

УДК 678.026

*Н.Г. Кравченко¹, В.А. Петрова¹, Д.А. Миков¹***ГИДРОФОБИЗИРУЮЩИЕ СРЕДСТВА ДЛЯ ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ЗАЩИТЫ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В ТОПЛИВНЫХ СИСТЕМАХ АВИАТЕХНИКИ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-5-9-9

Исследованы функциональные полимерные покрытия, которые могут быть использованы в качестве гидрофобной обработки для повышения противокоррозионных свойств материалов из углеродистой стали, применяемой в топливных системах авиационной техники. Получены данные по стойкости функциональных полимерных покрытий на оцинкованной хромированной стали 20 в камере солевого тумана (КСТ) и авиационном топливе ТС-1.

Метод измерения краевого угла смачивания (КУС) водой использован в качестве экспресс-метода оценки гидрофобности поверхности.

На основании проведенных исследований выбраны гидрофобизирующие средства для нанесения функциональных полимерных покрытий, которые могут быть использованы в топливных системах изделий авиатехники для дополнительной защиты материалов из углеродистой стали.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 2.2. «Квалификация и исследования материалов» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Ключевые слова: углеродистая сталь, гидрофобность, функциональные полимерные покрытия, защита от коррозии, топливные системы, краевой угол смачивания.

In this work functional polymer coatings which can be used as hydrophobic processing for increase of protective properties of carbon steel working in fuels at influence of condensate are investigated. Data on resistance of functional polymer coatings on carbon steels in the salt spray chamber (SSC) and aviation fuel TS-1 are obtained.

Method of measurement of interfacial angle (IFA) by water was used as an express method of estimation of hydrophobic behavior of the surface.

The most effective hydrophobic agents for receiving polymer coatings are functional fluorinated oligomers.

On the basis of the researches structures of functional polymer coatings which can be used in fuel systems of aircraft for additional protection of carbon steel have been chosen.

Work is executed within implementation of the complex scientific direction 2.2. «Qualification and researches of materials» («The strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period till 2030») [1].

Keywords: carbon steel, hydrophobic behavior, functional polymer coatings, corrosion protection, fuel systems, interfacial angle.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

Введение

Коррозия топливной системы авиационного двигателя может привести к сокращению его срока службы [2]. В топливной системе коррозия может быть вызвана присутствием в топливе трех видов химических веществ и соединений: серы, сернистых

соединений, водорастворимых кислот и щелочей, органических кислот [1, 3, 4]. Коррозионное воздействие этих соединений, в особенности органических кислот, усиливается в присутствии воды.

Для повышения эффективности защиты от коррозии материалов, используемых в конструкционных элементах топливных систем изделий авиационной техники, эксплуатирующихся в жестких условиях (особенно в условиях повышенной влажности), используются функциональные полимерные покрытия (ФПП), обладающие гидрофобными свойствами [5, 6].

В данной работе исследовали возможность использования функциональных полимерных покрытий для дополнительной защиты конструкционной оцинкованной стали 20 хр (хроматированной) [7]. В топливных системах для защиты углеродистой стали используются цинковые покрытия, которые для повышения устойчивости подвергают хроматированию, т. е. обработке в растворах, содержащих хромовую кислоту или ее соли. Для дополнительной защиты пористой пленки хроматов цинка необходимо выполнять гидрофобизирование данной поверхности.

В условиях эксплуатации под действием жидкой фазы топлива с растворенным в нем некоторым количеством воды коррозии подвергаются поверхности резервуаров, трубопроводов, перекачивающих устройств, детали агрегатов топливной системы, изготовленные из углеродистых оцинкованных хроматированных сталей. Поэтому при работе с этими материалами в топливах для защиты их от воздействия водного конденсата необходимо использовать функциональные полимерные покрытия.

Визуально гидрофобизированная поверхность не должна смачиваться водой, на образцах не должно быть подтеков. Для гидрофобных покрытий краевой угол смачивания (КУС) составляет от 90 до 180 град. Величина КУС определяется структурой и состоянием поверхностного слоя материала толщиной в десятки нанометров, поэтому любое изменение состояния поверхности за счет проходящей на ней электрохимической реакции, связанной с коррозионным процессом, находит свое отражение в изменении значений КУС и позволяет анализировать характер взаимодействия поверхности металла с коррозионно-активными средами типа *in situ* [8].

В настоящее время производство гидрофобизирующей полиэтилгидросилоксановой жидкости марки 136-41, которая применялась в отрасли как единственная жидкость для создания гидрофобизирующих свойств различных покрытий, прекращено.

Анализ научно-технической и патентной литературы показал, что самыми эффективными гидрофобизирующими агентами являются функциональные фторсодержащие олигомеры, обладающие хорошей адгезией к различным поверхностям. В частности, в литературе упоминается супергидрофобный агент на основе фторсилана [9, 10]. Хорошая адгезия данных соединений обеспечивается благодаря образованию химической связи между молекулой олигомера и поверхностью металла.

Данная работа направлена на поиск новых гидрофобизирующих жидкостей, выпускающихся отечественной промышленностью и повышающих защитные свойства антикоррозионных покрытий материалов деталей и узлов топливной системы изделий авиатехники.

Материалы и методы

Исследования проводили на образцах из оцинкованной стали 20 хр (хроматированной) размером 100×50×2 мм. В качестве гидрофобизаторов выбрали следующие составы, выпускаемые в промышленных масштабах в Российской Федерации: Фоборит Р с добавкой кремнийорганического связующего, Фторопласт Ф32 и Пента 804. Гидро-

фобизирующую обработку поверхности выполняли путем погружения образца на 2 ч в раствор гидрофобного агента.

В данной работе полученные гидрофобизирующие покрытия оценивали по результатам коррозионных испытаний в камере солевого тумана (КСТ) и стойкости в авиационном топливе. В качестве экспресс-метода по определению гидрофобности полученных покрытий использовали метод измерения КУС с помощью капли воды на поверхности покрытия.

Измерение КУС методом лежащей капли на поверхности проводили на приборе ОСА 15 Pro. Краевой угол смачивания определяли из линейных размеров капли воды, помещенной на поверхность материалов с нанесенным гидрофобизирующим покрытием. Угол смачивания θ рассчитывали с помощью программы по уравнению

$$\operatorname{tg}(\theta/2)=2h/d,$$

где h – высота сегмента капли, мм; d – диаметр капли в плоскости контакта с подложкой, мм.

Для получения достоверной характеристики смачивания покрытий проводили не менее пяти измерений КУС на всей поверхности образца из оцинкованной стали 20 хр. Защитные свойства покрытий оценивали по результатам коррозионных испытаний в КСТ при распылении 5%-ного раствора NaCl при температуре 35°C и относительной влажности 95–98% [11, 12].

В связи с тем, что данные покрытия должны работать в среде авиационных топлив, проведены коррозионные испытания в наиболее распространенном реактивном топливе ТС-1 по СТП1-595-5-328–98 в герметичных контейнерах при следующем температурном режиме: 100°C, 80 ч+120°C, 20 ч [13].

Коррозионную стойкость в топливе оцинкованной стали 20 хр с нанесенными гидрофобизирующими покрытиями определяли гравиметрическим методом, заключающимся в определении изменения массы и состояния поверхности металлических пластинок после их испытания. Коррозионные потери металлических пластинок с нанесенными гидрофобными покрытиями определяли после промывки от остатков топлива и сушки образцов.

Испытания защитных свойств гидрофобных покрытий на поверхности оцинкованной стали 20 хр в топливе проводили в условиях продувки системы влажным воздухом и возврата в реакционный сосуд продуктов его окисления и воды в виде конденсата по СТП1-595-5-212–87. Стенд для ускоренных испытаний с продувкой влажным воздухом представлен на рис. 1.

Этот вид испытаний проводится в условиях повышенной температуры и влажности. Повышенная температура и влажность используются для интенсификации коррозионного процесса. Данные испытания позволяют проследить за изменением защитных свойств гидрофобных покрытий в топливе в условиях его длительного контакта с кислородом воздуха и температурой – факторами, имеющими место при длительном хранении техники.

Кроме того, проведен атомно-абсорбционный анализ (метод ААС) на содержание железа в топливе до и после испытаний. Концентрацию железа в образце определяли с использованием воздушно-ацетиленового пламени по поглощению железом резонансной аналитической линии (248,3 нм) [14, 15].

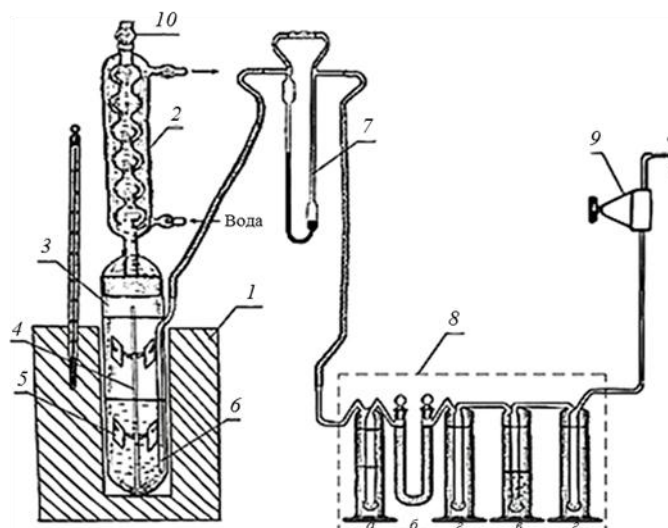


Рис. 1. Стенд для ускоренных испытаний консервационных свойств масел с продувкой влажным воздухом:

1 – термостат; 2 – холодильник шестишариковый; 3 – реактор; 4 – стержень стеклянный с крючками; 5 – образцы металлические; б – барботер воздуха; 7 – реометр; 8 – осушительная система воздуха: а – стеклянная емкость с дистиллированной водой, б – U-образная трубка с хлористым кальцием и силикагелем-индикатором; в – стеклянная емкость с серной кислотой; г – промежуточные пустые стеклянные емкости; 9 – редуктор низкого давления; 10 – трубка с гигроскопической ватой

Оценивали также термостойкость полученных гидрофобных покрытий в связи с тем, что авиационные топлива, с которыми гидрофобные покрытия взаимодействуют, имеют различные температурные диапазоны эксплуатации. Испытания проводили в сушильном шкафу при различных температурах в диапазоне от 25 до 250°C в течение 3 ч.

Результаты

Гидрофобные покрытия получали в результате адсорбции гидрофобного агента на поверхности оцинкованной стали 20 хр. Проведены исследования по оценке качества методом измерения КУС, нанесенных гидрофобных покрытий на основе Фоборит Р с кремнийорганическим связующим, Пента 804, Фторопласт Ф32 на образцах из оцинкованной стали 20 хр.

Результаты исследований приведены в табл. 1.

Таблица 1

Значения краевого угла смачивания функциональных полимерных покрытий (ФПП) на поверхности оцинкованной стали 20 хр

Краевой угол смачивания, град			
Без ФПП	Пента 804	Фторопласт Ф32	Фоборит Р со связующим
64±3	98±4	85±3	146±4

Таким образом, наибольшее значение КУС обеспечивает покрытие на основе Фоборит Р с добавкой кремнийорганического связующего.

Результаты испытаний по воздействию реактивного топлива ТС-1 на образцы из оцинкованной стали 20 хр с нанесенными функциональными полимерными покрытиями на основе Фоборит Р со связующим, Пента 804, Фторопласт Ф32 представлены в табл. 2. Показано, что потеря массы образцов с вышеуказанными покрытиями находится в пределах допустимых норм: $\leq 0,1$ г/м². Данные гравиметрического метода коррели-

руют с данными, полученными с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС).

Таблица 2

Коррозионное воздействие топлива ТС-1 на образцы оцинкованной стали 20 хр с функциональными полимерными покрытиями

Покрытие	Потеря массы, г/м ² , по СТП 1-595-5-212-87			
	в герметичных контейнерах		с продувкой влажным воздухом	
	гравиметрический метод	метод ААС	гравиметрический метод	метод ААС
Без гидрофобного покрытия	0,01±0,01	0,01±0,01	0,01±0,01	0,01±0,01
Пента 804	0,08±0,01	0,09±0,02	0,09±0,01	0,07±0,02
Фоборит Р со связующим	0,02±0,01	0,02±0,01	0,05±0,01	0,04±0,01
Фторопласт Ф32	0,03±0,01	0,02±0,01	0,04±0,01	0,05±0,01

Для оценки стойкости полученных покрытий к действию авиационного топлива ТС-1 проведены сравнительные измерения величин КУС поверхности водой на одних и тех же образцах до и после контакта (при полном погружении образца в емкость с топливом) с авиационным топливом ТС-1 (рис. 2). Видно, что разработанное гидрофобное покрытие Фоборит Р со связующим демонстрирует высокую стойкость к действию авиационного топлива ТС-1 без потери гидрофобности. Замечено некоторое улучшение однородности покрытия по поверхности (выражающееся в уменьшении среднеквадратичного разброса значений КУС), которое можно связать с удалением не закрепившихся на поверхности избытков гидрофобизатора при длительной выдержке покрытия в топливе.

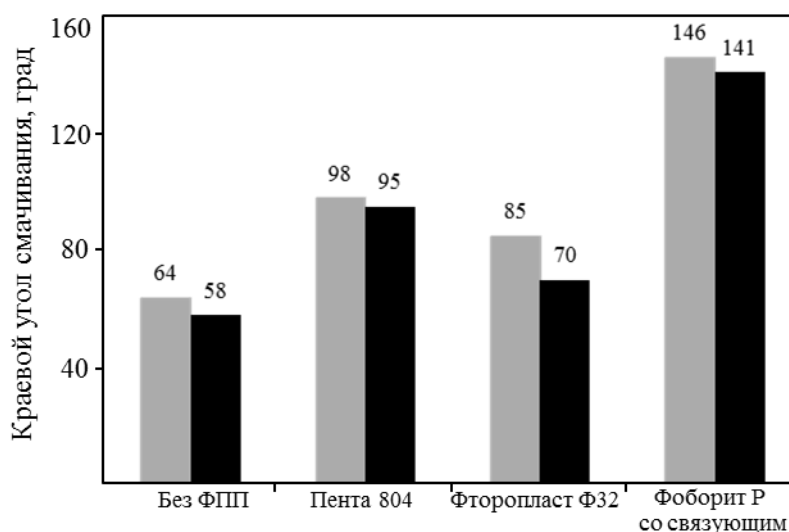


Рис. 2. Значения краевого угла смачивания функциональных полимерных покрытий (ФПП) на поверхности оцинкованной стали 20 хр до (■) и после (■) испытаний в топливе ТС-1

Проведены коррозионные испытания полученных функциональных полимерных покрытий на образцах из оцинкованной стали 20 хр по ГОСТ 9.308-85 (табл. 3). Установлено, что функциональное полимерное покрытие на основе Фоборит Р со связующим обладает наибольшей стойкостью – через 360 ч коррозионные поражения на оцинкованной стали 20 хр отсутствуют. На функциональных полимерных покрытиях на оцинкованной стали 20 хр на основе Пента 804 и Фторопласта Ф32 коррозионные поражения появляются через 336 ч.

Таблица 3

**Продолжительность экспозиции образцов из оцинкованной стали 20 хр
с гидрофобизирующими покрытиями в камере солевого тумана
до появления первых следов коррозии**

Гидрофобизирующее покрытие	Продолжительность экспозиции, ч
Без покрытия	~140
Пента 804	~336
Фоборит Р со связующим	≥360
Фторопласт Ф32	~336

Проведено исследование термостойкости и температурных пределов эксплуатации функциональных полимерных покрытий на образцах из оцинкованной стали 20 хр (табл. 4).

Таблица 4

**Значения краевого угла смачивания (КУС) поверхности оцинкованной стали 20 хр
гидрофобизирующими покрытиями после выдержки при нагревании в течение 3 ч**

Гидрофобизирующий агент	Значения КУС, град, при температуре, °С					
	25	100	120	150	200	250
Фоборит Р+АГМ-9	146±5	146±5	145±3	147±3	145±3	143±3
Пента 804	98±5	97±3	98±3	96±3	98±3	98±3
Фторопласт Ф32	85±7	89±5	88±5	87±5	87±5	86±3

Установлено, что после нагрева образцов из оцинкованной стали 20 хр с функциональными полимерными покрытиями до температуры 250°С величина КУС не изменяется на всех образцах. Таким образом, испытанные функциональные полимерные покрытия термостойки и могут использоваться в температурных пределах эксплуатации авиационного топлива.

Обсуждения и заключения

Ранее установлено, что на величину КУС большое влияние оказывает способ подготовки поверхности к нанесению функциональных полимерных покрытий, в частности химическое и анодное оксидирование поверхности алюминиевых сплавов [5].

В данной работе по нанесению функциональных полимерных покрытий на оцинкованную сталь 20 хр обнаружено, что время после получения хроматной пленки оказывает влияние на значение КУС. Так, на образцах из оцинкованной хроматированной стали 20 наибольшее значение КУС (146 град) обеспечивает гидрофобизирующее средство на основе Фоборит Р со связующим, нанесенное практически сразу после получения хроматной пленки. Для данного гидрофобизирующего средства определены концентрация и технологические параметры его нанесения на оцинкованную сталь 20 хр – продолжительность выдержки в гидрофобизирующем средстве, температура и время сушки.

В результате проведенного комплекса исследований наилучшими свойствами (наибольший КУС, топливостойкость, защитные свойства в КСТ) обладает функциональное полимерное покрытие на основе Фоборит Р со связующим на образцах из оцинкованной хроматированной стали 20 (табл. 5).

Таблица 5

**Сравнение характеристик гидрофобизирующих покрытий
на образцах из оцинкованной хроматированной стали 20**

Свойства покрытий	Значения свойств покрытий на основе гидрофобизирующего состава			
	Пента 804	Фоборит Р со связующим	Фторопласт Ф32	Без покрытия
Краевой угол смачивания, град	98±4	146±4	85±3	64±3
Защитная способность в камере солевого тумана, ч	~336	≥360	~336	~140

Функциональные полимерные покрытия на основе гидрофобизирующей композиции Фоборит Р со связующим на образцах из оцинкованной хроматированной стали 20 по краевому углу смачивания поверхности водой и защитной способности в КСТ превосходят силиконовую жидкость Пента 804:

- по краевому углу смачивания – на 27–38%;
- по защитным свойствам (стойкость в камере солевого тумана образцов из оцинкованной стали 20 хр) – более чем на 7%.

Из данных табл. 5 видно, что защитные свойства металлов с гидрофобными покрытиями на порядок выше, чем без них. Таким образом, гидрофобизирующие покрытия могут применяться для защиты элементов топливной системы при агрессивном воздействии климатических факторов окружающей среды, в том числе влаги, поэтому работы по исследованию свойств новых функциональных полимерных покрытий необходимо продолжать. В дальнейшем планируется провести исследование электрохимических свойств гидрофобных покрытий на оцинкованной стали 20 с получением поляризационных кривых и импедансных спектров в хлоридсодержащих средах и определением коррозионных характеристик (ток коррозии, потенциал коррозии, сопротивление и т. п.) [16].

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33.
2. Каблов Е.Н. *Авиакосмическое материаловедение // Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2008. №3. С. 2–14.
3. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М. Обзор зарубежного опыта исследований коррозии и средств защиты от коррозии // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №2 (35). С. 76–87.
4. Каблов Е.Н. *Коррозия или жизнь // Наука и жизнь*. 2012. №11. С. 16–21.
5. Миков Д.А., Кутырев А.Е., Петрова В.А. Гидрофобизирующие составы для дополнительной защиты алюминиевых сплавов в топливных системах изделий авиатехники // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2015. №9. Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 11.10.2015). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-9-8-8.
6. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М., Панин С.В. Коррозионная агрессивность при морской атмосфере. Ч. 1. Факторы влияния (обзор) // *Коррозия: материалы, защита*. 2013. №12. С. 06–18.
7. Салахова Р.К. Коррозионная стойкость стали 30ХГСА с «трехвалентным» хромовым покрытием в естественных и искусственных средах // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №2. С. 59–66.
8. Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б. Анализ смачивания, как эффективный метод изучения характеристик покрытий, поверхностей и происходящих на них процессов // *Заводская лаборатория*. 2010. №9. С. 27–36.

9. Состав для получения супергидрофобного покрытия: пат. 2400510 Рос. Федерация; опубл. 27.09.10. Бюл. №27.
10. Гнеденков С.В., Егоркин В.С., Синебрюхов С.Л., Вялый И.Е., Пашинин А.С., Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б. Супергидрофобные композиционные покрытия на поверхности магниевого сплава // Вестник ДВО РАН. 2013. №5. С. 3–11.
11. Жиликов В.П., Каримова С.А., Лешко С.С., Чесноков Д.В. Исследование динамики коррозии алюминиевых сплавов при испытании в камере солевого тумана (КСТ) // Авиационные материалы и технологии. 2012. №4. С. 18–22.
12. Каримова С.А., Кутырев А.Е., Фомина М.А., Чесноков Д.В. Моделирование процесса воздействия агрессивных компонентов промышленной атмосферы на металлические материалы в камере солевого тумана // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 86–94.
13. Школьников В.М. Топлива. Смазочные материалы. Технические жидкости. Ассортимент и применение. М.: Издательский центр «Техинформ», 1999. С. 62–75.
14. Миков Д.А., Кравченко Н.Г., Петрова В.А., Кутырев А.Е. Определение содержания меди в авиационных топливах методом атомно-абсорбционной спектроскопии // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2015. №10. Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 11.10.2015). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-10-12-12.
15. Приваленко А.Н., Балак Г.М., Баграмова Э.К. Определение содержания металлов в нефтяных топливах методом атомно-абсорбционной спектроскопии // Тез. докл. Междунар. науч.-технич. конф. М.: 25 ГОСНИИ Химмотологии, 2014. С. 298–306.
16. Mansfield F. Use of electrochemical impedance spectroscopy for the study of corrosion protection by polymer coating // Journal of Applied Electrochemistry. 1995. V. 25. P. 187–202.