

На правах рукописи

МАКУЩЕНКО ИВАН СЕРГЕЕВИЧ

**ПРОТИВОКОРРОЗИОННЫЙ ГЕРМЕТИК ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ
КОРРОЗИИ СОПРЯГАЕМЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**

Научная специальность

2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и
композитов полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Москва-2025

Работа выполнена в федеральном государственном унитарном предприятии «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)

Научный руководитель: **Козлов Илья Андреевич**, кандидат технических наук, заместитель начальника НИО «Функциональные материалы и технологии синтеза» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ

Официальные оппоненты: **Хакимуллин Юрий Нуриевич**, доктор технических наук, профессор кафедры химии и технологии переработки эластомеров ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»
Данякин Никита Вячеславович, кандидат технических наук, начальник учебно-методического отдела ФГКВОУ ВО «Саратовского высшего военного инженерного училища радиационной, химической и биологической защиты имени Героя Российской Федерации, Героя Труда Российской Федерации генерал-лейтенанта И. А. Кириллова» Министерства обороны Российской Федерации

Ведущая организация: Федеральное государственное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (РХТУ им. Д.И. Менделеева)

Защита состоится «11» ноября 2025 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета 31.1.002.01 при НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ по адресу: 105005, г. Москва, ул. Радио, д.17. Тел. 8 (499) 267-86-77, e-mail: admin@viam.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ и на сайте www.viam.ru

Отзыв на автореферат в двух экземплярах, заверенных печатью, просим направлять по адресу: 1005005, г. Москва, ул. Радио, д.17, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, учёному секретарю диссертационного совета.

Автореферат разослан «___» _____ 2025 г.

Учёный секретарь диссертационного совета,
кандидат технических наук,

М.А. Горбовец

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

В авиационной технике присутствуют зоны, которые подвержены коррозии в связи со скоплением конденсационной влаги и жидкостей (например, подпольная и напольная части фюзеляжа, в зонах буфетов и санузлов); пограничные зоны между герметичными и негерметичными местами фюзеляжа, в которых имеется существенный перепад температур, вызывающих появления конденсата; места контакта разнородных материалов и в участках, подверженных разрушению защитных покрытий (например, фитинги в местах крепления дверей и дверные проемы).

Герметизация является одним из основных способов, обеспечивающих защиту от возникновения коррозии в узлах и элементах конструкций авиационной техники. Герметизация позволяет создать «барьер», способный предотвратить попадание конденсата или иных сред в узлы и щели элементов конструкций, а также не допустить утечек жидкостей и газов. В целом герметизацией деталей удается защитить материал от возникновения щелевой, контактной коррозии, коррозии при нагрузках. Герметизирующие материалы должны обладать высокими механическими и адгезионными свойствами, стойкостью к воздействию жидкостей, работой в широком интервале температур, обеспечивать защиту от коррозии в условиях влажной или агрессивной среды.

Применение герметиков авиационного назначения растет, ввиду расширения и развития авиационной отрасли. Из-за высоких эксплуатационных характеристик и соответствия строгим требованиям, предъявляемым к материалам авиационной отрасли, именно полисульфидные герметики обладают высоким спросом и по сегодняшний день.

Полисульфидные герметики широко известны ввиду их высокой прочности, что необходимо для применения в авиационной технике, так как они подвергаются воздействию значительных механических нагрузок, экстремальных температур и условий, а также благодаря их долгому сроку службы и низкой потребности в ремонте. Главными особенностями полисульфидных герметиков являются их превосходная стойкость к воздействию многих жидких сред, высокая адгезия к металлу без применения подслоя, паро-и газонепроницаемость, сохранение свойств в широком диапазоне температур, также стойкость к воздействию УФ-излучения, озона, радиации и другим внешним воздействиям, что является преимуществом перед герметиками на фтор-, кремнийорганической или полиуретановой основе.

Известно, что для многократного повышения коррозионной стойкости металлических элементов конструкций применяют полимерные материалы, в которых содержатся ингибиторы коррозии (ИНК). Однако, применение ИНК в меркаптосодержащих герметизирующих материалах, в частности герметиках на основе тиокола, практически не исследовалось.

Таким образом, актуальной задачей является проведение исследований влияния ИНК на свойства композиций на основе меркаптосодержащих олигомеров и разработка герметика, обеспечивающего противокоррозионную защиту конструкционных материалов в местах крепления элементов конструкций авиационной техники, обладающего низким водопоглощением и высокой стойкостью к топливу, а также исследование механизма его защиты от возникновения и распространения коррозии.

Большой вклад в развитие герметизирующих материалов отечественной авиационной промышленности, разработанных в ВИАМе (в настоящее время – Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»), внесли такие ученые как: Барановская Н.Б., Андрианов К.А., Донской А.А., Петрова А.П. и др.

Цель работы: – разработка состава, технологии изготовления и исследования механизма отверждения противокоррозионного полисульфидного герметика с улучшенными эксплуатационными характеристиками для предотвращения контактной

коррозии сопрягаемых металлических материалов авиационной техники.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

1. Исследование и выбор меркаптосодержащих олигомеров в качестве матрицы герметика.
2. Исследование и выбор ингибиторов коррозии и их влияния на свойства модельной композиции герметика (МКГ) на основе меркаптосодержащих олигомеров.
3. Оценка эффективности защитной способности модельной композиции герметика, содержащей ингибиторы коррозии.
4. Разработка рецептуры и технологии изготовления герметика с противокоррозионными свойствами.

Научная новизна работы:

1. Установлено, что введение серы в вулканизаты на основе тиокола ТР-2 до 1,5 масс. ч., способствует увеличению плотности вулканизационной сетки и структурных связей, повышающих прочность композиции. Таким образом, происходит увеличение физико-механических свойств (условная прочность при разрыве, относительное удлинение при разрыве, твердость по Шору А).
2. Установлено, что введение хромсодержащих ингибиторов коррозии в количестве 0,1 % ускоряет отверждение модельной композиции герметика ввиду протекания дополнительных реакций с участием шестивалентного хрома и способствует образованию плотной разветвленной микроструктуры, увеличивающей площадь соприкосновения с влагой, но при этом повышающей водостойкость композиции. Полученная микроструктура способствует вымыванию ингибиторов коррозии, сохраняя герметичность композиции.
3. Предложен механизм защитного действия модельной композиции герметика, содержащего в составе ингибитор коррозии. Установлено, что при контакте с жидкостью ингибитор коррозии вымывается на поверхность металла и пассивирует ее, снижая ток коррозии, возникающий при контакте сопрягаемых разнородных материалов, более чем в 2,6 раза.

Практическая значимость работы:

1. Определена зависимость изменения механических свойств противокоррозионного герметика от условий окружающей среды, что позволит оптимизировать процесс сборки конструктивных элементов летательных аппаратов.
2. Разработана рецептура и технология изготовления герметика, обеспечивающего дополнительную противокоррозионную защиту, в том числе от контактной коррозии сопрягаемых материалов, работающего в диапазоне температур от минус 60 до плюс 130 °С в среде воздуха. Герметик присвоена марка ВГМ-17 (патент РФ № 2817353 «Антикоррозионный герметик» от 15.04.2024).
3. Оформлена следующая документация на разработанный материал:
 - Технологическая инструкция ТИ 1.595-28-1627-2022 «Изготовление антикоррозионного герметика марки ВГМ-17;
 - Технологическая рекомендация по применению антикоррозионного герметика: ТР 1.2.3059-2023 «Применение антикоррозионного герметика марки ВГМ-17».
4. Проведены работы в рамках программы опробования и внедрения антикоррозионного герметика марки ВГМ-17 в составе изделий АО «УЗГА» и ПАО «Яковлев» «Региональные самолеты».

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты исследований меркаптосодержащих олигомеров для использования их в качестве матрицы при разработке противокоррозионного герметика.
2. Результаты исследований влияния ингибиторов коррозии на физико-механические свойства, скорость отверждения, влагопоглощение и микроструктуру модельной композиции герметика на основе меркаптосодержащего олигомера.

3. Результаты экспериментальных исследований и подтверждение эффективности защитных свойств модельной композиции герметика, содержащей ингибитор коррозии.

4. Результаты испытаний противокоррозионного герметика.

Личный вклад автора заключается в непосредственном участии в поиске и анализе литературы по теме исследований, постановке и проведении экспериментов, обработке экспериментальных данных и интерпретации полученных результатов, формулировке выводов, разработке рецептуры и технологии изготовления противокоррозионного герметика, подготовки заявки на патент и написании научных статей по теме диссертации.

Достоверность полученных в работе результатов подтверждается использованием стандартизованных методов испытаний, метрологически аттестованного, поверенного современного оборудования, статистической обработкой значительного объема экспериментальных данных.

Апробация результатов

Основные результаты работы докладывались:

– XII International Conference on Chemistry for Young Scientists «Mendeleev 2024», Saint Petersburg, 2024 г.

– Международная научно-практическая конференция «Материаловедение, формообразующие технологии и оборудование 2024» (ICMSSTE 2024), Симферополь, 2024 г.

– XXVI Международная молодёжная научная конференция «Туполевские чтения» (школа молодых ученых), Казань, 2023 г.

– IV Международная научно-техническая конференция «Современные достижения в области клеев и герметиков: материалы, сырье, технологии», Н. Новгород, 2023 г.

– XIX Международная конференция по химии и физикохимии олигомеров, Суздаль, 2022 г.

– VII Всероссийская молодежная научно-практическая конференция «Колачёвские чтения», Москва, 2022 г.

– Всероссийская научно-техническая конференция «Функциональные и полимерные материалы для авиационного остекления», Москва, 2021 г.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 13 научных работ, из них 2 в изданиях, входящих в перечень ВАК при Минобрнауки России, 3 в журналах, включенных в международные системы цитирования и 1 патент РФ.

Структура и объём работы

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения и основных выводов, списка литературы из 112 наименований, содержит рисунков – 64, таблиц – 32. Общий объём диссертации – 148 страниц машинописного текста.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследований, отражены основные достигнутые результаты, которые выносятся на защиту, научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе проведен анализ научно-технической информации в области коррозии, ее влияние на эксплуатацию элементов конструкций авиационной техники, а также приведены основные способы защиты от коррозии.

В результате анализа литературных источников в качестве одного из методов противокоррозионной защиты рассмотрено нанесение полимерных материалов, в частности, герметизирующих материалов, обеспечивающих дополнительную защиту.

Из литературных источников установлено, что герметики на полисульфидной основе обладают широким перечнем свойств, однако при применении их в качестве защитного материала их свойств может быть недостаточно, в связи с чем, рассматривалось применение ИнК в их составе.

Литературный обзор составлен на основании 112 опубликованных источников.

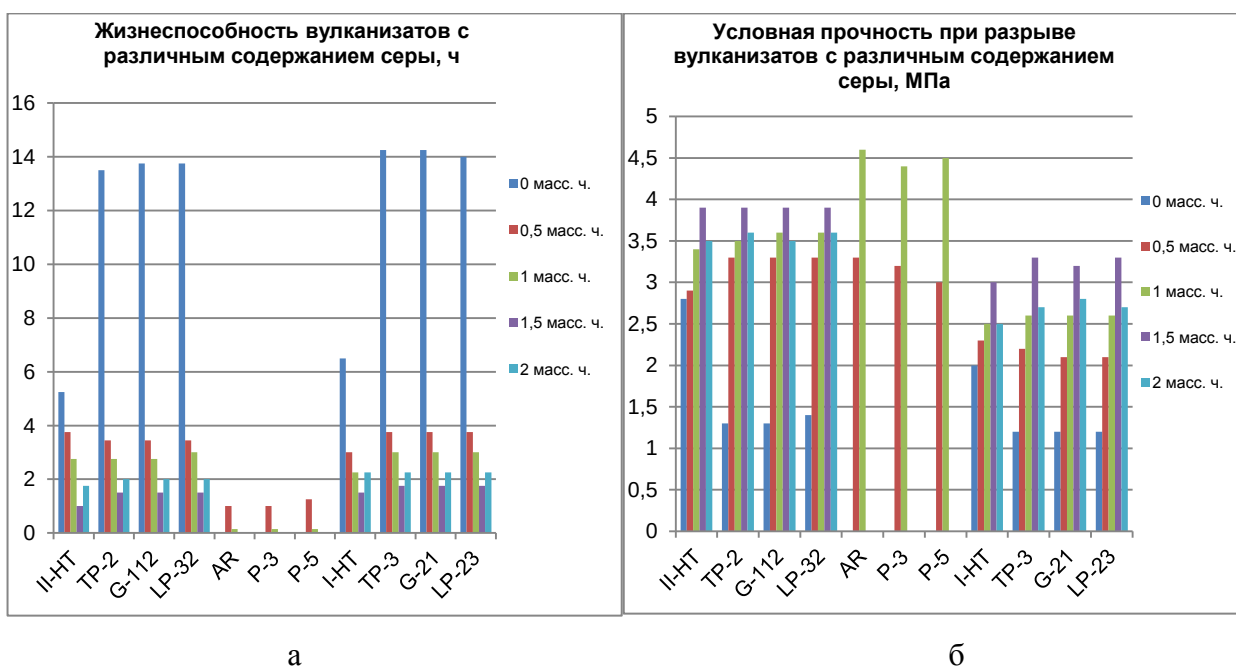
Вторая глава посвящена исследованию и выбору меркаптосодержащих олигомеров в качестве матрицы герметика.

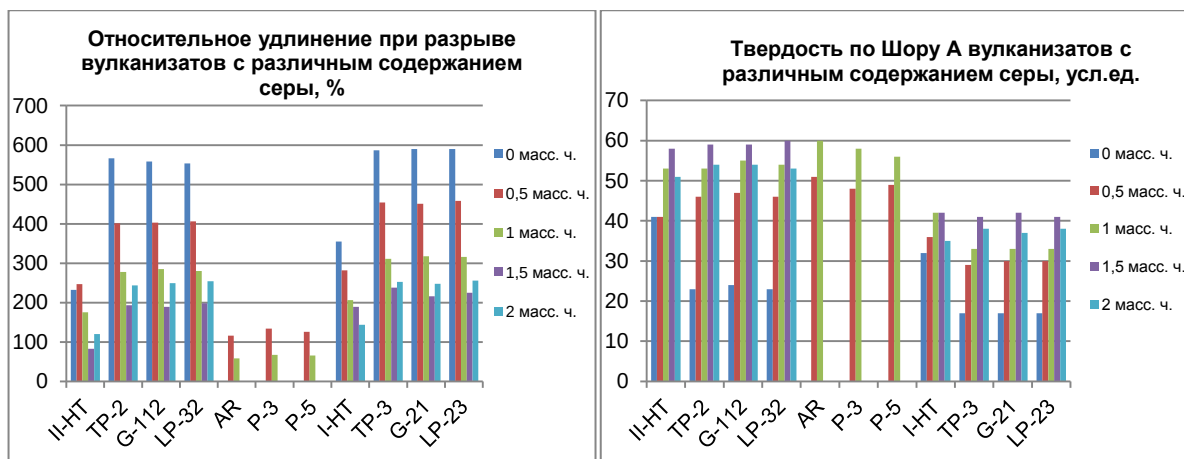
В качестве объектов исследований выступали доступные на рынке промышленные отечественные меркаптосодержащие олигомеры марок I-НТ, II-НТ, TP-2 и TP-3, зарубежные марок LP-23, LP-32, G 112 и G21, гибридные меркаптосодержащие олигомеры марок Ag, P-3, P-5. В качестве ИнК выбраны широко известные: хромат циклогексиламина, тетраоксихромат цинка и фосфат цинка. В качестве компонентов были выбраны: вулканизирующий агент - диоксид марганца, пигмент - диоксид титана, наполнитель - мел химически осажденный, загуститель - аэросил, пластификатор - раствор смолы и адгезив - 3-глицидоксипропилтриметоксисилан. Методы исследования включали: спектроскопические исследования, физико-механические испытания образцов, микроструктурные исследования, элементный анализ, ДСК и ТГА, электрохимические испытания, лабораторные коррозионные испытания, оптический анализ и профилометрию.

Третья глава посвящена исследованию меркаптосодержащих олигомеров для оценки использования их в качестве матрицы герметика.

Определены динамическая вязкость, плотность, массовая доля примесей и воды, содержание общей серы и количество SH-групп меркаптосодержащих олигомеров. По ГОСТ 12812-80 определено количество вулканизирующей пасты на основе диоксида марганца в зависимости от содержания SH-групп и изготовлены вулканизаты. Для обеспечения высокой скорости сшивки вводилась сера.

Исследованы основные физико-механические свойства вулканизатов на основе меркаптосодержащих олигомеров в зависимости от содержания серы (жизнеспособность, твердость по Шору А, условная прочность при разрыве, относительное удлинение при разрыве) (рисунок 1).





В

Г

Рисунок 1 – Исследование зависимости основных физико-механических свойств вулканизатов на основе меркаптосодержащих олигомеров от содержания серы: а - жизнеспособность; б - условная прочность при разрыве; в - относительное удлинение при разрыве, %; г - твердость по Шору А, усл. ед.

Вулканизаты на основе гибридных меркаптосодержащих олигомеров марок Ar, P-3, P-5 при введении серы имеют высокую прочность и низкую эластичность. При введении серы более 1,0 масс. ч. они быстро отверждаются, что усложняет их смешивание и дальнейшее нанесение.

Вулканизаты на основе тиоколов II-НТ, G 112, LP-32, TP-2 имеют высокие значения физико-механических свойств, соответствующих ГОСТ 12812-80. При содержании серы от 0,5 масс. ч до 1,5 масс. ч. в вулканизатах на основе тиоколов G 112, LP-32, TP-2 показатели физико-механических свойств в совокупности $\approx 35\%$ выше, чем у вулканизатов на тиоколах G21, LP-23, TP-3. Для тиоколов I-НТ, G21, LP-23, TP-3 требуется введение практически в 2,5 раза больше вулканизирующей пасты.

Вулканизаты на основе тиоколов марок G 112, LP-32, TP-2 показывают практически идентичные высокие значения физико-механических свойств при одинаковом содержании серы и имеют незначительное различие в количестве вводимой вулканизирующей пасты. Однако, предпочтительнее использовать отечественные компоненты, поэтому, для дальнейших исследований в качестве матрицы противокоррозионного герметика был выбран тиокол марки TP-2.

Следует отметить, что в целом не исключается возможность применения в качестве альтернативного варианта матрицы герметика тиоколов марок G 112, LP-32, II-НТ.

Четвёртая глава посвящена выбору и исследованию ИнК, и их влиянию на свойства МКГ на основе меркаптосодержащего олигомера. Была разработана рецептура МКГ. МКГ состоит из 2 компонентов: герметизирующей пасты (компонент А) и вулканизирующей пасты (компонент Б). Компонент А включает в себя матрицу в виде тиокола TP-2, наполнитель - мел химически осажденный, пигмент - диоксид титана, адгезив - 3-глицидоксипропилтриметоксисилан, раствор фенолформальдегидной смолы в этиловом спирте, сера в количестве до 1,5 масс. ч. Для регулирования вязкости применялся загуститель. Компонент Б содержит: основной сшивающий агент - диоксид марганца, пластификатор, регулятор скорости отверждения, ускорители двух механизмов действия.

Изготовление компонента А МКГ проходило в смесителе. В первом этапе загружался тиокол, затем поочередно вводился пигмент, наполнитель, адгезионные добавки, сера. Для регулирования вязкости компонента А определялась динамическая

вязкость состава и вводился загуститель до 3 масс. ч. Состав перемешивался до однородного состояния после загрузки каждого компонента.

Компонент А выгружался в тару для последующего перетира на трехвалковой краскотерке. Для обеспечения однородности полученный компонент А дважды пропусклся через краскотёрку с шириной зазоров между валками не более 50 мкм при первом и втором проходе (рисунок 2).



Рисунок 2 – Процесс перетирания компонента А

Установлено, что:

- при температуре валков 35-40 °С происходит снижение давления компонента А на валки с 2,7-2,9 кН/мм² (при перетирании при температуре 23 ± 2 °С) до 1,8-2,0 кН/мм². Увеличение температуры валков способствует выделению летучих соединений;

- при скорости выходного валка 170-230 об/мин обеспечивается высокая производительность перетирания (до 6 кг/ч) и при этом степень перетирания не превышала 50 мкм. Увеличение скорости выходного валка более 230 об/мин способствует снижению однородности состава и увеличению степени перетирания более 60 мкм. Снижение скорости выходного валка менее 170 об/мин способствует уменьшению производительности перетирания (до 4,4 кг/ч).

При изготовлении компонента Б поочередно вводились, с перемешиванием до однородного состояния: диоксид марганца, регулятор скорости отверждения, ускорители скорости отверждения.

Исследован гранулометрический состав ИнК, для понимания размеров частиц при измельчении и введении их в состав МКГ (рисунок 3 а-в).

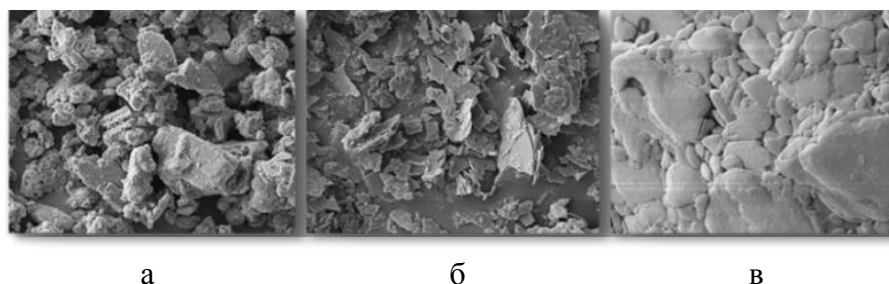


Рисунок 3 – Частицы ИнК: а - фосфат цинка; б - тетраоксихромат цинка; в - ХЦА

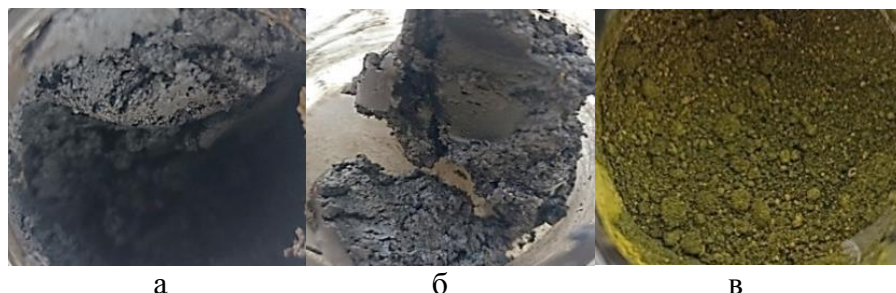
Так как компонент Б был представлен диоксидом марганца, введение ИнК в состав могло потребовать дополнительной обработки или измельчения.

Установлено, что гранулометрический состав агрегатов фосфата цинка составляет: $D_{\text{мин}} = 9,28$ мкм, $D_{\text{ср}} = 15,9$ мкм, $D_{\text{макс}} = 27,3$ мкм. Для тетраоксихромата цинка гранулометрический состав агрегатов составляет: $D_{\text{мин}} = 9,86$ мкм, $D_{\text{ср}} = 18,3$ мкм, $D_{\text{макс}} = 40,1$ мкм. Для ХЦА гранулометрический состав составляет $D_{\text{мин}} = 7,73$ мкм, $D_{\text{ср}} = 26,3$ мкм, $D_{\text{макс}} = 61,5$ мкм. Гранулометрический состав диоксида марганца составляет $D_{\text{мин}} = 11,46$ мкм, $D_{\text{ср}} = 41,1$ мкм, $D_{\text{макс}} = 69,8$ мкм.

Так как максимальные размеры ИнК меньше, чем размеры диоксида марганца, то их предварительной обработки перед введением не требовалось.

С целью разработки оптимальной технологии изготовления МКГ были проведены исследования оценки сохраняемости свойств компонента А и Б. Введение ИнК в состав компонента А способствует его медленной сшивке в течение срока хранения. Установлено, что оптимальным является введение ИнК в компонент Б.

Установлено, что введение более 3 % ИнК в компонент Б приводит к комкованию, увеличивает риск непромеса и потери свойств ввиду снижения основного сшивающего агента (рисунок 4 а-в).



а б в
Рисунок 4 – Введение ИнК в компонент МКГ а - 1%; б - 2%; в - 3%

В связи с этим рассматривалась концентрация ИнК в количестве 1 % и 2 % для определения влияния на процесс сшивки и прочностные свойства МКГ, а также уменьшенное содержание в количестве 0,5 и 0,1 %.

Введение ИнК в состав компонента Б проходило перед введением ускорителей скорости отверждения. Так обеспечивалось равномерное распределение ИнК в составе, т.к. введение ускорителей способствует увеличению вязкости состава.

Компонент Б, как и компонент А, перетирался на трехвалковой краскотерке. Из анализа литературы известно, что степень перетира компонента Б не должна превышать 45 мкм. Поэтому для обеспечения однородности компонент Б дважды пропусклся через краскотёрку с шириной зазора выходного вала менее 45 мкм при двух проходах.

Установлено, что:

- при температуре валков 35-40 °С происходит снижение давления компонента Б на валки с 3,4-3,6 кН/мм² (при перетирании при температуре 23 ± 2 °С) до 2,3-2,4 кН/мм². Увеличение температуры валков способствует улетучиванию пластификатора и комкованию;

- при скорости выходного вала не более 150-200 об/мин обеспечивается степень перетира не более 45 мкм. Увеличение скорости выходного вала более 200 об/мин способствует увеличению степени перетира более 55 мкм. Снижение скорости выходного вала менее 150 об/мин способствует снижению пластификатора в составе.

Установлено, что при введении 4 масс. ч. компонента Б композиция сшивается медленно, ввиду слишком малого количества сшивающего агента. При введении 13 масс. ч. МКГ перешивается, становится менее эластичным и более хрупким. К тому же, он начинает набирать вязкость уже через 10 минут после смешивания, что затрудняет его процесс нанесения. Установлено количество компонента Б, которое может варьироваться от 5 масс. ч. до 12 масс.

Для последующих испытаний принималась дозировка компонента Б в количестве 12 масс. ч., т.к. при данном количестве обеспечиваются высокая скорость сшивки.

Исследованы основные физико-механические свойства МКГ, содержащего ИнК (жизнеспособность, твердость по Шору А, условная прочность при разрыве, относительное удлинение при разрыве, прочность связи при отслаивании от сплава Д16АТ). Рассматривалось введение ИнК в МКГ в количестве 0,1; 0,5; 1 и 2 % (рисунок 5 а-д).

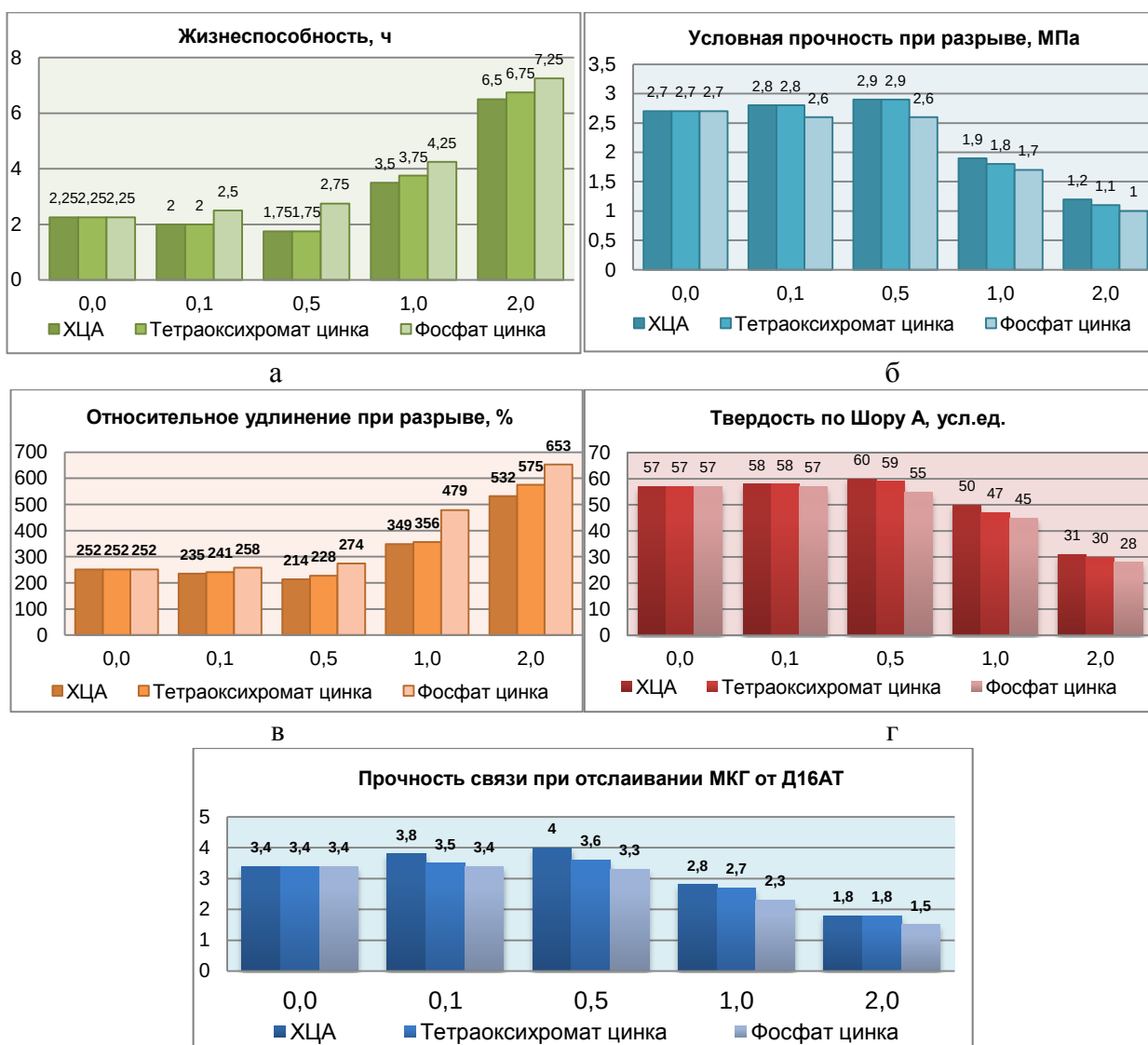


Рисунок 5 – Влияние количества ИнК, содержащегося в 12 масс. ч. компонента Б на физико-механические свойства МКГ: а - жизнеспособность; б - условная прочность при разрыве; в - относительное удлинение при разрыве, %; г - твердость по Шору А, усл. ед; д - прочность связи вулканизата при отслаивании от алюминиевого сплава Д16АТ

Установлено, что введение ИнК в количестве 2 % в совокупности снижает показатели физико-механических свойств МКГ более чем в 2 раза, сшивка происходит медленнее ввиду недостаточного содержания сшивающего агента. Введение 1 % ИнК происходит совокупное снижение физико-механических свойств МКГ, в среднем на 40 %. Введение 0,1 % и 0,5 % ИнК в МКГ способствует улучшению физико-механических свойств более ≈ 10 % как при минимальной дозировке компонента Б, так и при максимальной.

ИнК и их количество в составе МКГ может менять рН состава, делая его коррозионно-агрессивным. Исследовалась коррозионная агрессивность МКГ по значению рН водной вытяжки, содержащей ИнК. Показатель рН должен находится в пределах от 6 до 8,5 (таблица 1).

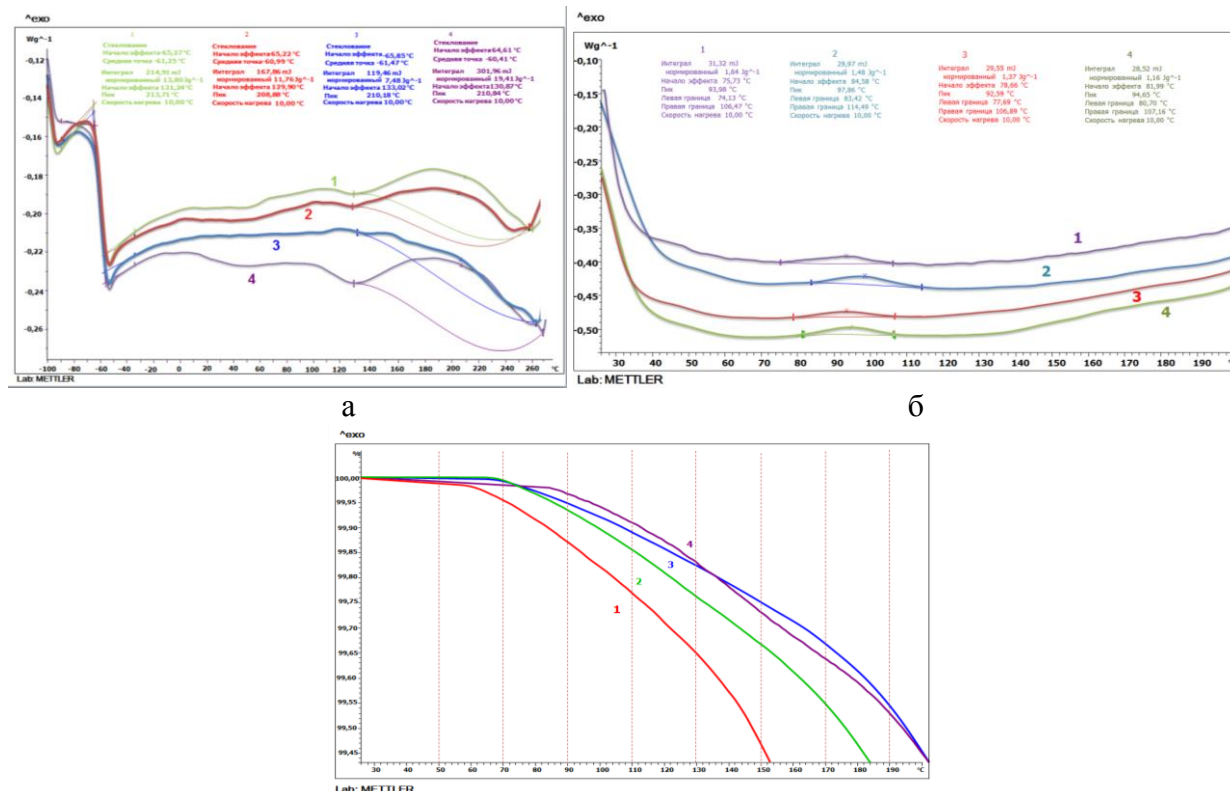
Таблица 1. pH растворов водной вытяжки МКГ содержащей ИнК

МКГ / Количество ИнК	Без ИнК	Фосфат цинка	ХЦА	Тетраоксихромат цинка
0,1	8,10	8,08	8,38	8,26
0,2		8,04	8,56	8,49
0,3		8,01	8,64	8,57
0,4		7,94	8,73	8,64
0,5		7,86	8,86	8,71

Установлено, что МКГ с содержанием 0,1 % хромсодержащих ИнК не относятся к коррозионно-агрессивным, при содержании в МКГ более 0,2 % ХЦА и тетраоксихромата цинка он становится коррозионно-агрессивным. На основании полученных данных при дальнейших испытаниях концентрация ИнК в составе МКГ определена 0,1 % от общего количества компонентов.

Определено, что ИнК влияют на физико-механические свойства МКГ, и, следовательно, оказывают влияние на процесс сшивки и структурообразования. Такие процессы сопровождаются термодинамическими изменениями.

Поэтому, для понимания процессов взаимодействия ИнК с основой и/или компонентами, проведен ДСК и ТГА анализ композиций. Анализ ДСК проводился как для неотвержденных композиций, так и для отвержденной МКГ без и введенными ИнК. ТГА анализ проводили для отвержденной МКГ (рисунок 6 а-в).



В

Рисунок 6 – Кривые ДСК: а - неотвержденных композиций с содержанием 0,1 % ИнК; б - отвержденных композиций с содержанием 0,1 % ИнК; в - ТГА композиций с содержанием 0,1 % ИнК: 1 - без ИнК; 2 - с фосфатом цинка; 3 - с тетраоксихроматом цинка; 4 - с ХЦА

Установлено (рисунок 7 а), что введение хромсодержащих ИнК практически не влияют на температуру стеклования МКГ. Стеклование начинается при температуре $-36,0 \pm 0,5$ °С, полностью стеклообразным МКГ становится при температуре $-65,0 \pm 0,5$ °С. Введение ИнК в состав МКГ приводит к незначительным изменениям температурного диапазона, вероятно, из-за побочных реакций или химических превращений. Температура максимума пика отверждения также меняется незначительно и находится в диапазоне $208 \div 214$ °С. Однако, введение хромсодержащих ИнК в состав увеличивает тепловой эффект реакции: тетраоксихромата цинка на 2,04 Дж/г; ХЦА повышает тепловой эффект на 7,65 Дж/г. Введение фосфата цинка уменьшает тепловой эффект на 4,28 Дж/г.

По результатам полученных данных установлено, что введение хромсодержащих ИнК в состав МКГ способствует увеличению активности компонентов и, вероятно, о протекании дополнительных химических реакций, влияющих на процесс отверждения. Фосфат цинка наоборот, способствует снижению тепловых эффектов реакций, вероятно, ввиду замедления химических превращений в структуре. Образцы МКГ, содержащие ИнК, после выдержки при температуре 25 ± 2 °С и 50 ± 5 % относительной влажности в течение 7 суток подвергли анализу ДСК, т.к. за это время отверждение должно пройти полностью.

Установлено (рисунок 7 б), что в образцах МКГ выявлен небольшой тепловой эффект, что говорит об остаточных реакциях отверждения, поликонденсации или дополнительных превращениях в структуре. Температура начала активной реакции МКГ: содержащей фосфат цинка, ниже на 8,85 °С; содержащей тетраоксихромат цинка, выше на 16,86 °С; содержащей ХЦА, выше на 18,92 °С. Температура максимума пика отверждения композиций практически не изменяется и находится в диапазоне $92 \div 95$ °С, однако у МКГ, без содержания ИнК, температура максимума пика составляет 97,86 °С. Введение фосфата цинка повышает тепловой эффект на 0,16 Дж/г; тетраоксихромата цинка снижает на 0,27 Дж/г; с ХЦА тепловой эффект снижается на практически 0,48 Дж/г.

По результатам ТГА (рисунок 7 в) предположено, что ИнК в составе МКГ влияют на структуру, участвуя в процессе отверждения и взаимодействуя химически с основной и/или компонентами МКГ.

По результатам полученных данных установлено, что в процессе отверждения наличие хромсодержащих ИнК способствует увеличению тепловых эффектов. Можно предположить, что хромсодержащие ИнК ускоряют процесс отверждения МКГ и увеличивают ее степень отверждения. Введение в МКГ фосфат цинка снижает тепловые эффекты реакций при отверждении, вероятно, влияя на химические процессы структурообразования.

Для более детального изучения процесса была исследована зависимость времени отверждения МКГ от условий окружающей среды.

Сшивку образцов проводили при температурах 10, 15, 20, 25, 30 и 35 °С при относительной влажности воздуха 10, 35, 50 и 75 % до момента достижения твердости 30 ± 3 усл. ед. по Шору А (рисунок 7 а-г).

Известно, что при достижении твердости 30 ± 3 усл. ед. по Шору А герметик становится достаточно твердым, что позволяет конструкторам на производстве проводить дальнейшие операции по сборке.

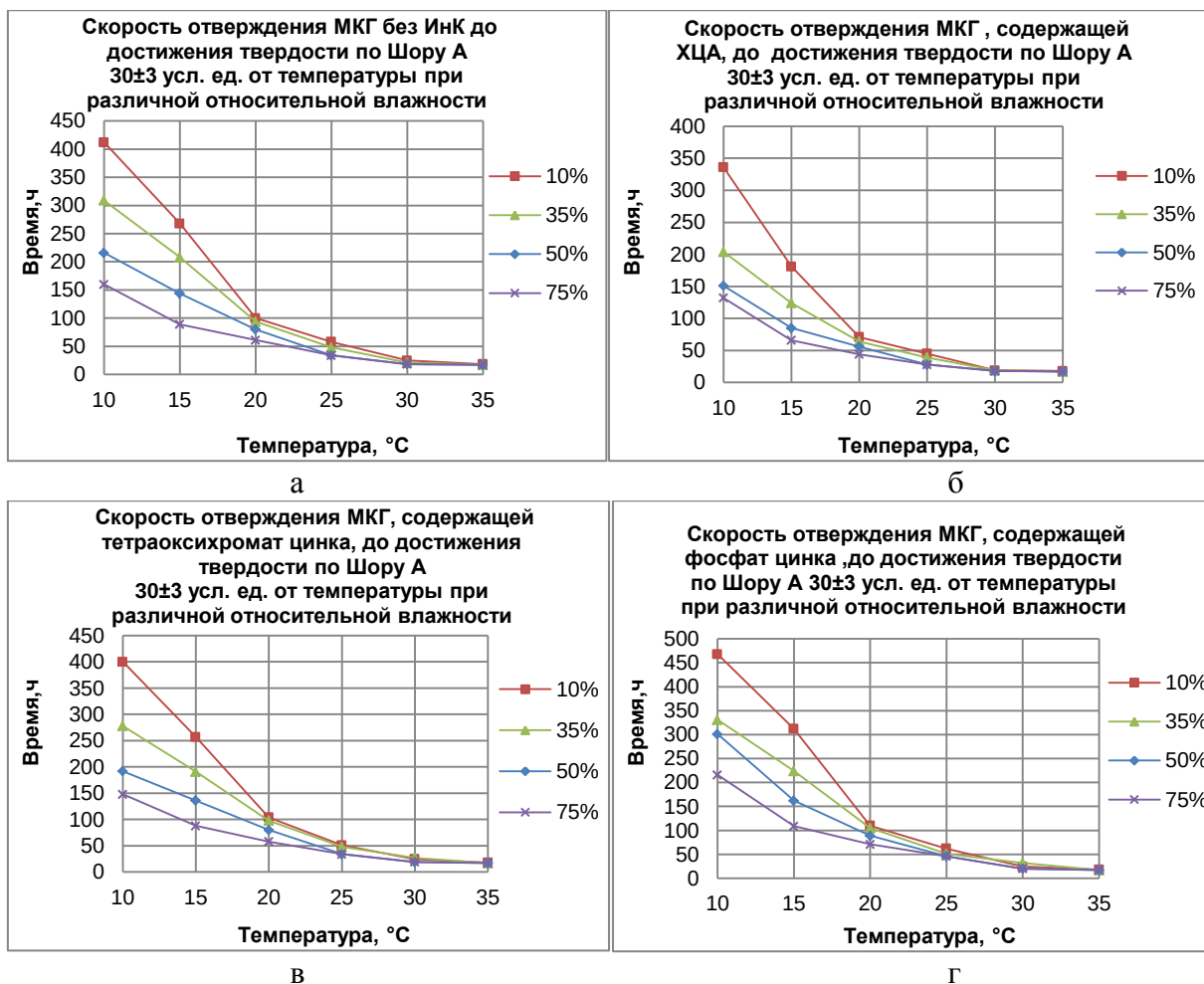


Рисунок 7 – Зависимость скорости отверждения МКГ до момента достижения твердости по Шору А 30 ± 3 усл. ед. от температуры при различной относительной влажности: а - без ИнК, б - с ХЦА, в - с тетраоксихроматом цинка, г - с фосфатом цинка

Установлено, что введение хромсодержащих ИнК в состав МКГ способствует ускорению отверждения композиции, причем МКГ, содержащая ХЦА, наиболее активно влияет на процессы отверждения. МКГ, содержащая фосфат цинка, наоборот замедляет отверждение.

Предположено, что в процессе отверждения происходит изменение микроструктуры композиций, содержащих ИнК, а также участие ИнК в химических превращениях при отверждении композиций. Поэтому для более детального изучения механизма структурообразования МКГ, содержащей ИнК, был проведен анализ микроструктуры полученных образцов (рисунок 8 а-г).

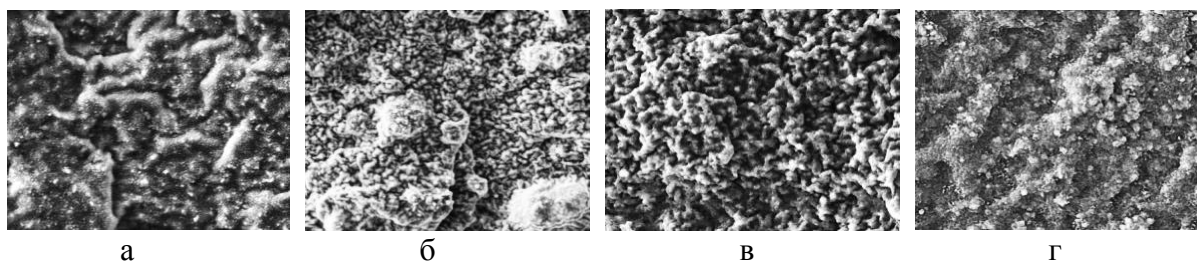


Рисунок 8 – Микроструктура среза образца МКГ $\times 10000$: а - без ИнК; б - содержащий ХЦА; в - содержащий тетраоксихромат цинка; г - содержащий фосфат цинка

Установлено, что введение ИнК в состав МКГ приводит к изменению микроструктуры. МКГ, не содержащая ИнК, имеет слабовыраженный структурный состав. Отчетливо видна дисперсная фаза с размером частиц до ≈ 1 мкм, пустот длиной с ≈ 2 до 10 мкм и толщиной с $\approx 0,5$ до 2 мкм разветвленную микроструктуру.

Наличие хромосодержащих ИнК в композиции обеспечивает образование разветвленной выраженной микроструктуры с наличием пустот размеров от $\approx 0,5$ до 2 мкм при введении тетраоксихромата цинка и менее $\approx 0,5$ мкм при введении ХЦА. В микроструктуре МКГ, содержащей фосфат цинка, подобных эффектов структурирования не обнаружено, однако отчетливо видна плотная микроструктура, без видимых отчетливых пустот с дисперсной фазой с размером частиц до ≈ 3 мкм.

Для понимания взаимодействия ИнК с микроструктурой МКГ проведен рентгеноспектральный микроанализ, с акцентом на содержание частиц хрома, фосфора и цинка, а также распределения частиц ИнК в структуре срезов МКГ (рисунок 9 а-в).

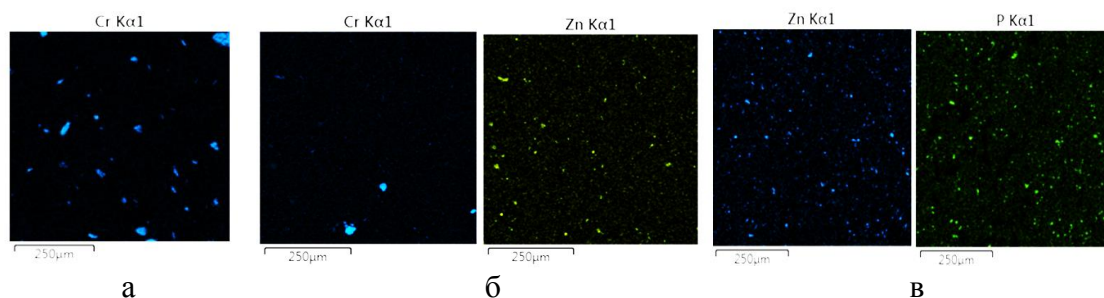


Рисунок 9 – Рентгеноспектральная карта распределения хрома, фосфора и цинка в структуре среза МКГ содержащей: а - ХЦА; б - тетраоксихромат цинка; в - фосфат цинка

ИнК, присутствуют в микроструктуре, что говорит о том, что ИнК участвует в процессе отверждения, но без полного химического взаимодействия с полимерной матрицей или компонентами МКГ. В процессе отверждения МКГ не происходит седиментации ИнК.

Установлено, что ИнК влияют на микроструктуру МКГ и при этом только частично взаимодействуют на химическом уровне с основой МКГ. С целью исследования влияния измененной микроструктуры МКГ, содержащей ИнК, путем динамики изменения массы МКГ проводилось детальное исследование при выдержке в дистиллированной воде и топливе ТС-1. Определялось количество ионов ИнК, которые, вероятно, вымываются из МКГ.

Исследование изменение массы МКГ, содержащих ИнК, проходило в течение 150 суток выдержки образцов в топливе ТС-1 и дистиллированной воде (рисунок 10 а,б).

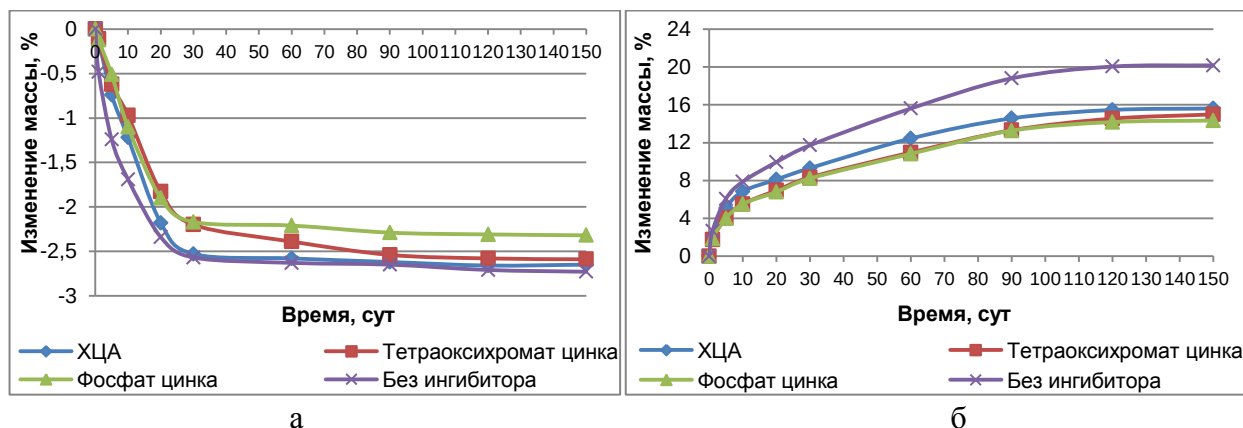


Рисунок 10 – Зависимость среднего значения изменения массы образцов МКГ, после выдержки 150 суток а - в топливе ТС-1; б - дистиллированной воде

Установлено, что МКГ, содержащая ИнК, показывает значения водопоглощения ниже и топливостойкости выше, чем у МКГ, не содержащей ИнК. Снижение водопоглощения и повышение топливостойкости МКГ, содержащей фосфат цинка, может быть обусловлено плотной микроструктурой композиции. Микроструктура образцов хромсодержащих МКГ уступает композиции с фосфатом цинка. Однако, в сравнении с МКГ без ИнК они показывают низкие значения водопоглощения и топливостойкости. Предположительно, что это связано с высокоплотной микроструктурой, не позволяющей проникать влаге в весь объем. Однако, микропустоты позволяют влаге или топливу проникать в некоторую часть объема.

Предположено, что значительная часть ИнК в МКГ при контакте с жидкими средами вымывается с поверхности образцов и из объема в жидкость. Для подтверждения гипотезы проведен анализ наличия свободных хромат- и фосфат-ионов, перешедших из МКГ в водную вытяжку (таблица 2).

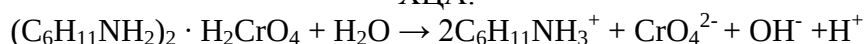
Таблица 2. Количество хромат- и фосфат-ионов в водной вытяжке МКГ

Водная вытяжка МКГ содержащая ИнК	мг/л	
	хромат-ионы	фосфат-ионы
Фосфат цинка	<0,001	0,010
Тетраоксихромат цинка	0,041	<0,001
ХЦА	0,095	<0,001

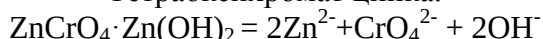
Определено, что одним из факторов высокого содержания хромат-ионов в водной вытяжке МКГ, содержащей ХЦА, является хорошая растворимость ИнК в воде и измененная микроструктура МКГ, позволяющая ХЦА вымываться с поверхности и из объема. Фактором выхода хромат- и фосфат-ионов из соединений тетраоксихромата и фосфата цинка соответственно может являться их ограниченная растворимость в воде. Для МКГ, содержащей фосфат цинка, снижение вымывания, как и МКГ с ХЦА, также обусловлено изменением микроструктуры. Измененная микроструктура хромсодержащих МКГ увеличивает площадь соприкосновения с влагой, что позволяет ИнК вымываться из МКГ.

По полученным данным предположено, что в МКГ, содержащей ИнК, вероятно, реакция отверждения протекает по механизму поликонденсации, с сопутствующим выделением влаги. ИнК взаимодействуя с влагой диссоциируют с образованием ионов:

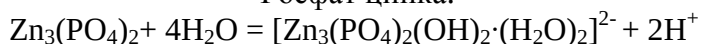
ХЦА:



Тетраоксихромат цинка:



Фосфат цинка:



В случае с ХЦА выделяется шестивалентный хром. Известно, что шестивалентный хром является одним из основных сшивающих агентов полисульфидных олигомеров, а ионы амина выступают в роли ускорителя отверждения.

При диссоциации тетраоксихромата также выделяется хромат-ион. Однако выделяется и гидроксид-ион, который обеспечивает создание щелочной среды благоприятной для процесса отверждения олигомеров диоксидом марганца. При диссоциации фосфата цинка выделяется ион водорода и фосфат-ионы, которые могут замедлять процесс отверждения герметика путем снижения активности диоксида марганца и снижая pH состава. Цинк-ионы, предположительно, в составе композиции могут оказывать влияние на формирование полисульфидных «мостиков» с образованием поперечных связей, тем самым увеличивая время вулканизации.

Пятая глава посвящена оценке эффективности защитной способности МКГ, содержащей ИнК. Для подтверждения защитных свойств ИнК в составе МКГ проведены электрохимические исследования. Исследовано протекание коррозионных процессов в электролите гальванических пар алюминиевого сплава Д16Т в сочетании с конструкционной сталью 30ХГСА без покрытия, конструкционной сталью 30ХГСА Кд, титановым сплавом ОТ4-1 без покрытия, титановым сплавом ОТ4-1 Ан.окс. и углепластиком при добавлении водной вытяжки МКГ, содержащей ИнК (рисунок 11 а,б).

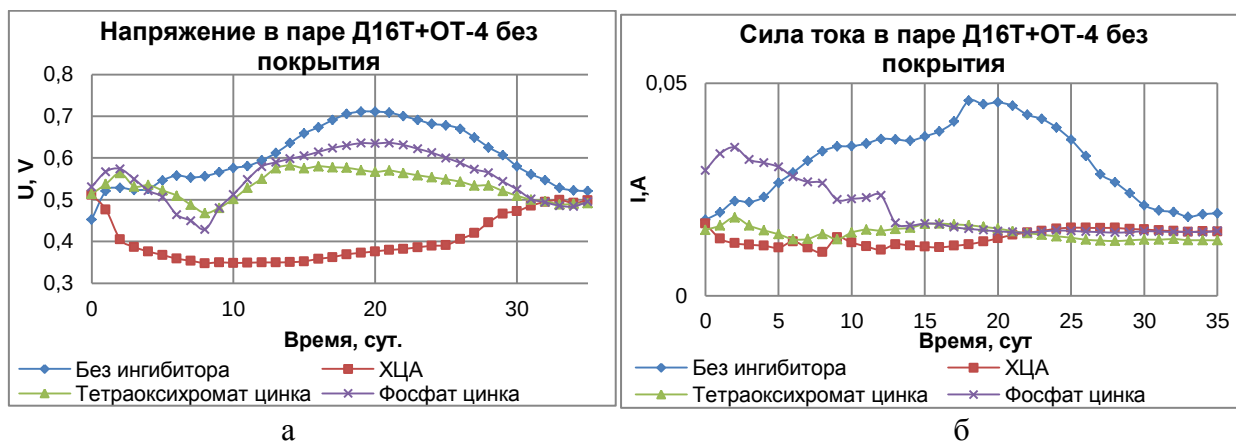


Рисунок 11 – Графики изменения напряжения и силы тока в паре алюминиевого сплава Д16Т и ОТ4-1 без покрытия: а - напряжение U,В; б – сила тока I,А

Водная вытяжка МКГ, содержащая ионы ИнК, способствует снижению силы тока и напряжения, возникающие в гальванической паре.

Установлено, что все ИнК показывают эффективность в снижении образования и распространения коррозии. Эффект торможения коррозии увеличивается в ряду: фосфат цинка → тетраоксихромат цинка → ХЦА.

На основании результатов электрохимических исследований, для подтверждения эффективности ИнК, но уже в составе МКГ, проведены испытания МКГ для исследования противокоррозионных свойств герметика при контакте разнородных материалов, содержащей ИнК, с помощью конструктивно подобных образцов (КПО) после выдержки КСТ в течение 21 суток.

Наличие в составе МКГ ИнК способствует повышению коррозионной стойкости анодной части КПО из разнородных материалов и увеличению времени их стойкости в агрессивной среде. Предварительная визуальная оценка показала, что присутствие ИнК в составе МКГ увеличивает противокоррозионную защиту металлических материалов.

Для более детального изучения распространения коррозии рассчитана площадь распространения коррозионных поражений в зависимости от контакта с разнородными материалами (рисунок 12).

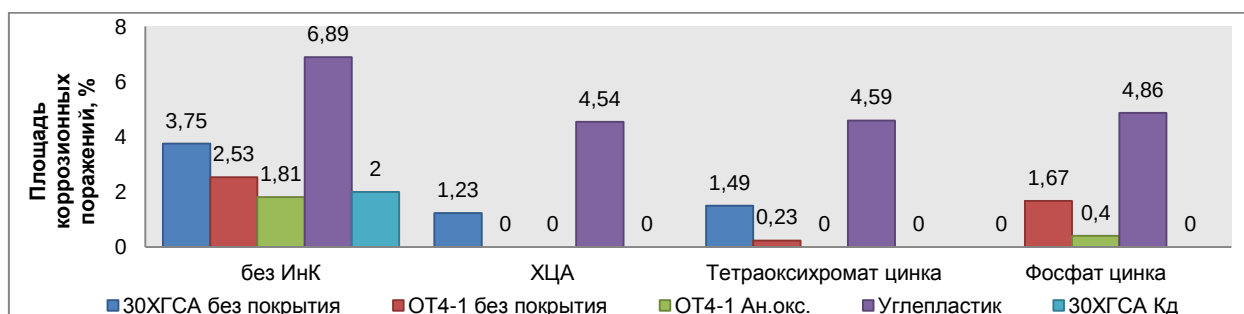


Рисунок 12 – Площадь коррозионных поражений на алюминиевом сплаве Д16Т после контакта с разнородными материалами в КСТ и нанесенными МКГ

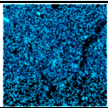
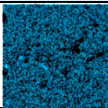
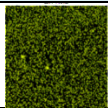
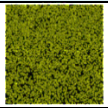
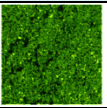
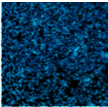
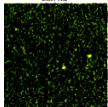
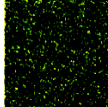
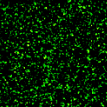
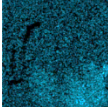
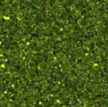
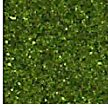
Установлено, что наибольшей эффективностью против распространения коррозии обладает МКГ, содержащий ХЦА. МКГ, содержащий тетраоксихромат цинка, показывает эффективность на титановых сплавах. МКГ, содержащий фосфат цинка, показывает эффективность на алюминиевом сплаве после контакта с конструкционной сталью.

Для определения эффективности МКГ к предотвращению появления коррозии, а также оценке глубины коррозионных поражений проведен анализ поверхности образцов алюминиевого сплава Д16Т после контакта с разнородными материалами.

Установлено, что МКГ, содержащие ИнК, показывают эффективную противокоррозионную защиту. Наибольшая защита от коррозии достигается при применении МКГ, содержащей ХЦА. МКГ, содержащая фосфат цинка, показывает эффективность защиты от коррозии алюминиевого сплава с конструкционной сталью. При контакте с углепластиком значения для фосфата цинка и ХЦА практически идентичны, однако, при контакте с титановым сплавом, МКГ, содержащая фосфат цинка, уступает хромсодержащим МКГ. МКГ, содержащая тетраоксихромат цинка, показывает значения выше, чем у МКГ без ИнК. Однако на всех контактных парах он уступает композициям с ХЦА и фосфатом цинка.

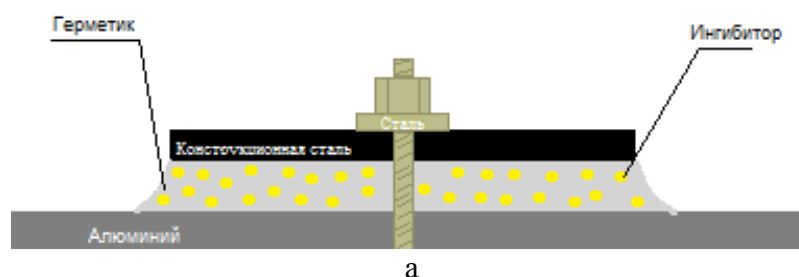
На основании проведенных анализов и результатов предполагается, что ИнК вымываются из МКГ на поверхность материала, тем самым усиливая его защиту от коррозии (таблица 2).

Таблица 3. Рентгеноспектральная карта распределения хрома, фосфора и цинка в структуре среза МКГ, содержащей ИнК

Образцы	Содержание ионов ИнК в микроструктуре МКГ				
	ХЦА,	Тетраоксихромат цинка,		Фосфат цинка,	
	Cr	Cr	Zn	Zn	P
До испытаний (поверхность)					
После испытаний (поверхность)	Ионы не обнаружены	Ионы не обнаружены		Ионы не обнаружены	
После испытаний (срез 1,5 мм)					
После испытаний (срез 3,0 мм)					

Установлено, что ИнК вымываются из части объема МКГ, тем самым тормозя процессы коррозии. Таким образом, на основании полученных данных предложена рабочая модель защиты от коррозии

По результатам проведенных исследований механизм защиты ИнК в составе МКГ состоит в следующем стадиях (рисунок 13).



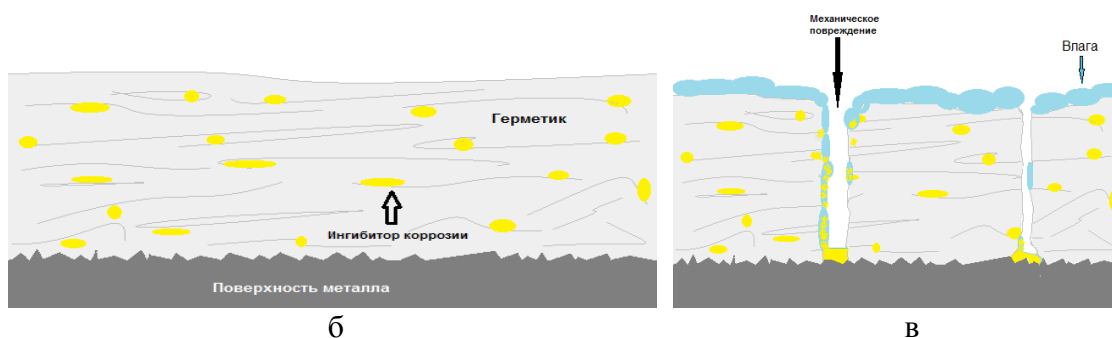


Рисунок 13 – Механизм противокоррозионной защиты полисульфидного герметика, содержащего ИнК: а - полисульфидный герметик, содержащий ИнК, нанесенный между двумя разнородными материалами; б - общий вид; в - вымывание ИнК из герметика на поверхность с образованием защитного слоя

В гальванической контактной паре (рисунок 14 а) в случае появления механических дефектов полимерных покрытий, принимающих на себя основной удар агрессивных факторов окружающей среды, высоких знакопеременных нагрузках, приводящих к появлению трещин, отслаиванию в результате снижения адгезии, может образовываться коррозия из-за попадания влаги или другой агрессивной среды, вызывающего контактную коррозию. При повреждении противокоррозионного герметика (рисунок 14 б), в процессе эксплуатации при возникновении механических дефектов и попадании влаги в образовавшуюся трещину, ИнК вымывается в жидкость и попадает на защищаемую поверхность с образованием защитного слоя (рисунок 14 в).

Наличие пористой структуры хромсодержащих МКГ способствует вымыванию ИнК не только с поверхности, но и объема композиции (до 3 мм). Учитывая, что тетраоксихромат цинка и фосфат цинка малорастворимы, в то время как ХЦА отлично растворяется в воде, это увеличивает способность ионов ИнК вымываться из МКГ на защищаемую поверхность. Так как размеры ИнК превосходят ширину пустот МКГ, то растворимость ИнК будет являться преобладающим фактором их вымывания. Стоит отметить, количество вымытых ионов тетраоксихромата и фосфата цинка достаточно для обеспечения защиты поверхности материала.

По результатам проведенных исследований, предпочтительным ИнК, обеспечивающим дополнительную защиту в составе МКГ, является ХЦА.

Шестая глава посвящена разработке рецептуры и технологии изготовления герметика с противокоррозионными свойствами. На основании полученных результатов, разработан противокоррозионный герметик. Герметик состоит из компонента А, включающего в себя матрицу в виде тиокола, наполнитель, пигмент, адгезив, пластификатор, серу, загуститель и компонента Б, состоящего из: диоксида марганца, пластификатора, регулятора скорости отверждения, ИнК и ускорителей двух механизмов действия.

Изготовление компонента А проходило в смесителе. Состав перемешивался до однородного состояния после загрузки каждого компонента.

Далее для обеспечения однородности полученный компонент А дважды пропускался через краскотёрку с шириной зазоров между валками не более 50 мкм при первом и втором проходе. Для перетира компонента А устанавливались параметры: ширина зазоров между валками не более 50 мкм при первом и втором проходе, температура валков равная 35-40 °С, скорость выходного валка 170-230 об/мин.

При изготовлении компонента Б поочередно вводились, с перемешиванием до однородного состояния: диоксид марганца, регулятор скорости отверждения, ускорители скорости отверждения. ИнК вводился в компонент Б. Введение ИнК осуществлялось перед введением ускорителей. Параметрами для перетира компонента Б были: ширина

зазоров между валками менее 45 мкм при первом и втором проходе, температура валков равная 35-40 °С, скорость выходного валка 150-200 об/мин.

По результатам испытаний установлено, что противокоррозионный герметик имеет квоту превосходства с зарубежным аналогом, показывает высокие прочностные свойства и адгезию к различным поверхностям. Герметику присвоена марка ВГМ-17.

Выводы

1. Исследованы меркаптосодержащие олигомеры с различным содержанием SH-групп и выбран в качестве матрицы противокоррозионного герметика тиокол марки ТР-2. На основании результатов было установлено, что введение серы от 0,5 масс. ч до 1,5 масс. ч. в вулканизаты на основе меркаптосодержащих олигомеров увеличивает скорость отверждения, прочность при разрыве и твердость по Шору А.

2. Установлено, что увеличение физико-механических свойств модельной композиции герметика достигается при введении 0,1 % хромсодержащих ингибиторов коррозии. Введение хромсодержащих ингибиторов увеличивает скорость отверждения композиции, способствует образованию плотной разветвленной микроструктуры, увеличивающей площадь соприкосновения с влагой, которая одновременно способствует вымыванию ингибиторов и повышает стойкость композиции к воздействию жидкостей. Ингибиторы коррозии участвуют в процессе отверждения без полного химического взаимодействия с полимерной основой или компонентами композиции.

3. Установлено, что модельные композиции герметика, содержащие ингибиторы коррозии, показывают эффективную защиту от распространения коррозии. Эффект торможения коррозии в составе композиций увеличивается в ряду: фосфат цинка → тетраоксихромат цинка → ХЦА. Предпочтительным ингибитором коррозии является ХЦА. Показан механизм противокоррозионной защиты герметика, в котором ХЦА вымывается из модельной композиции герметика, осаждаясь с образованием нерастворимого соединения и препятствуя дальнейшему распространению коррозии алюминия.

4. На основании проведенных исследований была разработана рецептура и технология изготовления антикоррозионного герметика с присвоением марки ВГМ-17. Определен порядок ввода, режим диспергирования и соотношение при смешивании компонентов противокоррозионного герметика. Получен патент на изобретение RU 2817353 C1. Разработана техническая документация по изготовлению, применению и исследованию свойств противокоррозионного герметика: технологическая инструкция по изготовлению ТИ 1.595-28-1627-2022 и технологическая рекомендация по применению антикоррозионного герметика: ТР 1.2.3059-2023. Проведены исследования в рамках паспортизации.

Список основных трудов по теме диссертации опубликованных в изданиях, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России:

1. Макущенко И.С., Козлов И.А., Смирнов Д.Н., Куршев Е.В., Лонский С.Л. Исследование микроструктуры и распределения ингибиторов коррозии в полисульфидном герметике //Авиационные материалы и технологии. 2025. № 2 (79). С. 128-136. – DOI: 10.18577/2713-0193-2025-0-2-128-136

2. Макущенко И.С., Козлов И.А., Смирнов Д.Н., Куршев Е.В., Лонский С.Л. Влияние ингибиторов коррозии на микроструктуру и кинетику вулканизации полисульфидного герметика //Труды ВИАМ. 2024. № 4 (134). С. 123-132. – DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-4-123-132

Публикации, индексируемые базами Web of science и Scopus:

1. Makushchenko I.S., Smirnov D.N., Kozlov I.A., Vdovin A.I., Karachevtsev F.N. A study of the protective properties of a polysulfide sealant containing corrosion inhibitors // Polymer Science, Series D. 2024. Vol. 17, No.2 P.315-321. DOI: 10.1134/s01995421224700527

2. Makushchenko I.S., Smirnov D.N., Kozlov I.A. Inhibitors: classification and mechanism of corrosion protection (literature review) // Steel in Translation. 2023. Vol. 53. No 12. С. 1205-1210. DOI: 10.3103/s0967091224700128

3. Makushchenko I.S., Smirnov D.N., Kozlov I.A. Polysulfide anticorrosion sealants and corrosion preventive compounds (literature review) // Steel in Translation. 2023. Vol. 53. No 6. С. 498-501. DOI: 10.3103/s0967091223060104

Патент:

1. Вахрушева Я.А., Венедиктова М.А., Смирнов Д.Н., Макущенко И.С., Самсонова Н.В. Антикоррозионный герметик // Патент на изобретение RU 2817353 C1, 15.04.2024. Заявка от 14.04.2023.

Иные публикации по теме диссертации:

1. Makushchenko I.S., Kozlov I.A. Anti-corrosion sealant to prevent crevice corrosion of matting materials// Book of abstracts. XIII International Conference on Chemistry for Young Scientists «Mendeleev 2024». Saint Petersburg, 2024, P.224

2. Макущенко И.С., Козлов И.А., Смирнов Д.Н., Евдокимов А.А. Изменение микроструктуры полисульфидного герметика при введении ингибиторов коррозии // Материаловедение, формообразующие технологии и оборудование 2024 (ICMSSTE 2024). Материалы международной научно-практической конференции. Симферополь, 2024. С. 77-81.

3. Макущенко И.С. Исследование влияния различных ингибиторов коррозии на свойства полисульфидных герметиков // XXVI Туполевские чтения (школа молодых ученых). Материалы Международной молодежной научной конференции. Сборник докладов. Казань, 2023. С. 363-368.

4. Макущенко И.С. Козлов И.А., Евдокимов А.А. Антикоррозионные герметики в авиационной промышленности // Сборник трудов. Тезисы докладов IV Международной научно-технической конференции «Современные достижения в области клеев и герметиков: материалы, сырье, технологии» – Н. Новгород, 2023. С. 232.

5. Макущенко И.С., Смирнов Д.Н., Козлов И.А. Олигомеры с функциональными группами для герметиков авиационного назначения // Олигомеры-2022. Сборник трудов XIX Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров. Тезисы докладов. Отв. редактор М.П. Березин. Москва-Суздаль-Черноголовка, 2022. С. 132.

6. Макущенко И.С., Смирнов Д.Н. Современные тенденции применения антикоррозионных герметиков в области авиастроения // Седьмые Колачёвские чтения: материалы VII Всероссийской молодежной научно-практической конференции. 2022. С. 71-73.

7. Макущенко И.С., Смирнов Д.Н., Вахрушева Я.А., Козлов И.А. Герметизирующие материалы для элементов остекления авиационной техники // Функциональные и полимерные материалы для авиационного остекления. Сборник докладов всероссийской научно-технической конференции. Москва, 2021. С. 25-41.

«Противокоррозионный герметик для предотвращения коррозии сопрягаемых металлических материалов»

Подписано в печать

Формат бумаги 60×90/16. Печ. Л 1,00. Тираж 70 экз.

Отпечатано в типографии НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ
105005, г. Москва, ул. Радио, 17