

ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ СИЛИКОНА ОТ ОБЪЕМНОГО СОДЕРЖАНИЯ НИТРИДА БОРА

В. А. МИХЕЕВ¹, В. Ш. СУЛАБЕРИДЗЕ², В. Д. МУШЕНКО²

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

² Общество с ограниченной ответственностью „СТОЛП“, 191028, Санкт-Петербург, Россия

Рассматриваются особенности зависимости теплопроводности композиции „силикон—нитрид бора“ от объемного содержания наполнителя. Экспериментально установлено, что при содержании $\approx 22\%$ нитрида бора в композите значение теплопроводности изменяется в 2,5 раза: от 1,46 до 4,10 Вт/м·К. Полученные экспериментальные результаты объясняются с позиций теории перколяции и влияния дисперсности фазы наполнителя на эффективную теплопроводность композиции. Эффект перколяции проявляется тем сильнее, чем существенней разность значений исследуемого свойства наполнителя и связующего, что продемонстрировано на примере модельной системы „парафин—графит“.

Ключевые слова: теплопроводность, композиционные материалы, наполнитель, связующее, нитрид бора, порог протекания, перколяция

Увеличение плотности монтажа радиокомпонентов в изделиях электро-, микро- и радиоэлектронной техники и, как следствие, увеличение выделяемого этими компонентами тепла может привести к перегреву изделия и его отказу. Существует объективная потребность в разработке имеющих высокую теплопроводность функциональных материалов на основе силикона с различными диэлектрическими наполнителями. Одним из таких наполнителей является порошок нитрида бора (BN) гексагонального ТУ У 26.8-00222226-007-2003.

В работе [1] показано, что экспериментальные данные по теплопроводности композиционных материалов на основе силикона с наполнителями в виде мелкодисперсных порошков кварца (SiO_2) и нитрида алюминия (AlN) удовлетворительно описываются формулами Оделевского [2], Миснара [3] при условии, что:

1) применен метод конструирования формулы эффективной теплопроводности путем инверсии наполнителя и связующего [1];

2) учитывается агрегация твердых частиц наполнителя, приводящая к существенному уменьшению их эффективной теплопроводности по сравнению с теплопроводностью кристаллических твердых частиц.

В настоящей работе исследована теплопроводность смеси „силикон (СКТН марки А) — порошок BN гексагонального“; размер более 90,4 % частиц не превышает 100 мкм. На рис. 1 приведены зависимости теплопроводности материала (λ) от объемного содержания BN (V) при температуре окружающей среды: a — 20, b — 80, c — 140, d — 200 °С.

В отличие от исследованных в работе [1] смесей, в образцах с BN выявлены существенные особенности:

1) сложность получения смеси с объемным содержанием BN выше $\approx 40\%$ (массовая доля $> 80\%$) — это значение, по-видимому, соответствует предельному наполнению силикона нитридом бора (предельная концентрация);

2) при $V > 22\%$ наблюдается существенный разброс значений теплопроводности, полученных на 30 образцах: от 1,46 до 4,10 Вт/(м·К) при 20 °С.

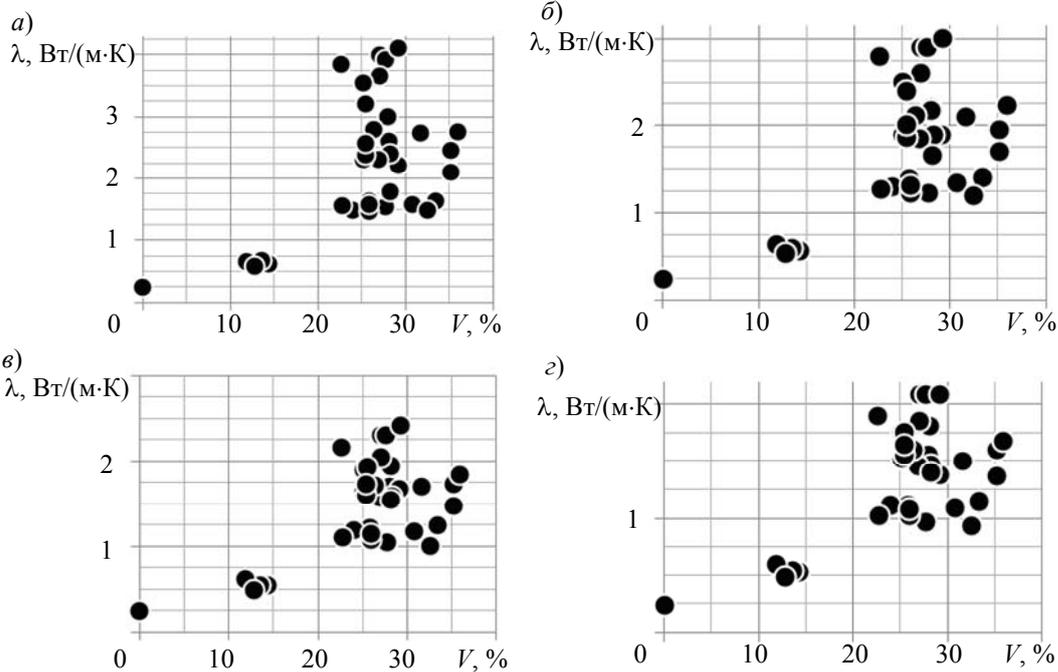


Рис. 1

На рис. 2 представлены расчетные и экспериментальные данные, полученные на образцах с BN при теплопроводности $\lambda_{\text{BN}}=180$ (а) и 50 Вт/(м·К) (б). Кривые построены с применением ранее предложенного авторами метода конструирования формулы эффективной теплопроводности путем инверсии наполнителя и связующего ([1], формула (4)) с коэффициентами $a_1=0,1$, $a_2=0,9$ и формулой Оделевского — точечная кривая, Миснара — штриховая кривая (соответственно формулы (1) и (2) работы [1]). Как видно из рисунка, расчеты не описывают совокупности экспериментальных данных.

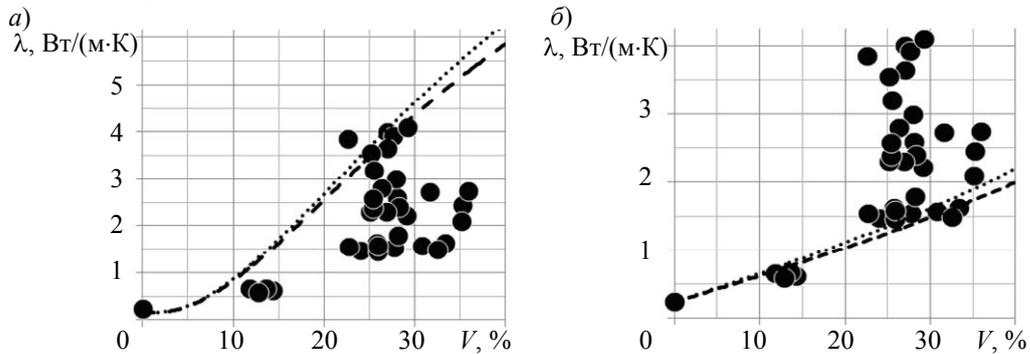


Рис. 2

Выявленные особенности изменения теплопроводности двухфазной системы „силикон—BN“, возможно, связаны с явлением перколяции. Это предположение основывается на результатах исследований, проведенных в работе [4]. В работе сообщается, что частицы гексагонального BN, имеющие чешуйчатую структуру, распределяются в полимерной матрице хаотично, т.е. чешуйки не оседают при изготовлении образцов композиции. Изучение структуры композиций методом электронной микроскопии, а также расчеты теплопроводности показали, что при $V > 14\text{—}16\%$ происходит слипание отдельных чешуйчатых частиц с образованием вытянутых агрегатов, состоящих из контактирующих частиц наполнителя в связующем. С повышением объемного содержания наполнителя агрегаты смыкаются между собой и при $V = 25\text{—}30\%$ образуют непрерывный трехмерный каркас в полимерной матрице.

Согласно теории перколяции, вблизи порога протекания частицы наполнителя образуют устойчивые кластеры, в поверхностных слоях которых скорости процессов переноса выше, чем в объеме материала. Вследствие этого сближение кластеров при критическом объеме наполнителя и образование ими протяженной структуры (так называемый „бесконечный“ кластер) сопровождаются быстрым усилением явлений переноса в двухфазном материале. Точка перколяции соответствует концентрации наполнителя, при которой размер связанного кластера достигает размера системы. Дальнейшее увеличение концентрации наполнителя и отклонение фазы включений от устойчивой кластерной структуры сопровождаются уменьшением роли границ кластеров в явлениях переноса. Таким образом, возникновение особых геометрически устойчивых образований со специфическими свойствами аналогично образованию фракталов в неоднородных неупорядоченных средах [5].

В некоторых моделях описания свойств композиционных материалов вблизи порога протекания учитывается скачкообразное изменение свойства (электропроводность, теплопроводность и др.). Граница изменения свойств реальной системы размывается и проявляется как область особого поведения в зависимости от следующих факторов:

- уровень неоднородности свойств связующего и наполнителя;
- форма и размер частиц и структуры фазы наполнителя;
- свойства компонентов (свободная энергия, поверхностное натяжение, смачиваемость, вязкость, адгезия);
- степень агломерации частиц наполнителя при введении его в связующее;
- соотношение размерностей устойчивого фрактала и образца (условие образования „бесконечного“ кластера);
- соотношение предельной концентрации наполнителя в связующем и концентрации, соответствующей порогу протекания;
- технология приготовления образца (смешивание, спекание, термообработка, прессование и др.).

Коэффициент теплопроводности рассматриваемого двухфазного композиционного материала по теории перколяции описывается следующей системой [6]:

$$\left. \begin{aligned} \lambda &= \lambda_c (V' - V)^{-s} \text{ при } V < V', \\ \lambda &= \lambda_{\text{BN}} (\lambda_c / \lambda_{\text{BN}})^v \text{ при } V = V', \\ \lambda &= \lambda_{\text{BN}} (V_{\text{BN}} - V)^t \text{ при } V > V', \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

где λ_c — коэффициент теплопроводности силикона; V' — критический объем BN; v, s, t — критические индексы.

В работах [5, 7—12] представлены значения V' и v, s, t , которые существенно различаются как для исследованных материалов, так и для расчетных моделей. Анализ числовых значений V', v, s, t показал, что модельное равенство $v=t/(t+s)$, справедливое для случая $\lambda_c/\lambda_{\text{BN}} \ll 1$ [12], не всегда выполняется.

На рис. 3 представлены экспериментальные данные по теплопроводности образцов из композиционного материала „силикон—BN“ в рамках теории перколяции. Кривая на рис. 3 рассчитана по системе (1) при $V' = 26\%$ (значение $V' = 26\%$ согласуется с данными работы [4]), $s = 0,5$; $v = 0,48$; $t = 0,8$ и $\lambda_{\text{BN}} = 50$ Вт/(м·К). Значения критических индексов подобраны так, чтобы обеспечить:

- 1) наилучшее согласие расчетных и экспериментальных величин теплопроводности при $V < V'$;
- 2) монотонное возрастание теплопроводности с увеличением содержания наполнителя вблизи точки V' ;

3) соотношение $\lambda/\lambda_{\text{BN}} \approx V^2$ при $V > V'$, следующее из расчетной модели теплопроводности двухфазных гетерогенных материалов, в которых частицы наполнителя распределены в объеме матрицы случайным образом [13].

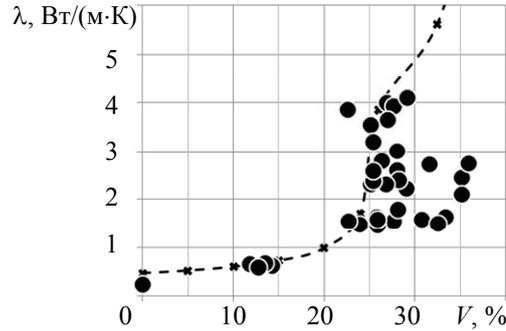


Рис. 3

Следует отметить также, что принятая в расчетах теплопроводность агрегатов BN 50 Вт/(м·К) мало отличается от оценок эффективной теплопроводности наполнителя из мелкодисперсного порошка AlN = 55 Вт/(м·К) [1]. И наконец, из совокупности экспериментальных данных (см. рис. 1) следует, что в диапазоне значений температуры окружающей среды 20—200 °С не наблюдается смещения области аномального поведения теплопроводности при изменении V . С увеличением температуры теплопроводность образцов уменьшается и также несколько уменьшается масштаб изменений теплопроводности в аномальной области.

В моделях перколяции изменение свойств двухфазных систем вблизи порога протекания проявляется тем сильнее, чем выше неоднородность значений свойств наполнителя и связующего и чем больше разность между объемным содержанием наполнителя и критическим объемом. В этом отношении исследуемая система „силикон—BN“ значительно уступает популярной модельной смеси „парафин—графит“. Во-первых, ввести в матрицу более $V \approx 40\%$ невозможно даже при добавлении силиконового масла ПМС-50 для снижения вязкости. Во-вторых, неоднородность теплопроводностей компонентов в системе „силикон—BN“ значительно меньше ($\lambda/\lambda_c = 50/0,24 \approx 210$), чем неоднородность электропроводностей в системе „парафин—графит“ ($\sigma/\sigma_c > 10^{19}$).

Эти различия иллюстрируют результаты экспериментальных измерений удельного электрического сопротивления модельных смесей „парафин—графит“. Для изготовления образцов использовали парафин марки П2 по ГОСТ 23683-89 и графит марки ГК-3 по ГОСТ 4404-78 (доля частиц размером менее 63 мкм превышает 99 %).

На рис. 4 приведены зависимости электропроводности системы „парафин—графит“ от объемного содержания графита ($V_{\text{гр}}$): кружки — экспериментальные значения; треугольники — расчет по теории перколяции при $V' = 15\%$ и $s = 1,5$; $\nu = 0,5$; $t = 2$. Значение критического объема согласуется с приведенным в работе [8]. Из рисунка видно, что в системе „парафин—графит“ особенности изменения свойства проявляются в явном виде, хотя масштаб эффекта меньше расчетного для модельной системы.

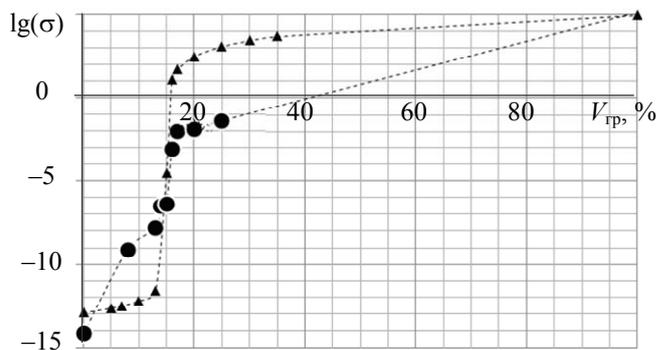


Рис. 4

Результаты, полученные при исследовании теплопроводности образцов с BN, могут быть объяснены явлением перколяции, однако оно проявляется не во всех образцах, что, скорее всего, связано с невоспроизводимостью характеристик дисперсности фазы наполнителя в разных образцах.

Несмотря на то что оптическая микроскопия не позволяет уверенно классифицировать устойчивые признаки структуры фазы наполнителя для образцов с разной теплопроводностью, были проанализированы структуры образцов с примерно одинаковыми значениями объемного содержания наполнителя. В образцах с низкой теплопроводностью ($\lambda = 1,48$ Вт/(м·К); $V = 24$ %) размер включений 100—350 мкм; размер основной фазы 200—350 мкм; очень редко встречаются включения размером до 700 мкм. В образцах с высокой теплопроводностью ($\lambda = 3,92$ Вт/(м·К); $V = 28$ %) размер включений 80—300 мкм; размер основной фазы 90—100 мкм. Наблюдается значительное количество более мелких включений, которые иногда образуют протяженные цепочки.

Таким образом, в образцах с разной теплопроводностью проявляются различия в дисперсности фазы наполнителя, что, как было выяснено авторами ранее [1], влияет на эффективную теплопроводность двухфазной смеси.

Таким образом, в рассматриваемых образцах при $V > 22$ % наблюдается значительный разброс значений теплопроводности: от 1,46 до 4,10 Вт/(м·К). Данное явление может быть описано эффектом перколяции.

Также на примере модельной системы „парафин—графит“ показано, 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 остается меньше расчетного для модельной системы, вследствие чего значение критического объема, как и остальных критических индексов, может быть оценено лишь приближенно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михеев В. А., Сулаберидзе В. Ш., Мушченко В. Д. Исследование теплопроводности композиционных материалов на основе силикона с наполнителями // Изв. вузов. Приборостроение. 2015. Т. 58, № 7. С. 167—172.
2. Дульнев Г. Н., Заричняк Ю. П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Л.: Энергия, 1974.
3. Миснар А. Теплопроводность твердых тел, жидкостей, газов и их композиций. М.: Мир, 1968.
4. Абелиов Я. Л. Наполнители для теплопроводящих клеев // Клеи. Герметики. Технологии. 2005. № 8. С. 26—27.
5. Лебовка Н. И., Лисецкий Л. Н., Соскин М. С. и др. Перколяционные явления в анизотропных средах // Моделирование физических свойств неупорядоченных систем: самоорганизация, критические и перколяционные явления: матер. семинара. Астрахань: Изд. дом „Астраханский университет“, 2011. С. 5—22.
6. Кириллов В. Н., Дубинкер Ю. Б. и др. Теплопроводность систем кремнийорганический эластомер— порошкообразный минеральный наполнитель // ИФЖ. 1972. Т. XXIII, № 3.
7. Соцков В. А. Температурно-концентрационный эффект в макросистеме диэлектрик—проводник // ЖТФ. 2005. Т. 75, вып. 9. С. 56—59.
8. Соцков В. А., Карпенко С. В. Общие закономерности процессов электропроводности в бинарных макросистемах // ЖТФ. 2003. Т. 73, вып. 1. С. 106—109.
9. Жмуриков Е. И. К вопросу о перколяционной проводимости гетерогенных мезоскопических систем. Новосибирск: Ин-т ядерной физики им. Г. И. Будкера, 2005. ИЯФ 2005-18. 12 с.
10. Абызов А. М., Кидалов С. В., Шахов Ф. М. Теплопроводность композита алмаз—парафин // ФТТ. 2011. Т. 53, вып. 1. С. 48—51.
11. Соколова Г. А., Денисов С. А. Электропроводность и диэлектрическая проницаемость системы наноалмаз— адсорбированная вода вблизи перколяционного порога // Сб. тез. докл. 8-й Междунар. конф. „Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология“. Троицк, 25—28 сентября 2012. С. 456—457.

12. Шевченко В. Г. Основы физики полимерных композиционных материалов. М.: МГУ, 2010.
13. Жиров С. Г., Коптелов А. А., Милёхин Ю. М. Теплопроводность гетерогенных материалов. Ч. 2. Метод расчета теплопроводности гетерогенных материалов с взаимопроницающими компонентами // Прикладная физика. 2005. № 4. С. 39—43.

Сведения об авторах

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

Рекомендована кафедрой
инжиниринга и менеджмента качества

Поступила в редакцию
02.10.15 г.

Ссылка для цитирования: Михеев В. А., Сулаберидзе В. Ш., Мушенко В. Д. Зависимость теплопроводности композиционного материала на основе силикона от объемного содержания нитрида бора // Изв. вузов. Приборостроение. 2016. Т. 59, № 4. С. 317—322.

**DEPENDENCE OF THERMAL CONDUCTIVITY OF SILICONE-BASED COMPOSITE
ON VOLUME CONCENTRATION OF BORON NITRIDE**

V. A. Mikheev¹, B. Sh. Sulaberidze², V. D. Mushenko²

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

²*STOLP Ltd., 191028, St. Petersburg, Russia*

Composite material on the base of silicon with boron nitride is considered. Special features of the composite thermal conductivity dependence on volume concentration of the filler are studied experimentally. The results show that at 20°C thermal conductivity changes by a factor of 2,5 from 1,46 W/(m·K) to 4,10 W/(m·K), when BN comprises ≈22 vol.%. An explanation for the obtained results is offered on the grounds of percolation theory and the impact of the filler dispersity on the effective thermal conductivity of the composite. The percolation effect appears to be the stronger, the higher is the difference between the studied characteristic of the filler and the binder; example of model system of paraffin + graphite is presented as an illustration.

Keywords: thermal conductivity, composite material, filler, binder, BN, percolation threshold, percolation

Data on authors

- Vladislav A. Mikheev** — Applicant; D. F. Ustinov Baltic State Technical University VOENMEH, Department of Engineering and Quality Management; Lecturer; E-mail: vladislav-miheev@mail.ru
- Vladimir Sh. Sulaberidze** — Dr. Sci.; STOLP Ltd.
- Vasily D. Mushenko** — PhD; STOLP Ltd.; Director General

For citation: Mikheev V. A., Sulaberidze B. Sh., Mushenko V. D. Dependence of thermal conductivity of silicone-based composite on volume concentration of boron nitride // Izv. vuzov. Priborostroenie. 2016. Vol. 59, N 4. P. 317—322 (in Russian).

DOI: 10.17586/0021-3454-2016-59-4-317-322