

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИЛИКОНА С НАПОЛНИТЕЛЯМИ

В. А. МИХЕЕВ¹, В. Ш. СУЛАБЕРИДЗЕ¹, В. Д. МУШЕНКО²

¹Балтийский государственный технический университет „ВОЕНМЕХ“ им. Д. Ф. Устинова,
190005, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: vladislav-miheev@mail.ru

²ООО „СТОЛП“, 195197, Санкт-Петербург, Россия

Рассматриваются особенности теоретического определения эффективной теплопроводности композиционного материала и влияния дисперсности фазы наполнителя на его теплопроводность. Показана эффективность метода конструирования формулы теплопроводности путем инверсии наполнителя и связующего.

Ключевые слова: теплопроводность, композиционные материалы, компаунд, наполнитель, связующее, SiO₂, AlN.

Полидиметилсилоксановый каучук (силикон), используемый в качестве связующего, является основой многофункциональных композиционных материалов в радиоэлектронной аппаратуре. Силикон обладает высоким удельным электрическим сопротивлением и служит электрическим изолятором. Наполнение его оксидами или нитридами металлов с высокой теплопроводностью позволяет получать теплопроводящие диэлектрические компаунды.

Данные компаунды используются в качестве заливочных диэлектрических покрытий, обеспечивающих надежную герметизацию, электрическую изоляцию, высокую стойкость к вибрационным и ударным нагрузкам и эффективный теплоотвод от всех компонентов в изделиях тепло-, электро- и радиоэлектронной техники. Этим обуславливается потребность в компаундах, обладающих высокой теплопроводностью с сохранением функциональных характеристик материала, таких как текучесть, прочность, эластичность и высокая адгезия.

В настоящей статье исследуется теплопроводность композиционного материала на основе низкомолекулярного силиконового каучука СКТН марки А, используемого в качестве связующего, и мелкодисперсных порошков SiO₂, AlN — в качестве наполнителя. Образцы с различным объемным содержанием SiO₂ и AlN изготовлены в ООО „СТОЛП“ (Санкт-Петербург). Теплопроводность образцов измерена на установке ИТ-λ-400 в диапазоне температур 25—200 °С. Погрешность измерений, равная ±10 % при доверительной вероятности $P=0,95$, определена по результатам калибровки установки на рабочих эталонах теплопроводности и подтверждена повторяемостью результатов, получаемых на одном и том же образце. Однако неоднородность исследуемых образцов влияет на суммарный разброс данных по всем образцам.

Рассматриваемые композиционные материалы представляют собой двухфазную среду с существенно различающимися теплофизическими свойствами фаз. Теплопроводность кристаллических порошков SiO₂ и AlN превышает теплопроводность силикона при 20 °С в 40 и 1250 раз соответственно. С увеличением отношения „теплопроводность наполнителя/теплопроводность связующего“ для двухфазных композиционных материалов ухудшается сходимость результатов расчетов по известным формулам [1—3] и экспериментальных данных.

Расчет теплопроводности композиционного материала с мелкодисперсным наполнителем затруднен еще и потому, что порошок наполнителя может находиться в связующем в виде агрегатов, состоящих из совокупности кристаллических частиц. Эффективная теплопроводность таких агрегатов значительно ниже теплопроводности кристаллического материала.

Например, коэффициент теплопроводности монокристаллического AlN (при 20 °С) равен 275...300 Вт/м·К, поликристаллического спеченного AlN различной плотности — 70...200 Вт/м·К, а эффективная теплопроводность порошка AlN составляет 25...35 Вт/м·К в зависимости от его плотности и влагосодержания [4, 5].

Для расчетов теплопроводности двухфазных материалов с указанными выше наполнителями в ходе исследований были применены следующие формулы:

— формула Оделевского [1]:

$$\lambda_{\text{эф}} = \lambda_{\text{св}} \left(1 - \frac{v_{\text{нап}}}{\frac{1}{1 - \lambda_{\text{нап}} / \lambda_{\text{св}}} - \frac{1 - v_{\text{нап}}}{3}} \right), \quad (1)$$

— формула Миснара [2]:

$$\lambda_{\text{эф}} = \lambda_{\text{св}} \left(1 + v_{\text{нап}} \frac{1 - \lambda_{\text{св}} / \lambda_{\text{нап}}}{1 - v_{\text{нап}}^{1/3} (1 - \lambda_{\text{св}} / \lambda_{\text{нап}})} \right), \quad (2)$$

— формула Бургера [3]:

$$\lambda_{\text{эф}} = \frac{v_{\text{св}} \lambda_{\text{св}} + C v_{\text{нап}} \lambda_{\text{нап}}}{v_{\text{св}} + C v_{\text{нап}}}, \quad (3)$$

где $\lambda_{\text{св}}$, $\lambda_{\text{нап}}$, $\lambda_{\text{эф}}$ — коэффициенты теплопроводности связующего, наполнителя и материала соответственно; $v_{\text{св}}$, $v_{\text{нап}}$ — объемные доли связующего и наполнителя; коэффициент C в формуле Бургера выбирается исходя из следующих условий: $C=1$ — гомогенная смесь, $C \ll 1$ — изолированная фаза наполнителя, $C > 1$ — непрерывная фаза наполнителя.

Для улучшения сходимости расчетов по формулам (1) и (2) с измеренными значениями коэффициентов теплопроводности двухфазных материалов был предложен метод конструирования формулы эффективной теплопроводности путем инверсии наполнителя и связующего, опробованный, в частности, на системах „кремнийорганический эластомер — порошкообразный минеральный наполнитель“ [6]. Этот метод заключается в определении эффективной теплопроводности материала по „формуле инверсии“:

$$\lambda_{\text{эф}} = a_1 \lambda_1 + a_2 \lambda_2, \quad (4)$$

где λ_1 — эффективная теплопроводность смеси „порошок (связующее) — силикон (наполнитель)“; λ_2 — эффективная теплопроводность смеси „ силикон (связующее) — порошок (наполнитель)“; a_1 , a_2 — эмпирические коэффициенты, подбираемые по правилу нормировки: $a_1 + a_2 = 1$; $a_1 < a_2$.

Аналогичный подход был применен для анализа экспериментальных данных, полученных в ходе исследования композиционных материалов на основе силикона с различными наполнителями (характеристики наполнителей приведены в таблице).

Наполнитель	Содержание основного материала (порошка), V , %, не менее	Содержание влаги в порошке (v , %)	Размер частицы порошка (l , мкм)	Содержание частиц в наполнителе (v , %)	Нормативная документация
Мелкодисперсный (пылевидный) порошок SiO ₂ , марка Б	98	$v \leq 2$	$l > 16$ $l > 10$ $l > 6,3$ $l \leq 5$	$v \leq 1$ $v \leq 2,5$ $v \leq 10$ $v \geq 82$	ГОСТ 9077-82
Порошок AlN (серый)	98	$v < 1$	$l < 50$	$v \geq 98$	ТУ6-09.110-78
Порошок AlN (белый)	98	$v < 1$	$l < 50$	$v \geq 98$	ТУ6-00-5808008-215-88 с изм. 1-4

На рис. 1 приведена зависимость $\lambda(V_{\text{SiO}_2})$, построенная по результатам измерений и расчетов по формулам (1)—(4) для образцов с наполнителем SiO_2 . Анализ показывает, что при $a_1 = 0,1$, $a_2 = 0,9$, $C = 0,075$, $\lambda_{\text{SiO}_2} = 10$ Вт/м·К лучшая сходимость расчетных и экспериментальных данных обеспечивается при использовании формулы (4) с расчетом величин λ_1 и λ_2 по формуле (2); однако в рамках разброса измеренных значений по совокупности всех данных и формулам (1), (3), (4) сходимость можно признать удовлетворительной.

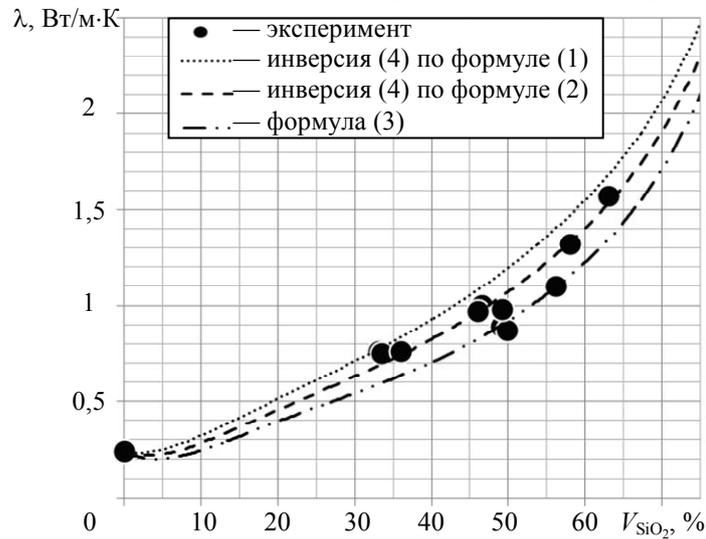


Рис. 1

Результаты вычислений по формулам (1)—(4) для образцов с наполнителем AlN , при тех же коэффициентах, что и для образцов с SiO_2 , и значении теплопроводности AlN (при 20°C), равном 275 Вт/м·К, показали, что при расчете коэффициента теплопроводности материала по формуле (1), как и по формуле (2), его значение существенно занижено по сравнению с экспериментальным. Применение метода конструирования функции (формула (4)) также не улучшает ситуации: расчетные значения значительно выше измеренных. То же относится и к формуле (3).

Существенно улучшается сходимость расчетных и экспериментальных результатов при уменьшении коэффициента $\lambda_{\text{нап}}$ по сравнению с коэффициентом теплопроводности кристаллического AlN . В частности, на рис. 2 приведены результаты расчетов по формулам (2)—(4) при $\lambda_{\text{нап}} = 25$ Вт/м·К, что немного ниже справочных данных для порошков поликристаллического AlN [4—6].

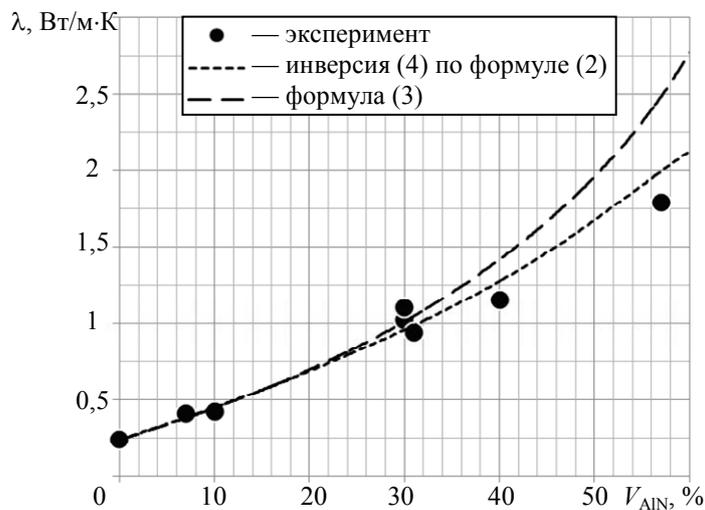


Рис. 2

В ходе исследований также был измерен коэффициент теплопроводности порошка AlN при свободной засыпке: плотность засыпки 1,4 — 1,5 г/см³. Измерения проводились на двух типах образцов [7]. При 20 °С измеренные значения $\lambda = 0,8 \dots 1,5$ Вт/м·К. В расчетах по формулам (1), (2) и (3) при $\lambda_{\text{нап}} = 25$ Вт/м·К получены следующие значения эффективной теплопроводности порошка AlN: 1,11; 1,02 и 1,33 Вт/м·К соответственно, что неплохо согласуется с экспериментальной оценкой. Таким образом, правомерно считать, что эффективная теплопроводность агрегатов порошка AlN в силиконе при 20 °С приблизительно равна 25 Вт/м·К, что более чем на порядок ниже коэффициента теплопроводности монокристаллического AlN.

Для лучшего понимания этого явления были измерены коэффициенты теплопроводности образцов, в которых порошок AlN (белый) соответствует ТУ, где размеры частиц фазы наполнителя меньше, чем частиц AlN (серый). Так, на рис. 3 приведены результаты измерений и расчетов по формулам (1)—(4) при указанных выше коэффициентах, но при $\lambda_{\text{нап}} = 55$ Вт/м·К.

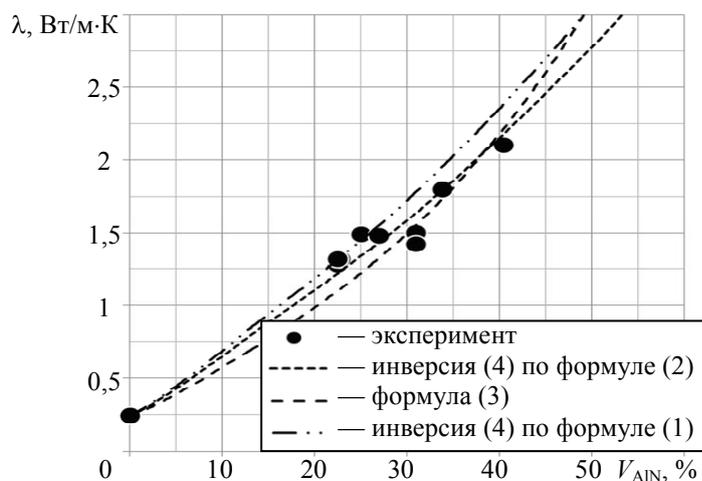


Рис. 3

Для сравнения фаз наполнителя образцов были произведены их исследования: для образца, содержащего 30 об.% AlN (серый), $\lambda = 1,11$ Вт/м·К, для другого образца, содержащего 22,5 об.% AlN (белый), $\lambda = 1,32$ Вт/м·К. В результате установлено, что первый образец формирует фазу, состоящую из включений в основном округлой формы размером от 50 до 250 мкм, причем большая часть наполнителя содержится во включениях размером 70—80 мкм; второй образец формирует фазу, также состоящую из включений в основном округлой формы размером от 30 до 150 мкм, а большая часть наполнителя содержится во включениях размером 30—50 мкм.

Таким образом, теплопроводность материала с AlN в качестве наполнителя может быть рассчитана лишь при условии, что известна дисперсность этой фазы и ее эффективная теплопроводность. Из этого также следует, что максимально возможное измельчение дисперсной фазы наполнителя в связующем позволит увеличить коэффициент теплопроводности при том же объемном содержании наполнителя.

При значительной неоднородности фаз по коэффициенту теплопроводности для расчета эффективной теплопроводности материала необходимо знать теплопроводность фазы наполнителя, а также его структуру.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дульнев Г. Н., Заричняк Ю. П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Л.: Энергия, 1974.
2. Миснар А. Теплопроводность твердых тел, жидкостей, газов и их композиций. М.: Мир, 1968.
3. Чудновский А. Ф. Теплофизические характеристики дисперсных материалов. М.: ФИЗМАТГИЗ, 1962.

4. Самсонов Г. В. Нитриды. Киев: Наук. Думка, 1969.
5. Иванов С. Н., Попов П. А., Егоров Г. В. и др. Теплофизические свойства керамического нитрида алюминия // Физика твердого тела. 1997. Т. 39, вып. 1. С. 93—96.
6. Кириллов В. Н., Дубинкер Ю. Б. и др. Теплопроводность систем „кремнийорганический эластомер — порошкообразный минеральный наполнитель“ // ИФЖ. 1972. Т. XX111, № 3.
7. Сулаберидзе В. Ш. Эффективность применения наполнителя из полых стеклянных микросфер для повышения качества теплоизоляции зданий. СПб: БГТУ „ВОЕНМЕХ“, 2014.

Сведения об авторах

- Владислав Александрович Михеев** — магистр; БГТУ „ВОЕНМЕХ“, кафедра инжиниринга и менеджмента качества; E-mail: vladislav-miheev@mail.ru
- Владимир Шалвович Сулаберидзе** — д-р техн. наук; БГТУ „ВОЕНМЕХ“, кафедра инжиниринга и менеджмента качества
- Василий Дмитриевич Мушенко** — канд. хим. наук; ООО „СТОЛП“, генеральный директор

Рекомендована кафедрой
инжиниринга и менеджмента качества

Поступила в редакцию
24.03.15 г.

Ссылка для цитирования: Михеев В. А., Сулаберидзе В. Ш., Мушенко В. Д. Исследование теплопроводности композиционных материалов на основе силикона с наполнителями // Изв. вузов. Приборостроение. 2015. Т. 58, № 7. С. 571—575.

**INVESTIGATION
OF THERMAL CONDUCTIVITY OF SILICONE BASED COMPOSITE MATERIALS WITH FILLERS**

V. A. Mikheev¹, V. Sh. Sulaberidze¹, V. D. Mushenko²

¹*D. F. Ustinov Baltic State Technical University "VOENMEH",
190005, Saint Petersburg, Russia
E-mail: vladislav-miheev@mail.ru*

²*STOLP Ltd, 195197, Saint Petersburg, Russia*

Specifics of theoretical evaluation of thermal conductivity of the composite material are considered, the effect of dispersed filling phase is analyzed. The method of design of a formula for the composite thermal conductivity by inversion of the filler and the binder is shown to be efficient.

Keywords: thermal conductivity, composite materials, compound, filler, binder, silicon dioxide, aluminium nitride.

Data on authors

- Vladislav A. Mikheev** — Graduate Student; BSTU "VOENMEH", Department of Engineering and Quality Management; E-mail: vladislav-miheev@mail.ru
- Vladimir Sh. Sulaberidze** — Dr. Sci.; BSTU "VOENMEH", Department of Engineering and Quality Management
- Vasily D. Mushenko** — PhD; STOLP Ltd., General Director

Reference for citation: Mikheev V. A., Sulaberidze V. Sh., Mushenko V. D. Investigation of thermal conductivity of silicone based composite materials with fillers // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeniy. Priborostroyeniye. 2015. Vol. 58, N 7. P. 571—575 (in Russian).

DOI: 10.17586/0021-3454-2015-58-7-571-575