复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica
第28卷 第3期 6月 2011年
Vol. 28 No. 3 June 2011

文章编号：1000-3851(2011)03-0217-06

AlN填充有机灌封硅橡胶导热性能的数值模拟

田志红，范华乐，张 浩，任凤梅，周正发*，徐卫兵
（合肥工业大学 化学工程学院，合肥 230009）

摘 要： 通过数值技术及实验手段研究了含有球形氮化铝(AlN)导热填料的有机灌封硅橡胶的导热性能。采用随机序列吸附(RSA)方法，建立了AlN增强有机灌封硅橡胶的三维有限元模型，该模型可以生成颗粒位置随机分布、颗粒直径任意调整的代表体积单元，能够得到单一粒径和多粒径的模型。制备了半径3 μm AlN增强硅橡胶的复合材料，并测试了不同填充量下体系的导热系数。对比有限元方法得到的导热系数预测值与实验测试结果，证明该模型能够较精确地模拟球形填料增强的复合材料。模拟结果显示：灌封胶的导热系数随着AlN含量的增加而增大，并且质量分数大于50%时增大的幅度越来越大；填料粒径呈正态分布时，能够在硅橡胶基体中有效堆积而提高填充量；两种粒径比例不同时，导热系数也不同。

关键词： 有机硅灌封胶；AlN；有限元分析；随机序列吸附(RSA)；计算模型；导热系数

中图分类号： TB330.1 **文献标志码：** A

Numerical simulation of the thermal property of AlN filled silicone encapsulant

TIAN Zhihong, FAN Huale, ZHANG Hao, REN Fengmei, ZHOU Zhengfa*, XU Weibing
(School of Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: The thermal property of AlN filled silicone encapsulant was investigated through experimental method and numerical simulation. A 3D finite element model of AlN filled silicone encapsulant was built by random sequential adsorption (RSA) method. This model can generate representative volume element of random particle location and different particle diameters. The single particle size and multiple particle sizes models can be established. The AlN particles in 3 μm filled silicone encapsulant composite was prepared and the thermal conductivity was tested at different filling volume. The model was verified to be accurate by comparing the predicted and the practical thermal conductivity. The simulation results show that thermal conductivity of the silicone encapsulant increases with the filler mass fraction, and the thermal conductivity increases rapidly after the filler mass fraction being higher than 50%. When the AlN particles with normal distribution pack effectively, the filling volume is increased. The thermal conductivity is different when the composite is filled with different mass ratio of two different particles.

Keywords: silicone encapsulant; AlN; finite element analysis (FEA); random sequentiae adsorption (RSA); computational model; thermal conductivity

有机灌封硅橡胶是指用硅橡胶制作的一类电子灌封胶，用于电子元器件的粘接、密封、灌封和涂覆保护等。与天然橡胶及其它合成橡胶相比，因其特殊的硅氧主链结构在防震性能、电性能、防水性能、耐高低温性能、防老化性能等方面性能优异，在航空航天、电子电器、化工、机械、建筑、交通运输等方面得到了广泛的应用[1-3]。普通的硅橡胶属于绝热材料，其导热性能低限制了它的使用，加入导热填料可提高其导热性能。填料的热导率不仅与材料本身有关，而且与导热填料的粒径分布、形态、界面接触、分子内部的结合程度等密切相关。

研究者们一方面通过实验手段探讨影响导热的因素，另一方面提出了众多的预测模型，如Maxwell-Eucken模型[4]，Bruggeman模型[5]等。而大量的实验测试表明，用各组分热导率及其体积分数的函数难以准确预测复合材料的导热率。用大量实验的方法来确定复合材料导热率在经济上可行性低，因此有必要寻求新的方法来预测填充型复合

收稿日期： 2010-06-24；**收修改稿日期：** 2010-11-09
基金项目： 合肥工业大学科学研究发展基金(2010HGXJ0145)
通讯作者： 周正发，教授，研究方向：有机、无机复合材料 E-mail：zhengfazhou@sohu.com

材料的导热率。建立一个能够正确描述复合材料细观结构模型，以此来研究在外载荷作用下复合材料内部的场物理量，是目前被普遍采用的一种方法。

有限元法被用来研究填料的类型、形状、尺寸及填料的体积比的变化对聚合物导热率的影响。Ramani K 等[6]提议用有限元模型来预测聚合物基于其微结构特征(长径比、填料体积比、表面热张力、填料分布)的宏观导热性能。Kumlutas D 等[7]用有限元分析方法计算出颗粒状及纤维状填料填充的复合材料的导热率与填料体积比之间的函数关系。Sanada K[8]等用堆砌模拟和有限元法推测高聚物有效导热率与微观结构之间的关系。刘加奇等[9]建立了导热硅橡胶的二维模型并用有限元方法进行数值计算。于敬宇等[10]利用有限元模型分析了颗粒增强型金属复合材料(PMMCS)Al/SiC 的颗粒尺寸对复合材料在不同应变率下的动态特性的影响。孙爱芳等[11]利用ANSYS的参数化有限元分析技术对 PTFE 复合材料导热性能进行数值研究。

本文作者通过对不同含量和粒径的球形 AlN 颗粒填充的有机灌封硅橡胶进行有限元分析，预测其热导率，探究其导热系数与无机物颗粒的含量、粒径之间的关系，并与实验数据进行了比较。

1　实验内容

1.1　材料与样品制备

α，ω-二乙烯基聚二甲基硅氧烷：V401-310，山东大易化工有限公司；含氢硅油：H202，山东大易化工有限公司；氯铂酸：$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$，徐州宏武；四甲基二乙烯基二硅氧烷：工业级，吉林吉化；甲基乙烯基 MQ 型硅树脂：DY-MQ201，山东大易化工有限公司；气相法白炭黑：R974，Degussa；AlN：颗粒半径为 3 μm，合肥开尔纳米科技股份公司。

使用高速分散机(天津市材料试验机厂)，将经硅烷偶联剂表面处理过的 AlN 导热填料分批逐次加入到添加了含氢硅油的乙烯基硅油中，制成 A 组份；加入到添加有氯铂酸催化剂的乙烯基硅油中，制成 B 组分。将 A、B 两组分按质量比 1∶1 混合后，在 125 ℃条件下固化 60 min，要求试样硬度达到最终硬度的 90%以上，制备导热性能测试样品。

1.2　实验方法

使用日本 JSM-6490LVSEM，在发射电压为 5 kV 条件下，观察固化硅橡胶断面，考察导热填料在基体橡胶中的分散状态。

采用 HotDisk 2500 型热物性测试仪(Hot Disk Inc. Sweden)测试样品导热系数。测试样品尺寸为：直径大于探头直径的 3 倍，厚度大于探头直径。

2　热传导有限元模型

有机灌封硅橡胶的导热系数主要取决于硅橡胶、填料及其界面结合状况等因素。图 1 为粒径 3 μm填充质量分数为 78% AlN 的导热硅橡胶的 SEM 照片。可以看出，近球体的 AlN 颗粒在硅橡胶基体中较均匀的分布，颗粒与基体结合较好，因实验所用为硅烷偶联剂，界面层与基体的导热系数差别小，而填料导热系数很大，对硅橡胶导热率起主导作用，界面层对结果造成的误差较小[12]，因此简化模型忽略了界面层的影响。建立的模型假设 AlN 填料为粒径相同或服从正态分布、质地均匀且各向同性的小球；粒子在硅橡胶基体中均匀分布，粒子之间没有接触，导热单元由粒子及其外面包裹的硅橡胶基体组成。

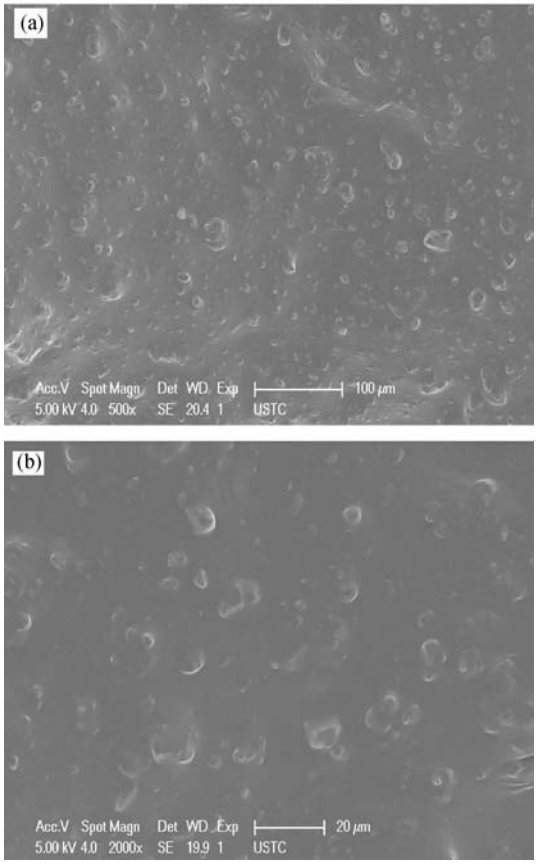


图 1　填充质量分数 78% AlN 的导热硅橡胶的 SEM 照片

Fig. 1　SEM images of silicone with 78% mass fraction of AlN

本文中采用随机序列吸附方法(RSA)生成模型参数[13]，其基本思想是先根据输入的参数(胞体边长、颗粒数目、颗粒大小等)随机生成颗粒的位置参数，再判断是否符合限制条件。这些限制条件包括各个颗粒均不相交，也不接触。若符合则继续生成下一个颗粒的位置；否则，重新生成当前颗粒的位置参数直到满足条件为止。然后用 ANSYS 软件读入模型的参数并生成模型。

生成模型参数的具体算法如下：

(1) 获取输入参数。这些参数包括颗粒数 N、胞体边长 a、颗粒半径的均值和方差。

(2) 根据颗粒半径的均值和方差，通过正态分布随机数发生器生成 N 个颗粒的半径数据。

(3) 对半径按从大到小的顺序排序。

(4) 置变量 $i=0$。

(5) 通过随机数发生器获得颗粒 i 的球心坐标 (x_i, y_i, z_i)。

(6) 对于每个位置已经确定的颗粒 j，判断颗粒 i 和颗粒 j 是否满足条件。如不满足则转到(5)。

(7) 令 $i=i+1$。

(8) 判断 i 是否小于 N，如果是，则转至(5)。

(9) 计算填料体积比和质量比，输出模型参数。

按照上述算法生成的模型如图 2 所示，其中图 2(a)为单一粒径模型，图 2(b)为粒径正态分布的模型。

单元类型选择热实体 10 节点四面体单元 solid 70，硅橡胶基体导热系数设为 0.2 W/(m·K)，

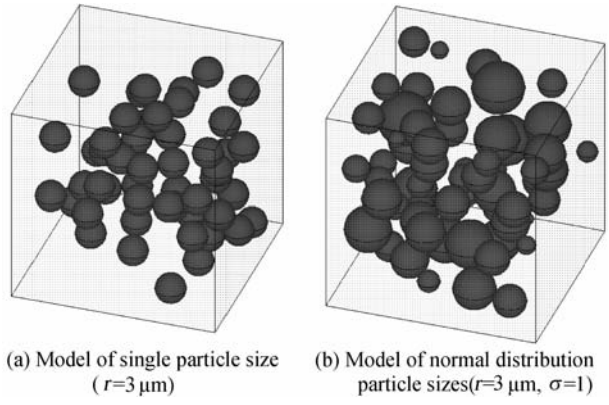


图 2 单一粒径和粒径正态分布的模型

Fig. 2 Models of single particle size and normal distribution particle size

密度取 1.05 g/cm^3，AlN 填料导热系数为 200 W/(m·K)，密度取 3.26 g/cm^3。选用智能网格划分，基体网格划分精度选 6，填料网格划分精度选 4。划分网格之后在模型的左侧面施加 50 ℃温度载荷，右侧面施加空气对流载荷，空气温度为 25 ℃，热对流系数为 12.5 W/(m^2·K)。沿着传导方向的 4 个侧面绝热以实现周期性边界条件。划分网格并施加载荷后的模型如图 3 所示。

使用求解器进行求解并进行后处理得到的温度云图和热流矢量图如图 4 所示。温度云图 4(a)形象说明了单元中温度的分布。可以看出，各个部分的温度变化不同，填充球颗粒的部分明显大于没有填充的部分；热流矢量图 4(b)反映了在单元中热流流动的方向及大小，箭头的长短代表了热流的强弱，箭头方向代表了热流的方向；热流遇到了球颗粒，热流明显加大，温度变化也很明显。

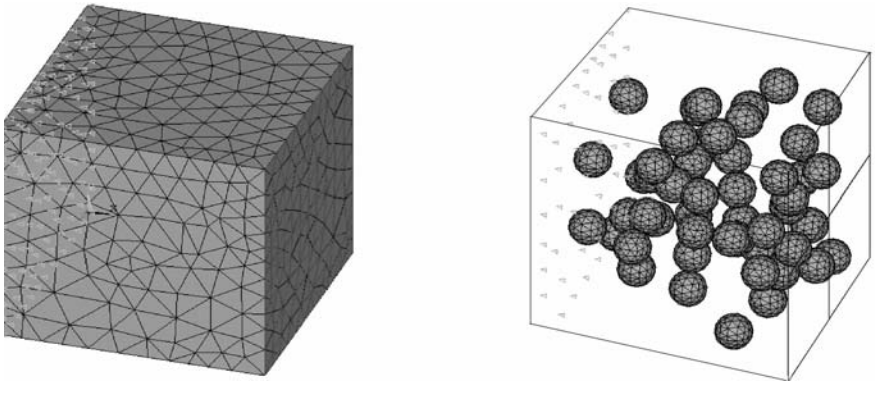
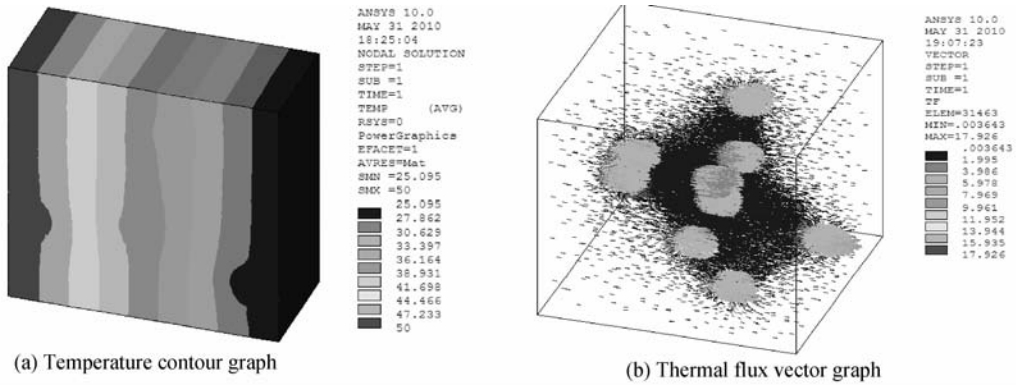


图 3 划分网格并施加载荷后的基体与增强体模型

Fig. 3 Models of matrix and reinforcements with meshing and loading



(a) Temperature contour graph　　(b) Thermal flux vector graph

图 4　稳态热分析输出的温度云图和热流矢量图

Fig. 4　Photos of temperature contour and thermal flux vector of steady-state thermal analysis

3　有限元方法求解

对于球状颗粒填充模型，取胞体边长为 40 μm，颗粒半径为 3 μm，建立了单胞模型，进行了有限元分析。根据傅里叶稳态热传导规律，通过模型的热流 Q 为

$$Q=kA\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}=kL\Delta T \tag{1}$$

式中：k 为模型的导热系数；L 为胞体边长；ΔT 为热传导方向上的温差。因而模型的导热系数 k 为

$$k=\frac{Q}{L\Delta T} \tag{2}$$

利用 ANSYS 对上述稳态传热问题进行求解后，可读出热流和热传导方向上模型两端的温度，进而计算出模型的导热系数。

4　结果与讨论

4.1　粒径 3 μm 非正态分布与正态分布的球形颗粒填充结果

根据固体物理学理论，AlN 填充的硅橡胶是依靠声子来导热，电子和光子的导热可忽略不计。声子是人为量子化的固体点阵振动格波，其振动特点和传递规律与经典的振动和波的情况非常相近。传递介质的特性和结构对声子的传递具有很大的影响。通过图 5 可以发现随着 AlN 质量分数的增加，硅橡胶的导热系数也随之增大，且增加的幅度越来越大。质量分数低于 50%时增长相对较缓，超过此含量则导热系数增加较明显。这是因为填料含量低时，其在橡胶基体中可以很好的分散，两者之间的接触点较少，不能形成很好的导热网链。而当填料含量较高时，两者在橡胶基体中的接触和相互作用增多，从而形成导热通道，有效提高整个导热体系的导热系数。单一粒径填充量达到质量分数 61.08%，导热系数为 0.6076 W/(m·K)；球径正态分布的填充量比单一粒径要大，质量分数高达 84.41%，导热系数为 1.5273 W/(m·K)。这是因为正态分布的球型颗粒粒径尺寸范围较大，可以在基体中有效堆砌，达到较高填充率，从而提高硅橡胶产品的导热系数。

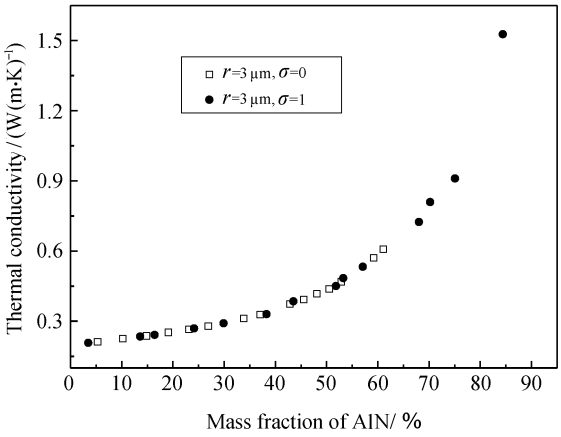


图 5　单一粒径与正态分布粒径 AlN 填充量与导热系数关系的数值模拟结果

Fig. 5　Relationship between thermal conductivity and mass fraction of AlN with single partical size and normal distribution size by numerical simulations

4.2　3 μm 与 6 μm 两种粒径不同比例的填充结果

图 6 为 3 μm 与 6 μm 两种粒径不同比例填充的模拟结果。由图可知，硅橡胶的导热系数均随填料含量的增加而升高，大球径的比例含量高时导热硅橡胶的导热系数稍高，因此实际试验中可以适当的增加大球径颗粒的含量。粒径为 6 μm 的球为 3 μm 球个数的 5/10 时导热系数稍高，产生这种现象的原因主要是：在同样的含量时，粒径大的填料颗粒总数少，这将使热振动(声子)在传导过程中经过较

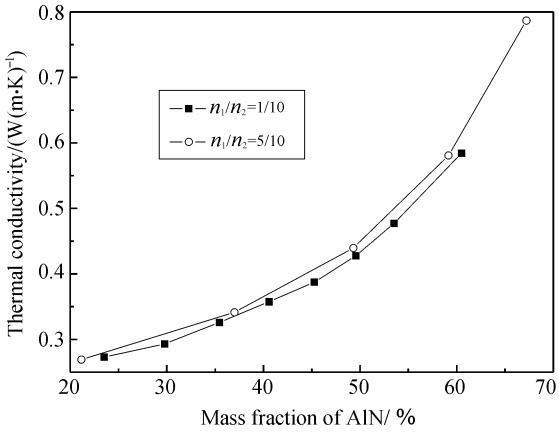


图 6　两种粒径不同比例 AlN 填充热导率与填充量关系的数值模拟结果

Fig. 6　Numerical simulations on the relationship between thermal conductivity and AlN content with different ratio of two particles

少的“基体-填料”界面，减少硅橡胶基体与填料之间的表面声子扩散[14]。直径大时所形成的快导热通道范围也大，因此，硅橡胶的热导率稍高。这一规律在多种树脂-填料体系中均得以验证[15]。

4.3　数值模拟与实验结果的比较

在双组分混合固化硅橡胶中填充粒径为 3 μm 的 AlN 球形颗粒，按照不同比例填充可以得到一组导热系数，与本文中模拟的预测值相比较，得到图 7。

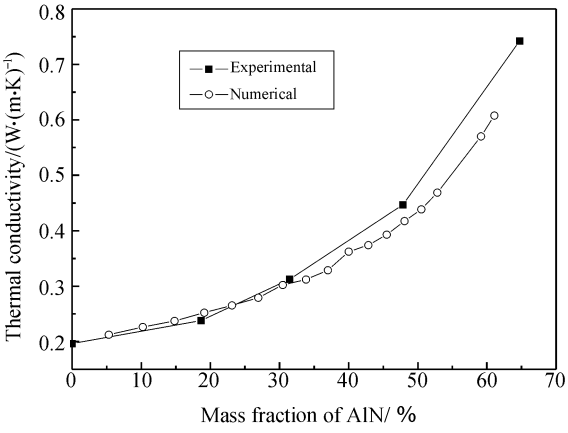


图 7　数值模拟与实验结果的比较

Fig. 7　Comparisons between numerical simulations and experimental results

由图 7 知，实验数据与模拟预测值较符合，证明所做模型较符合真实情况，能够起到指导实验的作用。在低填充量时，数值模拟结果与实验值符合较好，但当填充量超过 30%时与实验值存在一定的差距，模拟预测值偏小，这是由于有限元模拟条件与实验条件存在一定的差异。有限元模型中的填料为规则的球体，相互接触时相切，只有点接触；而实验的球体颗粒不太规则，相互接触时可能有面的接触。低填充时，颗粒较分散，接触点很少，两者所得结果较符合；而随着填充量的增加，颗粒接触机会也增多，误差也就随着变大。有限元模型中的颗粒随机分布，而实验中的颗粒分布没有那么理想。有限元模型中颗粒与基体结合很好，而实验中颗粒表面处理较好时，结合较好。有限元模型所取的填料和基体的密度及导热系数与实验也有一定的差别。实际传热的过程是非常复杂的，有限元的模型不可能考虑所有的情况，因此在建立模型时做了一些简化和假设。但是，二者所得导热系数随填料质量分数的变化趋势是相同的，可以通过有限元模拟来预测无机物颗粒填充硅橡胶的导热系数。有限元模拟在模型体系上获得的相关信息一般比在实验中得到的多，在很多情况下，可以部分地取代实验。因此，运用有限元模拟和实验验证相结合的研究方法，不仅可以节约实验成本，而且能够大大缩短材料开发设计的周期。

5　结　论

（1）通过计算不同质量分数 AlN 颗粒填充时硅橡胶的导热系数，发现导热系数随着填料质量分数的增加而增加，并且硅橡胶导热系数增加的幅度越来越大。

（2）球径呈正态分布的填料可以增大其在基体中的填充量，从而提高导热系数。因此，制作产品时宜采用不同粒径的导热填料进行填充。

（3）对于 3 μm 和 6 μm 两种粒径的 AlN 颗粒，随着粒径大的球颗粒比例的增多，硅橡胶的导热系数也稍微增大。

（4）模拟值与实验值符合较好，总体趋势一致，证明所建模型比较符合真实情况，可以用来指导实验。

参考文献：

[1]　冯圣玉，张　浩，李美江，朱庆增. 有机硅高分子及其应用[M]. 北京：化学工业出版社，2004：74-98.

[2]　Sebnem Kemaloglu，Guralp Ozkoc，Ayse Aytac. Properties of thermally conductive micro and nano size boron nitride reinforced silicon rubber composites [J]. Thermochimica Acta，2010，499(1)：40-47.

[3]　Wang Q，Gao W，Xie Z M. Highly thermally conductive room-temperature-valcanized silicone rubber and silicone grease

[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 89(9): 2397-2399.

[4] Agari Y, Uno T. Estimation on thermal conductivities of filled polymer [J]. Journal of Polymer Science, 1986, 32(5): 705-708.

[5] Plast O H. Thermal conductivity of composite materials [J]. Rubber Process, 1981, 1(1): 9-15.

[6] Ramani K, Vaidyanathan A. A finite element analysis of effective thermal conductivity of filled polymeric composites [J]. Journal of Composite Materials, 1995, 29(13): 1725-1740.

[7] Kumlutas D, Tavman I H. A numerical and experimental study on thermal conductivity of particle filled polymer composites [J]. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2006, 19(4): 441-455.

[8] Sanada K, Tada Y, Shindo Y. Thermal conductivity of polymer composites with close-packed structure of nano and micro fillers [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2009, 40(7): 724-730.

[9] 刘加奇，张立群，杨海波，等. 粒子填充聚合物基复合材料导热性能的数值模拟 [J]. 复合材料学报，2009，26(1)：36-42.
Liu Jiaqi, Zhang Liqun, Yang Haibo, et al. Numerical investigation of the thermal property of particle filled polymer matrix composite [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2009, 26(1): 36-42.

[10] 于敬宇，李玉龙，周宏霞，等. 颗粒尺寸对颗粒增强型金属基复合材料动态特性的影响 [J]. 复合材料学报，2005，22(5)：31-38.
Yu Jingyu, Li Yulong, Zhou Hongxia, et al. Influence of particle size on the dynamic behavior of PMMCs [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2005, 22(5): 31-38.

[11] 孙爱芳，刘敏珊，董其伍. 石墨/PTFE复合材料导热性能的数值模拟 [J]. 材料科学与工程学报，2007，25(3)：430-434.
Sun Aifang, Liu Minshan, Dong Qiwu. Numerical simulation of thermal conductivity of graphite/PTFE composite [J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2007, 25(3): 430-434.

[12] Lee Bin, Dai Gance. Influence of interfacial modification on the thermal conductivity of polymer composites [J]. Journal of Materials Science, 2009, 44(18): 4848-4855.

[13] Lorea J L, Segurado J. Three-dimensional multiparticle cell simulations of deformation and damage in sphere-reinforced composites [J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 365(1): 267-274.

[14] Lee Geon-Woong, Park Min, Kim Junkyung, et al. Enhanced thermal conductivity of polymer composites filled with hybrid filler [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2006, 37(5): 727-734.

[15] 李　宾，刘　妍，孙　斌，等. 聚合物基导热复合材料的性能及导热机理 [J]. 化工学报，2009，60(10)：2650-2655.
Li Bin, Liu Yan, Sun Bin, et al. Properties and heat-conduction mechanism of thermally conductive polymer composites [J]. CIESC Journal, 2009, 60(10): 2650-2655.