

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.06.009

铝粉形貌对原位构建 AlN 骨架增强 EP 热学性能的影响

伍良晴

(海南大学材料科学与工程学院,海口 570228)

摘要:以不同形貌的铝粉为原料,通过冰模板法预先构建了含铝原料骨架,经原位氮化反应烧结将含铝原料骨架一步转变为氮化铝骨架,随后通过真空浸渗法制备了导热环氧树脂/氮化铝(EP/AlN)复合材料。主要研究了片状铝粉和球状铝粉的比例对 AlN 骨架的物相成分和显微结构及 EP/AlN 复合材料热学性能的影响。结果表明,改变片/球比对 AlN 骨架物相成分的影响小,在 AlN 总体积分数为 40%、片/球体积比为 1:9 时,从复合材料断裂截面的 EDS 图观察到 AlN 在 EP 中呈连续定向层状排列,最终复合材料获得 3.035 W/(m·K) 的最大热导率,比纯 EP 提高了 1517.5%。通过在运行温度为 90℃ 的加热台上散热效果表明,该复合材料基板相比于纯 EP 基板显示出更优异的散热性能。同时在 90,120,150℃ 的不同环境温度下的测试表明,随温度升高复合材料基板的散热效果增强。

关键词:原位氮化;氮化铝;环氧树脂;热导率;散热性能

中图分类号:TQ323.5 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2022)06-0049-05

Effect of Al Powder Morphology on In-Situ AlN Framework Reinforced EP Thermal Properties

Wu Liangqing

(College of Materials Science and Engineering, Hainan University, Haikou 570228, China)

Abstract : Using Al powder with different morphology as raw material, the Al-containing raw material framework was constructed by ice template method in advance, and the Al-containing raw material framework was transformed into AlN framework in one step by in-situ nitriding reaction sintering. Subsequently, the thermal conductive EP/AlN composites were prepared by vacuum infiltration method. The effects of the ratio of flake Al powder to spherical AlN powder on the phase composition, microstructure and of AlN framework and the thermal properties of EP/AlN composites were studied. The results show that the phase composition of AlN framework is not affected by the change of the flake-sphere ratio. When the integral number of AlN is 40vol% and the volume ratio of flake to sphere is 1:9, the AlN is continuously oriented and layered in EP, and the maximum thermal conductivity of the composite is 3.035 W/(m·K), which is 1517.5% higher than that of the pure EP. The heat dissipation effect of the composite substrate on the heating table with the operating temperature of 90℃ shows that the composite substrate has better heat dissipation performance than pure EP substrate. At the same time, the tests at different ambient temperatures of 90,120,150℃ show that the heat dissipation effect of the composite substrate increases with the increase of temperature.

Keywords : in-situ nitriding ; AlN ; epoxy resin ; thermal conductivity ; heat dissipation performance

目前,电子设备的小型化和集成度不断提高,散热效果差的区域热量来不及散出,将导致电子元器件局部热量集中^[1]。热量来不及散出会形成残余热应力破坏内部结构,造成不可逆的损伤^[2]。采用高效的热管理系统可以及时将器件内部产生的热量快速扩散出去,保证电子设备的安全使用和延长使

用寿命^[3]。

环氧树脂(EP)化学性质稳定、易加工且电气绝缘性好,广泛应用于制备热管理材料^[4]。但 EP 的本征热导率较低[约 0.2 W/(m·K)],远远不能满足大功率电子设备或电子元器件的高散热效果^[5]。EP 的本征热导率可以通过分子链的有序排列来改

通信作者:伍良晴,在读硕士,主要研究方向为先进无机材料的制备及在聚合物中的应用

收稿日期:2022-04-06

引用格式:伍良晴. 铝粉形貌对原位构建 AlN 骨架增强 EP 热学性能的影响[J]. 工程塑料应用,2022,50(6):49-53.

Wu Liangqing. Effect of Al powder morphology on in-situ AlN framework reinforced EP thermal properties[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(6):49-53.

善^[6]。另外,添加高导热无机填料可以在保持 EP 良好电气绝缘性的同时获得优异的热学性能^[7]。氮化铝 (AlN) 具有本征热导率高、电绝缘性好及较低热膨胀系数等特点,是制备聚合物热管理材料的优选填料之一^[8-10]。然而,商业 AlN 粉末大多呈角状,在聚合物基体中不易流动,容易发生颗粒团聚现象,无法形成有效的填料-填料热量传输路径^[11]。在填料的添加方式中,由于界面热阻是导致热量传输效率降低的最重要因素,且总界面面积随着填料尺寸的增加而减小,因此单位质量的热量传输效率遵循 $3D(D \text{ 代表维度}) > 2D > 1D > 0D$ 的趋势^[12]。其中,片状填料的长径比大、平均粒子间距离小,有利于在聚合物基体中构建热量传输通道^[13]。不同形状的填料可以协同填充到填料之间的孔隙中,连接相邻颗粒,形成有效的导热网络,进而提升热学性能^[14-15]。冰模板法作为一种预先构建三维导热骨架的常用方法,在聚合物基体中能形成定向连续排列的有效热量传输路径^[16]。但在直接采用 AlN 填料制备悬浊液时,由于 AlN 易发生水解反应,需要对 AlN 表面进行改性处理^[17]或使用非水性有机溶剂作为冷冻剂^[18],但非水性有机溶剂的成本较高。

笔者提出了一种以低成本铝粉为原料制备导热 EP/AlN 复合材料的方法,主要研究不同形貌铝粉在不同比例下进行复配后对 EP 基体热学性能的影响。相比直接采用 AlN 为原料,笔者采用铝粉作为原料可以降低填料的成本,减缓了 AlN 易水解导致复合材料热量传输效果减弱的影响,为低成本制备不同形貌复配陶瓷填料提供了一种新的指导策略。

1 实验部分

1.1 主要原材料

球形铝粉:平均尺寸小于 $1\mu\text{m}$,纯度 99.75%,湖南金昊新材料科技股份有限公司;

三聚氰胺、1-(对甲基苯磺酰)咪唑:纯度 99%,上海麦克林生物化学有限公司;

氟化钙、柠檬酸:分析纯,上海麦克林生物化学有限公司;

氟化钇:分析纯,南京细诺化工科技有限公司;

氯化钠:分析纯,广州化学试剂厂;

硬脂酸、4-甲基六氢苯酐:纯度 98%,上海麦克林生物化学有限公司;

羧甲基纤维素钠:分析纯,西陇化工股份有限公司;

EP:E-51,分析纯,昆山久力美电子材料有限公司。

1.2 主要设备及仪器

冷冻球磨机:QM-QX 型,南京南大仪器厂;

管式炉:CSL-1800X 型,合肥科技材料技术有限公司;

X 射线衍射 (XRD) 仪:D8-Advance 型,德国 Bruker 公司;

场发射扫描电子显微镜 (FESEM):S-4800 型,日本 Hitachi 公司;

马弗炉:LHT 08/18 型,德国 Nabertherm GmbH 公司;

真空干燥箱:DZF6020 型,上海海向仪器设备有限公司;

激光导热仪:LFA 427 型,德国耐驰公司;

红外热成像仪:RX500 型,东莞市不凡电子有限公司。

1.3 样品制备

片状铝粉制备:以球形铝粉为原料,加入 1:1(与铝粉质量比)的 NaCl 和 4%(与铝粉质量比)的硬脂酸作为球磨助剂,以 20:1 的球料比(硬质合金球:所有粉料质量比)先 200 r/min 球磨 8 h,再以 400 r/min 球磨 2 h。在去离子水中进行磁力搅拌去除 NaCl,过滤后在 80℃ 真空干燥 6 h。随后在马弗炉中 400℃ 保温 2 h 分解片状铝粉中的硬脂酸。

AlN 骨架构建:采用水作为冷冻剂,在含铝原料悬浊液制备时,铝粉添加量是基于 AlN 骨架与水的体积比换算得到。总 AlN 体积分数为 40%,设置片状铝粉和球形铝粉的体积比为 9:1,7:3,3:7 和 1:9。首先,将 1% 的羧甲基纤维素钠均匀分散在去离子水中。取片状铝粉、球形铝粉、三聚氰胺[添加量分两部分:一部分与片状铝粉质量比为 1:1(铝粉:三聚氰胺),一部分与球形铝粉质量比为 2:1(铝粉:三聚氰胺)]、2% 氟化钇、3% 氟化钙和 1% 柠檬酸分散剂加入到均匀溶液。在磁力搅拌 24 h 后获得均匀含铝原料悬浮液。将悬浊液倒入圆柱形模具中,在 -70℃ 冷冻成型,随后在冷冻干燥机内 -50℃ 干燥 24 h 获得含铝原料粉体骨架。将含铝混合粉体骨架在 100 mL/min 氮气气氛下管式炉中以 5℃/min 升至 1400℃ 进行原位氮化反应烧结 3 h 构建 AlN 骨架。最后在马弗炉中 700℃ 保温 2 h 去除 AlN 骨架中的残余炭。

EP/AlN 复合材料制备: 将 E-51, 4-甲基六氢苯酐、1-(对甲基苯磺酰)咪唑以 100 : 86 : 1 的质量比在 60℃ 磁力搅拌 1 h, 获得均匀混合溶液。随后, 在真空气氛下将 AlN 骨架浸入混合溶液中, 在 90℃ 和 120℃ 依次固化 3 h, 制得 EP/AlN 复合材料。

1.4 性能测试

物相分析: 采用 XRD 仪分析不同片/球比制得烧结产物的物相成分, 测试范围为 20°~90°。

FESEM 分析: 通过 FESEM 观察 AlN 骨架和 EP/AlN 复合材料断裂截面的微观形貌, 结合 EDS 对复合材料断裂界面的元素分布进行了表征。

热导率测试: 采用激光导热仪对复合材料室温热导率进行测试, 样品尺寸为 10 mm × 10 mm × 1 mm。

散热效果测试: 采用红外热像仪记录运行的加热台上 EP/AlN 复合材料基板和 EP 基板的表面温度, 加热台温度设置为 90, 120, 150℃。

2 结果与讨论

2.1 不同片/球比下 AlN 骨架的物相成分分析

图 1 为不同片/球比下含铝原料粉体骨架在 1400℃ 原位氮化反应烧结 3 h 制得 AlN 骨架的物相分析。从 XRD 图可以看出, 烧结产物的主要物相为 AlN, 副产物铝酸钇和铝酸三钙是烧结助剂发生化学反应产生的。片/球比对 AlN 的衍射峰强度影响较小, 产物结晶度对复合材料的热学性能影响较小。

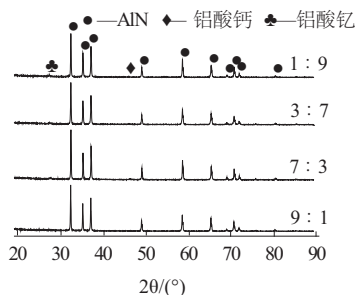
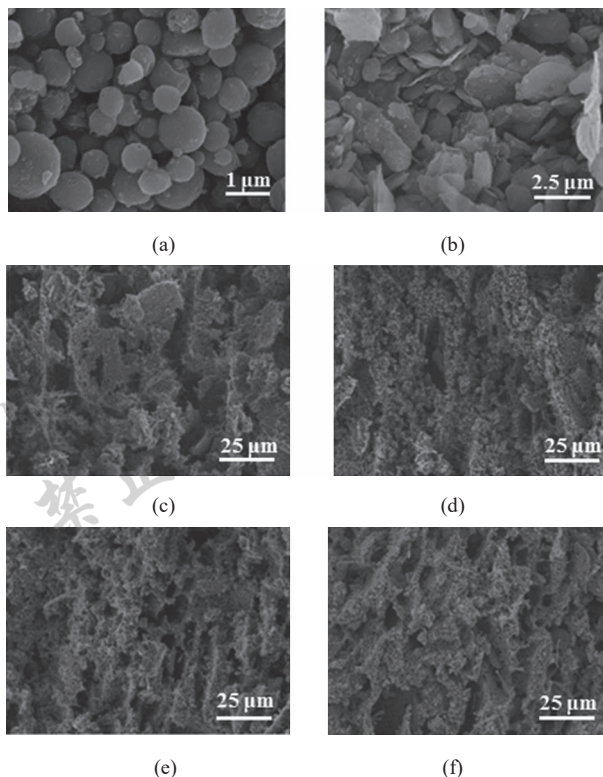


图 1 AlN 骨架的 XRD 图

2.2 不同片/球比下 AlN 骨架的显微结构分析

图 2 为球形铝粉、片状铝粉和原位氮化反应烧结产物的 FESEM 图。从图 2a 观察到球形铝粉颗粒尺寸小于 1 μm。从图 2b 中观察到, 铝粉分散性良好, 完全转变为片状铝粉。图 2c~图 2f 为不同片/球比下原位氮化反应烧结制得 AlN 骨架的显微结构图。在 9 : 1 的片/球比下, 骨架由定向层状和蜂窝状混合呈现不连续短程有序排列, 存在很多孔

隙, 且可以观察到少量 AlN 晶须形成。7 : 3 时蜂窝状孔隙减少。球形铝粉达到 3 : 7 时, AlN 骨架的蜂窝状结构基本上消失, 呈现短程有序且密集的定向层状排列。继续增加球形铝粉含量到 1 : 9, AlN 导热通道呈长程有序排列, 且 AlN 晶须变粗。结果表明, 在片状填料和三维骨架的共同作用下, 增加球形铝粉含量可以制备长程有序且定向排列的填料粒子通道, 有利于填料与填料之间定向声子传输。

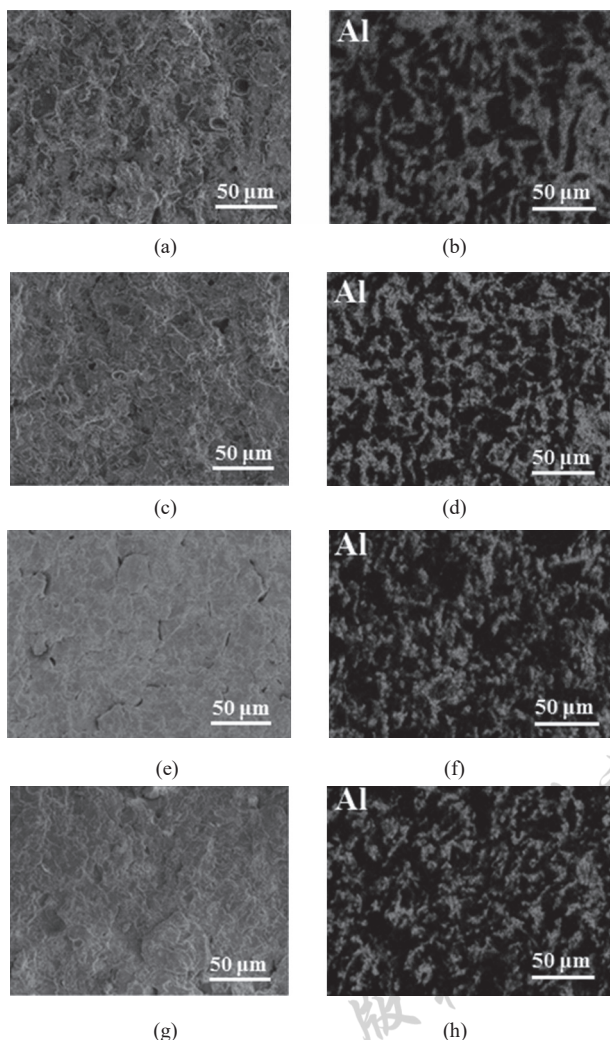


a—球形铝粉; b—片状铝粉; c—9 : 1; d—7 : 3; e—3 : 7; f—1 : 9

图 2 AlN 骨架的 FESEM 图

2.3 不同片/球比下 EP/AlN 复合材料断裂截面的形貌及成分分析

图 3 为 EP/AlN 复合材料断裂截面的 FESEM 和 EDS 图, 其中图 3a、图 3c、图 3e、图 3g 为 FESEM 图, 图 3b、图 3d、图 3f、图 3h 为 EDS 图。在悬浊液制备过程中添加的片状铝粉含量较多时, AlN 填料和 EP 基体混杂在一起, 很难明显区分, 如图 3a、图 3c 所示。对应 Al 元素的 EDS 图进一步观察到, 原位氮化反应构建的 AlN 骨架在 EP 基体中呈蜂窝状结构。从片/球比为 3 : 7 的图 3e 中可以观察到, 两相交处出现了一些小裂纹, 蜂窝状结构消失。继续减小片/球比到 1 : 9, 从图 3g 和对应 Al 元素的 EDS 图观察到断裂截面表面微裂纹减少, 同时形成有序的定向层状结构, EP 主要填充于 AlN 骨架



片/球比: a, b—9 : 1 ; c, d—7 : 3 ; e, f—3 : 7 ; g, h—1 : 9

图3 EP/AlN 复合材料断裂截面的微观形貌图

的孔隙中,有利于实现更多的填料-填料之间的热量传输,进一步改善复合材料的定向热导率。

2.4 不同片/球比下 EP/AlN 复合材料热学性能分析

图4为不同片/球比下 EP/AlN 复合材料的热导率。由图4可知,在片/球比从9 : 1降低到7 : 3时,热导率缓慢增加,这与 AlN 在 EP 基体中呈蜂窝状结构有关。之后由于蜂窝状结构逐渐向定向层状结构转变,复合材料的热导率曲线斜率逐渐增大,在片/球比降低到3 : 7时,蜂窝状结构消失,在1 : 9时,定向层状结构连续性得到改善,热导率提升速度减缓,获得 $3.035 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 的热导率,比纯 EP 基体提高了 1417.5%。说明比起片状铝粉长径比大导致传热效果增强,球形铝粉作为原料能改善预先构建三维导热框架的效果,使 AlN 填料粒子大量分布于定向排列的层状通道上,减少在相同填料含量下 AlN 和 EP 之间的接触面积,降低界面接

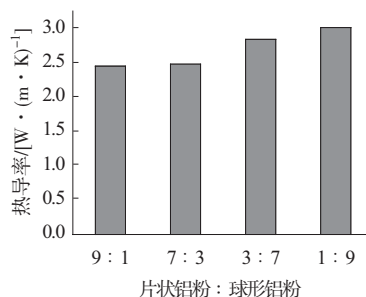


图4 EP/AlN 复合材料的热导率

触热阻,有利于提高聚合物基体的过面热导率。

为了比较不同材料基板的散热效果,利用加热台作为热源,温度保持在 90°C 左右,采用红外热成像仪记录了在 $0 \sim 30 \text{ s}$ 基板的表面温度,变化趋势如图5所示。可以观察到加入 AlN 填料之后,较纯 EP 基板,EP/AlN 复合材料基板表面温度升高较快,由于片/球比从9 : 1降低到7 : 3时,复合材料的热导率只有较低的 $0.031 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 的变化值,在前2 s内升温斜率相差不大。随着时间的延长,不同基板材料的表面温度上升趋势先增加,随后缓慢到达了加热台的设置温度。由于形成连续定向排列层状结构的片/球比为1 : 9的 EP/AlN 复合材料的热导率最高,因而复合材料基板升温速率最快,基板表面温度升温斜率更显著,以至于最终接近加热台表面温度所需时间就更短,散热效果更佳。

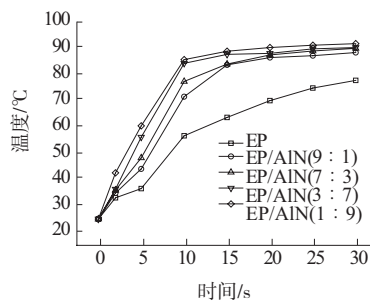


图5 不同 EP 材料基板在 90°C 的散热性能比较图

为进一步研究 EP/AlN 复合材料基板在不同环境温度下的散热效果,加热台表面温度设置为 $90, 120, 150^\circ\text{C}$, 对片/球比为1 : 9的 EP/AlN 复合材料基板进行加热,其表面温度变化曲线如图6所示。

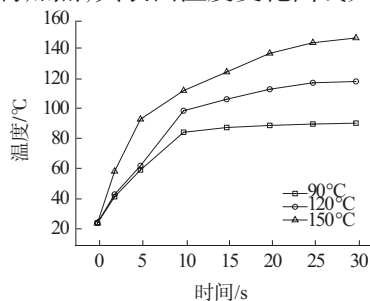


图6 EP/AlN 复合材料基板在不同温度下散热性能比较图

从图 6 看出, 随环境温度升高, 在 0~5 s 内, EP/AlN 复合材料基板表面升温速率增加, 且在 150℃ 的升温速率明显高于 120℃, 温度-时间变化曲线越陡峭。说明环境温度对复合材料基板的散热性能有很大的影响效果, 且在 150℃ 范围内, 随环境温度升高, 复合材料基板的散热效果增强。

3 结论

采用不同形貌铝粉混合作为铝源, 结合冰模板法和原位氮化反应烧结预先构建了 AlN 骨架, 再通过真空浸渗技术制备了导热 EP/AlN 复合材料, 可以有效改善聚合物的散热性能。分析表明, 由于片状铝粉厚度小, 在冷冻过程容易受到其他外界因素的影响破坏预设的定向层状排列的有序填料通道, 而更多的球形铝粉可以获得定向层状排列三维骨架结构, 增加填料-填料的声子传热。当片/球比降低到 3:7 时, AlN 骨架的蜂窝状结构消失, 出现短程有序的定向层状结构。片/球比为 1:9 时, 复合材料获得最大的热导率为 3.035 W/(m·K), 比纯 EP 基体提高了 1517.5%。与纯 EP 基板相比, EP/AlN 复合材料基板具有良好的散热效果; 且环境温度升高, 基板的散热效果更好。

参考文献

- [1] Shi A, Li Y, Liu W, et al. Highly thermally conductive and mechanically robust composite of linear ultrahigh molecular weight polyethylene and boron nitride via constructing nacre-like structure[J]. *Composites Science and Technology*, 2019, 184:107858. DOI:10.1016/j.compscitech.2019.107858.
- [2] Li R, Yang X, Li J, et al. Review on polymer composites with high thermal conductivity and low dielectric properties for electronic packaging[J]. *Materials Today Physics*, 2021, 22. DOI:10.1016/j.mtphys.2021.100594.
- [3] Kim K, Kim J. Magnetic aligned AlN/epoxy composite for thermal conductivity enhancement at low filler content[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2016, 93:67-74.
- [4] Yang Y, Xu Y S, Ji Y, et al. Functional epoxy vitrimers and composites[J]. *Progress in Materials Science*, 2021, 120. DOI:10.1016/j.pmatsci.2020.100710.
- [5] Yao T, Chen K, Shao T, et al. Nano-BN encapsulated micro-AlN as fillers for epoxy composites with high thermal conductivity and sufficient dielectric breakdown strength[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics Electrical Insulation*, 2020, 27(2):528-34.
- [6] Zhang F, Feng Y Y, Feng W. Three-dimensional interconnected networks for thermally conductive polymer composites: design, preparation, properties, and mechanisms[J]. *Materials Science and Engineering: Reports*, 2020, 142. DOI:10.1016/j.mser.2020.100580.
- [7] Hwang Y, Kim M, Kim J. Fabrication of surface-treated SiC/epoxy composites through a wetting method for enhanced thermal and mechanical properties[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 246: 229-37.
- [8] Lule Z, Kim J. Surface modification of aluminum nitride to fabricate thermally conductive poly (butylene succinate)/nanocomposite[J]. *Polymers*, 2019, 11(1). DOI:10.3390/polym11010148.
- [9] Zhou Y C, Wang H, Wang Lu, et al. Fabrication and characterization of aluminum nitride polymer matrix composites with high thermal conductivity and low dielectric constant for electronic packaging[J]. *Materials Science and Engineering B*, 2012, 177(11):892-896.
- [10] Ramdani N, Derradji M, Wang J, et al. Effects of aluminium nitride silane-treatment on the mechanical and thermal properties of polybenzoxazine matrix[J]. *Plastics, Rubber and Composites*, 2016, 45(2):72-80.
- [11] Wang Q, Cao W B, Kuang J L, et al. Spherical AlN particles synthesized by the carbothermal method: effects of reaction parameters and growth mechanism[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(5):4829-4834.
- [12] 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). DOI:10.1002/adfm.201604754.
- [13] Zhao L H, Yan L, Wei C M, et al. Synergistic enhanced thermal conductivity of epoxy composites with boron nitride nanosheets and microspheres[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, 124(23):12723-12733.
- [14] 楚肖莉, 孙立军, 查鲲鹏, 等. 片状氧化铝/球形氮化硼导热膏的制备及表征[J]. *青岛科技大学学报: 自然科学版*, 2021, 42(2):73-78.
Chu Xiaoli, Sun Lijun, Zha Kunpeng, et al. Preparation and characterization of alumina platelets/spherical boron nitride thermal grease[J]. *Journal of Qingdao University of Science and Technology: Natural Science Edition*, 2021, 42(2):73-78.
- [15] 徐昉, 薛杰, 李响, 等. SiC-BN 填料杂化柔性电绝缘高导热材料[J]. *高分子材料科学与工程*, 2018, 34(9):156-159.
Xu Fang, Xue Jie, Li Xiang, et al. SiC-BN hybrid highly elastic and electrical insulated thermal conductive material[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2018, 34(9):156-159.
- [16] Zeng X L, Yao Y M, Gong Z Y, et al. Ice-templated assembly strategy to construct 3D boron nitride nanosheet networks in polymer composites for thermal conductivity improvement[J]. *Small*, 2015, 11(46). DOI:10.1002/sml.201502173.
- [17] Wildhack S, Aldinger F. Freeze casting of aluminium nitride[J]. *Advances in Science and Technology*, 2006, 45:407-412.
- [18] 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 Technology*, 2020, 199. DOI:10.1016/j.compscitech.2020.108304.