

УДК 678.026

Я.А. Брык¹, О.А. Елисейев¹, Д.Н. Смирнов¹

ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ ПОЛИСУЛЬФИДНЫМИ ГЕРМЕТИКАМИ

DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-10-10-10

Изучены защитные свойства полисульфидных герметиков (шпательный вариант) марок УТ-32НТ и ВИТЭФ-1НТ, нанесенных на образцы из магниевого сплава МА8, после выдержки в климатической камере в условиях тропического климата (в течение 7 мес) и в камере солевого тумана (в течение 2 мес), а также на образцы из магниевого сплава МЛ5 – после выдержки в топливе ТС-1. Установлено, что при работе в условиях умеренного и тропического климата шпательный вариант герметиков ВИТЭФ-1НТ или УТ-32НТ (толщина пленки 1,5–2 мм) подходит для защиты оксидированного сплава МА8 как листового, так и в контакте с заклепками на грунте КФО-30 или герметике. Герметики ВИТЭФ-1НТ и УТ-32НТ в топливе ТС-1, содержащем воду в виде отдельной фазы, имеют слабую адгезию к магниевому сплаву МЛ5 (оксидированному) и не защищают его от коррозии.

Ключевые слова: полисульфидные каучуки, тиокол, герметики, агрессивная среда, адгезия, магневые сплавы, топливо, защита от коррозии.

Studied the protective properties of polysulfide sealants UT-32NT and VITEF-1NT on the samples of magnesium alloy MA8 after exposure to the tropical chamber during for 7 months, salt spray chamber during for 2 months, and ML5 after fuel TS-1. It was found that, when working in an environment of air and tropical climate sealants VITEF-1NT or UT-32NT (film thickness of 1,5–2 mm) are suitable for protecting alloy MA8 oxidized as a sheet and in contact with the rivets on KFO-30 ground or sealant. Sealants VITEF-1NT or UT-32NT after exposure in the fuel TS-1, containing water in the form of a separate phase, have weak adhesion to a magnesium alloy of ML5 oxidized and do not protect it from corrosion.

Keywords: polysulfide rubber, thiokol, sealants, aggressive environment, adhesion, magnesium alloy, fuel, corrosion protection.

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

Для герметизации планеров летательных аппаратов, кессон-баков, остекления и др. широкое применение нашли материалы на основе полисульфидных олигомеров (ПСО). Полисульфидные каучуки (тиоколы) принадлежат к группе каучуков специального назначения. В отличие от других классов высокомолекулярных соединений в тиоколах присутствуют полисульфидные группы, а количество связанной серы в них зависит от строения мономерного звена.

Благодаря ненасыщенной углеводородной структуре и наличию серы, полисульфиды имеют ряд ценных свойств: стойкость к действию многих агрессивных сред (масел, нефтяных топлив, кислот, щелочей), озона, солнечного света, радиации, а также обладают высокой газонепроницаемостью. Эти свойства обеспечили полисульфидным полимерам широкое применение в различных отраслях промышленности [1–4].

Среди герметизирующих материалов на основе полисульфидных (тиоколовых) полимеров широкое применение нашли герметики типа ВИТЭФ-1НТ, разработанные во ФГУП «ВИАМ».

В настоящее время с целью защиты поверхности ряда изделий помимо неорганических неметаллических покрытий и лакокрасочных покрытий все чаще стали применять полисульфидные герметики, которые при нанесении на защищаемые поверхности хорошо сопротивляются воздействию топлива и влаги и стойки к старению в различных климатических условиях [5–7].

Необходимым условием применения герметиков для указанных целей является их хорошая адгезия к защищаемой поверхности. Серийные герметики, которые в настоящее время используются, имеют неустойчивую адгезию к стали, магниевым сплавам и алюминию, что осложняет возможность применения в качестве защитных пленок. В этой связи были проведены исследования герметика ВИТЭФ-1НТ, который обладает стабильной адгезией к различным металлам в качестве пленкообразующего защитного покрытия.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 17.7. «Лакокрасочные материалы и покрытия на полимерной основе» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [8].

Материалы и методы

Краткое описание материалов и объектов исследования

В качестве основы для полисульфидных герметиков применяют жидкие тиоколы (ГОСТ 12812–80) [9, 10], которые представляют собой подвижные жидкости вязкотекучей консистенции от светлого до темного янтарного цвета плотностью 1400–1800 кг/м³ со слабым запахом, присущим меркаптанам. Они совместимы в любых соотношениях с хлорированными и ароматическими углеводородами, частично смешиваются с кетонами и сложными эфирами уксусной кислоты, абсолютно не смешиваются с керосином, спиртами, глицерином и гликолями. Получаемые на основе жидких тиоколов герметики в невулканизованном состоянии имеют пастообразную, тиксотропную или вязкотекучую консистенцию и могут быть окрашены в любой цвет за счет введения красителей и пигментов [11–13].

Вулканизация жидких тиоколов происходит в результате окисления меркаптановых групп с образованием дисульфгидрильных связей –S–S–. В качестве окислителей применяются различные доноры кислорода, способные взаимодействовать с подвижным атомом водорода группы SH [14]. В качестве вулканизирующих агентов могут быть использованы неорганические перекиси или диоксиды и оксиды металлов, бихроматы, хлораты, нитраты щелочных металлов, органические перекиси, диизоцианаты, диэпоксиды и др. Наиболее распространенные вулканизирующие агенты – это неорганические перекиси и диоксиды – в частности диоксиды марганца и свинца. Активаторами вулканизации с диоксидом свинца являются сера, ацетат магния, дифенилгуанидин и о-толуолгуанидин.

Вулканизация жидких тиоколов протекает при комнатной и более низких температурах и, как правило, сопровождается выделением воды. В щелочной среде, а также в условиях высокой влажности и температуры вулканизация ускоряется.

Вулканизаты жидкого тиокола как наполненные, так и ненаполненные плохо крепятся к металлам, стеклу, пластмассам и другим субстратам. Поэтому их применяют либо с клеевыми подслоями, либо с целью повышения адгезии в их состав вводят фенольные и эпоксидные смолы, а также винилиденхлорид, хлорированные каучуки и аминосиланы.

Среди наиболее широко применяемых промышленных марок полисульфидных герметиков необходимо отметить герметики ВИТЭФ-1НТ и УТ-32НТ.

Ранее описывалась возможность введения в состав герметика ВИТЭФ-1НТ в качестве ингибиторов коррозии хроматов стронция, цинка и бария и изучалось влияние указанных ингибиторов на технологические, физико-механические и адгезионные свойства герметика ВИТЭФ-1НТ. В качестве образцов для исследований использовался алюминиевый анодированный сплав Д16. Исследования показали эффективность дополнительного введения ингибиторов коррозии в герметик ВИТЭФ-1НТ. Установлено, что герметик ВИТЭФ-1НТ обладает защитными свойствами по отношению к алюминиевому сплаву Д16 [15].

Герметик ВИТЭФ-1НТ содержит в своем составе бихромат натрия, который является ингибитором коррозии [16], и представляет собой пастообразную массу розоватого оттенка.

В герметике УТ-32НТ в качестве основного вулканизирующего агента используется диоксид марганца. Герметик представляет собой пастообразную массу серого цвета.

Защитные свойства шпательного варианта герметиков ВИТЭФ-1НТ и УТ-32НТ исследованы на образцах из магниевых сплавов МА8 и МЛ5, при этом толщина пленки герметика составила 1,5–2 мм.

Испытаниям подвергали плоские образцы и образцы, клепанные внахлест. Образцы клепали заклепками из алюминиевого сплава АМг5, постановку заклепок проводили с использованием грунта КФО-30 и герметиков УТ-32НТ и ВИТЭФ-1НТ. После постановки заклепок образцы обезжировали и покрывали со всех сторон герметиком.

Герметики готовили по следующей рецептуре:

– ВИТЭФ-1НТ

Паста ТФ-1	100 мас. ч.
Паста №1	11–14 мас. ч.
Дифенилгуанидин в ацетоне (1:4)	3,2 мас. ч.

– УТ-32НТ

Паста У-32	100 мас. ч.
Паста №9	12 мас. ч.
Дифенилгуанидин	0,6 мас. ч.

Краткое описание методов исследования

Испытания проводили на оксидированных образцах и на образцах с частично нарушенной оксидной пленкой, изготовленных из листовых магниевых сплавов МА8 и МЛ5, по следующим режимам:

– 1 – экспозиция в течение 2 мес в камере солевого тумана при постоянном распылении 5%-ного раствора хлористого натрия и температуре 35°C;

– 2 – экспозиция в течение 7 мес в климатической камере в условиях тропического климата;

– 3 – выдержка в топливе ТС-1 по двум режимам:

3.1 – 20 сут в отопляемом складском помещении с температурой не ниже 5°C и затем 20 сут в неотапливаемом помещении;

3.2 – 30 сут с четырехчасовым прогревом в течение суток при температуре плюс 80°C; остальное время образцы находились в топливе при комнатной температуре и 7 сут в неотапливаемом помещении.

Критерием защитных свойств герметиков служило изменение внешнего вида образцов после испытаний.

Результаты

После выдержки оксидированных образцов магниевого сплава МА8 в камере солевого тумана происходит снижение адгезионных свойств герметиков ВИТЭФ-1НТ и УТ-32НТ, нанесенных на поверхность образцов. Причем наибольшее снижение свойств замечено на образцах с герметиком ВИТЭФ-1НТ. Герметики УТ-32НТ и ВИТЭФ-1НТ, нанесенные на поверхность оксидированных образцов из сплава МА8, в течение 2 мес испытаний в камере солевого тумана обеспечили защиту сплава МА8 от коррозии. По окончании испытаний на образцах из сплава МА8 отсутствовали коррозионные поражения, наблюдалось лишь обесцвечивание оксихроматной пленки. На клепаных соединениях магниевого сплава МА8 по грунту КФО-30 или по герметику УТ-32НТ (или ВИТЭФ-1НТ), с последующим перекрытием соответствующими герметиками клепаных образцов, после выдержки в камере солевого тумана в течение 2 мес сохраняется защитное покрытие сплава МА8 от контактной коррозии. В случае нарушения оксихроматной пленки внутри заклепочного шва герметики УТ-32НТ и ВИТЭФ-1НТ, нанесенные на внешнюю поверхность клепаных образцов, защищают сплав МА8 от коррозии. Данные проведенных испытаний представлены в табл. 1.

Таблица 1

Внешний вид из образцов магниевого сплава МА8 после испытаний во влажной камере с распылением 5%-ного раствора хлорида натрия

Защита внешней поверхности	Защита внутренней поверхности	Герметик или грунт для постановки заклепок	Внешний вид образцов после испытаний			
			состояние герметика	состояние поверхности		
				внутренней	внешней	не защищенной герметиком
Оксидирование+УТ-32НТ	Оксидирование	УТ-32НТ	Незначительно отстает по торцам	Коррозия отсутствует	Обесцвечивание оксидной пленки в местах отставания герметика, коррозия отсутствует	
	Оксидирование с нарушением пленки	УТ-32НТ		Незначительное потемнение поверхности без оксидной пленки, коррозия отсутствует		
	Оксидирование	КФО-30		Обесцвечивание пленки по торцам, коррозия отсутствует		
		КФО-30	Местное отслаивание герметика	Коррозия отсутствует		
Оксидирование+ВИТЭФ-1НТ	Оксидирование	ВИТЭФ-1НТ	Отстает больше, чем герметик УТ-32НТ	Обесцвечивание пленки по поверхности, коррозия отсутствует	Обесцвечивание пленки в местах отставания герметика	Сильная коррозия
	Оксидирование с нарушением пленки	ВИТЭФ-1НТ		Незначительное потемнение поверхности без оксидной пленки. коррозия отсутствует		
	Оксидирование	КФО-30	КФО-30	Обесцвечивание пленки по поверхности, коррозия отсутствует	Обесцвечивание пленки в местах отслаивания герметика, по торцу – коррозия	
				Коррозия на поверхности без оксидной пленки, обесцвечивание пленки		
		КФО-30	КФО-30			

Осмотр образцов магниевого сплава МА8 после экспозиции в климатической камере в условиях тропического климата показал, что снижения адгезионных свойств герметика УТ-32НТ (или ВИТЭФ-1НТ) к оксидированной поверхности магниевого сплава МА8 за указанный срок испытаний не наблюдается. Герметики УТ-32НТ и ВИТЭФ-1НТ защищают внешнюю оксидированную поверхность клепаного образца из сплава МА8, но при этом на внутренней оксидированной поверхности клепаного образца за указанный срок испытаний появилась незначительная точечная коррозия, а поверхность без оксидхроматной пленки почернела и подверглась коррозии. Данные проведенных испытаний представлены в табл. 2.

Таблица 2

**Внешний вид образцов магниевого сплава МА8
после испытаний в камере тропического климата в течение 7 мес**

Защита внешней поверхности	Защита внутренней поверхности	Герметик или грунт для постановки заклепок	Внешний вид образцов после испытаний				
			состояние герметика	состояние поверхности			
				внутренней	внешней	не защищенной герметиком	
Оксидирование+ УТ-32НТ	Оксидирование	УТ-32НТ	Хорошая адгезия	Незначительная точечная коррозия по поверхности	Без изменений	Незначительная коррозия	
		УТ-32НТ					Поверхность без пленки черная, незначительная коррозия по оксидированной поверхности
	Оксидирование с нарушением пленки	КФО-30		Незначительная точечная коррозия по поверхности			Поверхность без пленки черная, незначительная коррозия по оксидированной поверхности
	Оксидирование	ВИТЭФ-1НТ		Незначительная точечная коррозия			Поверхность без пленки черная, незначительная коррозия по оксидированной поверхности
Оксидирование	КФО-30	Потемнение поверхности без пленки					
			КФО-30				

Испытания образцов магниевого сплава МЛ5 в топливе показали, что по режиму 3.1 в отапливаемом и неотапливаемом помещении без дополнительного прогрева образцов в водной, топливной и воздушной фазах, адгезия пленки обоих марок герметиков к оксидированному магниевому сплаву МЛ5 остается хорошей, а коррозия под пленкой герметиков отсутствует.

При испытаниях по режиму 3.2 с дополнительным прогревом при 80°C в водной фазе, уменьшается адгезия герметиков к магниевому сплаву МЛ5 оксидированному, герметики с поверхности металла снимаются легко, вспучивания пленки герметиков не наблюдается (табл. 3). Поверхность металла под пленкой герметиков была влажной, оксидхроматная пленка обесцветилась. Под пленкой герметиков

наблюдается слабая коррозия сплава МЛ5 оксидированного в виде частых белых точек, практически аналогичная коррозия присутствует на оксидированных образцах из сплава МЛ5 без дополнительной защиты.

Таблица 3

Состояние образцов из сплава МЛ5 оксидированного после испытаний в топливе

Герметик для защиты	Состояние образцов из сплава МЛ5 под герметиком			
	Режим испытаний 3.1		Режим испытаний 3.2	
	водная фаза	топливоздушная фаза	водная фаза	топливоздушная фаза
ВИТЭФ-1НТ УТ-32НТ	Хорошая адгезия, коррозия отсутствует	Хорошая адгезия, коррозия отсутствует	Пленка герметика посветлела, легко снимается с поверхности; оксидная пленка обесцветилась, поверхность металла под пленкой влажная с незначительной коррозией	Хорошая адгезия, коррозия отсутствует
Без дополнительной защиты	Обесцвечивание оксидной пленки, единичная коррозия	В топливе коррозия отсутствует, пленка без изменений, в воздухе – слабая коррозия	Обесцвечивание оксидной пленки, коррозионные точки по всей поверхности	В топливе коррозия отсутствует, в воздухе – слабая коррозия в виде белого налета

В топливной и воздушной фазах пленки герметиков УТ-32НТ и ВИТЭФ-1НТ не изменялись, коррозия на образцах из оксидированного сплава МЛ5 отсутствовала.

Таким образом, герметики ВИТЭФ-1НТ и УТ-32НТ в топливе, содержащем воду в виде отдельной фазы, и в водной фазе имеют слабую адгезию к магниевому сплаву МЛ5 оксидированному и не защищают его от коррозии.

Обсуждение и заключения

Проведено исследование возможности применения герметиков УТ-32НТ и ВИТЭФ-1НТ в качестве защиты магниевых сплавов МА8 и МЛ5 от коррозии. Установлено, что в процессе испытаний во влажной атмосфере с распылением 5%-ного раствора хлористого натрия в течение 2 мес, адгезия герметиков к оксидированной поверхности сплава МА8 снижается; при испытаниях в условиях искусственного тропического климата в течение 7 мес снижения адгезии герметиков не наблюдается.

При испытании во влажной атмосфере с распылением 5%-ного раствора хлористого натрия в течение 2 мес герметики УТ-32НТ и ВИТЭФ-1НТ защищают оксидированный листовый сплав МА8 от коррозии. Герметики, нанесенные на внешнюю поверхность клепаных образцов, при нарушении оксихроматной пленки на внутренней поверхности образцов обеспечивают защиту сплава от коррозии в зазоре. Постановка заклепок на грунте КФО-30 и герметиках обоих марок с последующим перекрытием соответствующими герметиками обеспечивает в течение указанного срока защиту сплава МА8 от контактной коррозии.

При испытаниях в условиях искусственного тропического климата в течение 7 мес герметики УТ-32НТ и ВИТЭФ-1НТ, нанесенные на оксихроматную поверхность, защищают листовый материал сплава МА8 от коррозии. Герметики, нанесенные на внешнюю поверхность клепаных образцов, не обеспечивают защиту внутренней поверхности сплава МА8 от коррозии. Постановка заклепок на грунте КФО-30 и на герметиках обоих марок с последующим перекрытием соответствующими герметиками обеспечивает в течение указанного срока защиту сплава МА8 от контактной коррозии.

Герметики в топливе ТС-1, содержащем воду в виде отдельной фазы, и в водной фазе имеют слабую адгезию к магниевому сплаву МЛ5 оксидированному и не защищают его от коррозии.

Таким образом, для работы в среде воздуха и тропического климата шпательный вариант герметиков ВИТЭФ-1НТ или УТ-32НТ (толщина пленки 1,5–2 мм) подходит для защиты сплава МА8 оксидированного как листового, так и в контакте с заклепками на грунте КФО-30 или герметике. Необходимо также отметить, что адгезия герметиков выше, если на поверхность магниевых сплавов предварительно нанесен защитный слой ЛКП.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Химия в авиационном материаловедении // Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 3–4.
2. Каблов Е.Н. Шестой технологический уклад // Наука и жизнь. 2010. №4. С. 2–7.
3. История авиационного материаловедения. ВИАМ – 80 лет: годы и люди / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2012. С. 346–348.
4. Гращенков Д.В., Чурсова Л.В. Стратегия развития композиционных и функциональных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 231–242.
5. Савенкова А.В., Чурсова Л.В., Елисеев О.А., Глазов П.А. Герметики авиационного назначения // Авиационные материалы и технологии. 2012. №3. С. 40–43.
6. Минкин В.С., Хакимуллин Ю.Н., Дебердеев Т.Р., Берлин Ал.Ал. Влияние ионов Fe (III) в составе MnO₂ на кинетику вулканизации жидких тиоколов // Клеи. Герметики. Технологии. 2009. №4. С. 28–30.
7. Зайцева Е.И., Чурсова Л.В. Исследование микробиологической стойкости полисульфидного герметика с новыми антисептическими добавками // Клеи. Герметики. Технологии. 2012. №1. С. 16–20.
8. 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. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
9. Zaicheva E.I., Donskoi A.A. Sealants Based on Polysulfide Elastomers // Polymer Science. Ser. C. 2008. Vol. 1. P. 15–25.
10. Зайцева Е.И., Донской А.А. Герметики на основе полисульфидных эластомеров // Клеи. Герметики. Технологии. 2008. №6–7. С. 15–25.
11. Зайцева Е.И., Донской А.А. Новые полисульфидные герметики для авиационной промышленности // Клеи. Герметики. Технологии. 2009. №3. С. 18–23.
12. Петрова А.П., Донской А.А. Клеящие материалы, герметики: справочник. СПб.: Профессинал, 2008. С. 503–567.
13. Зайцева Е.И., Чурсова Л.В., Смирнов Д.Н. Перспективы снижения плотности полисульфидных герметиков // Клеи. Герметики. Технологии. 2012. №5. С. 10–14.
14. Елисеев О.А., Краснов Л.Л., Зайцева Е.И., Савенкова А.В. Переработка и модифицирование эластомерных материалов во всеклиматических условиях // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 309–314.
15. Каримова С.А., Павловская Т.Г. Разработка способов защиты от коррозии конструкций, работающих в условиях космоса // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №4. Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.08.2017).
16. Елисеев О.А., Брык Я.А., Смирнов Д.Н. Модификация полисульфидных герметиков ингибиторами коррозии // Авиационные материалы и технологии. 2016. №S2 (44). С. 15–21. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-S2-15-21.