

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Sn}_{57}\text{Bi}_{43}$ /环氧树脂复合材料的导热及电性能

杨李懿 葛凡 汪蔚 冉涛 李艳飞

Thermal conductivity and electrical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Sn}_{57}\text{Bi}_{43}$ /epoxy composites

YANG Liyi, GE Fan, WANG Wei, RAN Tao, LI Yanfei

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230105.004>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

BN表面沉积纳米Sn对BN/环氧树脂复合材料导热绝缘性能的影响

Effects of BN surface deposited with nano Sn on thermal conductivity and electrical insulation of BN/epoxy composites
复合材料学报. 2020, 37(7): 1547–1554 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20191113.005>

BN表面改性对BN/环氧树脂复合材料导热性能的影响

Effects of BN surface modification on thermal conductivity of BN/epoxy composites
复合材料学报. 2018, 35(2): 275–281 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170509.002>

Al_2O_3 /环氧树脂-氰酸酯复合材料反应动力学及力学性能

Reaction kinetics and mechanical properties of Al_2O_3 /epoxy–cyanate ester composites
复合材料学报. 2020, 37(4): 749–757 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190619.001>

聚合物基绝缘导热复合材料中碳系填料的研究进展

Research progress of carbon-based fillers in polymer matrix insulating and thermally conductive composites
复合材料学报. 2021, 38(4): 1054–1065 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201224.001>

气泡和气隙影响六方氮化硼/环氧树脂复合材料导热性能的有限元模拟

Numerical analysis of the effect of air bubbles and gaps on thermal conductivity of hexagonal boron nitride/epoxy composites
复合材料学报. 2020, 37(10): 2482–2488 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200111.004>

三维网状石墨烯/环氧树脂热界面复合材料的制备和热性能

Preparation and thermal performances of 3D graphene network/epoxy resin thermal interface composites
复合材料学报. 2017, 34(6): 1199–1204 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20160919.002>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

Al₂O₃-Sn₅₇Bi₄₃/环氧树脂复合材料的 导热及电性能



分享本文

杨李懿^{1,2}, 葛凡², 汪蔚^{*1}, 冉涛², 李艳飞²

(1. 嘉兴学院 材料与纺织工程学院, 嘉兴 314001; 2. 浙江荣泰科技企业有限公司, 嘉兴 314007)

摘要: 在聚合物基体中构建由高导热填料相互连接而成的导热通路是提高复合材料导热性能的有效策略。本文采用共还原法, 在 Al₂O₃ 微球表面沉积低熔点纳米锡铋合金颗粒 (Sn₅₇Bi₄₃), 制备杂化材料 (Al₂O₃-Sn₅₇Bi₄₃), 用于环氧树脂的导热绝缘填料。当环氧树脂受热固化时, Al₂O₃-Sn₅₇Bi₄₃ 表面 Sn₅₇Bi₄₃ 纳米颗粒熔融, 将填料相互连接而形成有效的导热通路, 提高复合体系导热性能。当填料体积含量为 60vol% 时, Al₂O₃-Sn₅₇Bi₄₃/环氧树脂复合材料的导热系数为 2.95 W·(m·K)⁻¹, 比 Al₂O₃/环氧树脂复合材料的导热系数 (1.82 W·(m·K)⁻¹) 提高了 62.1%。Foggyel 及 Agari 模型分析表明, Al₂O₃ 表面沉积 Sn₅₇Bi₄₃ 有利于降低填料间接触热阻, 形成导热通路。与 Al₂O₃/环氧树脂复合材料相比, Al₂O₃-Sn₅₇Bi₄₃/环氧树脂复合材料的介质损耗增加, 介电强度及体积电阻率降低, 但仍具有电绝缘性能。由于填料-基体间界面性能改善及 Al₂O₃-Sn₅₇Bi₄₃ 形成的网链结构能起到传递应力, 阻止裂纹扩张的作用, Al₂O₃-Sn₅₇Bi₄₃/环氧树脂复合材料的拉伸断裂强度提高。

关键词: 环氧树脂; Al₂O₃; 低共熔合金; 杂化材料; 导热性能; 绝缘

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2023)11-6110-09

Thermal conductivity and electrical properties of Al₂O₃-Sn₅₇Bi₄₃/epoxy composites

YANG Liyi^{1,2}, GE Fan², WANG Wei^{*1}, RAN Tao², LI Yanfei²

(1. College of Materials and Textile Engineering, Jiaxing University, Jiaxing 314001, China;

2. Zhejiang Rongtai Technical Industry CO. LTD., Jiaxing 314007, China)

Abstract: Constructing thermal conductive pathways in polymer matrix with interconnected high conductive thermal fillers is an effective strategy to enhance the thermal conductivity of the composites. In this paper, eutectic Sn-Bi alloy (Sn₅₇Bi₄₃) nanoparticles are deposited on the surface of Al₂O₃ microspheres by coreduction method to prepare Al₂O₃-Sn₅₇Bi₄₃ hybrids as thermal conductive and electrical insulating fillers for epoxy resin. During the heat curing of epoxy resin, Sn₅₇Bi₄₃ nanoparticles on the Al₂O₃ surface melt and bridge the separate fillers together to form effective thermal conductive pathway, and thus enhance the thermal conductivity of the composites. When filler volume fraction is 60vol%, the thermal conductivity of Al₂O₃-Sn₅₇Bi₄₃/epoxy composites is 2.95 W·(m·K)⁻¹, 62.1% higher than that of Al₂O₃/epoxy composites (1.82 W·(m·K)⁻¹). The results of Foggyel and Agari simulation demonstrate that the deposition of Sn₅₇Bi₄₃ on Al₂O₃ surface reduces the thermal contact resistance between fillers and forms thermally conductive networks more easily. The Al₂O₃-Sn₅₇Bi₄₃/epoxy composites exhibit higher dielectric loss, lower dielectric strength and volume resistivity than Al₂O₃/epoxy composites, still with electrical insulating properties. What is more, the tensile strength of the Al₂O₃-Sn₅₇Bi₄₃/epoxy composites is improved, because the improved interfacial properties of filler-matrix and the formed networks could transfer stress and prevent crack expansion.

Keywords: epoxy resin; Al₂O₃; eutectic Sn-Bi alloy; hybrid materials; thermal conductivity; electrical insulation

收稿日期: 2022-11-22; 修回日期: 2022-12-14; 录用日期: 2022-12-21; 网络首发时间: 2023-01-06 17:14:13

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230105.004>

基金项目: 浙江省基础公益研究计划项目 (LGG19E030006)

Zhejiang Province Public Welfare Technology Application Research Project (LGG19E030006)

通信作者: 汪蔚, 博士, 教授, 研究方向为聚合物基复合材料 E-mail: zjxuwangwei@163.com引用格式: 杨李懿, 葛凡, 汪蔚, 等. Al₂O₃-Sn₅₇Bi₄₃/环氧树脂复合材料的导热及电性能 [J]. 复合材料学报, 2023, 40(11): 6110-6118.YANG Liyi, GE Fan, WANG Wei, et al. Thermal conductivity and electrical properties of Al₂O₃-Sn₅₇Bi₄₃/epoxy composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(11): 6110-6118(in Chinese).

现代电气电子设备趋于向大功率、小体积及高密高频、集成化、微型化方向发展,其直接后果便是在更小的体积内产生了更多的热量,如果这些热量无法及时向外传递,将加速绝缘老化,严重影响设备的运行效率和可靠性,甚至发生故障或事故^[1-3]。提高绝缘封装材料的导热性能是解决电气电子设备热管理问题的最有效途径^[4-6]。环氧树脂是应用最为广泛的绝缘封装材料之一,但纯环氧树脂的导热系数低(0.20 W·(m·K)⁻¹),极大限制了其在现代电气电子设备中的应用。为了提高环氧树脂材料的导热性能,将高导热绝缘填料,如 Al₂O₃、MgO、ZnO、BN、氮化铝(AlN)等,添加到基体中,获得填充型导热复合材料是一种简单有效的解决方法^[7-12]。其中,球形 Al₂O₃ 因其导热系数较高、成本低、介电性能优良,且在聚合物基体中剪切阻力小、黏度低,而得到广泛应用^[13-14]。然而,采用常规共混制备的 Al₂O₃/环氧树脂复合材料,由于填料在基体中随机分布,不易相互连接形成导热通路,复合材料导热系数的提高有限^[15-16]。

在聚合物基体中构建由高导热填料相互连接而形成的导热通路是提高复合材料导热性能的有效策略。如吴加雪等^[17]采用四针状氧化锌晶须(T-ZnO_w)和片状氮化硼(BN)混杂填充环氧树脂,使填料间更容易相互搭接形成导热通路。Chen等^[18]在氮化硼纳米片(BNNS)表面沉积纳米Ag后与环氧树脂复合,然后经300℃热处理,使纳米Ag熔融烧结而将BNNS相互连接形成导热通路。Yu等^[19]在三聚氰胺甲醛海绵表面吸附BNNSs,并进一步经多巴胺修饰后,浸渍BN/环氧树脂,制备叶脉结构的二级可调网络导热通路。Ren等^[20]将Al₂O₃采用偶联剂修饰后,沉积纳米银,然后与环氧树脂复合,利用纳米银颗粒的桥联作用,以促进热传导,降低填料间接触热阻。Hao等^[21]及Hu等^[22]分别采用双轴压缩和凝胶注模成型,然后高温烧结,预先制备3D多孔结构Al₂O₃骨架,再真空浸渍环氧树脂,构建3D互联结构导热通路。这些方法通常需要较高的固化或处理温度,且工艺复杂,成本高。本文采用共还原法,在Al₂O₃微球表面沉积低熔点纳米锡铋合金颗粒(Sn₅₇Bi₄₃),制备Al₂O₃-Sn₅₇Bi₄₃杂化材料,用于环氧树脂的导热绝缘填料。当环氧树脂受热固化时,填料表面Sn₅₇Bi₄₃颗粒熔融,将填料相互连接而形成有效的导热通路,提高复合材料导热率。同

时,由于Sn₅₇Bi₄₃被绝缘性Al₂O₃及树脂基体隔离,Al₂O₃-Sn₅₇Bi₄₃/环氧树脂复合材料仍具有电绝缘性能。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

环氧树脂:工业级,牌号CYD-128,环氧值0.51~0.54,岳阳巴陵华兴石化有限公司;594固化剂:β,β'-二甲氨基乙氧基-1,3,6,2-三恶硼杂八环,工业级,无锡钱广化工原料有限公司;球形Al₂O₃导热绝缘填料:上海瑀锐新材料科技有限公司;BiCl₃和SnCl₂·2H₂O:分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;36%~38%的HCl水溶液及KBH₄:化学纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 Al₂O₃-Sn₅₇Bi₄₃杂化材料的制备

参照文献[23]所述方法制备Al₂O₃-Sn₅₇Bi₄₃杂化材料。具体过程如下:第一步,将20.53 g (0.091 mol) SnCl₂·2H₂O、21.44 g (0.068 mol) BiCl₃溶于500 mL HCl水溶液;第二步,在氮气保护,冰浴条件下,将78.18 g (1.45 mol) KBH₄溶于1 000 mL水,然后加入100 g Al₂O₃;第三步,在氮气保护、冰浴条件下,将第一步所得溶液滴加到第二步所得溶液中,3~4 h滴加完毕,然后继续反应1 h;第四步,离心分离,倒出上层清液,然后再加入适量水、离心分离,如此反复3~4次,以去除未反应的BiCl₃、SnCl₂·2H₂O、HCl等杂质;第五步,将沉淀物经80℃真空干燥24 h,得灰色Al₂O₃-Sn₅₇Bi₄₃杂化材料。

1.3 Al₂O₃-Sn₅₇Bi₄₃/环氧树脂复合材料的制备

将环氧树脂和594固化剂按质量比10:1室温搅拌混合均匀后,加入Al₂O₃-Sn₅₇Bi₄₃,初步搅拌混合后再将混合物进一步经行星式离心真空混合机混合、脱泡,再将混合物经150℃/4 h固化,即得Al₂O₃-Sn₅₇Bi₄₃/环氧树脂复合材料。按同样的方法,制备填料体积含量(V_f)相同的Al₂O₃/环氧树脂复合材料作为对比。计算复合材料的V_f值时,需预先测得基体及填料密度。环氧树脂基体材料(固化后)、Al₂O₃和Al₂O₃-Sn₅₇Bi₄₃的密度采用东莞市宏拓仪器有限公司DahoMeter DH-300固液两用比重计,阿基米德法测试,结果分别为1.19 g·cm⁻³、3.88 g·cm⁻³和4.36 g·cm⁻³。图1为Al₂O₃-Sn₅₇Bi₄₃杂化材料及Al₂O₃-Sn₅₇Bi₄₃/环氧树脂复合材料的制备过程示意图。

1.4 测试与表征

X-射线光电子能谱(XPS)采用美国Thermo

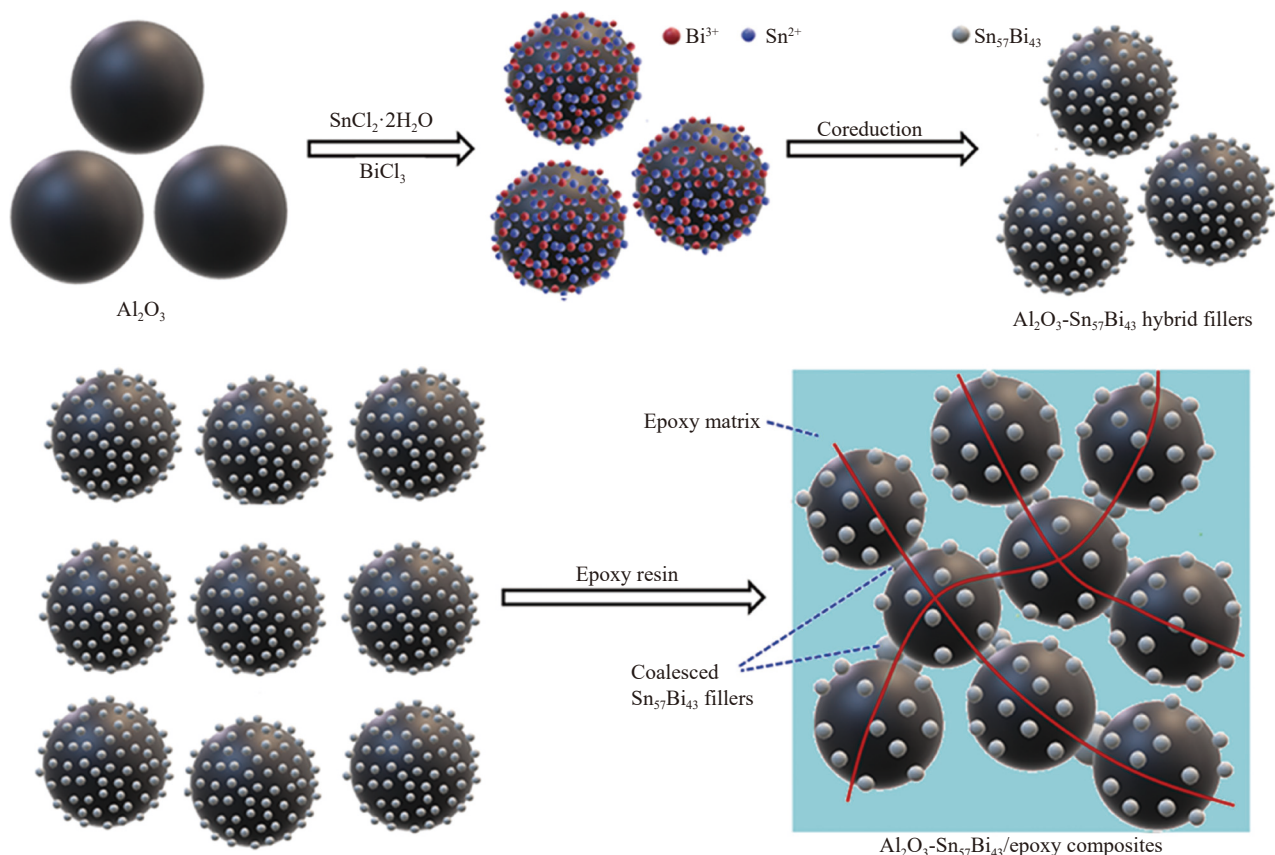


图1 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Sn}_{57}\text{Bi}_{43}$ 杂化材料及 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Sn}_{57}\text{Bi}_{43}$ /环氧树脂复合材料的制备过程示意图

Fig. 1 Schematic illustration of preparation for $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Sn}_{57}\text{Bi}_{43}$ hybrid fillers and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Sn}_{57}\text{Bi}_{43}$ /epoxy composites

Fisher Scientific 公司 ESCALAB250Xi, 测试条件为铝靶 (K_{α} , $h\nu=1\,486.6\text{ eV}$), 阴极加速电压 14.0 kV , 功率 250 W , 真空度 $5\times 10^{-8}\text{ Pa}$ 。全谱扫描分辨率 1 eV , 窄谱扫描分辨率 0.1 eV 。差示扫描量热分析 (DSC) 采用德国 Netzsch204F1, 扫描范围 $30\sim 320^{\circ}\text{C}$, 升温速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。微观形貌观察采用日本 JSM-5600LV 场发射扫描电子显微镜, 喷金后观察。复合材料的热扩散率 (α) 采用德国 Netzsch 公司 LFA 467HT HyperFlash 导热系数测量仪, 激光闪射法室温测试, 然后通过公式 $\lambda=\alpha C_p\rho$ 求出导热系数 (λ)。 C_p 为材料的比热容, 采用 DSC 蓝宝石法测试; ρ 为材料密度, 采用阿基米德排水法测试。材料拉伸断裂强度按 GB/T 1040.1—2018^[24] 测试, 体积电阻率和介电强度分别按 GB/T 1410—2006^[25] 和 GB/T 1408.1—2016^[26]。介电损耗按 GB/T 1409—2006^[27] 测试, 频率 50 Hz 。

2 结果与讨论

按 1.2 节所述的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Sn}_{57}\text{Bi}_{43}$ 的制备工艺, 由于还原剂过量, Sn^{2+} 和 Bi^{3+} 全部被还原, 因此杂

化材料中 $\text{Sn}_{57}\text{Bi}_{43}$ 的理论含量为 20wt%。图 2 为 Al_2O_3 和所制备 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Sn}_{57}\text{Bi}_{43}$ 的 XPS 全谱及 $\text{Sn}3\text{d}$ 、 $\text{Bi}4\text{f}$ 的高分辨率窄谱。 72.9 eV 和 529.5 eV 处分别为 $\text{Al}2\text{p}$ 和 $\text{O}1\text{s}$ 的峰, 与 Al_2O_3 相比, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Sn}_{57}\text{Bi}_{43}$ 在 484.9 eV 和 493.3 eV 处检测出明显的 $\text{Sn}3\text{d}_{5/2}$ 和 $\text{Sn}3\text{d}_{3/2}$ 峰, 在 156.4 eV 和 161.7 eV 处检测出明显的 $\text{Bi}4\text{f}_{7/2}$ 和 $\text{Bi}4\text{f}_{5/2}$ 峰。由 XPS 计算得到的样品元素质量含量见表 1, 与理论结果基本一致。

图 3 为 Al_2O_3 和 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Sn}_{57}\text{Bi}_{43}$ 的 DSC 曲线。 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Sn}_{57}\text{Bi}_{43}$ 在 140.3°C 左右出现的峰为低熔点 $\text{Sn}_{57}\text{Bi}_{43}$ 合金颗粒的熔融吸收峰^[23]。

图 4 为 Al_2O_3 和 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Sn}_{57}\text{Bi}_{43}$ 杂化材料及经 $150^{\circ}\text{C}/2\text{ h}$ 处理后杂化材料的 SEM 图像。 Al_2O_3 的粒径为 $5\sim 25\text{ }\mu\text{m}$, 杂化材料表面吸附有 $\text{Sn}_{57}\text{Bi}_{43}$ 颗粒, 其粒径约 $100\sim 300\text{ nm}$, 经 $150^{\circ}\text{C}/2\text{ h}$ 处理后的杂化材料表面, $\text{Sn}_{57}\text{Bi}_{43}$ 颗粒发生明显的熔融团聚现象。

图 5 为填料体积含量 $V_f=60\text{ vol}\%$ 的 Al_2O_3 /环氧树脂及 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Sn}_{57}\text{Bi}_{43}$ /环氧树脂复合材料横截面的 SEM 图像。 Al_2O_3 /环氧树脂复合材料的填料-基体界面处存在明显空隙。 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Sn}_{57}\text{Bi}_{43}$ /环氧树脂

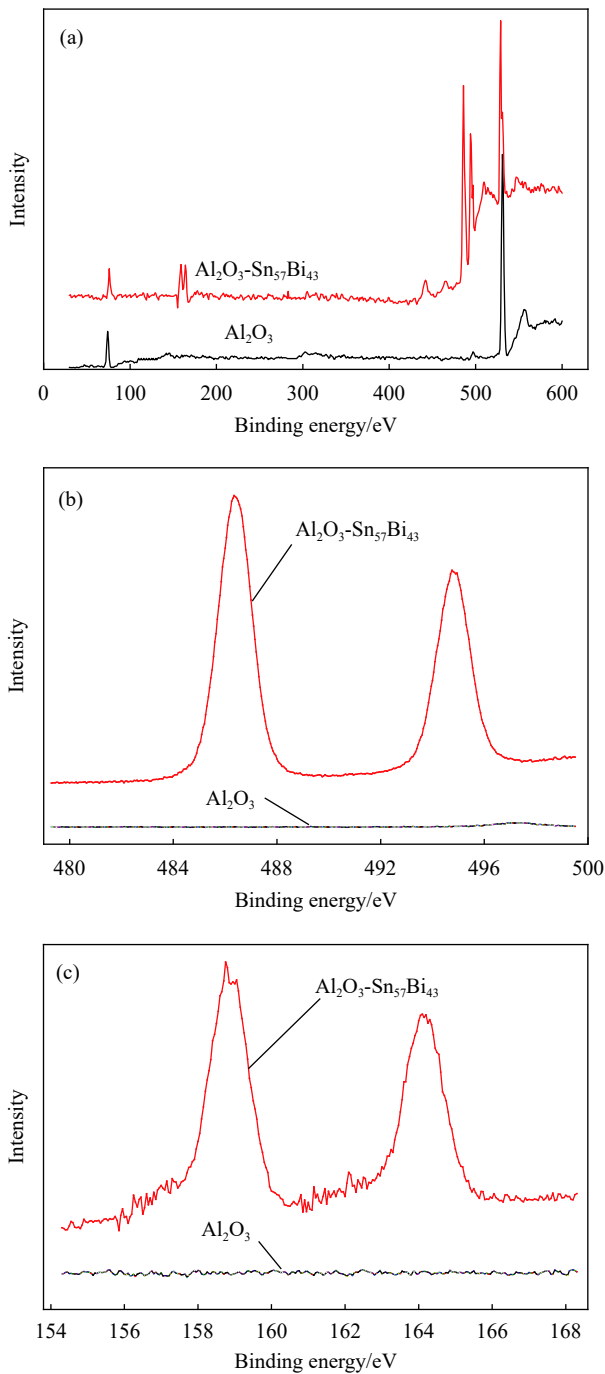


图2 Al₂O₃和Al₂O₃-Sn₅₇Bi₄₃杂化材料的XPS全谱(a)和Sn3d(b)、Bi4f(c)高分辨率窄谱

Fig. 2 Survey XPS (a) and high resolution spectra of Sn3d (b), Bi4f (c) region of Al₂O₃ and Al₂O₃-Sn₅₇Bi₄₃ hybrid fillers

表 1 Al₂O₃ 和 Al₂O₃-Sn₅₇Bi₄₃ 的元素组成

Table 1 Element compositions of Al₂O₃ and Al₂O₃-Sn₅₇Bi₄₃

Sample	wt%			
	Al	O	Sn	Bi
Al ₂ O ₃	50.72	47.36	0.00	0.00
Al ₂ O ₃ -Sn ₅₇ Bi ₄₃	40.25	37.98	8.51	11.38

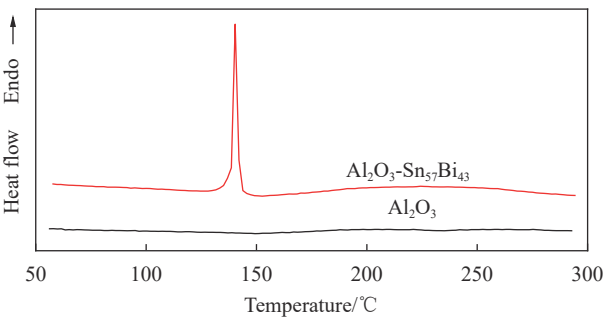


图3 Al₂O₃和Al₂O₃-Sn₅₇Bi₄₃的DSC曲线

Fig. 3 DSC curves of Al₂O₃ and Al₂O₃-Sn₅₇Bi₄₃

复合材料的填料-基体界面处空隙明显减少,说明界面性能改善。这一方面是由于 Al₂O₃-Sn₅₇Bi₄₃ 表面的 Sn₅₇Bi₄₃ 纳米颗粒使填料的粗糙度及比表面积增大,另一方面是由于 Al₂O₃-Sn₅₇Bi₄₃ 杂化填料表面熔融而提高了环氧树脂基体对填料的浸润性。Al₂O₃-Sn₅₇Bi₄₃/环氧树脂复合材料界面性能的改善不仅可以降低基体-填料间界面热阻,提高材料导热系数,而且可以提高材料的力学性能。

表 2 为不同填料体积分含量的 Al₂O₃/环氧树脂和 Al₂O₃-Sn₅₇Bi₄₃/环氧树脂复合材料的密度、比热容及热扩散系数。随着填料含量的增加,复合材料的密度及扩散系数增加,比热容下降。由材料的密度、比热容及热扩散系数,可计算出导热系数。

图 6 为填料体积分含量 (V_f) 对 Al₂O₃/环氧树脂及 Al₂O₃-Sn₅₇Bi₄₃/环氧树脂复合材料导热系数的影响。当 V_f 较低时,随 V_f 增加,复合材料导热系数的增加非常缓慢。这是由于当 V_f 较低时,填料呈“孤岛”状分布在基体中,相互之间基本无接触,不能形成导热通路。当 V_f 增加到某一程度,填料间相互接触的概率增加,导热通路亦开始形成,这时随 V_f 增加,材料导热系数明显增加。该 V_f 值(约 20vol%)即为填料的临界体积分含量 (V_c)。在 V_f 相等条件下,Al₂O₃-Sn₅₇Bi₄₃/环氧树脂复合材料的导热系数明显大于 Al₂O₃/环氧树脂复合材料的导热系数。当 $V_f=60\text{vol}\%$ 时,Al₂O₃-Sn₅₇Bi₄₃/环氧树脂复合材料的导热系数为 $2.95\text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$,比 Al₂O₃/环氧树脂复合材料的导热系数 ($1.82\text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$) 提高了 62.1%。

采用非线性 Foygel 模型考察 Al₂O₃ 表面沉积 Sn₅₇Bi₄₃ 对填料间接接触热阻 (R_c) 的影响,其公式如下^[28-29]:

$$\lambda - \lambda_1 = \lambda_0 \left(\frac{V_f - V_c}{1 - V_c} \right) \beta$$

(1)

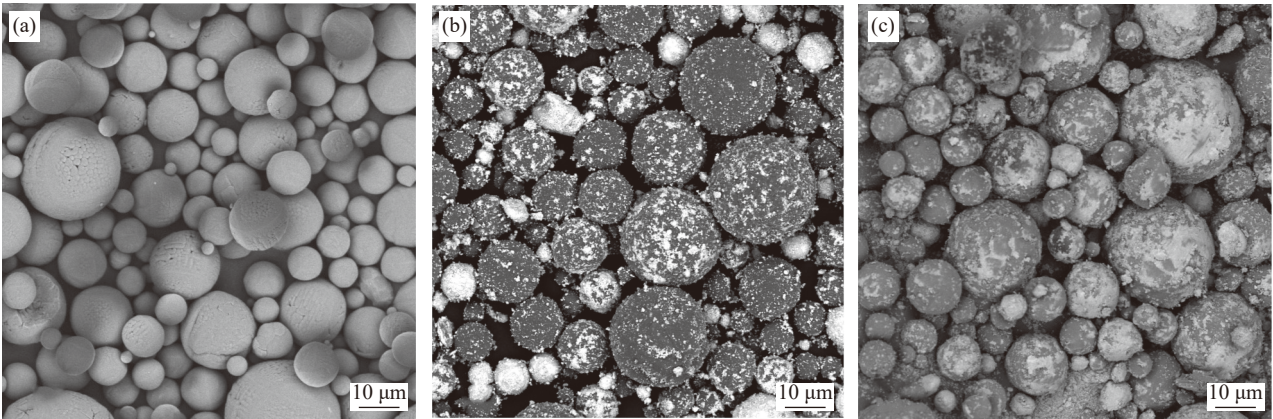


图 4 Al₂O₃ (a)、Al₂O₃-Sn₅₇Bi₄₃ 杂化材料 (b) 及经 150℃/2 h 处理后的 Al₂O₃-Sn₅₇Bi₄₃ 杂化材料 (c) 的 SEM 图像
Fig. 4 SEM images of Al₂O₃ (a), Al₂O₃-Sn₅₇Bi₄₃ hybrid fillers (b) and Al₂O₃-Sn₅₇Bi₄₃ after thermal treatment at 150℃ for 2 h (c)

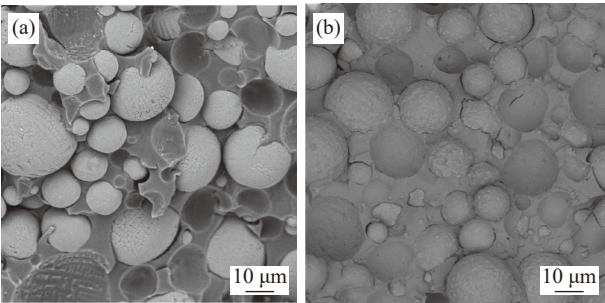


图 5 Al₂O₃/环氧树脂 (a) 及 Al₂O₃-Sn₅₇Bi₄₃/环氧树脂 (b) 复合材料横截面的 SEM 图像
Fig. 5 Cross section SEM images of Al₂O₃/epoxy (a) and Al₂O₃-Sn₅₇Bi₄₃/epoxy composites (b)

式中： λ 、 λ_1 分别为复合材料、聚合物基体的导热系数； λ_0 为指前因子； V_f 为填料体积含量； V_c 为填料的临界体积含量，超过该值，填料间开始发生接触，形成导热通路，材料导热系数明显增加； β 为与导热系数有关的幂指数。

由图 6 可知， V_c 约为 20%，小于或大于该值，两种材料的 λ - V_f 均呈良好的线性相关。将 V_f 大于或小于 20% 时的 λ - V_f 分别进行线性拟合，两直线的交点所对应的 V_f 值即为 V_c ，结果见表 3。将式 (1) 取对数，得如下公式：

$$\lg(\lambda - \lambda_1) = \lg \lambda_0 + \beta \lg \left(\frac{V_f - V_c}{1 - V_c} \right) \tag{2}$$

图 7 为式 (2) 的线性拟合结果，与实验结果基本一致。由图 7 可以得到 λ_0 、 β ，根据下式：

$$R_c = \frac{1}{\lambda_0 L V_c^\beta} \tag{3}$$

可以得到复合材料中填料间接接触热阻 R_c ， L 为填料直径，取平均值 15 μm。表 3 为两种复合材料导热系数的模拟分析结果。Al₂O₃-Sn₅₇Bi₄₃/环氧树脂复合材料的 $R_c=8.35 \times 10^4 \text{ K} \cdot \text{W}^{-1}$ ，明显小于 Al₂O₃/环氧树脂复合材料的 $R_c=1.17 \times 10^5 \text{ K} \cdot \text{W}^{-1}$ 。

表 2 Al₂O₃/环氧树脂和 Al₂O₃-Sn₅₇Bi₄₃/环氧树脂复合材料的密度、比热容及热扩散系数

Table 2 Density, specific heat capacity and thermal diffusion coefficient of Al₂O₃/epoxy and Al₂O₃-Sn₅₇Bi₄₃/epoxy composites

$V_f/\%$	Al ₂ O ₃ /epoxy			Al ₂ O ₃ -Sn ₅₇ Bi ₄₃ /epoxy		
	Density/ (kg·m ⁻³)	Specific heat capacity/[J·(kg·K) ⁻¹]	Thermal diffusion coefficients/(m ² ·s ⁻¹)	Density/ (kg·m ⁻³)	Specific heat capacity/[J·(kg·K) ⁻¹]	Thermal diffusion coefficients/(m ² ·s ⁻¹)
0	1.19×10 ³	1 106.43	1.52×10 ⁻⁷	1.19×10 ³	1 106.43	1.52×10 ⁻⁷
6	1.35×10 ³	1 045.03	1.42×10 ⁻⁷	1.38×10 ³	1 016.70	1.50×10 ⁻⁷
11	1.49×10 ³	1 004.05	1.41×10 ⁻⁷	1.54×10 ³	958.87	1.49×10 ⁻⁷
14	1.57×10 ³	982.84	1.43×10 ⁻⁷	1.63×10 ³	929.55	1.51×10 ⁻⁷
17	1.65×10 ³	963.71	1.76×10 ⁻⁷	1.73×10 ³	903.46	2.05×10 ⁻⁷
22	1.78×10 ³	935.68	2.46×10 ⁻⁷	1.89×10 ³	865.83	3.12×10 ⁻⁷
29	1.97×10 ³	902.86	3.04×10 ⁻⁷	2.11×10 ³	822.64	4.09×10 ⁻⁷
38	2.21×10 ³	868.87	4.94×10 ⁻⁷	2.39×10 ³	778.87	7.77×10 ⁻⁷
48	2.48×10 ³	838.89	5.81×10 ⁻⁷	2.71×10 ³	741.04	10.05×10 ⁻⁷
55	2.67×10 ³	821.50	7.48×10 ⁻⁷	2.93×10 ³	719.42	12.90×10 ⁻⁷
60	2.80×10 ³	810.51	8.03×10 ⁻⁷	3.09×10 ³	705.88	13.51×10 ⁻⁷

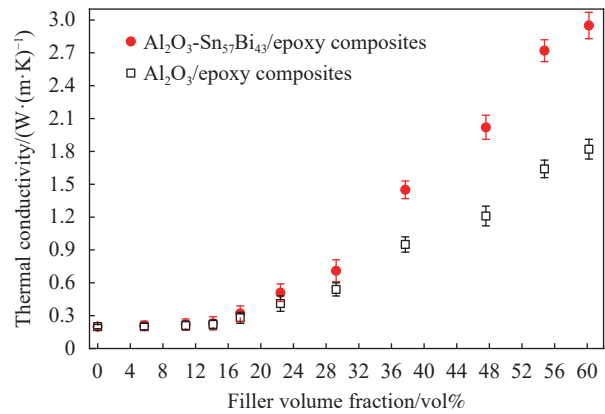


图6 填料体积含量对 Al₂O₃/环氧树脂和 Al₂O₃-Sn₅₇Bi₄₃/环氧树脂复合材料导热系数的影响

Fig. 6 Effects of filler volume fraction on thermal conductivity of Al₂O₃/epoxy and Al₂O₃-Sn₅₇Bi₄₃/epoxy composites

表3 Al₂O₃/环氧树脂和 Al₂O₃-Sn₅₇Bi₄₃/环氧树脂复合材料导热系数的非线性 Foygel 模拟结果

Table 3 Simulation results of nonlinear Foygel model for the thermal conductivity of Al₂O₃/epoxy and Al₂O₃-Sn₅₇Bi₄₃/epoxy composites

Sample	V _c /%	λ ₀ /(W·(m·K) ⁻¹)	β	R _c /(K·W ⁻¹)
Al ₂ O ₃	19.23	3.42	1.088	1.17×10 ⁵
Al ₂ O ₃ -Sn ₅₇ Bi ₄₃	18.25	6.73	1.253	8.35×10 ⁴

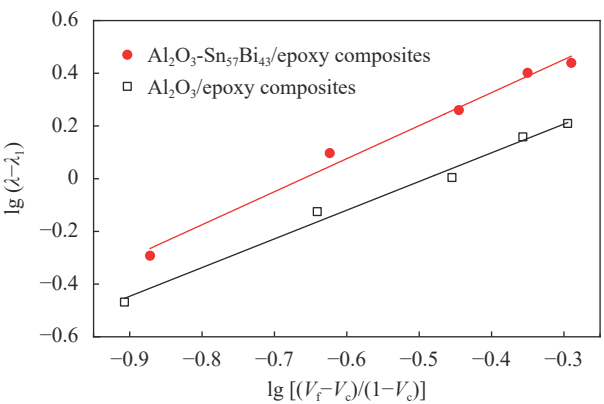
Notes: V_c—Critical volume fraction of filler; λ₀—Pre-exponential factor; β—Conductivity exponent that depends on the aspect of filler; R_c—Interface thermal resistance.

基于热传导的串并联模型，并考虑到填料间发生相互接触对填充型复合材料导热系数的影响，Agari 等^[30]提出了如下公式：

$$\lg \lambda = V_f [C_2 \lg \lambda_2 - \lg (C_1 \lambda_1)] + \lg (C_1 \lambda_1) \tag{4}$$

式中：λ₂ 为填料的导热系数；C₁ 表示影响聚合物结晶度和结晶尺寸的因子；C₂ 表示填料形成导热链难易程度的因子，C₂ 值越大，表示填料越容易相互聚集形成导热通路。

图 8 为复合材料的 lgλ-V_f 关系曲线。可知，在低 V_f (<20vol%) 时，两种复合材料的 lgλ-V_f 关系曲线的线性程度较差，而在高 V_f 时，两种复合材料的 lgλ-V_f 关系曲线呈良好的线性相关。这是由于在低填充量下，填料呈“孤岛”状分布在基体中，相互接触形成导热链的概率极低，此时，填料-基体间界面热阻对材料导热性能的影响较大，但在公式中未能体现该因素的影响，因此，lgλ-V_f 关系曲线的线性程度较差。在高 V_f 时，填料相互接触概率增大，此时，填料间相互连接形成导



λ₁ and λ₂—Thermal conductivity of polymer and fillers respectively; V_f—Volume fraction of fillers; V_c—Critical volume fraction of fillers

图7 Al₂O₃/环氧树脂和 Al₂O₃-Sn₅₇Bi₄₃/环氧树脂复合材料的 lg(λ-λ₁)-lg[(V_f-V_c)/(1-V_c)] 曲线

Fig. 7 lg(λ-λ₁)-lg[(V_f-V_c)/(1-V_c)] curves of Al₂O₃/epoxy and Al₂O₃-Sn₅₇Bi₄₃/epoxy composites

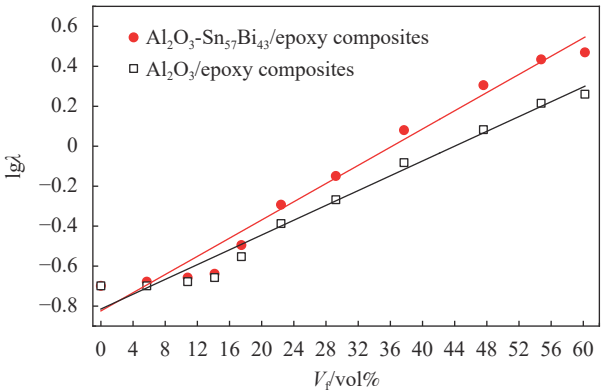


图8 Al₂O₃/环氧树脂和 Al₂O₃-Sn₅₇Bi₄₃/环氧树脂复合材料的 lgλ-V_f 曲线

Fig. 8 lgλ-V_f curves of Al₂O₃/epoxy and Al₂O₃-Sn₅₇Bi₄₃/epoxy composites

热通路的难易程度对材料导热性能影响也随之变大，因此，lgλ-V_f 关系曲线的线性程度较好。

表 4 为两种复合材料的 C₁ 和 C₂ 模拟结果。Al₂O₃/环氧树脂及 Al₂O₃-Sn₅₇Bi₄₃/环氧树脂复合材料的 C₁ 值非常接近。这是由于环氧树脂是交联型非结晶材料，加入填料后对环氧树脂的聚集态结构无实质性影响。Al₂O₃-Sn₅₇Bi₄₃/环氧树脂复合材料的 C₂ 值明显大于 Al₂O₃/环氧树脂复合材料的 C₂ 值，说明 Al₂O₃-Sn₅₇Bi₄₃ 比 Al₂O₃ 更容易在环氧基体中相互连接形成导热链。这可能是由于 Al₂O₃-Sn₅₇Bi₄₃ 表面 Sn₅₇Bi₄₃ 熔融而将填料相互连接的缘故。

表 5 为填料体积含量 V_f 对 Al₂O₃/环氧树脂和 Al₂O₃-Sn₅₇Bi₄₃/环氧树脂复合材料拉伸性能的影响。

表 4 Al₂O₃/环氧树脂和 Al₂O₃-Sn₅₇Bi₄₃/环氧树脂复合材料
导热系数的 Agari 模拟结果

Table 4 Agari simulation results for the thermal conductivity of Al ₂ O ₃ /epoxy and Al ₂ O ₃ -Sn ₅₇ Bi ₄₃ /epoxy composites		
Sample	C ₁	C ₂
Al ₂ O ₃	0.7661	0.8991
Al ₂ O ₃ -Sn ₅₇ Bi ₄₃	0.7495	1.1465

Notes: C₁—Factor affecting crystallinity and crystal size of polymer; C₂—Factor of ease in forming conductive chains of fillers.

随 V_f 增加, Al₂O₃/环氧树脂复合材料的拉伸断裂强度及断裂伸长率均下降, 这是由于填料与基体的界面性能差。随 V_f 增加, Al₂O₃-Sn₅₇Bi₄₃/环氧树脂复合材料的拉伸断裂强度及断裂伸长率提高, 这是由于填料-基体间界面性能改善及 Al₂O₃-Sn₅₇Bi₄₃ 形成的网链结构能起到传递应力, 阻止裂纹扩张的作用。

表 5 填料体积含量对 Al₂O₃/环氧树脂和 Al₂O₃-Sn₅₇Bi₄₃/环氧树脂复合材料拉伸断裂强度的影响

Table 5 Effects of filler volume fraction on tensile properties of Al ₂ O ₃ /epoxy and Al ₂ O ₃ -Sn ₅₇ Bi ₄₃ /epoxy composites				
V_f /vol%	Al ₂ O ₃ /epoxy		Al ₂ O ₃ -Sn ₅₇ Bi ₄₃ /epoxy	
	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%
0	44.56±1.83	4.47±0.17	44.56±1.83	4.47±0.17
20	40.31±1.20	4.06±0.14	46.84±2.04	4.75±0.21
40	37.41±1.15	3.54±0.15	49.65±2.16	5.09±0.19
60	32.28±1.09	3.21±0.11	51.62±2.62	5.36±0.24

表 6 填料体积含量对 Al₂O₃/环氧树脂和 Al₂O₃-Sn₅₇Bi₄₃/环氧树脂复合材料电性能的影响

Table 6 Effects of filler volume fraction on electric properties of Al ₂ O ₃ /epoxy and Al ₂ O ₃ -Sn ₅₇ Bi ₄₃ /epoxy composites						
V_f /vol%	Al ₂ O ₃ /epoxy			Al ₂ O ₃ -Sn ₅₇ Bi ₄₃ /epoxy		
	Volume resistivity/ (10 ¹³ Ω·m)	Dielectric strength/ (MV·m ⁻¹)	Dielectric loss tanδ/ 10 ⁻³	Volume resistivity/ (10 ¹³ Ω·m)	Dielectric strength/ (MV·m ⁻¹)	Dielectric loss tanδ/ 10 ⁻³
0	2.67±0.68	25.8±1.6	4.75±0.08	2.670±0.680	25.8±1.6	4.75±0.08
20	2.79±0.51	25.2±2.1	3.98±0.06	0.921±0.106	22.1±1.4	11.02±0.22
40	2.81±0.62	24.5±1.9	5.22±0.07	0.264±0.096	19.6±1.2	15.46±0.97
60	2.87±0.75	24.3±1.3	4.75±0.07	0.086±0.034	18.5±1.3	19.43±1.46

3 结论

(1) 采用共还原法, 在 Al₂O₃ 表面沉积低熔点纳米锡铋合金颗粒 (Sn₅₇Bi₄₃), 制备了杂化材料 (Al₂O₃-Sn₅₇Bi₄₃), 用于环氧树脂的导热绝缘填料。当环氧树脂受热固化时, Al₂O₃-Sn₅₇Bi₄₃ 表面 Sn₅₇Bi₄₃ 熔融, 将填料相互连接而形成有效的导热通路, 提高复合体系导热性能。当填料体积含量为 60vol% 时, Al₂O₃-Sn₅₇Bi₄₃/环氧树脂复合材料的

表 6 为填料体积含量对 Al₂O₃/环氧树脂和 Al₂O₃-Sn₅₇Bi₄₃/环氧树脂复合材料电性能的影响。Al₂O₃/环氧树脂复合材料的体积电阻率、介质损耗角正切 (tanδ) 和介电强度和分别为 10¹³ Ω·m、10⁻³ 和 25 MV·m⁻¹ 左右, 基本不受 V_f 的影响。随 V_f 增加, Al₂O₃-Sn₅₇Bi₄₃/环氧树脂复合材料的 tanδ 增加, 介电强度和体积电阻率下降。这可能是由于复合材料中的 Sn₅₇Bi₄₃ 金属导体导致漏导损耗和极化损耗的原因。当 V_f =60vol% 时, Al₂O₃-Sn₅₇Bi₄₃/环氧树脂复合材料的体积电阻率为 8.6×10¹¹ Ω·m, 仍具有电绝缘性 (体积电阻率≥10¹¹ Ω·m)。通常, 在导电粒子填充树脂基复合材料中, 当粒子之间开始相互接触, 形成逾渗网络时, 体系的电阻率将急剧下降, 甚至由绝缘体向半导体或导体转变。在本文中, Sn₅₇Bi₄₃ 的含量很低, 不足以形成导电逾渗网络。另外, 电绝缘性基体及 Al₂O₃ 产生的隧穿势垒也阻碍了电子传递。

导热系数为 2.95 W·(m·K)⁻¹, 比 Al₂O₃/环氧树脂复合材料的导热系数 (1.82 W·(m·K)⁻¹) 提高了 62.1%。

(2) Fogyel 模型分析表明, Al₂O₃-Sn₅₇Bi₄₃/环氧树脂复合材料的填料间接接触热阻 (R_c) 为 8.35×10⁴ K·W⁻¹, 明显小于 Al₂O₃/环氧树脂复合材料的 R_c =1.17×10⁵ K·W⁻¹; Agari 模型分析表明, Al₂O₃-Sn₅₇Bi₄₃ 比 Al₂O₃ 更容易在环氧树脂基体中相互连接形成导热链。

(3) 随填料体积含量增加, Al₂O₃/环氧树脂复合材料的拉伸断裂强度及拉伸断裂伸长率下降, 而 Al₂O₃-Sn₅₇Bi₄₃/环氧树脂复合材料的拉伸断裂强度及拉伸断裂伸长率提高。与 Al₂O₃/环氧树脂复合材料相比, Al₂O₃-Sn₅₇Bi₄₃/环氧树脂复合材料的介质损耗增加, 介电强度和体积电阻率下降。当填料体积含量为 60vol% 时, Al₂O₃-Sn₅₇Bi₄₃/环氧树脂复合材料的体积电阻率为 10¹¹ Ω·m, 低于 Al₂O₃/环氧树脂复合材料的体积电阻率 (10¹³ Ω·m), 但仍具有电绝缘性能。

参考文献:

[1] LI Q, CHEN L, GADINSKI M R, et al. Flexible high-temperature dielectric materials from polymer nanocomposites[J]. *Nature*, 2015, 523(7562): 576-579.

[2] HARUKI M, TANAKA K. Controlling thermal conductivities and electrical insulation properties of carbon nanofiber/polyimide composites using surface coating techniques[J]. *Polymer Composites*, 2020, 41(8): 2990-2997.

[3] LIU J C, GUO Y F, WENG C X, et al. High thermal conductive epoxy based composites fabricated by multi-material direct ink writing[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2020, 129: 105684.

[4] CHEN J, HUANG X Y, SUN B, et al. Highly thermally conductive yet electrically insulating polymer/boron nitride nanosheets nanocomposite films for improved thermal management capability[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(1): 337-345.

[5] CHEN J, HUANG X Y, ZHU Y K, et al. Cellulose nanofiber supported 3D interconnected BN nanosheets for epoxy nanocomposites with ultrahigh thermal management capability[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(5): 1604754.

[6] CAMILLERI R, HOWEY D A, MCCULLOCH M D. Predicting the temperature and flow distribution in a direct oil-cooled electrical machine with segmented stator[J]. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 2016, 63(1): 82-91.

[7] OUYANG Y G, DING F, BAI L Y, et al. Design of network Al₂O₃ spheres for significantly enhanced thermal conductivity of polymer composites[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2020, 128: 105673.

[8] AKHTAR M W, KIM J S, MEMON M A, et al. Surface modification of magnesium oxide/epoxy composites with significantly improved mechanical and thermal properties[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2021, 32(11): 15307-15316.

[9] 吴宇明, 虞锦洪, 曹勇, 等. 高导热低填量聚合物基复合材料研究进展[J]. *复合材料学报*, 2018, 35(4): 760-766.

WU Yuming, YU Jinhong, CAO Yong, et al. Review of polymer-based composites with high thermal conductivity and low filler loading[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2018, 35(4): 760-766(in Chinese).

[10] 高利达, 李祥, 张效重, 等. 六方氮化硼-立方氮化硼/环氧树脂复合材料的制备与热物性能[J]. *复合材料学报*, 2022, 39(6): 2599-2606.

GAO Lida, LI Xiang, ZHANG Xiaochong, et al. Preparation and thermophysical properties of hexagonal boron nitride-cubic boron nitride/epoxy composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(6): 2599-2606(in Chinese).

[11] HUTCHINSON J M, MORADI S. Thermal conductivity and cure kinetics of epoxy-boron nitride composites-A review[J]. *Materials*, 2020, 13(16): 3634

[12] WEI Z L, XIE W Q, GE B Z, et al. Enhanced thermal conductivity of epoxy composites by constructing aluminum nitride honeycomb reinforcements[J]. *Composites Science and Technology*, 2020, 199: 108304.

[13] 周文英, 丁小卫. 导热高分子材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2014: 187-188.

ZHOU Wenying, DING Xiaowei. Thermal conductive polymer materials[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2014: 187-188.

[14] LEE W, WIE J, KIM J. Enhancement of thermal conductivity of alumina/epoxy composite using poly(glycidyl methacrylate) grafting and crosslinking[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(13): 18662-18668.

[15] WANG W, YANG L Y, ZHENG M M, et al. Enhanced thermal conductivity of epoxy composites via bridged Al₂O₃ network with in situ formed silver nanoparticles[J]. *Polymer Composites*, 2022, 43(1): 330-338.

[16] PAN Z H, LIU Y H, WANG F, et al. Al₂O₃ dispersion-induced micropapillae in an epoxy composite coating and implications in thermal conductivity[J]. *ACS Omega*, 2021, 6(28): 17870-17879.

[17] 吴加雪, 唐超, 张天栋, 等. 氮化硼和氧化锌晶须共掺杂环氧树脂复合材料的导热与绝缘性能[J]. *复合材料学报*, 2022, 39(5): 2183-2191.

WU Jiaxue, TANG Chao, ZHANG Tiandong, et al. Thermal conductivity and electrical insulating properties of epoxy composites mixed with boron nitride and zinc oxide whisker[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(5): 2183-2191(in Chinese).

[18] CHEN C, XUE Y, LI Z, et al. Construction of 3D boron nitride nanosheets/silver networks in epoxy-based composites with high thermal conductivity via in-situ sintering of silver nanoparticles[J]. *Chemical Engineering Journal*,

- 2019, 369: 1150-1160.
- [19] YU H T, GUO P L, QIN M M, et al. Highly thermally conductive polymer composite enhanced by two-level adjustable boron nitride network with leaf venation structure[J]. *Composites Science and Technology*, 2022, 222: 109406.
- [20] REN L L, LI Q, LU J B, et al. Enhanced thermal conductivity for Ag-deposited alumina sphere/epoxy resin composites through manipulating interfacial thermal resistance[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2018, 107: 561-569.
- [21] HAO L C, LI Z X, SUN F, et al. High-performance epoxy composites reinforced with three-dimensional Al_2O_3 ceramic framework[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2019, 127: 105648.
- [22] HU Y, DU G P, CHEN N. A novel approach for Al_2O_3 /epoxy composites with high strength and thermal conductivity[J]. *Composites Science and Technology*, 2016, 124: 36-43.
- [23] FRONGIA F, PILLONI M, SCANO A, et al. Synthesis and melting behaviour of Bi, Sn and Sn-Bi nanostructured alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 623: 7-14.
- [24] 中国国家标准化管理委员会. 塑料-拉伸性能的测定: GB/T 1040.1—2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.
- Standardization Administration of the People's Republic of China. Plastics-Determination of tensile properties: GB/T 1040.1—2018[S]. Beijing: China Standards Press, 2018(in Chinese).
- [25] 中国国家标准化管理委员会. 固体绝缘材料体积电阻率和表面电阻率试验方法: GB/T 1410—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- Standardization Administration of the People's Republic of China. Methods of test for volume resistivity and surface resistivity of solid electrical insulating materials: GB/T 1410—2006[S]. Beijing: China Standards Press, 2006(in Chinese).
- [26] 中国国家标准化管理委员会. 绝缘材料电气强度试验方法 第1部分: 工频下试验: GB/T 1408.1—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- Standardization Administration of the People's Republic of China. Insulating materials: Test methods for electric strength Part 1: Test at power frequencies: GB/T 1408.1—2016[S]. Beijing: China Standards Press, 2016(in Chinese).
- [27] 中国国家标准化管理委员会. 测量电气绝缘材料在工频、音频、高频(包括米波波长在内)下电容率和介质损耗因数的推荐方法: GB/T 1409—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- Standardization Administration of the People's Republic of China. Recommended methods for the determination of the permittivity and dielectric dissipation factor of electrical insulating materials at power, audio and radio frequencies including meter wavelengths: GB/T 1409—2006[S]. Beijing: China Standards Press, 2006(in Chinese).
- [28] 王绪彬, 张昌海, 张天栋, 等. 三维多孔氮化铝/环氧树脂复合材料的导热与电性能[J]. *复合材料学报*, 2023, 40(6): 3341-3349.
- WANG Xubin, ZHANG Changhai, ZHANG Tiandong, et al. Thermal conductivity and electrical properties of three-dimensional porous aluminum nitride/epoxy composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2023, 40(6): 3341-3349(in Chinese).
- [29] HU J T, HUANG Y, YAO Y M, et al. Polymer composite with improved thermal conductivity by constructing a hierarchically ordered three-dimensional interconnected network of BN[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2017, 9(15): 13544-13553.
- [30] AGARI Y, UNO T. Estimation on thermal conductivities of filled polymers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1986, 32(7): 5705-5712.