



# Климатическая стойкость клеевых соединений

В.А. Ефимов

Февраль 2009

Всероссийский институт авиационных материалов (ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ) – крупнейшее российское государственное материаловедческое предприятие, на протяжении 80 лет разрабатывающее и производящее материалы, определяющие облик современной авиационно-космической техники. 1700 сотрудников ВИАМ трудятся в более чем 30 научно-исследовательских лабораториях, отделах, производственных цехах и испытательном центре, а также в 4 филиалах института. ВИАМ выполняет заказы на разработку и поставку металлических и неметаллических материалов, покрытий, технологических процессов и оборудования, методов защиты от коррозии, а также средств контроля исходных продуктов, полуфабрикатов и изделий на их основе. Работы ведутся как по государственным программам РФ, так и по заказам ведущих предприятий авиационно-космического комплекса России и мира.

В 1994 г. ВИАМ присвоен статус Государственного научного центра РФ, многократно затем им подтвержденный.

За разработку и создание материалов для авиационно-космической и других видов специальной техники 233 сотрудникам ВИАМ присуждены звания лауреатов различных государственных премий. Изобретения ВИАМ отмечены наградами на выставках и международных салонах в Женеве и Брюсселе. ВИАМ награжден 4 золотыми, 9 серебряными и 3 бронзовыми медалями, получено 15 дипломов.

Возглавляет институт лауреат государственных премий СССР и РФ, академик РАН, профессор Е.Н. Каблов.

Статья подготовлена для опубликования в журнале «*Клеи. Герметики. Технологии*», № 6, 2009 г.

Электронная версия доступна по адресу: [www.viam.ru/public](http://www.viam.ru/public)

## **Климатическая стойкость клеевых соединений**

В.А. Ефимов

*Всероссийский институт авиационных материалов*

*Приведено описание испытаний клеевых соединений, выполненных разработанными в ВИАМ клеями, на стойкость к воздействию эксплуатационно-климатических факторов. Обоснована важность проведения предварительных испытаний на атмосферостойкость в лабораторных условиях для эпоксидных клеев. Дано описание режимов испытаний на климатическую стойкость, проводимых ведущими зарубежными авиастроительными фирмами.*

**Ключевые слова:** испытания клеевых соединений, климатическая стойкость клеевых соединений.

Клеевые соединения, применяемые в конструкциях авиационной техники, должны обладать высокой стойкостью к воздействию эксплуатационно-климатических факторов.

Изменение свойств клеевых соединений вызвано прохождением физико-химических процессов в клеевом шве, а также термомеханическими напряжениями при воздействии эксплуатационных и атмосферных факторов. Под физико-химическими процессами понимают процессы изменения релаксационных свойств клея в результате структурирования, а также процессы, связанные с деструкцией клея. Термомеханические процессы – процессы усталостного разрушения при воздействии напряжений различной природы, влияющих на прочность соединения, с неравномерным распределением напряжений по площади склеивания.

Различают деструкцию клея, при которой происходит когезионное разрушение соединения по клею, и деструкцию адгезионных связей, при

которой разрушение носит адгезионный характер.

### ***Поведение клеевых соединений при воздействии климатических факторов***

Изменение прочности клеевых соединений при свободной экспозиции в различных климатических зонах изучено довольно широко и стойкость к атмосферным воздействиям является одним из определяющих критериев оценки их работоспособности.

По американскому стандарту ASTM D 1828-70T испытания клеевых соединений рекомендуется проводить в четырех зонах: промышленной атмосфере города (с парами SO<sub>2</sub>); сельской местности (чистая атмосфера); районе морского побережья; районе с тропическим климатом. У нас действуют: ГОСТ 19000 (испытания клеевых соединений древесины); ГОСТ 9.708 (атмосферостойкость пластмасс).

Испытания рекомендуется начинать в весенний период. Периодичность контрольных съёмов и испытаний может быть самой различной в зависимости от общей продолжительности экспозиции и поставленных задач.

На примере пленочных эпоксидных клеев ВК-31, ВК-40, ВК-51, проходивших натурную экспозицию в течение 5–10 лет в различных климатических зонах, можно сделать следующие выводы:

- клеевые соединения на ВК-31 и ВК-51 сохраняют сдвиговую прочность, определенную при комнатной температуре, на уровне 83–95% в зависимости от климатической зоны испытаний;
- клеевое соединение на ВК-40 теряет 50–60% прочности за 10-летнюю экспозицию в различных климатических зонах;
- при рабочей температуре сдвиговая прочность клеевого соединения на ВК-51 после 5-летней натурной экспозиции сохраняется на уровне 70–80% от исходной;
- наибольшая потеря прочности (20–30%) как при комнатных, так и при рабочих температурах, характерна для зоны субтропического климата (Батуми) с высоким значением тепловлажностных атмосферных параметров:

среднегодовая температура  $\sim 17^{\circ}\text{C}$ ; относительная влажность 79%;

– в зоне умеренного климата (Звенигород, Мурманск) потеря прочности, измеренной при комнатной температуре, составляет 5–10% (среднегодовая температура 4,6 и  $0,4^{\circ}\text{C}$ , относительная влажность 76 и 79% соответственно);

– ускоренные климатические испытания могут давать результаты как верхней границы потери прочности (ВК-40), так и ее максимальное снижение (ВК-31).

### ***Поведение клеевых соединений под нагрузкой***

Исследования проводили в зоне субтропического климата (Батуми). Совместное воздействие статической нагрузки и атмосферных факторов существенно снижает прочность клеевого соединения. Так, для клея ВК-31 после 3-летней экспозиции остаточная прочность практически линейно снижается с увеличением нагрузки:

Нагрузка	Остаточная прочность при сдвиге, %
0.....	86
$0,3\tau_{\text{сдв}}$ .....	73
$0,4\tau_{\text{сдв}}$ .....	57
$0,5\tau_{\text{сдв}}$ .....	53.

Прочность клеевого шва зависит от химической природы клея (табл. 1).

Таблица 1.

Остаточная прочность пленочных эпоксидных клеев\*

Наименование показателя	Марка клея		
	ВК-31	ВК-41	ВК-51, ВК-51А
Остаточная прочность при сдвиге, %, при температуре испытаний, $^{\circ}\text{C}$ :			
20	82	88	78
80	71	55	65

\* После годовой экспозиции под нагрузкой  $0,3\tau_{\text{сдв}}$ .

Более сильное снижение прочности происходит при определении ее при рабочих температурах, что возможно связано с пластифицирующим действием влаги, сорбированной клеевым швом из атмосферного воздуха.

### **Эксплуатационные факторы. Стойкость клеевых соединений к термическому старению**

Разрушение или снижение прочности клеевых соединений при воздействии тепла может быть вызвано термической или термоокислительной деструкцией клея, а также возникающими термическими напряжениями из-за различия коэффициентов термического расширения склеиваемых материалов и клея, особенно в период прогрева и охлаждения исследуемых образцов. Изменение прочности клеевых соединений на сплаве Д16-АТ с различной подготовкой поверхности при воздействии рабочих температур представлено в табл. 2.

Таблица 2.

Влияние термостарения на прочность клеевых соединений

Марка клея	Химическая природа	Режим термостарения		Температура испытания, °С	$\tau_{сдв}$ , МПа	
		Температура, °С	Время, ч		Исходное	После старения
ВК-24М	Эпоксидный пленочный	80	2000	20	20,0	22,1
				80	17,0	24,5
ВК-27		80	1000	20	25,5	25,2
				80	10,6	14,0
				125	25,5	26,2
ВК-39	Эпоксидный	80	1000	20	23,7	21,5
				80	15,0	17,2
ВК-46	Эпоксидный пленочный	80	1000	20	34,4	33,2
				80	23,2	22,1

Анализ представленных в табл. 2 экспериментальных результатов показывает, что при длительном (1000 ч) воздействии рабочих температур прочность клеевых соединений практически не снижается. Это связано, по-видимому, с тем, что диффузия кислорода возможна только с торцов клеевого шва и термоокислительная деструкция практически не проходит, а термические напряжения, возникающие при нагреве–охлаждении и релаксирующие в процессе длительной выдержки при рабочей температуре исследуемых образцов, не приводят к существенным дефектам клеевого шва.

Усталостная прочность клеевых соединений на сплаве Д16-АТ с различной подготовкой поверхности представлена в табл. 3.

Таблица 3.

Результаты испытаний на усталостную прочность  
образцов клеевых соединений

Марка клея	Тип клея	Температура испытаний, °С	$\tau_{\max}$ , МПа	Число циклов до разрушения
ВК-24	Эпоксидный пленочный, армированный капроновым полотном	20	7	$10^7$
ВК-27	Эпоксидный, модифицированный каучуком	20	12,5 10	$10^4$ $10^5$
ВК-33	Эпоксидный	20	10	$10^4$
			8	$10^5$
		80	7 5,3	$10^4$ $10^5$
ВК-46	Эпоксидный пленочный, модифицированный тетрабромдифенилолпропаном	20	12,5	$10^4$
			10	$10^5$
		80	11 8,2	$10^4$ $10^5$

Примечание. При  $10^4$  циклов нагрузка составляла  $0,36-0,50\tau_{\text{сдв}}$ ; при  $10^5$  циклов –  $0,29-0,35\tau_{\text{сдв}}$ .

Результаты, приведенные в табл. 3, показывают высокую усталостную прочность, определенную при комнатной температуре, клеевых соединений в авиационных изделиях, период эксплуатации которых составляет 30–40 лет.

### ***Лабораторные оценки атмосферостойкости клеев***

Натурные испытания материалов дают наиболее достоверные результаты. Однако они чрезвычайно длительны и дороги.

За рубежом принято, что время от стадии разработки материала до его внедрения в изделие составляет 2–3 года. Получить достоверные сведения о длительной климатической стойкости в натуральных условиях за этот срок не представляется возможным. Поэтому такие испытания идут с опережающим заданием и в результате подтверждают назначенный срок службы материала в изделии.

Для предварительной оценки атмосферостойкости клеев используют лабораторные испытания. Материалы на эпоксидной матрице чрезвычайно чувствительны к влаге, сорбируемой из атмосферы. Поэтому одним из методов предварительной оценки работоспособности клеевых соединений является проведение тепловлажностных испытаний (табл. 4).



Таблица 4.

Потери сдвиговой прочности клеевого соединения,  
выполненного клеем ВК-41, при различных  
режимах тепловлажностных испытаний

Температура испытаний, °С	Потери сдвиговой прочности, %, при режимах тепловлажностных испытаний													
	$t=50^{\circ}\text{C}$ , $\varphi=100\%$ в течение сут					$t=70^{\circ}\text{C}$ , $\varphi=100\%$ в течение сут					КТК*, сут		УКИ**, годы	
	5	10	20	30	60	5	10	20	30	60	90	1	5	10
20	1	13	10	13	27	13	16	19	23	36	24	7	16	12
80	7	13	25	32	46	29	41	68	82	85	41	15	32	37

\* Режим тропической камеры (КТК):  $\varphi=(98\pm 2)\%$ , 8 ч;  $\varphi=(98\pm 2)\%$ , 12 ч;  $\varphi=(50\pm 10)\%$ , 4 ч.

\*\* Режим ускоренных климатических испытаний (УКИ) согласно ГОСТ 9.707:  $t=60^{\circ}\text{C}$ ,  $\varphi=85\%$ , 24 сут;  $t=-60^{\circ}\text{C}$ , 3 сут;  $t=-60\rightarrow+80^{\circ}\text{C}$ , 2 ч,  $n=1$  цикл;  $t=\pm 20^{\circ}\text{C}$ , 2 ч,  $n=45$  циклов.

Следует отметить, что с увеличением продолжительности выдержки и температуры при 100%-ной относительной влажности потеря прочности увеличивается, доходя до 85% при рабочей температуре  $80^{\circ}\text{C}$ .

Деградацию прочности в камере тропиков (является обязательным испытанием, результаты которого входят в паспорта на разрабатываемые материалы) можно реализовать при 100%-ной относительной влажности за 60 сут при  $50^{\circ}\text{C}$  или за 10–15 сут при  $70^{\circ}\text{C}$ .

Если брать за критерий наибольшего падения прочности результаты 10-летних ускоренных испытаний (12/37), то тех же результатов можно достичь за  $\sim 30$  сут при  $50^{\circ}\text{C}$  и за  $\sim 10$  сут при  $70^{\circ}\text{C}$ .

С помощью тепловлажностных испытаний можно оценивать влияние подготовки поверхности на атмосферостойкость клеевого шва.

Потеря прочности клеевого шва на ВК-51 после 15 сут выдержки при  $t=70^{\circ}\text{C}$  и  $\varphi=100\%$  приведены ниже:

Подготовка поверхности	$T_{\text{исп}}$ , °С	$\tau_i/\tau_0$ , %
Анодное оксидирование в хромовой кислоте.....	20	15
Анодное оксидирование в хромовой кислоте + грунт ЭП-0234.....	80	57
Анодное оксидирование в хромовой кислоте	20	15
кислоте + грунт ЭП-0234.....	80	46

Использование эпоксидного грунта в качестве подслоя увеличивает атмосферостойкость клеевого шва при рабочих температурах.

Результаты тепловлажностных исследований можно использовать для предварительной сравнительной оценки атмосферостойкости эпоксидных

клеев (табл. 5).

Таблица 5.

Потеря сдвиговой прочности эпоксидных клеев\*

Температура испытаний, °С	Марка клея						
	ВК-3	ВК-25	ВК-31	ВК-31А	ВК-41	ВК-51	ВК-51А
20	15	18	2	8	8	17	9
80	7	17	31	30	32	39	35

\* После выдержки в течение 30 сут при  $t=50^{\circ}\text{C}$  и  $\varphi=100\%$ .

Сопоставляя представленные в табл. 5 данные по тепловлажностным испытаниям с результатами натурального старения клеев ВК-31 и ВК-51, можно констатировать, что 10-летние натурные испытания снижают прочность клеевого шва на ВК-31 в умеренном климате на 2–8%, в субтропическом – на 15%. Для образцов на ВК-51 снижение в зависимости от зоны экспозиции составляет: при комнатной температуре 2–15%, при рабочей 20–32%. При этом нижние границы соответствуют экспозиции в субтропических условиях, что согласуется с данными тепловлажностных испытаний.

Для предварительного прогноза атмосферостойкости клеевого соединения или его работоспособности в составе изделия возможно определение срока службы материала по аналогии с учетом известной климатической стойкости или опыта хранения и эксплуатации материала-аналога в изделии (метод 3, ГОСТ 9.707). Если результаты ускоренных тепловлажностных, тепловых, циклических испытаний нового материала превосходят или повторяют результаты материала-аналога (с известным прошлым), то считается, что исследуемый материал не уступает аналогу по атмосферостойкости или работоспособности в изделии.

В заключение приведем несколько режимов зарубежных компаний.

*Фирма «Мессеримитт–Бельков–Блом».*

Сравнительные испытания:

- $t=70^{\circ}\text{C}$ ,  $\varphi=95-100\%$ , 750 ч (1 мес);
- $t=50^{\circ}\text{C}$ ,  $\varphi=95-100\%$ , 4500 ч (6 мес);
- $\tau_{\text{сдв}}$  при  $-55^{\circ}\text{C}$ ;  $(23\pm 3)^{\circ}\text{C}$ ;  $60^{\circ}\text{C}$ .

Отборочные испытания:

–  $t=50^{\circ}\text{C}$ ,  $\varphi=95\text{--}100\%$ , 75 ч;

–  $\tau_{\text{сдв}}$  при  $-55^{\circ}\text{C}$ ;  $(23\pm 3)^{\circ}\text{C}$ ;  $80^{\circ}\text{C}$ , допустимое падение  $\leq 20\%$ .

*Фирма «Боинг»* при оценке перспективных материалов и способов подготовки поверхности проводит следующие испытания:

– температурно-влажностный режим:  $t=50^{\circ}\text{C}$ ,  $\varphi=98\pm 2\%$ ;

– оценка:  $\tau_{\text{сдв}}$  после 80 сут выдержки при нагрузке 4,2 МПа;

– испытание на отдир после выдержки в течение 14 сут.