

4. Okamura H., Aota K., Ezumi M. Friction stir welding of aluminum alloy and application to structure // J. of Jap. Institute of Light Metals. – 2000. – 50, №4. – P. 166–172.
5. Arbogast W.J. Friction stir welding. After a decade of development // Welding J. – 2006. – 85, №3. – P. 28–35.
6. Watanabe H., Takayama H., Yanagisawa A. Joining of aluminum alloy to steel by friction stir welding // J. of materials proc. technology. – 2006. – 178. – P. 342–349.
7. Influence of friction stir welding parameters on grain size and formability in 5083 aluminum alloy / T. Hirata, T. Oguri, H. Hagino et al. // Materials Sci. and Engineering. – 2007. – A456. – P. 344–349.
8. Interfacial reaction in steel-aluminum joints made by friction stir welding / W.-B. Lee, M. Schmuecker, U.A. Mercardo et al. // Scripta Mater. – 2006. – 55. – P. 35–358.
9. Microstructure of friction stir welding of aluminium alloy to magnesium alloy / A. Kosta, R.S. Coelho, J. dos Santos, A.R. Pyzallac // Ibid. – 2000. – 66. – P. 953–956.
10. Kwon Y.J., Shigematsu I., Saito N. Dissimilar friction stir welding between magnesium and aluminium alloys // Materials Letters. – 2008. – 62. – P. 3827–3829.
11. Effect of friction stir welding parameters on the microstructure and mechanical properties of the dissimilar Al—Cu joints / P. Xue, D.R. Ni, D. Wang et al. // Materials Sci. and Engineering. – 2011. – 528. – P. 4683–4689.

Поступила 10.07.14

УДК 621.921:547.639

**В. С. Гаврилова¹; Е. А. Пашенко, д-р. техн. наук¹;
В. И. Штомпель, д-р. хим. наук²; А. М. Кошкин¹; А. Г. Довгань¹**

¹Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

²Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, г. Киев

ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ И МАТЕРИАЛОВ СУБСТРАТА НА СТРУКТУРУ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ ЭПОКСИДНО-ПОЛИСИЛОКСАНОВОГО КОМПОЗИТА

Представлены результаты рентгеноструктурных исследований эпоксидно-полисилоксанового композита, модифицированного нанодисперсным оксидом кремния и высокодисперсным углеродным наполнителем в исходном состоянии, на поверхности стали 45 и титанового сплава ВТ1-0. Показано, что химические связи образуются между полярными группами полимерной матрицы и атомами кислорода на поверхности пластин из титанового сплава, тогда как при нанесении композита на сталь химического взаимодействия между ними не происходит

Ключевые слова: эпоксидно-полисилоксановый композит, аморфная структура, аморфно-кристаллическая структура, микрогетерогенная структура, малоугловое и широкоугловое рассеяние рентгеновских лучей.

Введение

Актуальной проблемой триботехнического материаловедения эпоксидных композиционных материалов является поиск наполнителей и разработка способов их введения в полимерную матрицу для улучшения эксплуатационных свойств полимерных покрытий в зависимости от условий работы пар трения. В свою очередь, эксплуатационные свойства зависят от физико-химических характеристик полимера, которые определяются

структурой, сформированной в результате взаимодействия между полимерной матрицей, наполнителями и веществами изделий, на которые наносятся покрытия.

В данной работе представлены результаты рентгеноструктурного исследования эпоксидного нанокompозита с разным содержанием нанодисперсного оксида кремния в присутствии высокодисперсного углеродного наполнителя в исходном состоянии, а также при нанесении на подложки из стали 45 и титанового сплава ВТ1-0. Полученные данные имеют большое значение для разработки антифрикционного материала с повышенной адгезией к титановым сплавам и высокой износостойкостью при холодном пластическом деформировании изделий из них.

Методика эксперимента

Для исследований были изготовлены четыре исходных образца нанокompозитов на основе эпоксидного полимера сетчатого строения из 1 или 3% (мас.) наноразмерного наполнителя в отсутствие или при наличии высокодисперсного углеродного наполнителя (графита) в их составе. Указанные четыре образца нанокompозитов были также нанесены тонким слоем на поверхность стали 45. Были также исследованы два образца нанокompозитов из 3% (мас.) наноразмерного наполнителя, как при наличии, так и при отсутствии высокодисперсного углеродного наполнителя (графита), которые наносились тонким слоем на поверхность титанового сплава ВТ1-0, и один образец нанесенного таким же образом нанокompозита, в состав которого входят 1% (мас.) наноразмерного наполнителя и высокодисперсный углеродный наполнитель.

Аморфную и аморфно-кристаллическую структуру нанокompозитов исследовали методом широкоугольного рассеяния рентгеновских лучей с помощью дифрактометра ДРОН-4-07. Исследования проводили с применением рентгенооптической схемы Брегга-Брентано (на «отражение» первичного пучка излучения от поверхности образцов).

Микрогетерогенную структуру (на наноразмерном уровне) четырех чистых образцов нанокompозитов исследовали методом малоугольного рассеяния рентгеновских лучей с использованием камеры КРМ-1, которая конструктивно позволяет выполнять только исследования объема образцов (при прохождении первичного пучка излучения через образец). Исследования осуществляли со щелевой коллимацией первичного пучка по методу Кратки. Геометрические параметры камеры удовлетворяли условиям бесконечной высоты первичного пучка излучения [1]. Экспериментальные профили интенсивности нормировали на величину фактора ослабления первичного пучка излучения образцами полимеров, а также на их рассеивающий объем.

Все рентгеноструктурные исследования проводили в $\text{CuK}\alpha$ -излучении, монохроматизированном Ni-фильтром, при температуре $T = 22 \pm 2$ °С.

Результаты исследований и их обсуждение

При проведении анализа широкоугольных рентгеновских дифрактограмм исходных образцов нанокompозитов (рис. 1) обнаружено, что при наличии в составе этих образцов лишь наноразмерного порошка на дифрактограммах имеет место проявление одного дифракционного максимума диффузного типа (аморфного гало), угловое положение ($2\theta_m$) которого составляет $16,8^\circ$. Этот дифракционный максимум указывает на ближнее упорядочение при трансляции в пространстве междуузловых молекулярных цепей эпоксидного полимера (ЭП), т.е. на их аморфную структуру.

Среднее расстояние d между слоями междуузловых молекулярных цепей в объеме ЭП составляет $0,53$ нм в соответствии с уравнением Брегга

$$d = n\lambda(2\sin\theta_m)^{-1},$$

где n – порядковый номер дифракционного максимума, для полимеров принимается $n = 1$ вследствие релаксационного характера (протекания во времени) процессов структурообразования в их объеме, λ – длина волны характеристического рентгеновского излучения (для $\text{CuK}\alpha$ излучения $\lambda = 0,154$ нм).

Отсутствие вторичного по интенсивности дифракционного максимума диффузного типа в области углов рассеяния от 4° до 10° дает основание судить о редкосшитости эпоксидного полимера, играющего роль полимерной матрицы нанокомпозитов. Отметим, что проявление наноразмерного наполнителя на рентгеновских дифрактограммах нанокомпозитов отсутствует. Введение высокодисперсного графитового порошка в объем нанокомпозитов обуславливает появление на их дифрактограммах ряда дифракционных максимумов дискретного типа (судя по угловой ширине), характеризующих его кристаллическую структуру. Эффективный размер (порядок величины) L кристаллитов графита составляет 21 нм. Расчеты проводили по наиболее интенсивному синглетному максимуму ($2\theta_m = 26,6^\circ$) в соответствии с уравнением Шеррера [2]:

$$L = K\lambda(\beta\cos\theta_{max})^{-1},$$

где K – постоянная, величина которой зависит от формы кристаллитов (при неизвестной их форме $K = 0,9$), β – угловая полуширина (ширина на половине высоты) i -го дифракционного максимума.

Для более полной характеристики структуры образцов нанокомпозитов, исследовали наличие в их объеме микрообластей гетерогенности наноразмерного типа. Профили интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновских лучей образцов нанокомпозитов были представлены как в виде графиков зависимости J от 2θ (рис. 2), так и графиков Руланда [3] $s^3J(s)$ от s^3 , где $s = \lambda^{-1}(2\sin\theta)$ – значение волнового вектора в пространстве обратной решетки, а J – интенсивность рассеяния без внесения коллимационной поправки (при щелевой коллимации). При проведении анализа профилей обнаружено, что все образцы нанокомпозитов характеризуются микрогетерогенной структурой, т.е. контраст электронной плотности $\Delta\rho \neq 0$ ($\Delta\rho = \rho - \langle\rho\rangle$, где ρ и $\langle\rho\rangle$ – локальное и среднее значения в двухфазовой системе). Последнее указывает на существование в объеме нанокомпозитов (независимо от присутствия высокодисперсного порошка графита), по крайней мере, двух типов микрообластей гетерогенности наноразмерного типа, которые характеризуются различной величиной ρ . Этими микрообластями могут быть частицы наноразмерного наполнителя и полимерной матрицы. Последние образуются при равномерном распределении по объему частиц наполнителя. Отсутствие интерференционного максимума на профилях интенсивности (рис. 2) указывает на стохастический характер распределения микрообластей по объему нанокомпозитов. Оценку величины эффективного размера микрообластей гетерогенности осуществляли путем определения такого структурного параметра, как диапазон гетерогенности (“range of inhomogeneity” [4]) l_p , по методу авторов работы [3]. Этот параметр непосредственно связан с усредненным диаметром микрообластей гетерогенности в двухфазовой системе ($\langle l_1 \rangle$ и $\langle l_2 \rangle$):

$$l_p = \varphi_2 \langle l_1 \rangle = \varphi_1 \langle l_2 \rangle,$$

где φ_1, φ_2 – объемные доли микрообластей ($\varphi_1 + \varphi_2 = 1$). Как показала оценка, величина l_p мало зависит от концентрации наноразмерного наполнителя в нанокомпозите и составляет 10 ± 2 нм.

При сопоставлении широкоуголовых рентгеновских дифрактограмм (рис. 3) исходных образцов нанокомпозитов и нанесенных тонким слоем на поверхность пластин стали 45 обнаружено, что взаимодействие нанокомпозита и подложки **отсутствует**. Об этом свидетельствует одинаковое угловое положение ($2\theta_m = 44,8^\circ$) единственного дифракционного максимума (в области углов рассеяния от 30 до 60°), полученного в используемом $\text{CuK}\alpha$ излучении, который относится к стали 45 на дифрактограммах нанокомпозитов, нанесенных на пластины из стали 45, и самой стали (кривые 3–5). Следует отметить, что интенсивность проявления дифракционного максимума диффузного типа ($2\theta_m = 16,8^\circ$), характеризующего аморфную структуру полимерной матрицы, зависит от толщины пленки нанокомпозита, находящейся на поверхности пластин стали 45 (рис. 3 б, кривая 3).

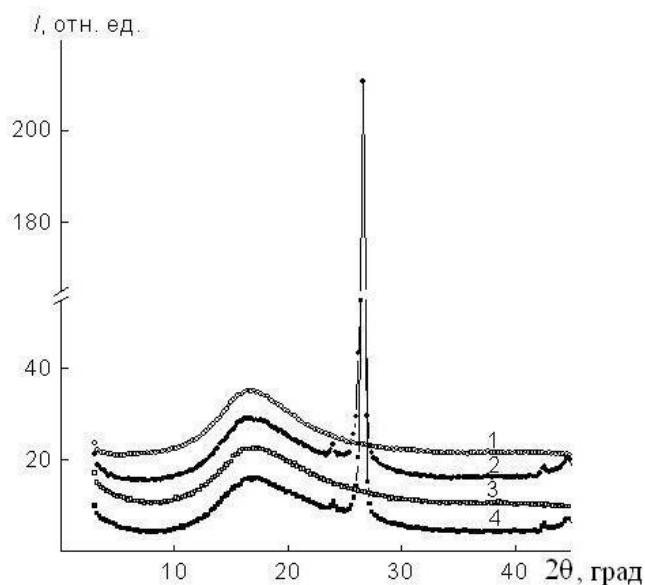


Рис. 1. Широкоугольные рентгеновские дифрактограммы исходных образцов нанокompозитов, содержащих 1 (1, 2) или 3% (мас.) (3, 4) наноразмерного наполнителя, при отсутствии (1, 3) и при наличии (2, 4) высокодисперсного углеродного порошка

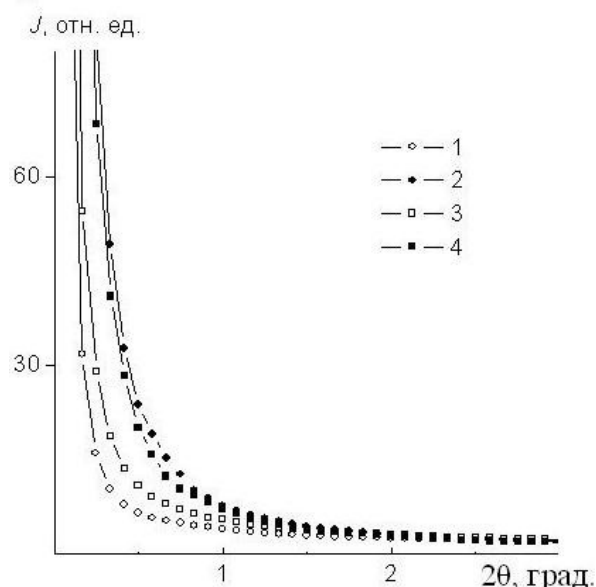
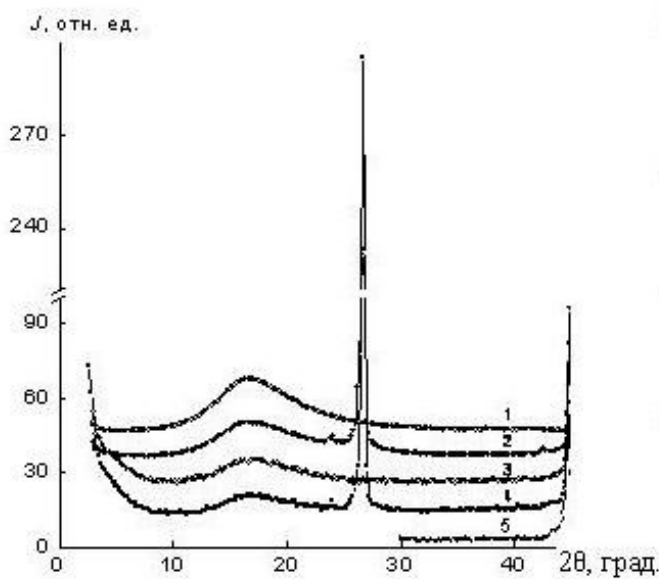
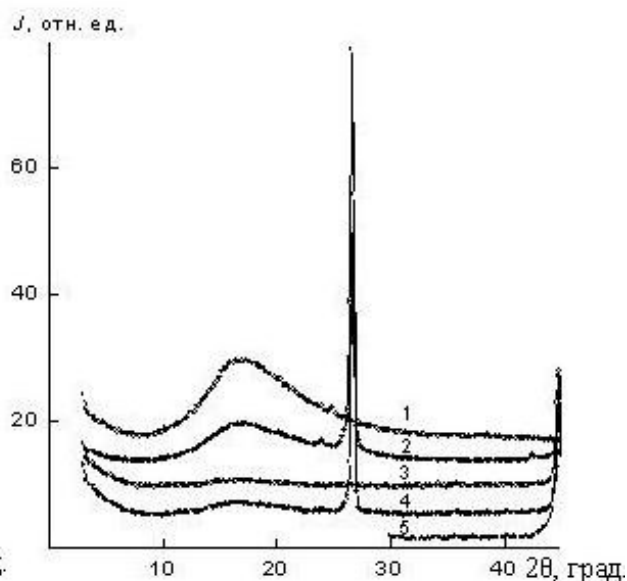


Рис. 2. Профили интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновских лучей нанокompозитов, содержащих 1 (1, 2) или 3 мас.% (3, 4) наноразмерного наполнителя в отсутствие (1, 3) и при наличии (2, 4) высокодисперсного порошка графита



а



б

Рис. 3. Широкоугольные рентгеновские дифрактограммы нанокompозитов, содержащих 1 (а) или 3% (мас.) (б) наноразмерного порошка: исходные образцы (1, 2) и нанесенные на поверхность стали 45 (3, 4) при отсутствии (1, 3) и наличии дисперсного порошка (2, 4) в их составе; 5 – сталь 45

В свою очередь, при проведении анализа рентгеновских дифрактограмм сопоставление исходных образцов нанокompозитов и нанесенных на поверхность пластин из титанового сплава ВТ1-0 (рис. 4) обнаружено существование взаимодействий полимерной матрицы с оксидной поверхностью подложки, по-видимому, за счет связей между полярными группами полимерной матрицы и атомами кислорода оксидной пленки,

существующей на поверхности пластин из титанового сплава. Об этом свидетельствует изменение соотношения интенсивностей дифракционных максимумов ($2\theta_m = 35,2^\circ$, $38,6^\circ$ и $40,3^\circ$) и раскрытие мультипленного максимума при $2\theta_m = 35,2^\circ$ (кривые 2 и 2, 3), которые характеризуют кристаллическую структуру титанового сплава.

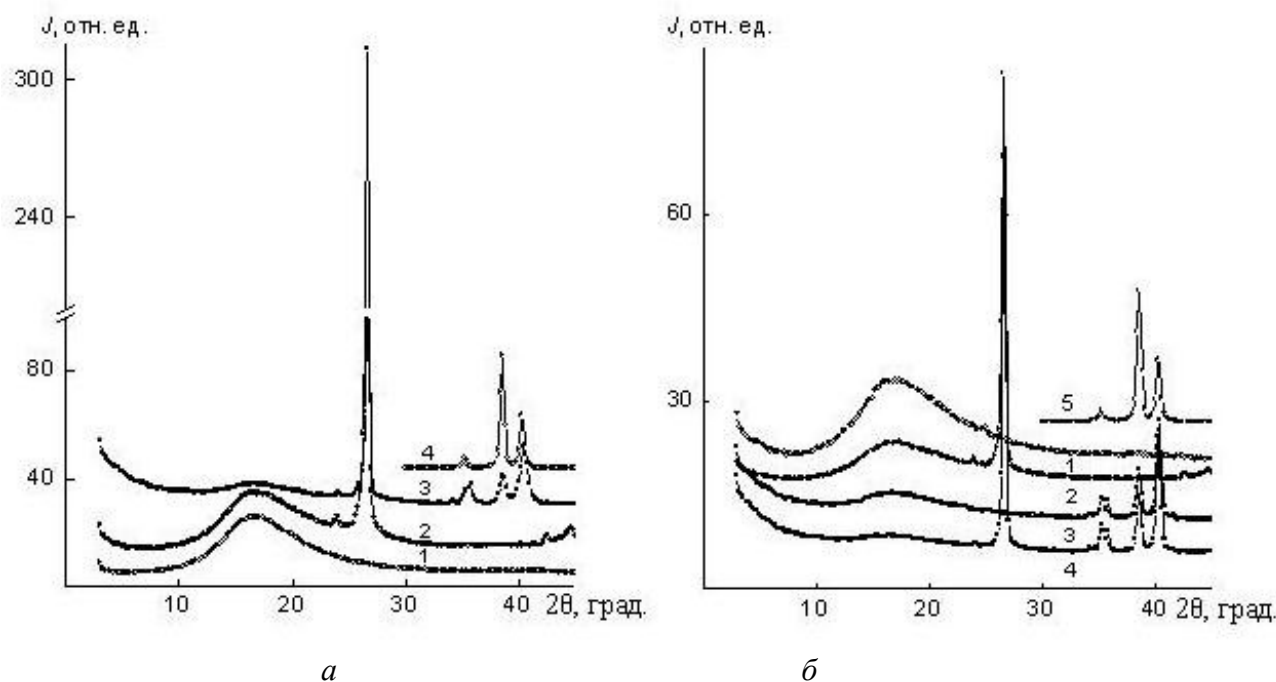


Рис. 4. Широкоугольные рентгеновские дифрактограммы нанокompозитов, содержащих 1 (а) или 3 % (мас.) (б) наноразмерного порошка: исходные образцы (1, 2) и нанесенные на поверхность титанового сплава (3, 4) в случае отсутствия (1, 3) или наличия дисперсного порошка (2, 4) в их составе, 5 – титановый сплав VT1-0 (4 и 5)

Выводы

Таким образом, проведенные исследования показали, что эпоксидный полимер, используемый в качестве матрицы нанокompозитов, имеет аморфную структуру, при этом наноразмерный наполнитель не имеет структурного проявления, что обусловлено его низкой концентрацией в полимерной матрице.

Независимо от концентрации этого наполнителя в нанокompозитах последние характеризуются существованием в их объеме микрообластей гетерогенности, при этом эффективный размер этих областей составляет $l_p = 10 \pm 2$ нм. Обнаружено взаимодействие нанокompозитов с поверхностью титанового сплава VT1-0.

Наведено результати рентгеноструктурних досліджень епоксидно-полісилоксанового композиту, модифікованого нанодисперсним оксидом кремнію і вискодисперсним вуглецевим наповнювачем в початковому стані, на поверхні сталі 45 і титанового сплаву VT1-0. Показано, що хімічні зв'язки утворюються між полярними групами полімерної матриці і атомами кисню на поверхні пластин з титанового сплаву, тоді як при нанесенні композиту на сталь хімічної взаємодії між ними не відбувається

Ключові слова: епоксидно-полісилоксановий композит, аморфна структура, аморфно-кристалічна структура, мікрогетерогенна структура, малокутове і ширококутове розсіювання рентгенівських променів.

The results of X-ray diffraction studies of epoxy-polysiloxane composite modified by nanodispersed silicon oxide and finely carbon fill in the initial state, on the surface of 45 steel and titanium alloy VT1-0 are presented. It was shown that chemical bonds are formed between the

polar groups of the polymer matrix and the oxygen atoms on the surface of titanium alloy plates, whereas when composite is applied on steel the chemical interaction between them is absent.

Key words: epoxy-polysiloxane composite, amorphous structure, amorphous-crystalline structure, microheterogeneous structure, small-angle and wide-angle X-ray scattering.

Литература

1. Kratky O., Pilz I., Schmitz P.J. Absolute intensity measurement of small-angle x-ray scattering by means of a standard sample // J. Colloid Interface Sci. –1966. –Vol. 21, No 1. – P.24–34.
2. Гинье А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика: Пер. с англ. – М.: Физматгиз, 1961. – 604 с.
3. Perret R., Ruland W. Eine verbesserte Auswertungsmethode für die Röntgenkleinwinkelstreuung von Hochpolymeren // Kolloid Z. – Z. Polymere. –1971. – В. 247, – Н1–2. – S. 835–843.
4. Guinier A., Fournier G. Small-angle scattering of X-rays. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1955. –268 p.

Поступила 10.07.14

УДК 621.921

С. А. Кухаренко, канд. техн. наук, **В. Н. Ткач**, д-р физ.-мат. наук,
А. Г. Довгань, **Е. А. Барановская**

Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФфуЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ КОНТАКТЕ ЩЕЛОЧНОСИЛИКАТНЫХ И СВИНЦОВЫХ СТЕКОЛ

Изложены и обобщены основные результаты исследования диффузионных процессов на межфазной границе, образованной расплавами щелочносиликатных и свинцовых стекол.

Ключевые слова: стекло, кристаллизация, стеклообразивные композиты, диффузия, межфазная граница.

Введение

Легкоплавкие стеклообразующие системы широко используют в качестве связующих для разработки композиционных материалов различного функционального назначения. Регулируя процессы взаимопроникновения ионов, которые развиваются в стеклообразующих системах, путем варьирования составов и режимов термообработки многокомпонентных стекол получают стеклообразивные композиты инструментального назначения с необходимыми физико-механическими свойствами.

Результаты анализа литературных источников по диффузии в стеклах показали, что основное внимание в них уделяется изучению влияния состава стекла на коэффициент самодиффузии щелочного катиона [1–4]. Однако вопросы кинетики взаимодействия различных по составу стеклообразующих расплавов, связанной с диффузией катионов и подвижностью анионной матрицы расплава, не исследуются. Диффузионная подвижность ионов в стеклах сравнительно мало изучена. Это относится прежде всего к механизму диффузии ионов, связи диффузии с другими физико-химическими свойствами и структурой стекла.

В связи с изложенным исследование взаимодействия катионов щелочных, щелочноземельных металлов с одной стороны и катионов свинца и цинка – с другой, в