

*Химические науки***НАУКОЕМКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕЗА И КОНТРОЛЯ СВОЙСТВ ПОЛИАКРИЛАТОВ – НОВЫХ КОНСЕРВАНТОВ ПАМЯТНИКОВ**

Емельянов Д.Н.

*Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского*

Принципиальной особенностью требований к полимерам, используемым для реставрации памятников, является высокая чистота исходных продуктов их синтеза, а также растворителей и вспомогательных материалов.

Сформулировано обоснование технических требований (условий) для использования (мет)акриловых полимеров и сополимеров в реставрации и консервации.

1. Полимеры должны быть прозрачными, бесцветными, должны сохранять стабильность этих свойств долгое время. При необходимости полимеры должны полностью удаляться из экспоната методом растворения или другим методом, обеспечивающим сохранность экспоната.

2. Полимеры не должны химически реагировать с экспонатом, должны быть растворимы в нетоксичных растворителях, устойчивы к старению под действием света и тепла. Полимерные материалы должны быть с необходимыми физико-механическими и термомеханическими свойствами.

3. Композиции на основе (мет)акриловых полимеров (с наполнителями, пигментами, добавками различного назначения) должны иметь заданные температуры размягчения и текучести, должны обладать определенными структурно-механическими свойствами, высокой адгезией к реставрируемому материалу памятника, способностью к нанесению на экспонат в виде лака, клея, эмали, мастики, пасты, защитного покрытия.

4. К числу специфических требований относится сохранение фактуры экспоната при нанесении полимера, создание необходимой газо- и влагопроницаемости, совместимость с ранее использованными консервантами, устойчивость к биокоррозии и некоторые другие характеристики.

С учетом указанных требований разработана технология синтеза и контроля (мет)акриловых (со)полимерных консервантов. Разработаны методы анализа химических и физико-механических свойств (со)полимеров.

Синтез полиакрилатных консервантов проводится преимущественно методом радикальной полимеризации. Продукт реакции должен быть в виде раствора или легкорастворимого порошка, латекса, органодисперсии. Технически синтез проводится методами эмульсионной, суспензионной или растворной полимеризации. Реакция осуществляется в эмалированных или стеклянных реакторах при тщательном контроле температуры. Гетерогенные процессы эмульсионной или суспензионной полимеризации проводятся в водной среде в присутствии поверхностно активных веществ или стабилизаторов эмульсии, а также водорастворимых или органорастворимых инициаторов, со-

ответственно. Используемые для такого синтеза мономеры обычно плохо растворимы в воде. Продукт реакции – порошок или латекс полимера являются удобными формами для использования в консервации. Другим методом полимеризации смесей мономер-инициатор в растворителях получают готовый к употреблению консервант – раствор полимера.

В докладе рассмотрены конкретные условия (со)полимеризации (мет)акрилатов, позволяющие регулировать молекулярную массу и состав (со)полимеров, их термомеханические и физико-механические свойства с учетом специфических требований к консервантам. Даны конкретные значения для оценки и контроля параметров, определяющих качество полиакрилатных консервантов.

Работа представлена на II научную конференцию с международным участием «Производственные технологии», 6-9 декабря 2004г. Рим (Италия)

СОСТАВ И СТРУКТУРА ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ ЭЛЕКТРОИСКРОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА СТАЛИ 45

Лунева В.П., Глабец Т.В., Козырь А.В.

*Благовещенский государственный
педагогический университет,
Дальневосточный военный институт,
Благовещенск*

Электроискровое легирование (ЭИЛ) позволяет при значительном сокращении расходов ценных металлов создать поверхностные слои с высокими эксплуатационными характеристиками [1,2]. При электроискровом легировании происходят перенос и осаждение эродированного при искровом разряде материала анода на поверхность катода, который при этом обогащается элементами, входящими в состав анода и межэлектродной среды.

Целью настоящего исследования являлось изучение процесса формирования легированного слоя, структуры и качества сформированных покрытий.

Электроискровое легирование осуществлялось на установке IMES 01-2, разработанной в Институте материаловедения ХНЦ ДВО РАН, позволяющей варьировать энергетические параметры процесса. В данном эксперименте представлены результаты, полученные при энергии ЭИЛ – 0,054 Дж и 0,512 Дж. Время формирования поверхностного слоя (ПС) составляло 3 мин/см².

Материалом основы (катод) служила сертифицированная сталь 45, как наиболее распространенный конструкционный материал, используемый для изготовления ответственных деталей машин. В качестве легирующих электродов (анодные материалы) нами были выбраны хромоникелевые стали и сплавы: сталь 12X18H10T - аустенитного, сталь 08X22H6T - аустенитно-ферритного, сталь 14X17H2 - мартенситно-ферритного, сталь 20X13 и сталь 12XH3A – мартенситного класса и никелевый сплав X20H80. Для определения влияния состава анода на свойства покрытий, сформированных хромоникелевыми сплавами, ис-

пользовали чистые металлы Cr и Ni, а также твердый сплав ВК8.

Для выявления закономерностей формирования поверхностного слоя при ЭИЛ стали 45 хромоникелевыми электродными материалами проведены исследования кинетики массопереноса на катоде. Суммарный привес катода можно использовать для характеристики покрытия, так как он отражает динамику массопереноса легирующего материала на сталь 45. Изменение массы электродов в процессе легирования контролировали гравиметрическим методом, регистрировались изменения массы катода Δ_k и массы анода Δ_a .

Из полученных экспериментальных данных установлено, что суммарный привес катода Δ_k со временем изменяется и зависит от состава легирующего материала. Можно отметить, что Δ_k имеет только положительные значения для всех хромоникелевых электродов на обоих режимах, т.е. отсутствует порог хрупкого разрушения t_x . В классическом представлении процесса упрочнения во времени, порог хрупкого разрушения (t_x) характеризует начало разрушения сформированного слоя с последующим уменьшением массы образца. Отсутствие t_x при ЭИЛ хромоникелевыми сталями, сплавом Х20Н80 и металлами объясняется тем, что электродные материалы в процессе легирования претерпевают высокотемпературные фазовые полные или частичные превращения с образованием неограниченно твердых растворов легирующих элементов Cr и Ni в α -железе, т.к. близки кристаллические решетки и размеры атомов и ионов легирующих элементов и железа. В случае легирования стали 45 сплавом ВК8 наступает порог хрупкого разрушения измененного поверхностного слоя (ИПС) $t_x = 13$ мин.

Однако, при легировании сплавом Х20Н80, 12Х18Н10Т, сталью 45, Cr и ВК8, можно наблюдать снижение Δ_k , что свидетельствует об образовании вторичных эрозионноустойчивых соединений на аноде, возникающих за счет воздействия межэлектродной среды и импульсных термомеханических нагрузок. Это связано не с ухудшением формирования ЛС, а с уменьшением количества эродированного материала анода при удалении вторичных соединений.

Наибольший суммарный привес $\Sigma\Delta_k$ (рис. 2) среди хромоникелевых сталей достигнут при ЭИЛ сталью 12Х18Н10Т, который составил $3,13 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3$ и $5,8 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3$, при этом суммарное изменение массы анода значительно выше ($\Sigma\Delta_a = 5,15 \cdot 10^{-3}$ и $9,2 \cdot 10^{-3}$) при энергии ЭИЛ 0,054 Дж и 0,512 Дж соответственно. Это связано с довольно высоким значением электросопротивления стали 12Х18Н10Т по сравнению с остальными анодными материалами. Быстрый разогрев анода приводит к переносу эродированного материала на катод в жидкой фазе. При использовании хромоникелевого сплава Х20Н80, образование большего количества жидкой фазы в продуктах эрозии при энергии искрового разряда 0,512 Дж.

Высокое значение эффективности легирования сплавом Х20Н80 (до 2 мм) и значительной толщины белого слоя (42,5 мкм) при энергии искрового разряда 0,512 Дж, объясняются отсутствием углеродной со-

ставляющей материала анода. Это способствует более полному переходу хрома и никеля в твердый раствор α -железа и уменьшению содержания карбидной фазы стали 45 в ЛС, по сравнению с покрытиями из хромоникелевых сталей и чистых металлов.

Фазовый анализ покрытий отражает как влияние энергии легирования, так и состава легирующих материалов. Основной фазой при легировании хромоникелевыми сплавами остается α -Fe, при высокой энергии легирования обнаруживается присутствие элемента, содержание которого в сплаве преобладает. Если образуются карбидные фазы, то при развитии высокой температуры поверхности возникают субкарбиды, при низких режимах легирования обнаружены близкие к стехиометрическим карбиды. Их присутствие сказывается на проявляемых механических и физико-химических свойствах. Преобладание никеля в анодном материале позволяет обнаружить его на легированной поверхности в виде кубических металлоподобных оксидов, реже карбидов. Их присутствие обеспечивает жаростойкость покрытий, на чем и основано использование этих сталей в нашем эксперименте. Жаростойкость не зависит от структуры, а определяется химическим составом. Образование устойчивых тонкослойных оксидных пленок обеспечивает защитное действие.

Для подтверждения гипотезы о проявлении жаростойкости хромо-никелевых покрытий образцы кубической формы испытывали градиентом температуры от 20 до 1000 градусов со скоростью 10 град/сек. Первые изменения масс легированных образцов наблюдались при температуре 400°C. Незначительное увеличение массы указывает на начало окислительнообразования. Лишь покрытие сталью 12ХНЗА оказалось менее устойчивым, чем сталь 45. Остальные покрытия тормозили процесс окисления при нагревании на воздухе, и самым жаростойким оказалось электроискровое покрытие чистым хромом.

Нами установлено, что использование хрома и никеля позволяет сформировать покрытия со значительной толщиной, сплошностью и повышенной твердостью по сравнению с материалом основы. Прочность и механические свойства деталей зависят от состава и структуры поверхности металлоизделия. Этому способствует как термическое влияние, сопровождающее процесс формирования поверхностного слоя, так и возникновение при легировании карбидных и нитридных фаз и на поверхности катода, и во вторичных структурах поверхности анода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лазаренко Н.И. Технологический процесс изменения исходных свойств металлических поверхностей электрическими импульсами, - В кн.: Электроискровая обработка металлов, вып.2. - М.: Изд-во АН СССР, 1960, с.26-66.
2. Верхотуров А.Д. Формирование поверхностного слоя металлов при электроискровом легировании. - Владивосток: Дальнаука, 1995. - 323с.

Работа представлена на II научную конференцию «Приоритетные направления развития науки, технологий и техники», 20-27 ноября 2004г. Шарм-эль-Шейх (Египет)