

氧化铝/环氧树脂复合材料的制备及散热性能研究

吴 聪 都怡佩 沈意斌 汤玉斐 赵 康*

(西安理工大学材料科学与工程学院,西安 710048)

摘 要 针对目前 LED 散热材料导热系数不高的问题,采用粉末冶金法制备氧化铝/环氧树脂复合散热材料,研究了氧化铝粒径、添加量以及加入金属对复合材料导热系数的影响;分析了不同粒径、固化温度对其抗弯强度的影响,对于获得高性能 LED 散热材料具有很高的参考价值。结果表明:当氧化铝颗粒的粒径为 $50\mu\text{m}$ 、填充量为 75% (体积分数,下同)时,加入 10% Cu 所制备的复合材料其导热系数达到最大值 $3.02\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,同时其耐击穿电压高于行业标准。

关键词 氧化铝,环氧树脂,散热材料,热导率

Preparation and thermal property of alumina/epoxy resin composite

Wu Cong Dou Yipei Shen Yibin Tang Yufei Zhao Kang

(School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048)

Abstract In view of the problem that the thermal conductivity of LED thermal insulation material is not high, alumina/epoxy resin composites heat dissipation material was prepared by powder metallurgy method. The effect of alumina particle size, addition amount and adding metal on thermal conductivity of composite were studied. Further, the influence of alumina particle size and sintering temperature on the bending strength were analyzed, which was of great reference value for obtaining high performance LED heat dissipation material. It was revealed that the thermal conductivity of composite can reach the maximum value of $3.02\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ when the particle size of the alumina particles was $50\mu\text{m}$ and the filling capacity was 75 vol. % as well as adding 10 vol. % Cu, and its breakdown voltage was higher than the industry standard.

Key words alumina, epoxy resin, heat dissipation material, thermal conductivity

当前,科学技术正在快速化发展,LED 技术已经得到了长足的进步。但仍存在着一些难题,LED 的输入功率只有 15%~20% 的能量转变成光能^[1],而剩下的绝大部分电能都转变成了热量。若这些热能不能及时从 LED 灯的整体部件中导出,而蓄积在 LED 内部,则会使芯片的温度升高,发光材料的禁带宽度减小,导致 LED 发光会发生红移现象,使得白光色度变差。而且温升还将严重影响 LED 的使用寿命。因此开发具有良好导热性能的 LED 散热材料势在必行。目前,市场上主要的散热器材料有金属、聚合物和无机非金属材料等^[1-2]。大多数传统的导热金属材料存在电绝缘性差的缺点,制约了其应用^[3];聚合物质轻、力学性能优良、加工工艺简单,但其导热系数较低,无法满足大功率 LED 的需求^[4-6];无机非金属材料散热性好,其电绝缘性能

优异,是理想的散热材料。但无机非金属材料制备工艺复杂、原料匮乏制约着其应用。而将具有较高导热性能的无机非金属材料作为填料,综合性能优良的聚合物作为基体^[7],经过特定的工艺进行复合,制备出的聚合物基导热绝缘复合材料兼具高的热导率、优良的综合性能、较强的可设计性,以及力学性能好等优点,能够在很大程度上满足导热绝缘材料行业的需要^[8]。

在前人研究基础上^[9-15],本研究以环氧树脂为一种基体材料、氧化铝为填料,采用粉末冶金技术得到一类具有高热导率的树脂基复合材料。研究了氧化铝粒径、添加量以及加入金属对复合材料导热系数的影响;分析了不同粒径、固化温度对其抗弯强度的影响。实验证明了氧化铝/环氧树脂复合散热材料中基体添加量高、分散性好、导热系数高。对于获

基金项目:国家自然科学基金(51372199);中国博士后科学基金(2015M582689);陕西省大学生创新创业训练计划(1094)

作者简介:吴聪(1991-),男,博士研究生,主要从事功能陶瓷的研究。

联系人:赵康(1963-),男,教授,博士研究生导师。

得高性能 LED 散热材料具有很高的参考价值。

1 实验部分

1.1 试剂

环氧树脂(EP),广州市新稀冶金化工有限公司,粒径 $3\sim 5\mu\text{m}$,环氧值 $0.09\sim 0.14$ (当量/100g),软化点 $85\sim 95^\circ\text{C}$,挥发分: $\leq 1\%$; α -氧化铝($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,平均粒径分别为 $4\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 、 $50\mu\text{m}$),佛山市康荣精细陶瓷有限公司;金属铜粉、金属锡粉,平均粒径均为 200 目,西北有色地质研究所;高效脱模剂(QQ-18 型),奇强精细化工(香港)有限公司。

1.2 实验方法

以氧化铝粉末和环氧树脂粉末为原料,将二者混合,在球料比 1:1 下球磨 12h 之后取出,将混合均匀的粉料放入 $\varphi 30\text{mm}\times 70\text{mm}$ 的圆柱模具中,在 20MPa 压力下压制成型得到生坯。将生坯在电阻炉中进行固化反应,固化温度为 $140\sim 220^\circ\text{C}$,时间为 90min,最终得到氧化铝/环氧树脂复合材料。

1.3 测试与表征

采用扫描电子显微镜(SEM, JSM-6700F 型,日本 JEOL 公司)观察氧化铝/环氧树脂复合材料的表面形貌;采用导热系数测试仪(DPL 系列, DRL-III 型,湘潭湘仪仪器有限公司)表征复合材料样品的导热系数,样品尺寸为 $\varnothing 30\text{mm}\times 5\text{mm}$,测试条件根据 ASTM D5470—2006GB《薄的热导性固体电绝缘材料传热性能测试标准》进行;采用耐压测试仪(ET2670B 型)测试样品的耐击穿电压,实验中保持漏电流为 0.09mA,记录试样的击穿电压;采用多功能材料试验机(HT2402 型)测试了样品的抗弯强度,样品尺寸为 $3\text{mm}\times 4\text{mm}\times 30\text{mm}$,跨距为 20mm,压头移动速率为 5mm/min,每组测试 5 个样品取平均值。

2 结果与讨论

2.1 填料含量对氧化铝/环氧树脂复合材料显微结构的影响

图 1 为不同氧化铝体积分数样品的 SEM 图。由图可知,由于环氧树脂的粘接作用,氧化铝颗粒分散较为均匀。这是因为环氧树脂和氧化铝以粉末状态混合,经球磨混料之后,氧化铝颗粒可以达到均匀的分布在环氧树脂之中。粉末冶金工艺不会改变这种分布状态。当填充体积为 65%(体积比,下同)时,填充粒子数量较少,在组织上表现为孔洞与缺陷。随着填充量的增加,氧化铝颗粒之间的距离不

断缩小,颗粒之间结合趋于致密,颗粒之间会形成一类导热网络,使得界面的热阻减少,有利于复合材料的散热。

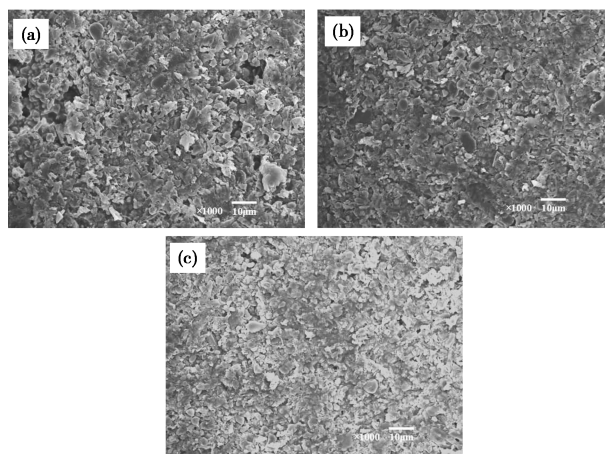


图 1 不同体积分数氧化铝填料下复合材料的 SEM 图
[(a)65%;(b)70%;(c)75%]

2.2 热导率分析

不同含量 $10\mu\text{m}$ 氧化铝填料对复合材料热导率的影响见图 2(a)。由图可知,填料添加量相对很少时,热导率很低,此时无法形成氧化铝导热通道,导热主要靠环氧树脂基体;随着氧化铝比例的逐步增加,复合材料的导热系数不断增大,当填料体积分数达到 35%之后,由于颗粒间相对距离减少,逐步形

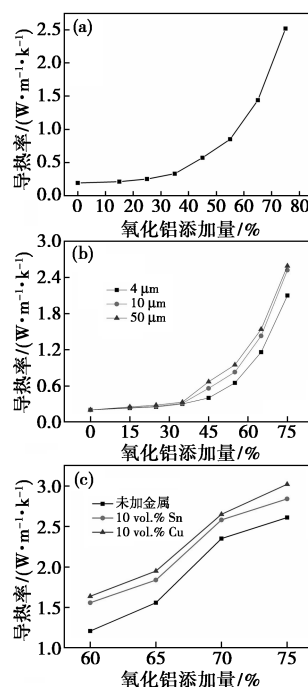


图 2 不同填料对复合材料热导率影响
[(a)不同含量氧化铝填料;(b)不同粒径氧化铝颗粒;
(c)添加 10% 不同金属]

成导热通道,导热率增长明显;在填充体积为 60% 时,颗粒间相对距离进一步减少,开始由导热通道向导热网络转变,导热系数急剧增加,在填充率达到最大值 75% 时,导热率为 $2.52\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,若继续提高填料的填充体积,导热系数有望进一步增加,但由于环氧树脂含量过低,粘性减弱,不利于成型。

不同粒径氧化铝颗粒对复合材料热导率的影响见图 2(b)。由图可知,当填料填充体积相对较低时,粒径的变化对复合材料热导率影响不大。但随着填充体积的增加,粒径大小对复合材料热导率的影响越发显著。结果表明,填料颗粒的粒径是影响复合材料热导率的原因之一,并且填料颗粒粒径越大的复合材料的导热系数越大。这主要是因为当填充体积较大时,导热网络逐步形成,但环氧树脂导热系数很低,导致颗粒与颗粒之间形成热阻。因此,大粒径颗粒之间的热阻相对小粒径的少,形成的导热网络更加完整,故大粒径 $50\mu\text{m}$ 氧化铝填料更有利于提高复合材料的导热系数。

添加 10% 不同金属对复合材料热导率的影响见图 2(c)。由图可知,加入 10% 金属的复合材料的导热系数比未加前有明显的提高,且加入铜的复合材料要比锡提升明显,主要是因为金属铜的导热率 [$315\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$] 和金属锡 [$67\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$] 的导热系数高,有利于热量的传导。当氧化铝的填充量为 75% 时,加入铜的复合材料的导热系数达到最大值 $3.02\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

2.3 不同粒径氧化铝颗粒、固化温度对复合材料抗弯强度的影响

不同粒径氧化铝颗粒对复合材料抗压强度的影响见图 3(a)。由图可知,不同粒径氧化铝制备的复合材料的抗弯强度变化趋势基本一致,都表现为先增加后下降,当填充量达到 70% 时,抗弯强度达到最大值。氧化铝颗粒粒径与复合材料的抗弯强度成反比,粒径越小强度越高,变化不是很明显。这是因为氧化铝粒径的改变,使得晶界数发生变化,从而影响复合材料的力学性能。

固化温度与抗弯强度的关系变化趋势见图 3(b)。由图可知,固化温度对复合材料抗弯强度的影响很大,当固化温度低于 180°C 时,由于未达到环氧树脂的开环温度,粘结作用很弱,故复合材料的强度也非常低;当固化温度达到 180°C 时,抗弯强度达到最大值;随着固化温度继续升高,复合材料中环氧树脂基体开始热解变形,碳化转变,复合材料的抗弯强度降低。

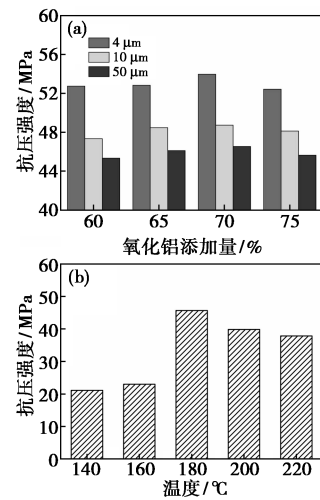


图3 不同粒径氧化铝颗粒、固化温度对复合材料抗压强度的影响

[(a)不同粒径氧化铝颗粒;(b)不同固化温度]

2.4 不同成分对氧化铝/环氧树脂复合材料耐击穿电压的影响

不同成分对氧化铝/环氧树脂复合材料耐击穿电压的影响见表 1。由表可知,对于不同成分,在漏电流为 0.09mA 时,氧化铝/环氧树脂复合材料的耐击穿电压最低值仍可达 4.34kV 。未添加金属的复合材料其耐击穿电压较高,可达 4.86kV ,添加 10% Cu 和 10% Sn 的复合材料随着氧化铝填充体积的增加,其耐击穿电压增加。这是因为当金属粉末的添加量一定时,随着电绝缘性好的氧化铝含量增加,复合材料的耐击穿电压性能得到了强化,表现出耐击穿电压增高。实验结果表明采用粉末冶金法所制备的氧化铝/环氧树脂复合材料的耐击穿性能非常优异,即便掺杂了金属后也远远超出了行业标准,在电压高达 4000V 以上时仍能保持较低的漏电流 ($\leq 0.10\text{mA}$)。实验制备的氧化铝/环氧树脂复合材料均能满足 LED 灯具行业的电气安全指标。

表 1 不同成分对氧化铝/环氧树脂复合材料耐击穿电压的影响

样品(氧化铝填充体积)/%	耐击穿电压/kV	漏电流/mA
60	4.86	0.09
65	4.85	0.09
70	4.75	0.09
75	4.86	0.10
65+掺杂 Cu	4.34	0.09
70+掺杂 Cu	4.44	0.09
75+掺杂 Cu	4.50	0.09
65+掺杂 Sn	4.55	0.09
70+掺杂 Sn	4.53	0.09
75+掺杂 Sn	4.52	0.09

3 结论

利用粉末冶金法制备氧化铝/环氧树脂复合散热材料,选用粒径为 $5\mu\text{m}$ 氧化铝颗粒,当氧化铝的填充量为 75% 时,在加入 10% 的 Cu,在 20MPa 压力下成型,并在 180℃ 固化,制备出的复合散热材料填料分散均匀,导热系数可达到 $3.02\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,抗弯强度较好,其耐击穿电压高于行业标准。可以解决现有塑料散热材料用于 LED 行业导热系数低的问题,对于获得高性能 LED 散热材料具有很高的参考价值。

参考文献

- [1] Sun Chunlei. Discuss of rugged amled technology[J]. Journal of Human Light Industry College, 2002, 14(4): 20-24.
- [2] 饶连江. 陶瓷材料在发光二极管照明中的应用研究[J]. 光源与照明, 2011, 3(1): 6.
- [3] 程新广, 夏再忠, 李志信, 等. 导热优化: 热耗散与最优导热系数场[J]. 工程热物理学报, 2002, 23(6): 33-37.
- [4] Kim G H, Lee D, Shanker A, et al. Polymer blends by engineered interchain interactions[J]. Nature Materials, 2015, 14(3): 295-300.
- [5] 阎守胜. 固体物理基础[M]. 北京: 北京大学出版社, 2003, 150-157.
- [6] 奚同庚. 无机材料热物性学[M]. 上海: 科学技术出版社, 1981, 11-13.
- [7] Han Zhidong, Fina Alberto. Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: a review[J]. Progress in Polymer Science, 2011, 36(7): 914-99.
- [8] Yang Weiqiao, Zhang Jianhua, Yin Luqiao. Research in the heat sensitivity of thermal resistance of high power LED devices[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2015, 52(1): 012302-01-012302-05.
- [9] Bae J W, Kim W, Cho S H. The properties of AlN-filled epoxy molding compounds by the effects of filler size distribution[J]. J Mater Sci, 2000, 35: 5907-5913.
- [10] Wu Cong, Zhao Kang. Preparation and properties of SiC/phenolic resin for the heat of LED[J]. Materials Science Forum, 2016, 848: 454-459.
- [11] Lu Yanan, Li Qiaomei, Mu Qiwu. Effects of BN & Al_2O_3 /epoxy composites adhesive layer on junction temperature of LED[J]. Chinese Journal of Luminescence, 2015, 36(12): 1469-1476.
- [12] Zhang Haiyan. Low concentration of graphene/resin composite with high conductivity and its application[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2016, 37(2): 366-371.
- [13] Lu Meng, Wang Fang, Wang Lucai. Research status of LED radiator made with foamed metal[J]. Materials Review, 2013, 27(9A): 34-37.
- [14] Fan Wei, Feng Gang, Zhao Jiawei. Research and application development of thermal conductivity polymer composites[J]. The Journal of Engineering Plastics Application, 2011, 39(12): 101-104.
- [15] Curran J A, Clyn T W. The thermal conductivity of plasma electrolytic oxide coatings on aluminum and magnesium[J]. Surf Coat Techn, 2005, 199(2-3): 177-183.
- 收稿日期: 2017-04-07
- *****
- (上接第 62 页)
- [2] 顾宇昕, 黄玉惠, 廖兵, 等. 离聚体水基微乳液化的研究——聚苯醚离聚体微乳化过程的反转[J]. 高分子学报, 1999(4): 477-482.
- [3] 杨振忠, 许元泽, 徐懋, 等. 环氧树脂微粒化水基化体系[J]. 高分子通报, 1997(9): 190-194.
- [4] 施雪珍, 陈挺, 顾国芳. 水性环氧树脂乳液的研制[J]. 功能高分子学报, 2002(15): 306-310.
- [5] Zhang Z Y, Huang Y H, Liao B, et al. Studies on particle size of waterborne emulsions derived from epoxy resin[J]. Eur Polym J, 2001, 37(6): 1207-1211.
- [6] 李亮, 王平华, 刘春华, 等. 水性环氧树脂的制备及表征[J]. 涂料工业, 2011, 41(2): 17-20.
- [7] 刘晓东, 陈志明, 董劲. 单组分水性环氧乳液的合成研究[J]. 应用化工, 2007, 36(1): 68-71.
- [8] 张肇英, 黄玉惠, 廖兵, 等. 对-氨基苯甲酸改性环氧树脂的性能表征及乳化性质[J]. 高等学校化学学报, 2002, 23(5): 974-978.
- [9] 张力, 张凯. 硅氧烷改性环氧树脂复合水分散液的制备及粒径研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(2): 63-65.
- [10] 樊大力, 韩兆让, 刘兆滨, 等. 环氧树脂复合水分散乳液的制备及其性能研究[J]. 化学研究, 2007, 18(3): 60-64.
- [11] 李亮, 王平华, 刘春华, 等. 水性环氧树脂的制备及表征[J]. 涂料工业, 2011, 41(2): 17-20.
- [12] 夏新年, 刘玉堂, 熊远钦, 等. 水性环氧乳液的研制[J]. 涂料工业, 2004, 34(2): 46-49.
- [13] 张道洪, 周继亮, 刘娜. 水溶性双酚 A 型环氧树脂乳液的制备[J]. 粘接, 2008, 29(2): 30-32.
- [14] 倪维良, 柳云琪, 陈克磊. 水性环氧树脂专用乳化剂的制备及性能研究[J]. 涂料工业, 2010, 40(12): 61-64.
- [15] 古绪鹏, 吴礼龙, 杨建国, 等. 水性环氧乳液制备的影响因素[J]. 上海涂料, 2010, 48(11): 1-4.
- 收稿日期: 2017-03-15
修稿日期: 2017-05-08