



ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ ДАННЫХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ КЛЕЕВ, ПРИГОДНЫХ ДЛЯ СБОРКИ ЭЛЕКТРОННО-МЕХАНИЧЕСКИХ ПРИБОРОВ

*С.А. Гарелина¹, А.Л. Гусев², Р.А. Захарян³, М.А. Казарян⁴,
Б.С. Лунин⁵, И.Н. Феофанов⁴*

¹Академия гражданской защиты МЧС России
141435 Химки, Московская обл., мкрн. Новогорск
Тел.: +7 903 231-21-66; e-mail: rolru@mail.ru

²ООО НТЦ «Тата»

607181 Саров, Нижегородская обл., ул. Московская, д. 29
Тел.: +7 (83130) 9-18-46; факс: +7 (83130) 9-07-08; e-mail: gusev@hydrogen.ru

³Тарусский филиал института общей физики им. А.М. Прохорова РАН
249100 Таруса, Калужская обл., ул. Энгельса, д. 6
E-mail: razleib@yandex.ru

⁴Физический институт им. П.Н. Лебедева
119991 Москва, Ленинский пр., д. 53
Тел.: +7 499 135-78-90; e-mail: kazarmishik@yahoo.com
Тел.: +7 499-132-64-32; e-mail: ivan@feofanov.ru

⁵Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
119991 Москва, Ленинские горы, д. 1

Заключение совета рецензентов: 03.09.15 Заключение совета экспертов: 06.09.15 Принято к публикации: 09.09.15

В статье приведены результаты исследования процессов полимеризации промышленных клеев, пригодных для сборки электронно-механических приборов. По данным [1, 2] для исследования были выбраны 14 образцов клеев: Epotecny E505, Epotecny P102, Epotecny E207, EPO-TEK H74UNF, EPO-TEK H77S, EPO-TEK 353ND, Resbond 940LE, Resbond 989F, Cerambond 618N, BK-21, Анатерм 106, K400, OC-52, OC-92.

Для всех образцов клеев методом дифференциально-термического анализа исследованы такие параметры, как температурная потеря массы, количество стадий и температура полимеризации, температура начала деструкции в заданном интервале температур. Представлены результаты сравнения значений температуры начала деструкции клеев, заявленных изготовителем и полученных экспериментально.

В работе выявлены наиболее важные особенности процесса полимеризации клеевых образцов. Исследованы причины формирования внутренних напряжений при полимеризации клеевых соединений в электронно-механических приборах и выработаны соответствующие меры по снижению этих напряжений.

На основе полученных результатов дифференциально-термического анализа полимеризации клеев предложены эффективные режимы сушки клеев для усовершенствования клеевых соединений. Проведено экспериментальное исследование клеевых соединений, полученных по предложенному в работе режиму сушки и режиму сушки, рекомендованному изготовителем.

Ключевые слова: вакуумные электронно-механические приборы, производство электронно-механических приборов, клеевые соединения, дифференциально-термический анализ полимеризации клеев, ДТА клеевых соединений, эффективный режим сушки клеев по данным ДТА.

EXPERIENCE OF APPLICATION DATA DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS TO REDUCE INTERNAL STRESSES DURING POLYMERIZATION OF ADHESIVES, SUITABLE FOR THE ASSEMBLY OF ELECTRO-MECHANICAL DEVICES

S.A. Garelina¹, A.L. Gysev², R.A. Zakharyan³, M.A. Kazaryan⁴, B.S. Lunin⁵, I.N. Feofanov⁴



¹Academy of Civil Protection, Ministry of Emergency Situations
Novogorsk microdistrict, Khimki, Moscow reg., 141435, Russia
E-mail: rolru@mail.ru

²Scientific Technical Centre "TATA"
29 Moscow str., Sarov, Nizhnij Novgorod reg., 607181, Russia
Tel.: +7 (83130) 9-18-46; fax: +7 (83130) 9-07-08; e-mail: gusev@hydrogen.ru

³Taruskii branch of A.M. Prokhorov General Physics Institute of RAS
6 Engels str., Tarusa, Kaluga reg., 249100, Russia
E-mail: razleib@yandex.ru

⁴P.N. Lebedev Physical Institute of RAS
53 Lenin ave., Moscow, 119991, Russia
Tel.: +7 499 135 78 90, e-mail: kazarmishik@yahoo.com

Tel.: + 7 499 132 64 32, e-mail: ivan@feofanov.ru

⁵Lomonosov Moscow State University
1 Leninskiye Gory, Moscow, 119991, Russia

Referred: 03.09.15 Expertise: 06.09.15 Accepted: 09.09.15

The article presents the results of the study of polymerization processes of industrial adhesives, suitable for the assembly of electro-mechanical devices. According to [1, 2] were chosen for the study 14 samples of adhesives: Epotecny E505, Epotecny P102, Epotecny E207, EPO-TEK H74UNF, EPO-TEK H77S, EPO-TEK 353ND, Resbond 940LE, Resbond 989F, Cerambond 618N, BK-21, Anaterm 106, K400, OC-52, OC-92.

For all samples of adhesives by differential thermal analysis is used to study parameters such as temperature mass loss, the number of stages and the temperature of polymerization, the temperature of the beginning of destruction in a predetermined temperature range. Presents the results of comparing the values of temperature of the beginning of destruction of adhesives, as claimed by the manufacturer and obtained experimentally.

The paper identified the most important features of the process of polymerization of the adhesive samples. Investigated the reasons for the formation of internal stresses during polymerization of the adhesive joints in electro-mechanical devices and develop appropriate measures to reduce these stresses.

On the basis of the results of differential thermal analysis of polymerization adhesives proposed effective modes of drying adhesives to improve the adhesive joints. An experimental study of the adhesive joints obtained by the proposed mode of drying and recommended by the manufacturer.

Keywords: vacuum electro-mechanical devices, the manufacture of electro-mechanical devices, adhesive joints, differential thermal analysis of polymerization adhesives, differential thermal analysis of adhesive joints, an effective mode of drying the adhesive according to differential thermal analysis.



Роберт Артушевич
Захарян
Robert A. Zakharyan

Сведения об авторе: и.о. директора Тарусского филиала института общей физики им. Прохорова РАН.

Образование: Ереванский политехнический институт им. К. Маркса (1984).

Область научных интересов: приборостроение для экологии и лабораторных исследований, газовый мониторинг окружающей среды, исследование полимеров и катализаторов.

Публикации: 25.

Information about author: acting director Taruskii branch of A.M. Prokhorov General Physics Institute of RAS.

Education: K. Marks Yerevan Polytechnic Institute (1984).

Research area: instrument-making for environmental and laboratory investigations, gas monitoring for environment.

Publications: 25.



Иван Николаевич
Феофанов
Ivan N. Feofanov

Сведения об авторе: аспирант, младший научный сотрудник Физического института имени П.Н. Лебедева РАН.

Образование: МГУ им. М.В. Ломоносова, физический факультет.

Область научных интересов: оптика, физика лазеров, нанофотоника.

Публикации: 17.

Information about author: graduate student, junior researcher P.N. Lebedev Physical Institute of RAS.

Education: Lomonosov Moscow State University.

Research area: optics, laser physics, nanophotonics.

Publications: 17.

Введение

В работе [3] показано, что в процессе сушки клеев, пригодных для сборки электронно-механических приборов (ЭМП), по рецептуре, рекомендованной изготовителем, возникают внутренние напряжения, которые отрицательно влияют на прочность клеевых соединений. В силу того, что изготовители не сообщают рецептуру выпускаемых ими клеев [3], не представляется возможным проанализировать химические и физические процессы, протекающие в клее в ходе полимеризации, и, соответственно, выявить наиболее важные особенности этого процесса для совершенствования клеевых соединений.

В работе с целью выработки эффективных режимов сушки клеевых соединений, позволяющих снизить возникающие внутренние напряжения, для изучения особенностей процесса полимеризации клеев использован метод дифференциально-термического анализа.

Дифференциально-термический анализ был проведен для 14 образцов клеев, пригодных для технологий ЭМП [1, 2]: Epotecny E505, Epotecny P102,

Epotecny E207, EPO-ТЕК Н74UNF, EPO-ТЕК Н77S, EPO-ТЕК 353ND, Resbond 940LE, Resbond 989F, Cerambond 618N, ВК-21, Анатерм 106, К400, ОС-52, ОС-92. Дифференциально-термический анализ проводился по стандартной методике на дериватографе NETZSCH STA 449C Jupiter. Масса образцов составляла 20 мг, нагрев осуществлялся от 20 до 300 °С.

В результате каждого опыта получали следующие кривые:

- термогравиметрическая (ТГ) – отражает изменение веса пробы;
- производной изменения веса (ДТГ) – отражает скорость изменения веса пробы;
- производной изменения энтальпии (ДСК) – отражает изменения энтальпии.

Результаты дифференциально-термического анализа клеев, пригодных для сборки ЭМП

На рис. 1-3 для примера приведены данные дифференциально-термического анализа клеев Epotecny E505, Resbond-940 LE и Epotecny P102.

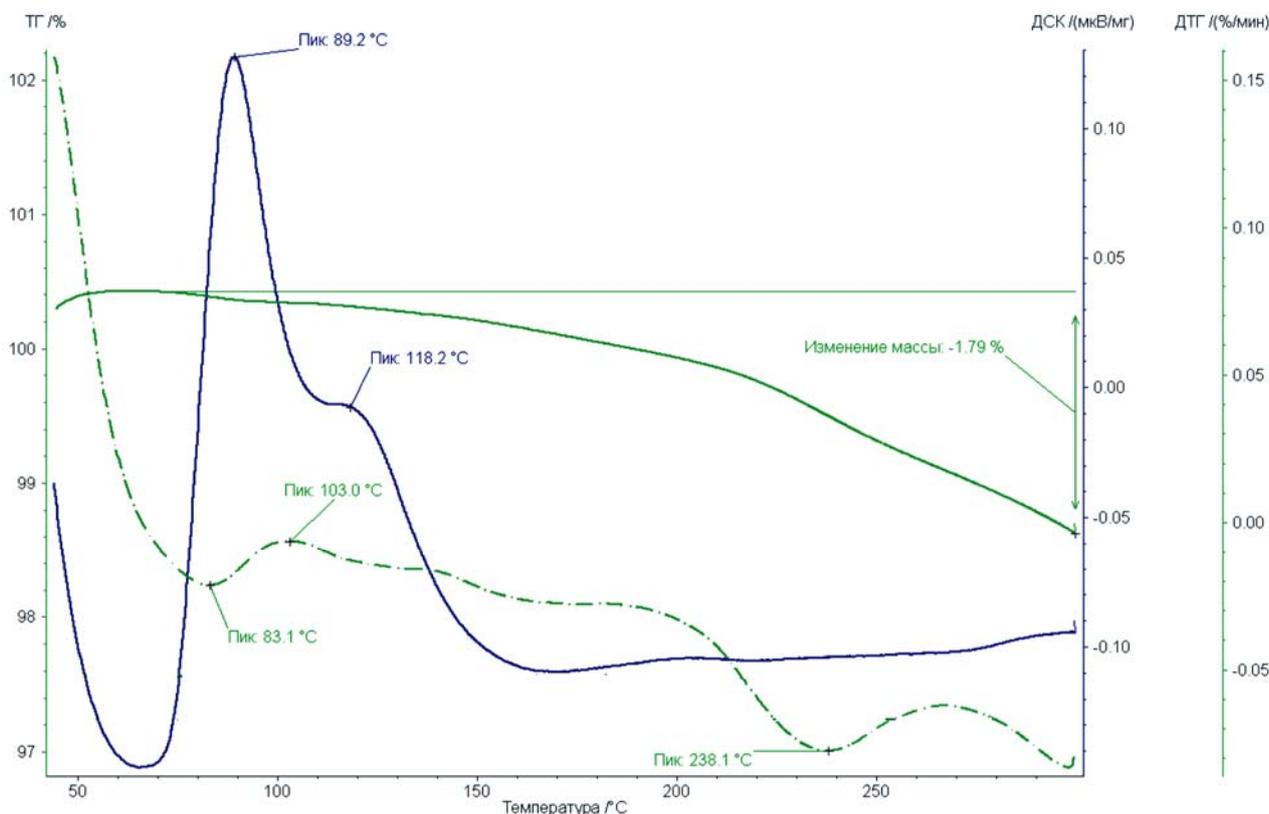


Рис. 1. Результаты дифференциально-термического анализа клея Epotecny E505
Fig. 1. The results of differential thermal analysis adhesive Epotecny E505

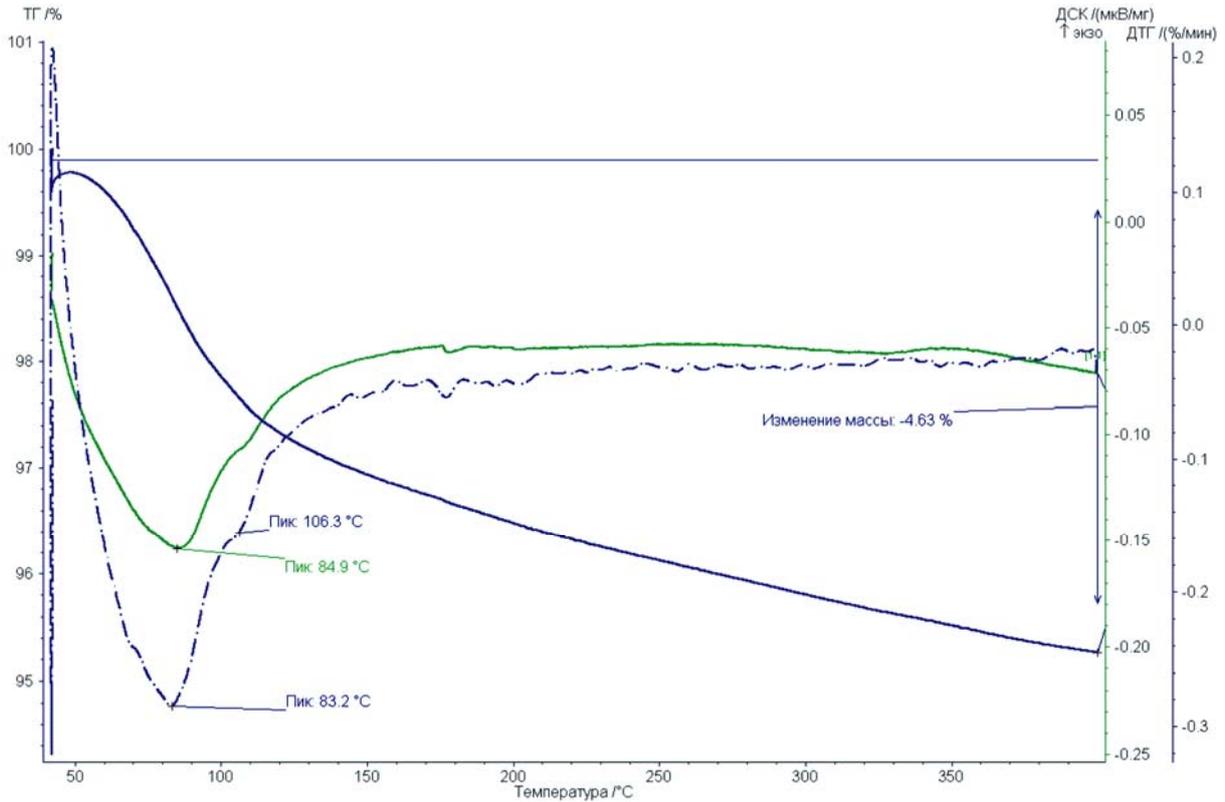


Рис. 2. Результаты дифференциально-термического анализа клея Resbond 940LE
 Fig. 2. The results of differential thermal analysis adhesive Resbond 940LE

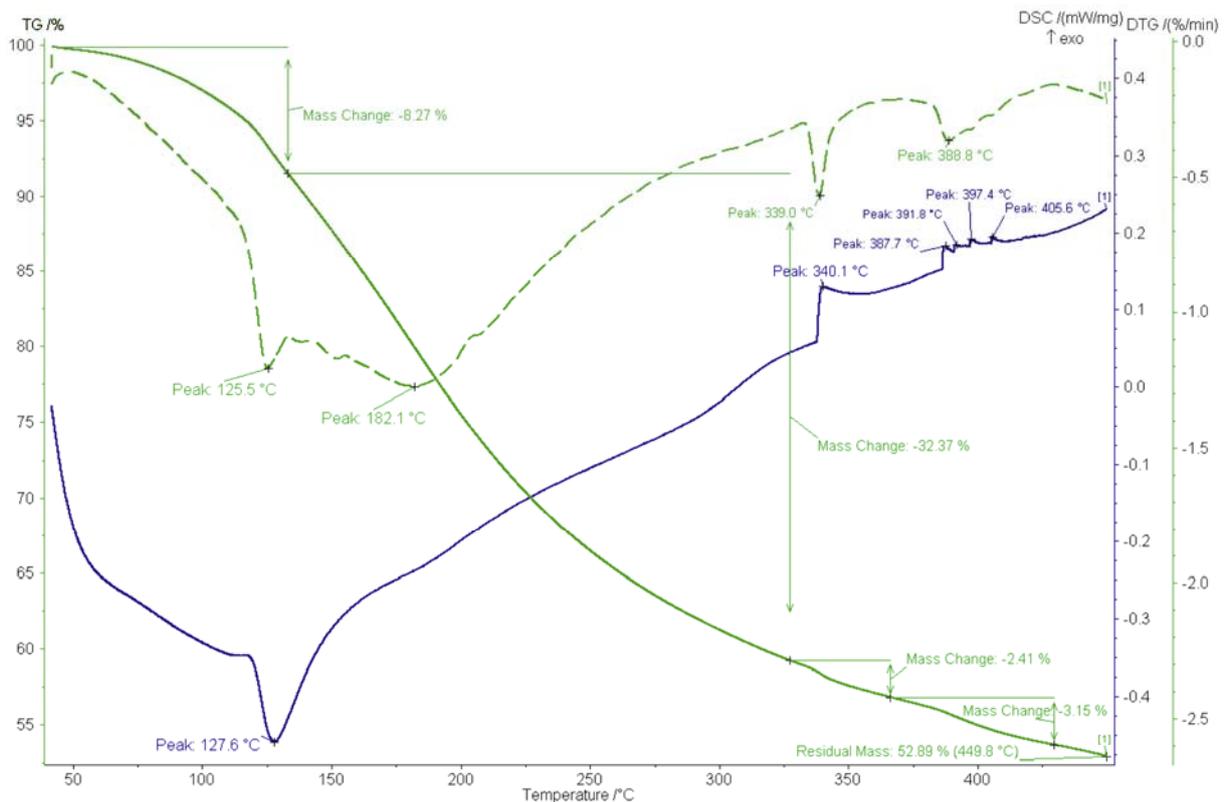


Рис. 3. Результаты дифференциально-термического анализа клея Epotecny P102
 Fig. 3. The results of differential thermal analysis adhesive Epotecny P102



Процесс полимеризации эпоксидного клея Epotecny E505 (рис. 1) содержит две основные стадии, первая из них протекает при 89 °С, вторая – при 118 °С. Потери массы при 150 °С не превышают 0,5%, а при 250 °С – около 2%. Процессы термической деструкции в этих клеях начинаются при температуре 238 °С (хотя согласно технической документации фирм-изготовителей максимально допустимая температура длительной эксплуатации составляет 300 °С).

Полимеризация клея Resbond 940LE (рис. 2) проходит в одну стадию, при 83 °С. Температурные потери массы при 150 °С составляют 4,6%. Признаков термической деструкции в исследованном температурном интервале не обнаружено.

Эпоксидный клей Epotecny P102 (рис. 3) полимеризуется в две стадии (125 °С и 182 °С) и имеет высокую температурную устойчивость: начало термической деструкции клея имеет место при 339 °С (300 °С по документации). Однако этот клей дает большую усадку из-за большого значения температурной потери массы – 8,27% при 150 °С.

Полученные экспериментальные результаты для всех 14 образцов представлены в таблице.

Из таблицы видно, что в большинстве случаев изготовители завышают температуру деструкции производимых ими клеев. Также, с учетом полученных данных, представляет интерес анализ режимов сушки, рекомендуемых изготовителями.

Результаты дифференциально-термического анализа клеев
The results of differential thermal analysis of adhesives

Марка клея	Температура начала деструкции, °С	Температурная потеря массы, % (при 150 °С)	Количество стадий полимеризации	Температура стадий полимеризации, °С
Epotecny E505	+238 (+300)	1,8	2	1: +89 2: +118
Epotecny P102	+339 (+300)	8,3	2	1: +125 2: +182
Epotecny E207	+225 (+250)	0,2	1	+143
ЕРО-ТЕК Н74UNF	+226 (+250)	2	2	1: +84 2: +125
ЕРО-ТЕК Н77S	+256 (+250)	0,3	1	+83,5
ЕРО-ТЕК 353ND	+221 (+250)	2	2	1: +83,5 2: +124
Resbond 940LE	Свыше +400 (+1650)	4,6	2	1: +83 2: +106
Resbond 989F	Свыше +400 (+1650)	3,3	1	+98
Cerambond 618N	Свыше +450 (+1650)	1,1	3	1: +103 2: +140 3: +242
ВК-21	Свыше +300 (+1200)	5	1	+158
Анатерм 106	+175 (+200)	3	1	+102
К400	+230 (+300)	3	1	+51
ОС-52	Свыше +300 (+300)	0,5	1	+50
ОС-92	Свыше +300 (+300)	0,5	1	+66

Примечание: в скобках приведена температура по документации изготовителя.

Выработка эффективных режимов сушки клеев с учетом результатов дифференциально-термического анализа клеев

Рекомендованная температура сушки клеев ЕРОТЕК Н77S, Н74UNF, 353ND, Epotecny E505 составляет 150 °С, тогда как процессы полимеризации протекают в них при более низких температурах (таблица).

При высокой скорости сушки оба процесса полимеризации пойдут одновременно, что приведет к созданию условий для формирования неупорядоченной структуры отвержденного клея. Так как нагревание клея начинается на краях зазора, то из-за низкой теплопроводности стекла нагрев средней части зазора происходит с запаздыванием и полимеризация клея будет происходить в условиях замкнутого объ-

ема (рис. 4), в результате чего затвердевание клея происходит неравномерно с увеличением собственного объема клея в зазоре, что приведет к возникновению нормальных напряжений.

Таким образом, результатом высокой скорости сушки являются значительные нормальные напряжения. Эти эффекты особенно существенны для цилиндрических клеевых соединений.

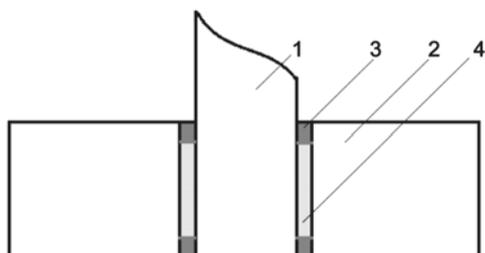


Рис. 4. Неравномерное отверждение клея при высокой скорости процесса полимеризации: 1 – стойка; 2 – основание; 3 – зона начала полимеризации; 4 – неотвержденный клей

Fig. 4. Uneven curing of the adhesive at high speed of polymerization process: 1 – stand; 2 – base; 3 – the start of the polymerization zone; 4 – uncured adhesive

При более медленном и равномерном протекании процессов полимеризации клеев за счет выдавливания малой части клея наружу из зазора будет происходить частичная релаксация внутренних напряжений.

В качестве примера использования данных дифференциально-термического анализа для снижения внутренних напряжений приведены результаты эксперимента с клеем E505.

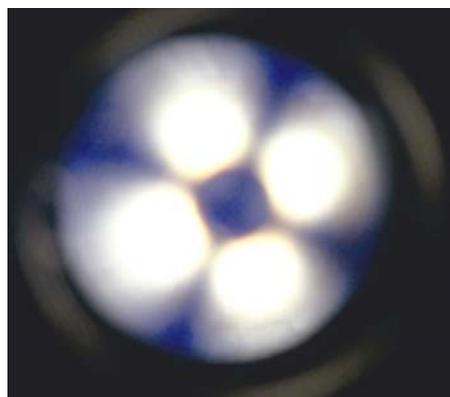
Первый тестовый узел сушился по стандартному режиму, рекомендованному изготовителем: при температуре 150 °С в течение 2 часов. Второй тестовый узел сушился в две стадии: при температуре +75 °С в течение 2 часов, затем температура медленно поднималась до 150 °С и узел сушился в течение 2 часов. Такой режим сушки обеспечивает последовательное протекание двух стадий отверждения, хорошо видных на рис. 1.

На рис. 5 представлены фотографии двух тестовых узлов, сделанные в поляризованном свете. Хорошо видно, что напряжения в основании узла «Б» гораздо меньше, чем в узле «А».

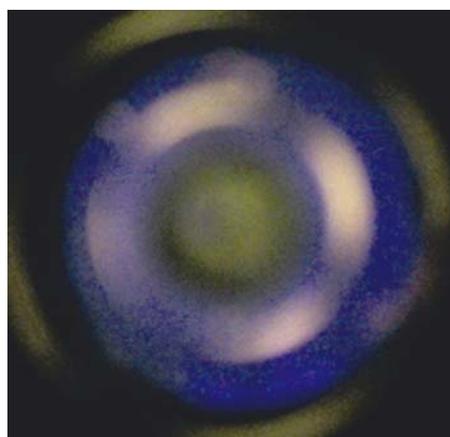
Необходимо отметить, что данный способ снижения напряжений может быть использован для соединений, выполненных клеями с достаточно низкой вязкостью. Керамические и неорганические клеи перед отверждением высушивают при комнатной температуре, вязкость их становится очень высокой, и поэтому снизить напряжения в клеевом шве описанным методом не представляется возможным.

Таким образом, внутренние напряжения, возникающие в клеевых соединениях в результате завы-

шенной скорости полимеризации, могут быть уменьшены путем снижения температуры полимеризации до минимально возможной, определяемой по данным дифференциально-термического анализа (см. таблицу).



a



b

Рис. 5. Тестовые узлы, выполненные по различным режимам сушки: а – рекомендованный изготовителем; б – разработанный по результатам дифференциально-термического анализа клея

Fig. 5. Test nodes of different drying modes: a – recommended by the manufacturer; b – designed according to the results of differential thermal analysis of adhesive

Заключение

В работе показано, что изготовители в большинстве случаев завышают максимальную рабочую температуру клеев и рекомендуемые ими условия сушки могут привести к значительным внутренним нормальным напряжениям, уменьшающим прочность клеевых соединений. Экспериментально показано, что снижение внутренних напряжений достигается уменьшением скорости полимеризации до минимально возможной.

Полученные в работе результаты дифференциально-термического анализа клеев позволяют выработать эффективные режимы сушки клеевых соединений, пригодных для сборки электронно-механических приборов.

Список литературы

1. Гарелина С.А., Гусев А.Л., Захарян Р.А., Казарян М.А., Феофанов И.Н. Вибрационная и ударная прочность клеевых соединений // Альтернативная энергетика и экология – ISJAEE. 2013. № 11. С. 81-88.
2. Гарелина С.А., Гусев А.Л., Захарян Р.А., Казарян М.А., Феофанов И.Н. К вопросу о пригодности промышленных клеев различных типов для сборки электронно-механических приборов // Альтернативная энергетика и экология – ISJAEE. 2014. № 21 (161). С. 80-85.
3. Захарян Р.А. Клеевые соединения в электронных и электронно-механических приборах: Дис. канд. техн. наук. Москва, 2014.

References

1. Garelina S.A., Gusev A.L., Zaharân R.A., Kazarân M.A., Feofanov I.N. Vibracionnaâ i udaraâ proçnost' kleevyh soedinenij // Al'ternativnaâ ènergetika i èkologiâ – ISJAEE. 2013. № 11. S. 81-88.
2. Garelina S.A., Gusev A.L., Zaharân R.A., Kazarân M.A., Feofanov I.N. K voprosu o prigodnosti promyšlennyh kleev različnyh tipov dlâ sborki èlektronno-mehaniçeskih priborov // Al'ternativnaâ ènergetika i èkologiâ – ISJAEE. 2014. № 21 (161). S. 80-85.
3. Zaharân R.A. Kleevye soedineniâ v èlektronnyh i èlektronno-mehaniçeskih priborah: Dis. kand. tehn. nauk. Moskva, 2014.

Транслитерация по ISO 9:1995

