

Венгер Е.Ф., Локшин М.М., Маслов В.П.

Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАН Украины. Украина, г. Киев

ТЕРМОПРОЧНАЯ КЛЕЕВАЯ КОМПОЗИЦИЯ, СОДЕРЖАЩАЯ МИКРО- И НАНОПОЛНИТЕЛИ

Анотація

Запропоновано новий спосіб модифікації властивостей з'єднань на основі епоксикремнийорганічного клею через одночасне введення у клейову композицію мікро- та нанорозмірних наповнювачів. Досліджено термостійкість з'єднань в залежності від концентрації наповнювачів. Показано, що додаткове введення 20 об. % нановимірного порошку ZrO_2 , легованого 3%-ного Y_2O_3 у склад клею К-300, який містить стандартний мікророзмірний наповнювач BN або TiO_2 збільшує термостійкість клеєвого з'єднання більш ніж у три рази.

Abstract

The new method of epoxy silicon glue modification via micro and nano sized fillers simultaneous adding to glue composition is putting forward. The glue bonding thermal durability depending on fillers concentration has been researched. It has been revealed that adding nano sized ZrO_2 doped 3% Y_2O_3 filling powder to K-300 glue composition containing the standard micron sized BN or TiO_2 filler results in more than three times increasing of the glue bonding thermal durability.

Введение

В настоящее время интенсивно изучается возможность улучшения свойств композиционных материалов путем введения в их состав различных наполнителей, содержащих наноразмерные частицы.

Известно, что замена микроразмерных наполнителей в композитных материалах на наноразмерные приводит к существенному улучшению физических свойств композитов [1]. В клеевые композиции наполнитель добавляют для уменьшения усадки при отверждении, снижения связанных с усадкой внутренних напряжений, улучшения термостойкости, повышения плотности соединения и снижения расхода клея [2]. Введение в клеевую композицию углеродных наноразмерных наполнителей позволяет увеличить начальную прочность, эластичность клеєвого шва, улучшить адгезию [3].

Авторами настоящей работы впервые предложен новый способ модификации свойств клеєвых композиций, который заключается в том, что в состав композиции вводят микро- и наноразмерные наполнители одновременно и добиваются улучшения свойств композиции, подбирая соотношение их концентраций [4]. Предложение основывалось на предположении, что присутствие в композиции наполнителей разного размера должно приводить к повышению плотности структуры клеєвого шва, а наличие микрочастиц повышает прочность соединения в большей степени, чем при введении только наночастиц.

В настоящей работе исследована термическая прочность соединений на эпоксидной клеєвой композиции, модифицированной микро-, и наноразмерными наполнителями одновременно.

Выбор эпоксидных клеєв как матриц для создания термостойких нанокомпозиций объясняется тем, что этот класс клеєв имеет наиболее высокие значения как кратковременной, так и длительной прочности. Так, по данным [2], снижение прочности соединений на эпоксидном клеє ВК-32-ЭМ (отвердитель — малеиновый ангидрид) после хранения в течение 5 лет в складских условиях и на открытой площадке составило, соответственно, 16% и 27% при температуре 20°C. Снижение прочности соединений на кремнийорганическом клеє после воздействия климатических факторов в течение 5 лет не превышает 10%.

Эксперимент

В качестве основы при составлении клеєвой композиции в наших экспериментах использовался трехкомпонентный клей К-300, в состав которого входят эпоксикремнийорганическая смола, аминный отвердитель и порошковый наполнитель нитрида бора или окиси титана с размерами микрочастиц 30–40 мкм. Дополнительно в состав композиции добавляли различные концентрации наноразмерного порошка диоксида циркония (ZrO_2), легированного 3%-ного оксида иттрия (Y_2O_3), размер частиц порошка составлял 10–15 нм.

Исследовали прочность клеєвых соединений деталей из оптического ситалла СО-115М и стек-

локерамики Zerodur с практически нулевым коэффициентом термического расширения. Прочность соединения склеенных деталей измеряли после термообработки в муфельной печи на воздухе при температуре 250°C в течение 2 часов.

Эксперименты показали, что прочность соединения с использованием клея К-300 стандартного состава, содержащего микронаполнитель, но не содержащего нанонаполнитель, не превышала 10 МПа. С увеличением объемного содержания наноразмерного наполнителя от 5 до 20 об. % термическая прочность соединения увеличивалась. При содержании нанонаполнителя в количестве 20 об. % прочность клеевого соединения после термообработки сохранялась вплоть до усилий разрыва 35 МПа. При количестве нанонаполнителя более 20 об. % клеевая композиция становилась чрезвычайно вязкой, что затрудняло нанесение на соединяемые поверхности равномерного слоя клея и получение минимально тонких клеевых швов.

Обсуждение экспериментальных результатов

Повышенную термическую прочность найденной клеевой композиции можно объяснить совместным влиянием нескольких факторов.

Во-первых, плотность структуры клеевого шва должна повышаться по сравнению со стандартным составом, вследствие того, что наночастицы заполняли свободный объем между микрочастицами стандартного наполнителя. Тонкий клеевой шов, содержащий частицы наполнителя, в общем случае можно схематически представить как неупорядоченную плотноупакованную структуру, состоящую из твердых сфер. Свободный объем в такой структуре присутствует в виде регулярных тетраэдрических и октаэдрических пустот, характерных для идеальной плотной упаковки шаров, и пустот типа вакансий (отсутствие шаров). Размеры регулярных тетраэдрических пустот составляют $\sim 0,225 R$, октаэдрических — $\sim 0,414 R$, вакансий — $\sim R$, где R — радиус сфер [5].

При использовании наполнителей, размер которых составляет десятки микрон, размер пустот также измеряется в микронах. Реальный размер частиц нанонаполнителя на три порядка меньше, поэтому наночастицы, введенные в достаточной концентрации, заполняют все пустоты между микрочастицами.

Рис. 1 (а, б) иллюстрирует, каким образом одновременное введение в клеевую композицию микро- и нанонаполнителя позволяет увеличить плотность клеевого шва.

Частицы наполнителей на рисунке представлены в виде твердых сфер различного диаметра. Если доля нерегулярных пустот невелика, кон-

центрация наночастиц, необходимая для их заполнения должна составлять 20–40% объема клеевого шва [5].

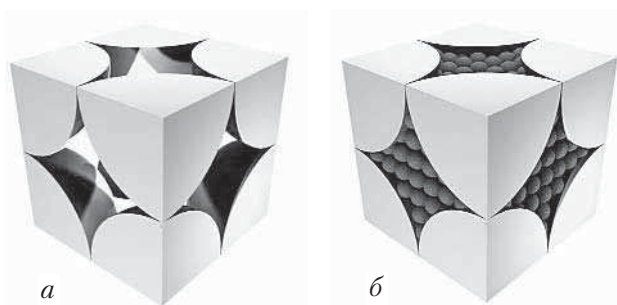


Рис. 1. Схема плотной упаковки шаров одинакового размера (а) и шаров двух размерных категорий: микро- и нано- (б)

Известно, что модель твердых сфер была использована для описания атомных структур аморфных металлических сплавов типа «металл-металлоид» в работе [6]. Допущение о том, что атомы металлоида заполняют пустоты между атомами металла, большими по размерам, чем атомы металлоида, позволило количественно оценить оптимальное для достижения плотной структуры сплава содержание металлоида на уровне 20 об. %.

Во-вторых, ранее в работе [7] было установлено, что при полимеризации кремнийорганического эпоксидного клея возникают ионные связи типа Si-O между гидроксильными группами, находящимися на твердой поверхности стеклокерамики, ситалла или частиц наполнителя, и кремнием, который входит в состав кремнийорганической смолы. В результате образуется слой клея, химически связанный с поверхностью твердых тел. Количество ионных связей Si-O и, соответственно, доля упрочненных связей пропорциональны суммарной площади поверхностей, которые контактируют с кремнийорганической смолой, т. е. прочность соединения в случае, показанном на рис. 1, б должна быть выше, чем в случае рис. 1, а.

Эксперименты показали, что введение в клеевую композицию только наноразмерного наполнителя приводит к повышению термической прочности не более, чем на 20–30%. Этот результат может быть объяснен тем, что прочность соединения определяется не только плотностью структуры соединительного шва, но и прочностью частиц самого наполнителя. Физические механизмы, определяющие поведение материала при механических нагрузках, при переходе в нанометрический диапазон размеров, могут изменяться. Так, закон Холла-Петча, в соответствии с которым при уменьшении размеров частиц механическая прочность материала возрастает, действует до размера частиц 100 нм, а при дальнейшем уменьшении их размера не выполняется (аномальный закон

Холла-Петча) [8]. Таким образом, зависимость механической прочности материала от линейных размеров его структурных составляющих имеет куполообразную форму. Поэтому механическая прочность частиц наноразмерного наполнителя может быть ниже, чем механическая прочность частиц микроразмерного наполнителя, и эффект увеличения прочности клеевого шва при добавлении в клеевую композицию только наноразмерного наполнителя оказывается существенно меньшим, чем при добавлении одновременно нано- и микроразмерных наполнителей в предлагаемых авторами концентрациях.

Использованный нами подход к модификации клея К-300 может быть рекомендован для создания новых композиций на основе других клеев.

Выводы

Впервые на примере клея К-300, содержащего наполнители, показано, что свойства клеевых композиций и соединений на их основе могут быть эффективно модифицированы путем одновременного введения в состав композиции частиц наполнителей разного размера — микронных и наноразмерных.

Литература

1. *Hanemann T., et al.*, IEE Proceedings — Nanobiotechnology. — V. 15, Issue 4 (2004), 167–172.
2. *Кардашов Д. А.* Полимерные клеи / Д. А. Кардашов, А. П. Петрова. — М.: Химия, 1983. — 256 с.
3. *Sobolev K.* Nanomaterials and nanotechnology for high-performance cement composites, Proceedings of ASI / К. Sobolev, I. Flores, R. Hermosillo.
4. *Патент* на корисну модель 20427 Україна, МПК7 C09J 163/00, C08L 63/00. Клейова композиція «Сапфір» / Венгер Є. Ф., Локшин М. М., Масов В. П. заявл. 10.08.06; опубл. 15.01.2007, бюл. № 1.
5. *Закис Ю. Р., Клява Я. Г.* О свободном объеме в конденсированном веществе. Физика и химия стекла, 1987, т. 13, № 3, с. 321–328.
6. *Судзуки К.* Аморфные металлы / К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото. — М.: Энергоатомиздат, 1985. — 353 с.
7. *А. П. Жужнева, В. П. Маслов, В. Г. Олейник* Исследование взаимодействия клея К-400 с металлом и кварцем методом инфракрасной спектроскопии МНПВО // Оптико-механическая промышленность, 1981 г., № 4, с. 15–16.
8. *K. S. Kumar, H. Van Swygenhoven, S. Suresh* Mechanical behavior of nanocrystalline metals and alloys Acta Materialia 2003, 51, p. 5743–5774.