

УДК 620.22

А. А. Елагин, Р. А. Шишкин, М. В. Баранов,
А. Р. Бекетов, О. В. Стоянов

ОБЗОР ТЕПЛОПРОВОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ТЕРМОПАСТ НА ИХ ОСНОВЕ

Ключевые слова: теплопроводные пасты, термопасты, керамические материалы, углеродные материалы, теплопроводность, композиционные материалы, жидкие металлы, кремнийорганический, связующее, наполнитель.

В данной статье рассмотрены ряд теплопроводных материалов, которые могут использоваться в качестве наполнителя композиционного материала (теплопроводной пасты). Рассматриваются как металлические (алюминий, вольфрам, медь), так и неметаллические материалы (керамические материалы, углеродные материалы). Значительное внимание уделено рассмотрению основных групп композиционных материалов (жидкометаллических и кремнийорганических). В заключении были проанализированы термопасты, находящие широкое применение в наши дни, и был сделан ряд предположений касательно развития отрасли в ближайшие годы.

Key-words: Thermal grease, thermal paste, ceramic materials, carbon materials, thermal conductivity, composite materials, liquid metals, silicone, binder, filler.

A number of thermal conductive materials, which could be used as a filler for composite material is considered in the paper. The reviewed materials include both metallic materials (aluminum, copper, tungsten) and non-metallic ones (ceramic and carbon materials). Great attention is paid to the main kinds of composite materials (liquid metal and silicone based). In conclusion thermal greases widely applied nowadays are analyzed and a number of hypotheses is made about development of the branch in the future.

Введение

Эффективность переноса тепла зависит как от коэффициентов теплопроводности, так и от площадей соприкосновения поверхностей материалов. Соответственно, для обеспечения максимально возможного рассеяния тепла необходимо обеспечить плотный контакт между поверхностями. Поскольку поверхности любых материалов не являются абсолютно плоскими, то образуются воздушные прослойки, значительно снижающие теплоперенос в системе. Эту проблему можно решить разными способами [1-6] но наиболее оптимальным и широко используемым является применение теплопроводных паст (термопаст).

Термопаста – это соединение связующего, как правило, кремнийорганического и наполнителя (теплопроводного материала). Теплопроводные пасты используются повсеместно в электронной технике (компьютерах, светильниках, усилителях и других устройствах) [7], [8]. В связи с бурным развитием электронной промышленности с каждым годом наблюдается тенденция на уменьшение габаритных размеров, снижение массы и увеличение производительности современных электронных устройств, что обуславливает необходимость в обеспечении эффективного отвода тепла от нагреваемых элементов для предотвращения их перегрева и выхода из строя. В связи с этим был сформулирован ряд требований к теплопроводным пастам [9]:

- Высокая теплопроводность;
- Низкий коэффициент термического расширения;
- Низкая плотность;
- Длительность эксплуатации без потери характеристик;

- Большая ширина запрещённой зоны (диэлектрик);

Данная работа посвящена обзору материалов, которые могут отвечать современным требованиям и быть использованы в качестве наполнителя в теплопроводных пастах, а также обзору существующих термопаст, производимых в промышленных объёмах, их свойствам и зависимостям их характеристик от типа и свойств, как наполнителя, так и связующего.

Обзор модификаторов теплопроводных паст

В таблице 1 приведён ряд основных промышленных (металлы, сплавы, керамика, графит, алмаз) и инновационных (углеродные нанотрубки, графен) материалов и их свойства в качестве теплопроводных модификаторов.

Металлы, как показано в таблице 1, обладают достаточной теплопроводностью, но высоким коэффициентом термического расширения, плотностью и электропроводностью, что является существенным недостатком. Несмотря на низкий коэффициент термического расширения сплавы инвар (64Fe-36Ni) и ковар (54Fe-29Ni-17Co) в то же время обладают высокой плотностью и низкой теплопроводностью, вследствие чего они не могут быть использованы в качестве наполнителя в теплопроводных пастах.

В отличие от металлов, алмаз и керамические материалы являются электроизоляционными материалами, что позволяет использовать их при непосредственном контакте с открытыми электрическими цепями/контактами. Высокотеплопроводные углеродные материалы (алмаз, графен, нанотрубки) благодаря своим выдающимся характеристикам

кам (теплопроводность свыше 3000 Вт/м·К) обладают наибольшим потенциалом для использования в качестве наполнителя теплопроводной пасты, но вследствие высокой стоимости не могут быть рассмотрены в качестве альтернативы в сравнении с другими материалами.

Таблица 1 – Теплофизические свойства промышленных и инновационных материалов [10]

Материал	Теплопроводность, Вт/м·К	КТР, $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	Плотность, г/см ³
Алмаз	2000	0,9	3,51
Алюминий	247	23	2,7
Вольфрам	155	4,5	19,3
Галлий	28,1	18	5,91
Графит	2435	7,9	2,23
Графен	5000	-4,8	-
Золото	315	14	19,32
Инвар	10	1,6	8,05
Индий	81,8	32,1	7,31
Карбид кремния	270	3,7	3,3
Ковар	17	5,1	8,36
Медь	398	17	8,9
Молибден	142	4,9	10,22
Нитрид алюминия	320	4,5	3,3
Нитрид бора	180	4,3	2,18
Оксид бериллия	260	6	3
Оксид магния	156	14,6	3,58
Оксид цинка	54	4	5,61
Свинец	30	39	11
Серебро	429	10,9	10,5
Углеродные нанотрубки	3000	-0,25	-

Из керамических материалов следует выделить нитрид алюминия, обладающий достаточно высокой теплопроводностью, низкой плотностью и низким КТР, что делает его особенно привлекательным для использования в качестве теплопроводного материала. Но стоит также отметить, что чистота порошка нитрида алюминия значительно влияет на его теплопроводность, даже десятые доли массового процента содержания кислорода в значительной степени понижают теплопроводность нитрида алюминия [11]. Это обусловлено образованием оксинитридов на поверхности зёрен, которые тушат колебания решётки, посредством которых передаётся тепло (фононная теплопроводность). Оксид берил-

лия обладает характеристиками, позволяющими использовать его в качестве теплопроводного материала, но вследствие токсичности он не может быть применён в теплопроводных пастах.

Оксид магния обладает достаточной теплопроводностью и низкой плотностью, но обладает высоким коэффициентом термического расширения. Несмотря на это он может быть использован в термопастах в качестве теплопроводного материала. Оксид цинка обладает низкой теплопроводностью и достаточно высокой плотностью, но низким КТР и является одним из наиболее доступных материалов.

Карбид кремния и нитрид бора также обладают высокой теплопроводностью, низкой плотностью и КТР, что делает их интересными материалами, для использования в качестве наполнителя в теплопроводных пастах.

Обзор и сравнение физико-химических характеристик теплопроводных паст

На основании данных производителей термопаст, а также их испытаний [12], [13] была составлена таблица 2, иллюстрирующая химические составы (наполнитель и связующее), основные характеристики термопаст и эффективность их применения. Сравнение коэффициентов теплопроводности различных термопаст и рабочих температур системы при их использовании (относительно эталона – КПТ-8, наиболее часто используемого в российской промышленности) проиллюстрировано на рис. 1. Проанализировав данные рис. 1 и табл. 2 можно сделать следующие выводы:

Понижение температуры системы зависит не только от теплопроводности термопасты, но и от толщины её слоя, т.к. ряд термопаст, обладающих значительно меньшей теплопроводностью, чем аналоги показывают схожие результаты («Noctua», теплопроводность 3,5 Вт/м·К и «Prolimatech PK-1», теплопроводность – 10 Вт/м·К, понижают температуру на 5 К (5,6%), что можно объяснить только толщиной слоя наносимых теплопроводных паст);

Толщина слоя наносимой термопасты должна быть минимальна, а, значит, должна наблюдаться максимальная адгезия к покрываемой поверхности, что обеспечивается за счёт правильного выбора связующего;

1. Термопасты, существующие в наши дни можно разбить на 2 основных группы:

- а. жидкометаллические термопасты;
- б. термопасты на кремнийорганической/органической основе. В свою очередь последние можно также разделить на несколько групп, а именно:

- термопасты с металлическим наполнителем (Серебро, алюминий, медь, золото);
- термопасты с керамическим наполнителем (оксид цинка, оксид магния, оксид алюминия, нитрид бора, нитрид алюминия);
- термопасты с углеродным наполнителем (нанотрубки, графен, графит, синтетический алмаз).

Таблица 2 – Физико-химические характеристики термопаст

Название	λ , Вт/м·К	T системы, °C	Наполнитель	Связующее
Coollaboratory Liquid Pro	82	81	Ga, In	-
Coollaboratory Liquid Ultra	40	84	Ga, In	-
ЖМ-6	34	81	Ga, In	-
Indigo Xtreme	20	83	Ga, In	-
Nanoxia HeatBuster	10,4	85	Al, ZnO	-
OCZ Ultra 5+	3,8	84	ZnO, Ag, BN, Al ₂ O ₃	Сл. Эфир
Thermalright Chill Factor III	3,5	85	ZnO	-
КПТ-8	0,8	89	ZnO	Силикон
Prolimatech PK-1	10	84	Al, ZnO	Масло
АлСил-3	1,8	89	ZnO, Al	Силикон
Thermax	2	-	AlN, BN	-
IC Diamond 24 Carat	4,5	83	C	-
Arctic Cooling MX-3	8,2	83	C	Силикон
Arctic Silver 5	8,7	86	Ag	Синт. масла
Nexus	7,8	85	Ag	-
Zalman ZM-STG2	4,1	86	-	-
Noctua	3,5	84	-	-
Cooler Master ThermalFusion 400	2,89	87	-	-
Shin-Etsu x23-7783D	6,0	84	-	-
Coolage CA-CT3 Nano	5	84	-	-
Gelid Solutions GC-Extreme	8,5	84	-	-
Thermaltake TG-1	3,0	83	-	-
Tuinq TX-4	6,53	83	-	-

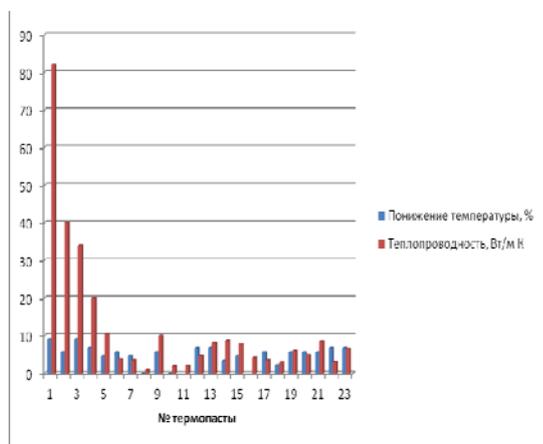


Рис. 1 – Сравнение коэффициентов теплопроводности термопаст и рабочих температур системы при их использовании

Жидкометаллические теплопроводные пасты

На сегодняшний день жидкометаллические термопасты обладают максимальной теплопроводностью и обеспечивают наименьшую температуру работы системы. Как правило, их состав является сплавом галлия и индия (реже используются олово, цинк и висмут). Можно предположить, что ряд производителей («Indigo» и «ЖМ-6») используют термопасты с эвтектическим составом (Ga-14,2In), обладающего наименьшей температурой плавления из всех сплавов на основе галлия. Её температура плавления составляет 15,3°C, что проиллюстрировано на рис. 2. Также могут быть использованы эвтектические сплавы галлия с цинком и оловом (Ga-3,7Zn или Ga-8,5Sn) с температурами плавления 25,4 и 20,4°C соответственно. Следует учитывать, что при определённых условиях данная термопаста будет склонна к кристаллизации, а значит, некоторое время при запуске системы потребуются для перевода теплопроводной пасты в жидкое агрегатное состояние, т.е. эффективность данной термопасты достигается после некоторого времени действия системы [14].

Также возможно использование термопасты на основе индия с добавкой галлия в области твёрдого раствора, а именно In-2,2Ga («Coollaboratory») предположительно используют данный или аналогичный состав). Температура плавления данной пасты задаётся содержанием в ней галлия, поэтому она может быть в жидком состоянии даже при 0°C. Теплопроводность галлия составляет 28,1 Вт/м·К, а индия – 81,8 Вт/м·К. Поэтому теплопроводность одних термопаст около 30 Вт/м·К, а других – до 82 Вт/м·К.

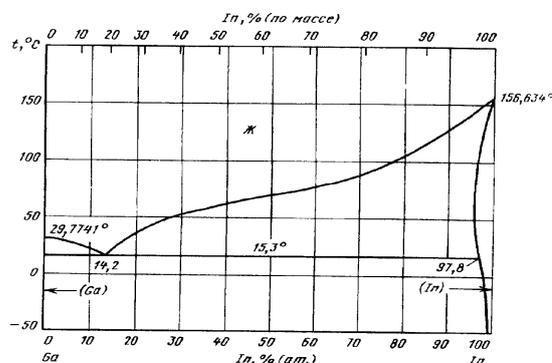


Рис. 2 – Диаграмма состояния Ga-In

Несмотря на высокую теплопроводность жидкометаллических паст, понижение температуры системы сопоставимо с кремнийорганическими термопастами, обладающими теплопроводностью в 3-8 раз меньше, чем жидкометаллические.

Стоит отметить, что данные термопасты являются токопроводящими, т.к. являются жидкометаллическими, и коррозионно-активными по отношению к алюминию, являющемуся одним из основных материалов для производства радиаторов [15].

Кремнийорганические теплопроводные пасты с металлическим наполнителем

Использование металлов в качестве наполнителей термопаст обусловлено высокой электронной теплопроводностью, как уже упоминалось ра-

нее. Основные металлы, применяемые в теплопроводных пастах это алюминий и серебро. Пасты на серебряной основе отличаются повышенной теплопроводностью до 8,7 Вт/м·К, с алюминием зачастую используются керамические добавки (ZnO) и в зависимости от размера частиц алюминия и его содержания теплопроводность может достигать до 10 Вт/м·К.

Для обеспечения наилучших характеристик в термопастах с металлическим наполнителем часто используется металлическая тонкоизмельчённая пудра. Однако вследствие развитой поверхности измельчённого порошка, в контакте с воздухом происходит интенсивное окисление поверхности алюминия с образованием оксидной плёнки. За счет этого теплопроводность алюминиевой пудры значительно уменьшается (например, теплопроводность «АлСил-3» – составляет всего лишь 1,8 Вт/м·К).

В качестве кремнийорганического связующего чаще всего используются силиконы, а именно силоксаны. Силоксаны обладают большим интервалом рабочих температур (от -40 до + 200 °С), достаточно большой температурой вспышки (около 300 °С), теплопроводностью порядка 0,16 Вт/м·К, плотностью близкой к плотности воды, достаточной адгезией к материалам подложки (кремний, алюминий, медь) и химической инертностью [16].

Благодаря использованию кремнийорганического связующего вязкость кремнийорганических теплопроводных паст может легко варьироваться, вследствие чего можно достичь наилучшего нанесения термопасты на подложку тонким слоем (варьируя тип связующего для придания максимальной адгезии к поверхности).

Кремнийорганические теплопроводные пасты с керамическим наполнителем

Данный вид термопаст является одним из наиболее широко используемых, например в теплопроводной пасте КППТ-8 наполнителем является оксид цинка (ZnO). Стоит отметить, что в большинстве случаев термопасты с керамическим наполнителем не обладают высокой теплопроводностью (до 3,8 Вт/м·К), поэтому для увеличения теплофизических свойств к ним добавляют тонкоизмельчённые металлические частицы, повышая тем самым теплопроводность до 10 Вт/м·К.

Особенно интересной на фоне остальных термопаст является «Thermax», благодаря использованию нитридных наполнителей (AlN, BN). Однако, как упоминалось ранее, теплопроводность нитрида алюминия в большой степени зависит от его чистоты и при наличии примесей кислорода в исходном порошкообразном нитриде алюминия, теплопроводность пасты может составлять всего 2 Вт/м·К. В связи с этим «Thermax» не получила широкого распространения. При этом как было показано в табл. 1, нитрид алюминия по своим характеристикам является очень перспективным материалом наполнителя, и в настоящее время проведен ряд исследовательских работ по изучению взаимодействия нитрида алюминия и кремнийорганических соединений [17-19]. Поэтому можно предположить появление новой

термопасты с высокой теплопроводностью на нитридной основе.

Особое внимание также хотелось бы уделить оксиду магния, который не используется в рассмотренных термопастах. В отличие от оксида цинка его теплопроводность на порядок выше и оксидные наполнители не столь требовательны к чистоте, как нитридные. Исходя из этого, использование оксида магния является целесообразным при производстве теплопроводных паст в качестве наполнителя.

Особый научный интерес представляют термопасты, полученные на основе жидкого стекла (Na₂SiO₃) в качестве силикатного связующего и нитрида бора (BN) в качестве керамического наполнителя. Данный вид термопаст обладает высокой теплопроводностью, вплоть до 18,2 Вт/м·К [20]. Но так как жидкое стекло (Na₂SiO₃) – это водный раствор, то при использовании теплопроводной пасты в температурных условиях порядка 100 °С, вода испаряется, оставляя лишь смесь порошков метасиликата натрия и нитрида бора с потерей всех выдающихся характеристик.

Теплопроводные пасты с углеродным наполнителем

Данный вид термопаст является одним из наиболее многообещающих направлений исследований. Многие разработчики предлагают использовать в качестве наполнителей для теплопроводных паст синтетические алмазы, графит, углеродные нанотрубки и даже графен [21-24]. Можно понять почему, ведь теплопроводность углерода в различных аллотропических модификациях составляет до 10 000 Вт/м·К, что на несколько порядков превосходит показатели любого металлического или керамического наполнителя [25]. Однако на данный момент промышленное производство таких термопаст или невозможно (нет промышленного способа получения графена), или экономически нецелесообразно (стоимость углеродных нанотрубок слишком велика).

В настоящее время есть только несколько видов теплопроводных паст с использованием графита или синтетических алмазов в качестве наполнителей [26]. Они обладают достаточно низким коэффициентом теплопроводности для данного вида термопаст (8,2 и 4,5 Вт/м·К соответственно) из-за низкого содержания наполнителя по экономическим причинам.

Выводы

- Термопасты, выпускаемые в промышленном объеме и обладающие наибольшей теплопроводностью, на данный момент является жидкометаллическими (теплопроводность до 82 Вт/м·К);
- Адгезия теплопроводной пасты к подложке является чрезвычайно важным параметром, от которого зависит общее снижение рабочей температуры системы;
- При использовании небольших количеств термопаст их плотность практически не сказывается на весе системы, поскольку его возможное уменьшение составит лишь десятые доли грамма;

- Исключительно важным параметром теплопроводных паст можно считать вязкость, т.к. в большей степени лёгкость нанесения теплопроводной пасты зависит именно от неё;

- Особенного внимания требуют диэлектрические свойства термопаст: область и условия применения проводящих и непроводящих теплопроводных паст может значительно отличаться, так термопасты на жидкометаллической основе вследствие их химического состава нельзя применять с системами охлаждения, которые обладают алюминиевыми контактными поверхностями, также стоит избегать её попадания на открытые электрические цепи/контакты;

- Наибольшим потенциалом обладают теплопроводные пасты с углеродным наполнителем;

- Теплопроводные пасты на водно-силикатной основе обладают выдающимися характеристиками, но слишком коротким эксплуатационным периодом.

Литература

1. А. Кривохвасько, *Радио*, 7, 38 (1981)
2. Ф. А. Анатолиев, *Теплообменные аппараты судовых паросиловых установок*. Судпромгиз, Ленинград, 1963, 496 с.
3. П. А. Андреев, *Теплообменные аппараты ядерных энергетических установок*. Судостроение, Ленинград, 1969, 352 с.
4. И. Т. Швец, *Теплоэнергетические установки малой и средней мощности*. МашГиз, Москва, 1952, 516 с.
5. Р. Е. Левин, *Теплотехника*. ГНИЛЧЦМ, Москва, 1951, 436 с.

6. А.В. Клименко, *Теплоэнергетика и теплотехника. Общие вопросы*. МЭИ, Москва, 2000, 528 с.
7. ГОСТ 19783-74 Паста теплопроводная. М., 1974. 2 с. (Государственный стандарт союза ССР)
8. С. Parker, *Therm cat*, 31-32 (2012)
9. Пат. США 2005/0016714 А1 (2005)
10. D. D. L. Chung, *Applied Thermal Engineering*, 21, 1593-1605 (2001)
11. Р. Ф. Войтович, *Окисление карбидов и нитридов*. Наукова думка, Киев, 1981, 162 с.
12. Д. Окунев, *Железо*, 08, 26 (2008)
13. С. Мельников, *Железо*, 06, 14 (2007)
14. Н.П. Лякишев. *Диаграммы состояния двойных металлических систем*. Машиностроение, Москва, 1997, С. 602-603
15. Пат. ЕС EP0411286 B1 (1994)
16. V. A. Hemadri, A. Gupta, S. Khandekar, *Applied Thermal Engineering*, 31, 1332-1346 (2011)
17. К. А. Адрианов, *Кремнийорганические соединения*, Государственное научно-техническое издательство химической литературы, Москва, 1955, С. 42-491
18. J. H. Yu, J. K. Duan, W. Y. Peng, L. C. Wang, P. Peng, P. K. Jiang, *eXPRESS Polymer Letters*, 2, 5, 132-141 (2011)
19. J. Duan, S. Shao, L. Jiang, Ya Li, P. Jing, B. Lu, *Iranian Polymer Journal*, 20, 855-872 (2011)
20. Y. Xu, D.D.L. Chung, C. Mroz, *Composites: Part A*, 32, 1749-1757 (2001)
21. Y. Xu, X. Luo, D. D. L. Chung, *Journal of electronic packaging*, 122, 128-131 (2000)
22. Y. Xu, C. Leong, D. D. L. Chung, *Journal of Electronic Materials*, 9, 36, 1181-1186 (2007)
23. D. D. L. Chung, *Carbon*, 50, 3342-3353(2012)
24. C. Lin, D. D. L. Chung, *Carbon*, 45, 2922-2931(2007)
25. C. Lin, D. D. L. Chung, *Carbon*, 47, 295-305(2009)
26. C. Leong, Y. Aoyagi, D. D. L. Chung, *Journal of Electronic Materials*, 10, 34, 1336-1341 (2005)

© А. А. Елагин – асп. каф. редких металлов и наноматериалов Уральского фед. ун-та им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, elaginftf@mail.ru; Р. А. Шишкин – магистр того же ун-та; М. В. Баранов – д-р техн. наук, проф. каф. редких металлов и наноматериалов Уральского фед. ун-та им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, mbaranov@k66.ru; А. Р. Бекетов – д-р техн. наук, проф. той же кафедры, beketovar@dpt.ustu.ru; О. В. Стоянов – д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии пластических масс КНИТУ, ov_stoyanov@mail.ru.