

取向碳化硅晶须硅橡胶复合材料导热性及绝缘性

于天骄 宋伟 冯景涛 彭修峰 宋文宏

Research on thermal conductivity and insulation of oriented silicon carbide whisker silicone rubber composites

YU Tianjiao, SONG Wei, FENG Jingtao, PENG Xiufeng, SONG Wenhong

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230404.002>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

钛酸铜钙纳米纤维/液体硅橡胶复合介质非线性电导性能

Nonlinear conductivity of copper calcium titanate nanofibers/liquid silicone rubber composite

复合材料学报. 2019, 36(10): 2247–2258 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20181119.004>

硅藻土/硅橡胶可陶瓷化复合材料的制备及性能

Preparation and properties of ceramifiable diatomite/silicone rubber composites

复合材料学报. 2017, 34(1): 53–59 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20160411.003>

超声振动对石墨烯微片/聚丙烯复合材料导电导热性能的影响机制

Mechanism of the ultrasonic vibration influence on electrical and thermal conductivity of GNP/PP composites

复合材料学报. 2017, 34(9): 1911–1918 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20161216.002>

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>

乙烯-醋酸乙烯酯共聚物增强硅橡胶复合材料的黏弹阻尼性能

Viscoelastic damping properties of ethylene-vinyl acetate reinforced silicone rubber composites

复合材料学报. 2019, 36(1): 261–268 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180511.003>

硅烷化多壁碳纳米管/硅橡胶复合材料的制备和介电性能

Preparation and dielectric properties of silanized multi-walled carbon nanotubes/silicone rubber composites

复合材料学报. 2020, 37(7): 1675–1683 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20191113.004>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

取向碳化硅晶须硅橡胶复合材料导热性及绝缘性



分享本文

于天骄¹, 宋伟^{*1}, 冯景涛², 彭修峰¹, 宋文宏¹

(1. 哈尔滨理工大学 电气与电子工程学院, 工程电介质及其应用教育部重点实验室, 哈尔滨 150086;

2. 上海拜高高分子材料有限公司, 上海 201400)

摘要: 随着电子产品的集成密度和功率密度不断增加, 优化热界面材料变的尤为重要。本文以一维碳化硅晶须(SiC_w)为填料, 硅橡胶为基体制备出导热硅橡胶复合材料, 综合分析了复合材料的微观形貌、物相结构、导热性及绝缘性。首先通过共沉淀法制备出 Fe_3O_4 对 SiC_w 包覆的改性材料, 其次将包覆 Fe_3O_4 的 SiC_w 在液体硅橡胶基体中分散均匀, 最后将其置于恒稳磁场中完成晶须取向及基体固化。结果表明: SiC_w 晶须表面包覆一层 Fe_3O_4 纳米颗粒且在硅橡胶基体中呈现取向排列, 制备出 SiC_w 取向结构的硅橡胶复合材料。当取向 SiC_w 含量达到 10wt% 时, 相比于纯硅橡胶导热系数可提升 72%, 比未取向 10wt% SiC_w 填充的高 40%。相比于纯硅橡胶体积电阻率下降两个数量级, 但仍然具有良好的绝缘性。通过 COMSOL 对 SiC_w 随机分散与取向排列的硅橡胶复合材料进行模拟仿真, 仿真结果表明, 含量 10wt% 的 SiC_w 可使硅橡胶导热系数提升 60%, 体积电阻率在 $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上, 而 10wt% 取向 SiC_w 可使硅橡胶导热系数提升 170%, 体积电阻率在 $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上, 与实验结果的趋势相一致。

关键词: 硅橡胶; 碳化硅晶须; 取向; 导热性; 绝缘性

中图分类号: TM211; TB333 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2024)01-0134-10

Research on thermal conductivity and insulation of oriented silicon carbide whisker silicone rubber composites

YU Tianjiao¹, SONG Wei^{*1}, FENG Jingtao², PENG Xiufeng¹, SONG Wenhong¹

(1. Key Laboratory of Engineering Dielectric and Its Application, Ministry of Education, School of Electrical and Electronic Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150086, China; 2. Shanghai Baigao Polymer Material CO., LTD., Shanghai 201400, China)

Abstract: With the increasing integration density and power density of electronic products. It is particularly important to optimize the research of thermal interface materials. In this paper, one-dimensional silicon carbide whisker (SiC_w) was used as filler and silicone rubber was used as matrix to prepare thermal conductive silicone rubber composites. The microstructure, phase structure, thermal conductivity and insulation of the composites were comprehensively analyzed. Firstly, the modified material of SiC_w coated by Fe_3O_4 was prepared by coprecipitation method. Secondly, SiC_w coated with Fe_3O_4 was evenly dispersed in the liquid silicone rubber matrix. Finally, it is placed in a constant magnetic field to complete whisker orientation and matrix curing. The results show that the surface of SiC_w whiskers is coated with Fe_3O_4 nanoparticles, and they are oriented in the silicone rubber matrix. Silicone rubber composites with SiC_w oriented structure were prepared. When the oriented SiC_w reaches 10wt%, the thermal conductivity can be increased by 72% compared with pure silicone rubber, and it is 40% higher than that

收稿日期: 2023-02-27; 修回日期: 2023-03-20; 录用日期: 2023-03-27; 网络首发时间: 2023-04-06 10:12:03

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230404.002>

基金项目: 国家自然科学基金(51541702; 51607048)

National Natural Science Foundation of China (51541702; 51607048)

通信作者: 宋伟, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为导热复合材料研发及绝缘材料改性研究 E-mail: sw7912@hrbust.edu.cn

引用格式: 于天骄, 宋伟, 冯景涛, 等. 取向碳化硅晶须硅橡胶复合材料导热性及绝缘性 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(1): 134-143.

YU Tianjiao, SONG Wei, FENG Jingtao, et al. Research on thermal conductivity and insulation of oriented silicon carbide whisker silicone rubber composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(1): 134-143(in Chinese).

filled with non-oriented 10wt% SiC_w . Compared with pure silicone rubber, the volume resistivity decreases by two orders of magnitude. But it still has good insulation. The silicone rubber composites with randomly dispersed and oriented SiC_w were simulated by COMSOL. The simulation results show that the thermal conductivity of silicone rubber can be improved by 60% with 10wt% SiC_w . The volume resistivity is above $10^{15} \Omega\cdot\text{cm}$. However, 10wt% oriented SiC_w can improve the thermal conductivity of silicone rubber by 170% and the volume resistivity is above $10^{14} \Omega\cdot\text{cm}$. It is consistent with the trend of experimental results.

Keywords: silicone rubber; silicon carbide whisker; orientation; thermal conductivity; insulation

如今, 随着电子产品的集成密度和功率密度不断增加, 导致电子元器件空间热量积聚^[1], 继续优化热界面材料是解决散热问题的有效途径之一。聚合物基体材料具有良好的绝缘性、耐腐蚀性、易加工性等优点, 是应用最广泛的热界面材料^[2-3]。

聚合物基体导热材料分为本征型和填充型两类。本征型导热材料主要通过调节分子链间作用力及结构来提升导热性, 但制备工艺繁琐、难度大^[4]。填充型导热材料是在聚合物基体中加入具有高导热系数的功能材料, 如金属粒子、无机粒子等^[5], 由于制备简单、可工业化生产, 填充型导热材料成为市场上的主流产品。

目前研究填充型导热材料的理论主要有导热网理论^[6]、逾渗理论^[7]、热弹性理论^[8], 被应用最多的是导热网理论。该理论认为粒子在基体中相互连接形成导热路径进而提升基体的导热性, 但传统球形填料往往需要较大填量才能构建导热路径, 过多地损失了基体的绝缘性。因此近年来学者们一直在研究如何快速建立导热路径, 降低填量。Yang 等^[9]利用双辊混炼机的剪切力制备出氮化硼垂直排列的硅橡胶复合材料(ABN/SR), 当氮化硼(BN)含量达到 60wt% 时, 导热系数可达 $5.4 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 体积电阻率大于 $10^{16} \Omega\cdot\text{cm}$ 。Xu 等^[10]制备了氮化硼-铁-氮化硼(BN-Fe-BN)三层结构填充的环氧树脂, 并在磁场的辅助下使其呈一定取向, 50wt% 时, 导热系数达到 $2.5 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 体积电阻率低至 $6.52 \times 10^6 \Omega\cdot\text{cm}$ 。Song 等^[11]利用液体硅橡胶与氯化钠粉末制备了一种固化的海绵状硅橡胶, 放入石墨烯的三(羟甲基)氨基甲烷或氨丁三醇溶液中吸附, 再放入液体硅橡胶中填充缝隙, 当石墨烯含量 0.96wt% 时, 导热系数为 $1.28 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 体积电阻率为 $2 \times 10^{14} \Omega\cdot\text{cm}$ 。伍垚屹等^[12]将氮化硼片(BNNS)包覆一层聚多巴胺(PDA), 放入硝酸银溶液中, 通过氨水调节 pH 值, 再加入葡萄糖, 制备出 BNNS@PDA 与银杂化粒子, 通过冷冻干燥法制备出取向填充的导热硅橡胶, 当 BNNS 及银分别达到 20wt%、7wt% 时导热系数达到 $3 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,

体积电阻率在 $10^8 \Omega\cdot\text{cm}$ 以上。Ma 等^[13]用磁性材料对碳纤维包覆, 使其具有磁性, 由于其较高的长纵比, 在磁场中可沿磁场方取向分布, 含量 10wt% 时, 其导热系数是常规掺混硅橡胶的 2 倍左右。由此可见通过改变填料在基体中的取向可以提升导热性, 降低填量, 但大多制备繁琐、产量低、成本高。因此, 探索导热复合材料的制备方式仍是研究热点之一。

本文以加成型液体硅橡胶为基体, 以碳化硅晶须(SiC_w)为填料, 用磁性材料 Fe_3O_4 对 SiC_w 进行包覆后填充至硅橡胶基体中, 在磁场的辅助下制备出取向 SiC_w 硅橡胶复合材料, 并对其进行 SEM 和 XRD 表征, 进行导热性和绝缘性测试。结合 COMSOL 仿真, 进一步分析取向 SiC_w 对硅橡胶复合材料的导热性及绝缘性的影响。

1 实验材料及方法

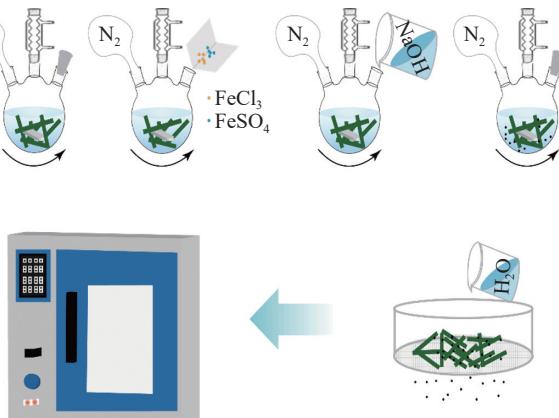
1.1 原材料

双组分硅橡胶(上海拜高高分子材料有限公司), 其中 A 组分(0.5wt%~5wt% 铂-二乙烯四甲基二硅氧烷、90wt%~99wt% 乙烯基三甲氧基硅烷共聚物), B 组分(35wt% 乙烯基三甲氧基硅烷共聚物、50wt% 聚二甲基硅氧烷、14.5wt% 聚甲基氢硅氧烷、0.5wt% 二甲基己炔醇); SiC_w 购买于清河县安迪金属材料有限公司, α 类, 直径约 0.6~1.2 μm , 长度约 10~20 μm ; FeCl_3 、 FeSO_4 、 NaOH 均为分析纯; 无水乙醇、去离子水。

1.2 备制方法

1.2.1 Fe_3O_4 及 SiC_w 表征

图 1 为 Fe_3O_4 包覆 SiC_w 的制备流程图。取 5 g SiC_w 和 100~120 mL 去离子水于三孔烧瓶中, 室温磁力搅拌并通入 N_2 , 随后分别加入 0.4 g FeCl_3 和 0.8 g FeSO_4 , 继续搅拌, 将温度升至 60°C 后滴入 0.5 mol/L NaOH , 控制 pH 为 10 直至反应完成, 30 min 后停止搅拌, 得到 Fe_3O_4 包覆 SiC_w 的混合液, 超声振荡, 使用 5~6 μm 孔径的筛子反复冲洗, 除掉游离的 Fe_3O_4 粒子, 烘箱 90°C 干燥 24 h 备用。

图 1 Fe_3O_4 包覆碳化硅晶须 (SiC_w) 的制备流程Fig. 1 Preparation process of Fe_3O_4 coated SiC whisker (SiC_w)

1.2.2 导热硅橡胶复合材料制备

SiC_w 填充硅橡胶的制备如图 2 中①、②所示,首先将硅橡胶 A 组分放入烧杯后加入晶须搅拌约 2 h, 再加入 B 组分继续搅拌 20~30 min, 将混合胶放入适当的模具中抽至真空, 在常温下固化 3~5 h, 其中 A、B 组分的质量比为 1:1。取向 SiC_w 硅橡胶复合材料制备增加图 2 中③和④步骤, 将混合胶放入模具中抽真空, 而后置于平板硫化机 (XLB25D, 湖州力自动化科技装备有限公司) 上, 在室温下加压 5 min, 其中压力为 10 MPa, 再置于 1.5 T 恒稳磁场中室温磁化 3~5 h 直至固化。

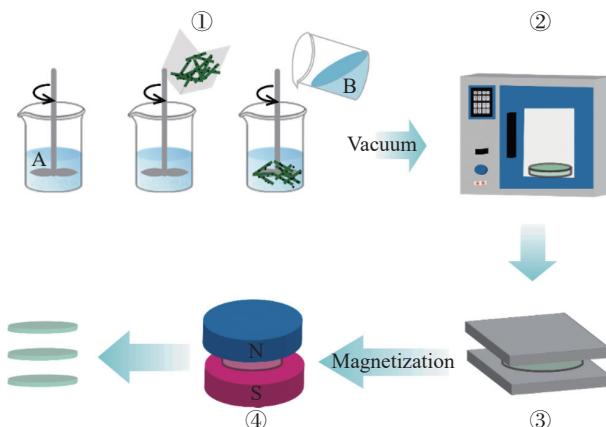


图 2 硅橡胶复合材料制备流程

Fig. 2 Preparation process of silicone rubber composites

为简化名称, 制备的硅橡胶试样编号如表 1 所示, 其中: @ 表示包覆; * 表示磁化; 数值代表质量分数 (wt%)。FE@SIC10 及 SICFE10* 两个试样用于对比, 是为了排除少量 Fe_3O_4 粒子及磁化处理的干扰, SICFE10* 中 Fe_3O_4 粒子的比例约为 FE@SIC 中 Fe_3O_4 的比例。

表 1 试样编号明细表
Table 1 Specimen details

Name of sample	Detailed description
FE@SIC	Fe_3O_4 coated SiC_w
SR	Pure silicone rubber sample
SiC_w/SR	SiC_w filled silicone rubber series samples
SIC10	10wt% SiC_w filled silicone rubber sample
FE@SIC10*	Magnetized sample of 10wt%FE@SIC silicone rubber
FE@SIC10	10wt%FE@SIC silicone rubber sample
SICFE10*	Magnetized sample of 10wt% $\text{SiC}_w+\text{Fe}_3\text{O}_4$ silicone rubber

1.3 测试与表征

1.3.1 SEM 表征

所用扫描电子显微镜为日本日立公司生产, 型号为 SU8020, 本实验主要对晶须形态、包覆改性硅橡胶试样断面进行表征。

1.3.2 XRD 表征

本实验采用帕纳科锐影 (Empyrean) 型 X 射线衍射仪进行测试, 生产厂家为荷兰帕纳科公司, 将试样水平放置进行 XRD 测试, SiC_w 在硅橡胶基体中垂直取向会增加试样表面 SiC_w 横截面的数量, 其示意图如图 3 所示。

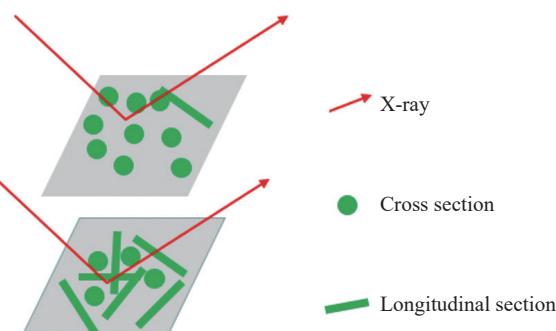


图 3 XRD 测试示意图

Fig. 3 Schematic diagram of XRD test

1.3.3 导热系数测试

本实验选择 LFA447 激光导热仪对硅橡胶复合材料试样进行测试, 生产厂家为德国 Netzsch 公司。本测试采用非稳态的激光导热法, 在测试前, 切割好试样, 尺寸为厚 1 mm、直径 12.7 mm 的圆片, 称出圆片的质量, 测试厚度, 计算其体积和密度, 再将圆片上下表面喷均匀的墨粉, 将其放入实验仓内, 盖压遮光片, 加入液氮对测试环境控温, 设定测试温度 (25°C)、试样厚度及密度后开始测试。

1.3.4 体积电阻率测试

体积电阻率是材料绝缘性能重要测试之一,

本测试参照国家标准 GB/T 40719—2021^[14] 进行测试, 应用三电极法测试硅橡胶试样的体积电阻率, 要求试样厚度在 1 mm 左右, 将硅橡胶试样置于电极中间, 试样尺寸应大于上电极尺寸且边缘与电极距离大于 3 mm。电压选择 500 V, 实验中手动缓慢加压至 500 V, 等待 10 min, 待皮安表数值跳动范围较小时, 进行约读。通过皮安表读取电流, 根据测试电压、试样厚度、电极面积计算出试样的体积电阻率。

2 结果与讨论

2.1 包覆晶须及试样断面的形貌

2.1.1 SiC_w 及 FE@SIC 表征

图 4 为 SiC_w 及 FE@SIC 的 SEM 图像。如图 4(a) 所示, SiC_w 直径约 0.6~1.2 μm , 长约 10~20 μm , 形状规则具有较高的整齐度。图 4(b) 为未筛分的 FE@SIC, 可以看出 Fe_3O_4 粒径为纳米级别, 粒径在 100 nm 以内, SiC_w 表面上吸附了部分 Fe_3O_4 粒子, 但是还存在大量游离的 Fe_3O_4 粒子, 通过超声振荡、过筛处理, 见图 4(c), 大部分游离的 Fe_3O_4 粒子被分离掉, 而 SiC_w 表面依然吸附 Fe_3O_4 粒子。

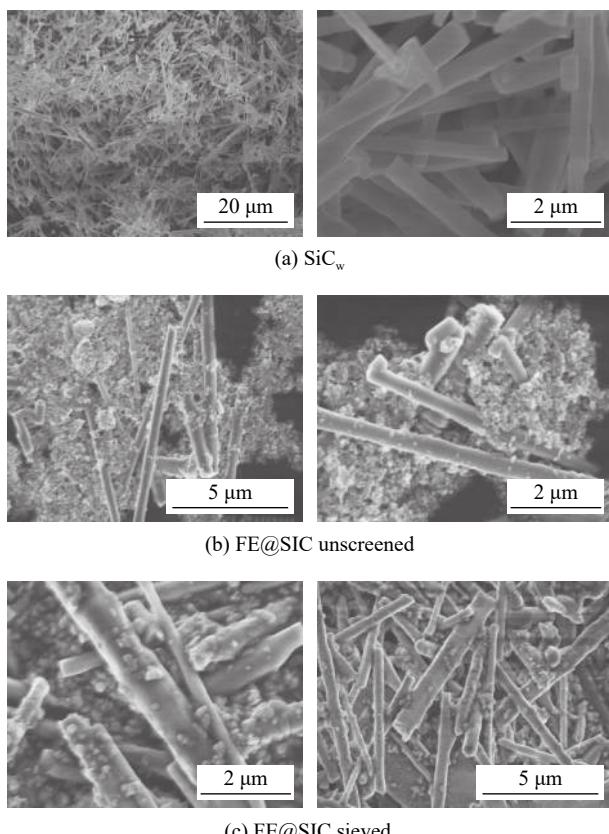


图 4 SiC_w 及 FE@SIC 的 SEM 图像

Fig. 4 SEM images of SiC_w and FE@SIC

粒子, 实现了 SiC_w 的包覆改性。

Fe_3O_4 通过共沉淀法制备^[15], 化学反应式如下所示:



式中, Fe^{2+} 由 FeSO_4 提供, Fe^{3+} 由 FeCl_3 提供, 由 NaOH 提供碱性环境, 发生化学反应生成 Fe_3O_4 , 该方式制备的 Fe_3O_4 粒子粒径小, 在 100 nm 以内, 在溶液中可以视为胶体, 胶体是由胶团构成, 胶团是由胶核、吸附层、扩散层构成^[16]。对于 Fe_3O_4 胶体而言, 由于氧原子的电负性较强, 在酸性、中性及弱碱性溶液中其吸附层通常吸附氢原子而带正电荷, 再吸附负电荷构成扩散层, SiC_w 表面会带有羟基^[17], 在溶液中呈负电性, 会被吸附在扩散层, 使部分 Fe_3O_4 粒子沉积吸附在 SiC_w 表面。

2.1.2 SIC10 及 FE@SIC10* 断面表征

图 5 为 SR、SIC10、FE@SIC10* 的断面 SEM 图像。图 5(a) 为 SR 的断面图, 断面平整无杂质。图 5(b) 为 SIC10 的断面图, SiC_w 在基体中随机分布, 由于 SiC_w 受重力作用自然沉降, 部分 SiC_w 呈现水平分布与断面垂直。图 5(c)、图 5(d) 为 FE@SIC10* 断面图, 可以看出 SiC_w 与断面平行, 且具有高度取向, 平行磁场方向。图 5(d) 为 FE@SIC10* 中 SiC_w 的微观图, 可以看出, SiC_w 表面附着 Fe_3O_4 粒子。

2.2 包覆晶须及试样断面的物相分析

2.2.1 Fe_3O_4 及 FE@SIC 表征

图 6 为 Fe_3O_4 粒子及 FE@SIC 的 XRD 图谱, 按照共沉淀法制备 Fe_3O_4 的特征峰与 Fe_3O_4 的标准衍射卡片 (PDF#01-1111) 一致, 说明 Fe_3O_4 粒子纯度

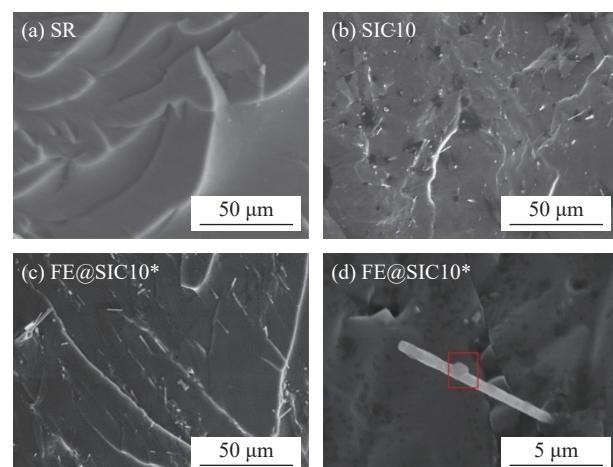


图 5 硅橡胶 (SR) 试样断面 SEM 图像

Fig. 5 SEM images of silicone rubber (SR) section

很高。FE@SIC 的 XRD 图谱除了 Fe_3O_4 的特征峰以外还有 SiC_w 的特征峰, 说明其物相是 SiC_w 与 Fe_3O_4 的混合物, 结合 SEM (图 4) 表征结果, 说明 SiC_w 的包覆改性成功。

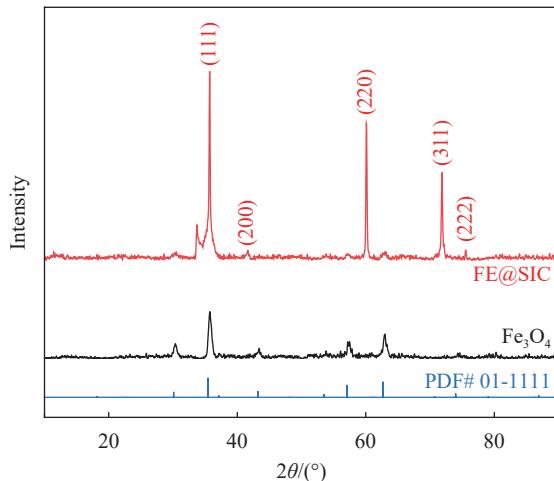


图 6 Fe_3O_4 及 FE@SIC 的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of Fe_3O_4 and FE@SIC

2.2.2 FE@SIC10*表征

由于 SiC_w 由 (111) 晶面生长而成^[18], 横截面数量多使 (111) 晶面衍射强度高, 因此取向 SiC_w 试样的 (111) 晶面峰值强度高, 而其他晶面峰值低。选择 SR、SIC10、SICFE10*、FE@SIC10、FE@SIC10*试样的 XRD 图谱作对比, 如图 7 所示, 可以看出 SIC10、SICFE10*及 FE@SIC10 的 (111) 晶面及 (220) 晶面峰值强度相差不大, 说明 SiC_w 在基体中随机分布, 而 FE@SIC10*的 (111) 晶面的峰值强度最高, (220) 晶面峰值强度最低, 由此说明 FE@SIC10*中 SiC_w 呈垂直取向排列。

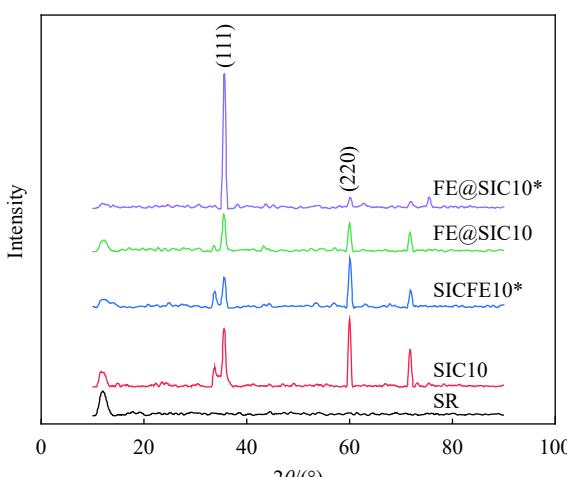


图 7 SR、SIC10、SICFE10*、FE@SIC10、FE@SIC10*的 XRD 图谱

Fig. 7 XRD patterns of SR, SIC10, SICFE10*, FE@SIC10, FE@SIC10*

2.3 包覆晶须及试样的导热性能

2.3.1 SiC_w/SR 导热系数

表 2 为 SiC_w/SR 的导热系数, 可以看出随着 SiC_w 含量增加其导热系数随之增加, 当 SiC_w 含量达到 5wt% 时其导热系数为 0.148 W/(m·K), 与 SR 相比仅提升 8%, 此时填量较少, SiC_w 被硅橡胶基体完全包裹, 彼此几乎都不相连, 相当于“孤岛”状态, 因此对硅橡胶的导热性提升不高, 目前现有的导热模型几乎都可以对填量较低时复合材料的导热系数进行预测, 如 Maxwell-Eucken、Bruggeman 及 Nielsen 等^[19]。含量 10wt% 时, 导热系数为 0.167 W/(m·K), 提升了 17%; 含量 15wt% 时, 导热系数为 0.181 W/(m·K), 提升了 32%; 当含量 20wt% 时, 导热系数为 0.236 W/(m·K), 提升了 74%, 提升率相对于 15wt% 时突然增高, 说明此时硅橡胶基体内 SiC_w 开始大量接触, 在局部建立了较多的导热路径。

表 2 SiC_w/SR 的导热系数

Table 2 Thermal conductivity of SiC_w/SR

SiC_w/SR /wt%	Thermal conductivity/(W·(m·K) ⁻¹)
0	0.137
5	0.148
10	0.167
15	0.181
20	0.236

2.3.2 导热模型对比

结合 Maxwell-Eucken 模型^[19]及 Agari 模型^[20]对 SiC_w/SR 的导热系数进行分析, Maxwell-Eucken 模型可以预测球形粒子在较低填量时复合材料的导热系数, 该模型假设粒子不会接触, 处于“孤岛”形式, 如下式所示:

$$\lambda = \frac{\lambda_2 + 2\lambda_1 + 2V(\lambda_2 - \lambda_1)}{\lambda_2 + 2\lambda_1 - V(\lambda_2 - \lambda_1)} \quad (1)$$

式中: λ 为复合材料导热系数 (W/(m·K)); λ_1 为基体的导热系数; λ_2 为填料的导热系数, 本文中的 SiC_w 约 80~120 W/(m·K)^[21], 在本文近似取值 100 W/(m·K); V 为填料的体积分数。为能与导热模型对比, 需要将质量分数换算成体积分数, 经换算后分别对应 1vol%、3vol%、5vol%、7vol%, 将其带入公式 (1) 可求得 Maxwell-Eucken 模型的导热系数。

Agari 模型是一种经验模型, 根据实验数据拟合出的经验公式, 可以预测较高填量时复合材料

的导热系数, 如下式所示:

$$\lambda = \lambda_2 C_2 V (C_1 \lambda_1)^{1-V} \quad (2)$$

式中: C_1 表示聚合物结晶度程度的参数, 可以认为是一个常数; C_2 表示填料形成导热路径的能力, C_2 越大, 说明越容易形成导热路径^[22]。

将式(2)两边取对数, 可得到形如 $\lg \lambda$ 与 V 的线性方程, 如下式所示:

$$\lg \lambda = [C_2 \lg \lambda_2 - \lg (C_1 \lambda_1)]V + \lg (C_1 \lambda_1) \quad (3)$$

将实验测得的导热系数取对数, 并将其与对应的 V 作线性拟合, 如图 8 所示, 根据斜率和截距求得 C_1 、 C_2 的值, 分别为 1.008、1.096。

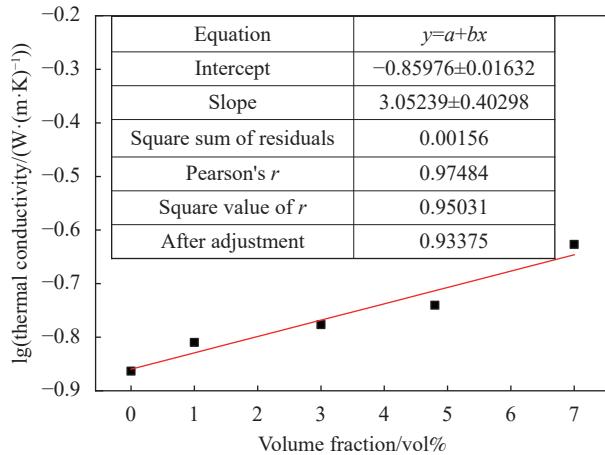


图 8 SiC_w/SR 导热系数对数值线性拟合图

Fig. 8 Linear fitting diagram of SiC_w/SR thermal conductivity versus numerical value

将实际实验数据与 Maxwell-Eucken 模型及 Agari 模型进行对比, 其折线图如图 9 所示, 可以发现 Agari 模型完全可以适用于实验数据, 最大偏差小于 10%, 该误差主要来源于 C_1 、 C_2 的计算误差, 同时并没有考虑到填料与基体的界面热阻。 Maxwell-Eucken 模型在含量 1vol% (5wt%) 时的误差小于 10%, 接近实验数据, 该误差主要来源于填料的形状差异及填料与基体产生的界面热阻, 由此可以说明 SiC_w 在 1vol% 时在基体中没有接触, 处于“孤岛”形式, 而在 3vol% (10wt%) 时实验数据远高于 Maxwell-Eucken 模型, 说明在 3vol% 时已经有晶须开始接触。由于 Maxwell-Eucken 模型认为填料没有互相接触, 因此填料的导热系数对复合材料导热系数的影响可忽略, 根据经验, Maxwell-Eucken 模型可以预测球形填料 15vol% 以内复合材料的导热系数^[23], 这样可以将图 8 中的 Maxwell-Eucken 曲线当作球形碳化硅填充硅橡胶

的导热系数曲线, 通过对比能够很好地说明在基体内一维晶须比球形粒子更快接触, 更容易建立导热路径。

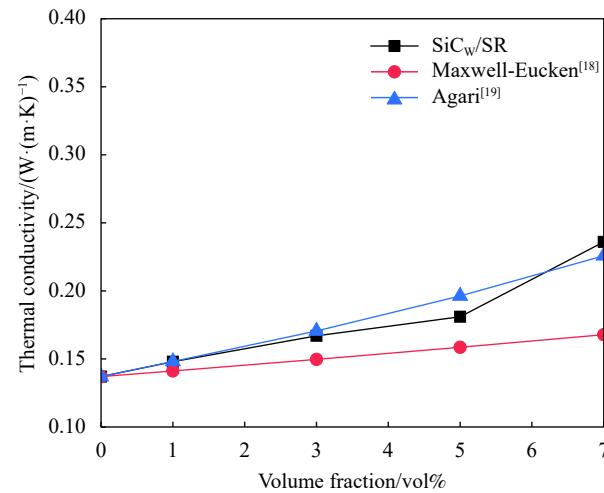


图 9 导热模型与 SiC_w/SR 的导热系数折线图

Fig. 9 Thermal conductivity model and thermal conductivity line chart of SiC_w/SR

2.3.3 FE@SIC10* 导热系数

为避免 Fe_3O_4 粒子及磁化处理对复合物材料导热系数的影响, 选择 SR、SIC10、SICFE10*、FE@SIC10、FE@SIC10* 这 5 个试样进行对比, 如表 3 所示, SIC10、SICFE10*、FE@SIC10 这 3 个试样的导热系数相差不大, SIC10 略微低一些, 说明少量 Fe_3O_4 粒子及磁化处理对试样导热系数没有过多影响, 而 FE@SIC10* 的导热系数达到了 0.235 W/(m·K), 相对于 SR 提升了 72%, 相对于 SIC10 提升了 40%, 由此可见一维晶须的定向排列能大大提升硅橡胶的导热系数。

表 3 FE@SIC10* 导热系数对比表

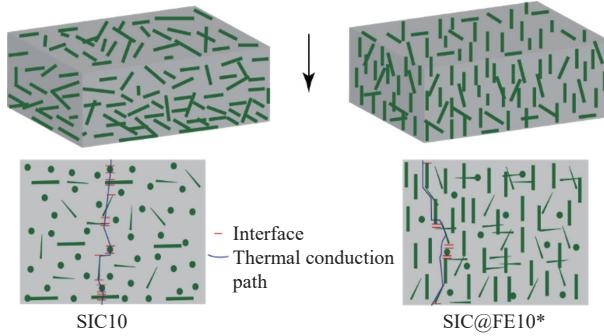
Table 3 Comparison table of thermal conductivity of FE@SIC10*

Name of sample	Thermal conductivity/(W·(m·K)^-1)
SR	0.137
SIC10	0.167
SICFE10*	0.172
FE@SIC10	0.168
FE@SIC10*	0.235

如果将 FE@SIC10* 的导热系数取对数置于图 8 中, 会使直线的斜率增大, 增加 C_2 的值, 这可以说明取向晶须在基体中建立导热路径的能力较强。

SiC_w 在取向上能快速建立导热路径, FE@SIC10* 中的 SiC_w 排成一列, 虽然并没有完全相连,

但在热流方向上 SiC_w 的占比比较多, 将 SIC10 及 FE@SIC10^* 的截面进行模拟如图 10 所示, 热流自上而下, 从 SIC10 截面可以看出在导热路径上硅橡胶和 SiC_w 各占一半, FE@SIC10^* 截面中导热路径上的 SiC_w 占比约 4/5, 热阻明显变小。填料与硅橡胶基体交接处会产生界面热阻^[24], 如果热量沿着 SIC10 截面的路径传递, 在传递期间经过 16 处界面, 而沿着 FE@SIC10^* 截面的路径传递只经过 8 处界面, 说明取向晶须既能减少串联热阻也会减少界面热阻, 这也是 FE@SIC10^* 导热系数高的原因。

图 10 SIC10、 FE@SIC10^* 截面模拟图Fig. 10 Simulation diagram of SIC10, FE@SIC10^* section

2.4 包覆晶须及试样的体积电阻率

2.4.1 SiC_w/SR 电阻率

表 4 为 SiC_w/SR 体积电阻率。可以看出随着 SiC_w 含量增加, 体积电阻率逐渐下降, 含量 5wt% 时体积电阻率为 $7.84 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$, 下降一个数量级, 含量 10wt% 时为 $3.7 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$, 与含量 5wt% 时相差不多, 含量 15wt% 时为 $5.6 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$, 当含量 20wt% 时为 $3.9 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 。填充型导热硅橡胶的导热机制与导电机制类似, 在建立导热路径的同时也增加了导电能力, 碳化硅也是一种半导体材料, 填充硅橡胶后必然会引起体积电阻率的下降, 但是仍然满足绝缘材料的要求。

表 4 SiC_w/SR 体积电阻率Table 4 Volume resistivity of SiC_w/SR

$\text{SiC}_w/\text{SR}/\text{wt\%}$	Volume resistivity/(\(\Omega \cdot \text{cm})
0	4.00×10^{16}
5	7.84×10^{15}
10	3.70×10^{15}
15	5.60×10^{14}
20	3.90×10^{14}

2.4.2 FE@SIC10^* 电阻率

选择 SR、 SIC10 、 FE@SIC10^* 试样进行对比,

其体积电阻率如表 5 所示, SICFE10^* 的体积电阻率与 SR 相比下降两个数量级, 与 SIC10 相比也下降了一个数量级, 由此可见取向 SiC_w 可以提供导热路径, 但也增加了导电性。虽然取向 SiC_w 会损失部分体积电阻率, 但对导热性的提升还是很可观的。

表 5 FE@SIC10^* 体积电阻率对比Table 5 Comparison of volume resistivity of FE@SIC10^*

Name of sample	Volume resistivity/(\(\Omega \cdot \text{cm})
SR	4.0×10^{16}
SIC10	3.7×10^{15}
FE@SIC10^*	8.1×10^{14}

2.5 COMSOL 仿真

2.5.1 几何建模

对于物理场仿真, 建模至关重要, 需完全模拟实物结构, 在本仿真试验中, 需要明确硅橡胶基体中 SiC_w 数量与分布情况, 由上文得知 SIC10 、 FE@SIC10^* 中 SiC_w 的体积分数约为 3vol%, 根据 SiC_w 的尺寸计算平均参数和单根体积, 选择边长为 50 μm 的正方体作为硅橡胶基体, 经过计算, 在该基体中 SiC_w 的数量大约为 347 根, 按照两者分布特点完成几何建模, 图 11 为 FE@SIC10^* 与 SIC10 的几何模型, 该模型通过 CAD 软件绘制, 导入 COMSOL 软件。

2.5.2 导热系数计算原理

本文以稳态法中轴向热流法^[25]为基础模拟测算试样理论导热系数, 试样上端加一热源, 下端保持一定温度, 当传热达到稳态时, 沿纵轴方向可以建立温度梯度, 根据一维傅里叶定律^[26] 导热系数与温度梯度存在以下关系, 如公式所示:

$$\lambda = \frac{Ql}{S\Delta T} \quad (4)$$

式中: S 为试样横截面积 (m^2); l 为温度梯度的深度 (m); ΔT 为上下两端温度差 (K); Q 为单位时间内通过横截面的热量 (W)。 $Q=qS$, q 为上界面设置的边界热源, 设置为 40 000 W/m^2 , 下界面为恒温 25 $^\circ\text{C}$, 其他界面均设置为热绝缘。

2.5.3 体积电阻率计算原理

在恒定电场下不存在电位移电流, 只需考虑 z 轴负方向的传导电流。

$$J = \gamma E \quad (5)$$

式中: γ 为电导率 (S/m); J 为沿着电场方向的传

导电流面密度 (A/m^2); E 为电场强度 (V/m)。

根据体积电阻率公式:

$$\rho = \frac{(\phi - 0) S}{JS} \frac{d}{d} \quad (6)$$

式中: ϕ 为上界面电势, 设置为 25 V, 下界面接地, 其他界面设置为绝缘界面; d 为试样厚度 (m)。

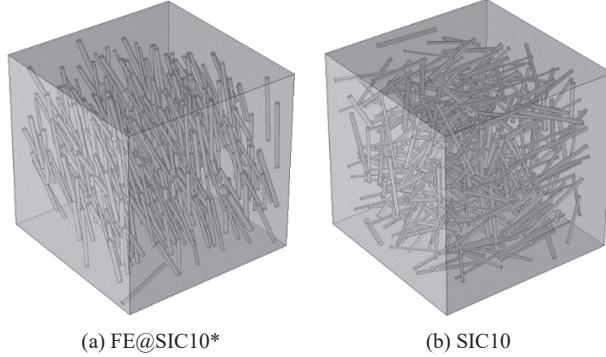


图 11 FE@SiC10*与 SiC10 的几何仿真模型

Fig. 11 Geometric simulation model diagram of FE@SiC10* and SiC10

2.6 计算结果

2.6.1 导热系数

对几何模型网格剖分后进行计算, 得到温度变化 ΔT , FE@SiC10* 和 SiC10 几何模型的温度梯度分布如图 12 所示, 可以明显看出 SiC10 中温度梯度均匀, 由于晶须随机分布使试样内部各向同性。

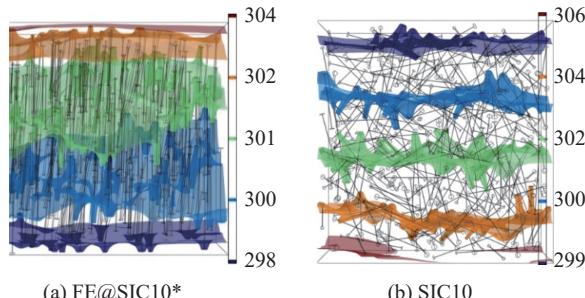


图 12 FE@SiC10*和 SiC10 几何模型在热场下的温度分布

Fig. 12 Temperature distribution of geometric model of FE@SiC10* and SiC10 under thermal field

在计算时, 需在上边界加入边界探针功能, 该探针可以检测上边界的平均温度, 稳态后 (a)、(b) 上边界的温度分别为 303.5 K、307.2 K, 下边界设定的温度为 298.15 K, 按照公式 (4) 计算其导热系数见表 6, 发现 SiC10 的仿真导热系数比实验数据高出 0.054 W/(m·K), 当然实验与仿真用的测试方法不一致, 会存在一定误差, 但是如果假设仿真结果与实验结果都是准确的, 那么这个误差来

自于 SiC_w 在基体中产生的界面热阻。而 FE@SiC10* 的仿真导热系数比实验数据高出 0.139 W/(m·K), 这说明制备的 FE@SiC10* 并没有实现完全的取向, 有一部分 SiC_w 仍随机分布, 同时因建模时忽略了 Fe_3O_4 的影响, 会产生一定误差。按照仿真结果分析, 可以发现 FE@SiC10* 相对于 SiC10 的导热性提升 68%, 相对于 SR 提升 170%。

表 6 试样性能的仿真与实验数据对比

Table 6 Comparison of simulation results and experimental data of sample properties

Sample	Thermal conductivity/(W·(m·K) ⁻¹)		Volume resistivity/(Ω·cm)	
	Experimental data	Simulation results	Experimental data	Simulation results
SiC10	0.167	0.221	3.70×10^{15}	4.00×10^{15}
SiC10@	0.235	0.374	8.11×10^{14}	1.00×10^{14}
FE10*				

2.6.2 体积电阻率

通过 COMSOL 仿真得到所有域内的 z 轴负方向的平均传导电流面密度, 分别为 $9.55 \times 10^{-6} A/m^2$ 、 $2.34 \times 10^{-7} A/m^2$, 经公式 (6) 计算得到体积电阻率, 计算结果见表 6, 实验数据与仿真数据存在误差, FE@SiC10* 的误差较大, 这主要是由于实验中的 SiC_w 取向度低于仿真模型, 也存在忽略 Fe_3O_4 产生的少量误差。按照仿真结果分析, 可以发现高取向的 SiC_w 在提高硅橡胶导热系数的同时也降低了体积电阻率, 相比 SiC10, 下降了一个数量级。

3 结论

(1) 通过共沉淀法制备 Fe_3O_4 并沉积在一维碳化硅晶须 (SiC_w) 表面, 使 SiC_w 具备磁性, 填入硅橡胶中在稳恒磁场下固化可制备 SiC_w 取向填充硅橡胶的复合材料。

(2) 填加 SiC_w 能提升硅橡胶的导热系数, 随着 SiC_w 含量增多硅橡胶复合材料导热系数逐渐增加, 当 SiC_w 含量达 20wt% 时, 导热系数较纯硅橡胶提升 74%。通过模型对比证明了一维晶须比球形粒子能更快形成导热路径。随着 SiC_w 含量增加硅橡胶复合材料体积电阻率随之下降, 当含量 20wt% 时与纯硅橡胶相比下降了两个数量级, 但仍具备良好的绝缘性。

(3) 含量 10wt% 取向 SiC_w 硅橡胶复合材料, 导热系数达 0.235 W/(m·K), 相对于纯硅橡胶 (SR) 提升了 72%, 相对于 10wt% 的 SiC_w 硅橡胶复合材

料提升了40%， SiC_w 在基体中取向排列能更快建立导热路径，降低填量。

(4) COMSOL 模拟表明，含量10wt%取向 SiC_w 可使硅橡胶导热系数提升170%，但体积电阻率下降了两个数量级。由此说明，取向 SiC_w 能带来较高的导热性但也会损失部分绝缘性能。因此可在满足绝缘性能的前提下，通过少量取向晶须来建立导热路径，再加入高导热绝缘性能好的填料制备复合材料。

参考文献：

- [1] FENG C P, YANG L Y, YANG J, et al. Recent advances in polymer-based thermal interface materials for thermal management: A mini-review[J]. *Composites Communications*, 2020, 22: 100528.
- [2] XUE Y, WANG H S, LI X F, et al. Exceptionally thermally conductive and electrical insulating multilaminar aligned silicone rubber flexible composites with highly oriented and dispersed filler network by mechanical shearing[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2021, 144: 106336.
- [3] ZHANG L, DENG H, FU Q. Recent progress on thermal conductive and electrical insulating polymer composites[J]. *Composites Communications*, 2018, 8: 74-82.
- [4] 周文英, 王蕴, 曹国政, 等. 本征导热高分子材料研究进展[J]. *复合材料学报*, 2021, 38(7): 2038-2055.
- [5] ZHOU Wenying, WANG Yun, CAO Guozheng, et al. Research progress of polymer materials with intrinsic heat conduction[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2021, 38(7): 2038-2055(in Chinese).
- [6] NIU H Y, REN Y J, GUO H C, et al. Recent progress on thermally conductive and electrical insulating rubber composites: Design, processing and applications[J]. *Composites Communications*, 2020, 22: 100430.
- [7] ZHANG H, ZHANG X W, FANG Z, et al. Recent advances in preparation, mechanisms, and applications of thermally conductive polymer composites: A review[J]. *Journal of Composites Science*, 2020, 4(4): 180-226.
- [8] VYSOTSKY V V, ROLDUGHIN V I. Aggregate structure and percolation properties of metal-filled polymer films[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1999, 160(2): 171-180.
- [9] YANG X, LI X F, WANG H S, et al. Improvement in thermal conductivity of through-plane aligned boron nitride/silicone rubber composites[J]. *Materials & Design*, 2019, 165: 107580-107588.
- [10] XU S, LIU H, LI Q M, et al. Influence of magnetic alignment and layered structure of BN&Fe/EP on thermal conducting performance[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(4): 872-878.
- [11] SONG S Q, WANG J Y, LIU C, et al. A facile route to fabricate thermally conductive and electrically insulating polymer composites with 3D interconnected graphene at an ultralow filler loading[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(32): 15234-15244.
- [12] 伍垚屹, 陈松, 张雪娇, 等. 冰模板法制备取向氮化硼@聚多巴胺/纳米银导热网络及其硅橡胶复合导热垫片[J]. *复合材料学报*, 2022, 39(7): 3131-3143.
- [13] WU Yaoyi, CHEN Song, ZHANG Xuejiao, et al. Preparation of oriented boron nitride@polydopamine/nano silver thermal conductive network and its silicone rubber composite thermal conductive gasket by ice template method[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(7): 3131-3143(in Chinese).
- [14] MA H Q, GAO B, WANG M, et al. Vertical alignment of carbon fibers under magnetic field driving to enhance the thermal conductivity of silicone composites[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2021, 32(11): 4318-4325.
- [15] 中国石油和化学工业联合会. 硫化橡胶或热塑性橡胶体积和/或表面电阻率的测定: GB/T 40719—2021[S]. 北京: 中国标准出版社, 2019.
- [16] China Petroleum and Chemical Industry Federation. Rubber, vulcanized or thermoplastic—Determination of volume and/or surface resistivity: GB/T 40719—2021[S]. Beijing: Standards Press of China, 2019(in Chinese).
- [17] 贾园, 马欢, 杨菊香, 等. 磁性四氧化三铁纳米粒子的制备及其应用研究进展[J]. *化学工业与工程*, 2023, 40(5): 8-18.
- [18] JIA Yuan, MA Huan, YANG Juxiang, et al. Progress in preparation and application of magnetic Fe_3O_4 nanoparticles[J]. *Chemical Industry and Engineering*, 2023, 40(5): 8-18(in Chinese).
- [19] 侯涛, 徐仁扣. 胶体颗粒表面双电层之间的相互作用研究进展[J]. *土壤*, 2008, 40(3): 377-381.
- [20] HOU Tao, XU Renkou. Research progress on the interaction between electric double layers on the surface of colloidal particles[J]. *Soil*, 2008, 40(3): 377-381(in Chinese).
- [21] MERLE MÉJEAN T, ABDELMOUNM E, QUINTARD P. Oxide layer on silicon carbide powder: A Ft-Ir investigation[J]. *Journal of Molecular Structure*, 1995, 349: 105-108.
- [22] WANG H Y, BERTAAND Y, FISCHMAN G S. Microstructure

- of silicon carbide whiskers synthesized by carbothermal reduction of silicon nitride[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1992, 75(5): 1080-1084.
- [19] SHEN M X, CUI Y X, HE J, et al. Thermal conductivity model of filled polymer composites[J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 2011, 18(5): 623-631.
- [20] ACARI Y, UEDA A, NACAI S. Thermal conductivity of a polyethylene filled with disoriented short-cut carbon fibers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1991, 43(6): 1117-1124.
- [21] 周文英, 丁小卫. 导热高分子材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2014: 29.
- ZHOU Wenying, DING Xiaowei. Thermal conductive polymer materials[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2014: 29(in Chinese).
- [22] ACARI Y, UEDA A, NACAI S. Thermal conductivities of composites in several types of dispersion systems[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1991, 42(6): 1665-1669.
- [23] WONG C P, BOLLAMPALLY R S. Thermal conductivity, elastic modulus, and coefficient of thermal expansion of polymer composites filled with ceramic particles for electronic packaging[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, 74(14): 3396-3403.
- [24] GU J W, RUAN K. Breaking through bottlenecks for thermally conductive polymer composites: A perspective for intrinsic thermal conductivity, interfacial thermal resistance and theoretics[J]. *Nano-Micro Letters*, 2021, 13: 110.
- [25] 任佳, 蔡静. 导热系数测量方法及应用综述[J]. *计测技术*, 2018, 38(S1): 46-49.
- REN Jia, CAI Jing. Summary of thermal conductivity measurement methods and applications[J]. *Measurement Technology*, 2018, 38(S1): 46-49(in Chinese).
- [26] 张正荣. 传热学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1982: 11-17.
- ZHANG Zhengrong. Heat transfer[M]. Beijing: Higher Education Press, 1982: 11-17(in Chinese).