует рисунок 2.12.

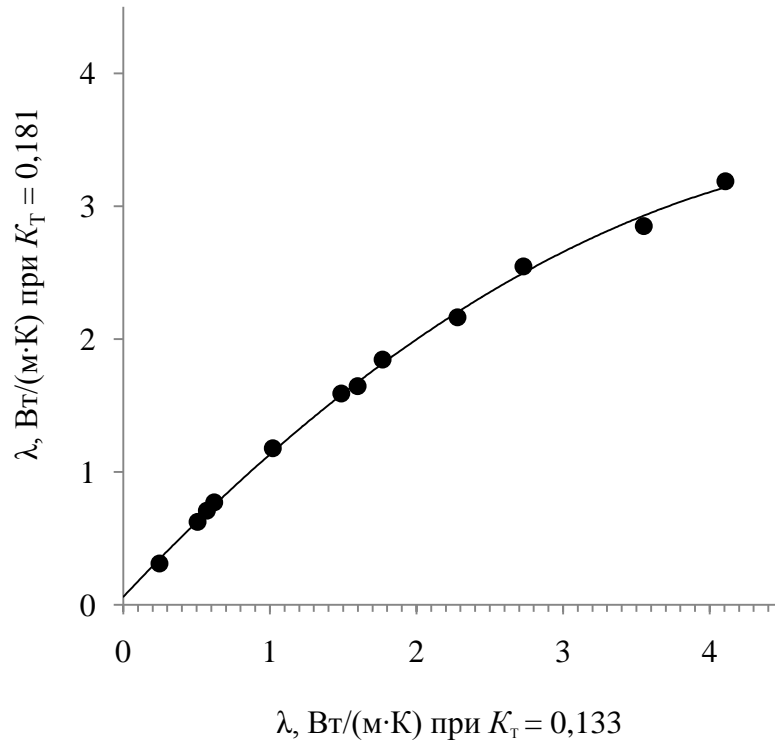


Рисунок 2. 12 – Сравнение теплопроводности образцов, определенной при значении K_T из таблицы 2.12 ($K_T=0,181$) и 2.14 ($K_T=0,133$)

После калибровки были проведены контрольные измерения на образцах из материалов с известными справочными данными по теплопроводности (таблица 2.15).

Таблица 2.15 – Измеренные и справочные значения теплопроводности материалов

Материал	Измеренное значение теплопроводности, Вт/(м·К)	Справочное значение теплопроводности, Вт/(м·К)
Фторопласт Ф-4	0,24	0,25 [108]
Гранит плотностью 2,6 г/см ³	2,0	2,2; 1,6–2,3 [109]
Прессованный порошок фарфора плотностью 2,3 г/см ³	1,9	1,4–2,5 (прессованный алюмосиликатный фарфор подгруппы 112 [110]) 1,7 [85]

Эти образцы использовались для контроля промежуточной повторяемости (сходимости) измерений (термины 5.11, 5.12 из [83]) в измерениях теплопроводности образцов ТФМ и принятия решения о проведении внеочередной калибровки измерителя.

Результаты этих измерений представлены на рисунке 2.13, из которого следует, что в исследуемом диапазоне отсутствуют систематические отклонения

результатов измерений теплопроводности от значений теплопроводности образцов.

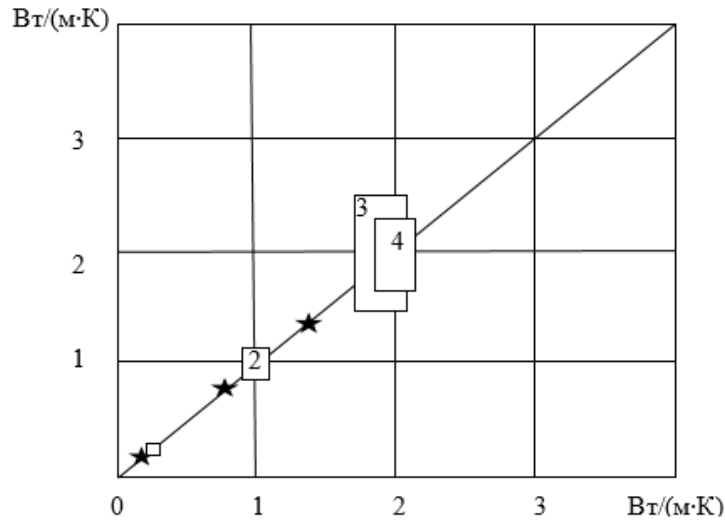


Рисунок 2.13 – Сравнение измеренных значений теплопроводности образцов (горизонтальная ось) с справочными значениями материалов (прямоугольники) и значениями теплопроводности эталонных мер (звездочки): материалы – б/н – фторопласт; 2 – силикатное стекло; 3 – фарфор; 4 – гранит; эталоны – органическое стекло, оптическое стекло, кварцевое стекло. [105]

Таким образом, применение для калибровки измерителя нескольких образцов с коэффициентами теплопроводности, попадающими в диапазон их значений для исследуемых образцов, приводит к корректировке поправок K_T и P_K . Это повышает точность измерений на исследуемых образцах, таким образом устраняя систематическое отклонение результата измерений от значения измеряемой величины (см. рисунок 2.13).

2.5.3 Калибровка измерителя по комбинированным образцам

Исходя из результатов, приведенных в п. 2.5.2, предлагается производить дополнительную калибровку измерителя на комбинированных образцах с заданными значениями теплопроводности — по нескольким значениям теплопроводности в требуемом диапазоне измерения [105].

Комбинированный образец — это составной образец, состоящий из двух материалов с заранее известной теплопроводностью. Площадь S составляющих материалов известна и может различаться для разных типов образцов, а их

толщина равна толщине образца h_0 (рисунок 2.14). Пример сборочного чертежа комбинированного образца представлен в приложении В.

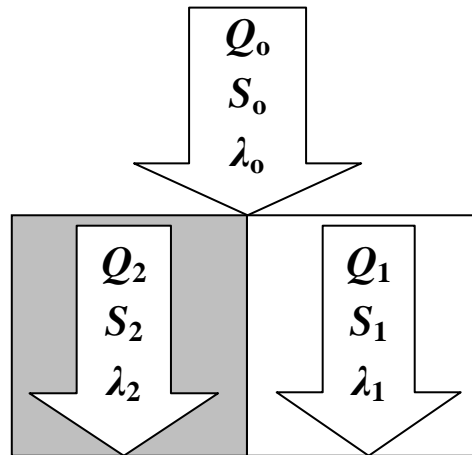


Рисунок 2.14 – Схема комбинированного образца

При адиабатических боковых границах, как и при малом значении термического сопротивления этих границ, справедливы следующие соотношения:

$$Q_1 = \frac{\lambda_1}{h_0} \cdot S_1 \cdot \Delta T, \quad (2.17)$$

$$Q_2 = \frac{\lambda_2}{h_0} \cdot S_2 \cdot \Delta T, \quad (2.18)$$

$$Q_0 = Q_1 + Q_2, \quad (2.19)$$

$$Q_0 = \frac{\lambda_0}{h_0} \cdot S_0 \cdot \Delta T, \quad (2.20)$$

Откуда следует, что теплопроводность образца равна:

$$\lambda_0 = \lambda_1 \cdot \frac{S_1}{S_0} + \lambda_2 \cdot \frac{S_2}{S_0}, \quad (2.21)$$

Граничными условиями задан перепад температуры ΔT между торцевыми поверхностями образца S_0 . Выражение (2.21) справедливо при соблюдении условий, что боковая поверхность образца является адиабатической, а температурное поле на торцевых поверхностях образца распределено равномерно. Конструкция измерителя теплопроводности ИТ- λ -400 позволяет эти условия выполнить. В частности, поправки, зависящие от соотношений

теплопроводностей и теплоёмкостей тепломера и стержня измерителя к теплопроводности и теплоёмкости образца, невелики, а малое контактное сопротивление на торцевых поверхностях образца обеспечивается высокотеплопроводным контактным слоем, например, теплопроводной смазкой или графитовым порошком [105].

Такое же выражение для теплопроводности образца можно получить, если в качестве аналогии рассмотреть эквивалентное сопротивление уравновешенного моста постоянного тока (рисунок 2.15).

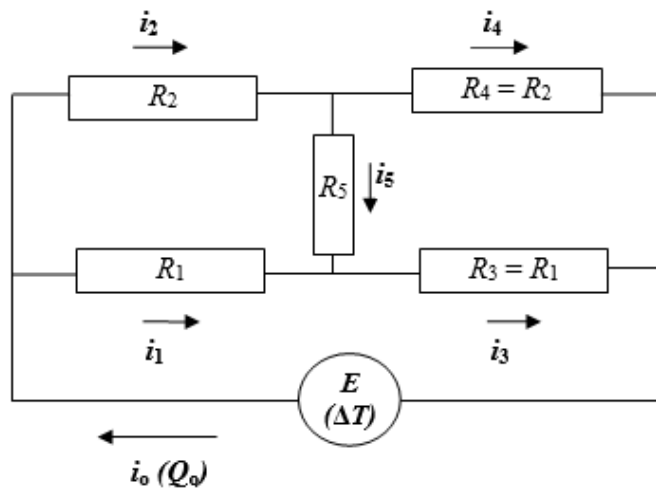


Рисунок 2.15 – Мост сопротивлений — аналог тепловых сопротивлений комбинированного образца (в скобках указаны тепловые аналоги электрических величин) [105]

Мост уравновешен в том случае, если $R_1/R_2 = R_3/R_4$. Тогда электрический ток i_5 (аналог теплового потока на границе составных частей образца) не протекает через сопротивление R_5 , что эквивалентно разомкнутой цепи диагонали моста (аналогично адиабатической границе), либо диагональ замкнута накоротко (аналогично нулевому тепловому сопротивлению границы). Это эквивалентно тому, что эквивалентное сопротивление моста упрощается до сопротивления параллельной цепи с ветвями: $2R_1$ и $2R_2$ [105].

В этом случае тепловые сопротивления равны:

$$R_1 = \frac{h_0}{2\lambda_1} \cdot \frac{S_0}{S_1}, \quad (2.22)$$

$$R_2 = \frac{h_0}{2\lambda_2} \cdot \frac{S_0}{S_2}, \quad (2.23)$$

Подставляя их в выражение для эквивалентного сопротивления моста R_0 , можно получить выражение для теплопроводности λ_0 комбинированного образца.

Следует также отметить, что для расчётов приведенного сопротивления комбинированных тепло ограждающих конструкций зданий «Сводом правил» [111] регламентирован аналогичный подход, хотя в таком случае температурное поле на наружной поверхности конструкции неравномерно — теплоотдача в окружающее воздушное пространство не обеспечивает выравнивания температуры наружной поверхности теплоотдающей стенки.

Для проверки адекватности предлагаемой модели комбинированного образца были проведены оценочные расчёты и экспериментальные исследования теплопроводности на двухкомпонентных образцах, состоящих из обечайки из органического стекла с помещенным в сквозное центральное отверстие ТФМ на основе силиксана СКТН марки А с наполнителем из порошка AlN (см. Приложение В).

Оценочные расчеты выполнены в программе *ELCUT* [112] методом конечных элементов. Визуализация температурного поля и изменение температуры по толщине образца представлены на рисунках 2.16 и 2.17 соответственно.

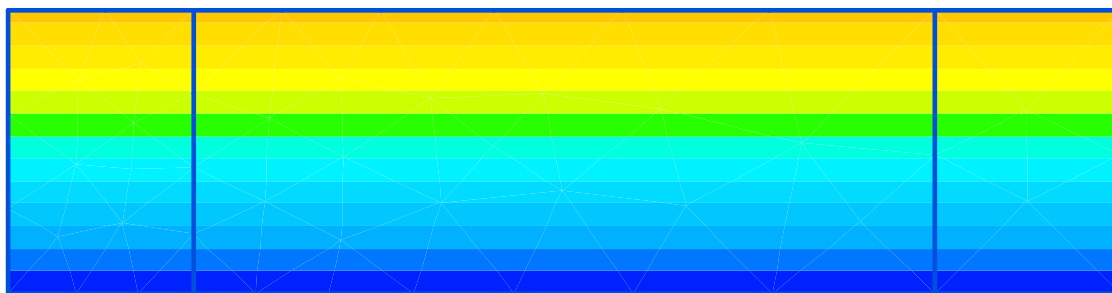


Рисунок 2.16 – Визуализация температурного поля комбинированного образца (*ELCUT*) [105]

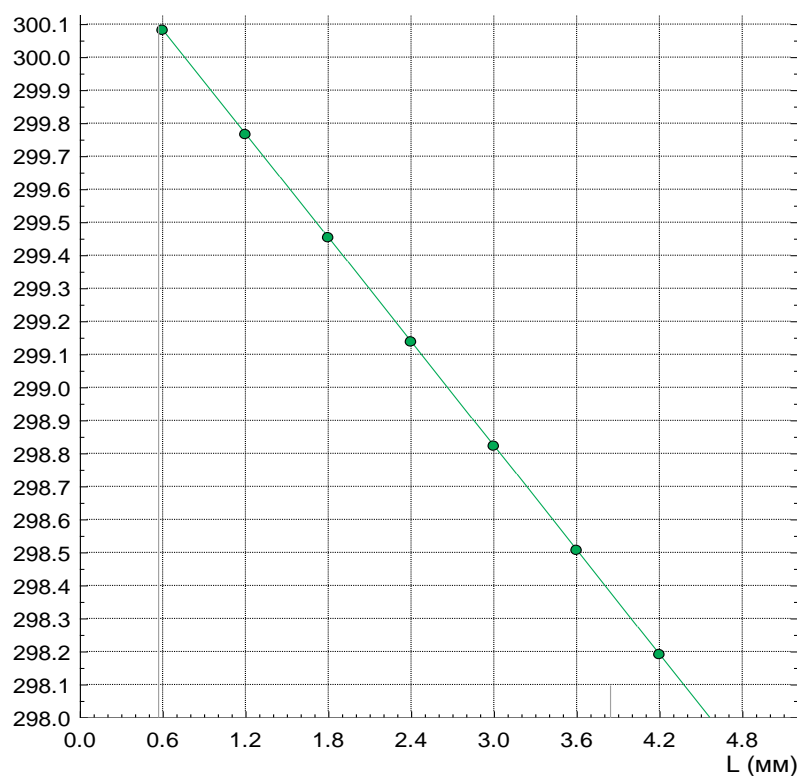


Рисунок 2.17 – Расчётное распределение температуры по толщине образца [105]

В расчётах приняты следующие условия однозначности [105]:

- стационарная задача в плоской геометрии;
- внутренние и наружные боковые поверхности адиабатические;
- нижняя поверхность образца (холодная) изотермическая;
- теплопроводность ТФМ — $1,45 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$;
- теплопроводность образца из оргстекла — $0,23 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$;
- тепловыделение внутри образца отсутствует.

Исследование теплопроводности образцов из оболочки оргстекла и ТФМ из СКТН марки А+AlN и полиуретан+AlN проводилось в диапазоне температур от 25 до 100 °С. Результаты анализа данных экспериментальных измерений теплопроводности, полученных на 11-ти образцах, приведены на рисунке 2.18

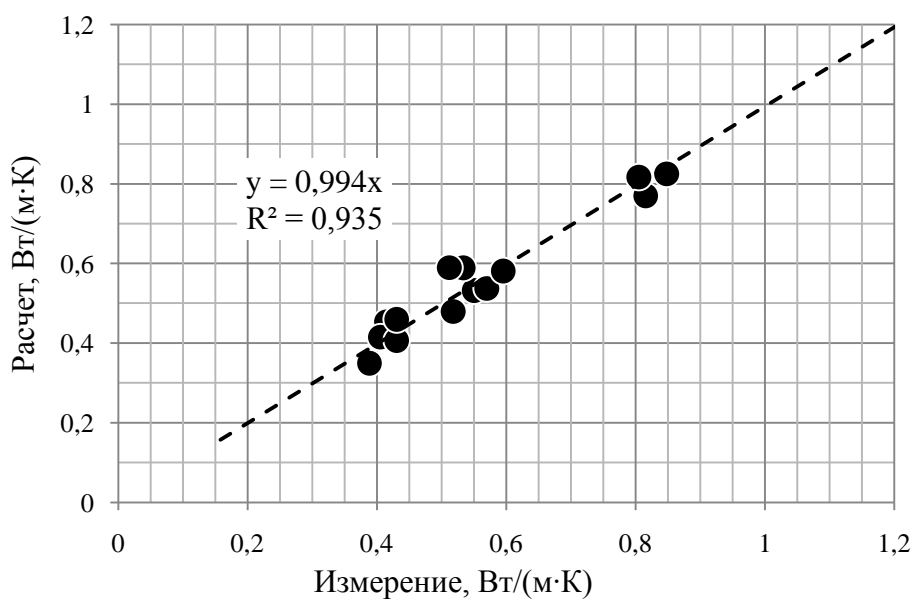


Рисунок 2.18 – Сравнение расчётных и измеренных значений теплопроводности образцов [105]

Отклонение расчётных и экспериментальных значений теплопроводности образцов вычислялось по отношению:

$$\frac{\lambda_{\text{изм}} - \lambda_{\text{расч}}}{\lambda_{\text{изм}}}, \quad (2.24)$$

Результаты вычислений в диапазоне изменения теплопроводности от 0,2 до 1,4 Вт/(м·К) приведены на рисунке 2.19.



Рисунок 2.19 – Сравнение расчётных и измеренных значений теплопроводности образцов [105]

Из полученных данных следует, что относительное среднеквадратическое отклонение по выборке составляет $\pm 6\%$. Следовательно, согласие расчётных и экспериментальных значений теплопроводности следует признать удовлетворительным, а для повышения точности измерений теплопроводности исследуемых образцов могут использоваться комбинированные образцы.

2.5.4 Оценка погрешности измерений

Погрешность измерений теплопроводности образцов ТФМ — это погрешность косвенного измерения коэффициента λ_0 по формулам (2.11) и (2.12). Рассмотрим оценки вклада погрешностей сомножителей и слагаемых формулы (2.11) в погрешность теплопроводности образца [105].

Погрешность измерения масс образцов, их размеров, и расчета величины σ_C вносит вклад менее 1 %.

Вклад погрешности отношения n_o/n_t оценен по повторяемости результатов многократных измерений на образце из меди. Эта составляющая погрешности является случайной и равна $\pm 5\%$ при доверительной вероятности 0,954.

По результатам калибровки измерителя оценена погрешность коэффициента K_T , которая составляет $\pm 4\%$ при доверительной вероятности 0,954. Эта погрешность проявляется в определении коэффициента λ_0 как систематическая, поскольку K_T в дальнейшем используется в качестве постоянной величины измерителя теплопроводности. Поскольку знак этой погрешности в конкретном измерении неизвестен, то поправка в результат введена быть не может, в результате чего она суммируется с остальными как случайная.

Погрешность, связанная с оценкой K_T определяется показателями точности воспроизведения значения теплопроводности стандартного образца. Предельно допускаемая погрешность теплопроводности стандартных образцов лежит в диапазоне от 3 до 5 %, что соответствует расширенной неопределенности $U_{0,99}$.

В случае, когда измеряемые образцы имеют ту же теплопроводность, что и мера теплопроводности, погрешность измерений практически равна погрешности меры. Однако, как правило, в технических измерениях такой случай не реализуется. Стандартная калибровка измерителя ИТ- λ -400 проводится в одной

точке — по стандартному образцу из кварцевого стекла. Вследствие чего, на концах диапазона измерений в измеренных значениях теплопроводности различных образцов возникают систематические отклонения (см. рисунок 2.12).

Необходимо также учитывать, что погрешность измеренного значения теплопроводности образца зависит от вклада в конечный результат поправки P_K . Поясним этот факт на расчётном примере:

Из формул (2.11) и (2.12) следует:

$$\frac{h_o}{\lambda_o} = \frac{n_o S_o (1 + \sigma_o)}{n_t K_T} - P_K = \frac{A_o}{K_T} - P_K \quad (2.25)$$

Погрешность определения отношения $y = h_o / \lambda_o$ (для упрощения анализа — сначала принимается без учёта погрешности геометрии образца и отношения n_o / n_t) определяется по формуле:

$$\delta y = \frac{1}{y} \left[\left(\frac{dy}{dK_T} \Delta K_T \right)^2 + \left(\frac{dy}{dP_K} \Delta P_K \right)^2 \right]^{1/2} = \frac{1}{\left(\frac{A_o}{K_T} - P_K \right)} \sqrt{\left(\frac{A_o}{K_T} \right)^2 \delta K_T^2 + P_K^2 \delta P_K^2} \quad (2.26)$$

Таким образом, погрешность δy зависит от отношения $A_1 = \frac{P_K}{A_o / K_T}$. Её зависимость иллюстрируется в таблице 2.16 (при $\delta K_T = \delta P_K = \pm 5\%$).

Таблица 2.16 – Зависимость погрешности δy от отношения A_1 [105]

A_1	$\delta y, \%$	$\delta \lambda, \%$
0	± 5	$\pm 7,14$
0,05	$\pm 1,11 \cdot 5 = \pm 5,55$	$\pm 7,53$
0,10	$\pm 1,247 \cdot 5 = \pm 6,235$	$\pm 8,05$
0,20	$\pm 1,63 \cdot 5 = \pm 8,15$	$\pm 9,5$

С учётом погрешности A_o , которая определяется как геометрическая сумма погрешностей измерения размеров образца ($\pm 1\%$) и отношения n_o / n_t (повторяемость $\pm 5\%$) получаем зависимость погрешности теплопроводности образца от величины отношения A_1 .

Значение отношения A_1 можно поддерживать в требуемых пределах (желательно не более 0,15) калибровкой по нескольким мерам теплопроводности предполагаемом диапазоне значений теплопроводности образцов и толщины образца, которая влияет на отношение n_o / n_t .

Таким образом, погрешность измеренных значений коэффициента λ_0 определяется погрешностями измерения отношений n_0/n_i , h_0/λ_0 и коэффициента K_T . Погрешность измеренных значений λ_0 в проведенных экспериментах не превышала $\pm 9\%$ при доверительной вероятности 0,954, что отвечает расширенной неопределенности $U_{0,95} = 9\%$. При доверительной вероятности 0,997 погрешность равна $\pm 14\%$.

В эксплуатационной документации [86] на измеритель теплопроводности ИТ- λ -400 приведена предельная допускаемая погрешность измерения коэффициента теплопроводности образца, равная $\pm 10\%$. Эта погрешность оценивается по СКО среднего, которое вычисляется по пяти измерениям, и по коэффициенту Стьюдента для числа степеней свободы, равного 4, при доверительной вероятности 0,95.

Предлагаемый способ калибровки измерителя более детальный, в отличие от нормируемого эксплуатационной документацией. Данная калибровка предполагает использование дополнительных стандартных образцов со значениями теплопроводности, находящиеся в диапазоне предполагаемых значений исследуемых образцов ТФМ. Это обстоятельство повышает точность калибровки, а именно: близость измеренного значения к истинному (действительному) значению величины (термин 5.7 [83]). В качестве одного из вариантов, обеспечивающих наличие образцов с различной теплопроводностью в предполагаемом диапазоне измерений, предлагается применение комбинированных образцов с известной теплопроводностью их применяемых материалов.

2.6 Статистическое управление качеством ТФМ на стадии производства

Стадия производства ТФМ, как и любой другой продукции, включает их изготовление и контроль качества количественных и (или) качественных характеристик свойств продукции (определение 7.2 из [113]). Контроль качества продукции иногда приводит к дополнительным финансовым затратам, что неприемлемо для МИП, поскольку контроль осуществляется на готовой партии

продукции, которая уже изготовлена и в некоторых случаях несоответствие может быть неисправимым. Поэтому такой подход к контролю качества сказывается на стоимости конечного продукта, что, в свою очередь, влияет на экономические показатели развития МИП.

Во избежание производства продукции несоответствующего качества при минимальных затратах, необходимо использовать стратегию предупреждения потерь, которая заключается в проведении своевременных мероприятий по улучшению процесса производства, основанных на сборе и анализе информации о самом процессе, то есть статистическом управлении процессом производства.

Статистическое управление качеством — это та часть управления качеством, которая базируется на применении методов математической статистики (определение 1.1.7 из [114]).

Согласно ГОСТ Р ИСО 7870-2-2015 [115] «Статистическое управление процессом представляет собой методологию установления и поддержания процесса на приемлемом и стабильном уровне, обеспечивающем соответствие продукции и услуг установленным требованиям». Применение и выбор различных статистических методов описаны в ГОСТ Р ИСО/ТС 10017-2005 [116], и предназначены для реализации п. 6.1, 7.1.5 и 9.1 ГОСТ Р ИСО 9001-2015 [18]. Статистические методы позволяют лучше использовать полученные данные, помогая принимать правильные управленческие решения, тем самым повышая качество продукции и процессов в целях удовлетворения потребителя.

Согласно теории контрольных карт, любой процесс обладает вариабельностью или изменчивостью. В одном случае, изменчивость вызывается случайными (внутренними, неконтролируемыми) разнообразными причинами, которые очень сложно выявить. В этом случае процесс является управляемым. В другом случае, вариабельность представляет изменение в процессе, которое вызвано влиянием «особых» причин, как правило, внешних факторов.

В ходе определения состояния процесса с применением контрольных карт могут возникать ошибки первого и второго рода.

Ошибка первого рода заключается в принятии решении о том, что процесс вышел из состояния статистической управляемости, в то время как он находится в управляемом процессе. Ошибка второго рода заключается в принятии решении о том, что процесс находится в управляемом виде, тогда как он неуправляем. Ошибки первого и второго рода приводят к существенным экономическим потерям, что не приемлемо для МИП [117].

Основным инструментом статистического управления процессом производства является применение контрольных карт — карт с верхней и нижней контрольными границами, на которые наносят значения некоторого статистического показателя для последовательности выборок или подгрупп во времени или по номерам выборок. Такая карта обычно содержит центральную линию, позволяющую выявить тенденции смещения наносимых точек к одной из контрольных границ (термин 3.3.1 из [114]).

Наиболее распространенными видами карт статистического контроля процесса являются контрольные карты Шухарта, показывающие, находится ли процесс в состоянии статистической управляемости (термин 3.3.3 из [114]). Различают контрольные карты Шухарта двух типов — для количественных и альтернативных данных. Для каждой контрольной карты возможны две ситуации — значения параметров либо заданы, либо не заданы.

В связи с тем, что на качество ТФМ влияет множество факторов (см. рисунок 1.5) и спрогнозировать точное значение того или иного свойства сложно, то для статистического контроля качества ТФМ выбраны количественные контрольные карты. Такие карты применяют для обнаружения отклонений наблюдаемых характеристик, которые вызваны неслучайными причинами, и перехода процесса в состояние статистической управляемости.

Для контроля качества ТФМ целесообразно использовать распространенные формы контрольных карт, а именно: карты средних \bar{X} и размахов R . Следует отметить, что применение контрольных карт для количественных данных предполагает, что контролируемый параметр подчиняется распределению Гаусса.

Построение графиков проводилось с помощью программы *Statistica*. Результаты построения графиков представлены на рисунке 2.20. Контрольные границы по обе стороны от центральной линии строились на расстоянии 3σ , где σ – известное стандартное отклонение совокупности.

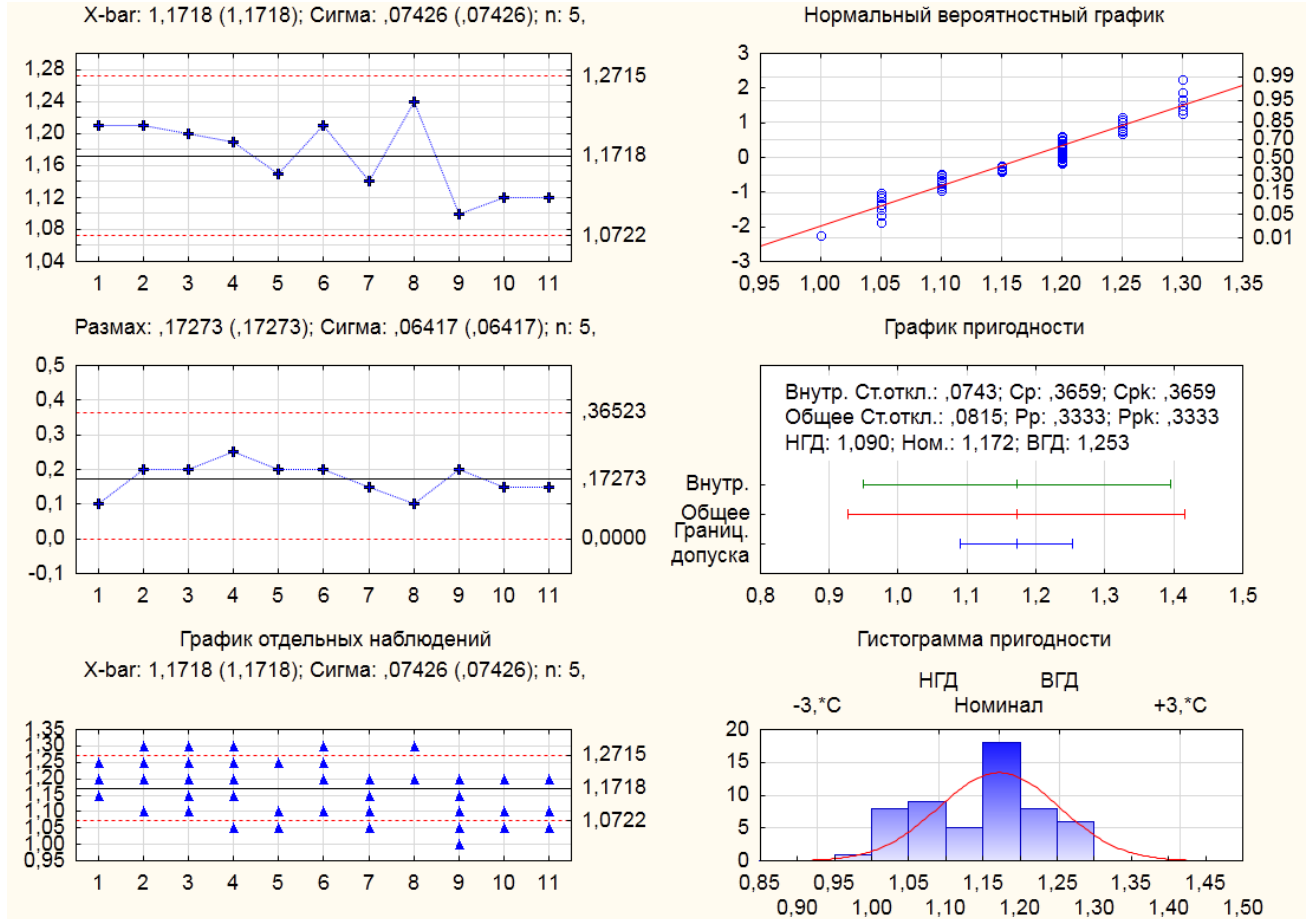


Рисунок 2.20 – Контрольные карты Шухарта

Анализируя полученные контрольные карты можно сделать следующий вывод: явно присутствует систематический убывающий линейный тренд процесса, неслучайный / циклический участок изменчивости процесса. Вероятные причины такого явления рассмотрены в подразделе 1.4 с помощью причинно-следственной диаграммы Исикавы. Поскольку точки процесса соответствуют двум критериям, то согласно [115] процесс можно считать неуправляемым, что указывает на необходимость выявления и устранения основных причин, вызывающих такую изменчивость.

Подход на основе статистического метода управления качеством производства ТФМ внедрен предприятием ООО «СТОЛП» в виде разработанного

стандарта организации (СТО) (приложение Г), что позволило за счет контроля процесса производства снизить количество несоответствующей продукции на 10–15 % (Приложение А, Акт внедрения ООО «СТОЛП»). Кроме того, статистический метод управления качеством внедрен в учебный процесс в дисциплинах «Метрология» [118] и «Основы научных исследований» для подготовки специалистов и бакалавров (Приложение А, Акт внедрения ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет аэрокосмического приборостроения»).

2.7 Выводы к разделу 2

1. Разработана квалиметрическая модель оценки показателей качества ТФМ методом экспертного ранжирования, согласно которой основными показателями качества ТФМ являются: теплопроводность, длительно допустимая рабочая температура, пробивное напряжение, удельное объёмное электрическое сопротивление, электрическая прочность, относительное удлинение в момент разрыва, предел прочности при растяжении, твёрдость по Шору, сопротивление изоляции, поверхностное или удельное поверхностное электрическое сопротивление и условная вязкость. При этом, существует высокая степень согласованности оценок экспертов, поскольку коэффициент конкордации $W=0,93$, а критерий согласия χ^2 Пирсона, равный 162,5, превышает табличное значение.

2. С помощью квалиметрической оценки методом экспертного ранжирования подобраны модели измерителей теплопроводности для проведения научных исследований — ИТ-λ-400 и для контроля качества ТФМ при их производстве — ИТЭМ-1М.

3. В контексте повышения эффективности и результативности деятельности по исследованию показателей качества ТФМ предложен рациональный подход взаимодействия ОУ ВО и МИП, который заключается в предоставлении ОУ ВО инжиниринговых услуг по научно-техническому сопровождению разработок МИП на базе УИК.

4. В контексте обеспечения качества продукции за счёт применения системы менеджмента измерений, рассмотрен метод калибровки измерителя

теплопроводности ИТ-λ-400, на котором производится исследование ТФМ, а также предложен способ калибровки по комбинированным образцам, уточняющий калибровку по нормативной документации, и тем самым повышая её точность.

5. С целью повышения качества ТФМ на стадии производства, рассмотрен метод статистического управления качеством ТФМ на стадии производства и на основе применения контрольных карт Шухарта.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ТФМ

В данном разделе приведены результаты экспериментальных исследований теплопроводности вновь разработанных ТФМ и определены составы и объёмные содержания компонент, при которых достигается значение теплопроводности не менее 1 Вт/(м·К) с сохранением оптимальных значений физико-механических характеристик.

3.1. Теплопроводность связующего и наполнителя

Как отмечено в подразделе 1.6, в диссертации для вновь разработанных ТФМ с наполнителями из порошков SiO_2 , SiC , Al_2O_3 , AlN и BN в качестве связующего выбраны: кремнийорганический каучук СКТН [40], полиуретановые композиции СУРЭЛ-7 [51], СУРЭЛ-27[52] и диановая эпоксидная смола марки ЭД-20 [56]. Справочные значения теплопроводности связующих представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Справочные значения коэффициентов теплопроводности полимерных связующих [47]

Материал	Теплопроводность при (20–25) °С, Вт/(м·К)
Кремнийорганический каучук	0,2–0,29
Полиорганосилоксановая жидкость	0,15 (ПМС-50); 0,16 (ПМС-100)
Эпоксидная смола	0,17–0,20
	0,24 (ЭД-20)
	0,2
Полиуретановый компаунд холодного отверждения	0,19 (ж); 0,25 (тв)
	0,5 (АДВ-13-2)
	0,4 (АДВ-69)
	0,315
	0,16–0,6

В связи с тем, что теплопроводность связующего оказывает существенное влияние на теплопроводность ТФМ в целом, важно знать точное значение теплопроводности, а не диапазон её изменения из справочной или нормативной документации. Кроме того, точное значение теплопроводности необходимо и при дальнейшем моделировании эффективной теплопроводности ТФМ.

На рисунках 3.1–3.3 представлены результаты исследования теплопроводности образцов полимерных связующих.

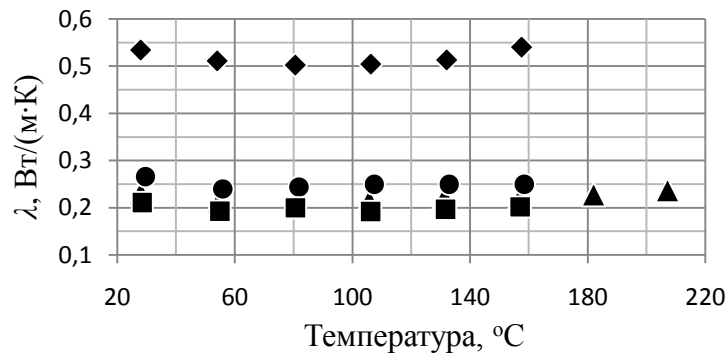


Рисунок 3.1 – Теплопроводность силикоанового каучука: ● – СКТН-Д; ▲ – СКТН-А; ■ – СКНТ-Д+ПМС-50 (20 масс. %); ◆ – СКТ

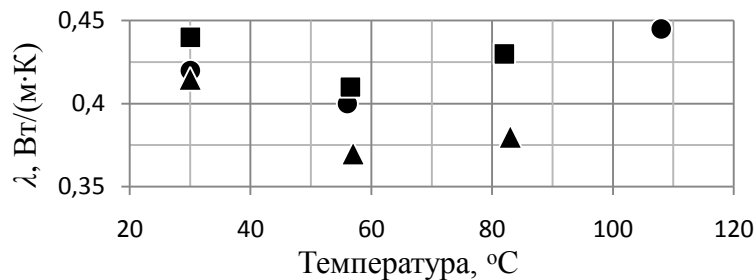


Рисунок 3.2 – Теплопроводность полиуретана: ● – СУРЭЛ-27; ■ – СУРЭЛ-7; ▲ – СУРЭЛ-7+ПМС-50 (3 масс. %)

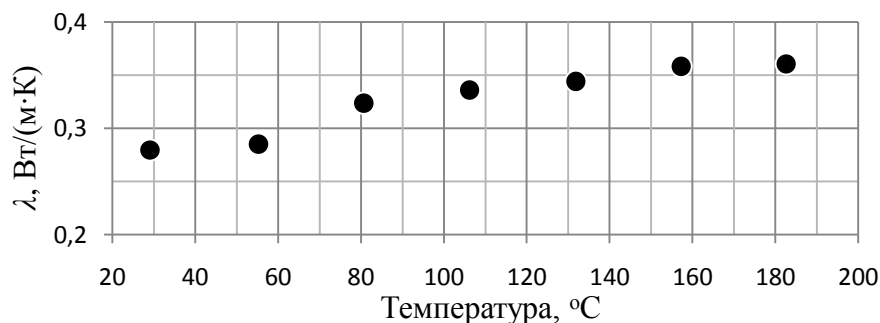


Рисунок 3.3 – Теплопроводность диановой эпоксидной смолы марки ЭД-20

Видно, что теплопроводность силикоанов и полиуретанов в исследуемом диапазоне температур почти не изменялась (см. рисунки 3.1 и 3.2). Добавление в

СКТН-Д 20-ти масс. % ПМС-50 привело к снижению теплопроводности примерно на 40 %. Добавление ПМС-50 к СУРЭЛ-7, также привело к снижению теплопроводности. Теплопроводность смолы марки ЭД-20 в исследуемом диапазоне температур монотонно возрастает примерно в 1,5 раза (см. рисунок 3.3).

В таблице 3.2 помещены справочные значения теплопроводности [119, 120, 121] кристаллических соединений, из которых получены порошки, применяемые в диссертации в качестве наполнителей.

Таблица 3.2 – Справочные значения теплопроводности наполнителей

Соединение	Теплопроводность кристаллов при температуре 20–25 °С, Вт/(м·К)
$\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$	34; 40
αBN	180 (α) гекс.
SiC	360 (β) куб.
SiO_2	6,82–11,4; 14,3
AlN	200–300

3.2. Теплопроводность ТФМ на основе силоксана

На рисунках 3.4–3.11 представлены результаты исследования теплопроводности двухкомпонентных ТФМ, связующим которых является силоксан, в виде зависимостей теплопроводности образцов от объёмного содержания наполнителя при температуре 25 ± 5 °С и от температуры.

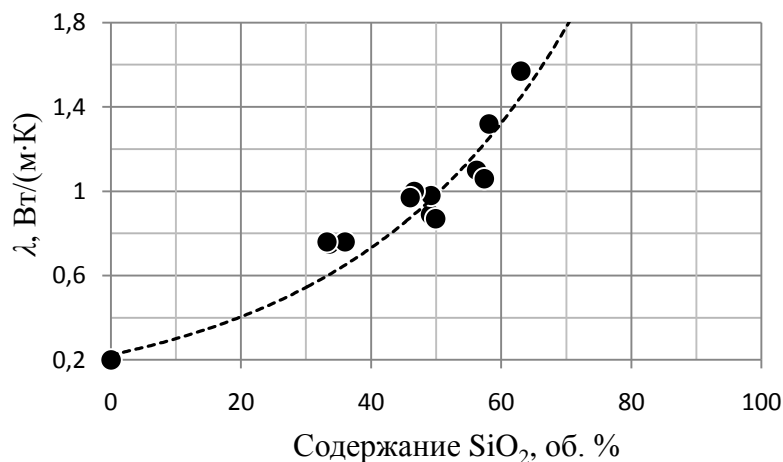


Рисунок 3.4 – Зависимость теплопроводности ТФМ «силоксан– SiO_2 » от содержания SiO_2 .

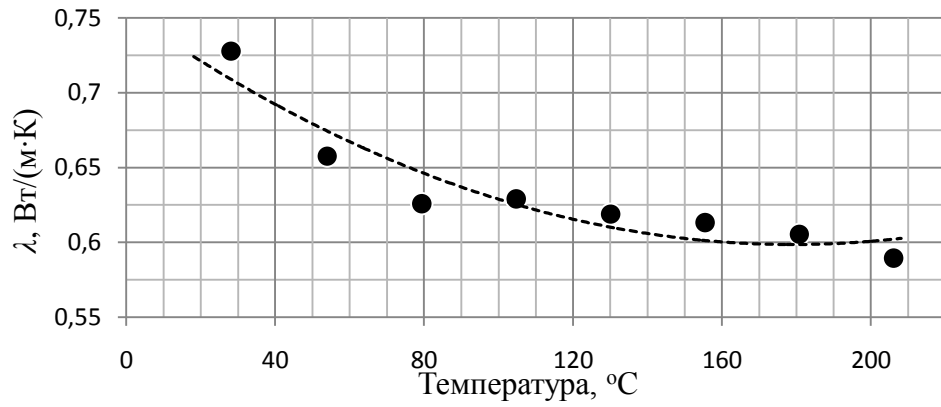


Рисунок 3.5 – Зависимость теплопроводности ТФМ «силоксан–SiO₂» от температуры при содержании SiO₂ 34 об. %

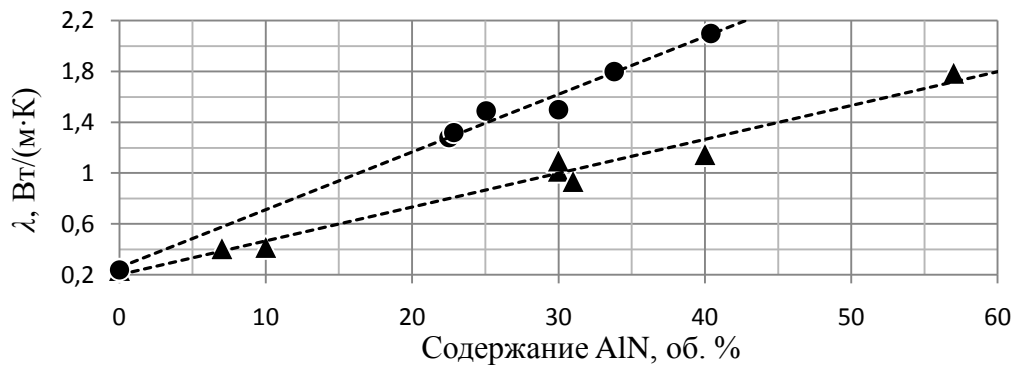
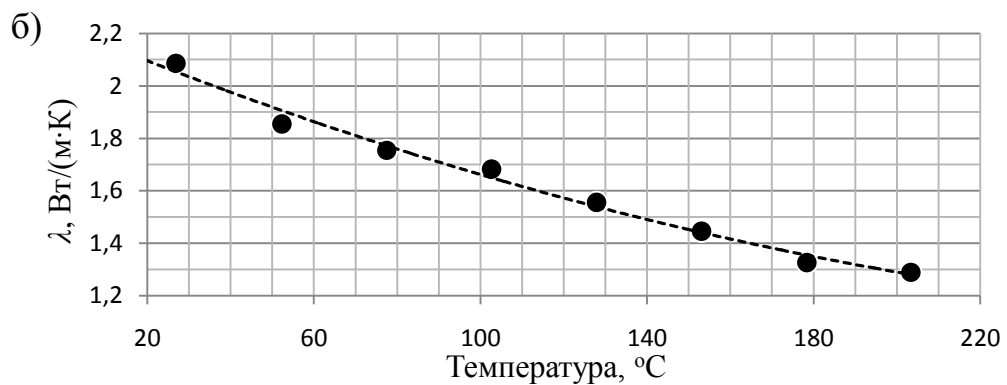
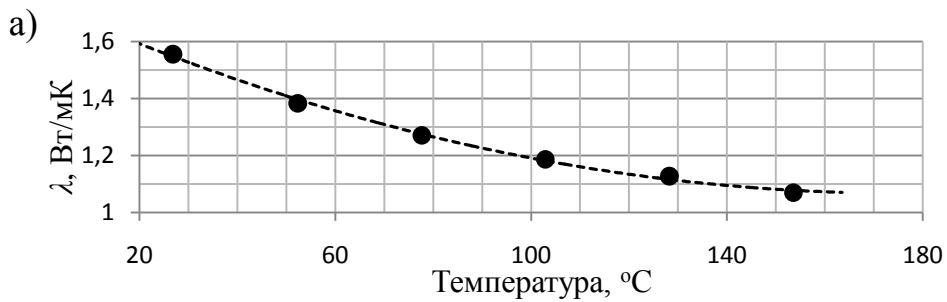


Рисунок 3.6 – Зависимость теплопроводности ТФМ «силоксан–AlN» от содержания AlN: ● – «белый»; ▲ – «серый»



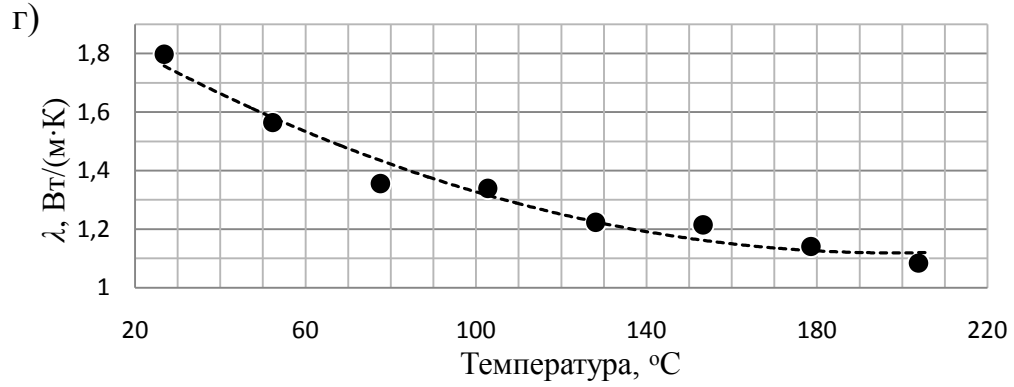
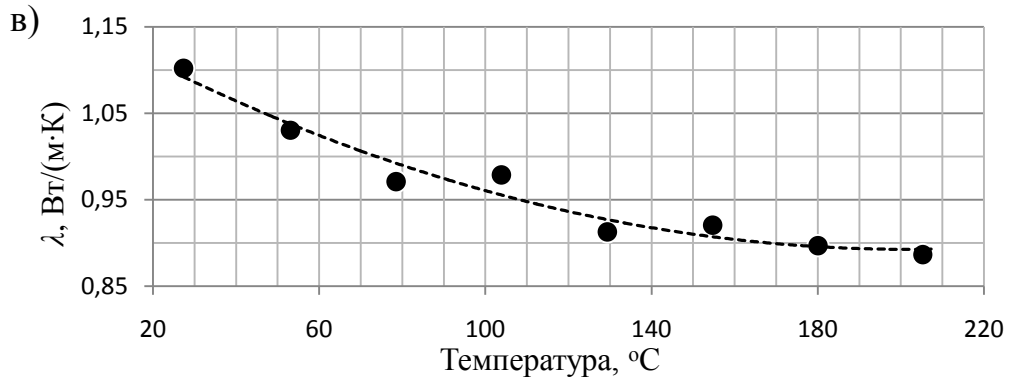


Рисунок 3.7 – Зависимости теплопроводности ТФМ «силоксан–AlN» от температуры при содержании AlN: а – 30 об. %; б – 40 об. %; в – 30 об. %; г – 57 об. %; «белый» – а и б; «серый» – в и г

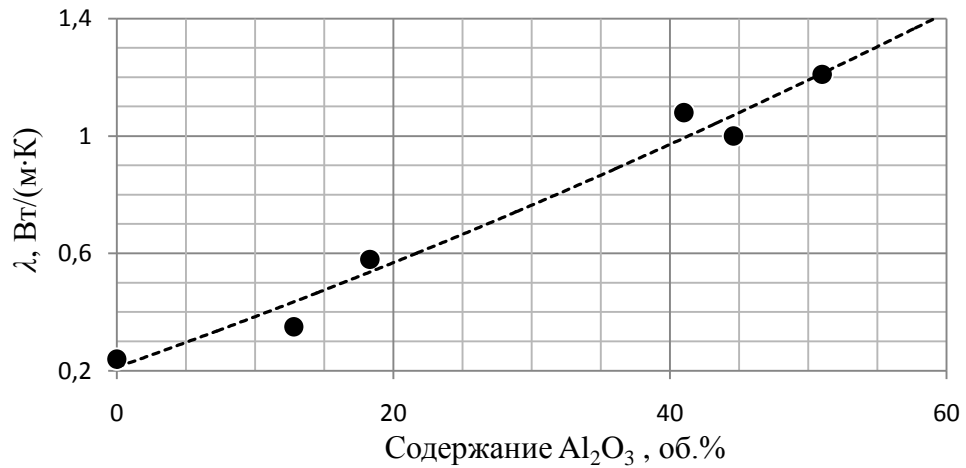


Рисунок 3.8 – Зависимость теплопроводности ТФМ «силоксан– Al_2O_3 » от содержания Al_2O_3

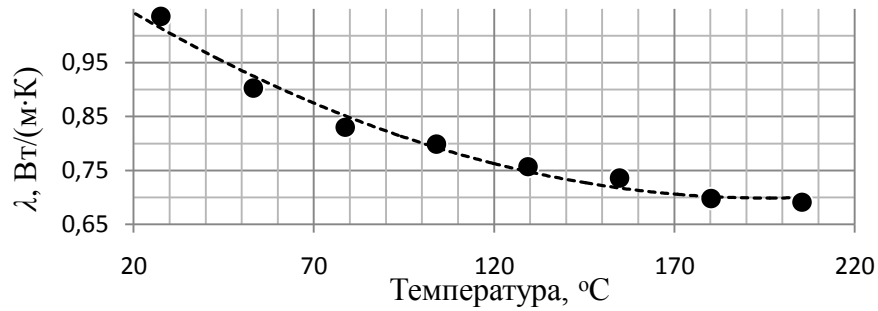


Рисунок 3.9 – Зависимость теплопроводности ТФМ «силоксан–Al₂O₃» от температуры при содержании Al₂O₃ – 47 об. %

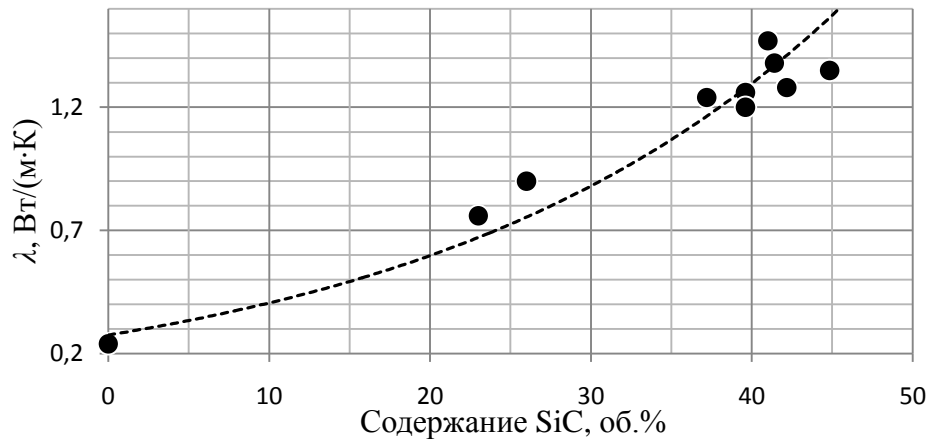


Рисунок 3.10 – Зависимость теплопроводности ТФМ «силоксан–SiC» от содержания SiC

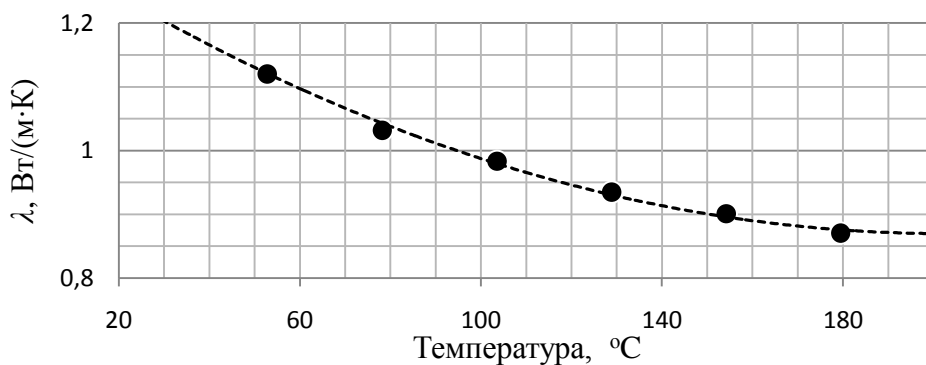


Рисунок 3.11 – Зависимость теплопроводности ТФМ «силоксан–SiC» от температуры при содержании SiC – 37 об. %

Зависимости на рисунках 3.4-3.11 демонстрируют снижение теплопроводности всех исследованных ТФМ с ростом температуры, что связано с уменьшением теплопроводности наполнителя. При этом наблюдается пропорциональная зависимость температурного коэффициента теплопроводности

от значения эффективной теплопроводности ТФМ, а, следовательно, и от объёмного содержания наполнителя (рисунок 3.12).

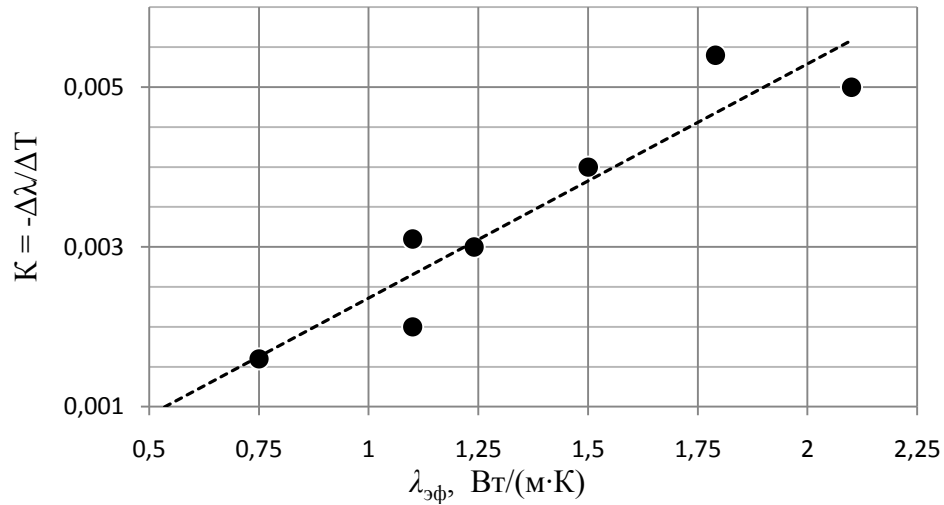


Рисунок 3.12 – Зависимость температурного коэффициента эффективной теплопроводности К ТФМ от $\lambda_{эф}$ при температуре 20 °С

3.3. Теплопроводность ТФМ на основе полиуретана

На рисунках 3.13–3.16 представлены результаты исследований зависимости теплопроводности образцов двухкомпонентных ТФМ, связующим которых является полиуретановая композиция СУРЭЛ-7, от объёмного содержания порошкообразного наполнителя при температуре 25 ± 5 °С.

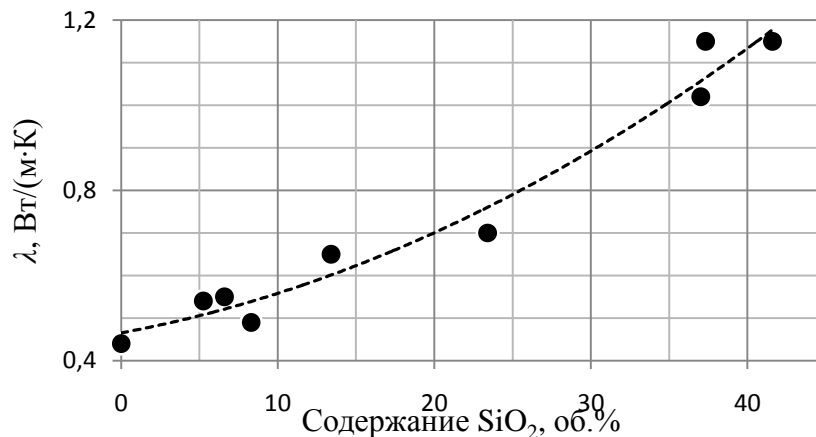


Рисунок 3.13 – Зависимость теплопроводности ТФМ «СУРЭЛ-7– SiO_2 » от содержания SiO_2

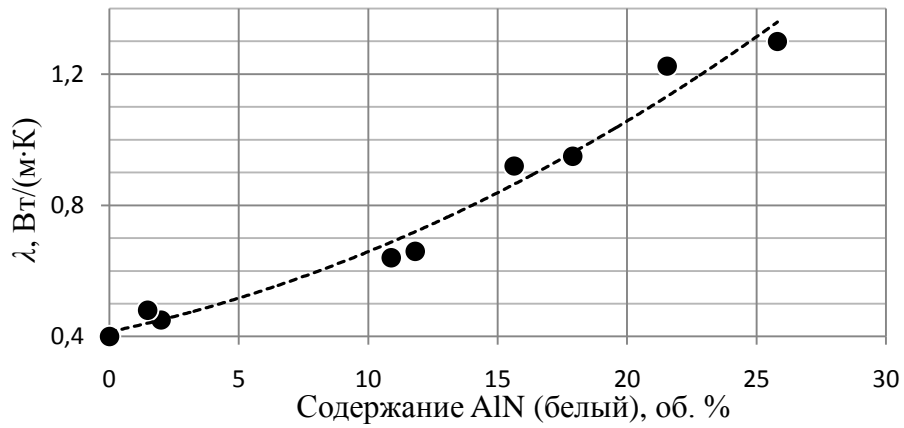


Рисунок 3.14 – Зависимость теплопроводности ТФМ «СУРЭЛ-7–AlN (белый)» от содержания AlN (белый)

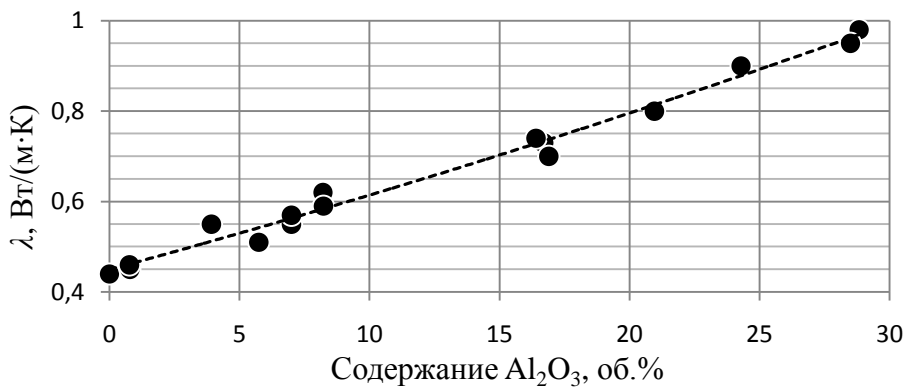


Рисунок 3.15 – Зависимость теплопроводности ТФМ «СУРЭЛ-7–Al₂O₃» от содержания Al₂O₃

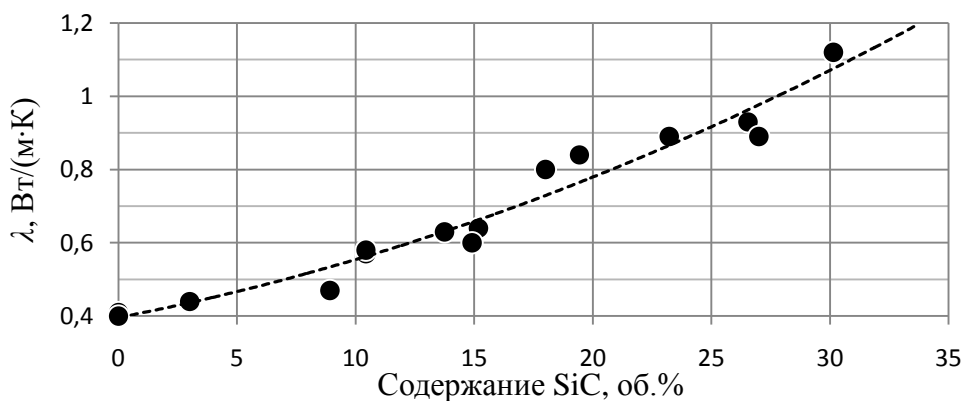


Рисунок 3.16 – Зависимость теплопроводности ТФМ «СУРЭЛ-7–SiC» от содержания SiC

Из рисунков 3.13–3.16 следует, что теплопроводность ТФМ на основе полиуретановой композиции с увеличением объёмного содержания наполнителя растёт, но остаётся практически неизменной во всём исследованном диапазоне температуры (рисунок 3.17). Поскольку температура размягчения ТФМ на основе

полиуретана является низкой, то при температуре от 70 до 100 °С (в зависимости от объёмного содержания и типа наполнителя) происходит изменение размеров образца, что сужает диапазон измерения теплопроводности ТФМ на основе полиуретана.

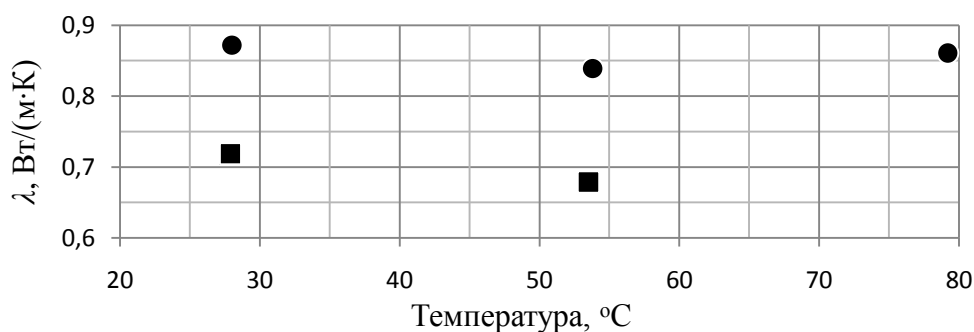


Рисунок 3.17 – Зависимость теплопроводности ТФМ «СУРЭЛ-7–наполнитель» от температуры: ● – 23 об. % SiC; ■ – 23 об. % SiO₂

3.4. Теплопроводность ТФМ на основе эпоксидной смолы

Результаты измерений теплопроводности ТФМ на основе эпоксидной смолы марки ЭД-20 с разными наполнителями представлены на рисунках 3.18–3.25.

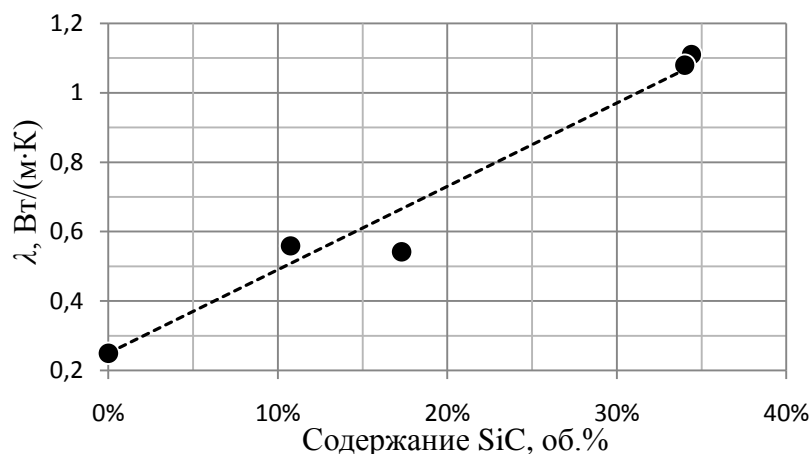


Рисунок 3.18 – Зависимость теплопроводности ТФМ «ЭД-20–SiC» от содержания SiC

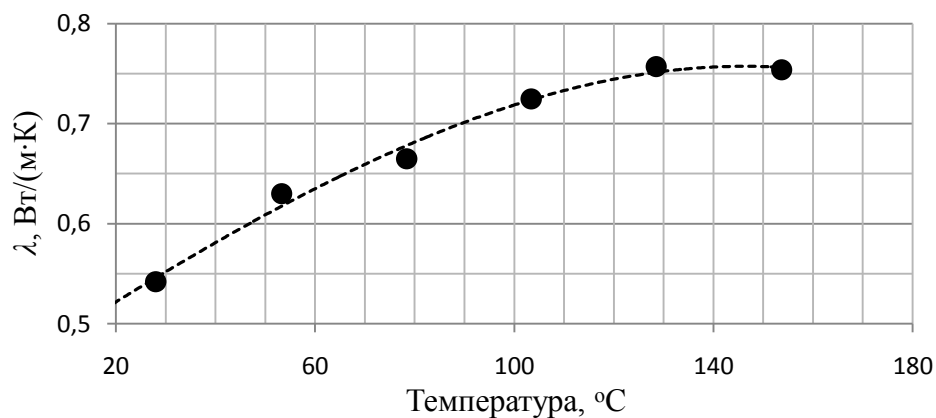


Рисунок 3.19 – Зависимость теплопроводности ТФМ «ЭД-20-SiC (17,3 об. %)» от температуры

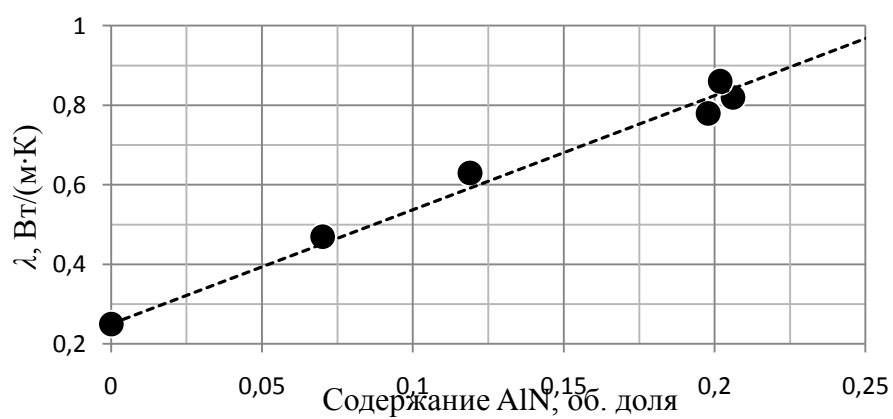


Рисунок 3.20 – Зависимость теплопроводности ТФМ «ЭД-20-AlN» от содержания AlN

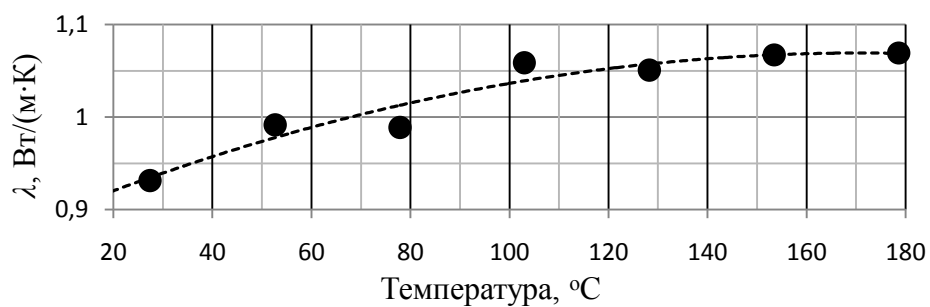


Рисунок 3.21 – Зависимость теплопроводности ТФМ «ЭД-20-AlN (17,4 об.%)» от температуры

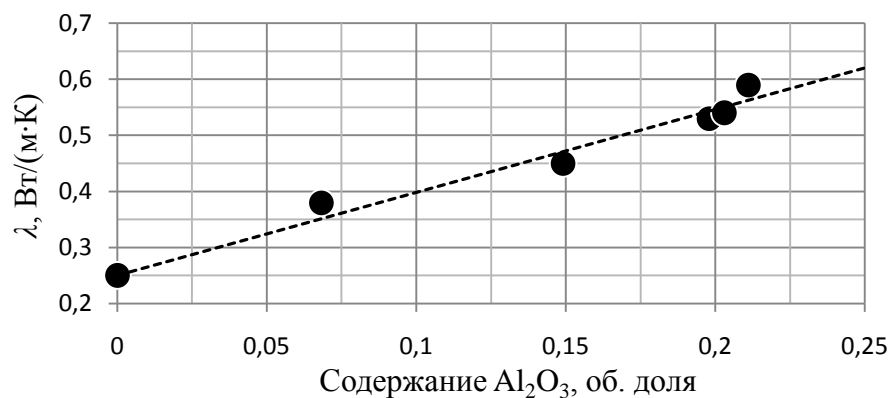


Рисунок 3.22 – Зависимость теплопроводности ТФМ «ЭД-20– Al_2O_3 » от содержания Al_2O_3

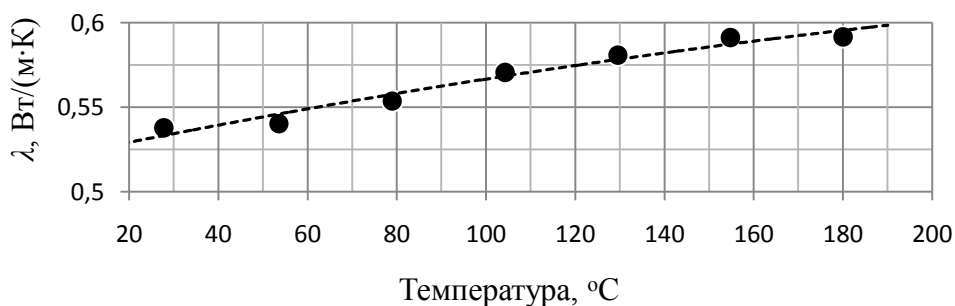


Рисунок 3.23 – Зависимость теплопроводности ТФМ «ЭД-20– Al_2O_3 (19,8 об. %)» от температуры

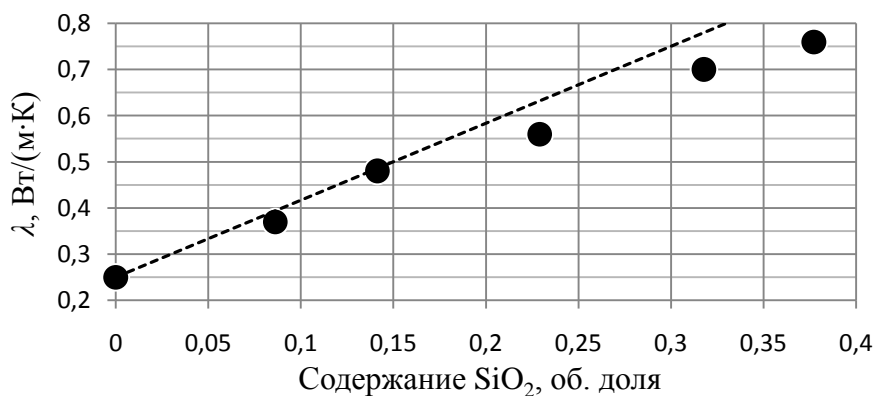


Рисунок 3.24 – Зависимость теплопроводности ТФМ «ЭД-20– SiO_2 » от содержания SiO_2

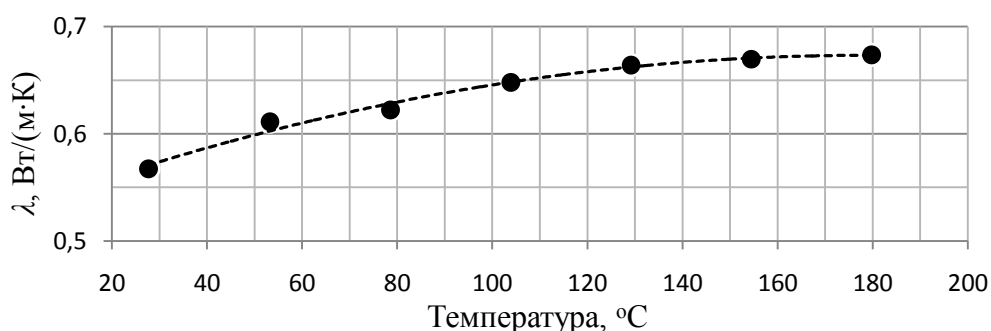


Рисунок 3.25 – Зависимость теплопроводности ТФМ «ЭД-20–SiO₂ (23 об.%)» от температуры

В подразделах 1.2 и 1.3 показано, что необходимое значение теплопроводности ТФМ, предназначенных для теплопроводящих диэлектрических покрытий в РЭУ и ПУ, должно быть не менее 1 Вт/(м·К). В связи с этим определено объёмное содержание наполнителей с различными связующими, при котором достигается данное значение теплопроводности (таблица 3.3).

Таблица 3.3 – Объёмное содержание наполнителей, при котором значение коэффициента теплопроводности $\lambda_{\text{эф}}$ ТФМ составляет не менее 1 Вт/(м·К) при температуре 25±5 °С.

Наполнитель	Объёмное содержание наполнителя, при котором $\lambda_{\text{эф}} \geq 1$ Вт/(м·К) при 25±5 °С, %		
	Связующее		
	СКТН-А	СУРЭЛ-7	ЭД-20
SiO ₂	50	35	53
AlN (белый)	17	18	26
AlN (серый)	33 ^{*)}	15	-
αAl ₂ O ₃	40	30	50
SiC	33	27	32

^{*)} – образцы с крупными агрегатами наполнителя

3.5. Выводы к разделу 3

1. Выполнено экспериментальное исследование теплопроводности вновь разработанных образцов ТФМ на основе связующего из силоксана, полиуретана и эпоксидной смолы с порошкообразным наполнителем из SiO₂, AlN (белый), AlN (серый), Al₂O₃ и SiC.

2. Получены зависимости теплопроводности ТФМ от температуры, согласно которым с ростом температуры образцов ТФМ на основе силоксана

теплопроводность уменьшается, на основе эпоксидной смолы — возрастает, а на основе полиуретана — остаётся практически не изменной.

3. Определено объёмное содержание наполнителей во вновь разработанных ТФМ, при котором достигается необходимое значение теплопроводности — не менее $1 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$.

4. МОДЕЛИРОВАНИЕ ОСНОВНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ КАЧЕСТВА ТФМ – ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

В целях повышения качества выпускаемой продукции и снижения количества брака на стадии производства может ставиться задача моделирования (прогнозирования) показателя качества на стадии разработки. При моделировании целесообразно использовать сочетание теоретических и экспериментальных методов, что позволит повысить его точность. В связи с этим в данном разделе рассматриваются методы моделирования эффективной теплопроводности ТФМ.

4.1. Моделирование эффективной теплопроводности ТФМ на основе теории обобщённой проводимости

Теоретические исследования и методы моделирования теплопроводности ФМ рассмотрены во многих научных работах [122, 124]. Тем не менее, количество работ по этой теме продолжает расти. Это связано с тем, что моделирование эффективной теплопроводности связано с множеством научных проблем, а также с тем, что появляются новые материалы компонент с новыми свойствами, которые позволяют расширить область применения ТФМ.

Теоретическое описание явлений переноса (электропроводность, теплопроводность и др.) в твёрдых телах, жидких и газообразных средах основано на сходстве основополагающих уравнений [123]. Именно сходство уравнений отразилось в теории «обобщённой проводимости». «Обобщённая проводимость» объединяет свойства композиций, чувствительных к их структуре. Такими свойствами являются: диэлектрическая и магнитная проницаемость, теплопроводность, модуль сдвига, упругость и т.д. [124] Значение свойств для композиции зависит как от объёмной доли компонент в ТФМ, так и от структуры ТФМ и ориентации границ раздела связующего и наполнителя.

Анализируя теоретические и экспериментальные исследования смесей и ТФМ [122, 124, 125, 126, 127, 128], содержащих более одной фазы, можно выдвинуть ряд предположений о свойствах и характеристиках ФМ. К ним относятся:

- геометрия твёрдых частиц — простая и правильная;
- заданное распределение частиц наполнителя в связующем хаотичное/упорядоченное, что позволяет выделять типовую элементарную ячейку, которая характеризует материал в целом;
- взаимодействие фаз наполнителя и/или связующего (изолированность или связность);
- тепловой контакт частиц наполнителя (идеальный или обусловленный);
- наличие/отсутствие химических взаимодействий между наполнителем и связующим;
- перенос тепла рассматривается по основному механизму — теплопроводности.

Согласно [126] исходными данными для теоретического моделирования эффективной теплопроводности ТФМ являются: теплопроводность компонент, размеры и форма частиц, шероховатость поверхности твёрдых частиц, плотность, площадь контакта частиц, тепловое сопротивление контакта, температура, влажность и др.

Однако учёт всех исходных данных для теоретического моделирования теплопроводности приводит к сильному усложнению расчётной модели, и даже при этом не избавляет от введения эмпирических коэффициентов. В результате чего модель становится не универсальной, а расчётная формула громоздкой, что неприемлемо для практического её использования. Поэтому, расчётные модели обычно упрощают.

Экспериментами выявлены следующие зависимости теплопроводности ТФМ от характеристик компонентов:

1. Значение теплопроводности ТФМ, среда которого является непрерывной (воздух/связующее) в любом направлении и прерывистость твёрдой фазы наполнителя, в большей степени определяется теплопроводностью среды [125, 126];

2. На теплопроводность ТФМ существенно влияют такие характеристики структуры материала, как: доля наполнителя (частицы) и

связанные с ней плотность и пористость, размер и форма частиц наполнителя, прерывность/непрерывность фазы каждой из компонент;

3. Контакт между частицами или непрерывность этой фазы существенно усиливает влияние теплопроводности частиц на теплопроводность ТФМ [125, 126];

4. С возрастанием доли компонента в ТФМ его влияние на теплопроводность увеличивается. Так, для двухкомпонентного ТФМ, где связующее — воздух, а наполнитель — твёрдые частицы, этот факт проявляется в монотонном росте теплопроводности ТФМ с уменьшением пористости или увеличением его плотности [125];

5. Зависимость теплопроводности ТФМ от температуры определяется температурной зависимостью теплопроводности компонент и объёмом пористости и размером пор. При температуре более 0 °С теплопроводность ТФМ, как правило, уменьшается, а аморфных сред – возрастает [129];

6. Перенос тепла в ТФМ с наполнителем из частиц размером менее 1 мм и при температуре ниже 100 °С определяется кондуктивной теплопроводностью, а конвективный перенос тепла незначителен [125];

7. Эффективная теплопроводность ТФМ возрастает с увеличением влаги в воздушной среде [122, 125, 126];

8. Теплопроводность ТФМ с мелкодисперсным материалом ниже, чем с крупнодисперсным. Это связано с тем, что при малых размерах пор сказывается неполнота обмена энергии, а при увеличении размера пор возможно возрастание вклада свободной конвекции в перенос тепла [125, 126].

В диссертации рассматриваются ТФМ и условия (температура, среда и др.), при которых основной механизм передачи тепла — теплопроводность, а вклад излучения и конвективного теплообмена пренебрежимо мал.

Следовательно, задача исследования состоит в определении основного показателя качества рассматриваемых ТФМ — теплопроводности, по известным значениям теплопроводности его компонентов (связующего и наполнителя).

Основные формулы для расчёта теплопроводности приведены ниже:

Формула Бургера (для сферических частиц) [125]:

$$\lambda_{\text{эф}} = \frac{V_{\text{св}} \lambda_{\text{св}} + CV_{\text{н}} \lambda_{\text{н}}}{V_{\text{св}} + CV_{\text{н}}} \quad (4.1)$$

Безразмерный коэффициент C зависит, во-первых, от характеристик распределения фаз в смеси: $C = 1$ – гомогенная смесь, $C \ll 1$ – изолированная фаза наполнителя, $C > 1$ – непрерывная фаза наполнителя. Во-вторых, от отношения $\lambda_{\text{н}}/\lambda_{\text{св}}$ (чем больше это отношение, тем меньше коэффициент C).

Формула Максвелла [128]:

$$\lambda_{\text{эф}} = \lambda_{\text{св}} \left(\frac{\lambda_{\text{н}} + 2\lambda_{\text{св}} - 2V_{\text{н}}(\lambda_{\text{св}} - \lambda_{\text{н}})}{\lambda_{\text{н}} + 2\lambda_{\text{св}} + V_{\text{н}}(\lambda_{\text{св}} - \lambda_{\text{н}})} \right) \quad (4.2)$$

Формула Максвелла-Бургера-Эйкена [128]:

$$\lambda_{\text{эф}} = \lambda_{\text{св}} \left[\frac{1 - (1 - \lambda_{\text{н}}/\lambda_{\text{св}})LV_{\text{н}}}{1 + (L-1)V_{\text{св}}} \right] \quad (4.3)$$

где $L=3\lambda_{\text{св}}/(2\lambda_{\text{св}}+\lambda_{\text{н}})$ – сферические частицы; $L=(5\lambda_{\text{св}}+\lambda_{\text{н}})/3(\lambda_{\text{св}}+\lambda_{\text{н}})$ – цилиндрические частицы; $L=(\lambda_{\text{св}}+2\lambda_{\text{н}})/3\lambda_{\text{св}}$ – тонкие пластины.

Формула Дульнева (для ячейки с изотермическими границами) [126]:

$$\lambda_{\text{эф}} = \lambda_{\text{св}} \left[\frac{1 + (\lambda_{\text{н}}/\lambda_{\text{св}} - 1)V_{\text{н}}^{2/3}}{1 + (\lambda_{\text{н}}/\lambda_{\text{св}} - 1)V_{\text{н}}^{2/3}(1 - V_{\text{н}}^{1/3})} \right] \quad (4.4)$$

Формула Оделевского [126] (для кубических замкнутых включений):

$$\lambda_{\text{эф}} = \lambda_{\text{св}} \left(1 - \frac{V_{\text{н}}}{\frac{1}{1 - \lambda_{\text{н}}/\lambda_{\text{св}}} - \frac{1 - V_{\text{н}}}{3}} \right) \quad (4.5)$$

Формула Миснара [122] (для кубических частиц, ориентированных перпендикулярно вектору теплового потока):

$$\lambda_{\text{эф}} = \lambda_{\text{св}} \left(1 + V_{\text{н}} \frac{1 - \lambda_{\text{св}}/\lambda_{\text{н}}}{1 - V_{\text{н}}^{1/3}(1 - \lambda_{\text{св}}/\lambda_{\text{н}})} \right) \quad (4.6)$$

В формулах (4.1)–(4.6) приняты следующие обозначения: V_n – объёмная доля наполнителя; $V_{св}$ – объёмная доля связующего; λ_n , $\lambda_{св}$ и $\lambda_{эф}$ теплопроводности наполнителя, связующего и эффективная теплопроводность смеси соответственно. Под связующим понимается непрерывная фаза, а под наполнителем — прерывистая.

Расчётные модели (4.1)–(4.6) учитывают теплопроводность и объёмное содержание компонент ФМ. В реальных же ТФМ имеет место влияние следующих факторов:

- агрегация частиц наполнителя, приводящая к изменению свойств наполнителя, например, эффективной теплопроводности включений;
- пороговый эффект образования «бесконечного кластера»;
- не идеальность границ раздела фаз и модификация свойств на границе частиц наполнителя в результате взаимодействия со связующим;
- наличие не учитываемых компонент, например, силиконовое масло в силиконовом связующем, по существу, являющееся, как и другие полимерные связующие, двухкомпонентной, но не механической смесью (полимер-отвердитель);
- наличие технологической пористости, образуемой оставшимся после смешивания воздухом;
- наличие адсорбированной влаги и воздуха в «рыхлых» агрегатах частиц наполнителя и др.;
- процессы самоорганизации в открытой и неравновесной системе «связующее-наполнитель», обуславливающие существенную нелинейность модели переноса тепла теплопроводностью.

С точки зрения прогнозирования такого важнейшего показателя качества, как теплопроводность ТФМ, важно убедиться в адекватности различных моделей на совокупности экспериментальных данных, которые включают следующие переменные: материал наполнителя и связующего, доля наполнителя в композиционном материале и температура применения.

Формулы (4.1), (4.2) и (4.4) в первую очередь были применены для описания теплопроводности композиции «твёрдые частицы–воздух». На рисунке 4.1 показано сравнение расчётов с полученными экспериментальными данными по теплопроводности композиции из стеклянных микросфер при свободной их засыпке в воздушной среде при температуре 25 °С [47].

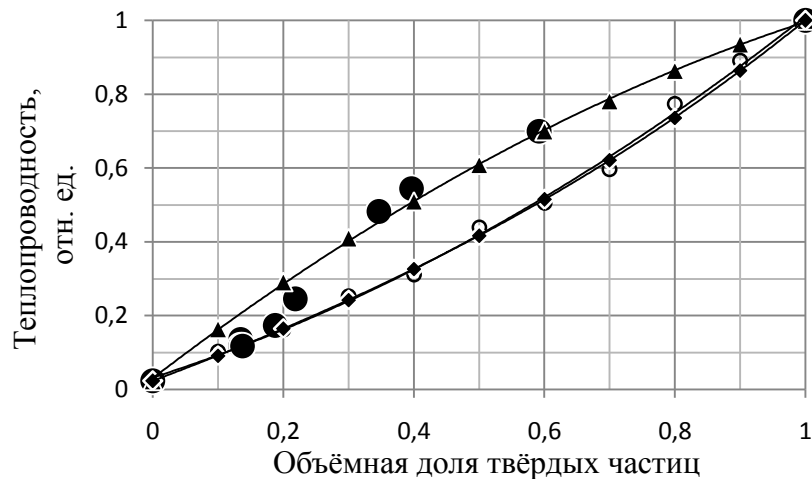


Рисунок 4.1 – Обобщённые зависимости теплопроводности засыпки от плотности порошка из стеклянных микросфер: эксперимент (●); расчеты по формулам – (4.1) при $C = 1,5$ (▲); (4.4) (○); (4.2) (◆)

Из рисунка 4.1 видно, что, во всём диапазоне содержания твёрдых частиц в материале, экспериментальные данные лучшим образом описываются формулой Бургера (4.1) при коэффициенте $C=1,5$. При малом объёмном содержании частиц экспериментальные данные лучше согласуются с расчетами по формуле (4.1) при $C=1,0-1,2$ и по формулам (4.2) и (4.4) — рисунок 4.2.

Расчёты по формулам (4.2), (4.4) выполнены с учётом того обстоятельства, что основной объём газовой среды находится внутри стеклянных микросфер, то есть, изолирован и не образует непрерывной фазы, а оболочка микросфер образует непрерывную фазу с тепловыми контактами между сферами. Такая структура материала похожа на ячеистую [126] и имеет твёрдый каркас с изолированными порами. Этот факт необходимо учитывать в расчётах, для чего в формулах (4.2) и (4.4) следует поменять местами «среду» и «частицы». При отсутствии такой замены результаты расчётов по формулам (4.2) и (4.4) существенно недооценивают теплопроводность.

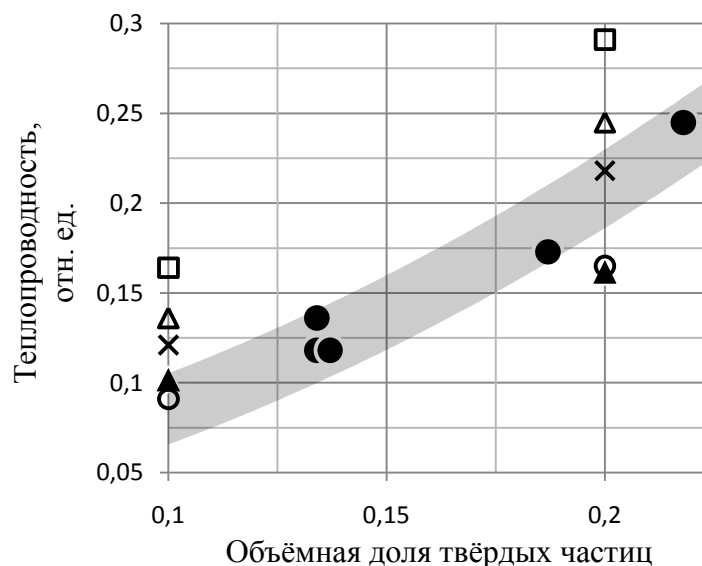


Рисунок 4.2 – Теплопроводность (при температуре 25 °С) засыпки при малой плотности порошка: эксперимент (●); расчёты по формулам: Бургера (4.1) при $C = 1,5; 1,2$ и $1,0$ (□; Δ и X); Дульневой (4.4) – (▲); Максвелла (4.2) – (○)

О существенном влиянии твёрдой фазы на теплопроводность ТФМ свидетельствует и факт согласования экспериментальных данных с расчётами по формуле Бургера (4.1) при значении коэффициента $C > 1$. Поскольку коэффициент C стоит при слагаемом, который учитывает теплопроводность твёрдых частиц, то большие значения C соответствуют увеличению вклада твёрдой фазы в теплопроводность смеси, а меньшие — его снижению. Данный факт подтверждается проведенными исследованиями, в которых согласие результатов расчётов по формуле Бургера (4.1) и экспериментов достигается при $C \ll 1$ (рисунок 4.3).

Наличие коэффициента C в формуле Бургера (1) делает её удобной для описания теплопроводности двухкомпонентных ТФМ. Величина этого коэффициента учитывает такие характеристики материала, как непрерывность/прерывистость фаз каждой из компонент, форму и размер частиц наполнителя и отношение их коэффициентов теплопроводности. Именно в этом заключается его физический смысл.

Недостатком же данной формулы является необходимость подбора значения коэффициента для каждого конкретного ТФМ, что снижает её универсальность.

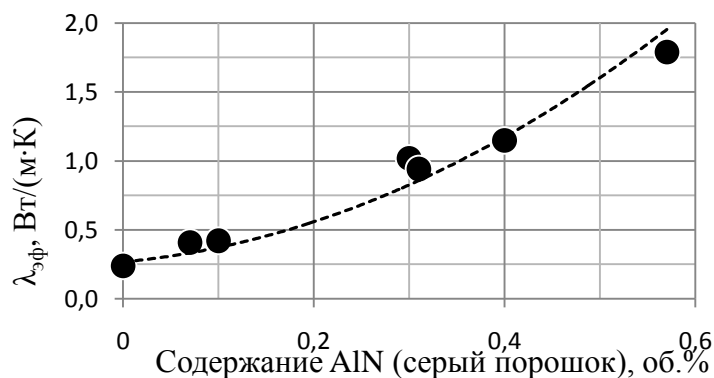


Рисунок 4.3 – Сравнение данных эксперимента (точки) и расчёта (пунктир) по формуле Бургера (4.1) при $C=0,065$ и теплопроводности агрегатов наполнителя 22 Вт/(м·К) при температуре 20 °С

Расчёты, выполненные по формуле (4.1) для различных наполнителей и связующего, соответствуют предполагаемой зависимости коэффициента C от отношения $\lambda_n/\lambda_{св}$ в широком диапазоне значений эффективной теплопроводности ТФМ $\lambda_{эф}$ и объёмного содержания наполнителя V_n (таблица 4.1 и рисунок 4.4).

Таблица 4.1 – Значения коэффициента C в формуле Бургера (4.1) для различных ТФМ

Связующее	Наполнитель	λ_n , Вт/(м·К) (4.5)/(4.6)	$\lambda_{св}$, Вт/(м·К)	$\lambda_n/\lambda_{св}$	C	Диапазон $\lambda_{эф}$, Вт/(м·К)	Диапазон V_n , об.%
СКТН-А	SiO ₂ (плавл. стекл. сферы)	1,38	0,24	5,75	0,5	0,24–0,8	0–60
	SiO ₂ (порошок)	7/10	0,24	29/42	0,15/0,09	0,24–1,6	0–70
	Al ₂ O ₃ (порошок)	11/14	0,24	46/58	0,1/0,085	0,24–1,2	0–50
	AlN (серый порошок)	18/23	0,24	75/96	0,08/0,06	0,24–2,0	0–60
	AlN (белый порошок)	48/55	0,24	200/229	0,065/0,06	0,24–2,3	0–40
	SiC (порошок)	21/25	0,24	88/104	0,08/0,065	0,24–1,5	0–45
СУРЭЛ-7	SiO ₂ (порошок)	8/10	0,40	20/25	0,15/0,12	0,4–1,2	0–45
	Al ₂ O ₃ (порошок)	8/13	0,44	18/30	0,19/0,11	0,44–1,0	0–30
	AlN (серый порошок)	39/42	0,4	98/105	0,08/0,075	0,4–1,3	0–25
	AlN (белый порошок)	32/38	0,40	80/95	0,08/0,07	0,4–1,3	0–27
	SiC (порошок)	11/17	0,40	28/43	0,15/0,10	0,4–1,2	0–30
ЭД-20	SiO ₂ (порошок)	8/10	0,25	32/40	0,13/0,10	0,25–0,9	0–40
	Al ₂ O ₃ (порошок)	11/15	0,25	44/60	0,10/0,09	0,25–0,8	0–35
	AlN (белый порошок)	33/40	0,25	132/160	0,08/0,06	0,25–1,0	0–25
	SiC (порошок)	20/25	0,25	80/100	0,09/0,07	0,25–1,3	0–40
	Значения предельного перехода:				1	1	

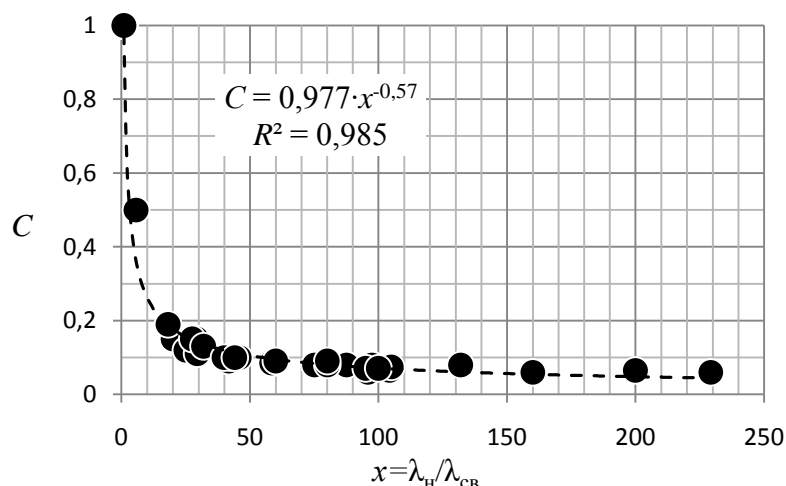


Рисунок 4.4 – Зависимость коэффициента C в формуле Бургера (4.1) от величины отношения λ_H/λ_{CB} (по данным таблицы 4.1; температура 25 ± 5 °C)

Из анализа рисунка 4.4 следует, что зависимость коэффициента C от отношения λ_H/λ_{CB} имеет общий вид для всех рассмотренных видов связующих и наполнителей в широком диапазоне изменения значений теплопроводности и объёмного содержания наполнителя. Данная зависимость может использоваться для оценки значения теплопроводности композиционных материалов на основе полимерных связующих.

Исследование соответствия расчётов по формулам (4.5) и (4.6) с экспериментальными данными, показало, что при повышении отношения λ_H/λ_{CB} расчёты все в большей степени недооценивают значение эффективной теплопроводности ТФМ $\lambda_{эф}$. Пример такой неоднородности приведен для ТФМ «СКТН-А–SiO₂ (плавленные стеклянные микросферы)» на рисунке 4.5 для отношения $\lambda_H/\lambda_{CB} \approx 6$, из которого виден разброс экспериментальных данных по сравнению с расчётными, вызванный структурной неоднородностью образцов ТФМ.

В целях улучшения согласия результатов расчётов по формулам (4.5) и (4.6) с экспериментальными значениями теплопроводности при существенной неоднородности отношения λ_H/λ_{CB} применяют метод конструирования формулы эффективной теплопроводности путём инверсии наполнителя и связующего [130], который опробован на системах «кремнийорганический эластомер— порошкообразный минеральный наполнитель» [131].

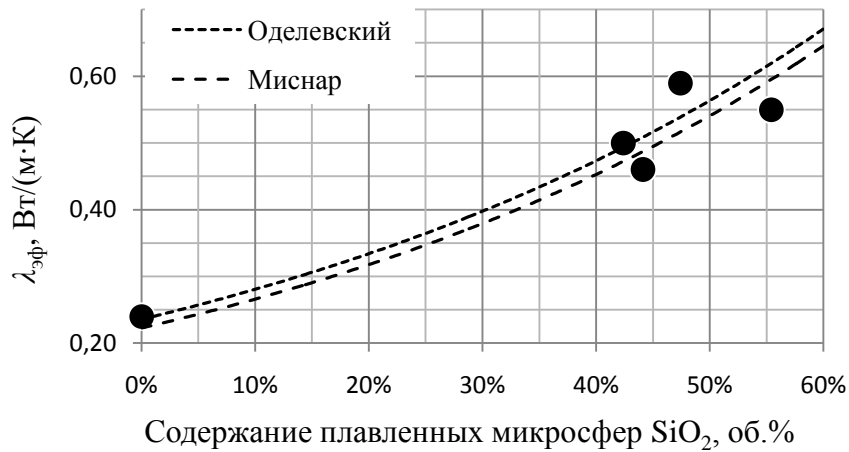


Рисунок 4.5 – Сравнение данных эксперимента и расчёта теплопроводности ТФМ «СКТН-А–плавленные стеклянные микросферы»: точки – эксперимент; линии – расчёты по формулам (4.5) и (4.6)

4.2. Модель инверсии компонент

Метод, основанный на применении в расчётных моделях инверсии компонент при разработке формул для вычисления теплопроводности ТФМ рассматривался давно. Так, известны предложенные Лихтенеккером, Миснаром и другими авторами способы «смешивания проводимостей» и конструирования формул для эффективной теплопроводности [126].

Метод инверсии компонент основан на определении теплопроводности композиционных материалов по формуле:

$$\lambda_{\text{эф}} = a_1 \lambda_1 + a_2 \lambda_2, \quad (4.7)$$

где λ_1 – эффективная теплопроводность ТФМ: связующее – порошок (твёрдые частицы); наполнитель – полимер (силоксан, полиуретан и др.); λ_2 – эффективная теплопроводность ТФМ: связующее – полимер; наполнитель – порошок; a_1, a_2 – эмпирические коэффициенты, подбираемые по правилу нормировки: $a_1 + a_2 = 1$; $a_1 < a_2$.

На рисунках 4.6–4.18 приведены полученные в исследованиях экспериментальные данные (точки) по теплопроводности разработанных ТФМ при температуре 25 ± 5 °С и результаты расчётов (линии) по формулам (4.5)–(4.7).

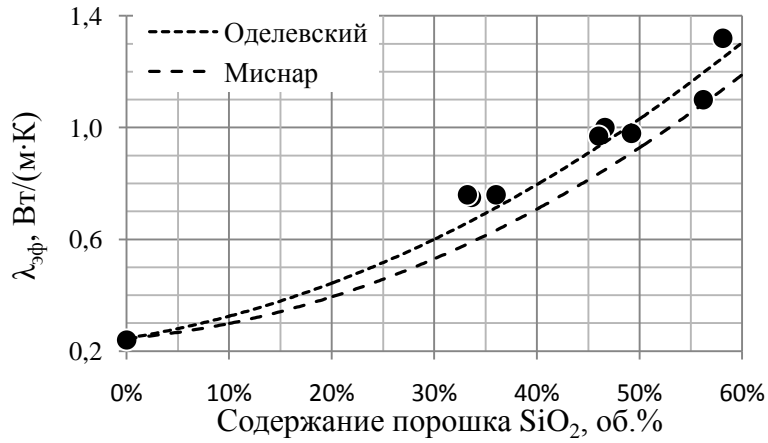


Рисунок 4.6 – Зависимости теплопроводности ТФМ «СКТН-А–SiO₂» от содержания SiO₂

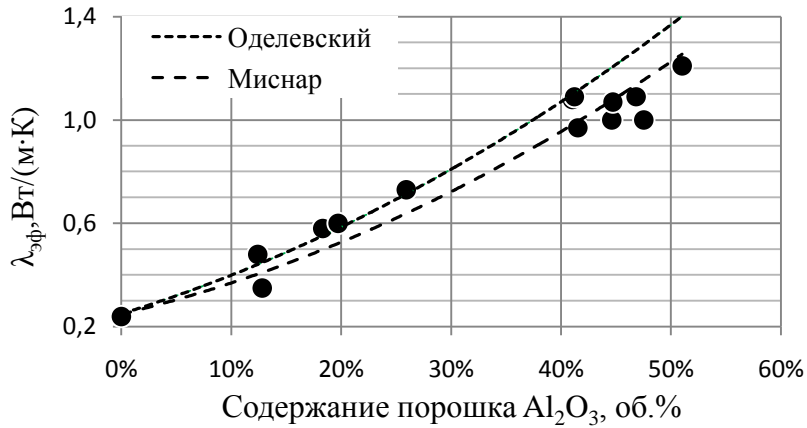


Рисунок 4.7 – Зависимости теплопроводности ТФМ «СКТН-А–Al₂O₃» от содержания Al₂O₃

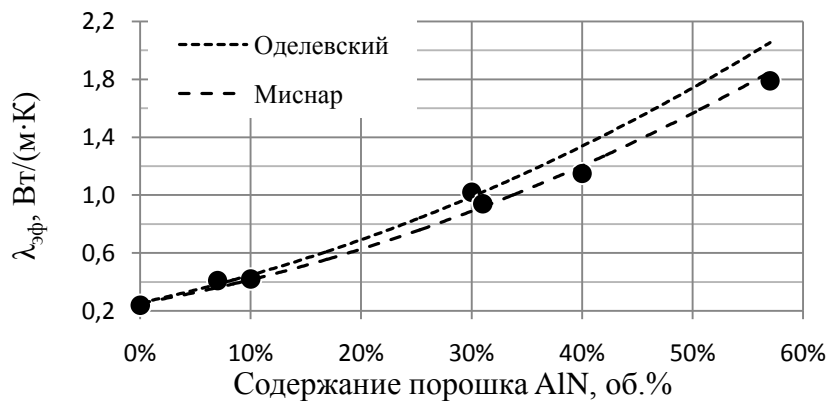


Рисунок 4.8 – Зависимости теплопроводности ТФМ «СКТН-А–AlN (серый)» от содержания AlN (серый)

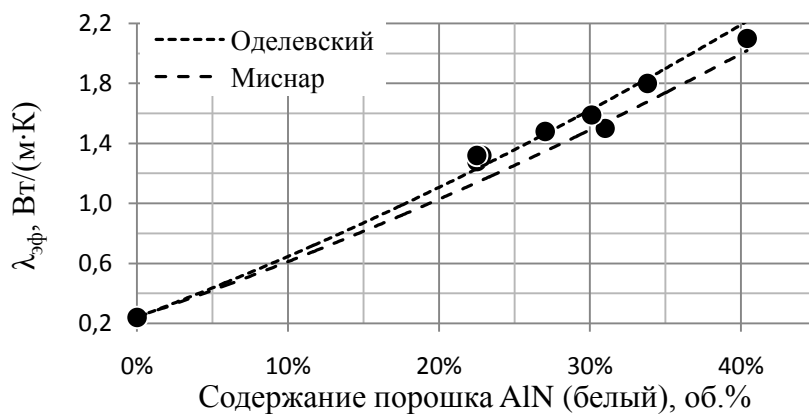


Рисунок 4.9 – Зависимости теплопроводности ТФМ «СКТН-А–AlN (белый)» от содержания AlN (белый)

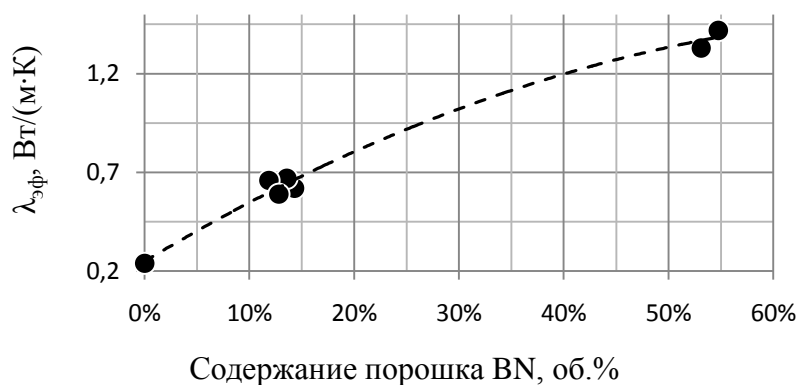


Рисунок 4.10 – Зависимость теплопроводности ТФМ «СКТН-А–BN», без учёта особенностей в диапазоне V_1 от 22 до 35 об. % (см. подраздел 4.3), от содержания BN

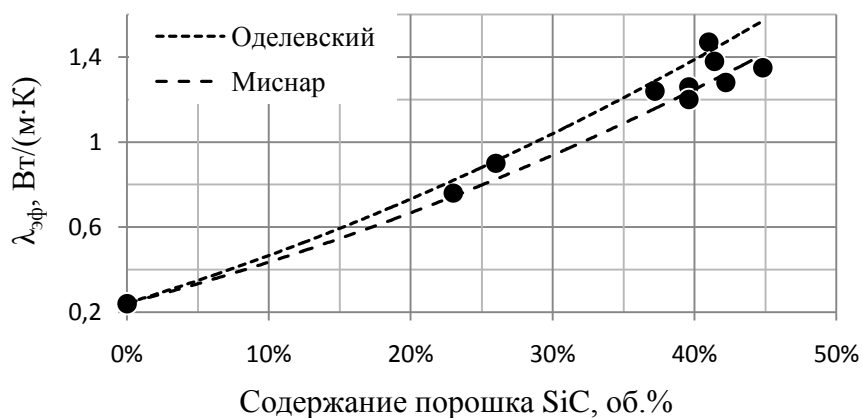


Рисунок 4.11 – Зависимости теплопроводности ТФМ «СКТН-А–SiC» от содержания SiC

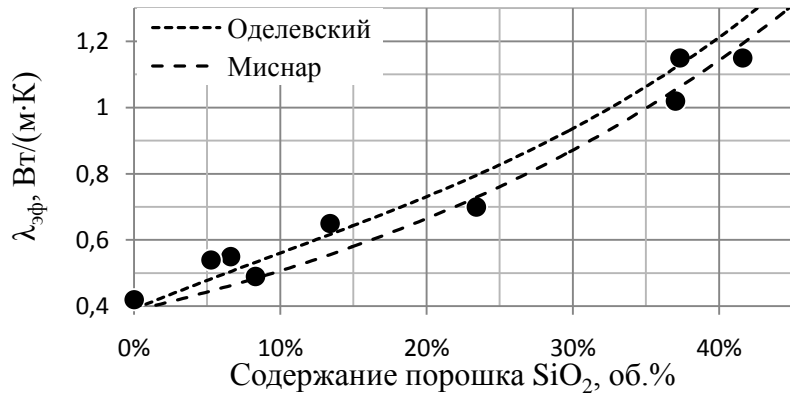


Рисунок 4.12 – Зависимости теплопроводности ТФМ «СУРЭЛ-7–SiO₂» от содержания SiO₂

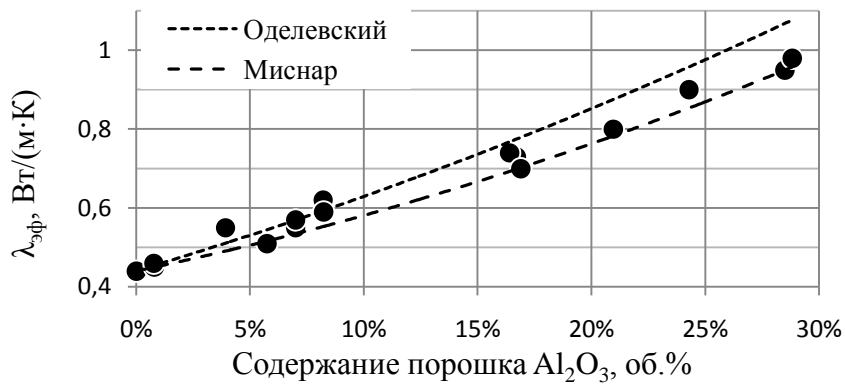


Рисунок 4.13 – Зависимости теплопроводности ТФМ «СУРЭЛ-7–Al₂O₃» от содержания Al₂O₃

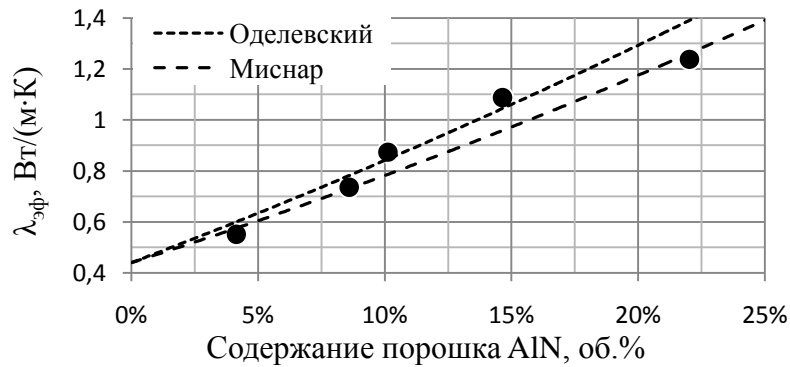


Рисунок 4.14 – Зависимости теплопроводности ТФМ «СУРЭЛ-7–AlN (серый)» от содержания AlN (серый)

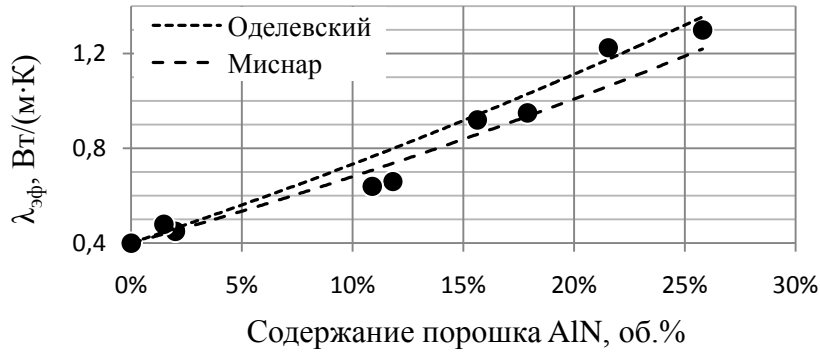


Рисунок 4.15 – Зависимости теплопроводности ТФМ «СУРЭЛ-7–AlN (белый)» от содержания AlN (белый)

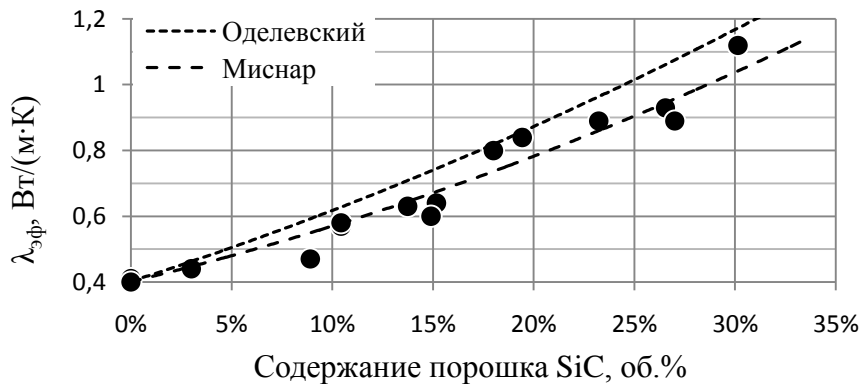


Рисунок 4.16 – Зависимости теплопроводности ТФМ «СУРЭЛ-7–SiC» от содержания SiC

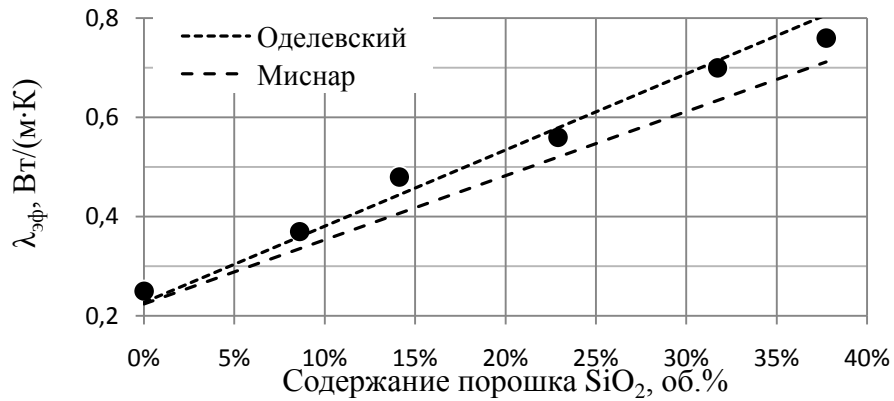


Рисунок 4.17 – Зависимости теплопроводности ТФМ «ЭД-20–SiO₂» от содержания SiO₂

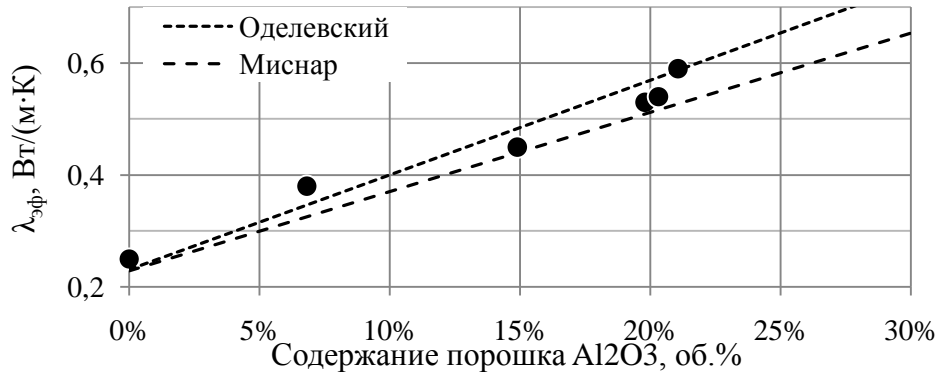


Рисунок 4.18 – Зависимости теплопроводности ТФМ «ЭД-20–Al₂O₃» от содержания Al₂O₃

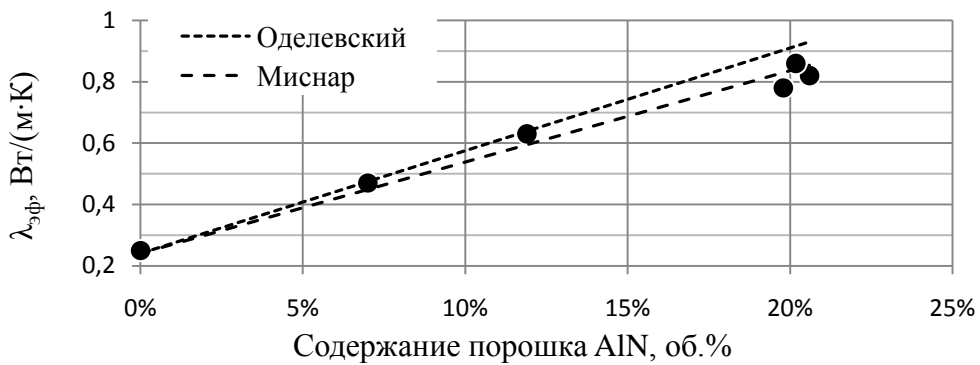


Рисунок 4.19 – Зависимости теплопроводности ТФМ «ЭД-20–AlN» от содержания AlN

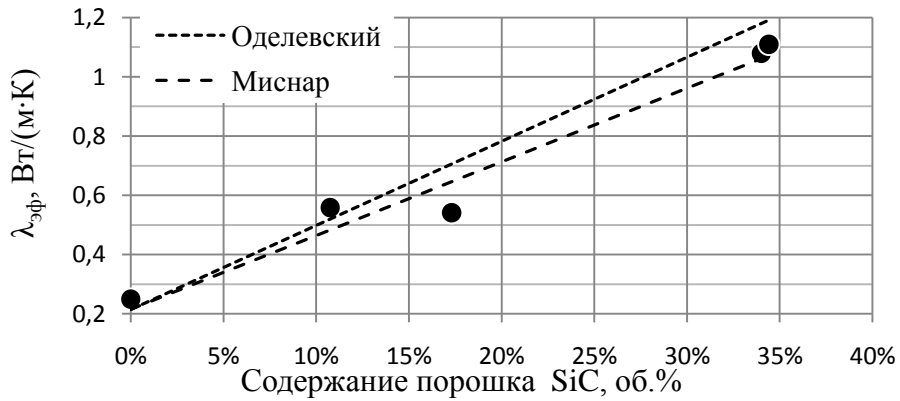


Рисунок 4.20 – Зависимости теплопроводности ТФМ «ЭД-20–SiC» от содержания SiC

В таблице 4.2 помещены обобщённые данные исследований теплопроводности ТФМ, выполненные в диссертации.

Таблица 4.2 – Обобщённые данные по теплопроводности ТФМ при температуре 25 ± 5 °С

Наполнитель		Связующее		Диапазон V_H , об.%	Диапазон $\lambda_{эф}$, Вт/(м·К)	Коэффициенты формулы (4.7)		Интерполяционная формула для $\lambda_{эф}$, Вт/(м·К)
Вид	λ_H Вт/(м·К)	Марка	$\lambda_{св}$ Вт/(м·К)			a_1	a_2	
SiO ₂ (плавл. стеклянные сферы)	1,38	СКТН-А	0,24	0–60	0,24–0,8	0,1	0,9	$0,2429 \cdot \exp(1,6134 \cdot V_H)$ $R^2=0,95$
SiO ₂ (порошок)	7; 10	СКТН-А	0,24	0–70	0,24–1,6	0,1	0,9	$0,2584+0,6999 \cdot V_H+1,8871 \cdot V_H^2$ $R^2=0,96$
Al ₂ O ₃ (порошок)	11; 14	СКТН-А	0,24	0–50	0,24–1,2	0,1	0,9	$0,2203+1,8787 \cdot V_H$ $R^2=0,96$
AlN (серый порошок*)	18; 23	СКТН-А	0,24	0–60	0,24–2,0	0,1	0,9	$0,2484+1,8544 \cdot V_H+1,4373 \cdot V_H^2$ $R^2=0,99$
AlN (белый порошок)	50; 55	СКТН-А	0,24	0–40	0,24–2,3	0,1	0,9	$0,2577+4,4796 \cdot V_H$ $R^2=0,99$
SiC (порошок)	21; 25	СКТН-А	0,24	0–45	0,24–1,5	0,1	0,9	$0,2316+2,3465 \cdot V_H+0,7032 \cdot V_H^2$ $R^2=0,96$
BN**)	55	СКТН-А	0,24	0–55	0,24–1,5	–	–	$0,25+3,18 \cdot V_H-2,024 \cdot V_H^2$ $R^2=0,99$
SiO ₂ (порошок)	8; 10	СУРЭЛ-7	0,40	0–45	0,4–1,2	0,1	0,9	$0,453+0,8195 \cdot V_H+2,1945 \cdot V_H^2$ $R^2=0,97$
Al ₂ O ₃ (порошок)	8; 13	СУРЭЛ-7	0,44	0–30	0,44–1,0	0,1	0,9	$0,4493+1,563 \cdot V_H+0,8313 \cdot V_H^2$ $R^2=0,99$
AlN (серый порошок)	39; 42	СУРЭЛ-7	0,4	0–25	0,4–1,3	0,1	0,9	$0,4157+4,022 \cdot V_H$ $R^2=0,97$
AlN (белый порошок)	32; 38	СУРЭЛ-7	0,40	0–27	0,4–1,3	0,1	0,9	$0,4133+1,678 \cdot V_H+7,711 \cdot V_H^2$ $R^2=0,98$
SiC (порошок)	11; 17	СУРЭЛ-7	0,40	0–30	0,4–1,2	0,1	0,9	$0,3962+1,25 \cdot V_H+2,3252 \cdot V_H^2$ $R^2=0,96$
SiO ₂ (порошок)	8; 10	ЭД-20	0,25	0–40	0,25–0,9	0,1	0,9	$0,25+1,3904 \cdot V_H$ $R^2=0,992$
Al ₂ O ₃ (порошок)	11; 15	ЭД-20	0,25	0–35	0,25–0,8	0,1	0,9	$0,25+1,481 \cdot V_H$ $R^2=0,970$
AlN (белый порошок)	33; 40	ЭД-20	0,25	0–25	0,25–1,0	0,1	0,9	$0,25+2,8718 \cdot V_H$ $R^2=0,983$
SiC (порошок)	20; 25	ЭД-20	0,25	0–40	0,25–1,3	0,1	0,9	$0,25+2,403 \cdot V_H$ $R^2=0,966$

*) – крупные агрегаты частиц порошка.
**) – огибающая линия по минимальным значениям теплопроводности (рисунок 4.10).

Анализ данных таблицы 4.2 приводит к следующим выводам.

Для коэффициентов a_1 и a_2 приняты одни и те же значения, что делает формулу (4.7) универсальной для большого числа ТФМ. От принятых значений

коэффициентов a_1 и a_2 зависят оценки эффективной теплопроводности наполнителя λ_n , обеспечивающие наилучшее согласие расчётов с экспериментальными данными. С другой стороны, значение λ_n для одного и того же наполнителя в различных связующих не должно существенно различаться, то есть оценки должны согласоваться по всей совокупности экспериментальных данных.

Интерполяционные формулы (уравнения регрессии) описывают совокупность экспериментальных данных с высокой степенью адекватности ($R^2 > 0,95$). Представление экспериментальных данных в форме интерполяционных уравнений позволит моделировать теплопроводность в зависимости от объёмного содержания наполнителя, что позволит сократить время на проведение исследования ТФМ для достижения того или иного значения.

Указанные значения теплопроводности наполнителя существенно ниже теплопроводности кристаллических частиц, взятых из справочников (см. таблицу 3.2). По-видимому, это связано с агрегацией (агломерацией) частиц наполнителя, а эффективная теплопроводность агрегатов частиц существенно ниже теплопроводности кристаллических частиц.

В целях подтверждения предположения о влиянии агрегатов частиц порошка измерялась теплопроводность порошка AlN (серый) при свободной засыпке (плотность засыпки от 1,4 до 1,5 г/см³). Измерения проведены по методике, описанной в [132]. Значения теплопроводности засыпок при температуре 20 °С находились в диапазоне от 0,8 до 1,5 Вт/(м·К). В расчётах при коэффициенте теплопроводности твёрдых частиц 22 Вт/(м·К) получены следующие значения теплопроводности засыпки: 0,83; 0,90 и 1,15 Вт/(м·К) по формулам (4.5), (4.6) и (4.1) соответственно, что согласуется с приведенной выше оценкой теплопроводности наполнителя. Отсюда следует, что эффективная теплопроводность агрегатов частиц порошка AlN в силоксане при температуре 20 °С приблизительно равна 22 Вт/(м·К), что в свою очередь, более чем на порядок ниже коэффициента теплопроводности монокристаллического AlN.

Для сравнения фаз наполнителя были исследованы два образца с примерно одинаковым содержанием AlN: первый – 30 об. % AlN (серый), $\lambda=1,11$ Вт/(м·К), второй – 22,5 об. % AlN (белый), $\lambda=1,32$ Вт/(м·К). В результате установлено, что в первом образце фаза наполнителя состоит из включений в основном формы окружности с размерами от 50 до 250 мкм, причем бóльшая часть наполнителя содержится во включениях размером от 70 до 80 мкм. Во втором образце фаза наполнителя состоит из включений формы окружности с размерами от 30 до 150 мкм, а бóльшая часть наполнителя содержится во включениях размером от 30 до 50 мкм. Из этого следует, что эффективная теплопроводность более мелких агрегатов частиц наполнителя выше, чем более крупных. Максимальное измельчение просушенного порошка из твёрдых кристаллических частиц позволит увеличить теплопроводность композиции при том же объёмном содержании наполнителя [130, 133].

Из указанных в таблице 4.2 значений λ_n меньшее относится к модели Оделевского (4.5), а большее — к модели Миснара (4.6). В интерполяционных формулах для расчёта $\lambda_{эф}$ использованы средние значения λ_n . В расчётах по формуле (4.1), также были использованы средние значения λ_n из таблицы 6.2. Видно, что оценки значений эффективной теплопроводности агрегатов одного и того же типа наполнителя хорошо согласуются для ТФМ с разными связующими (силикон, полиуретан). Исключение составляет AlN (серый) в ТФМ с силоксаном, возможно из-за наличия в этих образцах более крупных агрегатов частиц AlN.

В исследованных ТФМ теплопроводность превышает уровень 1 Вт/(м·К) при объёмном содержании: SiO₂ более 0,4–0,5; SiC более 0,3; Al₂O₃ более 0,3–0,4 и AlN более 0,15–0,2.

Расчёты по формулам из таблицы 4.2, удовлетворительно согласуются с имеющимися опубликованными данными (таблица 4.3).

Таблица 4.3 – Опубликованные данные по теплопроводности ТФМ

Связующее	Наполнитель		Теплопроводность, Вт/(м·К)		
	Вид	Содержание, об. %	Таблица 4.2	Лит. источник	Отношение
ЭД-20	SiC	43,4	1,54	1,4 [134]	1,54/1,4=1,1
ЭД-20	SiC	≈50	1,92	2,2 [26]	1,92/2,2=0,87
ЭПС-1	Al ₂ O ₃	≈50	1,15	1,2 [25]	1,15/1,2=0,96

4.3. Модель перколяции (порога протекания)

При исследовании теплопроводности ТФМ «СКТН-А–порошок гексагонального BN» были выявлены изменения теплопроводности в зависимости от объёмного содержания наполнителя BN, которые имели существенные особенности в отличие от других исследованных ТФМ (подраздел 4.2), а именно [135]:

- трудность получения композиции с содержанием BN выше 40 об. % (массовая доля более 80 %);
- при содержании BN выше 22 об. % наблюдается значительный разброс значений теплопроводности образцов ТФМ: от 1,46 до 4,10 Вт/(м·К) при температуре 20 °С.

На рисунке 4.21 приведены измеренные значения теплопроводности ТФМ «СКТН-А–порошок гексагонального BN» при разных значениях температуры. Видно, что с ростом температуры теплопроводность уменьшается.

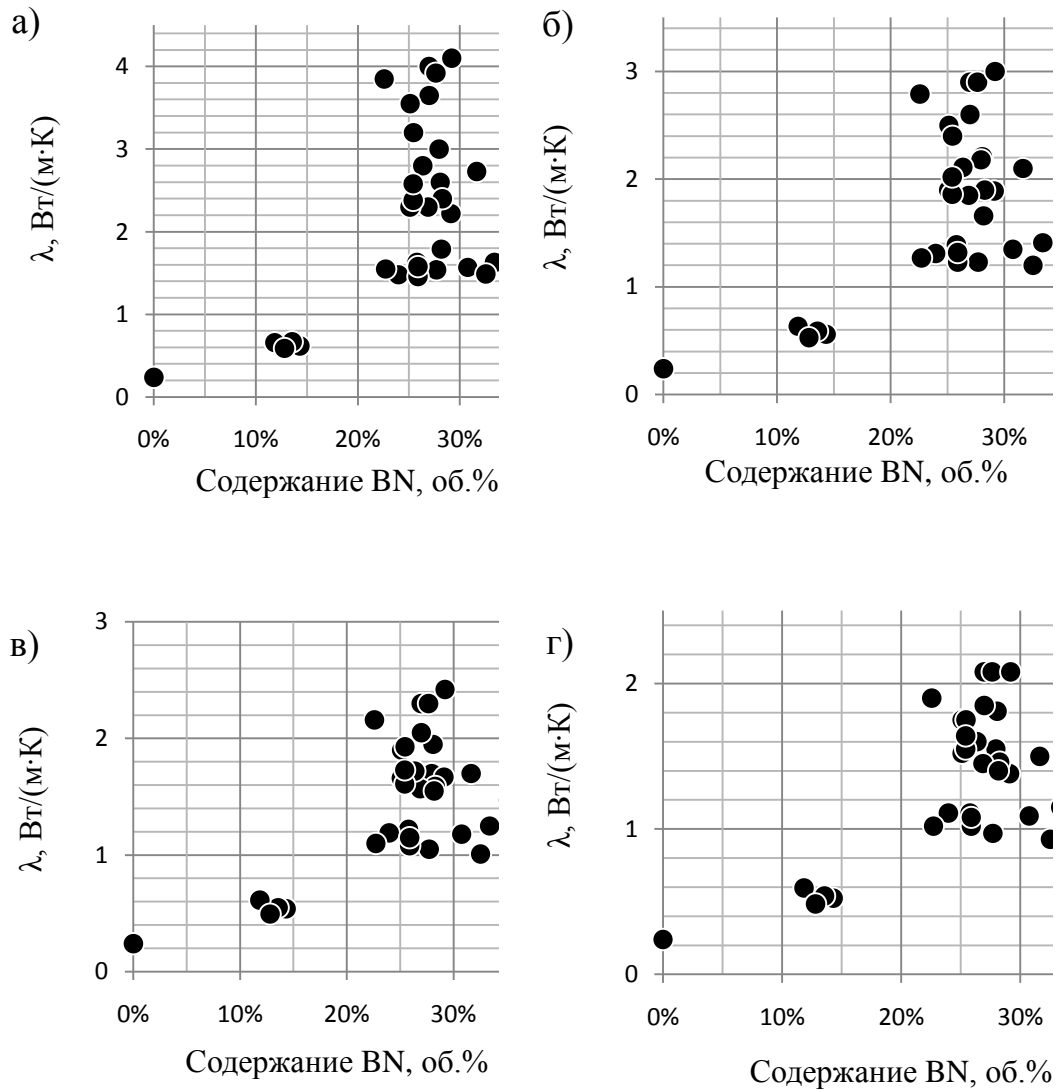


Рисунок 6.21 – Теплопроводность смеси «СКТН-А-ВН» в зависимости от объёмного содержания ВН и температуры: а – при 20 °C; б – при 80 °C; в – при 140 °C; г – при 200 °C

На рисунках 4.22 и 4.23 приведены результаты расчётов по формуле (4.7) с учётом значения теплопроводности кристаллического ВН и низкого значения теплопроводности агрегатов частиц ВН.

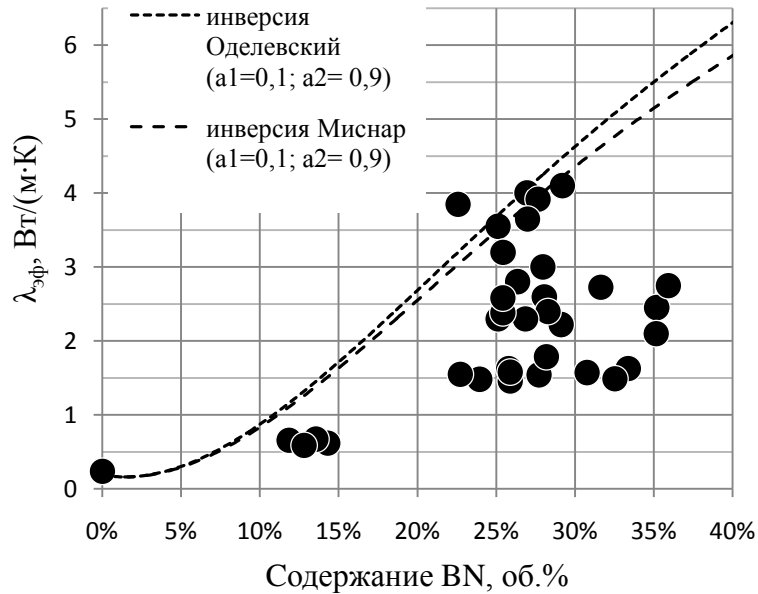


Рисунок 4.22 – Сопоставление расчётных (линии) и экспериментальных (точки) данных на образцах с BN при $\lambda_n=180$ Вт/(м·К) и температуре 20 °С

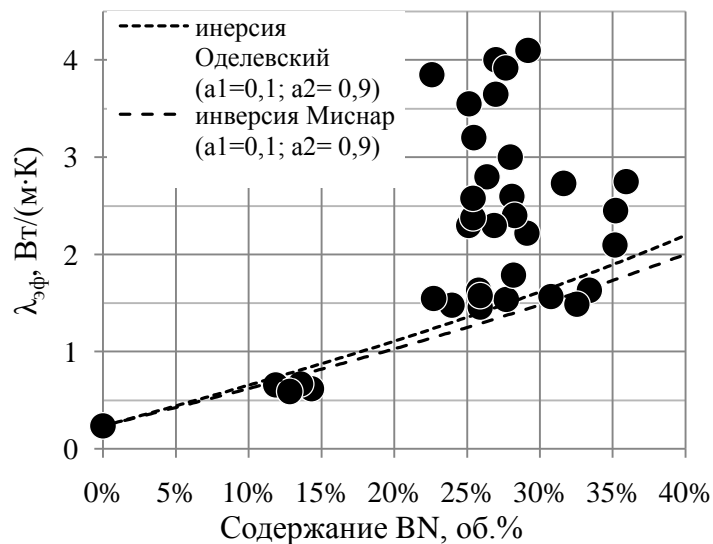


Рисунок 4.23 – Сопоставление расчётных и экспериментальных данных на образцах с BN при $\lambda_n=50$ Вт/(м·К) и температуре 20 °С

Видно, что расчёт по формуле (4.7) не описывает совокупность экспериментальных данных. Значительный разброс теплопроводности ТФМ «СКТН-А–BN» может быть связан с явлением перколяции. Это подтверждается результатами исследований, проведенных в работе [136], согласно которым частицы гексагонального BN, которые имеют чешуйчатую структуру, распределяются в матрице случайным образом, то есть при изготовлении образцов ТФМ чешуйки не оседают.

При исследовании структуры образцов ТФМ методом электронной микроскопии [137] и оценке результатов расчётов теплопроводности выявлено, что при содержании BN более 14–16 об. % происходит слипание отдельных чешуек образуя тем самым вытянутые агрегаты, которые состоят из контактирующих частиц наполнителя в связующем. С повышением содержания наполнителя агрегаты в структуре смыкаются между собой и при концентрации примерно 25–30 об. % образуют непрерывный трёхмерный каркас в полимерной матрице [135].

Согласно теории перколяции вблизи порога протекания частицы наполнителя образуют устойчивые кластеры, в поверхностных слоях которых скорости процессов переноса более высокие, чем в объёме материала [135]. Вследствие этого, сближение кластеров при критическом объёме $V_{кр}$ и образование ими протяженной структуры, часто называемый «бесконечный кластер», сопровождается резкой интенсификацией явлений переноса в двухфазном материале. Точка перколяции соответствует концентрации наполнителя, при которой размер связного кластера достигает размера системы. Дальнейшее увеличение содержания наполнителя и отклонение фазы включений от устойчивой кластерной структуры сопровождается уменьшением роли границ кластеров в явлениях переноса. Таким образом, существование особых геометрически устойчивых образований со специфическими свойствами аналогично образованию фракталов в неоднородных неупорядоченных средах [138].

Модели описания свойств ФМ вблизи порога протекания подразумевают резкое изменение свойств, таких как электропроводность, теплопроводность и др. В реальных системах граница изменения свойств размывается и проявляется как область особого поведения системы в большей или меньшей степени, в зависимости от ряда воздействующих факторов [135]:

- степени неоднородности свойств компонент;
- формы и размеров частиц и структуры фазы наполнителя;

- таких свойств компонентов, как свободная энергия, поверхностное натяжение, смачиваемость, вязкость, адгезия и др.;
- степени агломерации частиц наполнителя при введении его в связующее;
- соотношения размерностей устойчивого фрактала и образца (условие образования «бесконечного» кластера);
- соотношения предельной концентрации наполнителя в связующем и концентрации, соответствующей порогу протекания; технологии приготовления образца (смешивание, спекание, термообработка, прессование и др.).

Коэффициент теплопроводности двухфазных ТФМ по теории перколяции описывается следующими формулами [135]:

$$\lambda_{\text{эф}} = \lambda_{\text{св}} (V_{\text{кр}} - V_{\text{н}})^{-s} \text{ при } V_{\text{н}} < V_{\text{кр}}, \quad (4.8)$$

$$\lambda_{\text{эф}} = \lambda_{\text{н}} (\lambda_{\text{св}} / \lambda_{\text{н}})^{\nu} \text{ при } V_{\text{н}} = V_{\text{кр}}, \quad (4.9)$$

$$\lambda_{\text{эф}} = \lambda_{\text{н}} (V_{\text{н}} - V_{\text{кр}})^t \text{ при } V_{\text{н}} > V_{\text{кр}}. \quad (4.10)$$

Значения критического объёма $V_{\text{кр}}$ и критических индексов ν , s , t , (таблица 4.4) существенно различаются как для исследованных ТФМ, так и для расчётных моделей.

Таблица 4.3 – Значения критических индексов [47]

$V_{кр}$	s, при $V < V_{кр}$	v, при $V = V_{кр}$	t, при $V > V_{кр}$	Примечания
Эксперимент				
0,066–0,290				электропроводность системы «парафин—графит»
0,16		0,7	1,4	электропроводность системы «парафин—графит»
0,52			1,96	электропроводность системы $SiO_2 + Ni$
		2/3		теплопроводность системы «парафин—алмаз»
	1,4	0,53 (0,53)	1,6	электропроводность системы «наноалмаз—адсорбированная вода»
Расчётное моделирование				
$\approx 0,593$	4/3	4/3 (0,5)	4/3	2d квадратная решётка
0,312	0,73	0,875 (0,73)	2,0	3d кубическая решётка
0,551–0,675				2d-система, расчёт методом Монте-Карло
0,084–0,295				3d-система, расчёт методом Монте-Карло
$\approx 0,676$				диски
$\approx 0,667$				ориентированные квадраты
$\approx 0,625$				неориентированные квадраты
$\approx 0,290$				сферы
$\approx 0,277$				ориентированные кубы
$\approx 0,217$				неориентированные кубы
0,25	1	0,67 (0,62)	1,6	3d-задача связей, кубическая решётка
0,5	1	0,51 (0,52)	1,1	2d-задача связей, квадратная решётка
0,145	1	0,65 (0,58)	1,4	3d-модель протекания, непрерывная среда
			1,7 \pm 0,1	электропроводность 3d-системы «полимерный изолятор + проводник»
			1,2 \pm 0,1	электропроводность 2d-системы «полимерный изолятор + проводник»

Из таблицы 4.4 видно, что модельное равенство $v=t/(t+s)$, справедливое для условия $\lambda_{св}/\lambda_{н} \ll 1$ [128], не всегда выполняется (расчётные значения v по модельному равенству приведены в скобках).

На рисунке 4.24 приведены экспериментальные данные и результаты моделирования теплопроводности ТФМ «СКТН-А-ВН» согласно теории перколяции. Линия на рисунке 4.24, огибающая экспериментальные данные рассчитана при $V_{кр}=0,26$, критических индексах $s=0,5$; $v=0,48$; $t=0,8$ и

эффективной теплопроводности агрегатов частиц наполнителя при температуре $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\lambda_n=50\text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$.

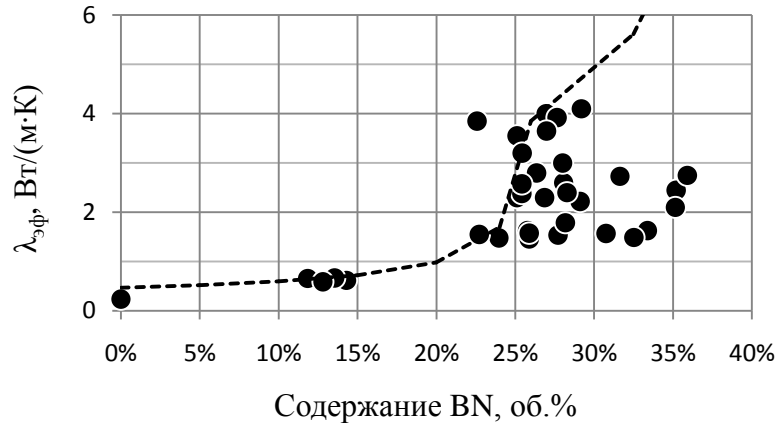


Рисунок 4.24 – Зависимость теплопроводности (при температуре $20\text{ }^{\circ}\text{C}$) от объёмного содержания BN: точки – эксперимент, пунктир – расчёт по формулам (4.8)–(4.10)

Значения критических индексов подобраны таким образом, чтобы обеспечить:

- наилучшее согласие расчётных и экспериментальных значений теплопроводности при $V_{\text{нап}} < V_{\text{кр}}$;
- монотонное возрастание теплопроводности с увеличением содержания наполнителя вблизи точки $V_{\text{кр}}$;
- согласование с приблизительным равенством $\lambda_{\text{эф}}/\lambda_n \approx V_n^2$ при $V_n > V_{\text{кр}}$, вытекающим из расчётной модели теплопроводности двухфазных гетерогенных материалов, в которых частицы наполнителя распределены в объёме матрицы случайным образом [139].

Теплопроводность агрегатов частиц BN $\lambda_n=50\text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$, принятая в расчётах мало отличается от оценок эффективной теплопроводности наполнителя из AlN (см. таблицу 4.2), а значение $V_{\text{кр}}=0,26$ согласуется с данными работы [136].

Из совокупности экспериментальных данных следует, что в диапазоне температур от 20 до $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ не наблюдается смещения области аномального поведения теплопроводности по шкале объёмного содержания наполнителя. Замечено, что с увеличением температуры теплопроводность образцов ТФМ

снижается и несколько уменьшается масштаб её изменений теплопроводности в аномальной области.

В моделях перколяции отмечается, что изменение свойств вблизи порога протекания проявляется тем сильнее, чем выше неоднородность свойств компонентов и чем больше значение предельного содержания наполнителя в матрице по сравнению с критическим объёмом $V_{кр}$.

С этой точки зрения, исследуемый ТФМ «СКТН-А–BN» значительно уступает популярной модельной смеси «парафин–графит». Во-первых, ввести в матрицу BN более 40 об. % практически невозможно. Во-вторых, неоднородность исследуемых свойств компонент в ТФМ «СКТН-А–BN» значительно меньше (отношение эффективной теплопроводности агрегатов частиц наполнителя к теплопроводности связующего $\lambda_n/\lambda_{св}=50/0,24 \approx 210$), чем в смеси «парафин–графит» ($\sigma_n/\sigma_{св} > 10^{19}$) [135].

Эти различия иллюстрируются результатами измерений удельного электрического сопротивления модельной смеси «парафин–графит». Для изготовления образцов использовался парафин марки П2 ГОСТ 23683-89 [140] и графит марки ГК-3 ГОСТ 4404-78 [142] (доля частиц размером менее 63 мкм превышает 0,99). На рисунке 4.25 приведены результаты измерений для смесей с различным содержанием графита и расчётов согласно теории перколяции при $V_{кр}=0,15$ и критических индексах $s=1,5$; $\nu=0,5$; $t=2$. Значение $V_{кр}$ хорошо согласуется с приведенным в работе [142].

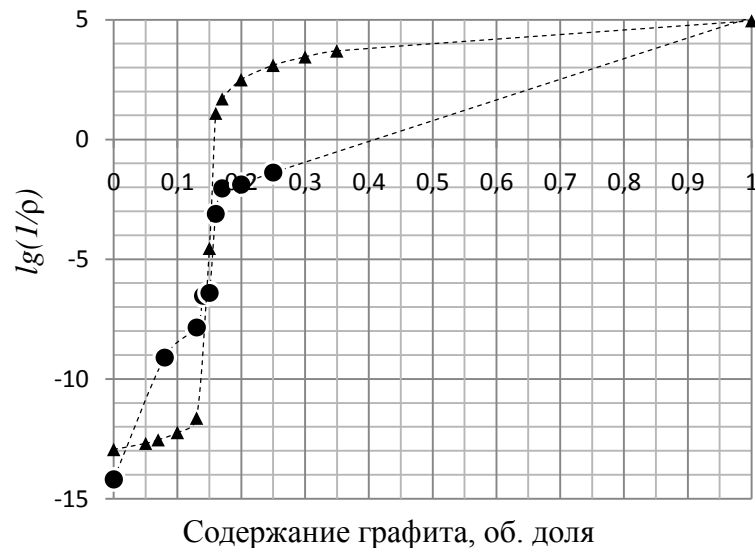


Рисунок 4.25 – Зависимости электропроводности смеси «парафин–графит» от содержания графита: ● – эксперимент, ▲ – расчёт

В смеси «парафин–графит» особенности изменения свойства проявляются в явном виде, хотя масштаб эффекта меньше расчётного для модельной системы (см. рисунок 4.25).

Если принять, что результаты исследований по теплопроводности образцов ТФМ с наполнителем ВН объясняются явлением перколяции, то непонятно почему же эффект проявляется не во всех исследованных образцах. Предположительно, это связано с отсутствием воспроизводимости характеристик дисперсности фазы наполнителя в разных образцах. С точки зрения самоорганизации систем это может означать, что не все условия, необходимые для возникновения фракталов, соблюдаются в различных образцах при одном и том же объёмном содержании наполнителя.

Несмотря на то, что оптическая микроскопия не позволяет уверенно классифицировать устойчивые признаки структуры фазы наполнителя для образцов с разной теплопроводностью, было проведено сравнение структур образцов с примерно одинаковыми значениями объёмного содержания наполнителя было проведено на нескольких образцах. В образцах с низкой теплопроводностью ($\lambda_{эф}=1,48$ Вт/(м·К); $V_n=0,24$) размер включений составлял 100–350 мкм и размер основной фазы 200–350 мкм. Включения размерами до 700 мкм встречаются очень редко. В образцах с высокой теплопроводностью

($\lambda_{эф} = 3,92 \text{ Вт/(м·К)}$; $V_n = 0,28$) размер включений составлял 80–300 мкм, а размер основной фазы 90–100 мкм. При этом наблюдается значительное количество более мелких включений, которые иногда образуют протяжённые цепочки.

Таким образом, в образцах ТФМ с разной теплопроводностью проявляются различия в дисперсности фазы наполнителя, что, как было выявлено в [130], влияет на эффективную теплопроводность двухфазной смеси и с другими наполнителями. Этот же факт подтверждается и высокими значениями теплопроводности, полученными для ТФМ на основе эпоксидной смолы с наполнителями сложного фракционного состава (от крупнодисперсных до мелко- и ультрадисперсных порошков BN и Al_2O_3) [143].

Однако, наблюдаемые изменения теплопроводности при содержании BN, значительно превышающем «порог протекания», не описываются теорией перколяции. Примерное равенство $\lambda_{эф}/\lambda_n \approx V_n^2$ вообще не соблюдается. На рисунке 4.26 показаны те же результаты измерений, что и ранее, но с выделением образцов, в которые добавлялось силиконовое масло марки ПМС-50. Привлечены данные из работ [23, 25, 144] для наполнителя BN в полипропилене (теплопроводности полипропилена и СКТН-А близки), в полиамиде (0,34 Вт/(м·К) и в эпоксидной смоле, а также данные, полученные в настоящей работе на двух образцах с содержанием наполнителя $\text{BN} \approx 55 \text{ об. \%}$.

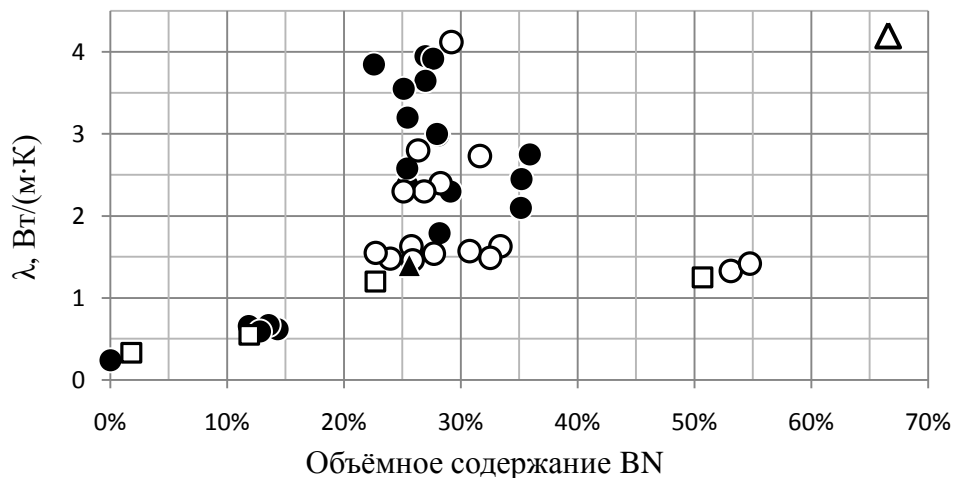


Рисунок 4.26 – Измеренная теплопроводность ТФМ при 20–25 °С:

● – «СКТН-А–BN», ○ – «СКТН-А–ПМС–BN», □ – «полипропилен–BN» [144]; ▲ – «ЭПС-1–BN» [25]; △ – «полиамидная смола П-68–BN» [23]

При содержании VN менее 22 об. % значения теплопроводности, полученные в разных работах, хорошо согласуются, а при содержании более 40 об. % наблюдается значительный разброс (см. рисунок 4.26). Судя по полученным данным, особенно на образцах с ПМС, при значительном увеличении объёмного содержания VN условия образования устойчивой структуры «бесконечного кластера» в композиции не сохраняются либо эта структура неустойчива вдали от «порога протекания».

Данные рисунка 4.21 показывают, что с увеличением температуры теплопроводность ТФМ «СКТН-А–VN» уменьшается. Обобщённые данные по температурной зависимости теплопроводности продемонстрированы на рисунке 4.27. Отношение теплопроводностей образцов ТФМ $\lambda_{20}/\lambda_{140}$ при температурах 20 и 140 °С в среднем составляет 0,182.

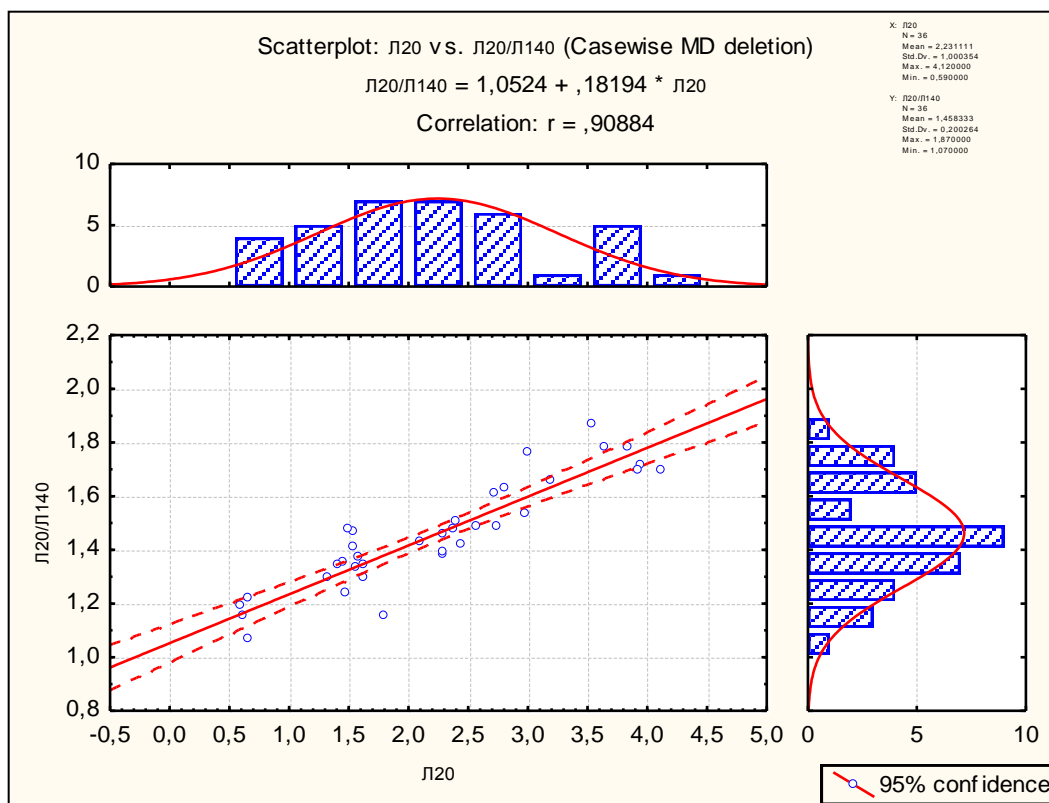


Рисунок 4.27 – Зависимости отношения $\lambda_{20}/\lambda_{140}$ от λ_{20} по образцам ТФМ «СКТН-А–VN»

Основные результаты исследований ТФМ с наполнителем из BN сводятся к следующему:

- при содержании BN в материале более 22 об. % наблюдается существенный разброс значений теплопроводности: от 1,46 до 4,10 Вт/(м·К) при температуре 20 °С;
- разброс значений теплопроводности по совокупности всех данных связан с отсутствием воспроизводимости дисперсной фазы наполнителя в разных образцах ТФМ. По результатам исследования фазы выявлено, что в образцах с низкой теплопроводностью присутствуют более крупные агрегаты частиц;
- для достижения воспроизводимости дисперсности фазы необходимо применять специальные технологические приёмы подготовки наполнителя перед смешением со связующим, такие как измельчение, прокаливание и др.;
- расчёты согласно теории перколяции при критическом объёме $V_{кр} = 0,26$, критических индексах: $s=0,5$; $\nu=0,48$; $t=0,8$ и эффективной теплопроводности агрегатов частиц наполнителя при температуре 20 °С $\lambda_n=50$ Вт/(м·К) удовлетворительно описывают резкое увеличение теплопроводности при объёмном содержании BN выше 22 об. % в исследованном диапазоне изменения температуры от 20 до 200 °С;
- значение эффективной теплопроводности ТФМ при содержании BN выше области, соответствующей «порогу протекания», не соответствует формуле (4.10) и правилу $\lambda_{эф}/\lambda_n \approx V_n^2$, а остаётся примерно постоянным. Это подтверждается данными из работы [144]. В работе [23] приведено значение теплопроводности 4,2 Вт/(м·К) при $V_n=0,66$, которое не согласуется с результатами в работе [144] и моделью перколяции, но согласуется с расчётами по формуле Оделевского с инверсией компонент (см. рисунок 4.18);
- значение теплопроводности ТФМ «СКТН-А-BN», равное 1,4–1,5 Вт/(м·К) достигается при содержании BN ≈ 22 об. %.

- теплопроводность ТФМ с наполнителем BN по мере увеличения температуры уменьшается.
- исследование модельной смеси «парафин–графит» показало, что особенности изменения свойства вблизи порога протекания проявляются тем сильнее, чем выше неоднородность компонентов по свойству. В то же время, в реальной системе масштаб эффекта остаётся меньше расчётного для модельной системы, вследствие чего значение критического объёма, как и остальных критических индексов, может быть оценено только приближенно.

4.4. Моделирование теплопроводности трёхкомпонентного ТФМ

Выше рассматривались двухкомпонентные ТФМ с одним связующим и одним наполнителем. Однако ТФМ может включать наполнители нескольких типов. Применение ТФМ с двумя наполнителями обусловлено следующим:

- разработкой ТФМ не только с требуемым значением теплопроводности, но и физико-механическими (прочность, твердость, удлинение) и электрическими характеристиками;
- достижением необходимых значений характеристик при минимальной стоимости ТФМ;
- заменой импортных наполнителей на отечественные (импортозамещением).

В работе [126] предложено два пути моделирования трёх- и более компонентных изотропных гетерогенных композиций с изолированными включениями: 1 – одновременное рассмотрение всех компонент смеси; 2 – рассмотрение двухкомпонентных смесей с последовательным включением следующей компоненты.

Согласно первому способу для трёхкомпонентной ТФМ теплопроводность рассчитывается по формуле:

$$\lambda = \lambda_1 \left\{ \frac{V_2}{1-V_1} \left[1 - \frac{1-V_1}{\frac{1}{(1-\nu_2)} - \frac{V_1}{3}} \right] + \frac{V_3}{1-V_1} \left[1 - \frac{1-V_1}{\frac{1}{(1-\nu_3)} - \frac{V_1}{3}} \right] \right\}, \quad (4.11)$$

где $\nu_2 = \lambda_2/\lambda_1$, $\nu_3 = \lambda_3/\lambda_1$. Индекс 1 относится к связующему, а индексы 2 и 3 – к включениям.

Согласно второму способу проводятся последовательные расчёты по формуле Оделевского (4.5).

Как показано в подразделах 4.1 и 4.2, согласие расчётов по формулам (Оделевского, Миснара и др.) достигается путём их модификации, а именно, конструированием формул с инверсией компонент и определением эффективной теплопроводности агрегатов частиц наполнителя, которая существенно ниже теплопроводности его кристаллических частиц [130, 133].

Теоретическое описание и учёт всех влияющих факторов на перенос тепла в ТФМ с несколькими наполнителями практически невозможны, поскольку даже оценки теплопроводности двухкомпонентных ТФМ не обходятся без эмпирических коэффициентов.

В связи с этим, предлагается удобный для практического применения метод [47, 145, 146]. Он основан на знании эффективной теплопроводности двухкомпонентных ТФМ с одним и тем же связующим и различными наполнителями и предполагает дальнейший расчёт эффективной теплопроводности трёхкомпонентных ТФМ на основе множественной регрессии.

Метод заключается в том, что по совокупности экспериментальных данных для различных двухкомпонентных ТФМ с помощью статистического анализа определяют интерполяционные уравнения (см. таблицу 4.2). Решение этих уравнений даёт значения теплопроводности в точках равномерного разбиения на требуемом диапазоне значений объёмного содержания наполнителя. Затем для выбранной пары наполнителей статистическим анализом (например, в программе *Statistica*) находится уравнение множественной регрессии. Это уравнение и определяет эффективную теплопроводность трёхкомпонентного ТФМ. Адекватность модели определяется проверкой в нескольких точках с объёмными

долями V_1 и V_2 , теплопроводность в которых определяется экспериментально. Результат обработки выражается в виде регрессионного уравнения.

Моделирование теплопроводности двухкомпонентных ТФМ основано на формулах (4.5) и (4.6) с применением инверсии компонент (см. подраздел 4.2). По результатам сравнения этих расчётов с экспериментальными данными оценивается эффективная теплопроводность наполнителя, косвенно учитывающая характеристики фазы наполнителя и особенности её взаимодействия со связующим. Полученное значение эффективной теплопроводности используется для расчётов по другим моделям, например, по формуле Бургера (4.1).

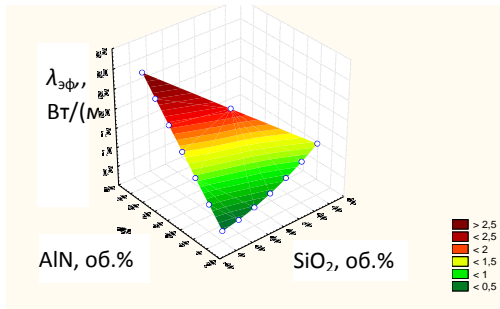
В таблице 4.5 приведены результаты применения предлагаемого метода моделирования теплопроводности трёхкомпонентных ТФМ для исследованных в настоящей работе ТФМ.

На рисунке 4.28, в качестве примера, продемонстрированы $3D$ поверхности эффективной теплопроводности ТФМ, построенные по моделям из таблицы 4.5.

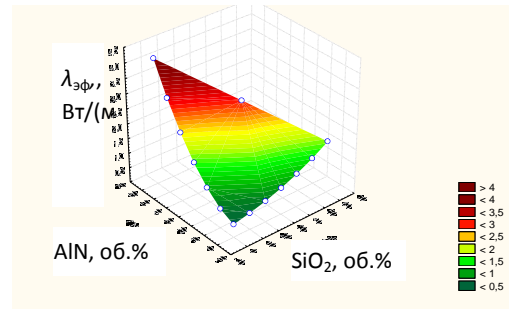
Таблица 4.5 – Сведения о трёхкомпонентных ТФМ при температуре 25 ± 5 °С

Связующе е	Наполнители		Формула теплопроводности (V об. %)
	1	2	
СКТН-А	SiO ₂	SiC	$0,2545+0,0067 \cdot V_1+0,0196 \cdot V_2+0,0002 \cdot V_1^2+0,0003 \cdot V_1 \cdot V_2+0,0001 \cdot V_2^2$ $R^2=0,966; S=0,047$
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	$0,238+0,0082 \cdot V_1+0,0177 \cdot V_2+0,0002 \cdot V_1^2+0,0001 \cdot V_1 \cdot V_2+1,477 \cdot 10^{-5} \cdot V_2^2$ $R^2=0,982; S=0,026$
	SiO ₂	AlN бел.	$0,259+0,0041 \cdot V_1+0,0415 \cdot V_2+0,0002 \cdot V_1^2+8,9710^{-5} \cdot V_1 \cdot V_2+6,3810^{-5} \cdot V_2^2$ $R^2=0,976; S=0,0635$
	SiO ₂	AlN сер.	$0,254+0,0072 \cdot V_1+0,0182 \cdot V_2+0,0002 \cdot V_1^2+0,0003 \cdot V_1 \cdot V_2+0,0001 \cdot V_2^2$ $R^2=0,987; S=0,034$
	SiC	Al ₂ O ₃	$0,226+0,0238 \cdot V_1+0,0184 \cdot V_2+6,53 \cdot 10^{-5} \cdot V_1^2+7,14 \cdot 10^{-5} \cdot V_1 \cdot V_2+6,01 \cdot 10^{-6} \cdot V_2^2$ $R^2=0,998; S=0,01$
	SiC	AlN бел.	$0,245+0,0226 \cdot V_1+0,0454 \cdot V_2+8,01 \cdot 10^{-5} \cdot V_1^2+7,45 \cdot 10^{-5} \cdot V_1 \cdot V_2-5,26 \cdot 10^{-6} \cdot V_2^2$ $R^2=0,999; S=0,014$
	SiC	AlN сер.	$0,241+0,0229 \cdot V_1+0,019 \cdot V_2+7,65 \cdot 10^{-5} \cdot V_1^2+0,0002 \cdot V_1 \cdot V_2+0,0001 \cdot V_2^2$ $R^2=0,995; S=0,023$
	Al ₂ O ₃	AlN бел.	$0,239+0,0176 \cdot V_1+0,0457 \cdot V_2+1,61 \cdot 10^{-5} \cdot V_1^2+6,13 \cdot 10^{-6} \cdot V_1 \cdot V_2-9,97 \cdot 10^{-6} \cdot V_2^2$ $R^2=0,999; S=0,0044$
	Al ₂ O ₃	AlN сер.	$0,235+0,0179 \cdot V_1+0,0193 \cdot V_2+1,25 \cdot 10^{-5} \cdot V_1^2+0,0002 \cdot V_1 \cdot V_2+0,0001 \cdot V_2^2$ $R^2=0,995; S=0,022$
	AlN бел.	AlN сер.	$0,24+0,0449 \cdot V_1+0,0182 \cdot V_2+1,96 \cdot 10^{-6} \cdot V_1^2+0,0001 \cdot V_1 \cdot V_2+0,0001 \cdot V_2^2$ $R^2=0,997; S=0,025$
СУРЭЛ-7	SiO ₂	SiC	$0,425+0,0098 \cdot V_1+0,0108 \cdot V_2+0,0002 \cdot V_1^2+0,0005 \cdot V_1 \cdot V_2+0,0003 \cdot V_2^2$ $R^2=0,97; S=0,046$
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	$0,433+0,0102 \cdot V_1+0,0166 \cdot V_2+0,0002 \cdot V_1^2+0,0004 \cdot V_1 \cdot V_2+7,17 \cdot 10^{-5} \cdot V_2^2$ $R^2=0,97; S=0,046$
	SiO ₂	AlN бел.	$0,434+0,0092 \cdot V_1+0,0155 \cdot V_2+0,0002 \cdot V_1^2+0,001 \cdot V_1 \cdot V_2+0,0008 \cdot V_2^2$ $R^2=0,94; S=0,127$
	SiO ₂	AlN сер.	$0,436+0,0093 \cdot V_1+0,0389 \cdot V_2+0,0002 \cdot V_1^2+0,0002 \cdot V_1 \cdot V_2+1,825 \cdot 10^{-5} \cdot V_2^2$ $R^2=0,994; S=0,034$
	SiC	Al ₂ O ₃	$0,422+0,011 \cdot V_1+0,0173 \cdot V_2+0,0003 \cdot V_1^2+0,0003 \cdot V_1 \cdot V_2+6,3 \cdot 10^{-5} \cdot V_2^2$ $R^2=0,98; S=0,04$
	SiC	AlN бел.	$0,405+0,012 \cdot V_1+0,0173 \cdot V_2+0,0002 \cdot V_1^2+0,001 \cdot V_1 \cdot V_2+0,0008 \cdot V_2^2$ $R^2=0,94; S=0,127$
	SiC	AlN сер.	$0,406+0,012 \cdot V_1+0,0407 \cdot V_2+0,0002 \cdot V_1^2+0,0002 \cdot V_1 \cdot V_2-4,639 \cdot 10^{-6} \cdot V_2^2$ $R^2=0,992; S=0,04$
	Al ₂ O ₃	AlN бел.	$0,431+0,0167 \cdot V_1+0,0157 \cdot V_2+7,05 \cdot 10^{-5} \cdot V_1^2+0,0009 \cdot V_1 \cdot V_2+0,0008 \cdot V_2^2$ $R^2=0,96; S=0,129$
	Al ₂ O ₃	AlN сер.	$0,433+0,0166 \cdot V_1+0,039 \cdot V_2+7,16 \cdot 10^{-5} \cdot V_1^2+8,74 \cdot 10^{-5} \cdot V_1 \cdot V_2+1,616 \cdot 10^{-5} \cdot V_2^2$ $R^2=0,999; S=0,012$
	AlN бел.	AlN сер.	$0,415+0,0167 \cdot V_1+0,0401 \cdot V_2+0,0008 \cdot V_1^2+0,0008 \cdot V_1 \cdot V_2+2,352 \cdot 10^{-6} \cdot V_2^2$ $R^2=0,963; S=0,13$

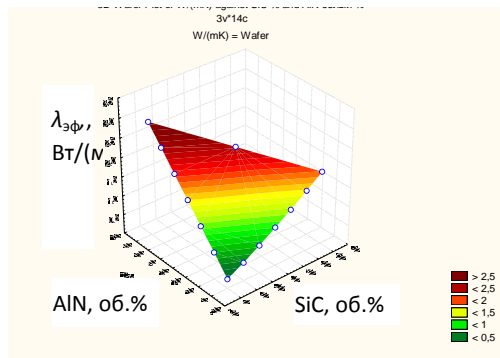
а)



б)



в)



г)

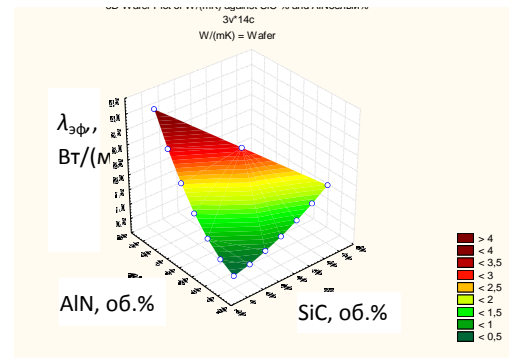


Рисунок 4.28 – Графики теплопроводности композиций:

а – СКТН-А–SiO₂–AlN; б – СУРЭЛ-7–SiO₂–AlN;

в – СКТН-А–SiC–AlN; г – СУРЭЛ-7–SiC–AlN.

В таблицу 4.6 сведем экспериментальные данные по теплопроводности для трёхкомпонентных ТФМ в сравнении с расчетами по интерполяционным формулам из таблицы 4.5.

Таблица 4.6 – Сравнение экспериментальных и расчётных данных по теплопроводности трёхкомпонентных ТФМ

Связующее	Наполнитель		Содержание наполнителя, об. %		$\lambda_{\text{эксп}}$	$\lambda_{\text{расч}}$	$\lambda_{\text{расч}}/\lambda_{\text{эксп}}$
	1	2	V_1	V_2			
СКТН-А	SiO ₂	BN	17	26	1,04	1,11	1,07
	SiO ₂	BN	40	12	1,13	1,23	1,09
	SiO ₂	BN	20	18	1,23	1,26 ^{*)}	1,02
	Al ₂ O ₃	BN	23	18	1,4	1,45	1,04
	Al ₂ O ₃	BN	17	19,4	1,16	1,03/1,25 ^{*)}	0,89/1,08
ЭПС-1	Al ₂ O ₃	BN	5	63	3,5 [144]	3,58 ^{*)}	1,02
	Al ₂ O ₃	BN	2,4	67	4,2 [144]	3,72 ^{*)}	0,89
СУРЭЛ-7	SiO ₂	SiC	13	12,7	0,92	0,85	0,92
	SiO ₂	AlN	11,1	9,5	0,83	0,89	1,07
	SiC	AlN	13,4	13,2	1,05	1,13	1,08
СКТН-А	SiC	Al ₂ O ₃	22	18	1,26	1,13	0,9
	SiC	Al ₂ O ₃	18	15	0,88	0,98	1,11
	SiC	Al ₂ O ₃	13	32	1,07	1,17	1,09
	SiC	Al ₂ O ₃	21	19,5	1,32	1,15	0,87
	SiC	Al ₂ O ₃	41,9	11,7	1,98	1,59	0,8
	SiC	Al ₂ O ₃	23,1	16,9	1,35	1,15	0,85
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	10	10,19	0,525	0,532	1,01
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	18,55	19,14	0,855	0,839	0,98
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	33,7	17,42	1,11	1,11	1,00
	SiO ₂	SiC	19,8	16,4	0,94	0,91	0,97
	SiO ₂	SiC	25,9	21,4	1,21	1,19	0,98
	SiO ₂	SiC	24	19,8	1,12	1,10	0,98
	SiO ₂	SiC	18,5	15,3	0,77	0,86	1,12
	SiO ₂	SiC	29,4	21,8	1,45	1,29	0,89
	SiO ₂	SiC	22	17,7	0,97	0,99	1,02
	SiO ₂	SiC	9,97	9,53	0,555	0,566	1,02
	SiO ₂	SiC	17,94	20,84	0,81	1,00	1,23
	SiO ₂	SiC	37,16	18,4	1,39	1,38	0,99
	SiO ₂	AlN	44	5	1,35	1,21	0,9
	SiO ₂	AlN	22,5	15,5	1,6	1,3	0,81
	SiO ₂	AlN	13	10,6	0,66	0,88	1,33
	Al ₂ O ₃	AlNсер.	8,5	4	0,5	0,47	0,94
Al ₂ O ₃	AlN	20,9	20,7	1,50	1,55	1,03	

^{*)} – расчеты по модели Оделевского (4.5) с инверсией компонент (4.7) при $\lambda_n = 50$ Вт/(м·К). В 83 % приведенных примеров различия находятся в пределах ± 15 %, а в 96 % – ± 20 %

Из таблицы 4.5 следует, что более чем в 96 % случаев расчёты хорошо согласуются с экспериментальными данными для трехкомпонентных ТФМ в пределах ± 20 %. Сравнение данных таблицы 4.5, с расчётами по формуле (4.11) показали, что если использовать значения теплопроводности наполнителей,

оцененные по формулам Оделевского и Миснара для двухкомпонентных ТФМ изложенным выше методом, то расчёты занижают эффективную теплопроводность ТФМ тем сильнее, чем больше отношение λ_H/λ_{CB} . При этом, чем больше это отношение, то есть чем выше теплопроводность наполнителя λ_H , тем слабее от неё зависит расчётное значение эффективной теплопроводности $\lambda_{эф}$, а как следует из формулы (4.11), расчётное значение $\lambda_{эф}$ определяется объёмными долями V_{CB} , V_1 , V_2 и теплопроводностью связующего λ_{CB} .

Из сопоставлений следует, что формула (4.11) удовлетворительно описывает экспериментальные данные при малых объёмных содержаниях наполнителя либо небольших различиях теплопроводности связующего и наполнителя. При отношении λ_H/λ_{CB} менее 30–60 в зависимости от содержания наполнителя, расчёты по формуле (4.11) согласуются с интерполяционными формулами таблицы 4.6 в пределах $\pm 20\%$ (рисунок 4.29). При увеличении отношения λ_H/λ_{CB} расчёты все более занижают оценки $\lambda_{эф}$ – при отношении λ_H/λ_{CB} не менее 100 — более чем на 40 %, а при отношении λ_H/λ_{CB} не менее 250 — более чем на 60 % и т.д.

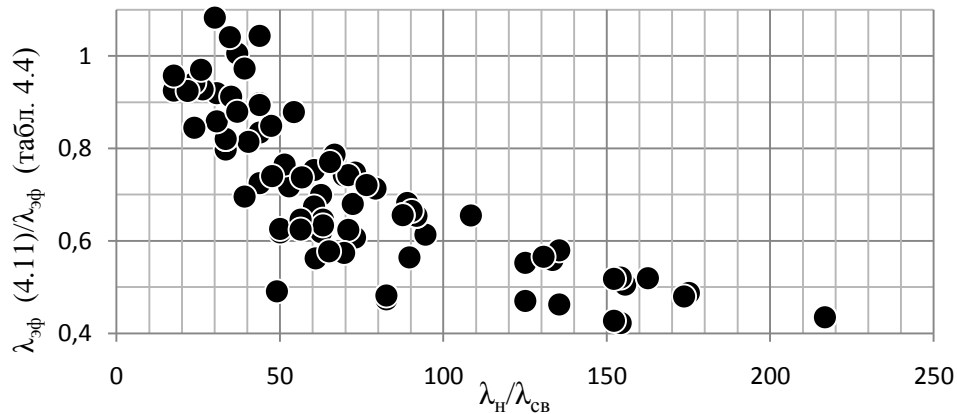


Рисунок 4.29 – Сравнение результатов расчётов эффективной теплопроводности $\lambda_{эф}$ по формуле (4.11) с результатами расчётов по формулам из таблицы 4.6

Из таблицы 4.5 отношения коэффициентов при переменных V_1 и V_2 (K_i/K_j) в формулах для трёхкомпонентных ТФМ закономерно связаны с отношениями теплопроводностей λ_i/λ_j и практически прямо пропорциональны произведению $(\lambda_i/\lambda_j) \cdot (\rho_j/\rho_i)$ — рисунок 4.30, что соответствует теоретическим представлениям о механизме теплопроводности твёрдого тела (формула Дебая). На этом основании

в указанное произведение необходимо добавить отношение теплоёмкостей C_j/C_i . Для рассматриваемых в настоящей работе наполнителей удельные теплоёмкости примерно одинаковы, поэтому добавление этого сомножителя существенно не уточнит выявленную закономерность.

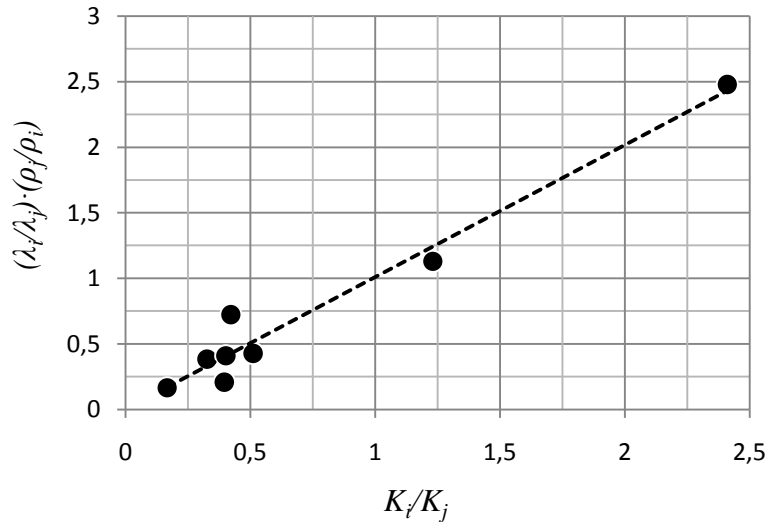


Рисунок 4.30 – Связь коэффициентов при переменных V_1 и V_2 с теплопроводностью и плотностью различных наполнителей

Из указанной пропорциональной зависимости следует, что коэффициент при V_i связан со свойствами i -го наполнителя следующим образом: $K_i = \text{Const} \cdot \lambda_i / (\rho_i \cdot C_i) = \text{Const} \cdot a_i$ (a_i – температуропроводность i -той компоненты).

Из формул таблицы 4.5 следует, что в большинстве случаев для приблизительных расчётов можно ограничиться двумя линейными членами уравнения регрессии. Тогда можно записать выражение:

$$a_0 = a_{\text{св}} V_{\text{св}} + C \cdot [a_1 V_1 + a_2 V_2], \quad (4.12)$$

Структура формулы (4.12) напоминает формулу Бургера (4.1), но она удовлетворяет только одному предельному переходу [126]: при $V_1 = V_2 = 0$ $a_0 \equiv a_{\text{св}}$. Для того, чтобы формула (4.12) удовлетворяла второму предельному переходу: при $V_{\text{св}} = 0$ $a_0 \equiv a_{\text{н}}$, необходимо для одного наполнителя в левой части выражения добавить сомножитель $V_{\text{св}} + C \cdot (V_1 + V_2)$.

Для расчётов представим выражение (4.12) в виде формулы (4.13) для эффективной теплопроводности ТФМ:

$$\lambda_{\text{эф}} [V_{\text{св}} + C(V_1 + V_2)] = \lambda_{\text{св}} \frac{\rho_0 C_0}{\rho_{\text{св}} C_{\text{св}}} V_{\text{св}} + C \left[\lambda_1 \frac{\rho_0 C_0}{\rho_1 C_1} V_1 + \lambda_2 \frac{\rho_0 C_0}{\rho_2 C_2} V_2 \right], \quad (4.13)$$

где: $\rho_0 = \rho_{\text{св}} \cdot V_{\text{св}} + \rho_1 \cdot V_1 + \rho_2 \cdot V_2$; $C_0 \cdot \rho_0 = C_{\text{св}} \cdot \rho_{\text{св}} V_{\text{св}} + C_1 \cdot \rho_1 V_1 + C_2 \cdot \rho_2 V_2$; $\lambda_{\text{эф}}$, $\lambda_{\text{св}}$, λ_1 , λ_2 – теплопроводность смеси, связующего, первого и второго наполнителей соответственно; ρ_0 , $\rho_{\text{св}}$, ρ_1 , ρ_2 – плотность смеси, связующего и наполнителей соответственно; C_0 , $C_{\text{св}}$, C_1 , C_2 – массовая удельная теплоёмкость смеси, связующего и наполнителей; $V_{\text{св}}$, V_1 , V_2 – объёмные доли связующего и наполнителей; C – безразмерный коэффициент.

На рисунке 4.31 показаны результаты оценок коэффициента C в формуле (4.13) для исследованных ТФМ наполнителей и связующих. В анализ включены также данные для трёхкомпонентных ТФМ и для всех исследованных комбинаций наполнителей и связующих. Хорошо прослеживается степенная зависимость коэффициента C от отношения $\lambda_{\text{н}}/\lambda_{\text{св}}$. В трёхкомпонентных ТФМ теплопроводность наполнителя $\lambda_{\text{н}}$ принималась как средневзвешенная для смеси наполнителей. Оказалось, что более высокие значения коэффициента C соответствуют ТФМ с преобладанием SiO_2 , а наименьшие — с преобладанием AlN .

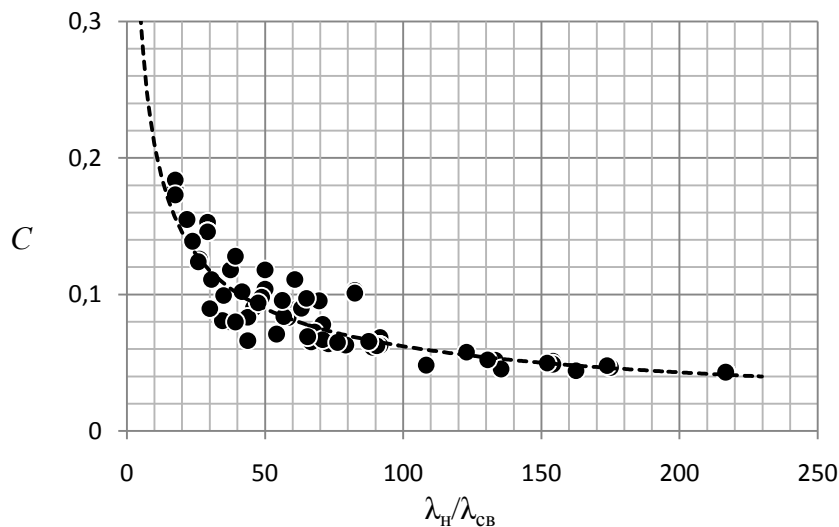


Рисунок 4.31 – Зависимость коэффициента C в формуле (4.13) от отношения $\lambda_{\text{н}}/\lambda_{\text{св}}$

Зависимость на рисунке 4.31 усиливает сходство выражения (4.13) с формулой Бургера (4.1). На рисунке 4.32 приведено сравнение оценок

коэффициентов C в формулах (4.1) и (4.13). По формуле (4.1) рассчитывались двухкомпонентные, а по формуле (4.13) трёхкомпонентные ТФМ в диапазоне содержания наполнителя от 10 до 60 об. %. В обоих случаях значения коэффициентов C подбирались таким образом, чтобы расчёты совпали с экспериментальными данными, которые описываются интерполяционными уравнениями (таблица 4.2 и 4.4).

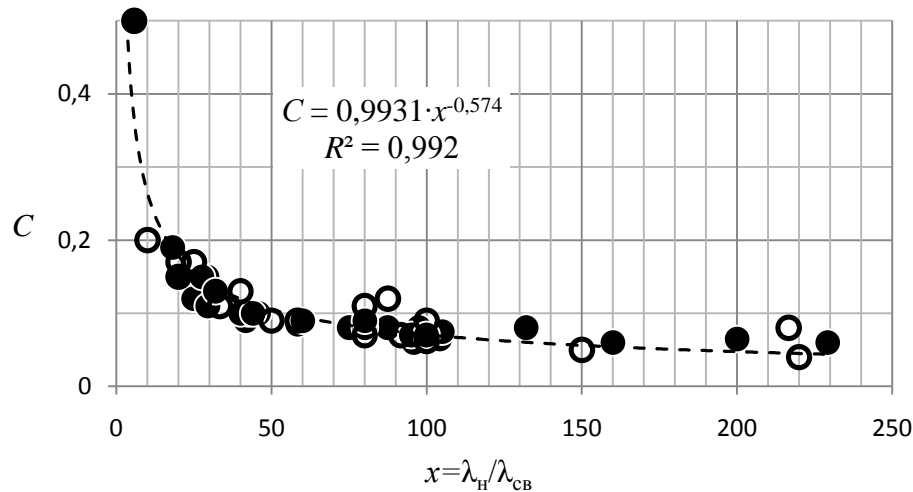


Рисунок 4.32 – Сравнение оценок коэффициента C в формулах:

● – (4.1); ○ – (4.13)

Данные рисунка 4.32 свидетельствуют о практическом совпадении коэффициентов формул (4.1) и (4.13) и их зависимости от отношения λ_n / λ_{cb} . Следует обратить внимание на то, что в уравнении регрессии при $\lambda_n = \lambda_{cb}$ коэффициент $C \approx 1$, что соответствует третьему предельному переходу [126]. Совокупность выявленных зависимостей указывает на общую закономерность изменения эффективной теплопроводности ТФМ от объёмного содержания наполнителя, а значения коэффициентов в уравнениях множественной регрессии (таблица 4.5) отражают эти закономерности.

Отношение коэффициентов C в формуле (4.1) к коэффициентам C в формуле (4.13) для SiO_2 равно 1, а для остальных наполнителей — 0,75–0,90. В расчётах эффективной теплопроводности трёхкомпонентных ТФМ это обстоятельство характеризует масштаб влияния теплоёмкостей компонент и самого ТФМ. В диапазоне объёмного содержания наполнителя от 0,1 до 0,6

об. долей относительное изменение $\rho_0 \cdot C_0$ в ТФМ с различными наполнителями составляет: для SiO_2 — 1,1; для AlN и SiC — 1,2; для Al_2O_3 — 1,35. При этом, чем выше плотность наполнителя, тем больше это изменение. Такие незначительные изменения $\rho_0 \cdot C_0$, а следовательно, и отношений $(\rho_0 \cdot C_0)/(\rho_i \cdot C_i)$ позволяют предположить, что упрощение формулы (4.13) путем исключения этих отношений незначительно повлияет на расчётные значения эффективной теплопроводности. После упрощения формула (4.13) запишется в виде:

$$\lambda_{\text{эф}} [V_{\text{св}} + C(V_1 + V_2)] = \lambda_{\text{св}} V_{\text{св}} + C[\lambda_1 V_1 + \lambda_2 V_2] \quad (4.14)$$

Формула (4.14) практически повторяет формулу Бургера, записанную для ТФМ с двумя наполнителями. По всем типам ТФМ, приведенным в таблице 4.5, выполнены расчёты по формулам (4.13) и (4.14). Результаты расчётов по формуле (4.13) в 95 % случаев отличались от интерполяционных значений эффективной теплопроводности на ± 20 %. При этом коэффициент C рассчитывался по формуле $C = (\lambda_{\text{н}}/\lambda_{\text{св}})^{-0,6}$ и не зависел от вида связующего.

Аналогичный результат сравнений получен при сравнении расчётов по формуле (4.14), с корректировкой коэффициента C : $C = (\lambda_{\text{н}}/\lambda_{\text{св}})^{-0,65}$ (рисунок 4.33). Таким образом, исключение отношения $(\rho_0 \cdot C_0)/(\rho_i \cdot C_i)$ из формулы (4.13) при соответствующей корректировке коэффициента C не влияет на точность расчётов эффективной теплопроводности трёхкомпонентных ТФМ.

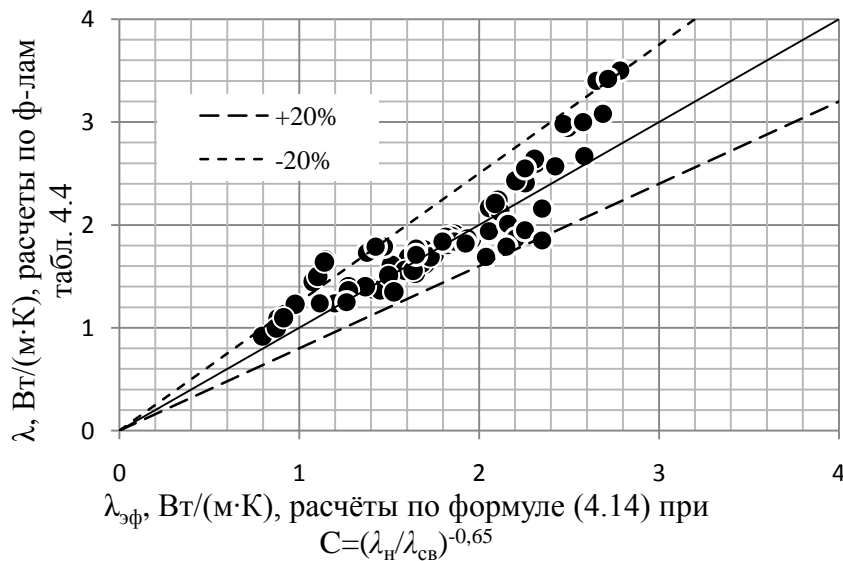


Рисунок 4.33 – Сравнение расчетов по формуле (4.14) с данными таблицы 4.5

Особенностью расчётов по формулам (4.14) или (4.1) перед расчётами по формулам Оделевского (4.5) и Миснара (4.6) является то, что применение метода инверсии компонент не требуется. Однако, необходимо вводить зависимость $C=f(\lambda_H/\lambda_{CB})$. Таким образом, формула (4.14) удобна для применения в практических расчетах эффективной теплопроводности двух- и трёхкомпонентных ТФМ. При этом следует учитывать, что на практике агломерация/агрегация частиц наполнителя существенно влияет на эффективную теплопроводность наполнителя. Оценить её можно в расчётно-экспериментальных исследованиях ТФМ с одним наполнителем.

Предложенный в настоящей работе метод моделирования теплопроводности трёхкомпонентных ТФМ позволяет по данным, полученным на ТФМ с одним наполнителем и при измерениях теплопроводности ТФМ с двумя наполнителями в контрольных точках, построить уравнение множественной регрессии, адекватно описывающее их теплопроводность в широком диапазоне содержания наполнителей.

4.5. Выводы к разделу 4

1. Рассмотрены известные расчётные формулы для моделирования теплопроводности ТФМ в зависимости от объёмного содержания и теплопроводности компонент.

2. Получены формулы теплопроводности ТФМ (уравнения регрессии), позволяющие моделировать значение теплопроводности в зависимости от объёмного содержания наполнителя, пригодные для описания совокупности экспериментальных данных с высокой степенью адекватности ($R^2 > 0,95$). Представление экспериментальных данных в форме интерполяционных уравнений позволит сократить время на проведение исследования теплопроводности ТФМ.

3. Показано, что теплопроводность наполнителя существенно ниже теплопроводности кристаллических частиц, взятых из справочников. Это связано с агрегацией (агломерацией) частиц наполнителя, а эффективная

теплопроводность агрегатов частиц существенно ниже теплопроводности кристаллических частиц.

4. Предложен метод моделирования теплопроводности трёхкомпонентного ТФМ для практического применения, основанный на знании эффективной теплопроводности двухкомпонентных ТФМ с одним и тем же связующим и различными наполнителями и дальнейшем расчёте эффективной теплопроводности трёхкомпонентных ТФМ на основе множественной регрессии.

5. Предложен способ моделирования по формуле (4.14), удобной для применения в практических расчётах эффективной теплопроводности двух- и трёхкомпонентных ТФМ. При этом следует учитывать, что на практике агломерация/агрегация частиц наполнителя существенно оказывает существенное влияние на эффективную теплопроводность наполнителя. Оценить её возможно в расчётно-экспериментальных исследованиях ТФМ с одним наполнителем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертации выполнен комплекс исследований, направленных на изучение вопросов, связанных с повышением результативности процесса разработки ТФМ, применяемых в качестве диэлектрических теплоотводящих покрытий и представляющих практический интерес для МИП.

На основе представленных выше результатов можно сформулировать следующие выводы:

1. Разработана практичная методика повышения результативности научно-технического сопровождения разработок ТФМ, включая метрологическое обеспечение исследований и контроля качества. Методика основана на квалиметрической оценке показателей качества методом экспертного ранжирования, распределении Парето «результат/затраты», методах повышения точности и достоверности результатов экспериментальных исследований теплопроводности ТФМ и применении контрольных карт Шухарта. Методика особенно удобна для практического применения на МИП.

2. Вновь разработаны и созданы образцы двух- и трёхкомпонентных ТФМ на основе полимерных связующих (силикон, полиуретан и эпоксидная смола) и дисперсных наполнителей (порошки SiO_2 , SiC , Al_2O_3 , AlN и BN), предназначенные для диэлектрических теплопроводящих покрытий, обеспечивающие требуемые значения показателей качества (патент РФ на изобретение RU2645533C1, заявки на выдачу патентов РФ на изобретение № 2016140443 от 13.10.2016 г., № 2016140444 от 13.10.2016 г., № 2017100478 от 09.01.2017 г.).

3. Получен массив новых экспериментальных результатов по теплопроводности для вновь разработанных двух- и трёхкомпонентных ТФМ на основе полимерных связующих в зависимости от температуры и объёмного содержания дисперсного наполнителя (порошки SiO_2 , SiC , Al_2O_3 , AlN и BN).

4. Предложена расчётная модель и методика расчёта эффективной теплопроводности двух- и трёхкомпонентных ТФМ, основанные на расчётно-экспериментальном методе статистического моделирования и модифицированной

формуле Бургера, адекватность которых подтверждена экспериментально. Методика позволяет предварительно подобрать вид и объёмное содержание дисперсного наполнителя для достижения требуемых значений теплопроводности материалов на основе полимерных связующих (силикон, полиуретан и эпоксидная смола) и дисперсных наполнителей (порошки SiO_2 , SiC , Al_2O_3 , AlN и BN) с минимальными затратами.

5. Разработан и внедрен стандарт организации в ООО «Столп» по повышению качества ТФМ на стадии их производства. Стандарт основан на применении контрольных карт Шухарта и позволяет повысить качество ТФМ за счёт получения стабильного и управляемого процесса их производства.

6. На основе полученных результатов по теплопроводности материалов выигран конкурс на грант для дальнейшего развития и реализацию проекта «Разработка, изготовление и исследование опытных образцов теплопроводящих компаундов с повышенным уровнем диэлектрических и теплопроводящих характеристик» (Договор № 2157ГС1/35317 от 18.09.2017 г. с Фондом развития инноваций).

7. Внедрение разработанных новых методов, моделей и стандарта позволило создать новые ТФМ с высокими значениями теплопроводности и физико-механическими характеристиками, снизить затраты на проведение исследований ТФМ на 15-25 % и снизить количество несоответствующей продукции на 10-15 %, что подтверждено актами о внедрении результатов диссертационного исследования.

Таким образом, в диссертации решен круг поставленных научно-технических задач, связанных с повышением результативности процесса разработки ТФМ, применяемых в качестве диэлектрических теплоотводящих покрытий.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

МИП – малое инновационное предприятие

НД – нормативная документация

ОУ – образовательное учреждение

ПУ – печатный узел

РЭУ – радиоэлектронное устройство

СМИ – система менеджмента измерений

СТО – стандарт организации

ТФМ – теплопроводящий функциональный материал

УИК – учебно-исследовательский комплекс

ФМ – функциональный материал

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стратегия инновационного развития РФ на период до 2020 года: распоряжение Правительства Российской Федерации от 8 декабря 2011 г. № 2227-р // Собрание законодательства РФ. – 2012. – № 1. Ст. 216.
2. Прогноз научно-технологического развития России: 2030 / под ред. Л.М. Гохберга. – М.: НИУ Высшая школа экономики, 2014. – 244 с.
3. Прогноз научно-технологического развития России: 2030. Новые материалы и нанотехнологии / под ред. Л.М. Гохберга, А.Б. Ярославцева. – М.: НИУ Высшая школа экономики, 2014. – 52 с.
4. Об утверждении государственной программы Российской Федерации «Развитие промышленности и повышение ее конкурентоспособности»: Постановление Правительства РФ от 15 апреля 2014 № 328 // Собрание законодательства РФ. – 2014. – № 18. – Ч. IV. – Ст. 2173.
5. О науке и государственной научно-технической политике (с изменениями и дополнениями): Федеральный закон от 23 августа 1996 № 127-ФЗ // Собрание законодательства РФ. – 1996. – № 35. – Ст. 4137.
6. О внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации по вопросам создания бюджетными научными и образовательными учреждениями хозяйственных обществ в целях практического применения (внедрения) результатов интеллектуальной деятельности (с изменениями и дополнениями): Федеральный закон от 02 августа 2009 № 217-ФЗ // Собрание законодательства РФ. – 2009. – № 31. – Ст. 3923.
7. О государственной поддержке развития инновационной инфраструктуры в федеральных образовательных учреждениях высшего профессионального образования: Постановление Правительства от 09 апреля 2010 № 219 // Собрание законодательства РФ. – 2010. – № 16. – Ст. 1906.
8. Гейр, Ю. Возможности и проблемы миниатюризации / Ю. Гейр, К. Каспер, Й. Неллер, Б. Вайс; пер. В. Рентюк // Компоненты и технологии. – 2017. – № 8 (193). – С. 30-33.

9. Вихарев, Л. Как нужно работать, чтобы не сгореть на работе. Или кратко о методах и системах охлаждения полупроводниковых приборов. Часть 1 / Л. Вихарев // Силовая электроника. – 2005. – № 4. – С. 54-59.
10. Конструкторско-технологическое проектирование электронной аппаратуры: Учебник для вузов / К.И. Билибин, А.И. Власов, Л.В. Журавлева и др.; Под общ. ред. В.А. Шахнова. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2005. – 568 с.
11. Тиртстра, П. Теплопередача при принудительном охлаждении (на примере наборных охладителей, основания и ребра которых изготовлены из разных материалов) / П. Тиртстра, Р. Кулхэм, А. Сайфула и др.; пер. М. Олейникова, М. Селезнева // Силовая электроника. – 2010. – № 2. – С. 66-71.
12. Колпаков, А. Охлаждение силовых модулей: проблемы и решения. Часть 1 / А. Колпаков // Силовая электроника. – 2012. – № 3. – С. 72-78.
13. Колпаков, А. Охлаждение силовых модулей: проблемы и решения. Часть 2 / А. Колпаков // Силовая электроника. – 2012. – № 4. – С. 54-59.
14. Ковенский, В. Многофункциональные материалы – потенциал для повышения эффективности сборочных процессов [Электронный ресурс] / В. Ковенский // Информационный бюллетень «Поверхностный монтаж». – 2010. – № 5. – Режим доступа:
https://ostec-materials.ru/tech_lib/publications_otm/sborka-elektronnykh-moduley/mnogofunktsionalnye-materialy-potentsial-dlya-povysheniya-effektivnosti-sborochnykh-protsessov.php
15. Землянухина, К. Герметизация – современная защита жгутовых сборок / К. Землянухина // Электронные компоненты. – 2017. – № 8. – С. 104-105.
16. Уразаев, В.Г. Влагозащита печатных узлов / В.Г. Уразаев. – М.: Техносфера, 2006. – 344 с.
17. Медведев, А.М. Сборка и монтаж электронных устройств / А.М. Медведев. – М.: Техносфера, 2007. – 256 с.
18. ГОСТ Р ИСО 9001-2015. Системы менеджмента качества. Требования. – М.: Стандартинформ, 2015. – 32 с.

19. ГОСТ 19783-74. Паста кремнийорганическая теплопроводная. Технические условия. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1996. – 11 с.
20. ГОСТ Р 15.011-96. Система разработки и постановки продукции на производство. Патентные исследования. Содержание и порядок проведения. – Система разработки и постановки продукции на производство: Сборник национальных стандартов. – М.: Стандартинформ, 2010. – С. 100-115.
21. Способ получения тепло- и электропроводящего материала и материал, полученный этим способом: патент 2200170 Рос. Федерация: МПК C08F292/00, C08L23/12, C08K3/04, H01B1/24 / П.М. Недорезова, В.Г. Шевченко, А.Н. Клямкина [и др.]; заявитель и патентообладатель Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, П.М. Недорезова. – № 2001115880/04; заявл. 14.06.2001; опубл. 10.03.2003.
22. Металлокерамический материал: а. с. 395345 СССР: С 04b 35/70, С 04b 35/72 / Д.М. Карпинос, В.М. Грошева, Г.А. Лужанский [и др.]. – № 1712536/29-33; заявл. 04.11.1971; опубл. 28.11.1973. – Бюл. № 35.
23. Электроизоляционная пластмасса: а. с. 528616 СССР: Н 01В 3/02 / Д.М. Карпинос, А.М. Стукач, М.Я. Баранова [и др.]. – № 2028897/07; заявл. 28.05.1974; опубл. 15.09.1976. – Бюл. № 34.
24. Электроизоляционный состав: а. с. 643978 СССР: Н 01В 3/40 / А.В. Ковальская, Б.И. Хомяков, Э.Ю. Лохк, М.Ф. Вийсимаа.– № 2523867/24-07; заявл. 08.09.1977; опубл. 25.01.1979. – Бюл. № 3.
25. Электроизоляционный состав: а. с. 686087 СССР: Н 01В 3/02 / Г.П. Бочкарева, М.А. Голубенко, Т.О. Деревнина, П.П. Комолкина. – № 2485085/24-07; заявл. 05.05.1977; опубл. 15.09.79. – Бюл. № 34.
26. Электроизоляционная композиция: а. с. 1078470 СССР: Н 01В 3/40 / Н.Е. Шубин, В.М. Николаев, Т.П. Гладилина [и др.]. – № 3484013/24-07; заявл. 17.08.1982; опубл. 07.03.1984. – Бюл. № 9.
27. Коснырев, В. Теплопроводные материалы компании Bergquist / В. Коснырев // Силовая электроника. – 2008. – № 2. – С. 118-123.

28. Компаунд КТК-1 ТУ 2252-037-89021704-2013 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://npostep.ru/wp-content/uploads/2015/06/КТК1.TDS_.pdf
29. ТУ РБ 100009933.004-2001. Материал керамико-полимерный теплопроводящий диэлектрический. Технические условия. – Минск: ОДО «Номакон», 2001. – 46 с.
30. СТО 002-01296014-2015. Компаунды силиконовые электроизоляционные. Технические условия. М.: ООО «ПО «Технология-Пласт». – 24 с.
31. Буданова, И. Смолы: абсолютная защита в агрессивных средах / И. Буданова // Электронные компоненты. – 2017. – № 4. – С. 126-130.
32. Компаунды марки Dow Corning [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://ostec-materials.ru/materials/by_brend/dow-corning.php
33. Сравнительная таблица полиуретановых заливочных компаундов Stockmeier [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://ostec-materials.ru/tables/sravnitelnaya_tablitsa_poliuretanievye_compoundy_stockmeier.php
34. Компаунды марки ACC Silicones [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://acc-silicones.com/applications/electronics>
35. ГОСТ Р ИСО 9000-2015. Системы менеджмента качества. Основные положения и словарь. – М.: Стандартинформ, 2015. – 49 с.
36. Развертывание функции качества (QFD): методические указания / сост. Ю.А. Вашуков, А.Я. Дмитриев, Т.А. Митрошкина. – Самара: СГАУ, 2009. – 54 с.
37. Барабанова, О.А. Семь инструментов управления качеством / О.А. Барабанова, В.А. Васильев, С.А. Одинокоев. – М.: Изд-во МАТИ РГТУ, 2003. – 48 с.
38. QFD: Разработка продукции и технологических процессов на основе требований и ожиданий потребителей: метод. указания / сост.: Ю.А. Вашуков, А.Я. Дмитриев, Т.А. Митрошкина. – Самара: Изд-во СГАУ, 2012. – 32 с.
39. СТО 1.05.515.3-2009. Методы и инструменты улучшений. Диаграмма Исикавы. – ОАО «РЖД», 2009 – 18 с.
40. ГОСТ 13835-73. Каучук синтетический термостойкий низкомолекулярный СКТН. Технические условия. – М.: Издательство стандартов, 1992. – 6 с.

41. ТУ 2294-146-40245042-2006. Каучук синтетический термостойкий низкомолекулярный (СКТН). Технические условия. – СПб: ООО «Пента-91», 2006.
42. ТУ 38 103694-89. Каучук синтетический термостойкий СКТ. Технические условия. – СПб.: ВНИИСК, 1990. – 27 с.
43. ТУ 38-103371-77. Каучуки синтетические термоморозостойкие. Марки СКТЭ и СКТФВ-803. 1977.– 71 с.
44. Бажант, В. Силиконы – кремнийорганические соединения, их получение, свойства и применение / В. Бажант, В. Хваловски, И. Ратоуски. – М.: Госхимиздат, 1960. – 700 с.
45. Шетц, М. Силиконовый каучук / М. Шетц; пер. с чешского О.Н. Долгова, И.М. Мартемьянова, З.П. Прудникова, ред. А.Л. Клебанский, О.Н. Долгова. – Л.: Химия, 1975. – 192 с.
46. Кузнецов, Е.В. Альбом технологических схем производства полимеров и пластических масс на их основе / Е.В. Кузнецов, И.П. Прохорова, Х.А. Файзуллина. 2-е изд. – М.: Химия, 1976. – 108 с.
47. Михеев, В.А. Теплопроводность гетерогенных композиций на основе полимеров с минеральными наполнителями: монография / В.Ш. Сулаберидзе, В.А. Михеев, В.Д. Мушенко. – СПб.: Реноме, 2016. – 91 с.
48. Энциклопедия полимеров / ред. В.А. Каргин, М.С. Акутин, Е.В. Вонский и др. – М.: Советская энциклопедия, 1972. – 609 с.
49. Кербер, М.Л. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технологии: учебное пособие / М.Л. Кербер, В.М. Виноградов, Г.С. Головкин и др.; под ред. А.А. Берлина. – СПб: Профессия, 2008. – 560 с.
50. Кирпичников, П.А. Теория и практика полиуретанов / П.А. Кирпичников, Л.А. Зенитова, И.Н. Бакирова // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. – 1999. – № 1. – С. 57-60.
51. Полиуретановая композиция СУРЭЛ-7 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.surel.ru/polyurethanes/compounds/85/49/>

52. Композиция уретановая СУРЭЛ-27 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.surel.ru/polyurethanes/compounds/85/54/>
53. Анализ конденсационных полимеров / Л.С. Калинина, М.А. Моторина, Н.И. Никитина, Н.А. Хачапуридзе. – М.: Химия, 1984. – 296 с.
54. Майофис, И.М. Химия диэлектриков: учебное пособие для вузов / И.М. Майофис. – М.: Высшая школа, 1970. – 331 с.
55. Ананьин, С.В. Композиционные материалы (часть II): учебное пособие / С.В. Ананьин, Е.С. Ананьева, В.Б. Маркин. – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2007. – 94 с.
56. ГОСТ 10587-84. Смолы эпоксидно-диановые неотвержденные. Технические условия. – М.: Издательство стандартов, 1989. – 18 с.
57. Отвердители эпоксидных смол ПЭПА, ТЭТА, ДЭТА, ЭДА [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://all-epoxy.ru/tablisti/ПЭПА.htm>
58. Бондалетова, Л.И. Полимерные композиционные материалы (часть 1): учебное пособие / Л.И. Бондалетова, В.Г. Бондалетов. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – 118 с.
59. Титов, Ю.В. Обзор существующих способов получения ультрадисперсных и нанопорошков, их преимущества и недостатки / Ю.В. Титов, Д.С. Реченко, А.Ю. Попов, А.С. Демочко // Техника и технологии машиностроения: материалы VI междунар. конф. Омск, 20-21 апреля 2017 г. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2017. – 174 с.
60. ГОСТ 9077-82. Кварц молотый пылевидный. Общие технические условия. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2004. – 8 с.
61. ТУ 6-09-110-75. Алюминий нитрид чистый. Технические условия. – 1976. – 47 с.
62. Алюминия нитрид ТУ 6-00-05808009-215-88 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://вппк.рф/alyuminiya-nitrid>
63. ТУ 3988-075-00224450-99. Микрошлифпорошки из белого электрокорунда. – СПб.: ОАО ВНИИАШ, 1999 – 8 с.
64. ГОСТ 26327-84. Материалы шлифовальные из карбида кремния. Технические условия. – М.: Издательство стандартов, 1994. – 16 с.

65. ТУ У 26.8-00222226-007-2003. Нитрид бора. Технические условия. – Запорожье: ОАО «Запорожский абразивный комбинат, 2003. – 49 с.
66. Бобович, Б.Б. Неметаллические конструкционные материалы: учебное пособие / Б.Б. Бобович – М.: МГИУ, 2009. – 383 с.
67. РД 50-64-84. Методические указания по разработке государственных стандартов, устанавливающих номенклатуру показателей качества групп однородной продукции: руководящий документ – М.: Издательство стандартов, 1984. – 32 с.
68. ГОСТ 4.73-81. Система показателей качества продукции. Материалы электроизоляционные. Номенклатура показателей качества. – М.: Издательство стандартов, 1985. – 17 с.
69. ГОСТ 4.224-83. Система показателей качества продукции. Строительство. Материалы и изделия полимерные строительные герметизирующие и уплотняющие. Номенклатура показателей. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. – 7 с.
70. Михеев, В.А. Оценка показателей качества новых функциональных материалов в экспертных испытаниях / Н.Ю. Ефремов, В.А. Михеев, В.Д. Мушенко, В.Ш. Сулаберидзе // Век качества. – 2014. – № 4. – С. 81-83.
71. Варжапетян, А.Г. Квалиметрия: учебное пособие / А.Г. Варжапетян – СПб.: СПбГУАП, 2005. – 176 с.
72. Хамханова, Д.Н. Основы квалиметрии: учебное пособие / Д.Н. Хамханова – Улан-Удэ: Изд-во ВСГТУ, 2003. – 142 с.
73. Азгальдов, Г.Г. О квалиметрии / Г.Г. Азгальдов, Э.П. Райхман – М.: Издательство стандартов, 1973. – 172 с.
74. Постников, В.М. Методы выбора весовых коэффициентов локальных критериев [Электронный ресурс] / В.М. Постников, С.Б. Спиридонов // Наука и Образование. МГТУ им. Н.Э. Баумана: электрон. науч.-техн. журн. – 2015. – № 6. – С. 267-287. – Режим доступа: <http://technomag.bmstu.ru/doc/780334.html>

75. Орлов, А.И. Организационно-экономическое моделирование: учебник в 3 ч. Часть 2: Экспертные оценки / А.И. Орлов. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2011. – 486 с.
76. Постников, В.М. Подход к расчету весовых коэффициентов ранговых оценок экспертов при выборе варианта развития информационной системы / В.М. Постников, С.Б. Спиридонов // Наука и Образование. МГТУ им. Н.Э. Баумана: электрон. науч.-техн. журн. – 2013. – № 8. – С. 395-412. – Режим доступа: <http://technomag.bmstu.ru/doc/580272.html>
77. Елисеева, И.И. Общая теория ститастики: учебник. – 4-е изд., перераб. и доп. / И.И. Елисеева, М.М. Юзбашев. – М.: Финансы и статистика, 2002. – С. 472.
78. Хамханова, Д.Н. Теоретические основы обеспечения единства экспертных измерений / Д.Н. Хамханова. – Улан-Удэ: Изд-во ВСГТУ, 2006. – 170 с.
79. Михеев, В.А. Инжиниринговые услуги образовательного учреждения высшего образования как эффективный инструмент поддержки инновационной деятельности малых предприятий / В.Ш. Сулаберидзе, В.А. Михеев, А.Г. Грабарь, Т.П. Мишура // Качество. Инновации. Образование. – 2017. – № 3. – С. 22-26.
80. Михеев, В.А. Оценка показателей качества новых функциональных материалов в экспертных испытаниях / Н.Ю. Ефремов, В.А. Михеев, В.Д. Мушенко, В.Ш. Сулаберидзе // Век качества. – 2014. – № 4. – С. 81-83.
81. Михеев, В.А. Метрологическое обеспечение контроля качества композиционных материалов для теплопроводящих диэлектрических покрытий / В.А. Михеев, В.Ш. Сулаберидзе // Качество. Инновации. Образование. – 2017. – № 1. – С. 74-80.
82. ГОСТ Р ИСО 10012-2008. Менеджмент организации. Системы менеджмента измерений. Требования к процессам измерений и измерительному оборудованию. – М.: Стандартинформ, 2009. – 26 с.
83. РМГ 29-2013. Государственная система обеспечения единства измерений. Метрология. Основные термины и определения. – М.: Стандартинформ, 2014. – 60 с.

84. Соколов, Н.А. Метрологическое обеспечение энергоснабжения (Измерение теплопроводности и связанных с ней величин): научное издание – учебное пособие / Н.А. Соколов. – СПб.: НИУПЦ «Межрегиональный институт окна», 2005. – С. 67-77.
85. Денисова, Э.И. Измерение теплопроводности на измерителе ИТ-λ-400: методическое руководство [Электронный ресурс] / Э.И. Денисова, А.В. Шак; ред. Е.Л. Фурман. – электронное текстовое издание. – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2005. – 35 с. Режим доступа:
<http://window.edu.ru/resource/769/28769/files/ustu376.pdf>
86. Эксплуатационная документация на измеритель теплопроводности ИТ-λ-400. ПУ2.899.001ТО – Актюбинск: Актюбинский завод «Эталон», 1988. – 38 с.
87. Прибор для измерения теплопроводности ПИТ-2: руководство по эксплуатации ЕМТК 155.0000.00 РЭ [Электронный ресурс]. – Режим доступа:
<http://www.iztech.ru/content/files/re/pit.pdf>
88. Измеритель теплопроводности ИТП-МГ4: руководство по эксплуатации. Технические характеристики [Электронный ресурс]. – Режим доступа:
http://www.stroypribor.com/netcat_files/316/175/itp_100_250_zond.pdf
89. Измеритель теплопроводности материалов МИТ-1: руководство по эксплуатации [Электронный ресурс]. – Режим доступа:
<https://www.interpribor.ru/assets/userfiles/11/127/Mit-1.pdf>
90. Измеритель теплопроводности ИТС-1: руководство по эксплуатации [Электронный ресурс]. – Режим доступа:
<https://www.interpribor.ru/assets/userfiles/11/126/Its-1.pdf>
91. О внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации по вопросам создания бюджетными научными и образовательными учреждениями хозяйственных обществ в целях практического применения (внедрения) результатов интеллектуальной деятельности: Федеральный закон от 02.08 2009 № 217-ФЗ // Собрание законодательства РФ. – 2009. – № 31. – Ст. 3923.

92. Об образовании в Российской Федерации: Федеральный закон от 29.12 2012 № 273-ФЗ с изм. и доп. // Собрание законодательства РФ. – 2012. – № 53 (часть 1). – Ст. 7598.
93. О науке и государственной научно-технической политике: Федеральный закон от 23.08.1996 № 127-ФЗ с изм. и доп. // Собрание законодательства РФ. – 1996. – № 35. – Ст. 4137.
94. Митрофанов, А.С. Малые инновационные предприятия при вузах – первые результаты действия закона № 217-ФЗ / А.С. Митрофанов // Инновации. – 2010. – № 9 (143). – С.28-33.
95. Белецкая, А. А. Особенности государственной поддержки малых инновационных предприятий при вузах / А.А. Белецкая // Молодой ученый. – 2013. – №7. – С. 267-269.
96. Терешкова, И. Малые инновационные предприятия при вузах и НИИ – это мёртворождённые дети [Электронный ресурс] / И. Терешкова. – 2015. – Режим доступа: <http://rosnauka.ru/publication/543>
97. Полещенко, К.Н. Малые инновационные предприятия: особенности, классификация, институализация / К.Н. Полещенко, Е.В. Верхогляд // Вестник Омского университета. – 2011. – № 3. – С. 336-343.
98. Гершман, М.А. Российские инжиниринговые организации: подходы к идентификации и оценке эффективности деятельности / М.А. Гершман // Вопросы статистики. – 2013. – № 2. – С. 53-62.
99. Технология обеспечения качества [Электронный ресурс] – Режим доступа: http://libraryno.ru/4-2-tehnologiya-obespecheniya-kachestva-upr_kach/
100. Пластмассы. Методы определения теплофизических характеристик в интервале температур от минус 100 до плюс 400 °С: Сб. ГОСТов. ГОСТ 23630.1-79, ГОСТ 23630.2-79, ГОСТ 23603.3-79. – М.: Издательство стандартов, 1979. – С. 9-16.
101. Платунов, Е.С. Теплофизические измерения в монотонном режиме / Е.С. Платунов. – Л.: Энергия, 1973. – 143 с.

102. Кондратьев, Г.М. Тепловые измерения: учебное пособие / Г.М. Кондратьев. – Л.: Машгиз, 1957. – 244 с.
103. ГОСТ 15130-86. Стекло кварцевое оптическое. Общие технические условия. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1991. – 31 с.
104. ГОСТ 859-2014. Медь. Марки.– М.: Стандартиформ, 2015. – 8 с.
105. Михеев, В.А. Уточнение калибровки измерителя теплопроводности в исследованиях композиционных материалов для теплопроводящих покрытий в изделиях электронной техники / В.Ш. Сулаберидзе, В.А. Михеев // Вопросы радиоэлектроники. – 2018. – № 1. – С. 110-117.
106. ГОСТ 13659-78. Стекло оптическое бесцветное. Физико-химические характеристики. Основные параметры. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1999. – 28 с.
107. ГОСТ 17622-72. Стекло органическое техническое. Технические условия. – М.: Издательство стандартов, 1991. – 20 с.
108. ГОСТ 10007-80. Фторопласт-4. Технические условия. – М.: Стандартиформ, 2008. – 16 с.
109. Моисеенко, У.И. Температура земных недр / У.И. Моисеенко, А.А. Смыслов. – Л.: Недра, 1986. – 180 с.
110. ГОСТ 20419-83. Материалы керамические электротехнические. Классификация и технические требования. Электротехника. Изоляторы: Сб. ГОСТов. Часть 2. – М.: Стандартиформ, 2005. – С. 31-38.
111. СП 23-101-2004. Свод правил по проектированию и строительству. Проектирование тепловой защиты зданий. – М.: ФГУП ЦПП, 2004. – 196 с.
112. ELCUT. Моделирование электромагнитных, тепловых и упругих полей методом конечных элементов. Версия 6.3. Руководство пользователя [Электронный ресурс]. – СПб.: ООО «Тор», 2017. – 296 с. – Режим доступа: <http://elcut.ru/demo/manual.pdf>
113. ГОСТ 15467-79. Управление качеством продукции. Основные понятия. Термины и определения. – М.: Стандартиформ, 2009. – 22 с.

114. ГОСТ Р 50779.11-2000 (ИСО 3534-2-93). Статистические методы. Статистическое управление качеством. Термины и определения. – М: ИПК Издательство стандартов, 2001. – 42 с.
115. ГОСТ Р ИСО 7870-2-2015. Статистические методы. Контрольные карты. Часть 2. Контрольные карты Шухарта. – М.: Стандартиформ, 2016. – 46 с.
116. ГОСТ Р ИСО/ТО 10017-2005. Статистические методы. Руководство по применению в соответствии с ГОСТ Р ИСО 9001. – М.: Стандартиформ, 2005. – 24 с.
117. Уилер, Д. Статистическое управление процессами: Оптимизация с использованием контрольных карт Шухарта / Д. Уилер, Д. Чамберс; пер. с англ. В. Кузьмин, Ю. Адлер. – М.: Альпина Бизнес Букс, 2009. – 409 с.
118. Михеев, В.А. Метрология: методические указания к выполнению и оформлению отчетов лабораторных работ / В.Ш. Сулаберидзе, Т.П. Мишура, В.А. Михеев, Л.А. Елисеева. – СПб.: ГУАП, 2017. – 83 с.
119. Бабичев, А.П. Физические величины: справочник / А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский; ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
120. Таблицы физических величин. Справочник / ред. И.К. Кикоин. – М.: Атомиздат, 1976. – 1008 с.
121. Новиченок, Н.Л. Теплофизические свойства полимеров / Н.Л. Новиченок, З.П. Шульман; под ред. А.Г. Шашков. – Минск: Наука и техника, 1971. – 120 с.
122. Миснар, А. Теплопроводность твердых тел, жидкостей, газов и их композиций / А. Миснар; пер. с французского М.Г. Беда, А.Н. Вишняков, Ю.Б. Воронов. – М.: Мир, 1968. – 464 с.
123. Орлов А.И. Обобщённая проводимость гетерогенных сред и стержневых систем. Дисс. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.14 / Орлов Александр Игоревич; Государственный научный центр РФ Физико-энергетический институт им. А.И. Лейпунского. – Обнинск, 2009. – 109 с.
124. Эдвабник, В.Г. К теории обобщённой проводимости смесей [Электронный ресурс] / В.Г. Эдвабник // Современные проблемы науки и образования: электрон.

науч. журн. – 2015. – Вып. 1 (часть 2). – Режим доступа: <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=19855>

125. Чудновский, А.Ф. Теплофизические характеристики дисперсных материалов / А.Ф. Чудновский; ред. Л.И. Орлова. – М.: Физматгиз. 1962. – 456 с.

126. Дульнев, Г.Н. Теплопроводность смесей и композиционных материалов: справочная книга / Г.Н. Дульнев, Ю.П. Заричняк. – Л.: Энергия, 1974. – 264 с.

127. Годовский, Ю.К. Теплофизические методы исследования полимеров / Ю.К. Годовский. – М.: Химия, 1976. – 216 с.

128. Шевченко, В.Г. Основы физики полимерных композиционных материалов: учебное пособие / В.Г. Шевченко. – М.: МГУ, 2010. – 98 с.

129. Годовский, Ю.К. Теплофизика полимеров / Ю.К. Годовский. – М.: Химия, 1982. – 280 с.

130. Михеев, В. А. Исследование теплопроводности композиционных материалов на основе силикона с наполнителями / В.А. Михеев, В.Ш. Сулаберидзе, В.Д. Мушенко // Известия высших учебных заведений. Приборостроение. – 2015. – Т. 58. – № 7. – С. 571-575.

131. Кириллов В.Н. Теплопроводность систем кремний органический эластомер – порошкообразный минеральный наполнитель [Электронный ресурс] / Кириллов В.Н., Дубинкер Ю.Б., Ефимов В.А., Донской А.А. // Инженерно-физический журнал. – 1972. – Т. XXIII. – № 3. – Режим доступа: <https://viam.ru/public/files/1972/1972-196036.pdf>

132. Сулаберидзе, В.Ш. Эффективность применения наполнителя из полых стеклянных микросфер для повышения качества теплоизоляции зданий / В. Ш. Сулаберидзе; БГТУ "ВОЕНМЕХ". – СПб, 2014. – 80 с.

133. Михеев, В.А. Теплопроводность заливочных компаундов на основе силикона для диэлектрических теплопроводящих покрытий в электронике / В.А. Михеев, В.Ш. Сулаберидзе, В.Д. Мушенко // 5-ая Междунар. конф. по проблемам термометрии «Температура-2015». Сборник тезисов / ФГУП ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, СПб, 2015. – С. 245-247.

134. Кацуба, Д.С. Исследование температурной зависимости теплопроводности композиционных материалов на основе диановой смолы ЭД-20 / Д.С. Кацуба, С.О. Васильев, Д.Н. Савельев, Н.Ф. Майникова // Успехи в химии химической технологии. – 2012. – Т. XXVI. – №3 (132). – С. 119-121.
135. Михеев, В. А. Зависимость теплопроводности композиционного материала на основе силикона от объемного содержания нитрида бора / В.А. Михеев, В.Ш. Сулаберидзе, В.Д. Мушенко // Известия высших учебных заведений. Приборостроение. – 2016. – Т. 59. – № 4. – С. 317-322.
136. Абелиов, Я.Л. Наполнители для теплопроводящих клеев [Электронный ресурс] / Я.Л. Абелиов // Клеи. Герметики. Технологии – 2005. – № 8. – Режим доступа: <https://viam.ru/public/files/2005/2005-204279.pdf>
137. Михеев, В.А. Дисперсный анализ порошкообразного материала методом микроскопии / В.А. Михеев, Д.В. Шмыров // Молодежь. Техника. Космос. Труды VIII Общероссийской молодежной научно-технической конференции – СПб, БГТУ, 2016. – С. 27-28.
138. Лебовка, Н.И. Перколяционные явления в анизотропных средах / Н.И. Лебовка, Л.Н. Лисецкий, М.С. Соскин и др. // Моделирование физических свойств неупорядоченных систем: самоорганизация, критические и перколяционные явления: матер. семинара. – Астрахань: Изд. дом «Астраханский университет», 2011. – С. 5-22.
139. Жиров, С.Г. Теплопроводность гетерогенных материалов. Часть II. Метод расчета теплопроводности гетерогенных материалов с взаимопроникающими компонентами / С.Г. Жиров, А.А. Коптелов, Ю.М. Милехин // Прикладная физика. – 2005.– № 4. – С. 39-43.
140. ГОСТ 23683-89. Парафины нефтяные твердые. Технические условия. – М.: Стандартиформ, 2007. – 14.
141. ГОСТ 4404-78. Графит для производства карандашных стержней. Технические условия. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2002. – 7 с.

142. Соцков, В.А. Общие закономерности процессов электропроводности в бинарных макросистемах / В.А. Соцков В.А., Карпенко С.В. // Журнал технической физики. – 2003. – Т. 73. – Вып. 1. – С. 106-109.
143. Электроизоляционная теплопроводящая композиция: пат. 2194323 РФ: МПКН 01 В 3/10 / Л.В. Родова, Н.И. Березинец, Б.Е. Рыбалко [и др.]; заявитель и патентообладатель ОАО ВЭлНИИ. – № 2001101215/09; заявл. 12.01.2001; опубл. 10.12.2002.
144. Исследование физико-механических и теплофизических свойств теплопроводящих композитов на основе полипропилена / С.Д. Калошкин, А.А. Степашкин, И.А. Ильиных [и др.] // Современные проблемы науки и образования: электрон. науч. журн. – 2012. №6 – [Режим доступа]: <http://www.science-education.ru/106-7505>
145. Михеев, В. А. Моделирование теплопроводности трехкомпонентных композиций / В.А. Михеев, В.Ш. Сулаберидзе, В.Д. Мушенко // Известия высших учебных заведений. Приборостроение. – 2016. – Т. 59. – № 7.– С. 167-172.
146. Михеев, В. А. Прогнозирование теплопроводности диэлектрических теплопроводящих покрытий / В.А. Михеев, В.Ш. Сулаберидзе, В.Д. Мушенко // Высокие технологии, фундаментальные и прикладные исследования в физиологии и медицине: тезисы докладов X Международной научно-практической конференции. – СПб, 2016. – С. 85-88.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

АКТЫ О ВНЕДРЕНИИ



УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор
ООО «Функциональные материалы»



Ильин Н.В.
19 сентября 2017 г.

АКТ О ВНЕДРЕНИИ

научных результатов диссертационной работы
МИХЕЕВА Владислава Александровича
«Обеспечение качества новых функциональных материалов для
теплопроводящих покрытий на стадии разработки и производства»

Комиссия в составе председателя комиссии — генерального директора Ильина Н.В., членов комиссии: зам. ген. директора по научному развитию Петрова А.В., начальника производства Петренко А.М., составила настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Михеева Владислава Александровича «Обеспечение качества новых функциональных материалов для теплопроводящих покрытий на стадии разработки и производства»:

1. Методика повышения результативности научно-технического сопровождения процесса разработки теплопроводящих функциональных материалов;

2. Методика расчёта теплопроводности двух- и трёхкомпонентных теплопроводящих функциональных материалов, основанная на расчётно-экспериментальном методе статистического моделирования и модифицированной формулы Бургера, — были внедрены в ООО «Функциональные материалы».

Полученные в работе результаты позволили сократить временные затраты на разработку теплопроводящих функциональных материалов с необходимой теплопроводностью в 1,5–2 раза и затраты на проведение их исследования на 15–20 %.

Члены комиссии:

Зам. ген. директора
по научному развитию

А.В. Петров

Начальник производства

А.М. Петренко

WWW.TKFM.ORG

ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ

«СТОЛП»

ИНН 7804507065 КПП 780401001 ОГРН 1133843153840
195197, г. Санкт-Петербург, Лабораторный пр., д. 23, лит. А, офис 213

АКТ

о внедрении результатов диссертационной работы
Михеева Владислава Александровича
«Обеспечение качества новых функциональных материалов для
теплопроводящих покрытий на стадии разработки и производства»

Комиссия в составе:

председателя комиссии: генерального директора, кандидата химических наук
В.Д. Мушенко

членов комиссии: заместителя генерального директора по экономике и
инновационному развитию В.Н. Егорова,
старшего научного сотрудника, кандидата технических наук Т.И.
Комаровой

составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы
Михеева Владислава Александровича «Обеспечение качества новых
функциональных материалов для теплопроводящих покрытий на стадии
разработки и производства»:

- методика повышения результативности процессов научно-технического сопровождения разработок новых теплопроводящих функциональных материалов;
- результаты по теплопроводности для двух- и трехкомпонентных теплопроводящих функциональных материалов на основе полимерных связующих;
- методика расчета эффективной теплопроводности двух- и трехкомпонентных теплопроводящих функциональных материалов;
- применение контрольных карт Шухарта для получения стабильного и управляемого процесса производства материалов, – были внедрены в деятельность ООО «СТОЛП».

Приведенные результаты позволили снизить затраты на проведение исследований на стадии разработки новых функциональных материалов на 20-25 % и снизить количество несоответствующей продукции на 10-15 %.

Председатель комиссии:

Генеральный директор,
кандидат химических наук

В.Д. Мушенко

06.09.2017

Члены комиссии:

Зам. ген. директора по экономике
и инновационному развитию

В.Н. Егоров

Старший научный сотрудник,
кандидат технических наук

Т.И. Комарова





МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный университет аэрокосмического приборостроения»
(ГУАП)

ул. Большая Морская, д. 67, лит. А, Санкт-Петербург, 190000, Тел. (812) 710-6510, факс (812) 494-7057,
 E-mail: common@aanet.ru ОГРН 1027810232680, ИНН/КПП 7812003110/783801001

№ _____

На № _____

от _____



АКТ О ВНЕДРЕНИИ

результатов диссертационной работы
 Михеева Владислава Александровича

«Обеспечение качества новых функциональных материалов для
 теплопроводящих покрытий на стадии разработки и производства»

Комиссия в составе:

Председатель – зам. заведующего кафедрой метрологического обеспечения
 инновационных технологий и промышленной безопасности Т.П. Мишура.

Члены комиссии: профессор кафедры метрологического обеспечения
 инновационных технологий и промышленной безопасности А.С. Коновалов;
 доцент кафедры метрологического обеспечения инновационных технологий
 и промышленной безопасности Р.Н. Целмс

составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы
 «Обеспечение качества новых функциональных материалов для
 теплопроводящих покрытий на стадии разработки и производства»,
 представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук:
 – методика повышения результативности научно-технического сопровождения
 разработок теплопроводящих функциональных материалов, включая
 метрологическое обеспечение исследований и контроля качества;
 – новые результаты по теплопроводности для двух- и трехкомпонентных
 теплопроводящих функциональных материалов на основе полимерных
 связующих в зависимости от температуры и объемного содержания
 дисперсного наполнителя;

– расчетные модели и методика расчета эффективной теплопроводности двух- и трехкомпонентных теплопроводящих функциональных материалов, основанные на расчетно-экспериментальном методе статистического моделирования и модифицированной формуле Бургера


использованы в деятельности Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский университет аэрокосмического приборостроения» при взаимодействии по Соглашениям о научно-техническом сотрудничестве с малыми инновационными предприятиями, разрабатывающими новые материалы, и создании учебно-исследовательской лаборатории «Метрологическое обеспечение исследований и контроля качества новых функциональных материалов».

Материалы диссертационной работы Михеева Владислава Александровича использованы в учебном процессе в дисциплинах «Метрология» и «Основы научных исследований», преподаваемых на кафедре № 6 Метрологического обеспечения инновационных технологий и промышленной безопасности для студентов направлений 27.03.01, 27.04.01 «Стандартизация и метрология» и 27.05.02 «Метрологическое обеспечение вооружения и военной техники».

Председатель комиссии:

кандидат технических наук, доцент  Т.П. Мишура

Члены комиссии:

Доктор технических наук, профессор  А.С. Коновалов

Кандидат химических наук, доцент  Р.Н. Целмс

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Образец для испытаний

Перв. примен.	$\sqrt{Ra\ 6,3\ (\checkmark)}$																			
Станд. №																				
Подп. и дата	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 25%;"></td> <td style="width: 25%;"></td> <td style="width: 25%;"></td> <td style="width: 25%;"></td> </tr> <tr> <td style="width: 25%;"></td> <td style="width: 25%;"></td> <td style="width: 25%;"></td> <td style="width: 25%;"></td> </tr> <tr> <td style="width: 25%;"></td> <td style="width: 25%;"></td> <td style="width: 25%;"></td> <td style="width: 25%;"></td> </tr> <tr> <td style="width: 25%;"></td> <td style="width: 25%;"></td> <td style="width: 25%;"></td> <td style="width: 25%;"></td> </tr> </table>																			
Взам. инв. №	Инв. № д/дел	<div style="border: 1px solid black; padding: 10px; display: inline-block;"> <p style="font-size: 1.2em; margin: 0;">Образец для испытания</p> </div> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-top: 5px;"> <tr> <td style="width: 15%;">Лит.</td> <td style="width: 15%;">Масса</td> <td style="width: 15%;">Масштаб</td> </tr> <tr> <td style="width: 15%;"></td> <td style="width: 15%;"></td> <td style="width: 15%; text-align: center;">5:1</td> </tr> <tr> <td style="width: 15%;">Лист</td> <td colspan="2" style="width: 30%;">Листов</td> </tr> <tr> <td style="width: 15%;"></td> <td colspan="2" style="width: 30%; text-align: center;">1</td> </tr> </table>			Лит.	Масса	Масштаб			5:1	Лист	Листов			1					
Лит.	Масса				Масштаб															
					5:1															
Лист	Листов																			
	1																			
Подп. и дата	Изм. лист	№ докум.	Подп.	Дата																
Инв. № подл.	Разраб.	Мухеев	Проб.	Т.контр.																
	Н.контр.																			
	Утв.																			

ПРИЛОЖЕНИЕ В
Комбинированный образец

Перед. признак										
Справ. №										
Подп. и дата										
Инв. № д/д	Формат	Зона	Поз.	Обозначение	Наименование	Кол.	Примечание			
Взам. инв. №			1		<i>Материалы</i>					
Подп. и дата			2		Органическое стекло					
Инв. № подл.	Изм.	Лист	№ док-м.	Подп.	Дата	Образец комбинированный		Лит.	Масса	Масштаб
Т.контр.			Михеев							5:1
Н.контр.							Лист	Листов 1		
Утв.										

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Общество с ограниченной ответственностью

«СТОЛП»

УТВЕРЖДЕН И
ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ

Генеральный директор

В.Д. Мушенко

«15» августа 2017



СТАНДАРТ ОРГАНИЗАЦИИ

Методы повышения качества

Контрольные карты Шухарта

СТО 3.0-2017

Санкт-Петербург
2017

Содержание

1 Область применения	3
3 Нормативные ссылки	3
2 Термины, определения и обозначения.....	3
3 Общие положения	4
4 Схема осуществления деятельности по построению и анализу контрольных карт.....	4
5 Порядок выполнения работ по построению контрольных карт Шухарта	5
Приложение А (обязательное)	8
Приложение Б (обязательное).....	9
Приложение В (рекомендуемое).....	11

СТАНДАРТ ПРЕДПРИЯТИЯ
Методы повышения качества
Контрольные карты Шухарта

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает требования и порядок по построению контрольных карт Шухарта и исследованию вариабельности или изменчивости процесса производства функциональных материалов с применением программы статистического анализа *Statistica*.

Контрольные карты являются инструментом статистического управления процессами и используются для: определения состояния процесса (управляемый / неуправляемый), оценивания изменчивости процесса, идентификацию, исследование и уменьшение влияния неслучайных причин изменчивости и оценивания результативности систем измерений.

Достоинством применения контрольных карт является простота ее формирования и практического использования. Использование контрольных карт позволяет проследивать поведение процесса в режиме реального времени.

Рассматриваемые в настоящем стандарте контрольные карты применяются для количественных данных значений технических характеристик функциональных материалов, которые установлены в ТУ и подвергаются техническому контролю на стадии производства.

3 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ИСО 3534-2 Статистика. Словарь и условные обозначения. Часть 2. Прикладная статистика

2 Термины, определения и обозначения

В настоящем стандарте применяются термины с их определениями ГОСТ Р ИСО 9000-2015, ГОСТ Р ИСО 7870-1-2011.

Контрольная карта: График на который наносят в установленном порядке значения статистического показателя в последовательности выборок, используемый для управления процессом и снижения изменчивости процесса [ИСО 3534-2:2006, статья 2.3.1].

Контрольная карта Шухарта: Контрольная карта с контрольными границами Шухарта, предназначенная для разделения причин изменчивости контролируемой характеристики на случайные или специальные [ИСО 3534-2:2006, статья 2.3.2].

3 Общие положения

3.1 Контрольная карта – это графический способ изображения данных, нанесенных в установленном порядке, о состоянии процесса, которые используются для управления процессом и снижения его изменчивости.

3.2 В стандарте описываются правила и порядок применения контрольных карт Шухарта, которые имеют контрольные границы Шухарта и предназначены для сортировки причин изменчивости контролируемых данных на случайные и не случайные.

3.3 Контрольные карты Шухарта строятся и анализируются на основе количественных данных контролируемых показателей, полученных на каждой партии материалов одного типа (марки).

3.4 Контрольная карта состоит из центральной линии, отображающая уровень относительно которой меняются статистические данные, и контрольные границы, которые расположены по обе стороны от центральной линии и определяют область, в пределах которой статистические данные изменяются случайным образом, обычно по нормальному распределению.

3.5 По контрольным границам делается вывод о состоянии процесса.

4 Схема осуществления деятельности по построению и анализу контрольных карт

Условная схема осуществления деятельности по построению и анализу контрольных карт процесса производства композиционных материалов приведена на рисунке 1.



Рисунок 1 – Схема осуществления деятельности по построению и анализу контрольных карт

5 Порядок выполнения работ по построению контрольных карт

Шухарта

5.1. Перед построением контрольных карт занести информацию в форму 1 «Протокол измерений» (Приложение А).

5.2 Последовательность действий построения контрольных карт.

5.2.1 Определение типа контрольных карт

В зависимости от тех или иных целей контрольные карты Шухарта могут быть двух типов:

- значения параметров карты заданы;
- значения параметров карты не заданы

Контрольные карты с не заданными значениями параметров используются для обнаружения отклонений значений наблюдаемых характеристик, которые превышают вариации вследствие воздействия внешних факторов. Таким образом, такие контрольные карты используются для выявления изменчивости, вызванной особыми причинами, и приведения процесса в статистически управляемое состояние.

Контрольные карты с заданными значениями параметров применяются с целью определения отклонения наблюдаемых значений \bar{X} от соответствующих заданных значений среднего процесса μ_0 и стандартного отклонения процесса σ_0 . Отличительной особенностью таких карт является наличие дополнительных требований, которые определяют параметры положения центральной линии и изменчивости процесса. Значения параметров могут быть заданы ТУ на материал, оценок параметров, полученных на ранее анализируемых данных, при условии нахождения процесса в управляемом состоянии.

5.2.2 Сбор данных

В процессе производства материалов с каждой готовой партии одного типа (марки) определяется значение изучаемого показателя на выборке объемом 5 образцов с занесением данных в протокол измерений (Приложение А).

5.2.3 Построение карт средних (\bar{X} -карта) и размахов (R -карта)

На основе полученных статистических данных провести построение контрольных карт. Построение карт средних (\bar{X} -карта) и размахов (R -карта) осуществляется в соответствии с ГОСТ Р ИСО 7870-2-2015. Построение карт, согласно настоящему стандарту, осуществляется в программе статистического анализа *Statistica*. Порядок построения контрольных карт в программе *Statistica* приведен в приложении Б.

5.3 Контроль и интерпретация контрольных карт

Согласно системе карт Шухарта если изменчивость процесса и среднее процесса остается неизменным, то исследуемые статистики (\bar{X} , R) изменяются случайным образом. При этом, редки случаи выхода за контрольные границы, появления трендов и структур данных, за исключением тех, которые возникают случайным образом.

По \bar{X} -карте можно судить об изменчивости между подгруппами данных, а по R -карте можно выявить вариабельность внутри подгруппы, которая сигнализирует об изменении вариабельности процесса.

Неслучайные причины, характеризующие изменчивость процесса, могут характеризоваться критериями расположения точек, которые представлены в Приложении В.

СТО 3.0-2017

В случае обнаружения неслучайной причины необходимо пересмотреть контрольную карту, для этого необходимо исключить подгруппы, на которые оказала воздействие выявленная причина, и пересчитать карту. При установлении статистической управляемости процесса пересчитанные контрольные границы используются для дальнейшего контроля процесса.

5.4 Выход из статистически управляемого процесса.

Согласно ГОСТ Р ИСО 7870-2-2015 в случае соответствия последовательности точек на карте одному и более критериев из Приложения В, процесс является статистически неуправляемым, в следствие возникновения специальных причин. Эти причины должны быть выявлены на рабочих местах и устранены или минимизированы ответственным за данный процесс. При необходимости, допускается внеплановое техническое обслуживание оборудования, калибровка средств измерений, контроль входящих компонент материала и др.

**Приложение А
(обязательное)
Протокол измерений**

Протокол анализа № _____ Дата начала _____ Дата окончания _____

Ответственный: _____
(ФИО, должность)

Изучаемый показатель качества: _____

Единица измерения: _____

Измерительное оборудование: _____

№ измерения	№ партии									
1										
2										
3										
4										
5										
№ измерения	№ партии									
1										
2										
3										
4										
5										

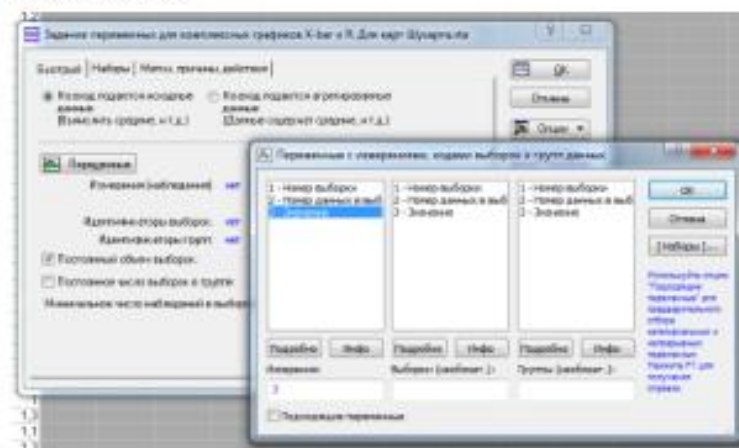
Приложение Б (обязательное)

Порядок построения контрольных карт в программе *Statistica*

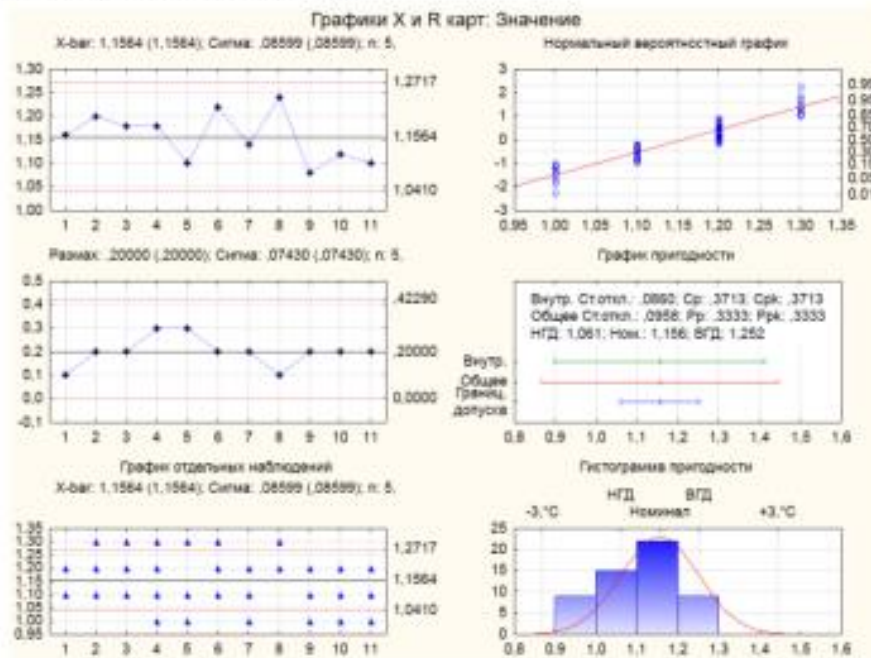
1. Ввести данные из протокола измерений в таблицу

	1 Номер выборки	2 Номер данных в выборке	3 Значение
1	1	1	1,2
2	1	2	1,2
3	1	3	1,2
4	1	4	1,1
5	1	5	1,1
6	2	1	1,2
7	2	2	1,3
8	2	3	1,1
9	2	4	1,2
10	2	5	1,2
11	3	1	1,1
12	3	2	1,1
13	3	3	1,3
14	3	4	1,2
15	3	5	1,2
16	4	1	1,2
17	4	2	1,3
18	4	3	1,1
19	4	4	1
20	4	5	1,3
21	5	1	1,1

2. В панели инструментов выбрать *Анализ-Карты КК-Карты контроля качества*, после в окне *Карты контроля качества: Для карт Шухарта* выбрать *Комплексный график с X-bar и R картами*.
3. В открывшемся окне *Задание переменных для комплексных графиков X-bar и R: для карт Шухарта* в пункте *Переменные* выбрать *Значение* и нажать *ОК*.



4. После нажатия *OK* в окне *Задание переменных для...* откроется окно *Графики X и R: Значение*



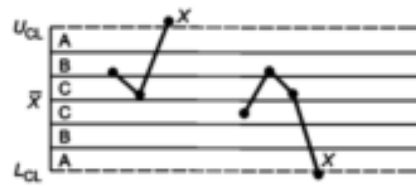
На построенных графиках *X*, размахов и отдельных наблюдений контрольные границы по умолчанию находятся на расстоянии 3σ по обе стороны от центральной линии.

В случае необходимости корректировки контрольных границ в окне *X-bar/R: Значение*: Для карт *Шухарта* выбрать пункт *Опции X-карты* или *Опции R/S-карты* и в пункте *ВКП / НКП* изменить контрольную границу.

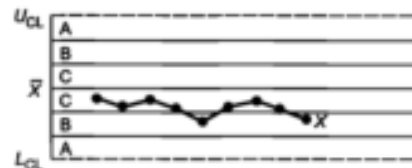
<input type="checkbox"/>	Среднее процесса:	Среднее процесса
<input type="checkbox"/>	Сигма процесса:	Вычислено
<input type="checkbox"/>	ВКП:	3.0000 °C
<input type="checkbox"/>	НКП:	-3.0000 °C
<input type="checkbox"/>	Предупреждающие линии:	нет

Приложение В (рекомендуемое) Критерии расположения точек

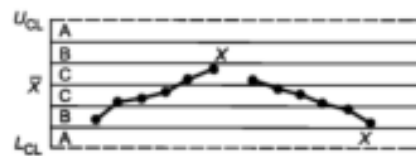
Для интерпретации контрольных карт и применении критериев расположения точек, карту делят на три зоны А, В и С по обе стороны от центральной линии. Расстояние каждой зоны составляет – одна σ . ГОСТ Р ИСО 7870-2-2015 рекомендует следующие критерии расположения точек, которые указывают на неслучайные причины изменчивости процесса.



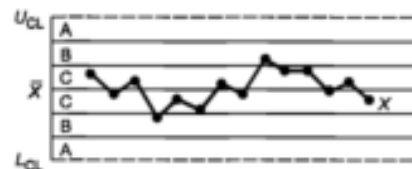
Критерий 1: Одна точка расположена выше верхней зоны А или ниже нижней зоны А



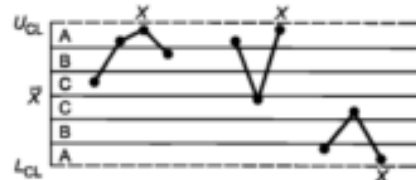
Критерий 2: Девять точек расположены в зоне С или в зоне В по одну сторону от центральной линии



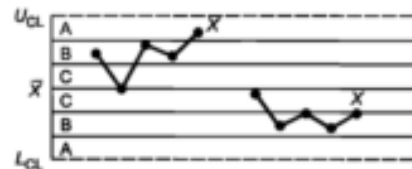
Критерий 3: Шесть последовательных точек образуют возрастающий или убывающий участок ломаной линии



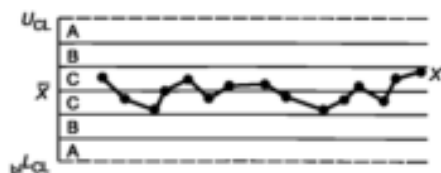
Критерий 4: В последовательности из четырнадцати точек возрастание чередуется с убыванием



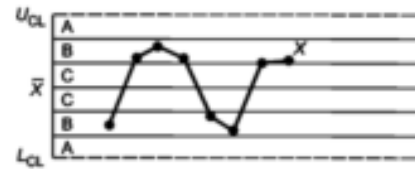
Критерий 5: Две из трех точек расположены в зоне А или выходят за нее с одной стороны от центральной линии



Критерий 6: Четыре из пяти последовательных точек расположены в зонах В или А по одну сторону от центральной линии



Критерий 7: Пятнадцать последовательных точек расположены в зоне С выше или ниже центральной линии



Критерий 8: Восемь последовательных точек расположены по обе стороны от центральной линии, но не одна из них не попадает в зону С