

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ  
«ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ  
АВИАЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ» НАЦИОНАЛЬНОГО  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО  
ЦЕНТРА «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

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»**

**диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук**

**Научный руководитель  
к. т. н. Козлов И.А.**

**МОСКВА-2025**

## **Список сокращений и условных обозначений**

ДСК – дифференциально сканирующая калориметрия

ИнК – ингибиторы коррозии

КПО – конструкционно подобные образцы

ЛКМ – лакокрасочные материалы

ЛКП – лакокрасочное покрытие

ЛОС – летучие органические соединения

МКГ – модельная композиция герметика

ТГА – термогравиметрический анализ

ХЦА – хромат циклогексиламина

## Оглавление

<b>Список сокращений и условных обозначений.....</b>	<b>2</b>
<b>Введение.....</b>	<b>5</b>
<b>Глава 1 Литературный обзор.....</b>	<b>11</b>
1.1 Коррозия и противокоррозионная защита элементов конструкций авиационной техники .....	11
1.1.1 Влияние коррозии на эксплуатацию материалов .....	11
1.1.2 Способы противокоррозионной защиты .....	15
1.1.3 Ингибиторы коррозии и механизм их защиты от коррозии.....	19
1.2 Полимерные материалы как противокоррозионная защита элементов конструкций .....	22
1.2.1 Особенности защиты от коррозии полимерными материалами .....	22
1.2.2 Герметики и дополнительная противокоррозионная защита.....	24
1.2.3 Полисульфидные герметики: основа и состав.....	29
1.2.4 Противокоррозионные полисульфидные герметики.....	34
1.3 Выводы по главе .....	37
<b>Глава 2 Объекты и методы исследований .....</b>	<b>39</b>
2.1 Объекты исследования.....	39
2.1.1 Полисульфидные и гибридные олигомеры отечественных и зарубежных производителей .....	39
2.1.2 Ингибиторы коррозии .....	40
2.1.3 Функциональные добавки, наполнители и адгезивы в герметике .....	42
2.2 Методы исследования.....	43
2.2.1 Спектроскопические и аналитические методы испытаний .....	43
2.2.2. Физико-механические методы испытаний .....	45
2.2.3 Термические и тепловые методы анализа .....	49
2.2.4 Микроструктурные методы исследований.....	49
2.2.5 Электрохимические методы испытаний.....	50
2.2.6 Методы ускоренных коррозионных испытаний .....	51
2.2.7 Методы оценки коррозионных поражений .....	52
<b>Глава 3 Исследование меркаптосодержащих олигомеров и оценка возможности использования их в качестве матрицы противокоррозионного герметика.....</b>	<b>53</b>
3.1 Исследование свойств меркаптосодержащих олигомеров .....	53

3.2 Анализ механических свойств вулканизатов на основе меркаптосодержащих олигомеров .....	56
3.3 Выбор матрицы герметика .....	65
<b>Глава 4 Исследование влияния ингибиторов коррозии на свойства модельной композиции герметика .....</b>	<b>68</b>
4.1 Технология изготовления модельной композиции герметика, содержащей ингибиторы коррозии.....	68
4.2 Исследование основных физико-механических и технологических свойств модельной композиции герметика.....	72
4.3 Оценка коррозионной агрессивности модельной композиции герметика .....	77
4.4 Термический анализ композиций, содержащих ингибиторы коррозии .....	78
4.5 Определение зависимости времени достижения твердости модельной композиции герметика от условий окружающей среды .....	83
4.6 Анализ микроструктуры модельной композиции герметика на срезе .....	87
4.7 Исследование изменения массы модельной композиции герметика в дистиллированной воде и топливе и анализ выхода ионов из структуры.....	94
4.8 Выводы по главе .....	98
<b>Глава 5 Исследование защитных свойств модельной композиции герметика.....</b>	<b>101</b>
5.1 Электрохимические исследования ингибиторов коррозии.....	101
5.2 Исследование защитных свойств модельной композиции герметика в камере соляного тумана.....	107
5.3 Оценка защитной способности модельной композиции герметика при анализе коррозионных поражений.....	111
5.3.1 Определение площади коррозионных поражений .....	111
5.3.2 Определение глубины коррозионных поражений .....	114
5.4 Исследование распределения ингибиторов коррозии в микроструктуре модельной композиции герметика на срезе после экспозиции в камере соляного тумана .....	122
5.5 Механизм защиты модельной композиции герметика, содержащей ингибиторы коррозии .....	124
<b>Глава 6 Изготовление герметика с противокоррозионными свойствами .....</b>	<b>130</b>
<b>Выводы .....</b>	<b>134</b>
<b>Список использованных источников .....</b>	<b>136</b>
<b>Приложение 1.....</b>	<b>148</b>

## Введение

### 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, обеспечивающую 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 удастся 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 соответствие 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 при применении в авиатехнике, так как они подвергаются воздействию значительных механических нагрузок, экстремальных температур и условий, а также благодаря их долгому сроку службы и низкой потребности в

ремонте. Одними из главных особенностей полисульфидных герметиков является 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, озону, 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 в полимерные материалы вводят ингибиторы коррозии (Инк). Однако, применение их в полисульфидных 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 в том числе противокоррозионную защиту конструкционных материалов в местах крепления элементов авиационной техники, обладающего низким водопоглощением и высокой стойкостью к топливу, а также установление 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. [1-3].

#### **Степень разработанности темы исследования**

В качестве дополнительной противокоррозионной защиты элементов конструкций авиационной техники эффективно применение полисульфидных герметиков. Для усиления защитных свойств и повышения антикоррозионной стойкости материалов, в герметики целесообразно вводить ингибиторы коррозии.

Однако, в литературе недостаточно информации о механизме защитного действия таких композиций, а также о влиянии ИнК на защитные свойства полисульфидных герметиков.

**Цель работы** заключается в разработке состава, технологии изготовления и исследовании механизма отверждения противокоррозионного полисульфидного герметика с улучшенными эксплуатационными характеристиками для предотвращения контактной коррозии сопрягаемых металлических материалов авиационной техники.

Для достижения цели работы были поставлены 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 на основе меркаптосодержащего олигомера.
3. Оценка эффективности защитной способности модельной композиции герметика, содержащей ингибиторы коррозии.
4. Разработка рецептуры и технологии изготовления герметика с противокоррозионными свойствами.

**Научная новизна диссертации:**

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.

**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, подготовке заявки на патент и написании научных статей по теме диссертации.

#### **Теоретическая значимость работы**

Установлена связь между составом исходных компонентов герметика, технологическими особенностями их изготовления и физико-механическими и противокоррозионными защитными свойствами разработанного на их основе герметика.

#### **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, работающих 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.

**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.

## Глава 1 Литературный обзор

### 1.1 Коррозия и противокоррозионная защита элементов конструкций авиационной техники

#### 1.1.1 Влияние коррозии на эксплуатацию материалов

Под термином коррозия понимается протекание химических или электрохимических реакций, приводящих к разрушению материалов при воздействии на них влаги, электролитов, атмосферы, материалов различной природы и т.д. В зависимости от характера воздействия на элементы авиационной техники коррозию подразделяют на:

- газовую (раскаленные или промышленные газы);
- жидкостную (электролиты, влага, агрессивные жидкости);
- атмосферную (дождь, туман, снег, морской воздух);
- биокоррозию (плесневые грибы, микроорганизмы) [4].

Наружные элементы конструкций авиационной техники, такие как: корпус и шасси, более всего подвержены атмосферной коррозии. В процессе эксплуатации или хранения на открытом воздухе на алюминиевых деталях возможно появление пятен серого и белого цветов, реже многочисленных питтингов в виде черных точек. Стальные элементы конструкций покрываются коричневой ржавчиной [5].



Рисунок 1.1 – Коричневые продукты коррозии стали

Жидкостной коррозии в основном подвержены элементы конструкций, в наибольшей степени взаимодействующих с влагой и различными жидкостями. К

таким элементам можно отнести: трубопроводы, детали охлаждающей системы, подпольные пространства и места скопления конденсата, зоны кухни и санузлов в пассажирских самолетах, поплавки гидросамолетов и т.д.

Газовая коррозия зачастую оказывает разрушающее влияние на детали при воздействии раскаленных паров, выхлопов или газов. Например, интенсивное окисление может происходить в клапанах, газогенераторе, камере сгорания и лопатках реактивных и поршневых двигателей, зоне воздействия горячего выхлопа двигателей на внешние элементы авиационной техники.

Биокоррозия появляется при действии на элементы конструкций микологической среды или микроорганизмов (бактерий). Зачастую коррозионное действие микроорганизмов носит косвенный характер, так как продукты их жизнедеятельности способствуют возникновению и протеканию химической коррозии. Биокоррозия чаще возникает во влажной теплой среде и может являться причиной повреждения топливных насосов, баков, мест хранения масел и топлив [6,7].



Рисунок 1.2 – Биокоррозия элементов конструкций

В авиационной технике по условиям протекания коррозионных процессов разделяют щелевую, контактную, структурную и коррозию под напряжением [8].



Рисунок 1.3 – Коррозия на границе (в контакте) корпуса и кронштейна

Однако чаще распространена контактная коррозия, которая представляет собой процесс разрушения, как правило, алюминия и его сплавов, при контакте с другими разнородными металлами в присутствии электролита. В таком случае возникает электрохимическая коррозия, где анод (зачастую алюминий и его сплавы) корродирует в сторону катода (зачастую сталь и ее сплавы, титан и его сплавы, композиционные материалы) и в процессе разрушается (рисунок 1.4) [8,9].

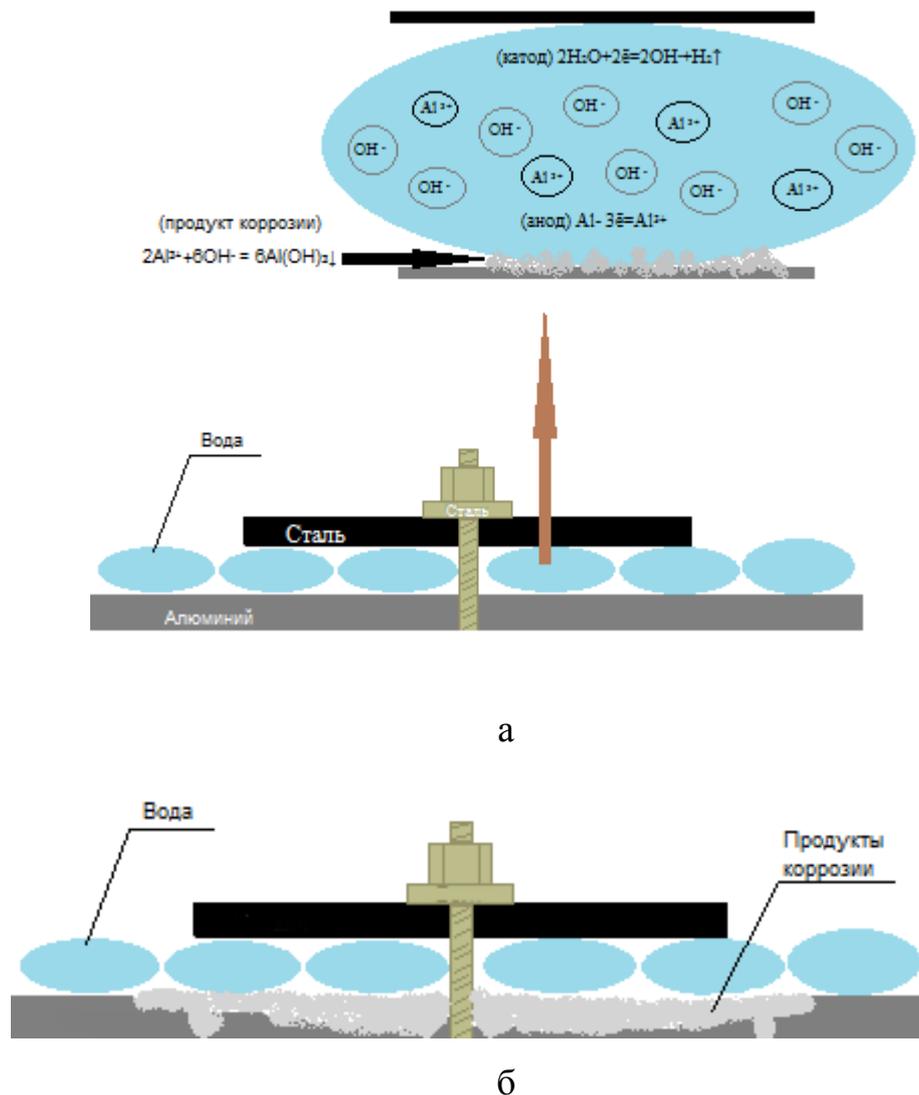


Рисунок 1.4 – Механизм контактной коррозии разнородных металлов: а- химические реакции, протекающие при контактной коррозии; б- продукты при контактной коррозии

Зачастую, коррозионное повреждение возникает на поверхности материала с последующим проникновением вглубь его структуры. При равномерной коррозии происходит примерно одинаковая скорость поражения по всей поверхности изделия. Также разделяют местную коррозию (отдельные участки), точечную (небольшие многочисленные поражения), язвенную (местные раковинообразные поражения) и т.д. [10,11].

Обширная или развивающаяся коррозия элементов конструкций авиационной техники может привести к таким опасным последствиям как: снижение механической прочности конструктивных элементов, нарушение герметичности соединений, ухудшение обтекаемости самолета и его частей, загрязнению эксплуатационных жидкостей коррозионными продуктами и т.д. [12].

В авиатехнике присутствует ряд зон, в которых чаще происходит возникновение коррозии:

- подпольная часть фюзеляжа (в данном месте происходит скопление конденсационной влаги и жидкостей из зон буфетов и санузлов);
- напольная часть фюзеляжа в зонах буфетов и санузлов;
- ниши под установку аккумуляторов;
- пограничные зоны между герметичными и негерметичными местами фюзеляжа, в которых происходит перепад температур, вызывающих появления конденсата;
- места контакта разнородных материалов в участках разрушенных защитных покрытий (фитинги в местах крепления дверей и дверные проемы);
- поверхность внутри крыльев и центроплана;
- поверхность обшивки авиатехники и иные элементы, постоянно контактирующих с атмосферной средой [13-15].



Рисунок 1.5 – Коррозионно-опасные зоны самолета

Детали, состоящие из алюминиевых (лонжероны, стрингеры, балки пола) и стальных сплавов (болты и гайки, каркас фонаря кабины пилота), регулярно подвергаются коррозии [16,17].

Стоит отметить, что коррозия на фюзеляже и крыльях нарушает гладкость поверхности, снижая аэродинамику самолета. Зачастую именно коррозия приводит к снижению прочности и скорому разрушению материалов деталей [18].

### 1.1.2 Способы противокоррозионной защиты

Снижение массы авиационной техники и надежность ее эксплуатации достигается путем конструирования деталей из легких, но прочных материалов. Запас прочности конструкций в авиационной технике ограничен ввиду уменьшения веса изделий. Появление дефектов в процессе эксплуатации недопустимо, так как это приводит к снижению прочностных характеристик материалов и, следовательно, создает опасность разрушения конструкции [20].

С целью предотвращения выхода из строя и увеличения срока службы авиационной техники, все элементы и детали защищают от воздействия коррозии. Подразделяют три группы способов повышения стойкости металлических изделий (рисунок 1.6) [21-24].

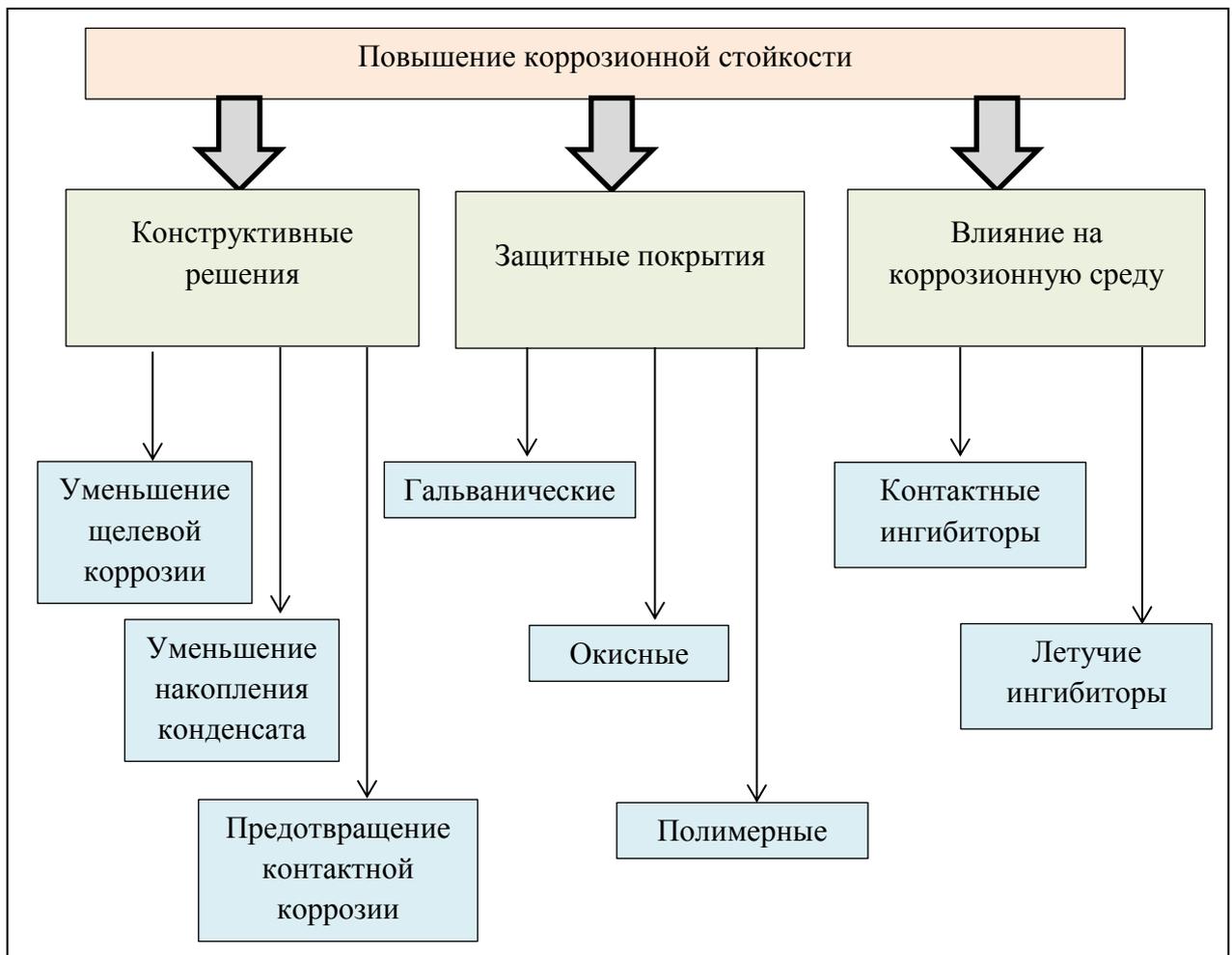


Рисунок 1.6 – Способы повышения коррозионной стойкости изделий авиатехники

К первой группе относят: герметизацию, устранение щелей, зазоров и застойных зон, введение противокоррозионных добавок и присадок, консервация элементов, а также создание вентзазоров и отверстий для удаления конденсата.

Ко второй группе относят такие способы защиты от коррозии как: увеличение коррозионной стойкости металлов (стали) легированием, нанесение различного рода защитных покрытий, замена, при возможности, металлов полимерными материалами.

К третьей группе относят обработку материалов ингибирующими растворами и составами [25-28].

Рассмотрим отдельно способы противокоррозионной защиты элементов авиационной техники. Следует отметить, что указанные способы не могут полностью исключить образование коррозии [29,30].

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 удастся защитить материал от возникновения щелевой, контактной коррозии, коррозии при нагрузках. Герметизацию проводят при заделке швов и трещин не более 3 см, для более широких зазоров применяется иной способ защиты [31,32].



Рисунок 1.7 – Герметизация соединений

Введение противокоррозионных присадок и добавок позволяет защитить материалы при высоких радиальных (подшипники), температурных (газогенераторы, компрессоры) нагрузках, снижая трение и выполняя отвод тепла [33,34].

Консервация позволяет защитить авиационную технику от возникновения коррозии в процессе хранения, кратковременных или длительных перерывах в эксплуатации, ремонте или транспортировке. При консервации на короткий период применяется способ защиты полимерными составами или, зачастую,

летучими ингибиторами коррозии, а также обеспечивается хранение в стабильных температурных условиях и низкой влажности [35].

Замена металлических конструкций на композитные материалы позволяет снизить весовую массу почти до 50 %, при этом для композитных материалов не требуется предварительная обработка или обеспечение защиты от коррозии. Однако, при стыке с металлом композитные материалы могут создать контактную коррозию, поэтому такие места дополнительно герметизируются [36,37].

Легирование представляет собой процесс введения в металл элементов, способствующих повышению его механических или физико-химических свойств. Так, введение в сталь большого количества хрома и/или никеля способствует повышению электрохимического потенциала металла, что приводит к увеличению коррозионной стойкости [38].

Нанесение металлических покрытий увеличивает защиту изделия не только механически, но и увеличивают стойкость к возникновению коррозии. Для стальных сплавов применяют кадмирование, цинкование, оксидирование, фосфатирование или хромирование; для алюминиевых сплавов зачастую применяют плакирование или анодное оксидирование [39].

Применение полимерных покрытий, преимущественно ЛКП, является одним из самых распространённых способов противокоррозионной защиты. Комбинация полимерной основы и минеральных компонентов позволяет получить прочное защитное покрытие при нанесении и высыхании на защищаемой поверхности. Такие покрытия более эффективны при нанесении систем ЛКП, состоящих из нескольких слоев грунта и эмали. Зачастую в ЛКП содержатся ИнК, усиливающие защитные свойства покрытий [40,41].

Одним из лучших способов защиты от коррозии считается именно ингибирование [42-44].

### 1.1.3 Ингибиторы коррозии и механизм их защиты от коррозии

ИнК представляют собой соединения, введение которых в коррозионную среду в незначительных количествах способствуют многократному снижению скорости электрохимической коррозии металлов и сплавов. ИнК не требуются специальных условий для их нанесения на защищаемую поверхность, поэтому ИнК активно применяют как самостоятельно, так и в составе полимерных материалов.

ИнК обеспечивают защиту по нескольким механизмам:

- адсорбция ИнК на поверхности;
- изменение заряда поверхности металла;
- образование координационной связи между ИнК и металлом;
- вытеснение молекул воды с поверхности.

По природе ИнК подразделяют на неорганические и органические [45,46].

Неорганические ИнК обычно кристаллические соли, в которых в качестве ИнК выступает отрицательно заряженный анион соединения.

В органических ИнК присутствуют полярные атомы азота и серы, которые имеют электроны, взаимодействующие с металлом путем образования ковалентной связи и адсорбцией на поверхности. Органические ИнК могут обеспечивать как катодную, так и анодную защиту.

Смешанные ИнК наиболее предпочтительны, так как они обладают достоинствами катодных и анодных ингибиторов.

ИнК классифицируют по защитному механизму на: анодные, катодные, экранирующие и смешанные.

Анодные ИнК (кислород, нитриты, хроматы и др.) тормозят коррозионный процесс пассивируя металл путем сдвига электродного потенциала поверхности.

Хроматы широко применяют в качестве ИнК благодаря их эффективности, низкой стоимости, защиты различных металлов и сплавов, а также защиты от биологической среды. Однако, ввиду высокой токсичности применение их в композициях ограничивают. Стоит отметить, что недостаточная концентрация

анодных ИнК, особенно в присутствии депассивирующих ионов (к примеру  $\text{Cl}^-$ ), может ускорить образование местной и общей коррозии, выступая как катодные деполяризаторы [46,47].

Катодные ИнК осаждаются на поверхности металла и увеличивают перенапряжение на этом участке. В качестве катодных ИнК выступают соли мышьяка и висмута, желатин, декстрин и т.д. Они замедляют протекание коррозионных процессов в растворах неокисляющих кислот путем перенапряжения водорода. Катодные ИнК, в отличие от анодных ИнК, безопасны и при значительно малой концентрации в растворе не усиливают коррозии.

При применении катодных ИнК большое значение играет заряд поверхности металла. При положительном заряде металла интенсивнее адсорбируются анионы ИнК, при отрицательном заряде металла – катионы, при нейтральном заряде металла – незаряженные молекулы, которые создают энергетический барьер или экран [46-48].

В течение долгого времени в области защиты от коррозии применяется неорганический ИнК катодного действия – фосфат цинка. Антикоррозионный эффект достигается путем диссоциации фосфата цинка под действием влаги и образованием комплекса.

Полученная в ходе реакции комплексная кислота (комплекс) взаимодействует на анодном участке с ионами отрицательно заряженной поверхности металла и образует стабильную и прочную связь. Следует отметить, что фосфат цинка, по сравнению с хроматами, активен только на анодных участках поверхностей [49,50].

Соединения на основе связи «цинк-хромат» на сегодняшний день являются одними из наиболее эффективных ИнК. К примеру, тетраоксихромат цинка ( $\text{ZnCrO}_4 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ ) зарекомендовал себя как ингибитор углеродистой стали в воде и нашел применение в водных системах циркулирующего типа. Эффект ингибирования достигается уже при 0,1 % концентрации с коэффициентом торможения 3,2 [46,49,51].

В ряде случаев при ингибировании черных и цветных металлов применяют органические хроматы на основах гуанидина, циклогексиламина, метиламина или изопропиламина, которые более эффективны в сравнении с неорганическими. Так, универсальный ингибитор атмосферной коррозии металлов – хромат циклогексиламина  $C_6H_{11}NH_2 \cdot H_2CrO_4$  (ХЦА) под действием влаги гидролизуется. В ходе реакции выделяется аминный катион, который обеспечивает защиту черных металлов, и хроматный анион, который обеспечивает защиту цветных металлов; Амин связывает поступающую влагу и углекислый газ в карбонат амина [46,49,52,53].

Летучие ИнК обеспечивают защиту путем испарения из источника в закрытом пространстве и осаждении на защищаемой поверхности. В качестве летучих ИнК используют летучие компоненты, такие как соли аминов (дицикло-, циклогексиламин, гексаметиленамин). При взаимодействии с защищаемой поверхностью паров летучих ИнК происходит их адсорбция. При контакте с металлической поверхностью пары этих солей конденсируются и гидролизуются влагой с выделением защитных ионов. Эффективность летучих ИнК зависит от скорости испарения: при интенсивной летучести происходит быстрая защита, при низкой летучести обеспечивается более продолжительная защита [46,54].

Большое внимание уделяется так называемым «зеленым» ингибиторам, которые представляют собой природные экстракты или нетоксичные органические вещества. Зачастую применяют альтернативные варианты токсичных ИнК (аминокислоты, алкалоиды и т.д.).

Одними из достоинств таких ИнК является их эффективность, разложение в процессе работы, экологичность, небольшое количество при применении, доступность в приобретении [46,55].

Область исследования ИнК насчитывает широкий перечень соединений, обладающих защитным действием. Актуальность данного научного направления способствует изучению особенностей применения ИнК для обеспечения противокоррозионной защиты.

## **1.2 Полимерные материалы как противокоррозионная защита элементов конструкций**

### **1.2.1 Особенности защиты от коррозии полимерными материалами**

Защита металлов и элементов конструкций полимерами является одним из распространенных способов защиты. Полимерные материалы создают барьер, который не позволяет проникнуть влаге, кислороду или иным агрессивным средам. Они обладают высокой адгезией, стойкостью к химическим средам, что делает их применение во многих отраслях идеальным способом защиты. Традиционно используют ЛКМ для защиты металлических конструкций.

Применение различных типов противокоррозионной защиты, в том числе полимерных материалов, и материалов, содержащих ИнК, обеспечивающих защиту металлических конструктивных элементов, позволяет увеличить срок службы изделий. Такие материалы зарекомендовали себя как высокоэффективные и надежные защитные покрытия стыков, узлов и поверхностей деталей авиационной техники, эксплуатируемой в различных агрессивных климатических зонах [52,56,57].

Для обеспечения защиты конструктивных элементов применяются системы ЛКП, которые значительно увеличивают срок службы авиационной техники. Иностранные производители авиационной техники с целью снижения веса изделия могут частично заменять ЛКП на герметик и профилактические составы. В местах стыков разнородных металлов (например «титан-алюминий», «сталь-алюминий»), узлов деталей, подпольных пространствах авиационной техники возникает потребность в дополнительном обеспечении защиты. В этом случае применяют антикоррозионные герметики и составы, которые не только изолируют элементы конструкций от воздействия агрессивных сред, но и обладают ингибирующими свойствами [52,58,59].

Пластмассовые покрытия, такие как полиэтилен и полипропилен, применяются для защиты металла в агрессивных средах. Они обладают отличной химической стойкостью и устойчивостью к механическим повреждениям.

Пластмассовые покрытия легко наносятся и могут применяться в различных формах, включая листы и пленки. Этот тип покрытия особенно полезен для защиты трубопроводов, резервуаров и других металлических конструкций, подверженных воздействию химических веществ.

Каждый из этих видов антикоррозионного покрытия имеет свои уникальные характеристики и подходит для определенных условий эксплуатации. Понимание их особенностей позволяет выбрать наиболее эффективное решение для защиты металлических конструкций от коррозии [60-62].

Герметики применяют на элементах конструкций и деталях, испытывающих кратковременные усилия на растяжение и деформацию, что отличает их от прокладок и уплотнителей, которые работают в условиях постоянного напряжения. К герметикам предъявляются высокие требования по эластичности и адгезии к конструкционным элементам для обеспечения непроницаемости соединений, испытывающих знакопеременные нагрузки и взаимные сдвиги. Это является также главным отличием герметиков от клеев [63].

Клей – неметаллическое вещество, которое благодаря сцеплению с поверхностью и своей когезионной прочности способно соединять различные материалы между собой.

Так же как и клеи, герметики обладают адгезией к соединяемым материалам. Однако в отличие от клеев прочность соединения для них значительно ниже. Основным назначением герметиков является создание сплошного адгезионного соединения, способного обеспечить герметичность конструкции [64,65].

Герметик представляет собой материал функционального назначения на полимерной основе, который сшивается при температуре окружающей среды и имеет эластичный резиноподобный вид. В авиационной промышленности герметики применяются в качестве заполнителей, уплотнителей или защитного барьера для швов, стыков элементов конструкций, щелей и т.д. Применяют герметики при заделке трещин или швов с шириной раскрытия не более 3 см.

Помимо герметиков существуют разновидности: компаунды, замазки и мастики [66].

### 1.2.2 Герметики и дополнительная противокоррозионная защита

На 2023 год рынок герметиков, применяющихся в аэрокосмической отрасли, оценивался примерно в 637 млн. долларов. В период с 2024 по н. в. среднегодовой рост составляет более 4,9 %. С увеличением количества «летных часов» происходит снижение времени, выделяемое на обслуживание самолетов, поэтому происходит увеличение спроса на герметики, способных сохранять свои свойства в течение долгого срока эксплуатации и обеспечивающие быстрый ремонт. Отрасль герметиков авиационного и космического назначения претерпевает несколько динамичных тенденций, приводящих к ее расширению и модернизации. Постоянное расширение требований безопасности при эксплуатации в экстремальных условиях приводит к разработке и производству герметиков, повышающих долговечность и стойкость к агрессивным факторам окружающей среды авиатехники, стойкость к различным факторам окружающей среды и воздействию химических веществ, сохранение свойств при перепадах температур, обеспечение дополнительной противокоррозионной защиты и т.д.

Второй тенденцией служит акцентирование на легких материалах при конструировании авиатехники для повышения производительности и снижения расхода топлива. В связи с этим, герметики должны представлять собой синергию между обеспечением высокого класса свойств и уменьшением их весового количества.

Экологичность все еще остаётся важным фактором на рынке герметиков авиационного назначения. Герметики не должны содержать летучих органических соединений (ЛОС) и иных компонентов, влияющих на окружающую среду или организм человека. А ввиду последующей утилизации при последующей утилизации не должно выделяться токсичных компонентов.

Эти тенденции стимулируют производителей герметиков предлагать новые решения к уникальным задачам, предъявляемым в аэрокосмической технике.

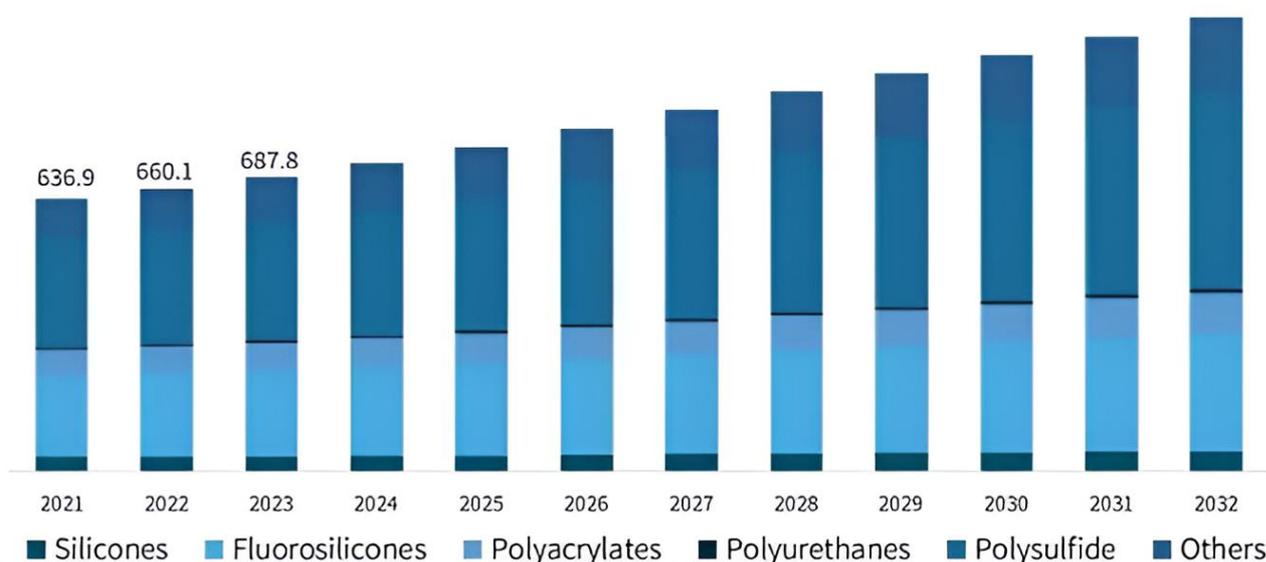


Рисунок 1.8 – Анализ рынка герметиков для аэрокосмической промышленности 2021-2032 гг. (млн. \$) [67]

В авиакосмической промышленности подразделяют герметики по основным типам:

- силиконовые;
- фторсилоксановые;
- полиакрилатные;
- полиуретановые;
- тиоколовые;
- иные (бутиловые, битумные и т.д.)

Ввиду высоких эксплуатационных характеристик спрос на полисульфидные герметики увеличивается с каждым годом.

Лидерами по объему производства и реализации аэрокосмических герметиков считаются: 3M, Chemetall, Cytec Industries, Dow Corning.

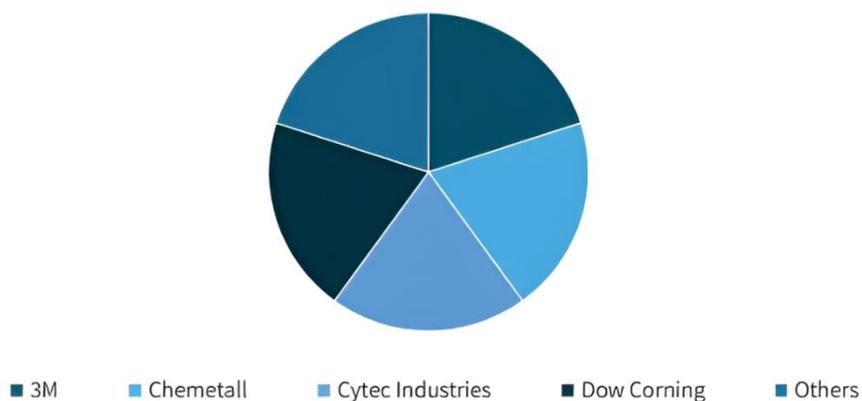


Рисунок 1.9 – Доля производителей аэрокосмических герметиков по объему на мировом рынке [67]

В числе других компаний включены: Henkel, Permatex, PPG Industries и др. В России основными лидерами по объему производства авиационных герметиков являются: ООО «Химтех-Р», ООО «Полимикс-Казань», АО «КЗСК». Лидерами по разработке авиационных герметиков являются: НИЦ «Курчатовский институт»-ВИАМ, АО «НИИРП», ГНЦ РФ АО «ГНИХТЭОС».

Герметики в авиастроении применяют для защиты преимущественно топливных баков, планера, при ремонте аэродромов, лобового остекления кабины пилота,, фюзеляжа и т.д.

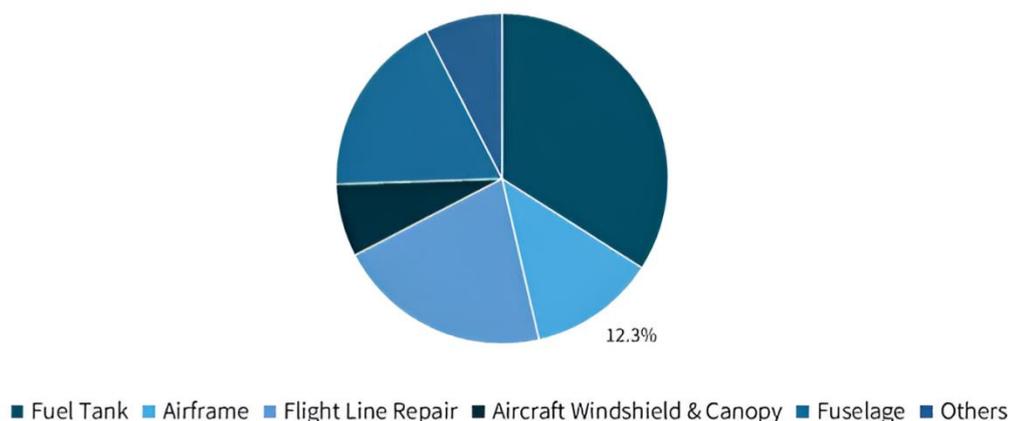


Рисунок 1.10 – Доля места применения аэрокосмических герметиков [67-69]

Рассмотрим более подробно применяемые типы герметиков в авиастроении.

Полиакрилатные герметики представляют собой, как правило, однокомпонентные составы на вододисперсионной акриловой основе, содержащие наполнители и функциональные добавки. Преимуществами таких герметиков является: экологичность, простота, высокая адгезия к различным материалам, паропроницаемость, УФ-стойкость, сохранение свойств в широком диапазоне температур, возможность окрашивания ЛКМ. К главным недостаткам можно отнести отверждение таких герметиков, которое происходит путем испарения воды, поэтому такие составы имеют достаточно большую усадку. Акриловые герметики после отверждения становятся водонепроницаемыми, однако, продолжительный контакт с влагой может снижать адгезию и приводить к отслаиванию. Еще один недостаток акрилатных герметиков состоит в низкой эластичности с пределом деформационной нагрузки в среднем 15 % [70].

Герметики на силиконовой основе широко применяются для различного вида работ. В основе герметика лежат кремнийорганические соединения (в основном полиорганосилоксаны), которые имеют высокую эластичность даже при отрицательных температурах до  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

При обычных условиях удлинение достигает 400 %, что позволяет применять их в подвижных соединениях. При этом такие герметики могут выдерживать высокие температуры (кратковременно до  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Силиконовые герметики обладают повышенным уровнем прочностных, диэлектрических характеристик и водостойкости. Такие герметики могут быть как многокомпонентными, так и однокомпонентными, а по химическому составу подразделяют на кислотные и нейтральные. Кислотные типы герметика (ацетатные) значительно прочнее нейтральных (метокси- или алкоксисиланы), однако они могут вызывать коррозию материалов, что ограничивает их применение в контакте с металлами и пластмассой. Однако, силиконовые герметики имеют низкое сопротивление к отслаиванию и раздиру, низкую прочность при растяжении, не износостойки и высокую стоимость [71,72].

Фторсилоксановые герметики подразделяют на две подгруппы: герметики на основе фторкаучуков и производных фторсодержащих силоксановых каучуков. Главным преимуществом является комбинация стойкости к высоким температурам и действию технических жидкостей, влаги и нефтепродуктов. Подгруппы фторсилоксановых герметиков отличаются по технологическим характеристикам. Например, фторсилоксановые герметики не содержат разбавитель и практически не имеют усадку, но в отвержденном виде они эластичные. Герметики на фторкаучуках могут содержать до 50% разбавителя, благодаря чему можно наносить их пульверизатором или кистью. Однако, они имеют большую усадку, при сшивке происходит увеличение прочности и уменьшение относительного удлинения. При старении герметиков на основе фторсодержащих силоксановых каучуков происходит деструкция с потерей прочностных свойств. К основным недостаткам можно отнести высокую стоимость и низкую адгезию к материалам, поэтому необходимо применение подслоя [73,74].

Полиуретановые герметики имеют преимущества в сравнении с другими герметиками в прочностных свойствах. Они имеют высокую адгезию к различным материалам, ремонтпригодны, не имеют усадки, имеют высокие показатели эластичности и твердости, наносятся при низких температурах, устойчивы к химическим веществам и влаге, износостойкость. Однако, несмотря на свои достоинства главными недостатками полиуретановых герметиков является их разрушение при температуре более 80 °С, низкая морозостойкость, сложную технологию утилизации, а также вызывание коррозии на цветных металлах [52,75].

Производство и потребление полисульфидных герметиков растет с каждым годом благодаря их превосходным эксплуатационным характеристикам, соответствующим строгим требованиям, предъявляемых к материалам авиационной промышленности. Полисульфидные герметики широко известны ввиду их высокой прочности, что необходимо при применении в авиатехнике, так

как они подвергаются воздействию значительных механических нагрузок, экстремальных температур и условий, а также благодаря их долгому сроку службы и низкой потребности в ремонте. Одними из главных особенностей полисульфидных герметиков является их превосходная стойкость к воздействию многих жидких сред, адгезия к металлам без применения подслоя, паро- и газонепроницаемость, сохранение свойств в широком диапазоне температур, они также стойкие к воздействию УФ-излучения, озону, радиации и т.д.

Ввиду своих уникальных свойств и достоинств следует более подробно рассмотреть герметики на полисульфидной основе [76].

### 1.2.3 Полисульфидные герметики: основа и состав

Полисульфидные герметики занимают особое место среди всех герметизирующих материалов ввиду их комплекса уникальных свойств. За рубежом по способу применения полисульфидные герметики подразделяют на: класс А (нанесение кистью), класс В (жгутовая (поверхностная) герметизация), класс С (внутришовная герметизация), класс D (для заполнения зазоров), класс Е (нанесения автоматическим клепальным оборудованием).

В полисульфидных герметиках отечественного производства способ применения классифицируют на: марку А (кистевой вариант), марку Б (жгутовой вариант), марку В (внутришовный вариант).

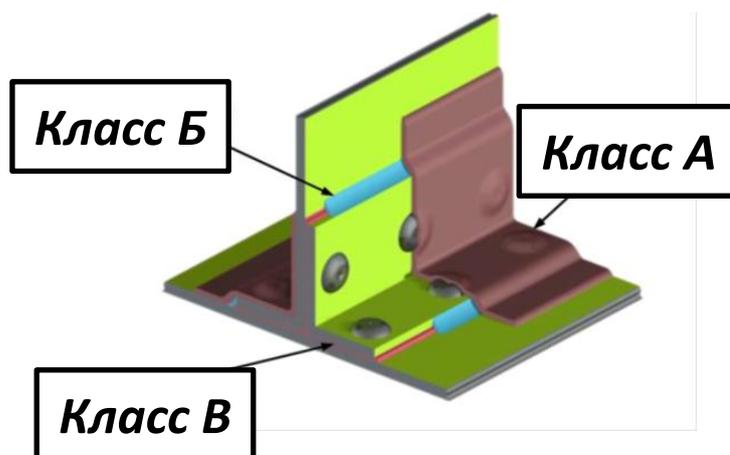


Рисунок 1.11 – Классификация отечественных полисульфидных герметиков по способу применения

На сегодняшний день отечественные полисульфидные герметики марок У-30МЭС-5НТ, УТ-32НТ, ВИТЭФ-1НТ наиболее применимы в авиастроении. Герметики У-30МЭС-5М, У-30МЭС-5НТ, вулканизуемые двуокисью марганца, в основном применяются для топливных баков самолетов, при герметизации внутренних отсеков самолетов. Герметики ВИТЭФ-1НТ и ВЭР-1, вулканизуемые бихроматом натрия, в основном применяются для воздушных отсеков, заливки различных деталей и герметизации элементов остекления. Герметик УТ-32НТ, вулканизуемый двуокисью марганца, в основном применяется для послойной герметизации топливных баков и для герметизации приборов [76-80].

Промышленность поставляет полисульфидные герметики обычно в виде комплекта из двух-трех частей. Первая (основная) часть – герметизирующая паста на основе жидкого тиокола, содержащего наполнители и функциональные добавки; вторая – вулканизирующая паста – смесь вулканизирующего агента, пластификатора и замедлителя сшивки; третья часть – ускоритель вулканизации.

Рассмотрим более подробно основу полисульфидных герметиков – тиокол.

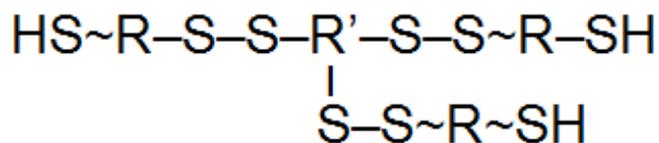
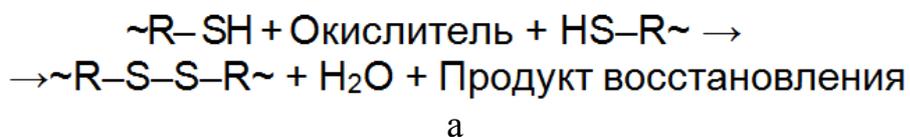
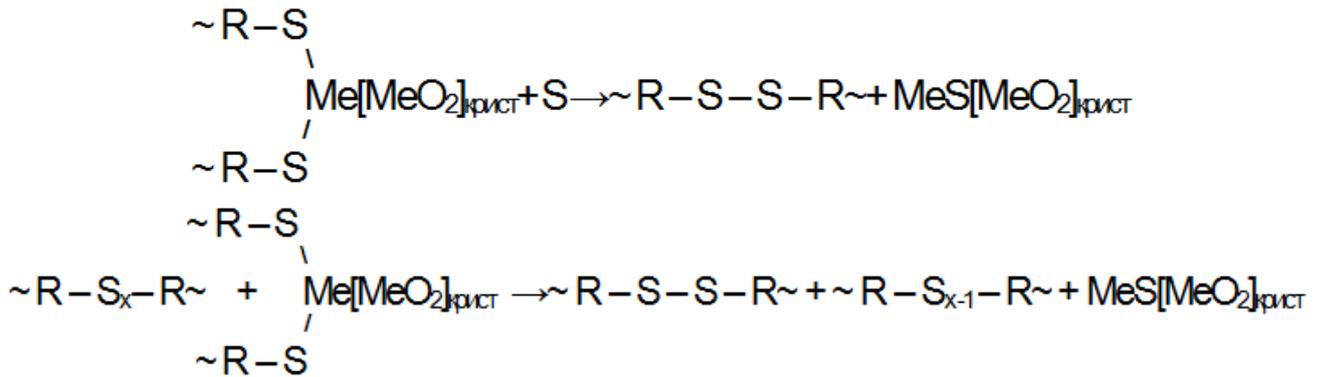
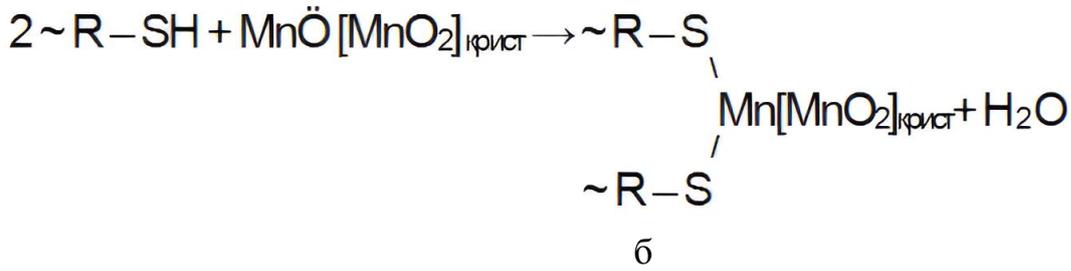
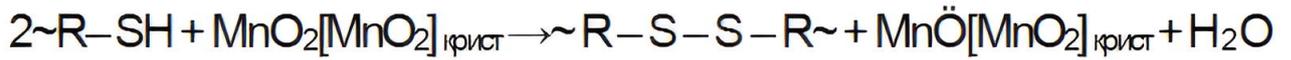


Рисунок 1.12– Общая формула тиокола

Отверждение (вулканизация) полисульфидных олигомеров происходит зачастую оксидами металлов переменной валентности (марганец, свинец и т.д.). При отверждении происходит удлинение макромолекул и, реже, сшивка при окислении меркаптогрупп в разветвлениях цепей по механизму окислительной поликонденсации.





в

Рисунок 1.13 – Реакции сшивки тиокола: а - общая реакция получения тиокола; б - сшивка полисульфидного олигомера диоксидом марганца (IV); в - сшивка полисульфидного олигомера на поверхности кристаллического оксида металла в присутствии элементарной серы

Реакция окисления (рисунок 1.13 б) протекает в условиях адсорбции макромолекул олигомера на поверхности кристаллических частиц сшивающего агента с возникновением химических связей.

Рецептуры отечественных тиоколов в большей степени не изменялись относительно действующей нормативной документации на них. Ввиду особенностей очистки отечественного тиокола он содержит в составе свободную серу и ионы железа, которые могут служить катализаторами сшивки. Однако необходимо отметить, что в связи с высокой чистотой импортных тиоколов и меркаптосодержащих полимеров для их успешного применения в отечественных составах герметиков их необходимо дополнительно «загрязнить» свободной серой. Присутствие свободной серы или полисульфидных макромолекул с

элементарными звеньями приводит к образованию сульфидов на кристаллической поверхности оксида металла (рисунок 1.13 в).

При отверждении полисульфидных олигомеров большой вклад вносят донорно-акцепторные связи между атомами кислорода и серы в полимерной цепи с атомами металлов переменной валентности, присутствующих в среде. Значение таких взаимодействий очень высоко при применении в качестве окислителя бихромат натрия. В таком случае окислительный процесс сопровождается образованием комплексов полисульфидного олигомера и атомов хрома со степенью окисления +3 и +5. При этом появление атомов хрома со степенью окисления +5 связано с последовательным восстановлением атомов хрома +6. На основании количественного перехода атомов хрома из +6 в +3 представляется общая схема сшивки полисульфидного олигомера:

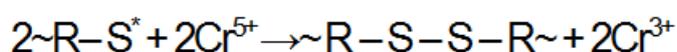
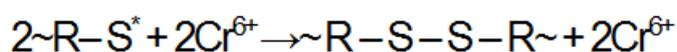


Рисунок 1.14 – Реакции сшивки тиокола шестивалентным хромом

Стоит отметить применяемые способы модификации полисульфидных олигомеров для улучшения технологических или физико-механических свойств. Наиболее известная модификация полисульфидных олигомеров происходит эпоксидными смолами. Введение третичного амина способствует сшивке эпоксидных смол с полисульфидными олигомерами по ионному механизму [81-83].

Особое место занимают тиоуретановые олигомеры.

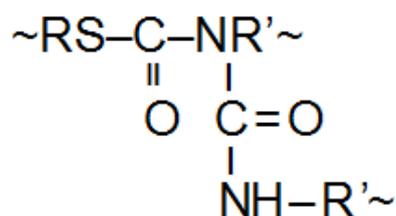


Рисунок 1.15 – Общая формула тиоуретана

Для отверждения таких композиций подходят как традиционные вулканизирующие агенты, так и отвердители для диизоцианатов [84].

За рубежом наибольшее распространение получили серийные тиоколы марок: G-112, G-21 (Nouryon, Германия), LP-23, LP-32 (Toray, Япония). Они отличаются между собой вязкостью, различной длиной молекулярной цепи и количеством SH-групп. В настоящее время производят отечественные промышленные тиоколы марок I-НТ и II-НТ (ОАО «КЗСК», Россия), и опытное производство тиоколов марок TP-2 и TP-3 (ООО «Химтех-Р», Россия) [85].

В последние года некоторые марки импортных герметиков стали изготавливать на основе гибридных полимеров. В строительной отрасли широко применяются гибридные полимеры, в частности Ar-Polymer (ООО «ПолиМикс-Казань»). Ar-Polymer представляет собой полиуретан, содержащий концевые меркапто группы (аналог тиокола). Он позволяет повысить экологичность производства полимера и снизить его стоимость, сохраняя высокую газо- и паронепроницаемость, которую обеспечивают SH-группы. На основе Ar-Polymer в настоящее время производят герметики для герметизации стеклопакетов [85-87].

Как показали исследования, большая часть герметиков PPG Aerospace изготовлена на основе классического тиокола LP (Liquid Polysulfide Polymers) и незначительная часть на гибридных полимерах [85,88].

Так герметик PR 1770C2 изготовлен на основе полимера Permapol P-5 (данный полимер, как и сам герметик является разработкой PPG), который представляет собой модифицированный тиокол с высокими физико-механическими свойствами. При этом герметик обладает высокой термостойкостью [85,89].

Следующим полимером PPG Aerospace, применяемым в серийных герметиках является гибридный полимер Permapol P-3 (политиоэфир). Герметики на основе P-3 обладают высокой термостойкостью до + 160 °C и выдерживают кратковременное повышение температуры до + 216 °C.

Третьим полимером, который стал использоваться, в последние годы является Permarol P-3.1, который представляет собой полиэпоксиэфир отверждаемый эпоксидной смолой. Данный вариант полимера позволяет изготавливать герметики с большим временем хранения, высокой теплостойкостью, слабой зависимостью реакции отверждения от температуры и влажности, кроме того, реакция протекает в однородной среде (жидкий полимер и жидкий отвердитель), что способствует лучшему распределению отвердителя в полимере. В настоящее время в России данный вид полимера не производится [85,90].

Таким образом, для исследований были выбраны следующие полимеры: тиоколы TP-2 и TP-3, G-112 и G-21, LP-32 и LP-23, тиоколы марок I-НТ и II-НТ, гибридные полимеры Ag-полимер, P-3 и P-5.

#### 1.2.4 Противокоррозионные полисульфидные герметики

По результатам анализа литературных источников установлено, что потребность в авиационных полисульфидных герметиках, обеспечивающих дополнительную противокоррозионную защиту элементов конструкций авиатехники, является актуальной [91,92].

Широкое применение в коррозионной защите и герметизации элементов конструкций летательных аппаратов нашли следующие марки составов: P/S 870 и P/R 1775 фирмы PPG Aerospace, герметик AC-730 и AC-735 торговой марки ЗМ, герметик MC-780 С торговой марки Chemetall серии Naftoseal, профилактический состав Socoras 65H фирмы SOCOMORE и отечественные пленкообразующие ингибированные составы нефтяной – ПИНС-АТ и полисульфидный – ВИПС-1 [52,93,94].

Герметики PPG Aerospace антикоррозионного направления для авиакосмической отрасли были первыми продуктами, способными противостоять разрушению в результате длительного воздействия атмосферных факторов. С тех пор герметики, обладающие ингибирующими свойствами, надежно зарекомендовали себя при применении в авиационной технике [52,95,96].

Герметизирующие составы PS 870 и PR 1775 используют в авиастроении для герметизации фитингов пассажирских дверей и в качестве барьерного заполнения между металлами, которые соприкасаясь образуют гальваническую пару. Герметики применяют как для внутришовной, так и для жгутовой герметизации. PS 870 и PR 1775 являются противокоррозионными герметиками. Температурный диапазон их эксплуатации находится в интервале температур от - 54 °С и до 121 °С. Данные составы действуют как эффективный барьер против общих причин коррозии алюминиевых сплавов или между разнородными металлами. Это двухкомпонентные полисульфидные герметики, отверждаемые диоксидом марганца. В качестве ингибирующего компонента в составе герметиков присутствуют соединения хрома [52,97].

Герметики AC-730 и AC-735 торговой марки ЗМ представляют собой полисульфидные герметики, применяемые для герметизации фюзеляжа авиационной техники. Герметики обладают высокой устойчивостью к авиационному топливу и химическим веществам, используемым в аэрокосмической промышленности. Обеспечивают эффективный барьер против коррозии на алюминии и между разнородными металлами. Герметики AC-730 и AC-735 разработаны специально для фюзеляжа и имеют ряд преимуществ по сравнению с традиционными герметиками. Во-первых, они препятствуют коррозии, но не содержат шестивалентного хрома, что может помочь соблюдать тенденции по сокращению содержания хроматов в составе материалов в связи с разработкой экологичных материалов, не содержащих вредные компоненты. AC-730 и AC-735 сохраняют гибкость и прочность сцепления с алюминием, а также между разнородными металлами при экстремальных температурах, атмосферных воздействиях и нагрузках. Во-вторых, обладают устойчивостью к реактивному топливу, химическим веществам и нефтепродуктам. Отличие AC-730 и AC-735 состоит в том, что герметик AC-735 имеет плотность на 25 % ниже, чем у AC-730, что при его применении позволяет снизить вес самолета [52,98,99]. Полисульфидные авиационные герметики торговой марки Chemetall

серии Naftoseal разработаны с учетом технологических требований аэрокосмической промышленности. Герметик МС-780 применяют для герметизации топливного бака и фюзеляжа. Герметик не содержит хроматов и растворителей, что делает его более экологичным в сравнении с другими герметиками. Преимуществами герметика являются хорошие тиксотропные свойства, отсутствие усадки, быстрая потеря липкости, быстрая скорость отверждения до твердости 30 усл. ед. по Шору А, эластичность при отрицательных температурах, хорошая адгезия к различным подложкам и отличная стойкость к многочисленным химическим веществам [52,100].

Помимо герметиков хорошо зарекомендовали себя и профилактические ингибирующие составы. Так французский профилактический состав Socoras 65Н, механизм действия которого основан на вытеснении воды, продлевает срок службы изделия, т.к. исключается процесс окисления. Состав на поверхности конструкций образует гомогенную пленку, которая имеет хорошую адгезию к окрашенным и неокрашенным металлам. Socoras 65Н показал свою эффективность при снижении затрат при техническом обслуживании самолетов, возникающем вследствие образования коррозии [52,101].

В отечественной авиационной отрасли обеспечить защиту от коррозии скрытых кузовных сечений и поверхностей металлов (запчасти, инструменты, оборудование, техника) позволяет состав российского производства ПИНС-АТ. Плёнка ПИНС-АТ не оказывает отрицательного влияния на лакокрасочные и другие неметаллические конструкционные материалы. Специально подобранные компоненты ПИНС-АТ обеспечивают эффективное вытеснение воды и агрессивного электролита с поверхности металла, высокую пропитывающую способность продуктов коррозии, и, как следствие, прекращение коррозионного процесса. Состав ПИНС-АТ предназначается для замены прежних составов аналогичного назначения группы МЛ-1. Разработчик данного состава, как и всех ПИНС серии НГ - лаборатория №112 ВНИИ НП. В ВИАМ был разработан

ингибирующий состав ВИПС-1 с повышенными защитными и фунгицидными свойствами. ВИПС-1 предназначен для защиты элементов конструкций подпольного пространства самолета. Состав ВИПС-1 представляет собой раствор полисульфидного олигомера с различными добавками в циклогексаноне, сшиваемый бихроматом натрия. На сегодняшний день состав ВИПС-1 производится на оборудовании центра коллективного пользования НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ [52,102].

### 1.3 Выводы по главе

По результатам литературного обзора установлено:

– обширная и развивающаяся коррозия элементов конструкций авиационной техники может привести к таким опасным последствиям как: нарушение герметичности соединений, ухудшение обтекаемости самолета и его частей, загрязнению эксплуатационных жидкостей коррозионными продуктами и т.д. Контактная коррозия, один из опасных видов, который представляет собой процесс разрушения при контакте с разнородными металлами в присутствии электролита.

– область исследования ИнК насчитывает широкий перечень соединений, обладающих защитным действием. Актуальность данного научного направления способствует изучению особенностей в применении ИнК для обеспечения противокоррозионной защиты.

– применение различных способов защиты от коррозии, в особенности полимерными покрытиями, позволяет обеспечить защиту металлических конструкций от воздействия факторов окружающей среды и увеличить срок службы изделий. Применение составов, содержащих ИнК, способствует увеличению стойкости металлических элементов конструкций. Данные составы широко применяются в стыках, узлах и на поверхностях деталей авиационной техники ввиду их высокой эффективности и надежности.

– для увеличения срока эксплуатации авиационной техники все элементы конструкций защищают от коррозии. Герметизация, как один из основных

способов, 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 удастся защитить материал от возникновения щелевой, контактной коррозии, коррозии при нагрузках.

– производство и потребление полисульфидных герметиков растет с каждым годом благодаря их превосходным эксплуатационным характеристикам, соответствующим строгим требованиям, предъявляемых к материалам авиационной промышленности. Полисульфидные герметики широко известны ввиду их высокой прочности, что необходимо при применении в авиатехнике, так как они подвергаются воздействию значительных механических нагрузок, экстремальных температур и условий, а также благодаря их долгому сроку службы и снижению потребности в частом ремонте. Одними из главных особенностей полисульфидных герметиков являются их превосходная стойкость к воздействию многих жидких сред, адгезия к металлу без применения подслоя, паро-и газонепроницаемость, сохранение свойств в широком диапазоне температур. Помимо основных достоинств полисульфидные герметики также стойки к воздействию УФ-излучения, озону, радиации и т.д.

– в качестве дополнительной противокоррозионной защиты элементов конструкций авиационной техники эффективно применение полисульфидных герметиков. Для усиления защитных свойств и повышения антикоррозионной стойкости материалов, в полисульфидные герметики целесообразно вводить ИнК. Однако, применение их в полисульфидных герметизирующих материалах, в частности герметиках на основе тиокола, практически не исследовалось.

По результатам анализа литературных источников установлено, что проведение исследований и разработки в области авиационных полисульфидных герметиках, обеспечивающих дополнительную противокоррозионную защиту элементов конструкций авиатехники, является актуальной задачей.

## Глава 2 Объекты и методы исследований

### 2.1 Объекты исследования

2.1.1 Полисульфидные и гибридные олигомеры отечественных и зарубежных производителей

В качестве основы герметизирующей пасты использованы промышленные нетоксичные полисульфидный олигомер с низким классом пожароопасности. Герметики на данной основе показывают высокие значения физико-механических свойств, эластичности и адгезии к различным поверхностям. В качестве полисульфидного олигомера композиция может содержать промышленные отечественные полисульфидные олигомеры марок:

- Тиокол жидкий марки I-НТ и II-НТ ((Россия) ТУ 38.003151-80);
- Тиокол жидкий марки TP-2 и TP-3 ((Россия) ВТУ 20.17.10-030-59355715-2021);

зарубежные полисульфидные олигомеры марок:

- Thiokol LP-23 и LP-32 ((Япония) CAS 68611-50-7);
- Thioplast G112 и G21 ((Германия) CAS 68611-50-7);



Рисунок 2.1 – Thiokol LP-23

гибридные меркаптосодержащие полимеры:

- Ar-Polymer ((Россия) ТУ 2226-001-90014974-11);
- Ar-Polymer P-5 (Россия);
- Ar-Polymer P-3 (Россия);

### 2.1.2 Ингибиторы коррозии

В качестве ИнК выбраны широко известные: ХЦА, тетраоксихромат цинка и фосфат цинка.

Таблица 2.1 – Технические характеристики ХЦА по ТУ 6-02-683-87

Наименование показателя	Норма
Массовая доля ХЦА, %	98
Массовая доля влаги, %	2
Класс опасности по ГОСТ 12.1.007	3



Рисунок 2.2 – ХЦА

Таблица 2.2 – Технические характеристики тетраоксихромата цинка ГОСТ 16763-79

Наименование показателя	Норма
Массовая доля соединений цинка в пересчете на ZnO, %	71
Массовая доля хрома в пересчете на Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	20
Массовая доля летучих веществ, %	0,8
Массовая доля веществ, нерастворимых в аммиачном растворе хлористого аммония, %	0,3
Класс опасности по ГОСТ 12.1.007	1



Рисунок 2.3 – Тетраоксихромат цинка

Таблица 2.3 – Технические характеристики фосфата цинка  
ТУ 20.30.21-022-88737636-2017

Наименование показателя	Норма
Потеря массы при прокаливании, %	7,8
Массовая доля соединений цинка в пересчете на Zn, %	49
Массовая доля соединений фосфора в пересчете на PO <sub>4</sub> , %	48
Класс опасности по ГОСТ 12.1.007	3 класс



Рисунок 2.4 – Фосфат цинка

### 2.1.3 Функциональные добавки, наполнители и адгезивы в герметике

Введение в качестве *наполнителей* диоксида титана и карбоната кальция (мел химически осажденный), способствует увеличению прочности при разрыве полимерного материала, оказывая армирующее действие, а также снижает стоимость композиции.

Применение раствора фенолоформальдегидной смолы в этиловом спирте обеспечивает *высокую адгезионную прочность* на границе «поверхность-материал» за счет наличия в молекулах смолы активных функциональных (гидроксильных) групп.

Для получения стабильных и высоких значений прочности связи при отслаивании к наносимой поверхности вводился в состав рецептуры в качестве *адгезива* 3-глицидоксипропил-триметоксисилан.

В качестве *ускорителей сшивки* вводилась смесь из дифенилгуанидина и тиурама, обеспечивающая равномерную вулканизацию композиции.

В качестве *сшивающего* агента были выбран диоксид марганца, т.к. реакция сшивки тиокола гетерогенная. Она протекает между твёрдым (катализатор) и жидким (тиокол) компонентами. Для неё нужен хороший межфазный контакт, требующий большой поверхности твёрдой фазы (катализатора) погружённой в жидкую фазу (тиокол). Чем выше дисперсность частиц катализатора и чем большую поверхность имеет каждая из них, тем больше в вулканизирующей пасте активных центров, катализирующих образование цепочек полимера. Реакция сшивки дополнительно катализируется изменением рН. Чем более щелочным будет катализатор, тем скорость реакции выше.

Таблица 2.4 – Технические характеристики диоксида марганца ГОСТ 4470-79

Наименование показателя	Норма
Массовая доля окиси марганца, %	91
Класс опасности по ГОСТ 12.1.007	2

Дибутилфталат является *пластификатором*, обеспечивающим оптимальное распределение марганца окиси в герметизирующей пасте, а аэросил является

*седиментационной добавкой* для предотвращения выпадения в осадок марганца окиси в вулканизирующей пасте.

## 2.2 Методы исследования

### 2.2.1 Спектроскопические и аналитические методы испытаний

*Инфракрасный (ИК) качественный анализ* выполнялся путем идентификации функциональных групп по ГОСТ Р 57941-2017. Сравнимые спектры получены с использованием одного метода и при одинаковых условиях. Для тиоколов в качестве растворителя применялся 1,2-дихлорбензол, который используют для формирования полимерных пленок на пластинах из галогенидов щелочных металлов. Растворитель удалялся путем нагрева в среде азота с помощью ИК-лампы или в вакуумной печи.

*Массовая доля общей серы* по ГОСТ 12812-80 определялась следующим образом: на фильтровальной бумаге взвешивалось 0,025 г тиокола и свертывалась фильтровальная бумага с навеской в трубочку.

В круглодонную колбу помещалось 50 см<sup>3</sup> раствора перекиси водорода, который нейтрализовался в присутствии метилового оранжевого несколькими каплями раствора гидроокиси натрия. Затем медная трубка, присоединенная к кислородному баллону, опускалась в колбу так, чтобы ее конец находился над уровнем раствора в 5-6 см и, открыв вентиль баллона, в течение 3 мин наполнялась колба кислородом. При этом струя кислорода не разбрызгивала раствор перекиси водорода. В спираль платиновой проволоки вкладывалась бумажная трубочка с навеской тиокола, причем фитиль фильтровальной бумаги в спираль не входит. Наполнив колбу кислородом, поджигался фитиль и, когда пламя становилось от навески тиокола на расстоянии 1 см, колба плотно закрывалась пробкой. Во время горения тиокола необходимо было следить, чтобы образовавшиеся газы не приподнимали пробку.

Тиокол сгорал полностью за 20 с, после чего колба энергично встряхивалась 15-20 мин до поглощения газообразных продуктов. Затем пробка осторожно

вынималась из колбы и ее нижняя часть, платиновая проволока и стенки колбы отмывались 20-25 см дистиллированной водой.

К раствору добавлялось 2 капли метилового оранжевого или смешанного индикатора и образовавшаяся серная кислота титровалась гидроокисью натрия до перехода окраски из красной в желтую или из сиреневой в зеленую.

*Определение массовой доли SH-групп по ГОСТ 12812-80.* Проба тиокола массой от 0,2 до 0,3 г взвешивалась и растворялась в 75 см<sup>3</sup> толуола, добавлялся из бюретки при перемешивании 35-40 см<sup>3</sup> раствора йода, сразу закрывалась колбу пробкой, перемешивалась и выдерживалась в темноте 10 мин, после чего оттитровывался избыток йода при сильном встряхивании раствором тиосульфата натрия [103].

*Определение плотности вулканизационной сетки.* Из каждого вулканизата вырезалось по три маленьких образца, различной формы (прямоугольник, квадрат, кружок) и помещали их в бюксы, отмечая для каждого бюкса время вулканизации образца. В бюксы заливался толуол примерно на треть объема бюкса, плотно закрывалась крышка и ставилось в темное место для набухания образцов в течение недели. Взвешивание набухших образцов проводилось под тягой на аналитических весах. Образец вынимался из растворителя пинцетом, быстро промокался фильтровальной бумагой, помещался на аналитические весы и фиксируют вес образца. Взвешенные набухшие образцы выкладывают по порядку времен вулканизации на покрытую целлофаном картонную подложку, помечают ее и оставляют под тягой. Масса сухих образцов определялась точным взвешиванием на аналитических весах и проводили расчёт молекулярной массы по формуле:

$$\frac{\rho}{M_c} = \frac{-\ln(1 - V_k) + V_k + \alpha V_k^2}{V_0 \cdot (V_k^{\frac{1}{3}} - \frac{V_k}{2})}$$

где  $V_k$  - объемная доля эластомера в набухшем образце,

$V_0$  - молярный объем растворителя

$\alpha$  - параметр взаимодействия эластомера с растворителем

$\rho$ - массовая доля каучука в вулканизате [103].

### 2.2.2. Физико-механические методы испытаний

Для проведения испытаний образцы вулканизата или МКГ термостатировали при температуре  $25 \pm 1$  °С и относительной влажности воздуха ( $50 \pm 5$ ) % не менее 7 суток (холодный метод) или при температуре  $25 \pm 1$  °С и относительной влажности воздуха ( $50 \pm 5$ ) % в течение 1 суток, затем при температуре  $70 \pm 1$  °С и относительной влажности воздуха ( $10 \pm 5$ ) % в течение 1 суток (горячий метод).

*Жизнеспособность.* Под жизнеспособностью композиции подразумевалось время, в течение которого композиция обладала способностью легко наноситься на поверхность кистью или шпателем, хорошо размазывалась и прилипала к ним, образуя гладкую ровную поверхность. Скорость вулканизации композиции зависит от жизнеспособности (чем больше жизнеспособность, тем медленнее идет вулканизация), от температуры и относительной влажности окружающей среды.

Композиция наносилась при помощи шпателя на гладкую металлическую пластину из анодированного сплава Д16АТ по ГОСТ 21631, предварительно обезжиренную нефрасом. Проводилось определение жизнеспособности каждые 15 - 30 мин, и отмечалось последнее время, при котором композиция сохраняла жизнеспособность.

Исследование *условной прочности и относительного удлинения при разрыве* (ГОСТ 21751-76) проводилось на пяти образцах вулканизата или МКГ тип 1 толщиной ( $2,0 \pm 0,2$ ) мм. Скорость движения зажима разрывной машины  $500 \pm 50$  мм/мин. За результат испытаний принимали среднее значение показателей определяемых образцов, внешний вид которых представлена на рисунке 2.5.



Рисунок 2.5 – Образцы тип 1

*Прочность связи при отслаивании* определялась по ГОСТ 21981-76. Скорость движения подвижного зажима разрывной машины ( $100 \pm 20$ ) мм/мин.

За результат испытания принималось среднее арифметическое значение не менее трёх определений, проведённых последовательно.

Пластины металла из алюминиевого анодированного сплава Д16АТ, обезжиривались хлопчатобумажными салфетками, смоченными нефрасом. Сетка проволочную тканую полутомпаковую № 045 Н обезжиривалась так же, как и пластины металла, вместо хлопчатобумажных салфеток использовалась кисть. На подготовленную металлическую пластинку на одну сторону шпателем, отступая от края пластины от 20 до 30 мм, наносилась композиция толщиной от 2,0 до 2,5 мм. Затем на сторону пластинки с герметиком накладывалась полоска сетки. Излишки сетки загибались за оба конца пластинки, затем сетка придавливалась шпателем к слою композиции. Поверх сетки шпателем наносилась композиция так, чтобы сетки не было видно. Внешний вид образцов представлен на рисунке 2.6.



Рисунок 2.6 – Образцы для определения прочности связи при отслаивании

Для определения *твердости по Шору А* металлическое кольцо глубиной 6 мм и диаметром 70 мм заполнялось композицией и выдерживалось в течение 7 суток или до достижения твердости  $30 \pm 3$  усл. ед. (ГОСТ 263-75). Внешний вид образцов представлен на рисунке 2.7.



Рисунок 2.7 – Образец вулканизата для определения твердости по Шору А

Для определения *коррозионной агрессивности* МКГ проводился анализ рН водной вытяжки МКГ по ГОСТ 9.902-81 метод I. Для определения зависимости рН-водной вытяжки МКГ от вида и количества ИнК изготавливались 4 навески МКГ массой 15 г. (рисунок 2.8 а). Навеска помещалась в колбу 500 см<sup>3</sup>, в которую вносили 250 см<sup>3</sup> дважды перегнанной дистиллированной воды (рисунок

2.8 б). Колба с водой и навеской устанавливалась на электроплитку, покрытую асбестом, и присоединенной шлифом к обратному холодильнику с водным охлаждением (рисунок 2.8 в). Содержимое кипятилось 3 ч., с периодическим встряхиванием каждые 30 мин. Далее содержимое охлаждалось до температуры  $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$  и фильтровалось. Далее с помощью рН-метра определялся рН водной вытяжки МКГ (рисунок 2.8 г).

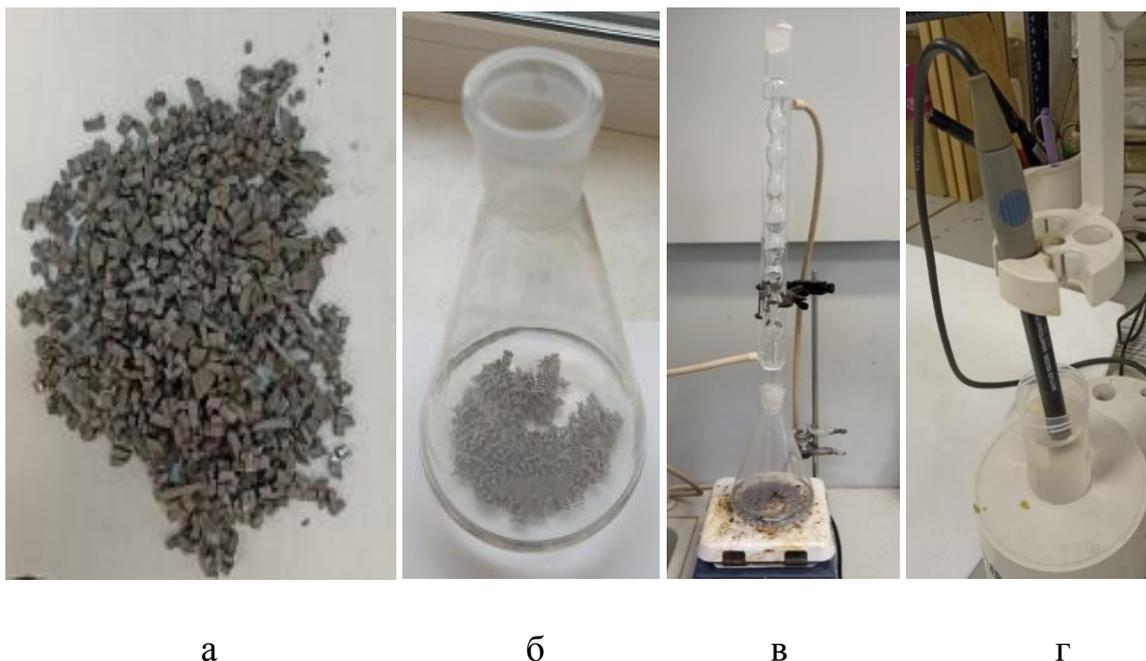


Рисунок 2.8 – Анализ рН водной вытяжки МКГ: а - навеска МКГ; б - колба с навеской; в - кипячение навески; г - определение рН водной вытяжки

По ГОСТ 9.902-81 метод I не коррозионно-агрессивным считается полимерный материал в диапазоне рН от 6,0 до 8,5.

Для определения *стойкости герметика к воздействию жидких сред* проводилось исследование изменения массы образцов МКГ, содержащих ИнК, по ГОСТ 9.068-76 при экспозиции в технических средах: топливе ТС-1 и дистиллированной воде. Образцы выдерживали в технических средах при температуре  $(23 \pm 2) ^\circ\text{C}$  в течение 150 суток. С периодическим взвешиванием на аналитических весах до и после испытаний, через 1,5, 10, 20 30, 60, 90, 120 и 150 суток.

Проводили исследование *содержания ионов* ИнК из МКГ в водной вытяжке. Анализ проводили по изменению содержания свободных ионов хрома и фосфора в образцах водной вытяжки МКГ, содержащих различные ИнК на атомно-эмиссионном спектрометре.

### 2.2.3 Термические и тепловые методы анализа

Исследование влияния ИнК в составе МКГ на изменение температуры стеклования и изменения тепловых эффектов в ходе реакции сшивки проводили при помощи ДСК. Анализ проводили в интервалах температур от -100 до 280 °С для неотвержденных, и от 20 до 200 °С для отвержденных МКГ. Скорость нагрева составляла  $10 \pm 0,5$  °С/мин в воздушной среде в алюминиевых тиглях с отверстиями объемом 40 мкм. Полученные данные анализировались в соответствии с ГОСТ Р 56755-2015.

Исследование термической стойкости проводилось по ГОСТ 56721-2015. В основе метода лежит изменение массы образца под действием изменяющейся температуры. Скорость нагрева составляла  $10 \pm 0,5$  °С/мин в воздушной среде.

Для определения влияния ИнК на время сшивки МКГ образцы выдерживали в климатической камере при различных температурах 10, 15, 20, 25, 30 и 35 °С при относительных влажностях воздуха 10, 35, 50 и 75 % до момента достижения ими твердости  $30 \pm 3$  усл. ед. по Шору А. В качестве критерия, завершения быстрого набора механических свойств твердости  $30 \pm 3$  усл. ед. по Шору А что коррелирует с требованиями иностранных производителей, таких как PPG Aerospace.

### 2.2.4 Микроструктурные методы исследований

Проведены микроструктурные исследования и элементный анализ образцов МКГ с различными ИнК.

Из полученных образцов были изготовлены низкотемпературные сколы в жидком азоте, после чего они приклеивались с помощью токопроводящего клея

на основе углерода к держателям образцов для сканирующего электронного микроскопа и сушились на воздухе. После полного высыхания клея при комнатной температуре, поверхности сколов подвергались ионно-плазменному травлению в вакуумной установке. Для снятия электрических зарядов при исследовании образцов диэлектриков в сканирующем электронном микроскопе, на их поверхность наносился слой углерода 3 нм в установке магнетронного распыления.

Микроструктурные исследования и элементный анализ проводился с помощью: сканирующего электронного микроскопа с приставкой энергодисперсионного микроанализа на базе безазотного энергодисперсионного детектора.

### 2.2.5 Электрохимические методы испытаний

Для определения эффективности ИнК в составе МКГ проведены электрохимические исследования. Суть электрохимического метода оценки эффективности ИнК состояла в том, что два разнородных материала помещались в одну ячейку, содержащую электролит (3 % р-р NaCl). Для исследования эффективности ИнК бралось 100 мл водной вытяжки МКГ, содержащей ионы ИнК, и готовился 3 % р-р NaCl. Протекание коррозионных процессов в электролите проводилось между гальваническими парами, состоящими из алюминиевого сплава Д16Т в сочетании с: конструкционной сталью 30ХГСА без покрытия, конструкционной сталью 30ХГСА с покрытием Кд 6 Фос. Окс нхр., титановым сплавом ОТ4-1 без покрытия, титановым сплавом ОТ4-1 с импульсным анодированием, углепластиком ВКУ-64. Пластинки предварительно обрабатывались лаком кроме небольшого участка 30x25 см. Далее пластины помещались в ячейку с полным погружением необработанного участка в электролит. Края пластин зачищали и при помощи провода соединяли друг с другом, образуя, таким образом, гальванический элемент. Далее каждые сутки

исследовали изменение силы тока и напряжения в гальванической ячейке (рисунок 2.9).

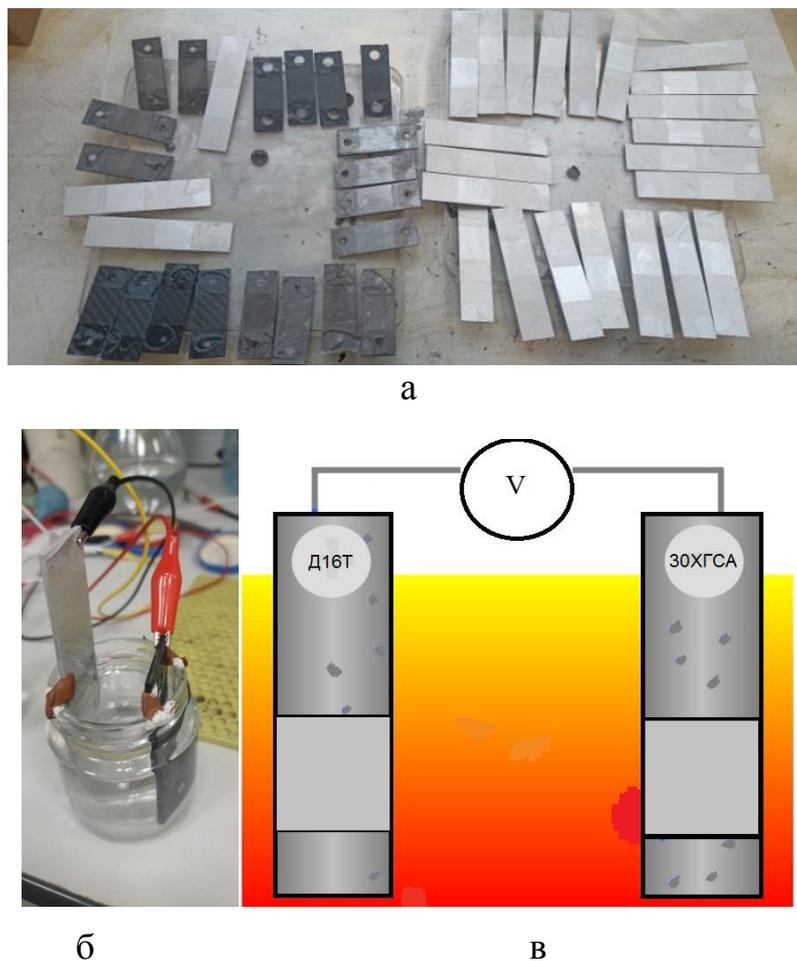


Рисунок 2.9 – Электрохимический метод исследования эффективности ИнК:  
а - исследуемые пластины; б - гальваническая ячейка; в - схема гальванической ячейки

### 2.2.6 Методы ускоренных коррозионных испытаний

Оценку защитных свойств МКГ, содержащих ИнК, осуществляли в КСТ. Определение защитных свойств МКГ в составе конструкционно подобных образцов (КПО) из разнородных материалов, аналогичных при электрохимических исследованиях, проводили в соответствии с ГОСТ 9.054 (метод 3). Метод заключается в выдерживании КПО из разнородных материалов в камере соляного тумана (КСТ) при температуре  $(35 \pm 2) ^\circ\text{C}$  с периодическим распылением 5 %-ного раствора хлористого натрия и конденсацией его на

поверхности образцов. Продолжительность экспозиции составляла 500 часов (рисунок 2.10).



Рисунок 2.10 – Образцы КПО после выдержки 500 ч в КСТ

### 2.2.7 Методы оценки коррозионных поражений

Площадь коррозионных поражений определяли при помощи оптического микроскопа с размерной шкалой (рисунок 2.11).



Рисунок 2.11 – Оптический микроскоп

Глубину и количество коррозионных поражений исследовали при помощи профилометра. Для этого выбирали наиболее прокорродированный участок образца КПО и на прямой определяли шероховатость поверхности с определением максимальных перепадов и средним значением поверхности.

## Глава 3 Исследование меркаптосодержащих олигомеров и оценка возможности использования их в качестве матрицы противокоррозионного герметика

### 3.1 Исследование свойств меркаптосодержащих олигомеров

На основании литературного анализа проведена ИК-спектроскопия для выявления характерных групп в составе олигомеров и подтверждения соответствия тиоколам и гибридным меркаптосодержащим олигомерам (вместе меркаптосодержащие олигомеры) (рисунок 3.1-3.3).

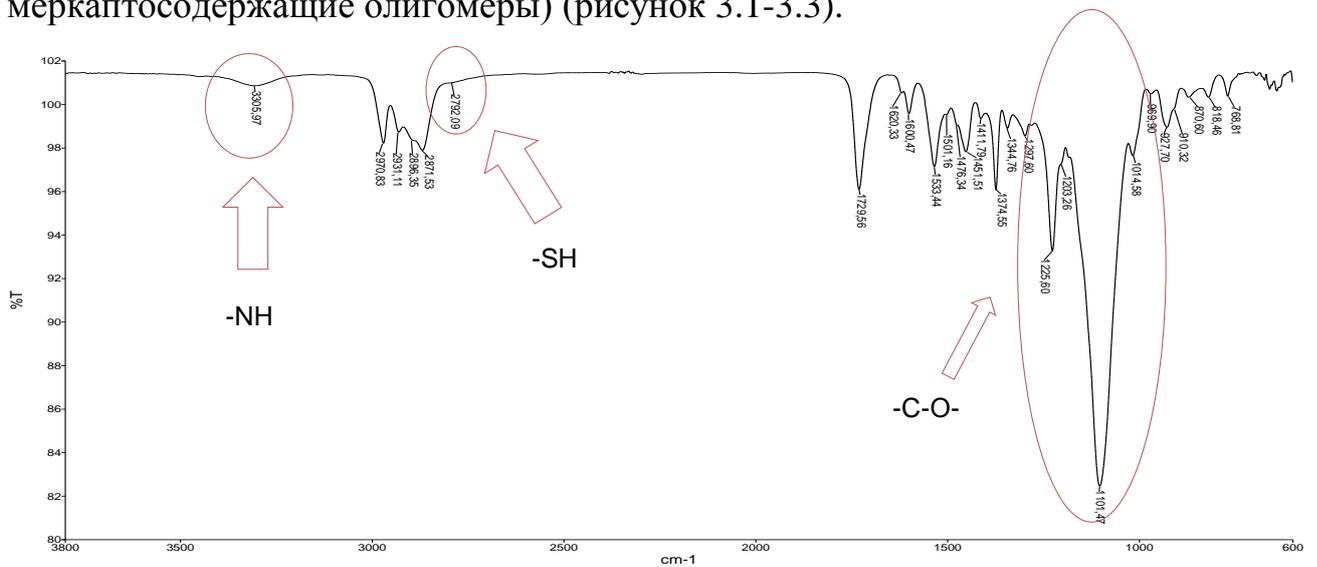


Рисунок 3.1 – ИК-спектр полимера марки AR

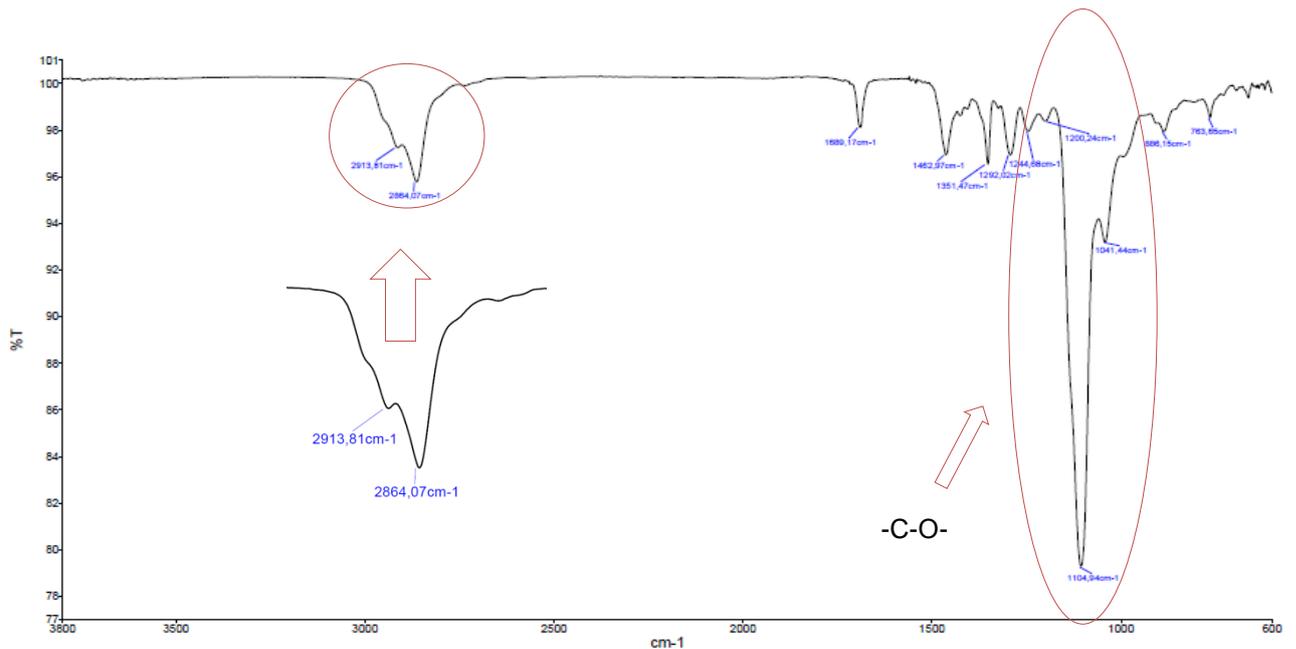


Рисунок 3.2 – ИК-спектр полимера P-3

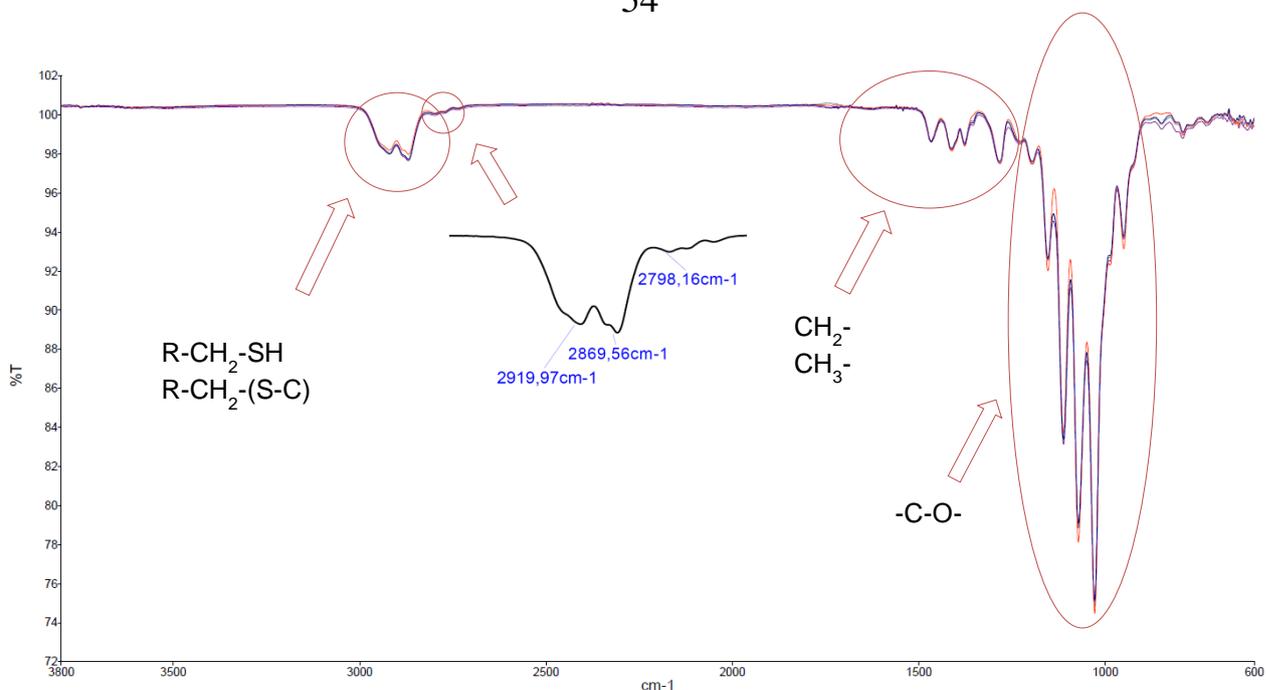


Рисунок 3.3 – ИК-спектр тиокола марки II-НТ, G-112, TP-2, LP-32, I-НТ, G-21, TP-3, LP-23, P-5

Для полимера марки AR поглощение в области  $3305\text{ см}^{-1}$  соответствует связи  $-\text{NH}_3$  а поглощение в области  $1400\div 1200$ ,  $1200\div 1000\text{ см}^{-1}$  соответствует связям  $-\text{C}-\text{O}-$ . Данные указывают на соответствие полиуретановой природе олигомера, наличие поглощения в области  $2792\text{ см}^{-1}$  указывает на присутствие SH-группы.

Для полимера марки P-3 поглощение в области  $2913\text{ см}^{-1}$  соответствует предельным углеводородам группы  $\text{R}-\text{CH}_2-\text{SH}$ , поглощение в области  $2864\text{ см}^{-1}$  соответствует  $\text{R}-\text{CH}_2-(\text{S}-\text{C})$ . Поглощение в области  $1400\div 1000\text{ см}^{-1}$  соответствует связям  $-\text{C}-\text{O}-$ . Данные указывают на соответствие полиэфирной природе олигомера, содержащего меркаптановые группы.

Для тиоколов и P-5 установлено наличие предельных углеводородов групп  $\text{R}-\text{CH}_2-\text{SH}$  (поглощение в области  $2920\text{ см}^{-1}$ ) и  $\text{R}-\text{CH}_2-(\text{S}-\text{C})$  (поглощение в области  $2870\text{ см}^{-1}$ ). Поглощение в области  $1400\div 1200$ ,  $1200\div 1000\text{ см}^{-1}$  говорит о связях  $-\text{C}-\text{O}-$ .

По полученным данным показано соответствие исследуемых образцов тиоколам и гибридным меркаптосодержащим олигомерам, имеющих в составе характерные группы [85,104].

На основании полученных данных о тиоколах исследованы основные характеристики тиоколов и гибридных меркаптосодержащих олигомеров. В качестве основных характеристик определяли технологические показатели (динамическую вязкость и плотность), количество примесей и воды, содержащейся в составе, а также основных характеристик: содержание общей серы и количество SH–групп.

Таблица 3.1 – Технические характеристики меркаптосодержащих олигомеров различных марок

Наименование показателя	Марка меркаптосодержащего олигомера										
	I-НГ	II-НГ	G-112	G-21	LP-23	LP-32	TP-2	TP-3	AR	P-3	P-5
Среднечисловая молекулярная масса	2960	4120	4370	2650	2710	4440	4320	2610	4850	5210	4570
Массовая доля примесей, нерастворимых в толуоле, %	0,26	0,33	0,16	0,19	0,10	0,07	0,14	0,18	0,09	0,08	0,10
Вязкость при 25°C, Па·с	17,4	37,7	49,8	12,9	14,1	44,3	44,6	10,3	8,16	6,6	9,8
Массовая доля воды, %	0,1	0,06	0,20	0,18	0,17	0,22	0,14	0,09	0,04	0,02	0,04
Массовая доля общей серы, %	37,0	36,0	36,9	38,2	39,4	37,4	36,9	37,8	-	-	-
Массовая доля SH – групп, %	2,61	2,25	1,64	2,89	3,06	1,79	1,60	2,52	1,72	1,75	1,83
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1319	1345	1338	1344	1382	1308	1317	1313	1075	1210	1293

По результатам исследования марок тиоколов и гибридных меркаптосодержащих олигомеров установлено, что все тиоколы и гибридные меркаптосодержащие олигомеры соответствуют ГОСТ 12812-80.

Среднечисловая молекулярная масса тиоколов, вязкость и содержание SH – групп имеет корреляцию. С увеличением молекулярной массы тиокола увеличивается вязкость, при этом содержание SH – групп снижается. Такая корреляция не сопоставима с гибридными меркаптосодержащими олигомерами ввиду различия природы основной цепи. Однако установлено, что гибридные

меркаптосодержащие олигомеры имеют высокую среднечисловую молекулярную массу, но низкую вязкость и содержание SH – групп.

Количество примесей (за исключением тиоколов марок I-НТ и II-НТ) и влаги не превышает 0,2 %, что говорит о высокой чистоте тиоколов и гибридных меркаптосодержащих олигомеров (далее меркаптосодержащие олигомеры) [85,105,106].

### **3.2 Анализ механических свойств вулканизатов на основе меркаптосодержащих олигомеров**

На основании анализа технических характеристик меркаптосодержащих олигомеров изготовлены вулканизаты по рецептуре ГОСТ 12812-80 и исследованы их физико-механические свойства (жизнеспособность, твердость по Шору А, условная прочность в момент разрыва, относительное удлинение в момент разрыва). Количество вулканизирующей пасты рассчитывалось индивидуально как для меркаптосодержащих олигомеров для обеспечения сходимости результатов, исходя из содержания SH–групп и количества диоксида марганца по формуле ГОСТ 12812-80:

$$B = \frac{m \cdot X_4 \cdot C}{66 \cdot 100 \cdot 0,55} \cdot n \cdot \frac{100}{X_5},$$

где 0,55 - доля перекиси марганца в пасте № 9;

m - масса навески анализируемого тиокола, г;

X<sub>4</sub>- массовая доля –SH групп в тиоколе, %;

C- молекулярная масса двуокиси марганца (87);

n- количество молей двуокиси марганца;

X<sub>5</sub>- массовая доля основного вещества в перекиси марганца, %.

Количество вулканизирующей пасты указано в таблице 2

Таблица 3.2 – Количество вулканизирующей пасты по ГОСТ 12812-80

Наименование показателя	Марка меркаптосодержащего олигомера										
	I-НТ	II-НТ	G-112	G-21	LP-23	LP-32	TP-2	TP-3	AR	P-3	P-5
Количество вулканизирующей пасты на 100 г олигомера, г	22,0	11,6	8,5	26,3	27,9	9,2	8,3	23,0	8,9	9,0	9,5

Согласно результатам [107,108] введение в рецептуру герметика серы от 0,5 масс. ч до 2,0 масс. ч на 100 масс. ч. меркаптосодержащего олигомера приводит к увеличению плотности химических связей вулканизатов.

На основании полученных данных и данных ГОСТ 12812-80 были изготовлены вулканизаты на различных меркаптосодержащих олигомерах и исследованы физико-механические свойства. Содержание серы во всех меркаптосодержащих олигомерах варьировалось от 0 до 2 масс. ч. Количество вулканизирующей пасты вводилось в соответствии с таблицей. В соответствии с количеством SH–групп вулканизаты подразделили на группы:

1. Тиоколы марок II-НТ, TP-2, G-112 и LP-32, а также гибридные меркаптосодержащие полимеры марок AR, P-3, P-5;
2. Тиоколы марок I-НТ, TP-3, G-21 и LP-23.

Вулканизаты изготавливались, ориентируясь на рецептуры ГОСТ 12812-80

Таблица 3.3 – Рецептуры вулканизатов по ГОСТ 12812-80

Ингредиент	Массовая доля ингредиента	
	Группа 1	Группа 2
Меркаптосодержащий олигомер	100	100
Эпоксидная смола	10	-
Углерод технический	-	30
Двуокись титана пигментная	80	-
Паста на основе двуокиси марганца	Варьируется	Варьируется
Гуанид-Ф	1,60	0,30

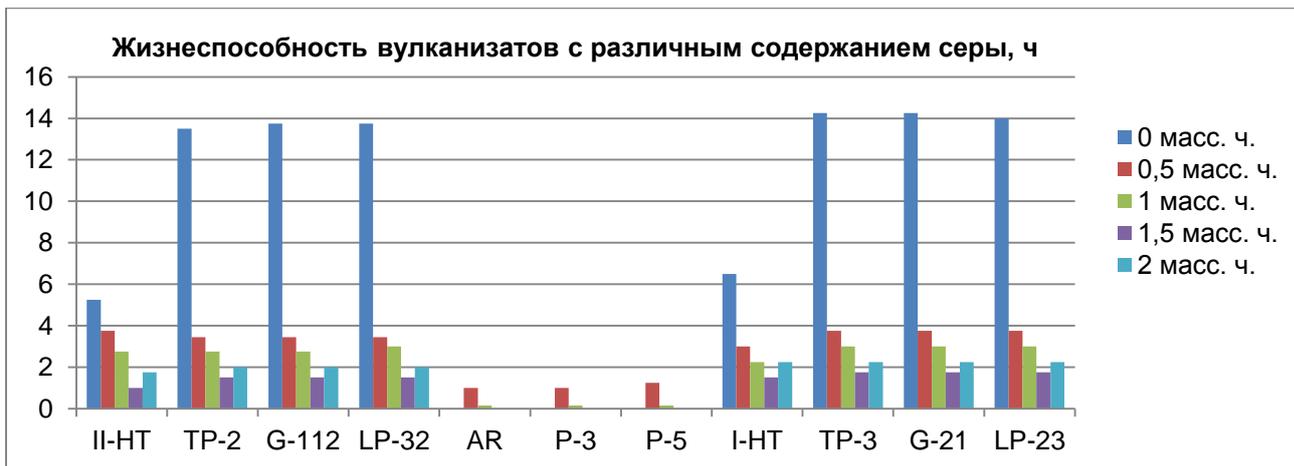
Сера вводилась в состав герметизирующей пасты (компонент А) во все составы на основе меркаптосодержащих олигомеров. Однако, при введении серы в компонент А на основе гибридных меркаптосодержащих олигомеров приводило к его сшивке даже без добавления окислителя (двуокиси марганца) из-за высокой реакционной способности их концевых SH-групп, поэтому серу вводили в вулканизирующую пасту (компонент Б). При сшивке учитывалась поправка на количество серы при смешивании компонента А и Б, поэтому компонента Б вводилось больше в зависимости от увеличения количества добавленной серы.

Сшивку составов проводили по холодному методу. Результаты физико-механических испытаний представлены в таблице 3.4 и рисунке 3.7.

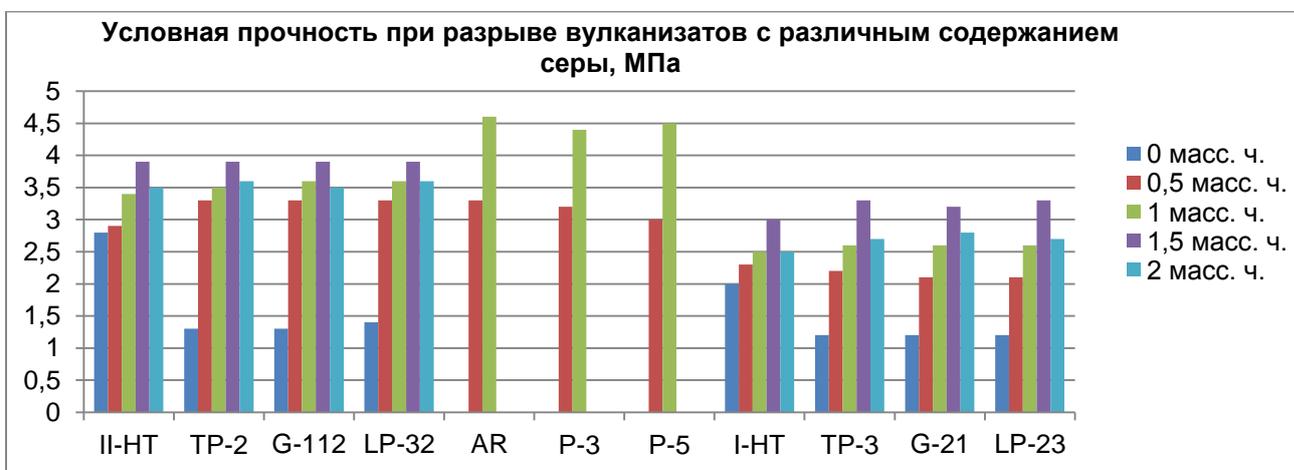
Таблица 3.4 – Среднее значение физико-механических свойств вулканизатов на основе меркаптосодержащих олигомеров различных марок

Содержание серы, масс. ч	Группа	Марка	Жизнеспособность, ч	Условная прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Относительная остаточная деформация, %	Твердость по Шору А, усл. ед.		
0	1	II-НТ	5,25	2,8	232	4	41		
		TP-2	13,50	1,3	566	20	23		
		G-112	13,75	1,3	558	20	24		
		LP-32	13,75	1,4	553	20	23		
		AR	-	-	-	-	-		
		P-3	-	-	-	-	-		
		P-5	-	-	-	-	-		
	2	I-НТ	6,50	2,0	355	6	32		
		TP-3	14,25	1,2	587	22	17		
		G-21	14,25	1,2	590	24	17		
		LP-23	14,00	1,2	590	24	17		
		0,5	1	II-НТ	3,75	2,9	247	4	41
				TP-2	3,45	3,3	401	4	46
				G-112	3,45	3,3	403	4	47
LP-32	3,45			3,3	406	4	46		
AR	1,00			3,3	116	0	51		
P-3	1,00			3,2	134	0	48		
P-5	1,25			3,0	126	0	49		
2	I-НТ		3,00	2,3	282	4	36		
	TP-3		3,75	2,2	454	6	29		
	G-21		3,75	2,1	451	6	30		
	LP-23		3,75	2,1	458	6	30		
	1,0		1	II-НТ	2,75	3,4	175	0	53
				TP-2	2,75	3,5	278	2	53
				G-112	2,75	3,6	285	2	55
LP-32		3,00		3,6	280	2	54		
AR		0,15		4,6	58	0	60		
P-3		0,15		4,4	67	0	58		
P-5		0,15		4,5	66	0	56		
2		I-НТ	2,25	2,5	206	0	42		
		TP-3	3,00	2,6	311	4	33		
		G-21	3,00	2,6	318	4	33		
		LP-23	3,00	2,6	316	4	33		
		1,5	1	II-НТ	1,00	3,9	83	0	58
				TP-2	1,50	3,9	193	0	59

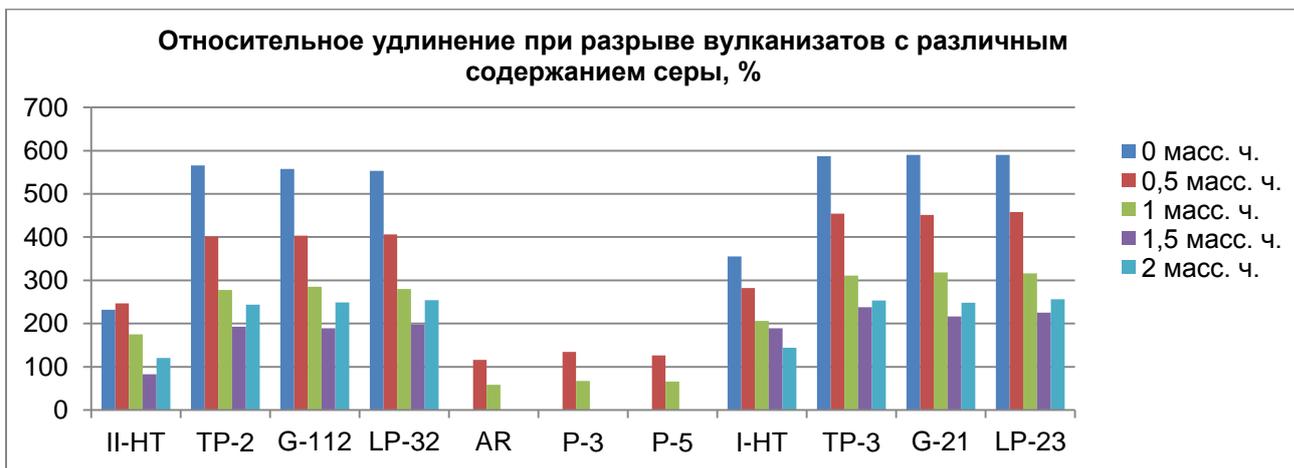
Содержание серы, масс. ч	Группа	Марка	Жизнеспособность, ч	Условная прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Относительная остаточная деформация, %	Твердость по Шору А, усл. ед.
		G-112	1,50	3,9	189	0	59
		LP-32	1,50	3,9	198	0	60
		AR	-	-	-	-	-
		P-3	-	-	-	-	-
		P-5	-	-	-	-	-
	2	I-HT	1,50	3,0	189	0	42
		TP-3	1,75	3,3	238	4	41
		G-21	1,75	3,2	216	4	42
		LP-23	1,75	3,3	225	4	41
2,0	1	II-HT	1,75	3,5	120	0	51
		TP-2	2,00	3,6	244	4	54
		G-112	2,00	3,5	249	4	54
		LP-32	2,00	3,6	254	4	53
		AR	-	-	-	-	-
		P-3	-	-	-	-	-
		P-5	-	-	-	-	-
	2	I-HT	2,25	2,5	144	0	35
		TP-3	2,25	2,7	253	4	38
		G-21	2,25	2,8	248	4	37
		LP-23	2,25	2,7	256	4	38



а



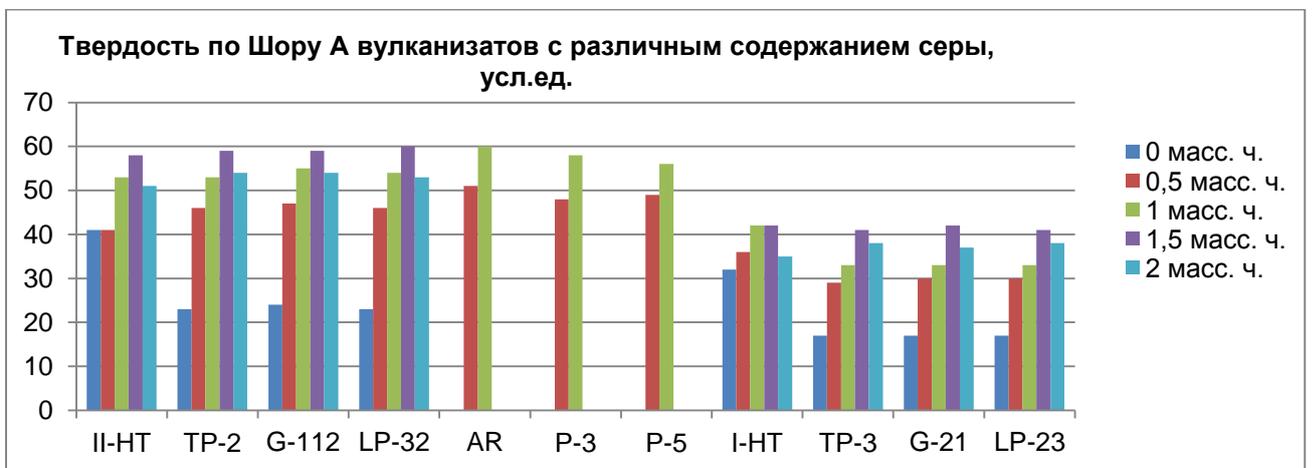
б



в



Г



Д

Рисунок 3.7 – Исследование зависимости основных физико-механических свойств вулканизатов на основе меркаптосодержащих олигомеров от содержания свободной серы: а - жизнеспособность; б - условная прочность при разрыве; в - относительное удлинение при разрыве, %; г - относительная остаточная деформация после разрыва; д - твердость по Шору А, усл. ед.

Установлено, что при отсутствии серы в составе вулканизата сшивка проходила медленно (за исключением вулканизатов на основе тиоколов марок I-НТ и II-НТ). При этом вулканизаты имели низкие значения прочности при разрыве и твердости по Шору А, но высокие значения по относительному удлинению при разрыве и остаточному удлинению при разрыве. По полученным данным можно сказать, что при сшивке образцов вулканизатов одного окислителя

(диоксида марганца) недостаточно, т.к. в данном случае образуются преимущественно линейные структурные связи, не обеспечивающих плотной химической сетки цепей.

Введение до 1,0 масс. ч. серы способствует значительному улучшению физико-механических свойств. Ориентируясь на ГОСТ 12812-80 данного количества достаточно, чтобы соответствовать требованиям показателей. Исключение составляют вулканизаты на основе марок Аг, Р-3, Р-5. Вулканизаты на основе марок Аг, Р-3, Р-5 сшиваются примерно через 1 ч., при этом имеют высокие значения прочности при разрыве и твердости по Шору А, но низкие значения по относительному удлинению при разрыве. Так как марки Аг, Р-3, Р-5 отличаются по природе основной цепи от тиоколов, то введение серы в небольших количествах, вероятно, способствует многократному ускорению формирования межструктурных связей.

Введение 1,5 масс. ч. серы способствует максимальному увеличению прочностных свойств вулканизатов на основе тиоколов. Образцы вулканизатов на основе марок Аг, Р-3, Р-5 становятся перешитыми, что видно по результатам физико-механических свойств.

Введение 2,0 масс. ч. свободной серы в вулканизаты способствует увеличению жизнеспособности, потере прочности и увеличению удлинения и остаточного удлинения после разрыва. В случае с марок Аг, Р-3, Р-5 композиция сшивалась в процессе замешивания, что не позволяло изготовить вулканизаты.

Таким образом установлено, что для получения высоких показателей физико-механических свойств требуется вводить от 0,5 масс. ч до 1,5 масс. ч серы в состав герметика. Подтверждено, что для герметиков на тиоколах марок I-НТ и II-НТ введение не требуется, т.к. высокий уровень физико-механических свойств достигается и без содержания серы.

Для подтверждения высокой способности к сшивке на основе тиокола ТР-2 исследовали определение плотности вулканизационной сетки (рисунок 3.8 и таблица 3.5).

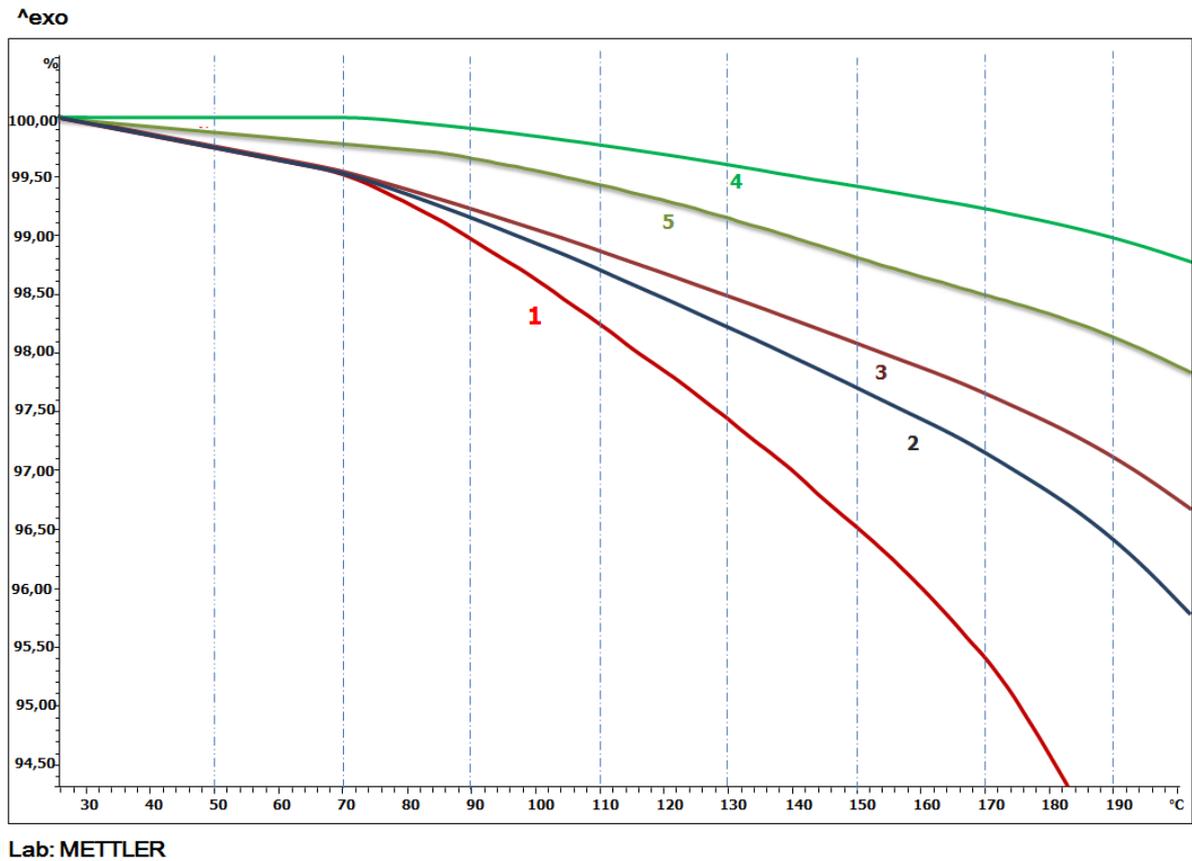


Рисунок 3.8 – Кривые ТГА вулканизатов на основе тиокола TP-2 с различным содержанием свободной серы: 1 - 0 %; 2 - 0,5 %; 3 - 1,0 %; 4 - 1,5 %; 5 - 2,0 %

По результатам термогравиметрического анализа (ТГА) установлено, что в вулканизатах на основе тиокола марки TP-2, не содержащих серу, начинается снижение массы сразу при увеличении температуры.

Вулканизаты с содержанием серы 0,5 масс. ч. теряют 3,5 % массы при 190°C. Вулканизаты с содержанием серы 1,0 масс. ч. теряют только 2,8 % массы при 190°C.

При введении свободной серы 1,5 масс. ч. происходит потеря массы при 190 °C только на 1,1 %. А при введении серы 2,0 масс.ч. происходит потеря массы при 190 °C на 1,5%,

По результатам ТГА показано, что улучшение скорости отверждения достигается при введении серы в количестве от 0,5 до 1,5 масс.ч. тиокола.

Таблица 3.5 – Плотность химических цепей вулканизационной сетки

Содержание серы, масс. ч.	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0
Плотность вулканизационной сетки, $10^3$ моль/ $m^3$	0,63	1,69	2,29	2,61	2,53

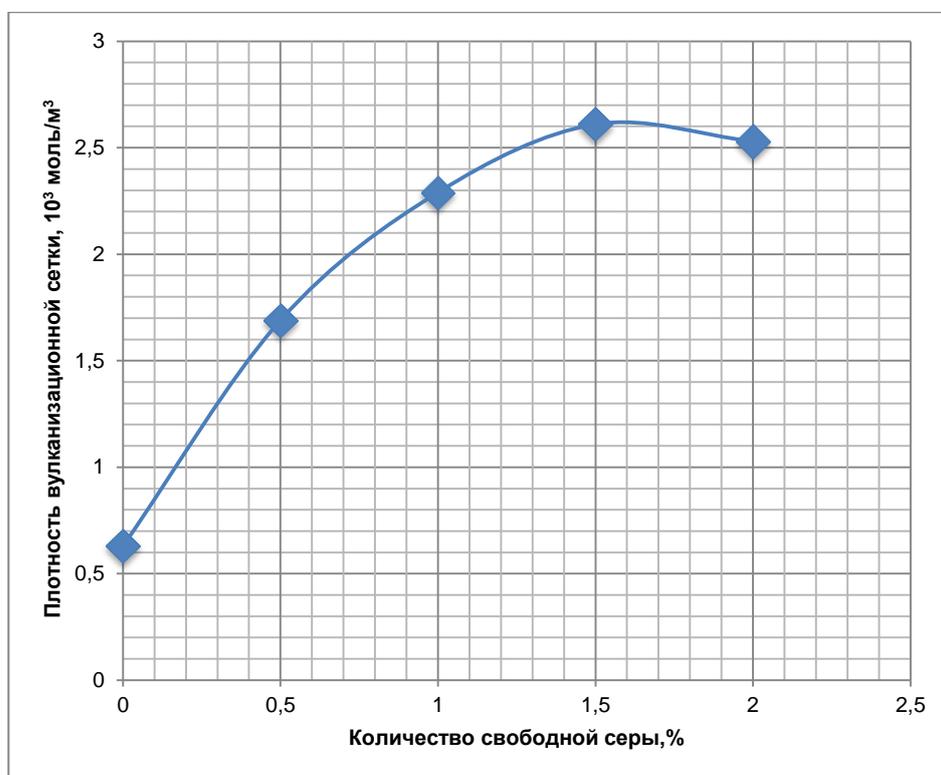


Рисунок 3.9 – Зависимость плотности вулканизационной сетки по данным равновесного набухания в толуоле в зависимости от содержания серы

По полученным данным (рисунок 3.8) подтверждено, что при увеличении содержания серы до 1,5 масс. ч. происходит увеличение структурных связей, что повышает прочность вулканизата. Однако, при введении более 1,5 масс. ч. происходит снижение длины молекулярной цепи и количества поперечных связей.

### 3.3 Выбор матрицы герметика

На основании полученных данных установлено:

– гибридные меркаптосодержащие олигомеры марок Ar, P-3, P-5 имеют высокую скорость отверждения ввиду особенностей их природы, т. к. в основе

этих полимеров лежат полиэферы и полиуретаны, имеющие активные реакционноспособные группы. Благодаря этим группам, вероятно, происходит активная структурная сшивка с образованием прочных межструктурных связей. Ввиду высокой скорости сшивки, усложняющей технологические процессы нанесения и смешивания, а также малой эластичности, меркаптосодержащие полимеры уступают тиоколам.

– введение 2,0 масс. ч. серы в вулканизаты приводит к снижению скорости сшивки и физико-механических свойств, т.к. увеличение количества в составе серы вызывает тенденции к разрыву формирующихся полисульфидных связей, и, следовательно, полимерных цепей [107,108].

– вулканизаты на основе тиоколов марок I-НТ и II-НТ показывают высокие значения физико-механических свойств в отсутствие в составе серы. Введение серы до 0,5 масс. ч. в состав вулканизатов незначительно повышает физико-механические показатели. При сравнении вулканизатов тиоколов марок I-НТ и II-НТ с содержанием серы до 0,5 масс. ч. с тиоколами 1 и 2 групп с содержанием серы от 0,5 масс. ч. до 1,5 масс. ч. видно, что максимум физико-механических свойств достигается у тиоколов 1 и 2 групп. Различие максимумов в совокупности свойств составляет в среднем  $\approx 20\%$ . Поэтому предпочтение в дальнейшем отдавалось тиоколам 1 и 2 групп с содержанием серы от 0,5 масс. ч до 1,5 масс. ч.

– при содержании серы от 0,5 масс. ч до 1,5 масс. ч. в вулканизатах на основе тиоколов 1 группы (G-112, LP-32, TP-2) показатели физико-механических свойств в совокупности  $\approx 35\%$  выше, чем у вулканизатов на тиоколах 2 группы (G-21, LP-23, TP-3). Полученные результаты, предположительно, можно объяснить наличием несшитых SH –групп у 2 группы меркаптосодержащих олигомеров, а также более низкой в сравнении с 1 группой молекулярной массой. К тому же, для 2 группы тиоколов требуется введение практически в 2,5 раза больше вулканизирующего агента. Стоит отметить, что вулканизаты на основе тиоколов 1 группы и тиоколах марок I-НТ и II-НТ имеют высокие значения физико-механических свойств, соответствующих ГОСТ 12812-80.

Вулканизаты на основе тиоколов марок G-112, LP-32, TP-2 показывают практически идентичные и высокие значения физико-механических свойств при одинаковом содержании серы и незначительном различии сшивающего агента (вулканизирующей пасты). Однако, в связи с особыми требованиями к наличию импортных компонентов предпочтительнее использование отечественных тиоколов.

Таким образом, для дальнейших исследований в качестве матрицы противокоррозионного герметика был выбран тиокол марки TP-2.

Следует отметить, что вулканизаты на основе тиоколов марок G-112, LP-32, П-НТ имеют высокие значения физико-механических свойств, соответствующих ГОСТ 12812-80, что в целом не исключает возможности применения их в качестве альтернативного варианта основы герметика.

## **Глава 4 Исследование влияния ингибиторов коррозии на свойства модельной композиции герметика**

### **4.1 Технология изготовления модельной композиции герметика, содержащей ингибиторы коррозии**

На основании результатов, полученных в главе 3, была разработана рецептура МКГ, с внесенными изменениями. МКГ состоит из 2 компонентов: герметизирующей пасты (компонент А) и вулканизирующей пасты (компонент Б). Компонент А включает в себя матрицу в виде тиокола ТР-2, наполнитель мел химически осажденный и пигмент диоксид титана для придания МКГ светлого оттенка и обеспечивающего армирующее действие. Так как необходимо, чтобы у МКГ была высокая адгезия к различным материалам, в состав вводился адгезив – 3-глицидоксипропил-триметоксисилан и раствор фенолформальдегидной смолы в этиловом спирте, который также является и пластификатором. В состав компонента А вводилась свободная сера в количестве от 0,5 до 1,5 масс. ч. Для регулирования вязкости применялся загуститель. Компонент Б содержит: основной сшивающий агент - диоксид марганца, пластификатор для обеспечения однородности распределения сшивающего агента, регулятор скорости отверждения, ускорители двух механизмов действия, для обеспечения плавного и равномерного процесса отверждения МКГ.

Изготовление компонента А МКГ проходило в смесителе. В первом этапе загружался тиокол, затем поочередно вводился пигмент, наполнитель, адгезионные добавки, свободная 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 4.1 – Процесс перетираания компонента А

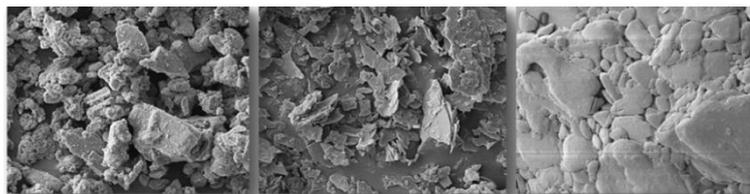
Установлено, что:

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

– при скорости выходного валка 170-230 об/мин обеспечивается высокая производительность перетираания (до 6 кг/ч) и при этом степень перетира не превышала 50 мкм. Увеличение скорости выходного валка более 230 об/мин способствует снижению однородности состава и увеличению степени перетира более 60 мкм. Снижение скорости выходного валка менее 170 об/мин способствует уменьшению производительности перетираания (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 4.2 а-в).



а

б

в

Рисунок 4.2 – 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 [46,52,78].

С целью разработки оптимальной технологии изготовления МКГ были проведены исследования оценки сохраняемости свойств компонента А и Б. Введение ИнК в состав компонента А подшивает состав, тем самым снижая его срок хранения. Установлено, что оптимальным является введение ИнК в компонент Б.

Установлено, что при введении более 3 % ИнК в компонент Б приводит к комкованию, что при изготовлении увеличивает риск непромеса и потери свойств ввиду снижения основного сшивающего агента (рисунок 4.3 а-в).

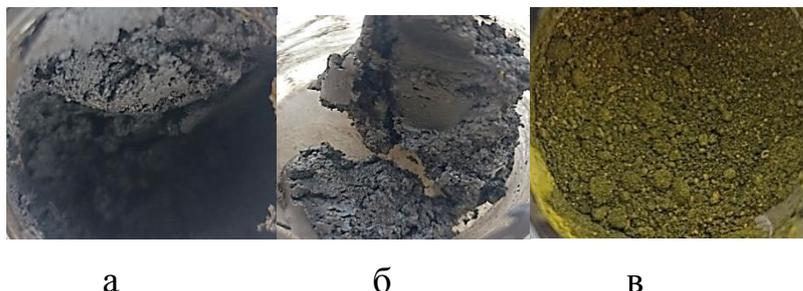


Рисунок 4.3 – Введение ИнК в компонент МКГ а - 1% ИнК; б - 2% ИнК; в - 3% ИнК

В связи с этим рассматривалась концентрация ИнК в количестве 1 % и 2 % для определения влияния такого количества на процесс сшивки и прочностные свойства, 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 [76,83,84], что степень перетира компонента Б не должна превышать 45 мкм. Поэтому для обеспечения однородности компонент Б дважды пропускался 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/мм<sup>2</sup> (при перетирании при температуре 23 ± 2 °С) до 2,3-2,4 кН/мм<sup>2</sup>. 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.

На основании данных, полученных в 3 главе, соотношение компонентов А и Б составило 100:8. Поэтому, определили количество компонента Б при изготовлении МКГ без содержания ИнК для определения количества компонента Б (таблица 4.1).

Таблица 4.1 – Физико-механические свойства МКГ при отверждении различным количеством компонента Б

Наименование показателя	Количество компонента Б без ИнК, масс. ч.									
	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Жизнеспособность, ч.	$\frac{16,50}{16,00 \div 16,50}$	$\frac{11,75}{11,50 \div 12,00}$	$\frac{8,75}{8,50 \div 8,75}$	$\frac{6,50}{6,25 \div 7,00}$	$\frac{4,00}{4,00 \div 4,25}$	$\frac{3,50}{3,50 \div 3,75}$	$\frac{3,00}{3,00 \div 3,25}$	$\frac{2,50}{2,50 \div 2,75}$	$\frac{2,25}{2,00 \div 2,25}$	$\frac{1,00}{0,75 \div 1,00}$
Условная прочность при разрыве, МПа	$\frac{1,1}{1,1 \div 1,3}$	$\frac{1,5}{1,5 \div 1,6}$	$\frac{1,7}{1,7 \div 1,8}$	$\frac{1,9}{1,9 \div 1,9}$	$\frac{3,1}{2,0 \div 2,1}$	$\frac{2,2}{2,2 \div 2,3}$	$\frac{2,4}{2,4 \div 2,5}$	$\frac{2,5}{2,5 \div 2,7}$	$\frac{2,7}{2,6 \div 2,9}$	$\frac{3,1}{2,9 \div 3,2}$
Относительное удлинение при разрыве, %	$\frac{648}{633 \div 661}$	$\frac{561}{554 \div 592}$	$\frac{496}{482 \div 516}$	$\frac{443}{422 \div 468}$	$\frac{396}{382 \div 438}$	$\frac{351}{339 \div 382}$	$\frac{319}{301 \div 334}$	$\frac{287}{278 \div 308}$	$\frac{252}{233 \div 284}$	$\frac{169}{111 \div 178}$
Твердость по Шору А, усл. ед.	$\frac{22}{18 \div 24}$	$\frac{30}{29 \div 31}$	$\frac{31}{30 \div 32}$	$\frac{33}{33 \div 35}$	$\frac{39}{37 \div 42}$	$\frac{43}{40 \div 45}$	$\frac{48}{45 \div 50}$	$\frac{54}{53 \div 55}$	$\frac{57}{55 \div 59}$	$\frac{64}{62 \div 65}$

Из таблицы 4.1 следует, 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.

Таким образом количество компонента Б может варьироваться от 5 масс. ч. до 12 масс. ч. Меньшее содержание компонента Б может подходить в тех случаях, когда герметик будет применяться для внутришовной герметизации, требующей длительной жизнеспособности. Большее содержание компонента Б может подходить в тех случаях, когда герметик будет применяться для жгутовой герметизации, требующей меньшей жизнеспособности.

Установлено, что для регулирования вязкости компонента А при необходимости следует определять динамическую вязкость состава и вводить загуститель. Оптимальными параметрами для перетира компонента А являются: 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.

Установлено, что ИнК необходимо вводить в компонент Б. Введение ИнК необходимо осуществлять перед введением ускорителей. Оптимальными параметрами для перетира компонента Б являются: 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.

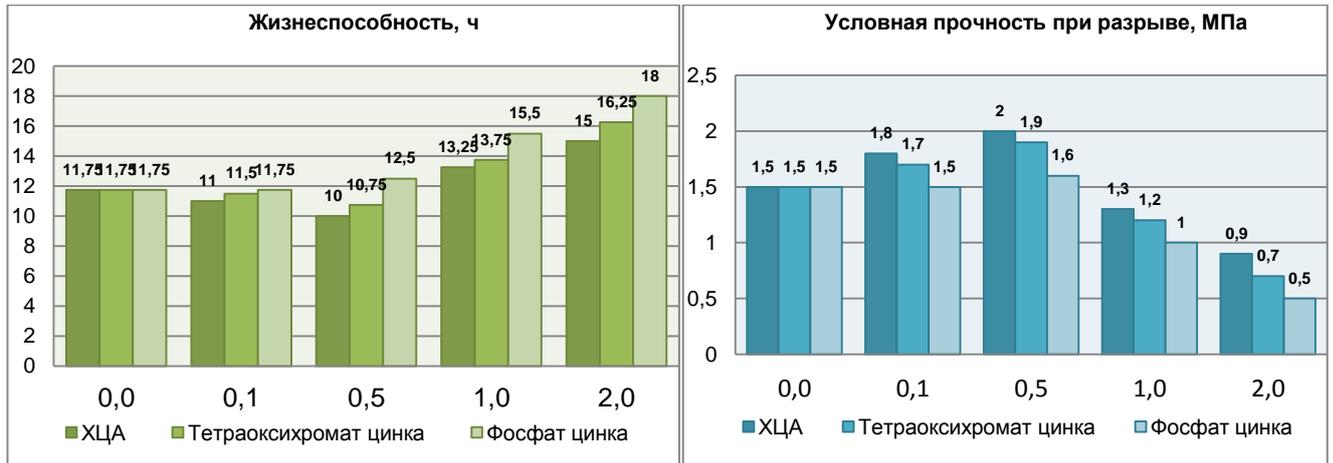
На основании полученных результатов для дальнейших исследований МКГ количество компонента Б выбрано в количестве 12 масс. ч.

## **4.2 Исследование основных физико-механических и технологических свойств модельной композиции герметика**

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 % от общего количества (таблица 4.2 и 4.3, рисунок 4.4 а-д и 4.5 а-д).

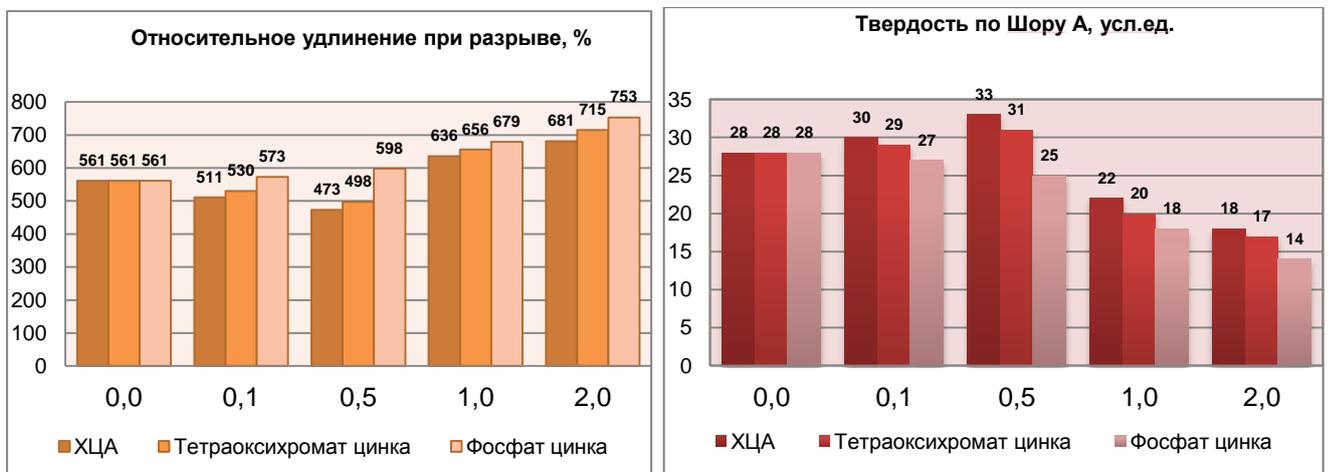
Таблица 4.2 – Влияние количества ИнК, содержащегося в 4 масс. ч. компонента Б на физико-механические свойства МКГ

Наименование показателя	Количество ИнК, %				
	0	0,1	0,5	1	2
МКГ, содержащая ХЦА					
Жизнеспособность, ч	<u>11,75</u> 11,50÷12,00	<u>11,00</u> 10,75÷11,25	<u>10,00</u> 9,75÷10,25	<u>13,25</u> 13,00÷13,50	<u>15,00</u> 15,00÷15,50
Условная прочность при разрыве, МПа	<u>1,5</u> 1,5÷ 1,6	<u>1,8</u> 1,8÷ 1,9	<u>2,0</u> 2,0÷ 2,1	<u>1,3</u> 1,2÷ 1,4	<u>0,9</u> 0,8÷ 0,9
Относительное удлинение при разрыве, %	<u>561</u> 554÷ 592	<u>511</u> 500÷ 522	<u>473</u> 448÷ 498	<u>636</u> 614÷ 663	<u>681</u> 658÷ 694
Прочность связи при отслаивании герметика от сплава Д16АТ, кН/м	<u>2,1</u> 2,0÷2,2 (Г)	<u>2,3</u> 2,3÷2,4 (Г)	<u>2,5</u> 2,4÷2,6 (СГ,Г)	<u>1,7</u> 1,6÷1,7 (Г)	<u>1,3</u> 1,2÷1,4 (Г)
Твердость по Шору А, усл. ед.	<u>30</u> 29÷ 31	<u>30</u> 29÷ 32	<u>33</u> 32÷ 35	<u>22</u> 20÷ 24	<u>18</u> 18÷ 21
МКГ, содержащая тетраоксихромат цинка					
Жизнеспособность, ч	<u>11,75</u> 11,50÷12,00	<u>11,50</u> 11,50÷11,75	<u>10,75</u> 10,50÷10,75	<u>13,75</u> 13,50÷13,75	<u>16,25</u> 16,00÷16,50
Условная прочность при разрыве, МПа	<u>1,5</u> 1,5÷ 1,6	<u>1,7</u> 1,7÷1,8	<u>1,9</u> 1,8÷2,0	<u>1,2</u> 1,1÷1,2	<u>0,7</u> 0,7÷0,8
Относительное удлинение при разрыве, %	<u>561</u> 554÷ 592	<u>530</u> 514÷548	<u>498</u> 487÷527	<u>656</u> 633÷674	<u>715</u> 682÷731
Прочность связи при отслаивании герметика от сплава Д16АТ, кН/м	<u>2,1</u> 2,0÷2,2 (Г)	<u>2,2</u> 2,1÷2,3 (Г)	<u>2,5</u> 2,3÷2,5 (СГ)	<u>1,5</u> 1,5÷1,6 (Г)	<u>1,1</u> 1,1÷1,1 (Г)
Твердость по Шору А, усл. ед.	<u>30</u> 29÷ 31	<u>29</u> 28÷31	<u>31</u> 30÷33	<u>20</u> 18÷20	<u>17</u> 16÷20
МКГ, содержащая фосфат цинка					
Жизнеспособность, ч	<u>11,75</u> 11,50÷12,00	<u>11,75</u> 11,50÷12,00	<u>12,50</u> 12,50÷12,75	<u>15,50</u> 15,50÷15,75	<u>18,00</u> 18,00÷18,50
Условная прочность при разрыве, МПа	<u>1,5</u> 1,5÷ 1,6	<u>1,5</u> 1,5÷1,6	<u>1,6</u> 1,5÷1,6	<u>1,0</u> 1,0÷1,0	<u>0,5</u> 0,5 ÷0,6
Относительное удлинение при разрыве, %	<u>561</u> 554÷ 592	<u>573</u> 566÷605	<u>598</u> 583÷634	<u>679</u> 656÷698	<u>753</u> 745÷783
Прочность связи при отслаивании герметика от сплава Д16АТ, кН/м	<u>2,1</u> 2,0÷2,2 (Г)	<u>2,1</u> 2,1÷2,1 (СГ)	<u>2,0</u> 2,0÷2,1 (СГ)	<u>1,4</u> 1,3÷1,5 (СГ)	<u>0,7</u> 0,7÷0,8 (Г)
Твердость по Шору А, усл. ед.	<u>30</u> 29÷ 31	<u>27</u> 26÷28	<u>25</u> 25÷27	<u>18</u> 15÷19	<u>14</u> 14÷16



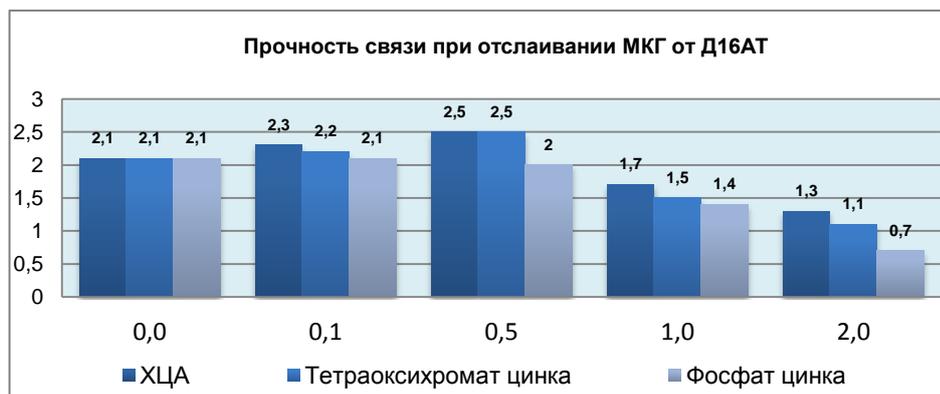
а

б



в

г

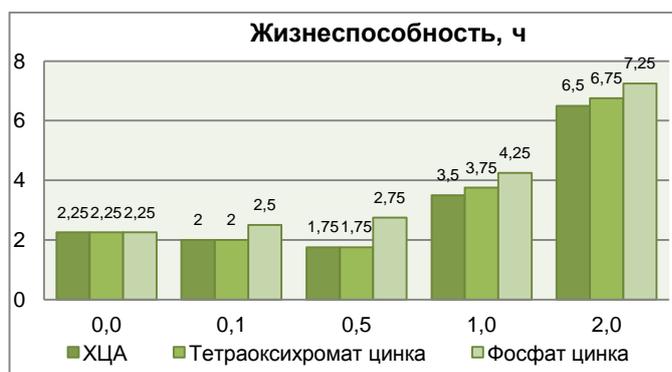


д

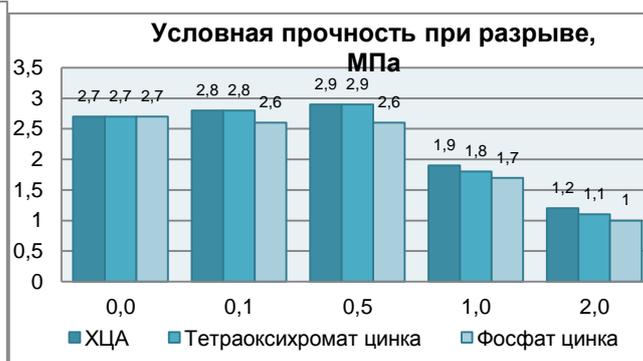
Рисунок 4.4 – Влияние количества ИнК, содержащегося в 4 масс. ч. компонента Б на физико-механические свойства МКГ: а - жизнеспособность; б - условная прочность в момент разрыва; в – относительное удлинение в момент разрыва, %; г - твердость по Шору А, усл. ед; д - прочность связи вулканизата при отслаивании от алюминиевого сплава Д16А

Таблица 4.3 – Влияние количества ИнК, содержащегося в 12 масс. ч. компонента Б на физико-механические свойства МКГ

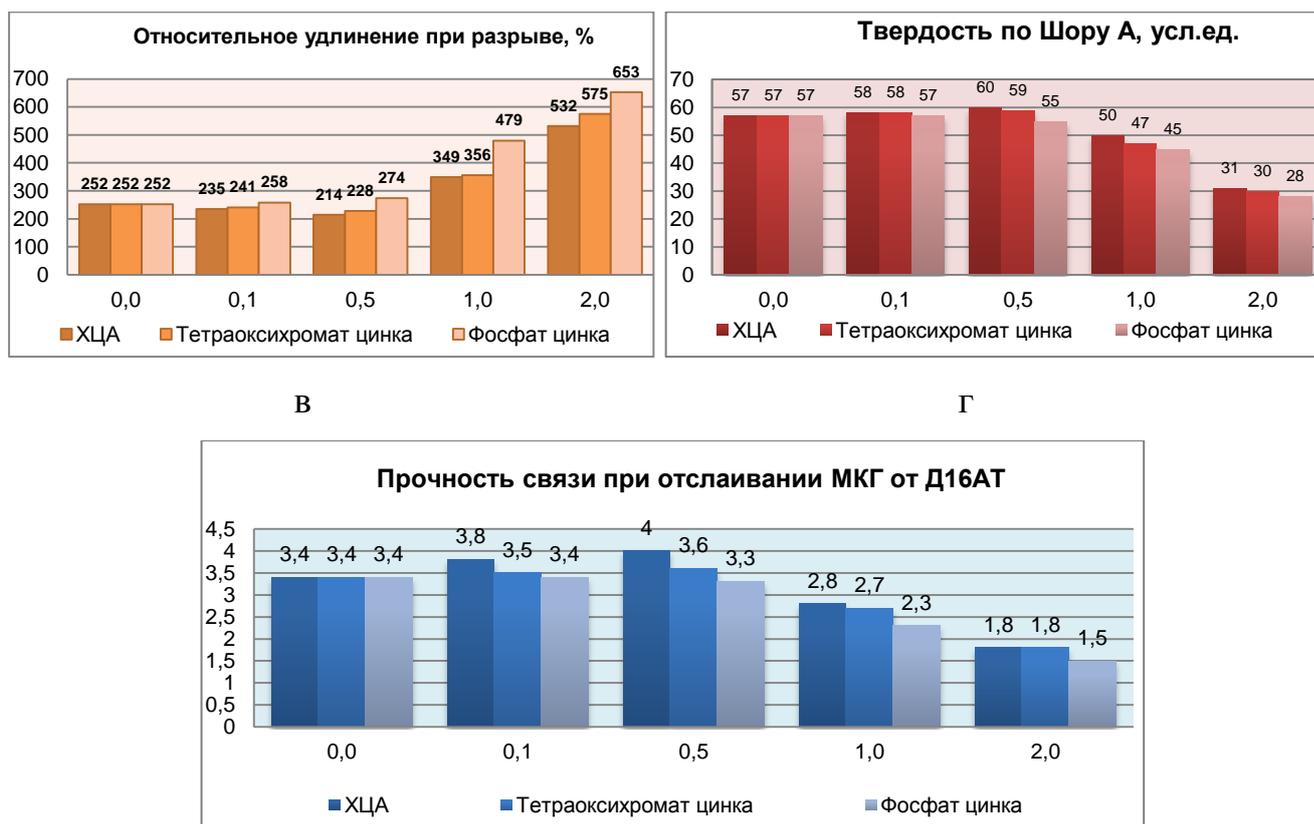
Наименование показателя	Количество ИнК, %				
	0	0,1	0,5	1	2
<b>МКГ, содержащая ХЦА</b>					
Жизнеспособность, ч	$\frac{2,25}{2,25 \div 2,50}$	$\frac{2,00}{2,00 \div 2,25}$	$\frac{1,75}{1,75 \div 2,00}$	$\frac{3,50}{3,50 \div 3,75}$	$\frac{6,50}{5,25 \div 5,50}$
Условная прочность при разрыве, МПа	$\frac{2,7}{2,6 \div 2,9}$	$\frac{2,8}{2,7 \div 2,9}$	$\frac{2,9}{2,9 \div 3,1}$	$\frac{1,9}{2,0 \div 2,2}$	$\frac{1,2}{1,2 \div 1,2}$
Относительное удлинение при разрыве, %	$\frac{252}{233 \div 284}$	$\frac{235}{228 \div 249}$	$\frac{214}{202 \div 218}$	$\frac{349}{333 \div 376}$	$\frac{532}{494 \div 552}$
Прочность связи при отслаивании герметика от сплава Д16АТ, кН/м	$\frac{3,4}{3,4 \div 3,4}$ (СГ,Г)	$\frac{3,8}{3,8 \div 3,8}$ (СГ)	$\frac{4,0}{3,8 \div 4,1}$ (СГ)	$\frac{2,8}{2,7 \div 2,9}$ (СГ)	$\frac{1,8}{1,5 \div 1,9}$ (Г)
Твердость по Шору А, усл. ед.	$\frac{57}{55 \div 59}$	$\frac{58}{57 \div 59}$	$\frac{60}{59 \div 61}$	$\frac{50}{48 \div 52}$	$\frac{31}{28 \div 32}$
<b>МКГ, содержащая тетраоксихромат цинка</b>					
Жизнеспособность, ч	$\frac{2,25}{2,25 \div 2,50}$	$\frac{2,00}{2,00 \div 2,25}$	$\frac{1,75}{1,75 \div 2,00}$	$\frac{3,75}{3,50 \div 3,75}$	$\frac{6,75}{6,50 \div 6,75}$
Условная прочность при разрыве, МПа	$\frac{2,7}{2,6 \div 2,9}$	$\frac{2,8}{2,7 \div 2,8}$	$\frac{2,9}{2,8 \div 3,0}$	$\frac{1,8}{2,0 \div 2,0}$	$\frac{1,1}{1,1 \div 1,1}$
Относительное удлинение при разрыве, %	$\frac{252}{233 \div 284}$	$\frac{241}{234 \div 258}$	$\frac{228}{217 \div 237}$	$\frac{356}{320 \div 384}$	$\frac{575}{563 \div 581}$
Прочность связи при отслаивании герметика от сплава Д16АТ, кН/м	$\frac{3,4}{3,4 \div 3,4}$ (СГ,Г)	$\frac{3,5}{3,5 \div 3,5}$ (СГ)	$\frac{3,6}{3,6 \div 3,7}$ (СГ)	$\frac{2,7}{2,5 \div 2,8}$ (СГ)	$\frac{1,8}{1,7 \div 1,9}$ (Г)
Твердость по Шору А, усл. ед.	$\frac{57}{55 \div 59}$	$\frac{58}{57 \div 59}$	$\frac{59}{59 \div 60}$	$\frac{47}{48 \div 50}$	$\frac{30}{28 \div 30}$
<b>МКГ, содержащая фосфат цинка</b>					
Жизнеспособность, ч	$\frac{2,25}{2,25 \div 2,50}$	$\frac{2,50}{2,50 \div 2,50}$	$\frac{2,75}{2,50 \div 2,75}$	$\frac{4,25}{4,00 \div 4,50}$	$\frac{7,25}{7,00 \div 7,25}$
Условная прочность при разрыве, МПа	$\frac{2,7}{2,6 \div 2,9}$	$\frac{2,6}{2,5 \div 2,6}$	$\frac{2,6}{2,4 \div 2,6}$	$\frac{1,7}{1,7 \div 2,0}$	$\frac{1,0}{0,9 \div 1,1}$
Относительное удлинение при разрыве, %	$\frac{252}{233 \div 284}$	$\frac{258}{246 \div 265}$	$\frac{274}{269 \div 298}$	$\frac{479}{466 \div 501}$	$\frac{653}{642 \div 666}$
Прочность связи при отслаивании герметика от сплава Д16АТ, кН/м	$\frac{3,4}{3,4 \div 3,4}$ (СГ,Г)	$\frac{3,4}{3,3 \div 3,4}$ (СГ)	$\frac{3,3}{3,2 \div 3,3}$ (СГ)	$\frac{2,3}{2,3 \div 2,3}$ (СГ)	$\frac{1,5}{1,4 \div 1,6}$ (Г)
Твердость по Шору А, усл. ед.	$\frac{57}{55 \div 59}$	$\frac{57}{56 \div 58}$	$\frac{55}{55 \div 55}$	$\frac{45}{45 \div 49}$	$\frac{28}{28 \div 30}$



а



б



Д

Рисунок 4.5 – Влияние количества ИнК, содержащегося в 12 масс. ч. компонента Б на физико-механические свойства МКГ: а - жизнеспособность; б - условная прочность в момент разрыва; в – относительное удлинение в момент разрыва, %; 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  $\approx 10$  % как при минимальной дозировке компонента Б, так и при максимальной [52,78].

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

### 4.3 Оценка коррозионной агрессивности модельной композиции герметика

Одной из важных характеристик помимо физико-механических свойств герметика является его коррозионная агрессивность, т.е. способность герметика вызывать коррозию материалов.

ИнК и их количество в составе МКГ может менять рН состава, делая его коррозионно-агрессивным. Исследовалась коррозионная агрессивность МКГ по значению рН водной вытяжки, содержащих ИнК.

По ГОСТ 9.902-81 метод I коррозионно-агрессивным считают полимерный материал не входящий в диапазон рН по водной вытяжке от 6,0 до 8,5. Изначально определялась рН водных растворов и суспензий ИнК для определения изменения среды (таблица 4.4).

Таблица 4.4 – рН водных растворов и суспензии ИнК

МКГ Количество ИнК	Дистиллированная вода	Суспензия фосфата цинка	Раствор ХЦА	Суспензия тетраоксихромата цинка
0,1	6,14	6,47	7,90	6,71
0,5		6,83	8,16	7,69

По результатам таблицы 4.4 установлено, что увеличение количества ИнК влияет на изменение рН, таким образом определялся рН водной вытяжки герметика (таблица 4.5 и рисунок 4.6).

Таблица 4.5 – рН 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

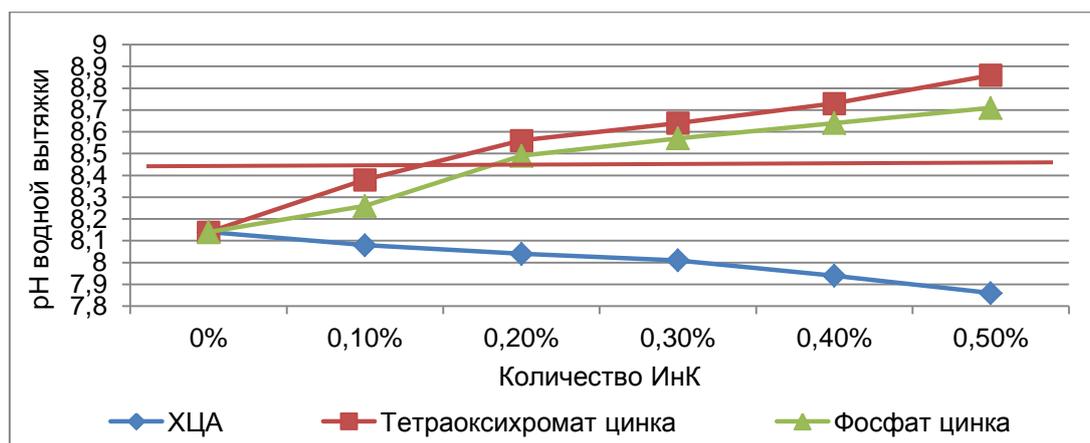


Рисунок 4.6 – pH водной вытяжки МКГ содержащей ИНК

Установлено, что МКГ с содержанием 0,1 % хромсодержащих ИНК не относится 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 [49,77].

#### 4.4 Термический анализ композиций, содержащих ингибиторы коррозии

Определено, что ИНК влияют на физико-механические свойства МКГ, и, следовательно, оказывают влияние на процесс отверждения и структурообразования. Такие процессы сопровождаются термодинамическими изменениями, поэтому, для понимания процессов взаимодействия ИНК с основой и/или компонентами, проведена ДСК композиций.

Проводился анализ ДСК неотвержденной композиции, без содержания и введенными в состав ИНК (рисунок 4.7, таблица 4.6), а также отвержденные МКГ (рисунок 4.8, таблица 4.7).

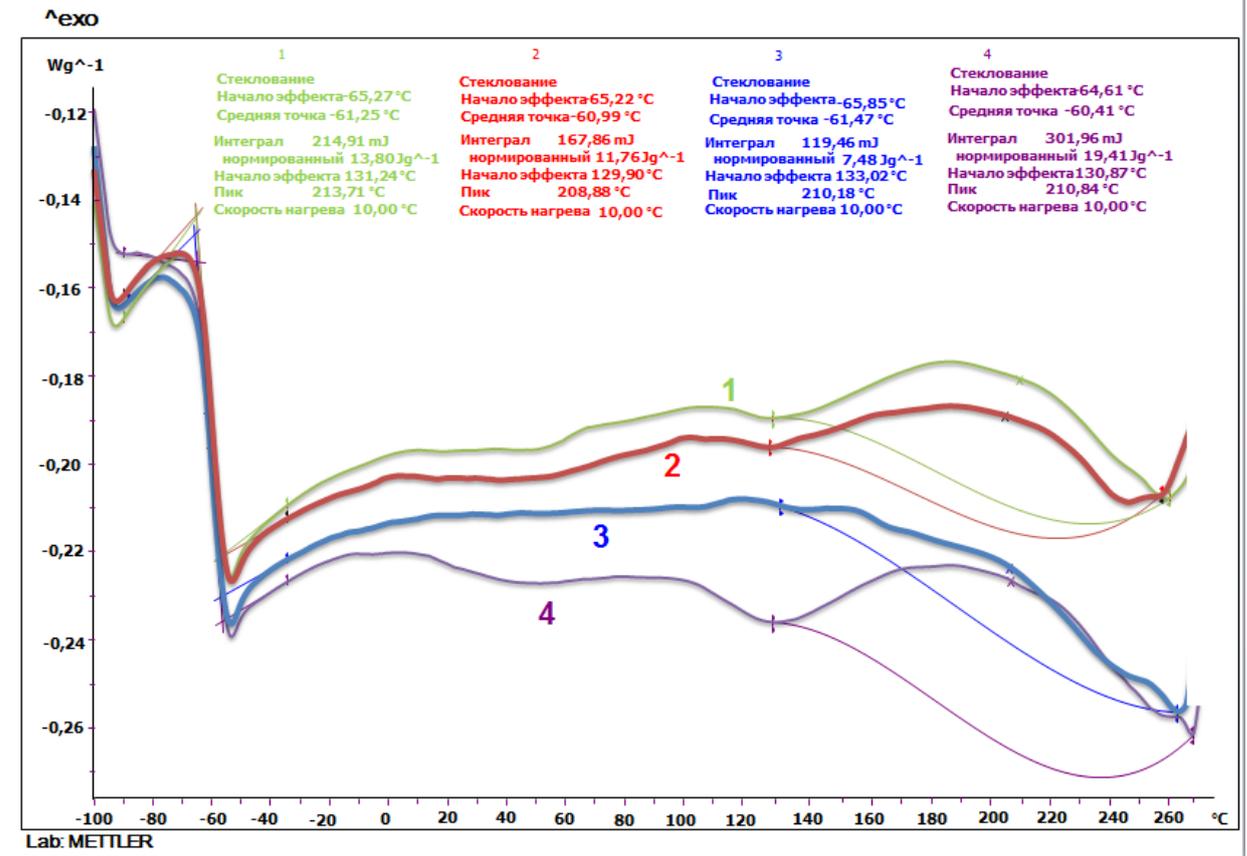


Рисунок 4.7 – Кривые ДСК неотвержденных композиций с содержанием 0,1 % ИнК: 1 - с тетраоксихроматом цинка; 2 - без ИнК; 3 - с фосфатом цинка; 4 - с ХЦА

Таблица 4.6 – Температурные параметры неотвержденной МКГ

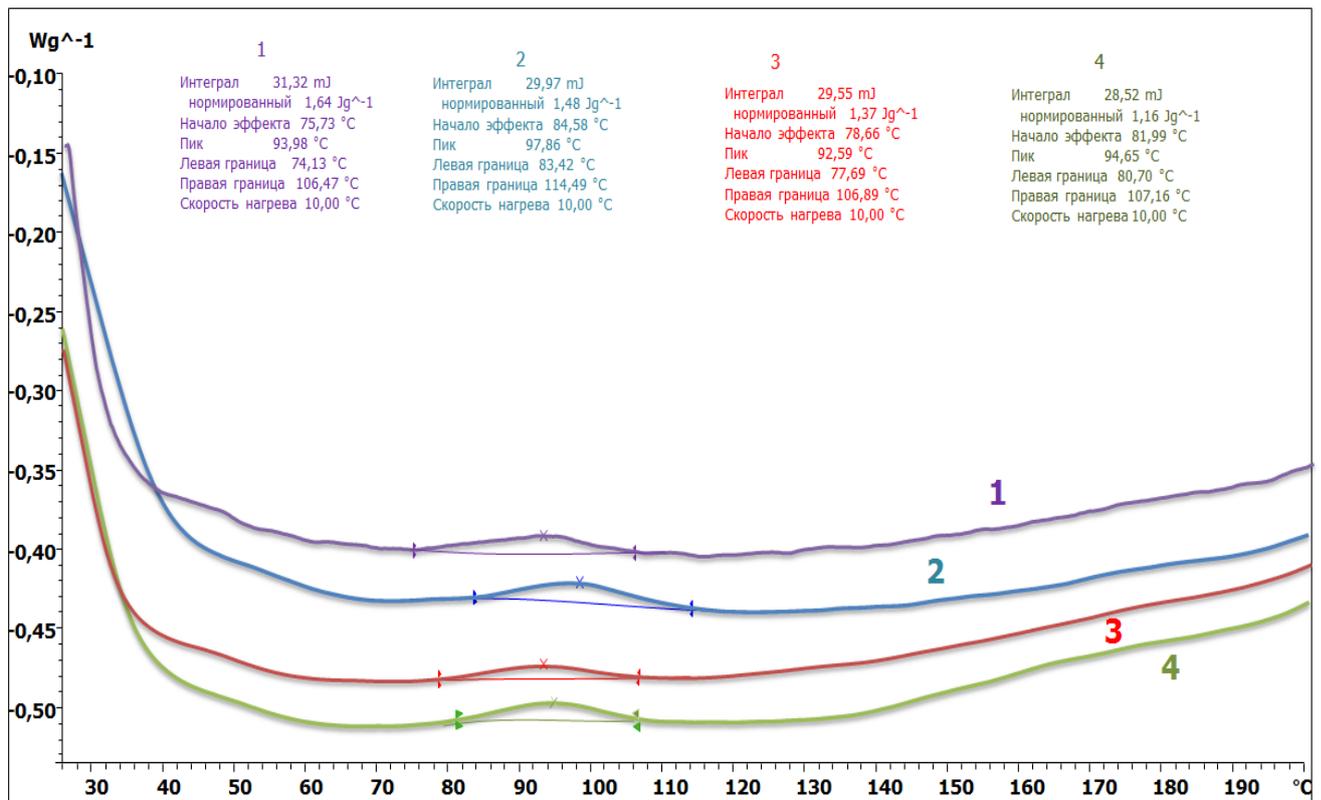
Вводимый ИнК	Значение показателей для МКГ, содержащей различные ИнК			
	Без ИнК	Тетраоксихромат цинка	Фосфат цинка	ХЦА
Температура начала активной реакции отверждения (скорость нагрева 10 К/мин), °C	129,90	131,24	133,02	130,84
Температура максимума пика отверждения, °C	208,88	213,71	210,18	210,84
Тепловой эффект реакции отверждения, Дж/г	11,76	13,80	7,48	19,41

Установлено, что введение хромсодержащих ИнК практически не влияют на температуру стеклования МКГ. Стеклование начинается при температуре  $-36,0 \pm 0,5$  °C, полностью стеклообразным МКГ становится при температуре  $-65,0 \pm 0,5$  °C. Введение ИнК в состав МКГ приводит к незначительным изменениям температурного диапазона, вероятно, реакции отверждения, сопутствующих побочных реакций и химических превращений. Температура максимума пика

отверждения также меняется незначительно и находится в диапазоне 208÷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 [49,93].

По результатам полученных данных следует, 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.

^exo



Lab: METTLER

Рисунок 4.8 – Кривые ДСК отвержденных композиций с содержанием 0,1 % ИнК:

1- с фосфатом цинка; 2 - без ИнК; 3 - с тетраоксихроматом цинка; 4 - с ХЦА

Таблица 4.7 – Температурные параметры отвержденной МКГ

Вводимый ИнК	Значение показателей для МКГ, содержащей различные ИнК			
	Без ИнК	Фосфат цинка	Тетраоксихромат цинка	ХЦА
Температура начала активной реакции отверждения (скорость нагрева 10 К/мин), °С	84,58	75,73	92,59	94,65
Температура максимума пика отверждения, °С	97,86	93,98	92,59	94,65
Тепловой эффект реакции отверждения, Дж/г	1,48	1,64	1,37	1,16

Установлено, 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÷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.

Проведен анализ ТГА отвержденных МКГ (рисунок 4.9).

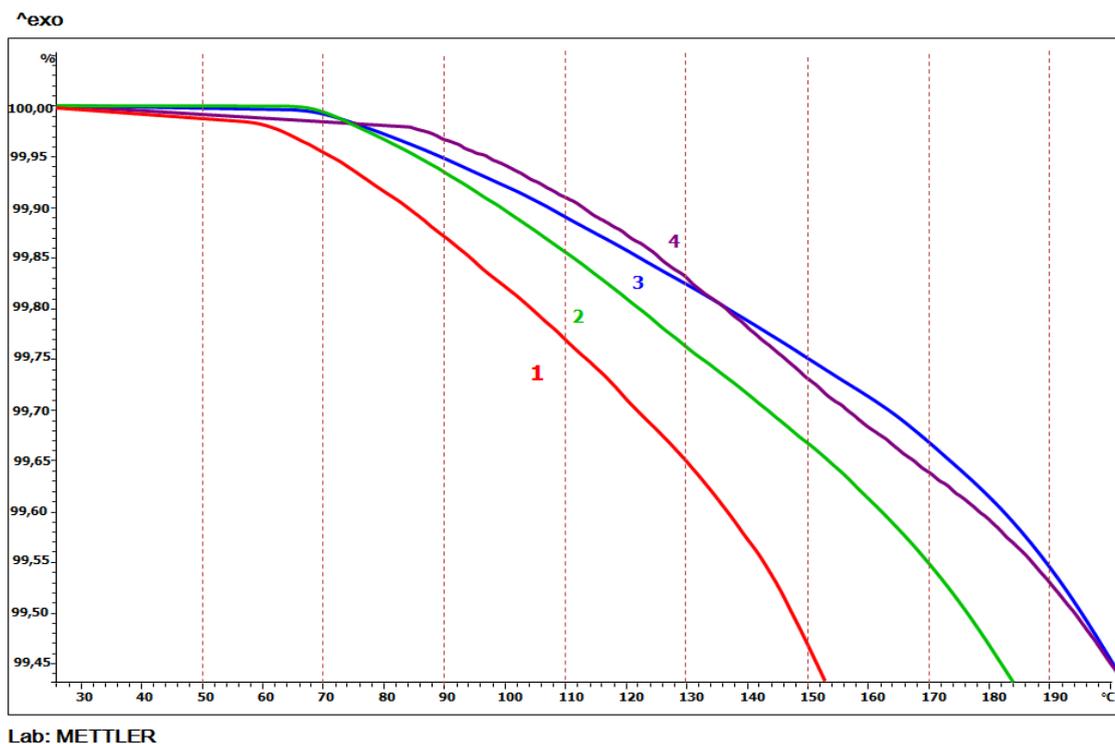


Рисунок 4.9 – Кривые ТГА композиций с содержанием 0,1% ИнК: 1 - без ИнК; 2 - с фосфатом цинка; 3 - с тетраоксихроматом цинка; 4 - с ХЦА

По результатам ТГА установлено, что в МКГ, содержащей ИнК, происходит снижение массы начиная с 67 °С (МКГ, содержащей ХЦА с 40 °С), в то время как МКГ без содержания ИнК снижение происходит уже с 43 °С.

МКГ, без содержания ИнК теряет массу до 0,02 % до достижения температуры 58 °С, далее происходит интенсивное снижение массы с увеличением температуры. При 130 °С МКГ без содержания ИнК теряет 0,36 % массы.

МКГ, содержащие тетраоксихромат цинка и фосфат цинка, сохраняют массу до 67 °С. Далее МКГ, содержащая фосфат цинка, интенсивнее снижает массу с увеличением температуры. Таким образом, при температуре 130 °С происходит снижение массы на 0,23 %, при температуре 180 °С происходит снижение массы на 0,53 %.

МКГ, содержащая ХЦА, теряет массу до 0,03 % до достижения температуры 84 °С, далее происходит интенсивное снижение массы с увеличением температуры, дальнейшая потеря массы композиции сопоставима с

МКГ, содержащей тетраоксихромат цинка. При температуре 130 °С происходит снижение массы МКГ, содержащей ХЦА, на 0,17 %, и с тетраоксихроматом цинка на 0,18 %. При температуре 180 °С происходит снижение массы МКГ, содержащей ХЦА, на 0,41 %, и с тетраоксихроматом цинка на 0,39 %. При температуре 200 °С происходит снижение массы у МКГ хромсодержащих ИнК на 0,55 %.

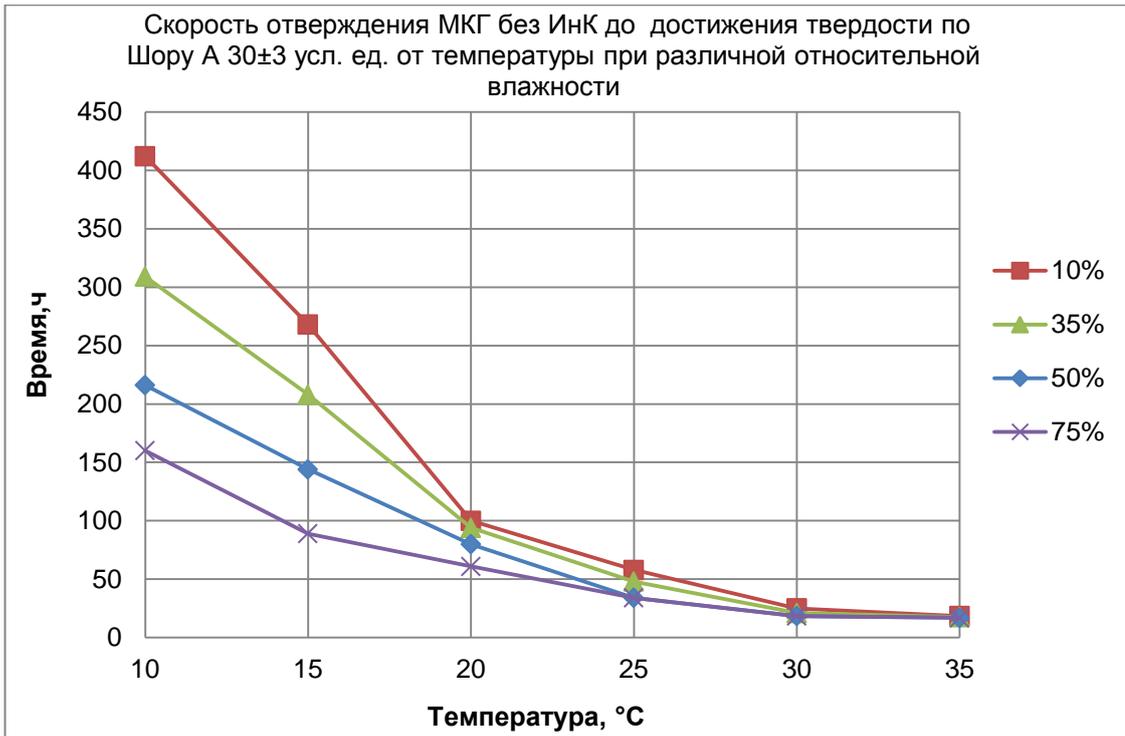
По результатам ТГА предположено, что ИнК в составе МКГ влияют на структуру, участвуя в процессе отверждения и взаимодействуя химически с основной и/или компонентами МКГ.

По результатам полученных данных следует, 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 [52,93].

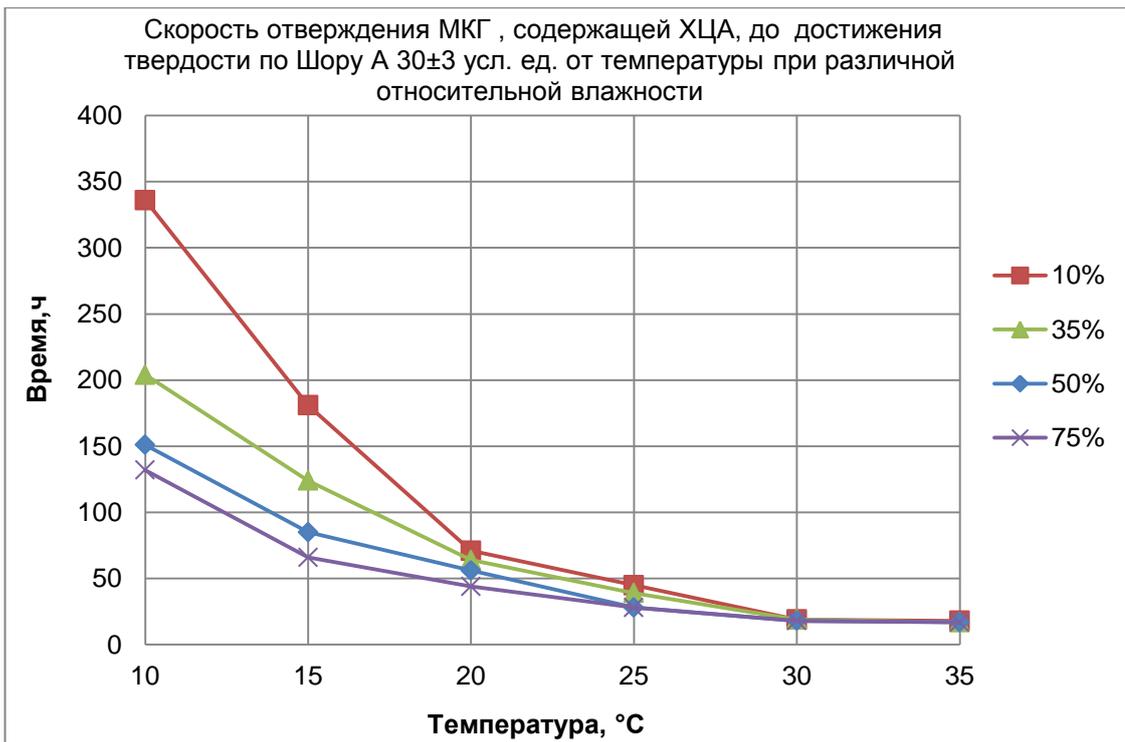
Для более детального изучения процесса была исследована зависимость времени отверждения МКГ от условий окружающей среды.

#### **4.5 Определение зависимости времени достижения твердости модельной композиции герметика от условий окружающей среды**

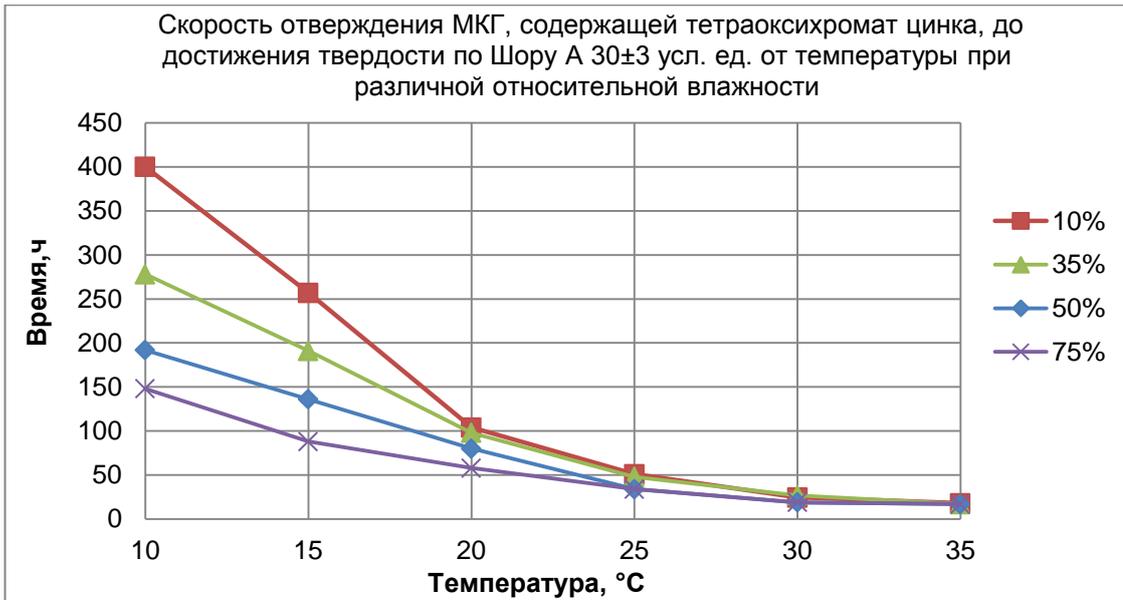
Определено влияние ИнК на процесс отверждения МКГ. Сшивку образцов проводили при температурах 10, 15, 20, 25, 30 и 35 °С при относительной влажности воздуха 10, 35, 50 и 75 % до момента достижения твердости  $30 \pm 3$  усл. ед. по Шору А (рисунок 4.10 а-г). Известно, что при достижении твердости  $30 \pm 3$  усл. ед. по Шору А герметик становится достаточно твердым, что позволяет конструкторам на производстве проводить дальнейшие операции по сборке.



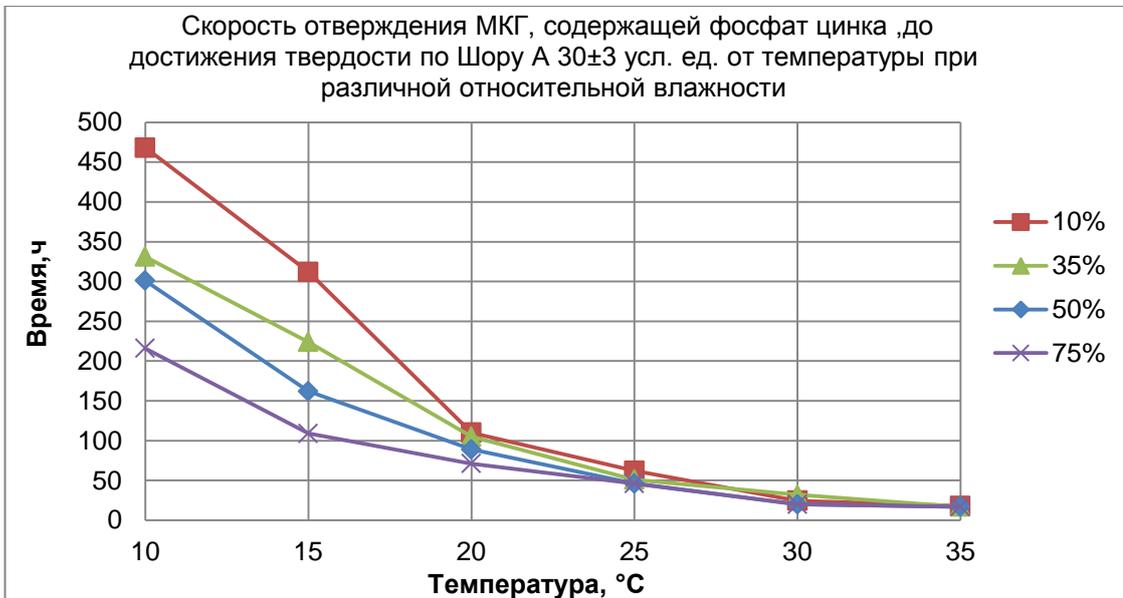
а



б



В



Г

Рисунок 4.10 – Зависимость скорости отверждения МКГ до момента достижения твердости по Шору А  $30 \pm 3$  усл. ед. от температуры при различной относительной влажности: а – без ИнК, б – с ХЦА, в – с тетраоксихроматом цинка, г – с фосфатом цинка

Установлено, что с увеличением относительной влажности и температуры скорость отверждения увеличивается для всех составов.

Определено, что при относительной влажности 10 % МКГ, содержащая в составе ХЦА, до 25 % быстрее достигает твердости  $30 \pm 3$  усл. ед. по Шору А в

сравнении с композицией без ИнК при температуре от 10 °С до 20 °С. МКГ, содержащая в составе тетраоксихромат цинка, практически идентично достигает твердости  $30\pm 3$  усл. ед. по Шору А в сравнении с композицией без ИнК. МКГ, содержащая в составе фосфат цинка, до 15 %, медленнее достигает твердости  $30\pm 3$  усл. ед. по Шору А в сравнении с композицией без ИнК при температуре от 10 °С до 20 °С. При температурах выше 25 °С МКГ практически одинаково достигают твердости по Шору А  $30\pm 3$  усл. ед.

Определено, что при относительной влажности 35 % МКГ, содержащая в составе ХЦА, до 35 % быстрее достигает твердости  $30\pm 3$  усл. ед. по Шору А в сравнении с композицией без ИнК при температуре от 10 °С до 20 °С. МКГ, содержащая в составе тетраоксихромат цинка, до 9 % быстрее достигает твердости  $30\pm 3$  усл. ед. по Шору А в сравнении с композицией без ИнК при температуре от 10 °С до 15 °С. МКГ, содержащая в составе фосфат цинка, до 8 %, медленнее достигает твердости  $30\pm 3$  усл. ед. по Шору А в сравнении с композицией без ИнК при температуре от 10 °С до 15 °С. При температурах выше 25 °С МКГ практически одинаково достигают твердости по Шору А  $30\pm 3$  усл. ед.

Определено, что при относительной влажности 50 % МКГ, содержащая в составе ХЦА, до 15 % быстрее достигает твердости  $30\pm 3$  усл. ед. по Шору А в сравнении с композицией без ИнК при температуре от 10 °С до 25 °С. МКГ, содержащая в составе тетраоксихромат цинка, до 10 % быстрее достигает твердости  $30\pm 3$  усл. ед. по Шору А в сравнении с композицией без ИнК при температуре от 10 °С до 15 °С. МКГ, содержащая в составе фосфат цинка, от 10 до 25 %, медленнее достигает твердости  $30\pm 3$  усл. ед. по Шору А в сравнении с композицией без ИнК при температуре от 10 °С до 25 °С. При температурах выше 30°С МКГ практически одинаково достигают твердости по Шору А  $30\pm 3$  усл. ед.

Определено, что при относительной влажности 75 % МКГ, содержащая в составе ХЦА, до 30 % быстрее достигает твердости  $30\pm 3$  усл. ед. по Шору А в сравнении с композицией без ИнК при температуре от 10 °С до 20 °С. МКГ, содержащая в составе тетраоксихромат цинка, до 12% быстрее достигает твердости  $30\pm 3$  усл. ед. по Шору А в сравнении с композицией без ИнК при температуре от 10°С до 15°С. МКГ, содержащая в составе фосфат цинка, от 10 до

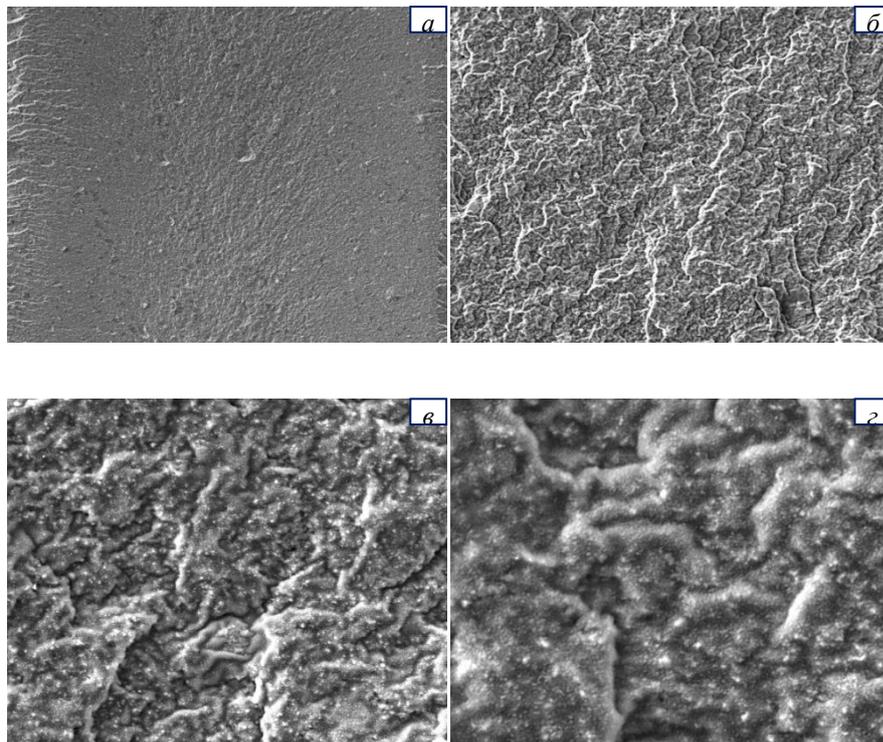
38 %, медленнее достигает твердости  $30\pm 3$  усл. ед. по Шору А в сравнении с композицией без ИнК при температуре от  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . При температурах выше  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  МКГ практически одинаково достигают твердости по Шору А  $30\pm 3$  усл. ед. [49,52,93].

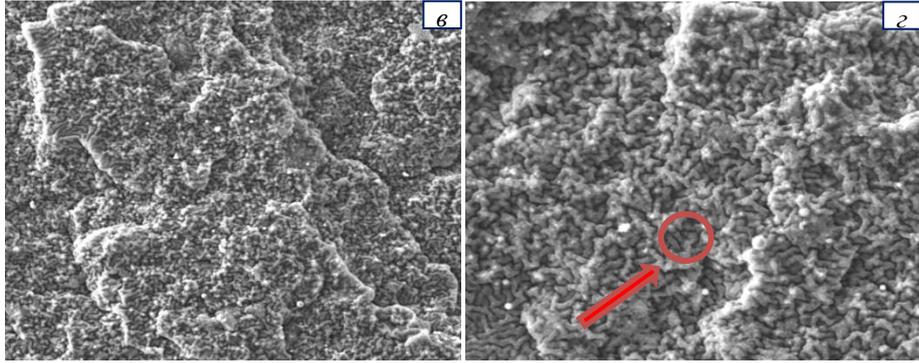
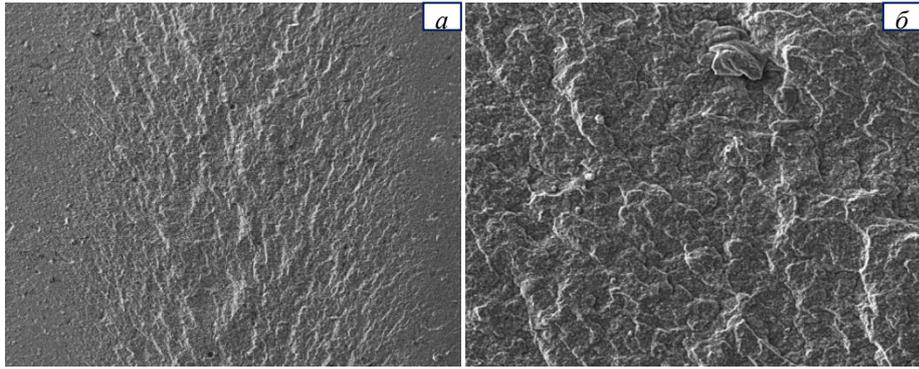
По результатам полученных данных в разделах 4.3 и 4.4 установлено, что введение хромсодержащих ИнК в состав МКГ способствует ускорению отверждения композиции, причем МКГ, содержащая ХЦА, наиболее активно влияет на процессы отверждения. МКГ, содержащая фосфат цинка, наоборот замедляет отверждение.

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.

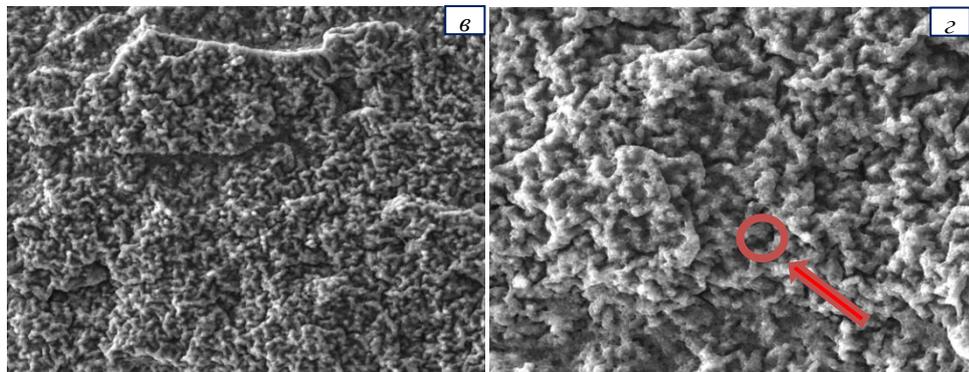
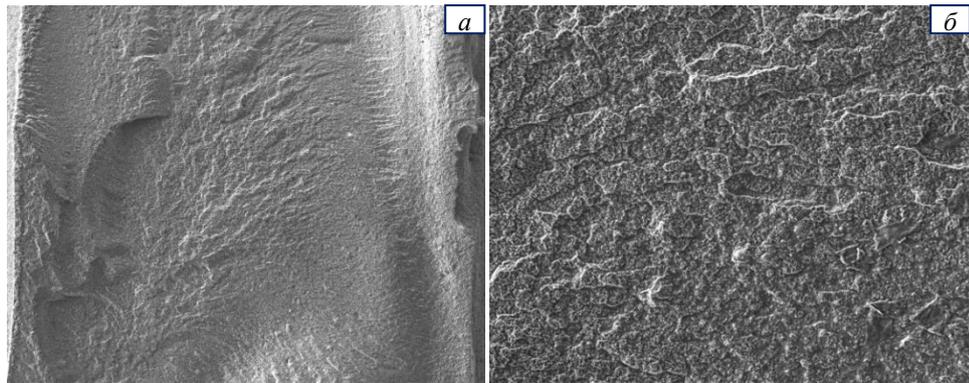
#### 4.6 Анализ микроструктуры модельной композиции герметика на срезе

Проведены исследования микроструктуры среза образцов МКГ, содержащих ИнК (рисунок 4.11 а-г).

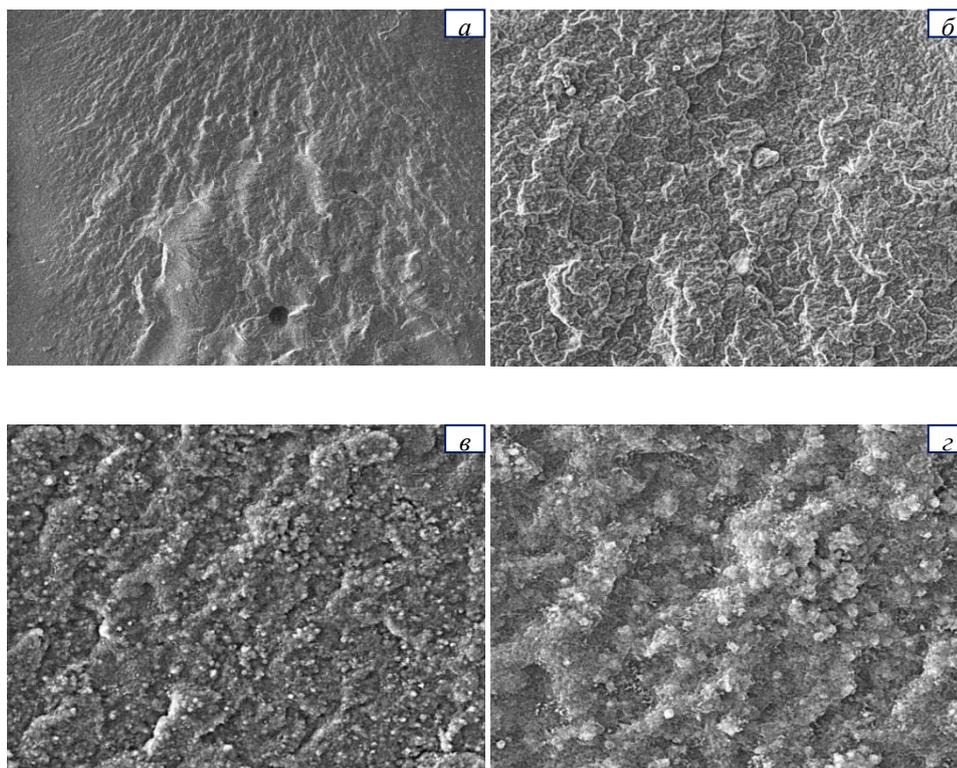




2



3



4

Рисунок 4.11 – Микроструктура среза образца МКГ: 1 - без ИнК; 2 - содержащий ХЦА; 3 - содержащий тетраоксихромат цинка; 4 - содержащий фосфат цинка; а) x100; б) x1000; в) x5000; г) x10000 (красным выделены пустоты в микроструктуре)

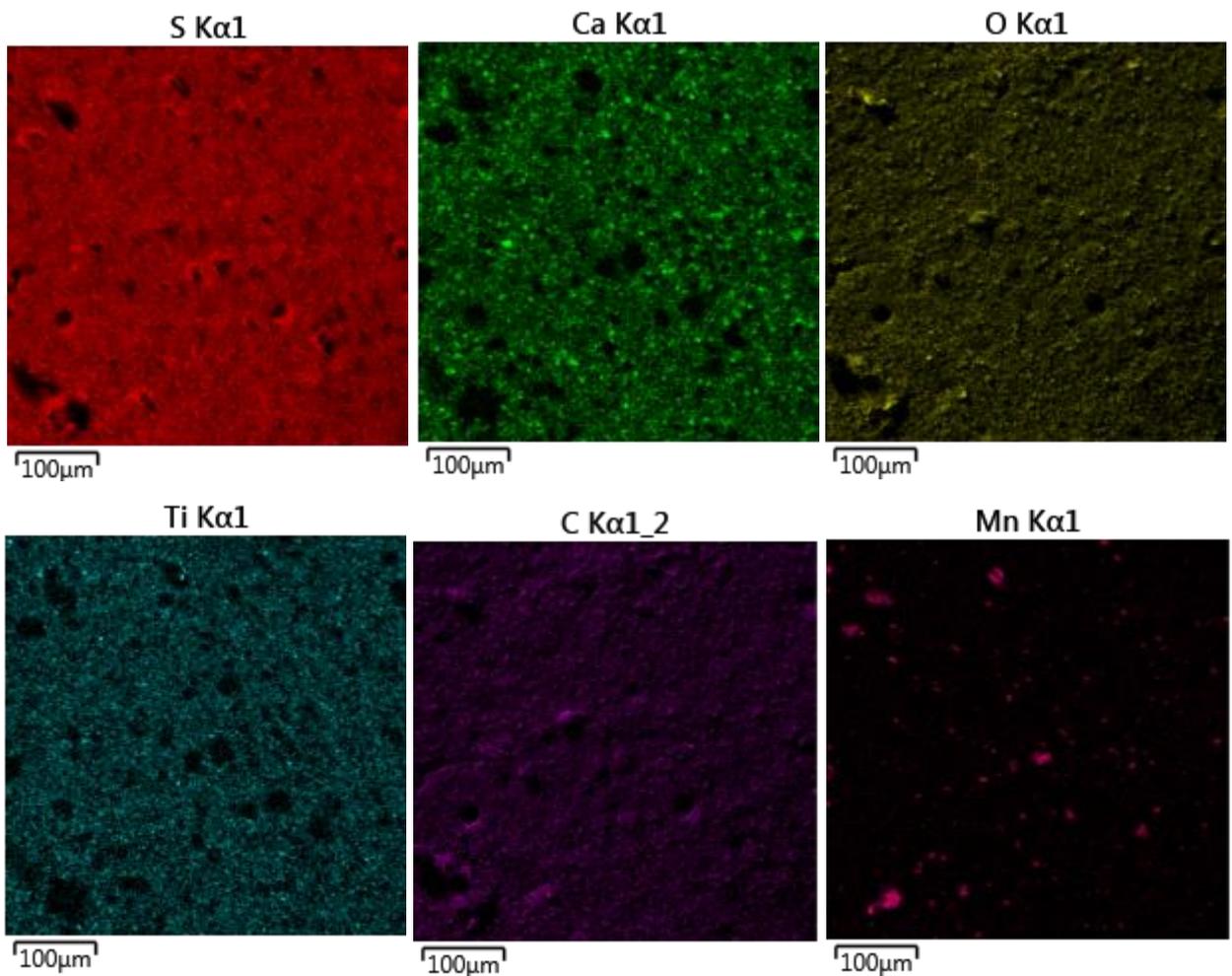
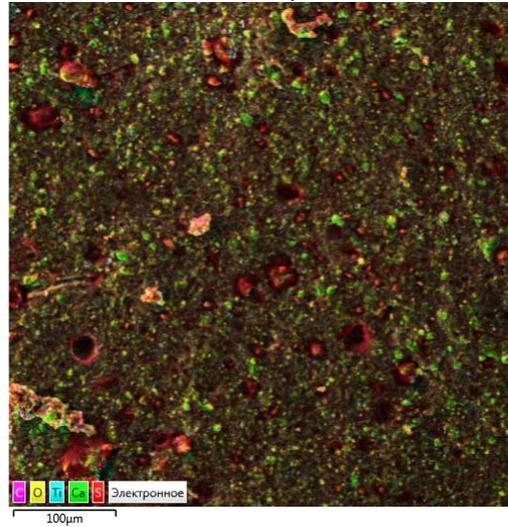
Установлено, что введение ИнК в состав МКГ приводит к существенному изменению микроструктуры.

МКГ, не содержащая ИнК, имеет слабовыраженный структурный состав. Отчетливо видна дисперсная фаза с размером частиц до  $\approx 1$  мкм, пустот длиной  $s \approx 2$  до 10 мкм и толщиной  $s \approx 0,5$  до 2 мкм разветвленную микроструктуру.

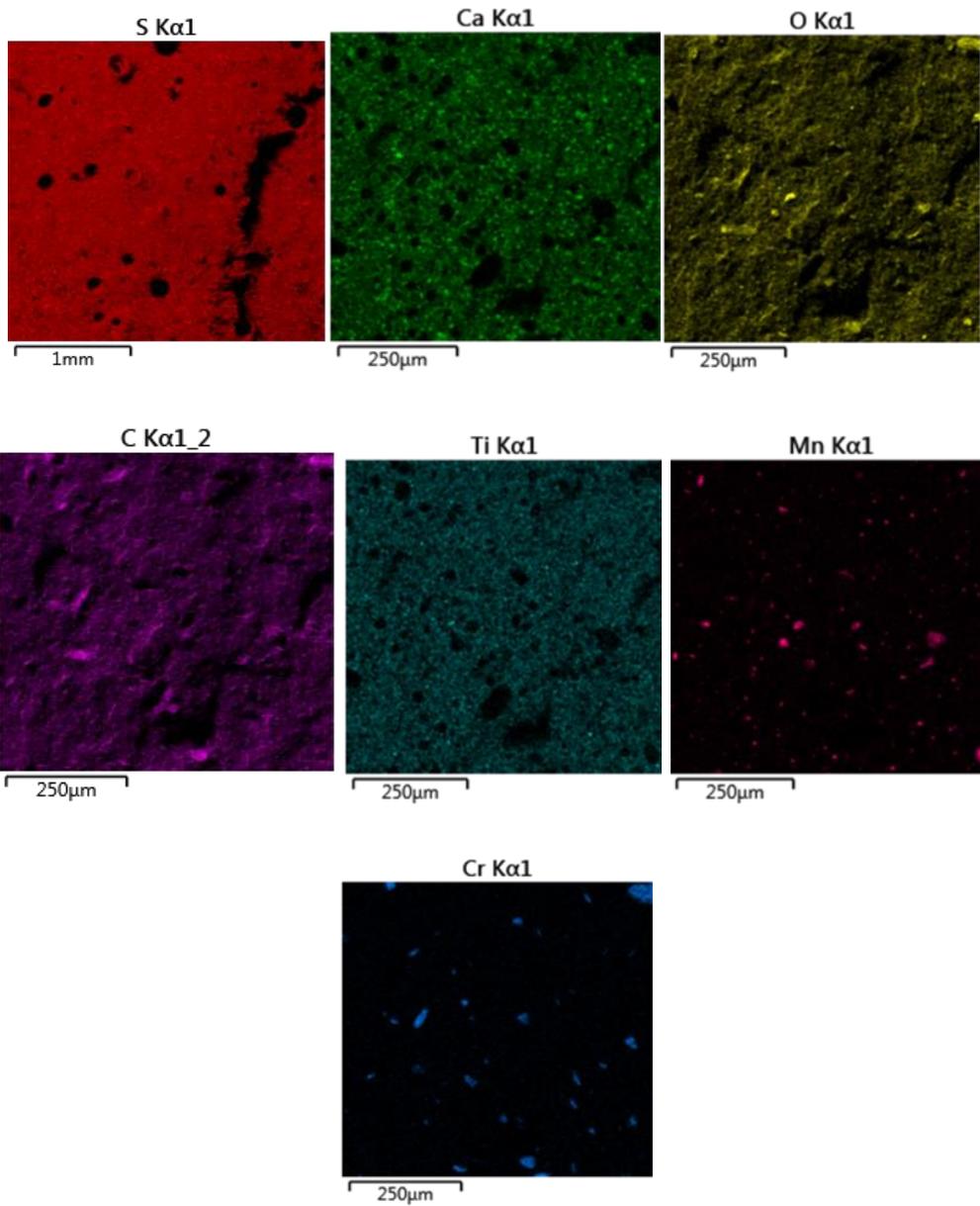
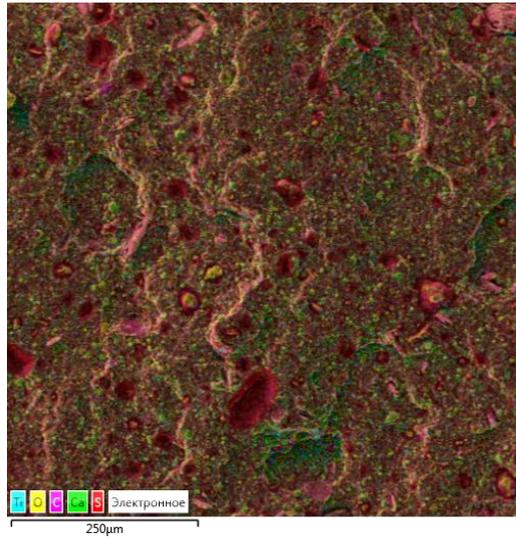
Наличие хромсодержащих ИнК в композиции обеспечивает образование разветвленной выраженной микроструктуры с наличием пустот размеров от  $\approx 0,5$  до 2 мкм при введении тетраоксихромата цинка и менее  $\approx 0,5$  мкм при введении ХЦА. В микроструктуре МКГ, содержащей фосфат цинка, подобных эффектов структурирования не обнаружено, однако отчетливо видна плотная микроструктура, без видимых отчетливых пустот с дисперсной фазой с размером частиц до  $\approx 3$  мкм [78,79,93,111].

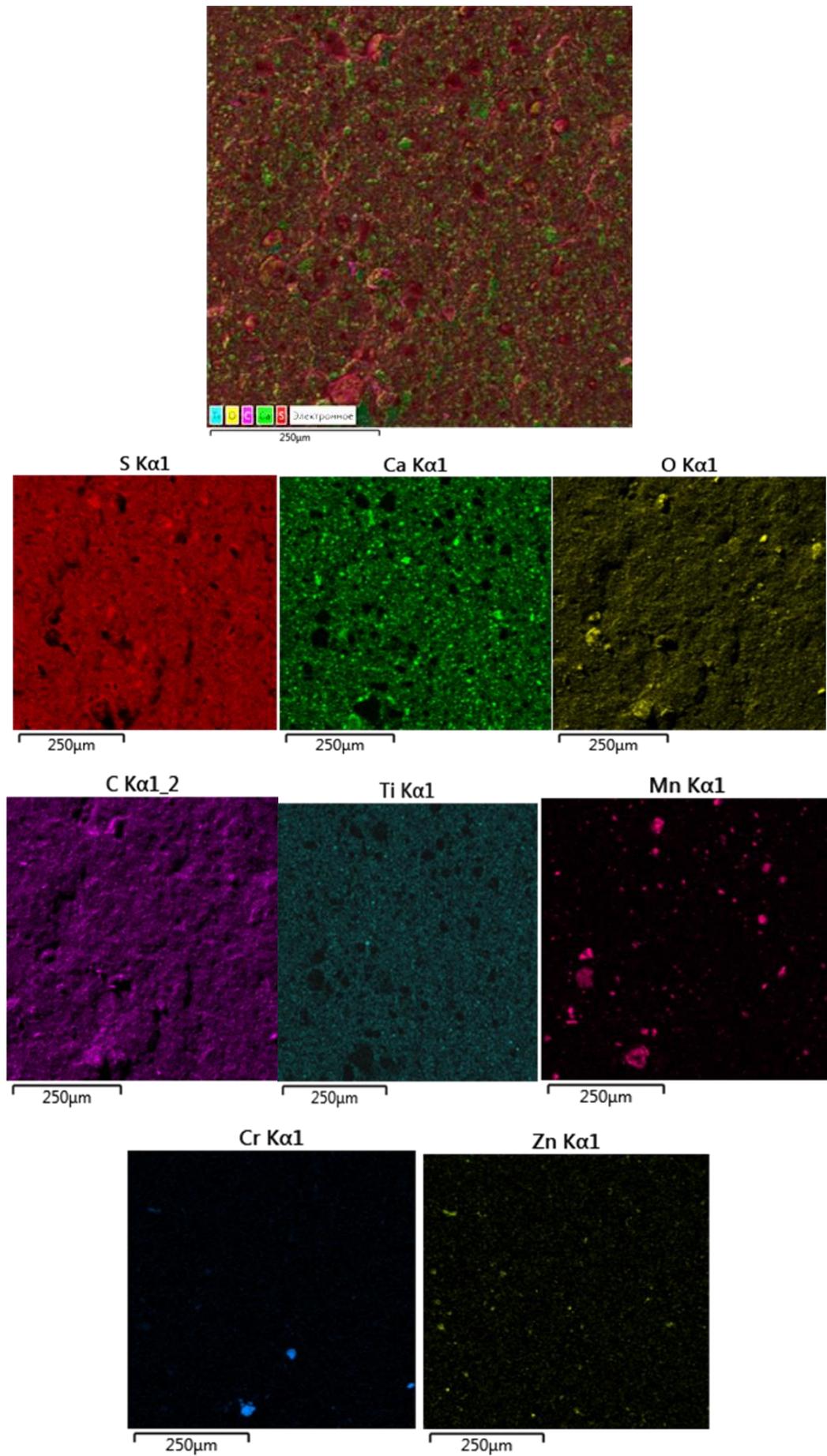
Для понимания взаимодействия ИнК с микроструктурой МКГ проведен

рентгеноспектральный микроанализ, с акцентом на содержание частиц хрома, фосфора и цинка, а также распределения частиц ИнК в структуре срезов МКГ (рисунок 4.12 а-г).

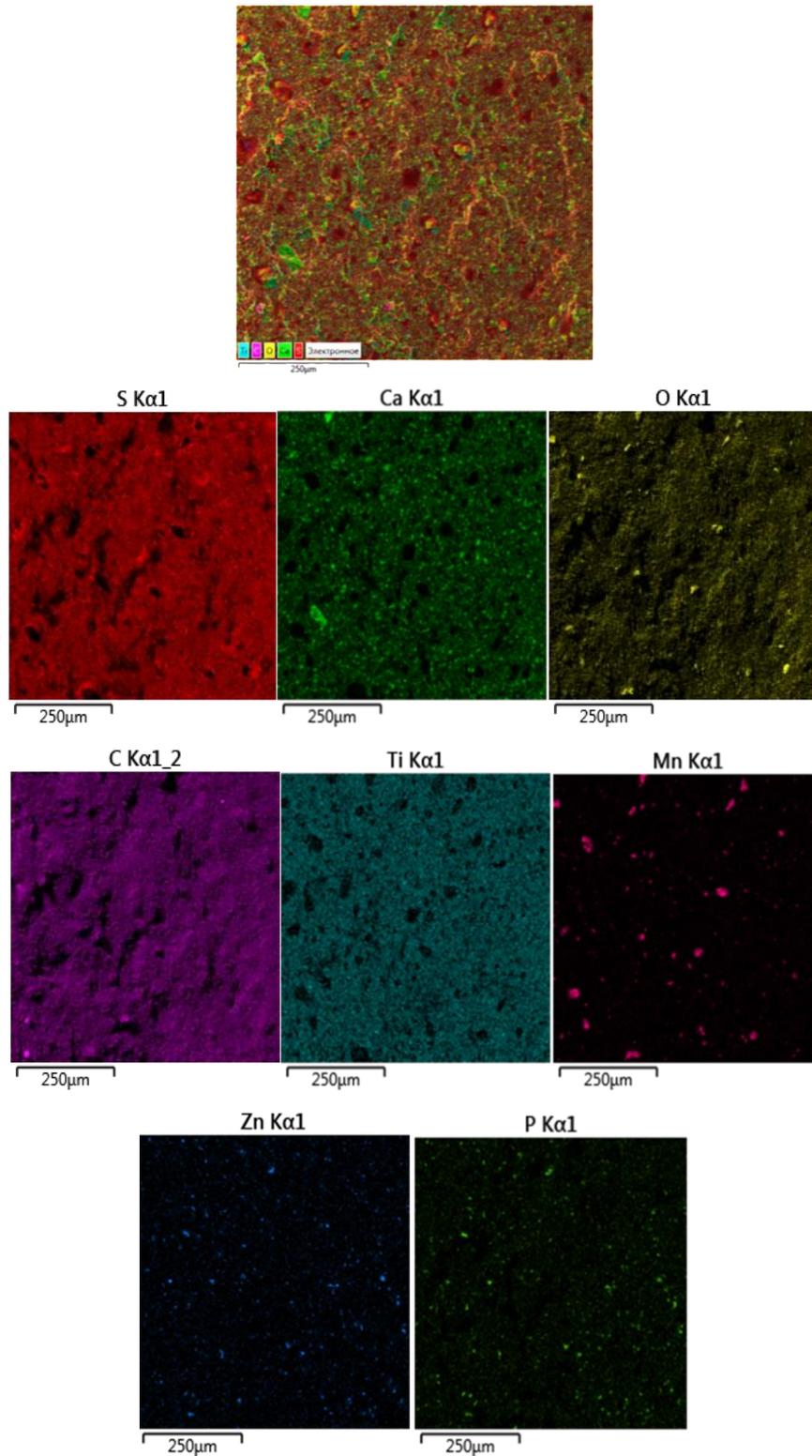


а





B



Г

Рисунок 4.12 – Рентгеноспектральная карта распределения хрома, фосфора и цинка в структуре среза МКГ: а - без содержания ИнК; б - ХЦА; в - тетраоксихромат цинка; г - фосфат цинка

Установлено, что распределение исследуемых элементов компонента Б (марганец) и ИнК происходит по всей площади среза МКГ. ИнК, несмотря на влияние на процесс отверждения МКГ присутствуют в микроструктуре, что говорит о том, что ИнК участвует в процессе сшивки, но без полного химического взаимодействия с полимерной основой или компонентами МКГ. В процессе сшивки МКГ не происходит седиментации ИнК [79,111].

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.

#### 4.7 Исследование изменения массы модельной композиции герметика в дистиллированной воде и топливе и анализ выхода ионов из структуры

С целью оценки влияния микроструктуры МКГ, содержащей ИнК, на влагопоглощение и стойкость к воздействию топлива исследовано изменение массы МКГ, содержащих ИнК, после выдержки в течение 150 суток в топливе ТС-1 и дистиллированной воде (рисунки 4.13,4.14 и таблица 4.8,4.9).

Таблица 4.8 – Изменение массы образцов МКГ, содержащих ИнК, в ходе экспозиции в топливе ТС-1

№ образца	Марка герметика	Изменение массы, %								
		Через 1 сутки	Через 5 суток	Через 10 суток	Через 20 суток	Через 30 суток	Через 60 суток	Через 90 суток	Через 120 суток	Через 150 суток
1	Без ИнК	-0,49	-1,12	-1,53	-2,15	-2,45	-2,18	-2,46	-2,53	-2,58
2		-0,54	-1,39	-1,88	-2,46	-2,63	-2,53	-2,72	-2,77	-2,78
3		-0,41	-1,21	-1,67	-2,42	-2,63	-2,79	-2,76	-2,83	-2,83
<b>Среднее значение</b>		<b>-0,48</b>	<b>-1,24</b>	<b>-1,69</b>	<b>-2,34</b>	<b>-2,57</b>	<b>-2,63</b>	<b>-2,65</b>	<b>-2,71</b>	<b>-2,73</b>
4	ХЦА	-0,10	-0,65	-1,38	-2,35	-2,65	-2,73	-2,69	-2,75	-2,75
5		-0,13	-0,80	-1,16	-2,01	-2,46	-2,50	-2,58	-2,62	-2,62
6		-0,16	-0,78	-1,13	-2,19	-2,47	-2,50	-2,57	-2,60	-2,59
<b>Среднее значение</b>		<b>-0,13</b>	<b>-0,74</b>	<b>-1,22</b>	<b>-2,18</b>	<b>-2,53</b>	<b>-2,58</b>	<b>-2,62</b>	<b>-2,66</b>	<b>-2,65</b>
7	Тетраокси хромат цинка	-0,13	-0,65	-0,92	-1,79	-2,24	-2,38	-2,57	-2,59	-2,58
8		-0,07	-0,54	-0,81	-1,62	-2,01	-2,37	-2,46	-2,53	-2,58
9		-0,14	-0,66	-1,18	-2,08	-2,36	-2,42	-2,59	-2,61	-2,60

№ образца	Марка герметика	Изменение массы, %								
		Через 1 сутки	Через 5 суток	Через 10 суток	Через 20 суток	Через 30 суток	Через 60 суток	Через 90 суток	Через 120 суток	Через 150 суток
<b>Среднее значение</b>		<b>-0,11</b>	<b>-0,62</b>	<b>-0,97</b>	<b>-1,83</b>	<b>-2,20</b>	<b>-2,39</b>	<b>-2,54</b>	<b>-2,58</b>	<b>-2,59</b>
10	Фосфат цинка	-0,01	-0,47	-0,79	-1,64	-2,00	-2,17	-2,28	-2,30	-2,31
11		-0,13	-0,39	-1,10	-1,84	-2,14	-2,22	-2,24	-2,26	-2,26
12		-0,23	-0,69	-1,40	-2,21	-2,37	-2,25	-2,36	-2,38	-2,39
<b>Среднее значение</b>		<b>-0,12</b>	<b>-0,51</b>	<b>-1,10</b>	<b>-1,90</b>	<b>-2,17</b>	<b>-2,21</b>	<b>-2,29</b>	<b>-2,31</b>	<b>-2,32</b>

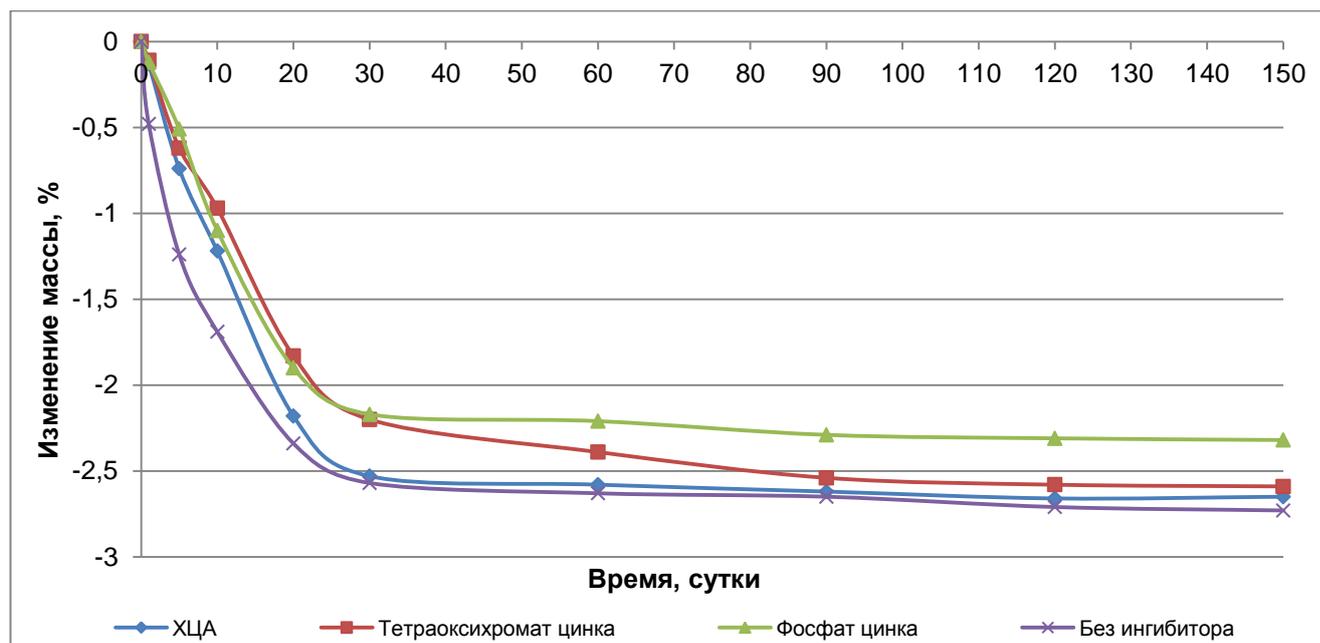


Рисунок 4.13 – Зависимость среднего значения изменения массы образцов МКГ, содержащих ИнК, в ходе экспозиции в топливе ТС-1

Таблица 4.9 – Изменение массы образцов МКГ, содержащих ИнК, в ходе экспозиции в дистиллированной воде

№ образца	Марка герметика	Изменение массы, %								
		Через 1 сутки	Через 5 суток	Через 10 суток	Через 20 суток	Через 30 суток	Через 60 суток	Через 90 суток	Через 120 суток	Через 150 суток
1	Без ИнК	2,59	5,86	7,72	9,76	11,42	15,36	19,62	20,41	20,52
2		2,67	6,15	7,85	9,99	11,67	15,64	18,78	19,78	19,97
3		2,73	6,47	8,15	10,07	12,06	15,82	17,96	19,92	20,01
<b>Среднее значение</b>		<b>2,66</b>	<b>6,06</b>	<b>7,87</b>	<b>9,94</b>	<b>11,72</b>	<b>15,61</b>	<b>18,79</b>	<b>20,04</b>	<b>20,17</b>
4	ХЦА	1,83	4,87	6,62	7,82	9,31	12,15	14,22	15,24	15,43
5		2,08	4,91	6,62	7,89	9,11	12,21	14,28	15,32	15,58
6		2,27	5,43	7,29	8,62	9,60	12,96	15,22	15,82	15,81
<b>Среднее</b>		<b>2,06</b>	<b>5,07</b>	<b>6,84</b>	<b>8,11</b>	<b>9,34</b>	<b>12,44</b>	<b>14,57</b>	<b>15,46</b>	<b>15,61</b>

№ образца	Марка герметика	Изменение массы, %								
		Через 1 сутки	Через 5 суток	Через 10 суток	Через 20 суток	Через 30 суток	Через 60 суток	Через 90 суток	Через 120 суток	Через 150 суток
значение										
7	Тетраокси хромат цинка	1,96	4,49	5,88	7,27	8,70	11,47	13,96	15,03	15,16
8		1,73	3,92	5,43	6,88	8,27	10,89	13,33	14,43	15,02
9		1,61	3,79	5,25	6,70	8,03	10,51	13,01	14,15	14,79
<b>Среднее значение</b>		<b>1,77</b>	<b>4,07</b>	<b>5,52</b>	<b>6,95</b>	<b>8,33</b>	<b>10,96</b>	<b>13,31</b>	<b>14,54</b>	<b>14,99</b>
10	Фосфат цинка	1,83	4,02	5,58	6,75	8,19	10,70	13,16	14,19	14,36
11		1,86	4,04	5,73	6,97	8,30	11,22	13,58	14,42	14,57
12		1,92	3,88	5,24	6,64	7,94	10,55	13,08	13,92	14,10
<b>Среднее значение</b>		<b>1,87</b>	<b>3,98</b>	<b>5,52</b>	<b>6,79</b>	<b>8,22</b>	<b>10,82</b>	<b>13,27</b>	<b>14,18</b>	<b>14,34</b>

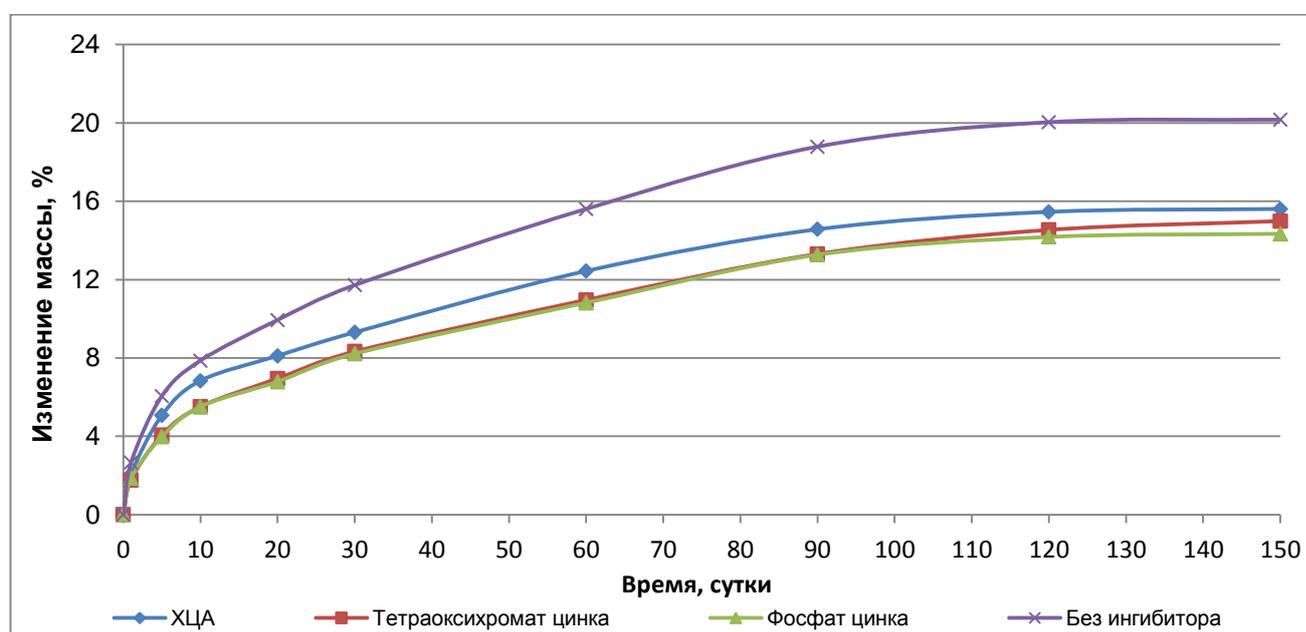


Рисунок 4.14 – Зависимость среднего значения изменения массы образцов МКГ, содержащих ИнК, в ходе экспозиции в дистиллированной воде

По результатам проведенных исследований установлено, что МКГ, содержащие ИнК, в среднем до 5 % меньше набирают массу в дистиллированной воде и до 0,3 % меньше теряют массу в топливе ТС-1 в сравнении с композицией без содержания ИнК.

МКГ, содержащая фосфат цинка, показывает высокие результаты стойкости к воздействию топлива ТС-1 и низкое водопоглощение. МКГ до 7 % меньше набирает массу в дистиллированной воде и до 0,5 % меньше теряет массу в топливе ТС-1 в сравнении с композицией без содержания ИнК.

МКГ, содержащая тетраоксихромат цинка, до 6 % меньше набирает массу в дистиллированной воде и до 0,3 % меньше теряет массу в топливе ТС-1 в сравнении с композицией без содержания ИнК.

МКГ, содержащая ХЦА, до 5,5 % меньше набирает массу в дистиллированной воде и до 0,35 % меньше теряет массу в топливе ТС-1 в сравнении с композицией без содержания ИнК.

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 со сформированной, но высокоплотной микроструктурой, не позволяющей проникать влаге в весь объем. Однако, микропустоты позволяют влаге или топливу проникать в некоторую часть объема [79,111].

Предположено, что значительная часть ИнК в МКГ при контакте с жидкими средами вымывается из поверхности образцов и объема в жидкость. Для подтверждения гипотезы проведен анализ наличия свободных хромат- и фосфат-ионов, перешедших из МКГ в водную вытяжку (таблица 4.10).

Таблица 4.10 – 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
Тetraоксихромат 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 из поверхности и 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 [49,77,79,111].

#### 4.8 Выводы по главе

По результатам исследований главы 4 установлено:

– для регулирования вязкости компонента А при необходимости следует определять динамическую вязкость состава и вводить загуститель. Оптимальными параметрами для перетира компонента А являются: 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.

– ИнК необходимо вводить в компонент Б. Максимальные размеры частиц ИнК меньше, чем размеры частиц диоксида марганца, поэтому не требуется дополнительной предварительной обработки. Введение ИнК необходимо осуществлять перед введением ускорителей. Оптимальными параметрами для перетира компонента Б являются: 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. На основании полученных результатов для дальнейших исследований МКГ количество компонента Б выбрано в количестве 12 масс. ч.

– введение ИнК в количестве 2 % в совокупности снижает показатели физико-механических свойств МКГ более чем в 2 раза, отверждение 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.

– МКГ с содержанием 0,1 % хромсодержащих ИнК не относятся к

коррозионно-агрессивным. На основании полученных данных при дальнейших испытаниях концентрация ИнК в составе МКГ определена 0,1 % от общего количества компонентов.

– в процессе сшивки наличие хромсодержащих ИнК способствует уменьшению тепловых эффектов. ИнК ускоряют процесс отверждения. МКГ, содержащая фосфат цинка, снижает тепловые эффекты реакций при отверждении, вероятно, влияя на химические процессы структурообразования.

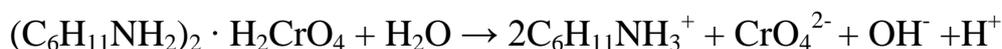
– ИнК, несмотря на влияние на процесс отверждения МКГ присутствуют в микроструктуре, что говорит о том, что ИнК участвует в процессе без полного химического взаимодействия с полимерной матрицей или компонентами МКГ. В процессе отверждения МКГ не происходит седиментации ИнК.

– МКГ, содержащие ИнК, в среднем до 5 % меньше набирают массу в дистиллированной воде и до 0,3 % меньше теряют массу в топливе ТС-1 в сравнении с композицией без содержания ИнК. Измененная микроструктура МКГ, содержащая ИнК, более водо- и топливостойкая. Высокие значения МКГ, содержащей фосфат цинка, могут быть связаны с плотной структурой, которая не дает проникнуть влаге внутрь или вымывать топливу компоненты МКГ. Микроструктура образцов хромсодержащих МКГ уступает композиции с фосфатом цинка. Однако, в сравнении с МКГ без ИнК они показывают низкие значения влагопоглощения и топливостойкости. Предположительно, что это связано со сформированной, но высокоплотной микроструктурой, что не позволяет проникать влаге в весь объем. Однако, микропустоты позволяют влаге или топливу проникать в некоторую часть объема.

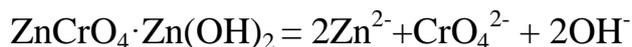
– одним из факторов высокого содержания хромат-ионов в водной вытяжке МКГ, содержащей ХЦА, является хорошая растворимость ИнК в воде и измененная микроструктура МКГ, позволяющая ХЦА вымываться из поверхности и объема. Одним из факторов низкого вымывания хромат- и фосфат-ионов из соединений тетраоксихромата 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.

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. Как известно [81-83], 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 (VI). При диссоциации фосфата цинка выделяется ион водорода и фосфат-ионы, которые могут замедлять процесс отвержения герметика путем снижения активности диоксида марганца и снижая рН состава. Цинк-ионы, предположительно, в составе композиции могут оказывать влияние на формирование полисульфидных «мостиков» с образованием поперечных связей, тем самым увеличивая время вулканизации [46,77,109,110].

## Глава 5 Исследование защитных свойств модельной композиции герметика

### 5.1 Электрохимические исследования ингибиторов коррозии

Одним из главных свойств противокоррозионного герметика должна быть способность предотвращать появление коррозионных очагов и/или снижать распространение коррозии. 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. Результаты исследований представлены на рисунках 5.1-5.5 и таблице 5.1.

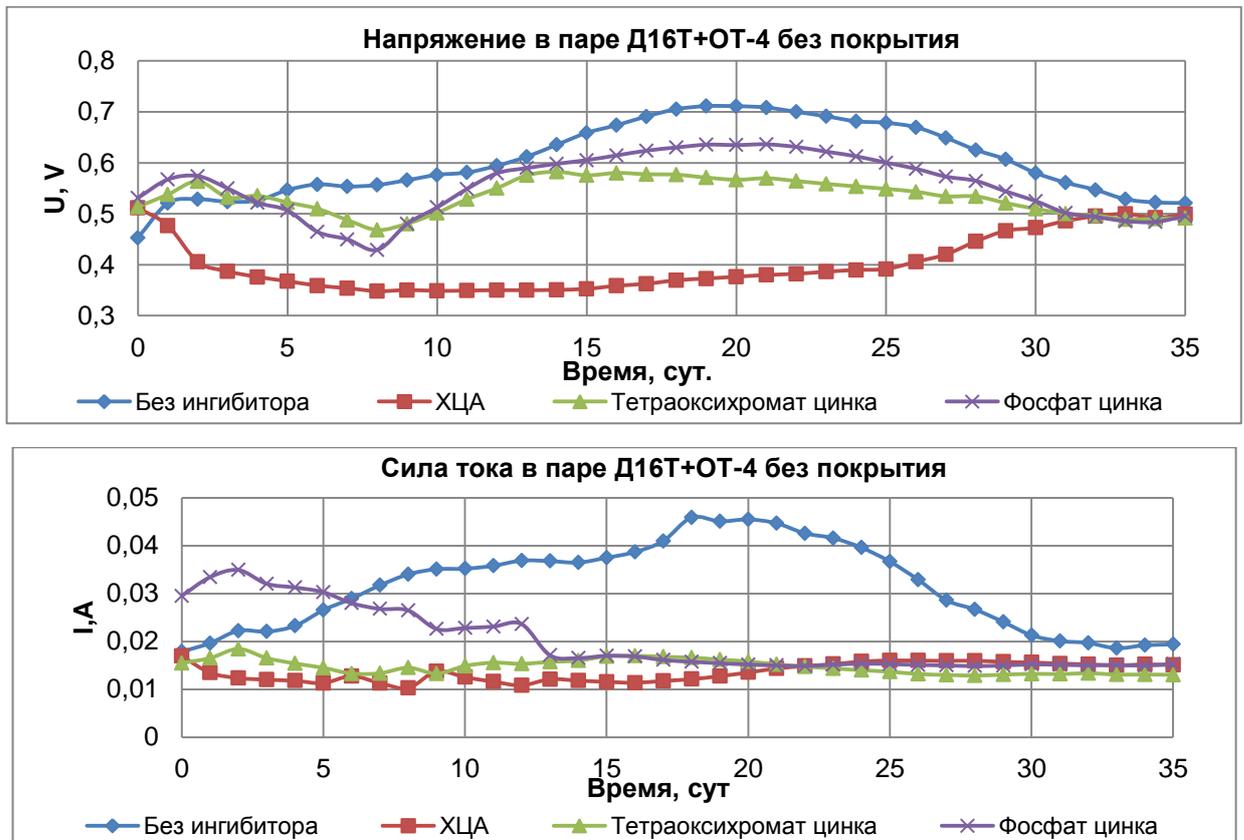


Рисунок 5.1 – Графики изменения напряжения и силы тока в паре алюминиевого сплава Д16Т и ОТ4-1 без покрытия: а - напряжение U, В; б - сила тока I, А

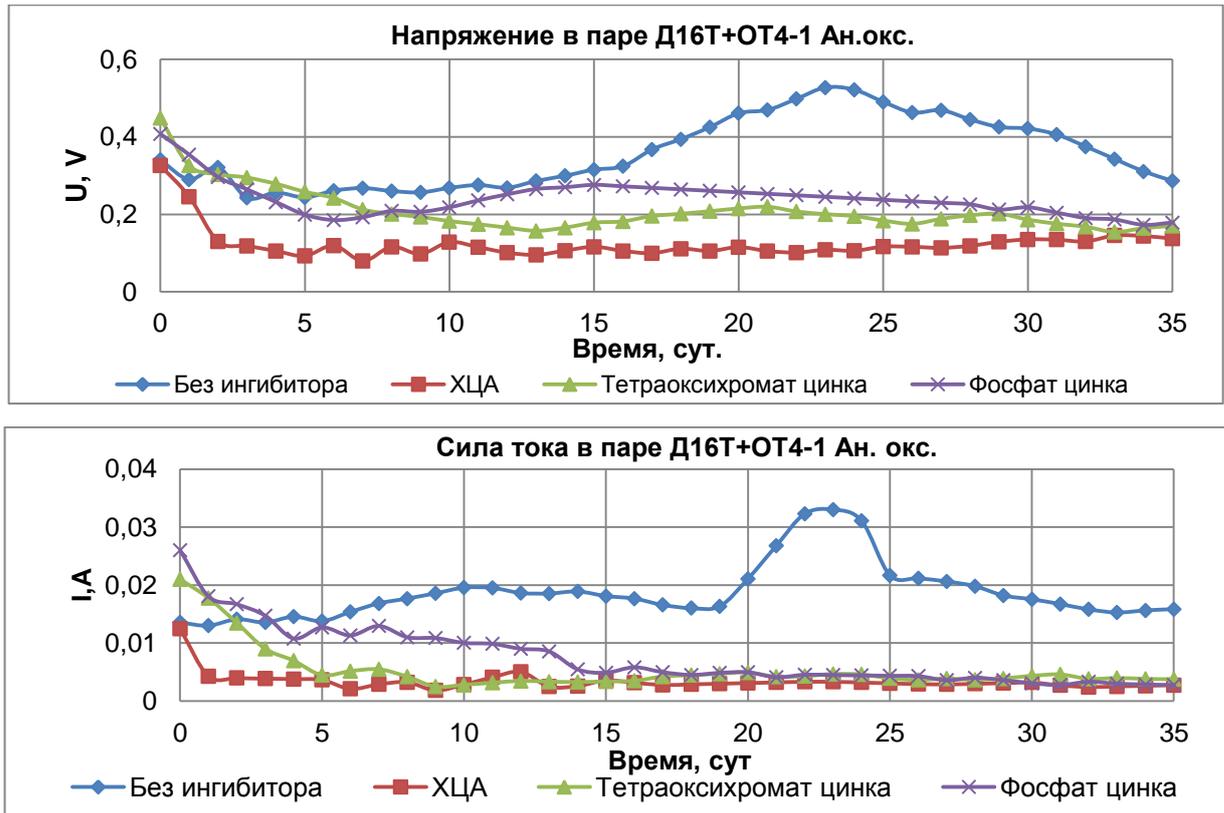


Рисунок 5.2 – Графики изменения напряжения и силы тока в паре алюминиевого сплава Д16Т и ОТ4-1 Ан. окс.: а - напряжение U,В; б - сила тока I,А

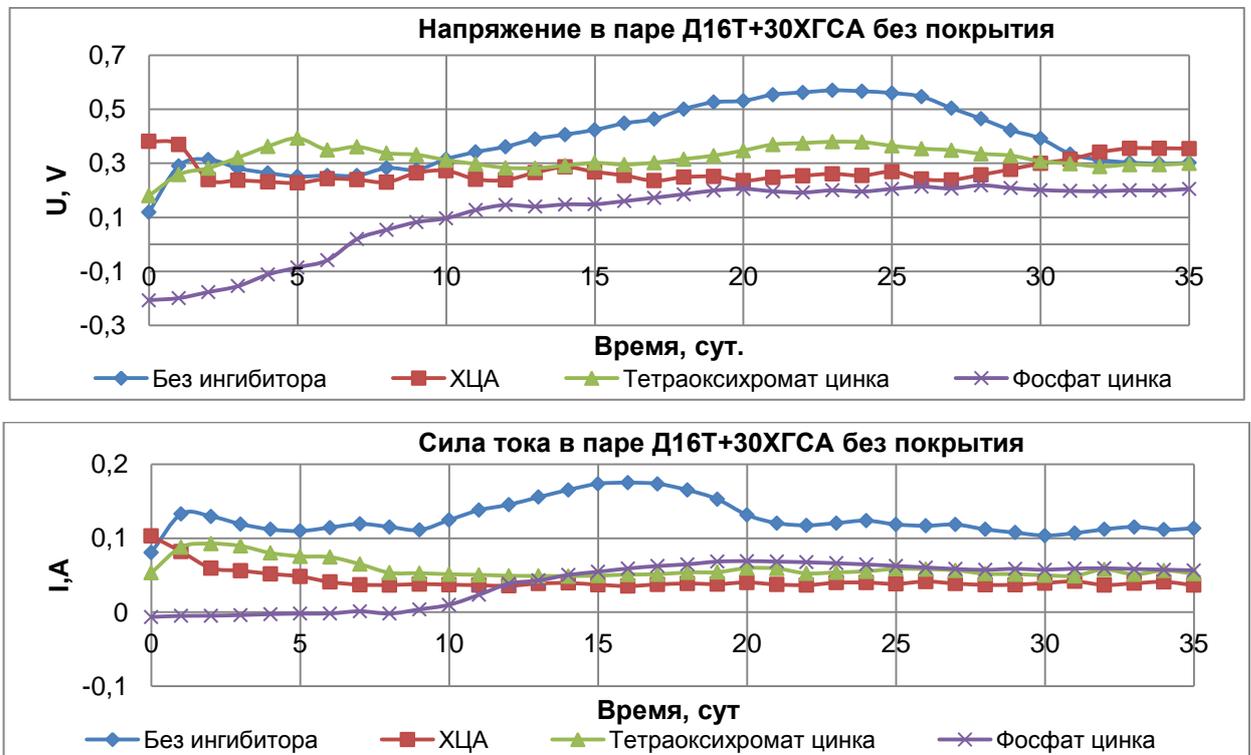


Рисунок 5.3 – Графики изменения напряжения и силы тока в паре алюминиевого сплава Д16Т и 30ХГСА без покрытия: а - напряжение U,В; б - сила тока I,А

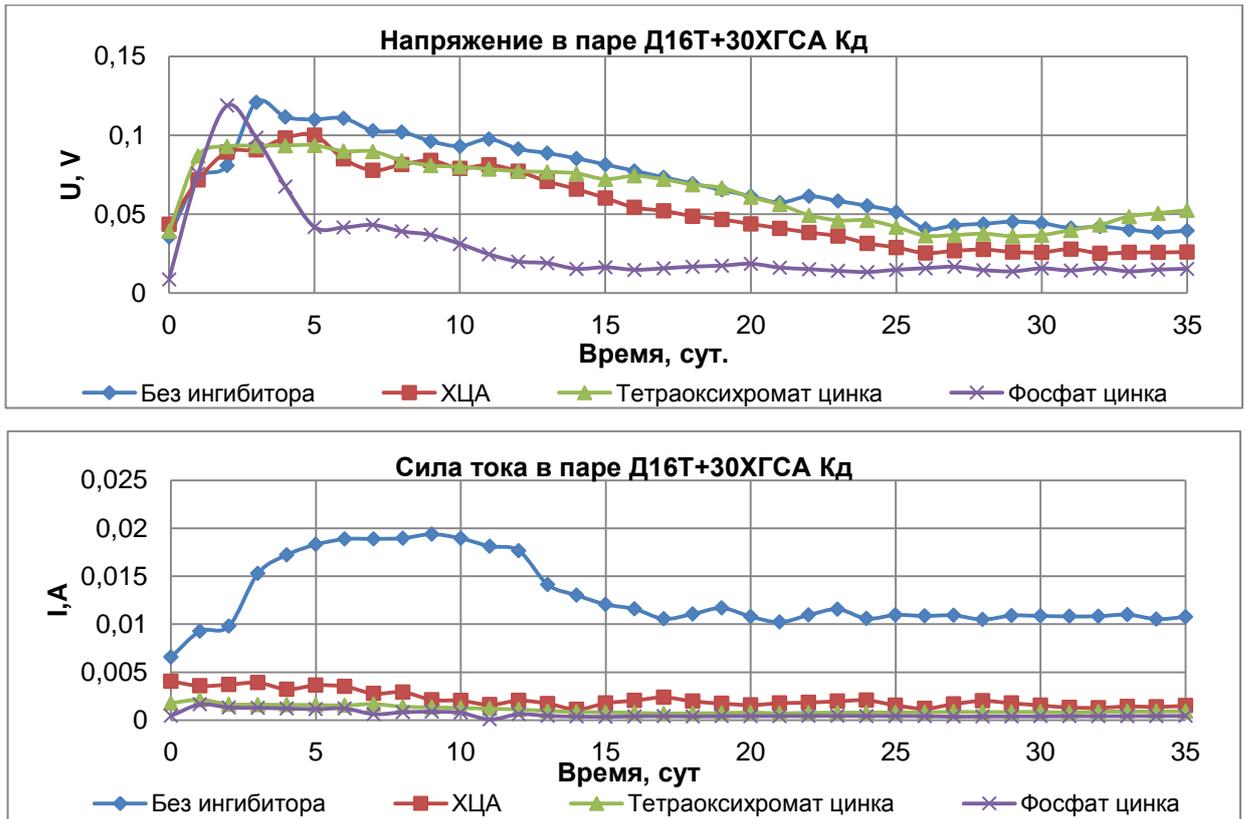


Рисунок 5.4 – Графики изменения напряжения и силы тока в паре алюминиевого сплава Д16Т и 30ХГСА Кд: а - напряжение U,В; б - сила тока I,А

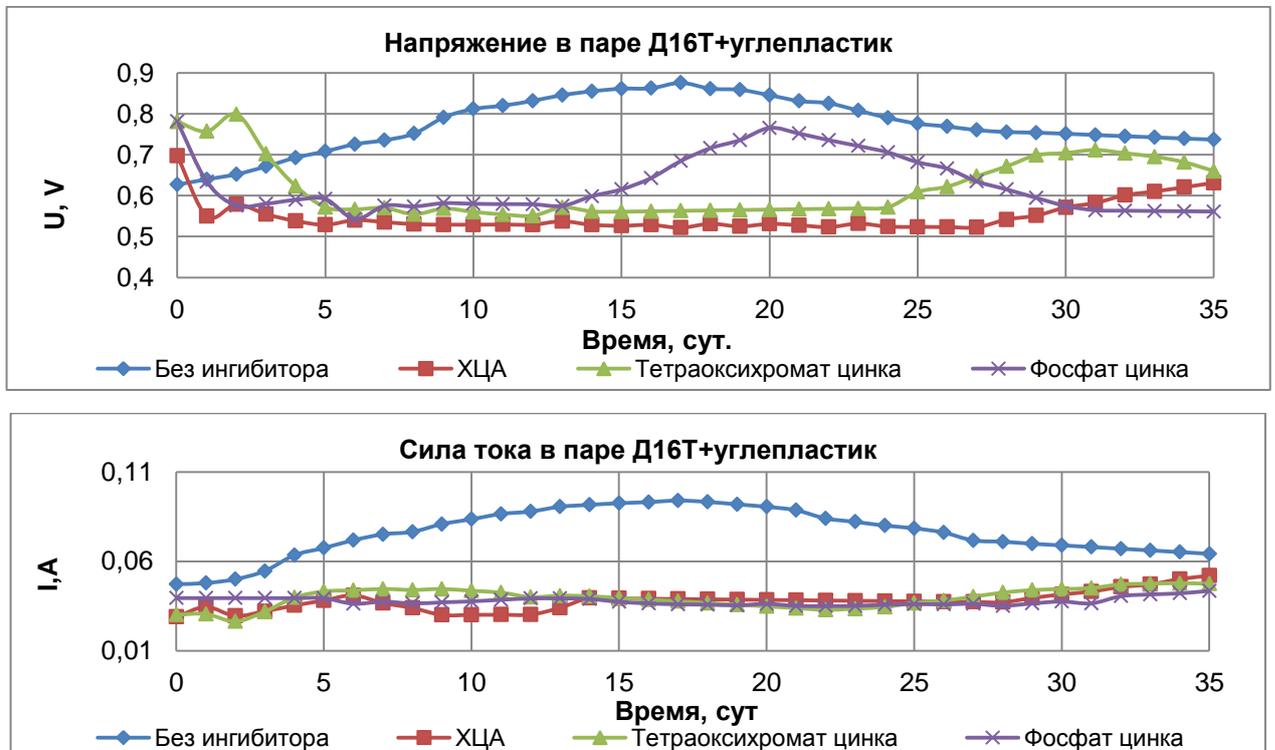


Рисунок 5.5 – Графики изменения напряжения и силы тока в паре алюминиевого сплава Д16Т и углепластик: а - напряжение U,В; б - сила тока I,А

Таблица 5.1 – Коррозия на образцах алюминиевого сплава Д16Т после электрохимических испытаний

Водная вытяжка МКГ содержащая ИнК	30ХГСА без покрытия	ОТ4-1 без покрытия	30ХГСА Кд	ОТ4-1 Ан.окс.	Углепластик
Без добавления водной вытяжки МКГ					
ХЦА					
Тетраоксидомат цинка					
Фосфат цинка					

Установлено, что сила тока и напряжение в гальванической паре увеличивается в ряду: алюминиевого сплава Д16Т/ ОТ4-1 Ан.окс. → Д16Т/30ХГСА Кд → Д16Т/ ОТ4-1 → Д16Т/ 30ХГСА → Д16Т/ Углепластик. Водная вытяжка МКГ, содержащая ионы ИнК, способствует снижению силы тока и напряжения, возникающие в гальванической паре.

В гальванической паре Д16Т/ ОТ4-1 Ан.окс. при добавлении вытяжки МКГ, содержащей ХЦА, наблюдается уменьшение напряжения в системе на 0,45 В и

силы тока 0,03 А. Образование коррозии не выявлено в течение 35 суток, в сравнении с системой без ИнК, в которой коррозия начала возникать уже на 1 сутки. В системе, с добавлением водной вытяжки МКГ, содержащей тетраоксихромат цинка, наблюдается уменьшение напряжения на 0,37 В и силы тока 0,03 А. Образование коррозии не выявлено спустя 35 суток. В системе, с добавлением водной вытяжки МКГ, содержащей фосфат цинка, наблюдается уменьшение напряжения на 0,3 В и силу тока 0,03 А. Образование коррозии выявлено на 8 сутки, однако распространение коррозии проходило гораздо медленнее, чем у системы без ИнК.

В гальванической паре Д16Т/30ХГСА Кд при добавлении вытяжки МКГ, содержащей ХЦА, наблюдается уменьшение напряжения на 0,02 В и силы тока 0,016 А. Образование коррозии не выявлено спустя 35 суток, в сравнении с системой без ИнК, где коррозия начала возникать уже на 3 сутки. В системе, с добавлением водной вытяжки МКГ, содержащей тетраоксихромат цинка, наблюдается уменьшение напряжения на 0,02 В и силы тока 0,016 А. Образование коррозии не выявлено спустя 30 суток. Распространение коррозии проходило гораздо медленнее, чем у системы без ИнК. В системе, с добавлением водной вытяжки МКГ, содержащей фосфат цинка, наблюдается уменьшение напряжения на 0,07 В и силы тока 0,016 А. Образование коррозии не выявлено спустя 35 суток.

В гальванической паре Д16Т/ ОТ4-1 без покрытия при добавлении вытяжки МКГ, содержащей ХЦА, наблюдается уменьшение напряжения на 0,35 В и силы тока 0,033 А. Образование коррозии выявлено на 26 сутки. В системе, с добавлением водной вытяжки МКГ, содержащей тетраоксихромат цинка, наблюдается уменьшение напряжения на 0,14 В и силы тока 0,031 А. Образование коррозии выявлено на 8 сутки, распространение коррозии проходило гораздо медленнее, чем у системы без ИнК. В системе, с добавлением водной вытяжки МКГ, содержащей фосфат цинка, наблюдается уменьшение напряжения на 0,14 В и силы тока 0,031 А. Образование коррозии выявлено на 8 сутки, однако

распространение коррозии проходило гораздо медленнее, чем у системы без ИнК, но быстрее чем у системы с тетраоксихроматом цинка.

В гальванической паре Д16Т/ 30ХГСА без покрытия при добавлении вытяжки МКГ, содержащей ХЦА, наблюдается уменьшение напряжения на 0,26 В и силы тока 0,13 А. Образование коррозии выявлено на 27 сутки. В системе, с добавлением водной вытяжки МКГ, содержащей тетраоксихромат цинка, наблюдается уменьшение напряжения на 0,19 В и силы тока 0,12 А. Образование коррозии выявлено на 16 сутки. В системе, с добавлением водной вытяжки МКГ, содержащей фосфат цинка, потенциал меняется и далее с течением времени увеличивается. Разница в напряжении составляет 0,4 В и сила тока 0,12 А. Образование коррозии выявлено на стали на 1 сутки, на алюминиевом сплаве на 10 сутки.

В гальванической паре Д16Т/углепластик при добавлении вытяжки МКГ, содержащей ХЦА, наблюдается уменьшение напряжения на 0,36 В и силы тока 0,06 А. Образование коррозии выявлено на 27 сутки. В системе, с добавлением водной вытяжки МКГ, содержащей тетраоксихромат цинка, наблюдается уменьшение напряжения на 0,32 В и силы тока 0,06 А. Образование коррозии выявлено на 24 сутки, распространение коррозии проходило гораздо медленнее, чем у системы без ИнК. В системе, с добавлением водной вытяжки МКГ, содержащей фосфат цинка, наблюдается уменьшение напряжения на 0,29 В и силы тока 0,06 А. Образование коррозии выявлено на 12 сутки. Распространение коррозии проходило гораздо медленнее, чем у системы без ИнК, но быстрее чем у системы с тетраоксихроматом цинка [46,49,77].

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

## 5.2 Исследование защитных свойств модельной композиции герметика в камере соляного тумана

На основании результатов электрохимических исследований, для подтверждения эффективности ИнК, но уже в составе МКГ проведены испытания по изучению защиты от возникновения контактной коррозии разнородных материалов МКГ, содержащей ИнК, с помощью КПО после выдержки КСТ в течение 21 суток. Результаты испытания приведены в таблицах 5.2-5.6.

Таблица 5.2 – Распространение коррозии на КПО из алюминиевого сплава Д16Т и конструкционной стали 30ХГСА без покрытия

	Без МКГ	МКГ без ингибитора	МКГ содержащий ХЦА	МКГ содержащий тетраоксихромат цинка	МКГ содержащий фосфат цинка
Исходный					
1 сутки					
3 суток					
7 суток					
14 суток					
21 сутки					

Таблица 5.3 – Распространение коррозии на КПО из алюминиевого сплава Д16Т и конструкционной стали 30ХГСА Кд

	Без МКГ	МКГ без ингибитора	МКГ содержащий ХЦА	МКГ содержащий тетраоксихромат цинка	МКГ содержащий фосфат цинка
Исходный					
1 сутки					
3 суток					
7 суток					
14 суток					
21 сутки					

Таблица 5.4 – Распространение коррозии на КПО из алюминиевого сплава Д16Т и титановым сплавом ОТ4-1 без покрытия

	Без МКГ	МКГ без ингибитора	МКГ содержащий ХЦА	МКГ содержащий тетраоксихромат цинка	МКГ содержащий фосфат цинка
Исходный					
1 сутки					
3 суток					
7 суток					

	Без МКГ	МКГ без ингибитора	МКГ содержащий ХЦА	МКГ содержащий тетраоксихромат цинка	МКГ содержащий фосфат цинка
14 суток					
21 сутки					

Таблица 5.5 – Распространение коррозии на КПО из алюминиевого сплава Д16Т и титановым сплавом ОТ4-1 Ан.окс.

	МКГ без ингибитора	МКГ содержащий ХЦА	МКГ содержащий тетраоксихромат цинка	МКГ содержащий фосфат цинка
Исходный				
1 сутки				
3 суток				
7 суток				
14 суток				
21 сутки				

Таблица 5.6 – Распространение коррозии на КПО из алюминиевого сплава Д16Т и углепластиком

	Без МКГ	МКГ без ингибитора	МКГ содержащий ХЦА	МКГ содержащий тетраоксихромат цинка	МКГ содержащий фосфат цинка
Исходный					

	Без МКГ	МКГ без ингибитора	МКГ содержащий ХЦА	МКГ содержащий тетраоксихромат цинка	МКГ содержащий фосфат цинка
1 сутки					
3 суток					
7 суток					
14 суток					
21 сутки					

Установлено (таблица 5.2), что появление продуктов коррозии на краях КПО происходит на 7 сутки. Продукты коррозии на краю контакта металлов КПО без МКГ появляются на 1 сутки, с нанесенной МКГ без ИнК, и МКГ, содержащей тетраоксихромат цинка, продукты коррозии появляются на 3 сутки выдержки в КСТ. На КПО с нанесенными МКГ, содержащие ХЦА и фосфат цинка, продукты коррозии появляются на 5 сутки.

Установлено (таблица 5.3), что появление продуктов коррозии на краях КПО происходит на 3 сутки. Продукты коррозии на краю контакта металлов КПО без МКГ появляются на 1 сутки, с нанесенной МКГ без ИнК, и МКГ, содержащей тетраоксихромат цинка, продукты коррозии появляются на 3 сутки выдержки в КСТ. На КПО с нанесенной МКГ, содержащей фосфат цинка, продукты коррозии появляются на 14 сутки. На КПО с нанесенной МКГ, содержащей ХЦА, продукты коррозии появляются на 21 сутки.

Установлено (таблица 5.4), что появление продуктов коррозии на краях КПО не происходит на 3 сутки. Продукты коррозии на краю контакта металлов КПО без МКГ появляются на 1 сутки, с нанесенной МКГ без ИнК продукты

коррозии появляются на 7 сутки выдержки в КСТ. На КПО с МКГ, содержащей тетраоксихромат цинка, продукты коррозии появляются на 3 сутки выдержки в КСТ. На КПО с нанесенными МКГ, содержащие ХЦА и фосфат цинка, продукты коррозии появляются на 14 сутки [49,78,79,92].

Установлено (таблица 5.5), что появление продуктов коррозии на краях КПО происходит на 1 сутки. На КПО с нанесенной МКГ, содержащей ИнК, нет продуктов коррозии.

Установлено (таблица 5.6), что появление продуктов коррозии на краях КПО происходит на 3 сутки. Продукты коррозии на краю контакта металлов КПО без МКГ появляются на 1 сутки, с нанесенной МКГ без ИнК и содержащей ИнК продукты коррозии появляются на 3 сутки выдержки в КСТ.

Установлено, что наличие в составе МКГ ИнК способствует повышению коррозионной стойкости КПО из разнородных материалов и увеличению времени их стойкости в агрессивной среде. Предварительная визуальная оценка показала, что присутствие ИнК в составе МКГ увеличивает защитную способность при контактной коррозии с образованием коррозионных продуктов в среднем на 3 сутки выдержки в КСТ.

### **5.3 Оценка защитной способности модельной композиции герметика при анализе коррозионных поражений**

#### **5.3.1 Определение площади коррозионных поражений**

После выдержки КПО в КСТ образцы были очищены от МКГ, от кристаллов соли и продуктов коррозии для более детальной оценки поражений. Проведен оптический анализ поверхности образцов алюминиевого сплава Д16Т КПО и рассчитана площадь распространения коррозионных поражений в зависимости от контакта с разнородными материалами (таблица 5.7 и рисунок 5.6).

Таблица 5.7 – Распространение коррозии на алюминиевом сплаве Д16Т КПО после контакта с разнородными материалами

	30ХГСА без покрытия	ОТ4-1 без покрытия	30ХГСА Кд.	ОТ4-1 Ан.окс.	Углепластик
Без МКГ					
МКГ без ингибитора					
МКГ содержащий ХЦА					
МКГ содержащий тетраоксихромат цинка					
МКГ содержащий фосфат цинка					

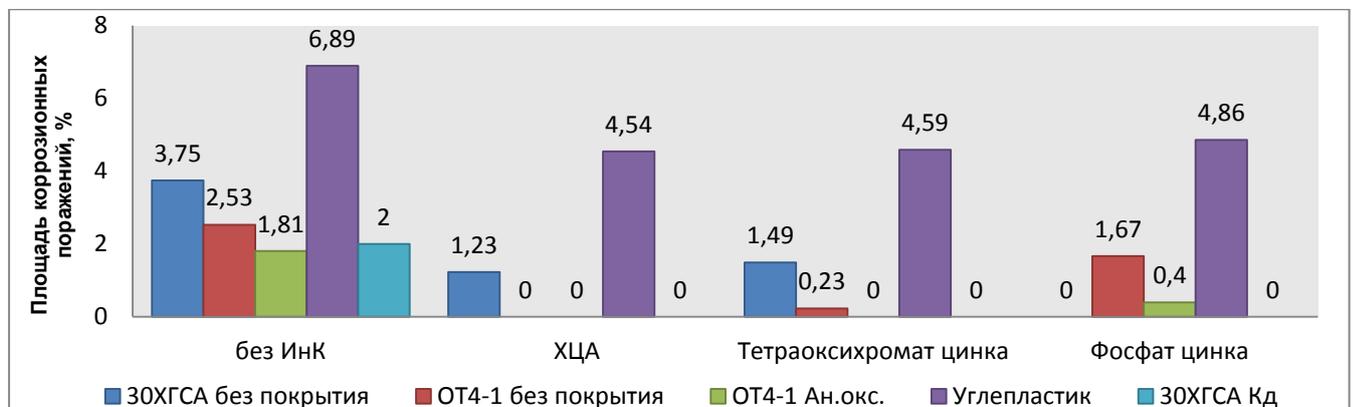


Рисунок 5.6 – Площадь коррозионных поражений на алюминиевом сплаве Д16Т после контакта с разнородными материалами в КСТ и нанесенными МКГ

Установлено, что увеличение коррозионных поражений на алюминиевом сплаве Д16Т возрастает в ряду: 30ХГСА Кд → ОТ4-1 Ан.окс. → ОТ4-1 → 30ХГСА → углепластик.

Стоит отметить, что образцы КПО без нанесенной МКГ имеют 100 % коррозионных поражений.

Установлено, что площадь распространения коррозии на образцах алюминиевого сплава с нанесенной МКГ без содержания ИнК при контакте с титановым сплавом ОТ4-1 Ан.окс. составляет 1,81 %; при контакте с конструкционной сталью 30ХГСА Кд составляет 2,00 %; при контакте с титановым сплавом ОТ4-1 без покрытия составляет 2,53 %; при контакте с конструкционной сталью 30ХГСА без покрытия составляет 3,75 %, при контакте с углепластиком составляет 6,89 %.

На образцах алюминиевого сплава с нанесенной МКГ, содержащей ХЦА, при контакте с титановым сплавом ОТ4-1 Ан.окс., с конструкционной сталью 30ХГСА Кд, с титановым сплавом ОТ4-1 без покрытия не происходит распространение коррозии к месту контакта металлов. При контакте с конструкционной сталью 30ХГСА без покрытия распространение коррозии составляет 1,23 %, при контакте с углепластиком - 4,54 %.

На образцах алюминиевого сплава с нанесенной МКГ, содержащей тетраоксихромат цинка, при контакте с титановым сплавом ОТ4-1 Ан.окс. и с конструкционной сталью 30ХГСА Кд коррозия не распространяется в сторону контакта металлов. При контакте с титановым сплавом ОТ4-1 без покрытия распространение коррозии составляет 0,23 %; при контакте с конструкционной сталью 30ХГСА без покрытия - 1,49 %, при контакте с углепластиком 4,59 %.

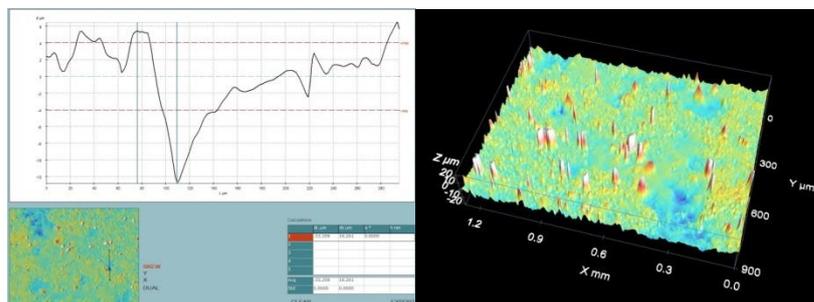
На образцах алюминиевого сплава с нанесенной МКГ, содержащей фосфат цинка, при контакте с конструкционной сталью 30ХГСА без покрытия и с конструкционной сталью 30ХГСА Кд коррозия не распространяется к месту контакта металлов. При контакте с титановым сплавом ОТ4-1 Ан.окс. распространение коррозии составляет 0,40 %; при контакте с титановым сплавом

ОТ4-1 без покрытия составляет 1,67 %; при контакте с углепластиком 4,86 % [49,77,92].

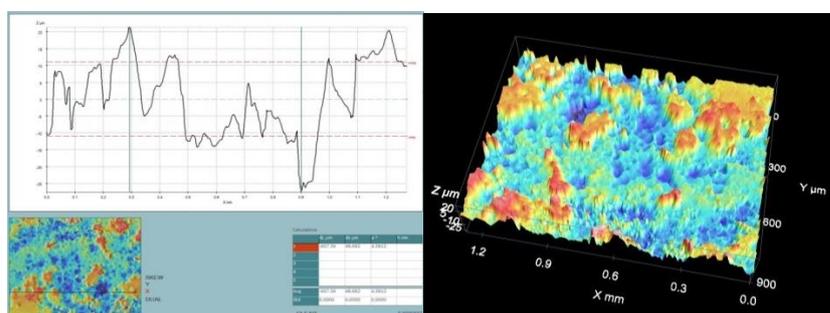
Установлено, что наибольшей эффективностью против распространения коррозии обладает МКГ, содержащий ХЦА. МКГ, содержащий тетраоксихромат цинка, показывает эффективность на титановых сплавах. МКГ, содержащий фосфат цинка, показывает эффективность на алюминиевом сплаве после контакта конструкционной сталью.

### 5.3.2 Определение глубины коррозионных поражений

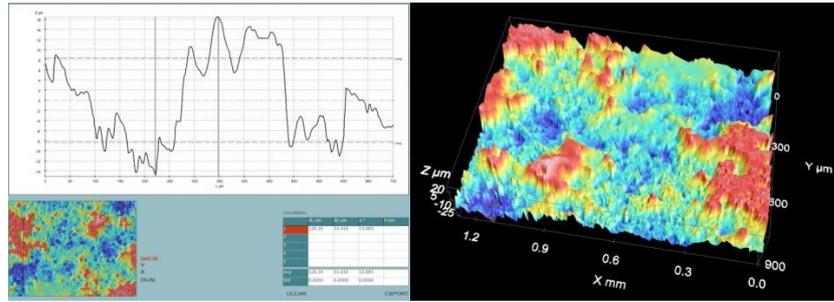
Для определения эффективности МКГ к предотвращению появления коррозии, а также глубины коррозионных поражений проведен анализ поверхности образцов алюминиевого сплава Д16Т после контакта с разнородными материалами. Результаты анализа представлены в таблице 5.8 и рисунках 5.7-5.11.



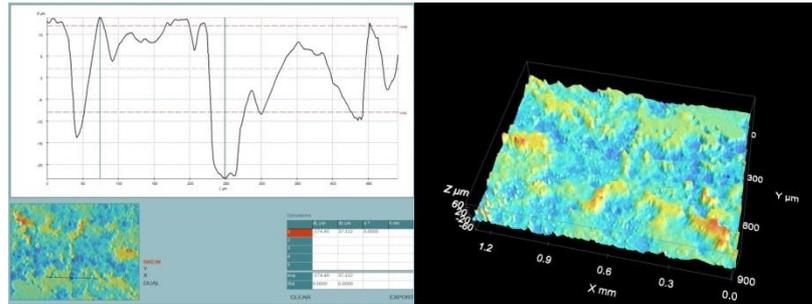
а



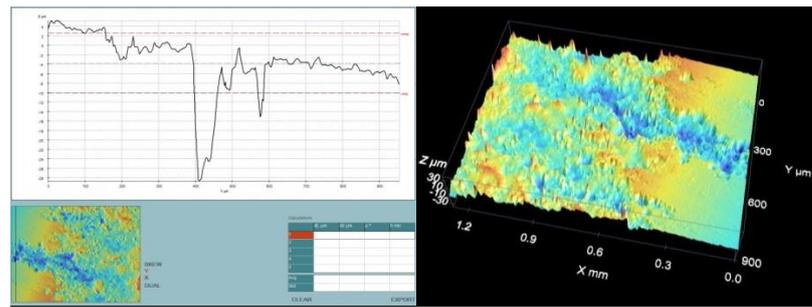
б



В

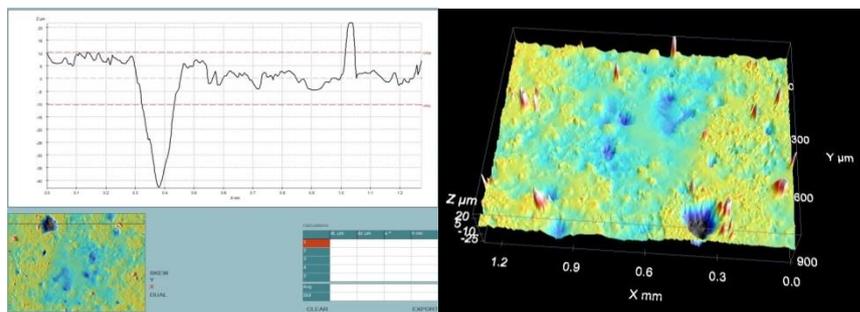


Г

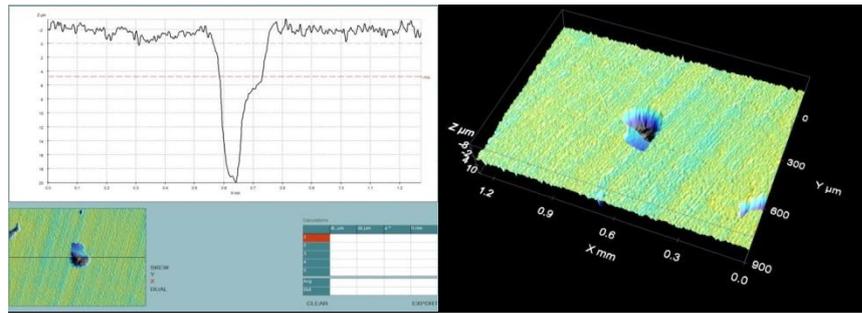


Д

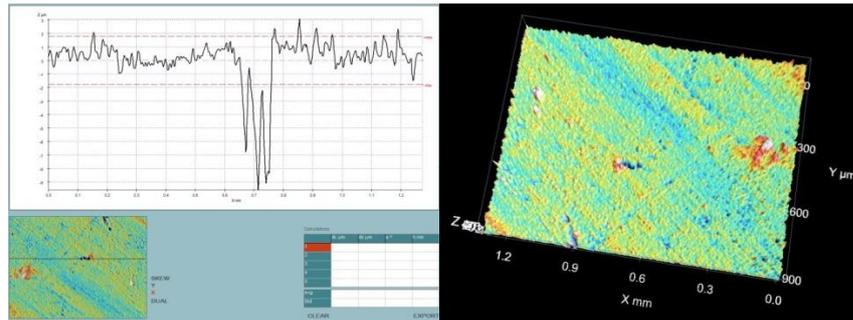
Рисунок 5.7 – Профиллограммы коррозионных поражений на алюминиевом сплаве Д16Т после контакта с углепластиком в КСТ: а - без МКГ; б - МКГ без ИнК; в - МКГ с ХЦА; г - МКГ с тетраоксихроматом цинка; д - МКГ с фосфатом цинка



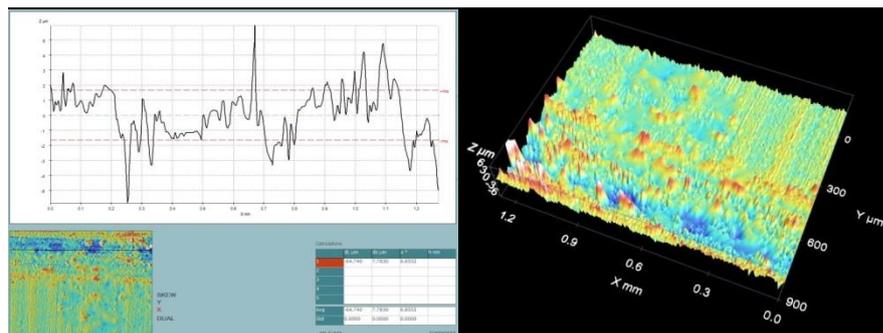
а



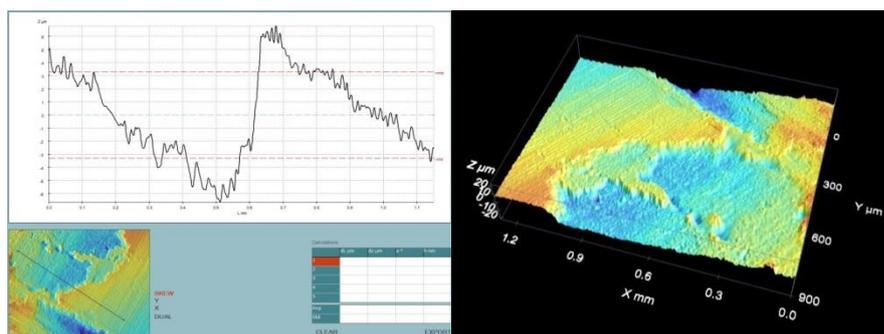
б



в

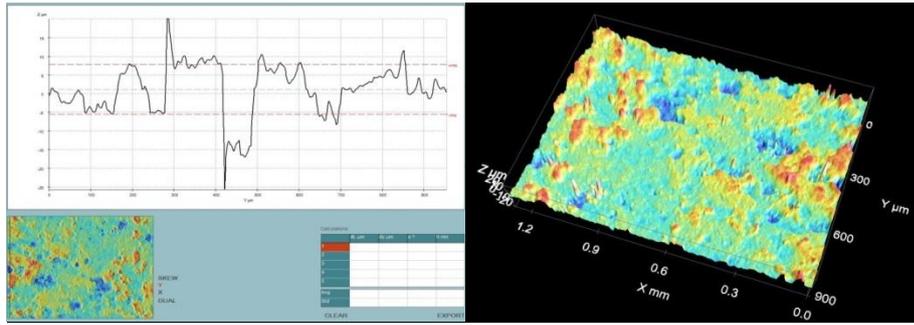


г

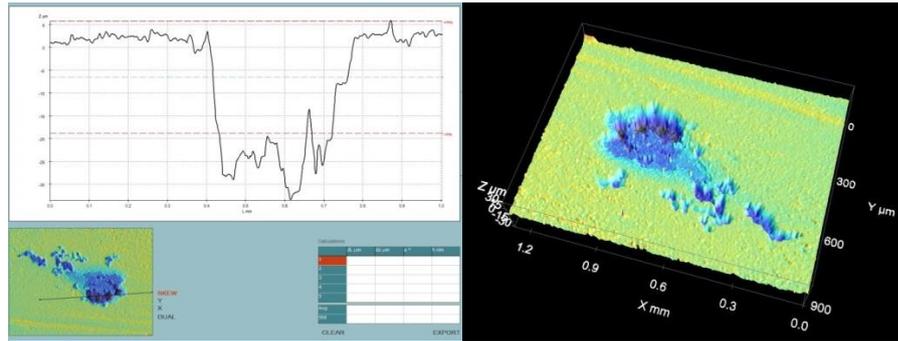


д

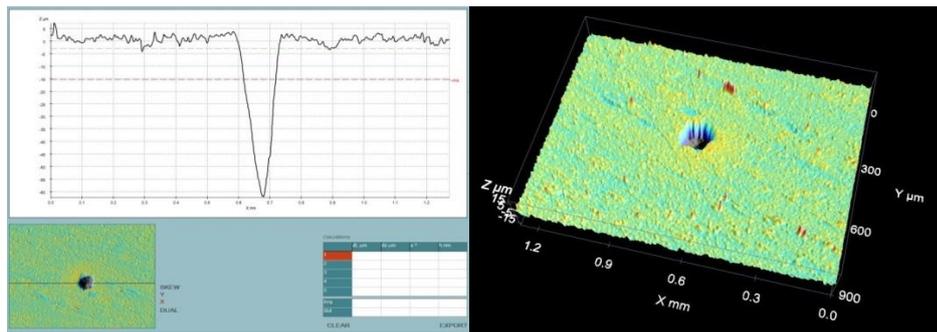
Рисунок 5.8 – Профиллограммы коррозионных поражений на алюминиевом сплаве Д16Т после контакта с ОТ4-1 без покрытия в КСТ: а - без МКГ; б - МКГ без ИнК; в - МКГ с ХЦА; г - МКГ с тетраоксихроматом цинка; д - МКГ с фосфатом цинка



а

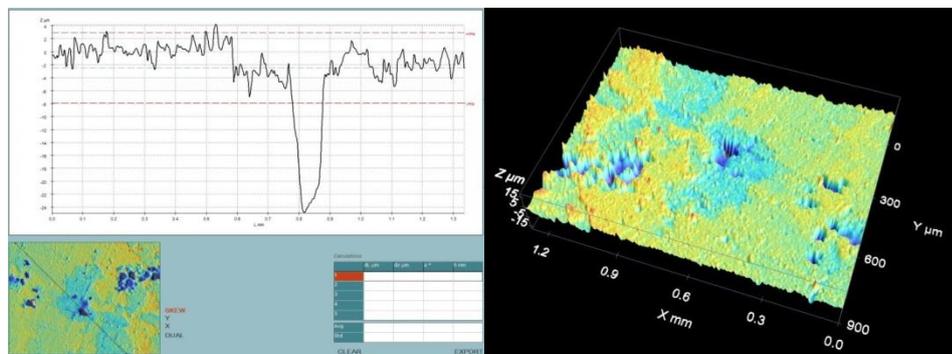


б

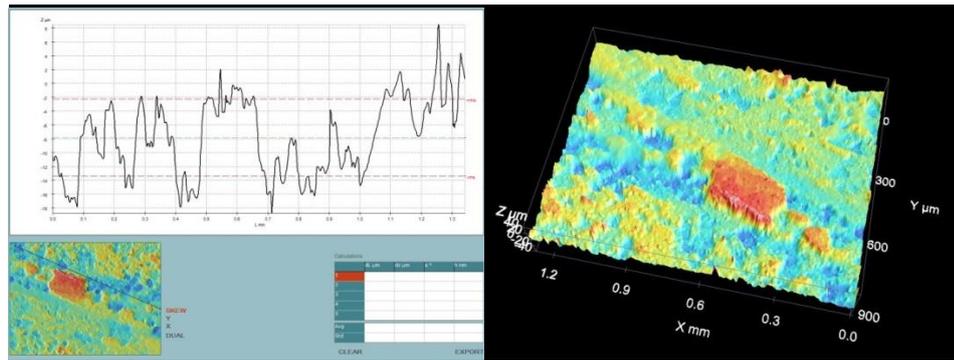


в

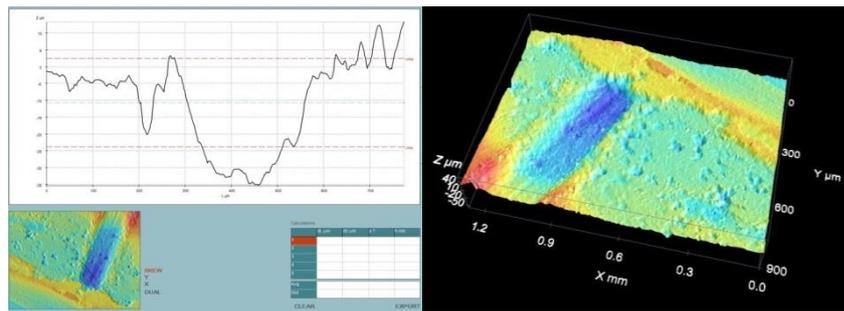
Рисунок 5.9 – Профиллограммы коррозионных поражений на алюминиевом сплаве Д16Т после контакта с ОТ4-1 Ан.окс. в КСТ: а - без МКГ; б - МКГ без ИнК; в - МКГ с фосфатом цинка.



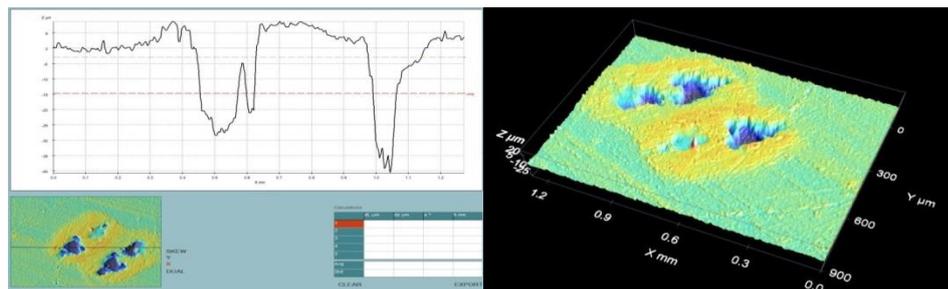
а



б

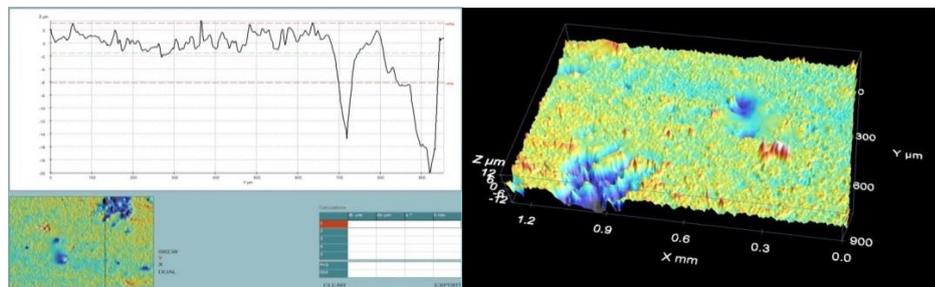


в

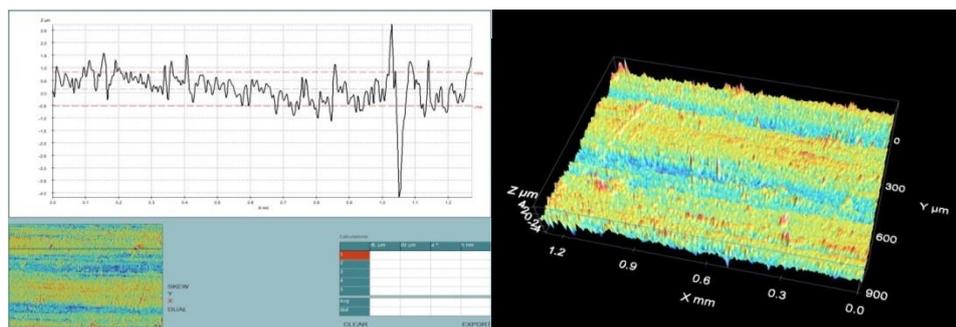


г

Рисунок 5.10 – Профиллограммы коррозионных поражений на алюминиевом сплаве Д16Т после контакта с 30ХГСА без покрытия в КСТ: а - без мкг; б - МКГ без ИнК. в - МКГ с ХЦА; г - МКГ с тетраоксихроматом цинка



а



б

Рисунок 5.11 – Профиллограммы коррозионных поражений на алюминиевом сплаве Д16Т после контакта с 30ХГСА Кд в КСТ: а - без МКГ; б - МКГ без ИнК

Таблица 5.8 – Коррозия на алюминиевом сплаве Д16Т после контакта с разнородными материалами

Контактный материал в КПО	МКГ	Глубина средняя, мкм	Глубина макс, мкм	Характер коррозии
углепластик	Без МКГ	*	126,4	Общая коррозия
	МКГ без ИНК	26,37	48,39	Общая коррозия по краю контакта
	МКГ, содержащая ХЦА	22,41	31,76	Общая коррозия по краю контакта
	МКГ, содержащая тетраоксихромат цинка	27,44	37,20	Общая коррозия по краю контакта
	МКГ, содержащая фосфат цинка	22,66	28,98	Множественное повреждение плакировки по краю контакта
титановый сплав ОТ4-1 без покрытия	Без МКГ	23,38	49,85	Общая коррозия
	МКГ без ИНК	-	8,45/22,27	Питтинги: 1 крупный и около 30 мелких
	МКГ, содержащая ХЦА	3,54	6,22	Единичные питтинги
	МКГ, содержащая тетраоксихромат цинка	7,78	9,04	Единичные питтинги (5 штук)
	МКГ, содержащая фосфат цинка	7,94	12,19	Повреждение плакировки по краю контакта
титановый сплав ОТ4-1 Ан.окс.	Без МКГ	26,44	34,67	Общая коррозия
	МКГ без ИНК	-	32,94	Единичные питтинги
	МКГ, содержащая ХЦА	-	-	Отсутствует
	МКГ, содержащая тетраоксихромат цинка	-	-	Отсутствует
	МКГ, содержащая фосфат цинка	-	65,31	Единичные питтинги
конструкционная сталь 30ХГСА без покрытия	Без МКГ	31,26	45,77	Единичные питтинги
	МКГ без ИНК	11,43	37	Повреждение плакировки по краю контакта
	МКГ, содержащая ХЦА	3,11	5,95	Мельчайшие питтинги
	МКГ, содержащая тетраоксихромат	18,73	26,61	Множество мелких коррозионных поражений

Контактный материал в КПО	МКГ	Глубина средняя, мкм	Глубина макс, мкм	Характер коррозии
	цинка			
	МКГ, содержащая фосфат цинка	-	-	Мелкое повреждение плакировки по краю
конструкционная сталь 30ХГСА Кд	Без МКГ	15,68	20,79	Общая коррозия
	МКГ без ИнК	4,11	4,56	Питтинги – 3 шт
	МКГ, содержащая ХЦА	-	-	Отсутствует
	МКГ, содержащая тетраоксихромат цинка	-	-	Отсутствует
	МКГ, содержащая фосфат цинка	-	-	Отсутствует
Примечание: * - условные размеры глубины коррозии т.к. поверхность контакта полностью прокорродировала				

По результатам анализа величины глубины коррозионных поражений, представленных в таблице 5.8 и рисунках 5.7-5.11 установлено:

При контакте алюминиевого сплава Д16Т с углепластиком наблюдается коррозия больше площади контакта. Учитывая, что глубина поражений высока и практически одинакова на всем месте контакта, было затруднительно определить точный уровень средней глубины коррозионных поражений. Максимальную глубину удалось измерить путем разницы толщины металла, таким образом, размер максимальной глубины поражений составлял 126,4 мкм. Установлено, что МКГ без ИнК снижает глубину коррозионных поражений. Наличие в МКГ ИнК также снижает глубину коррозионных поражений. Причем с ХЦА достигается наименьшее значение средней глубины, а с фосфатом цинка максимальной глубины поражений.

При контакте алюминиевого сплава Д16Т с титановым сплавом ОТ4-1 без покрытия наблюдается коррозия на площади контакта. МКГ без ИнК снижает глубину коррозионных поражений, обеспечивает снижение распространения коррозии, но не обеспечивает должной защиты от глубоких поражений, образуя питтинги. Наличие в МКГ ИнК снижает глубину коррозионных поражений и количество питтингов, причем с ХЦА наблюдаются единичные питтинги с максимальной глубиной 6,22 мкм.

При контакте алюминиевого сплава Д16Т с титановый сплав ОТ4-1 Ан.окс. наблюдается коррозия на площади контакта. МКГ без ИнК снижает глубину

коррозионных поражений, однако не обеспечивает максимальной защиты от появления питтингов. Наличие в МКГ ИнК незначительно снижает глубину коррозионных поражений, но значительно снижает количество участков, подвергшихся коррозии. МКГ, содержащие ИнК, полностью защищают место контакта, без образования коррозионных поражений.

При контакте алюминиевого сплава Д16Т с конструкционной сталью 30ХГСА без покрытия наблюдается коррозия больше площади контакта. МКГ без ИнК снижает глубину коррозионных поражений. Наличие в МКГ фосфата цинка позволяет полностью защитить место контакта, без образования коррозионных поражений. МКГ, содержащая ХЦА, незначительно уступает МКГ, содержащей фосфат цинка. На поверхности образуются мельчайшие питтинги. МКГ, содержащая тетраоксихромат цинка, уступает в защите от коррозии другим составам с ИнК.

При контакте алюминиевого сплава Д16Т с конструкционной сталью 30ХГСА Кд наблюдается коррозия на площади контакта. МКГ без ИнК значительно снижает глубину коррозионных поражений, однако не обеспечивает максимальной защиты от появления питтингов. МКГ, содержащие ИнК, полностью защищают место контакта, без образования коррозионных поражений.

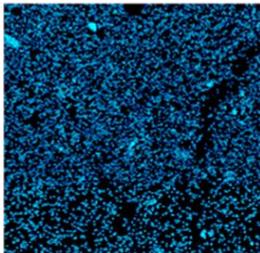
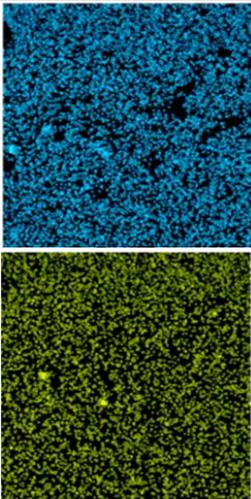
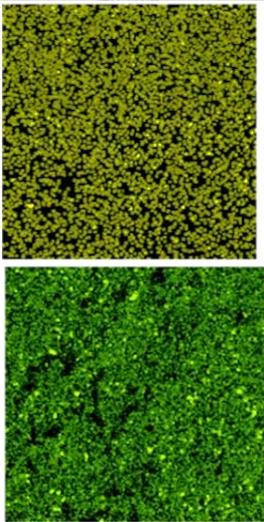
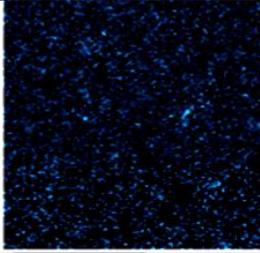
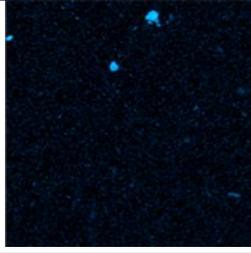
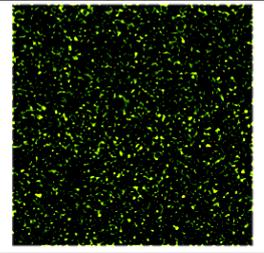
Установлено, что МКГ, содержащие ИнК, показывают эффективную защиту от распространения коррозии. Наибольшая защита от коррозии достигается при применении МКГ, содержащей ХЦА. МКГ, содержащая фосфат цинка, показывает эффективность защиты от коррозии алюминиевого сплава с конструкционной сталью. При контакте 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 [77,92].

На основании проведенных анализов и результатов и результатов таблицы 4.10 предполагается, что ИнК вымываются из МКГ на поверхность сплава, тем самым усиливая его защиту от коррозии.

#### 5.4 Исследование распределения ингибиторов коррозии в микроструктуре модельной композиции герметика на срезе после экспозиции в камере соляного тумана

На основании полученных результатов проведено исследование изменений ионов ИнК в образцах МКГ после экспозиции в КСТ 500 ч (таблица 5.9 и 5.10).

Таблица 5.9 – Рентгеноспектральная карта распределения хрома, фосфора и цинка в структуре среза МКГ, содержащей ИнК

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

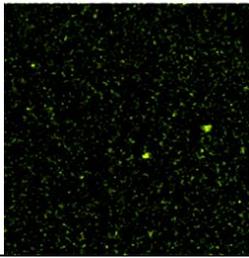
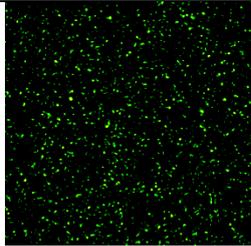
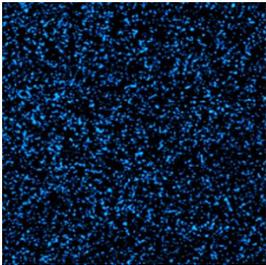
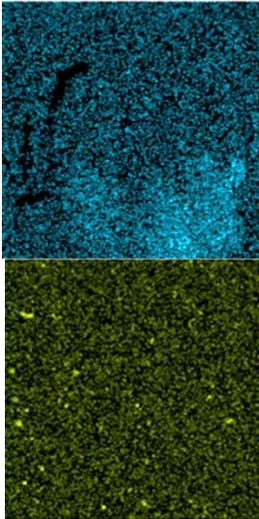
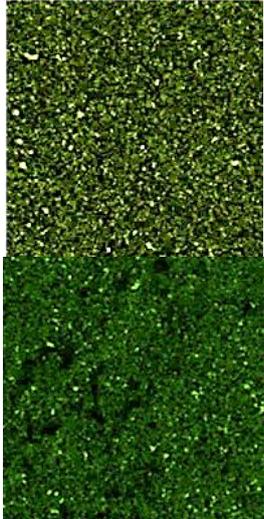
Образцы	Содержание ионов ИнК в микроструктуре МКГ		
	ХЦА, Cr	Тетраоксихромат цинка, Cr Zn	Фосфат цинка, Zn P
			
После испытаний (срез 3,0 мм)			

Таблица 5.10 – Процентное содержание ионов ИнК в микроструктуре МКГ, содержащей ИнК

	Процентное содержание ионов ИнК в микроструктуре МКГ, %		
	ХЦА, Cr	Тетраоксихромат цинка, Cr Zn	Фосфат цинка, Zn P
До испытаний (поверхность)	1,0 (Cr)	<u>1,7 (Zn)</u> 0,4 (Cr)	<u>1,1 (Zn)</u> 0,3 (P)
После испытаний (поверхность)	0,0 (Cr)	<u>0,0 (Zn)</u> 0,0 (Cr)	<u>0,0 (Zn)</u> 0,0 (P)
После испытаний (срез 1,5 мм)	0,5 (Cr)	<u>1,3 (Zn)</u> 0,3 (Cr)	<u>1,0 (Zn)</u> 0,3 (P)
После испытаний (срез 3 мм)	0,9 (Cr)	<u>1,3 (Zn)</u> 0,4 (Cr)	<u>1,1 (Zn)</u> 0,3 (P)

Установлено, что после выдержки образцов в КСТ на поверхности МКГ отсутствуют ионы ИнК.

В срезе толщиной 1,5 мм количество хромат-ионов в МКГ, содержащей ХЦА, снижается на 65 %. Количество хромат-ионов и цинк-ионов в МКГ, содержащей тетраоксихромат цинка, снижается на 40 и 35 % соответственно.

Количество цинк-ионов в МКГ, содержащей фосфат цинка, снижается на 30 %, количество фосфат-ионов в составе не изменилось.

В срезе толщиной 3,0 мм количество хромат-ионов в МКГ, содержащей ХЦА, снижается на 10 %. Количество хромат-ионов в МКГ, содержащей тетраоксихромат, практически не изменилось. Количество ионов цинка и фосфат-ионов в МКГ, содержащей фосфат цинка, не изменилось.

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 [79,111].

### **5.5 Механизм защиты модельной композиции герметика, содержащей ингибиторы коррозии**

По результатам исследований главы установлено:

– сила тока и напряжение в гальванической паре увеличивается в ряду: алюминиевого сплава Д16Т/ ОТ4-1 Ан.окс. → Д16Т/30ХГСА Кд → Д16Т/ ОТ4-1 → Д16Т/ 30ХГСА → Д16Т/ углепластик. Введение в раствор электролита водной вытяжки МКГ, содержащую ионы ИнК, способствует снижению силы тока и напряжения, возникающие в гальванической паре. ИнК показывают эффективность в снижении образования и распространения коррозии, однако наибольший эффект торможения коррозии увеличивается в ряду: фосфат цинка → тетраоксихромат цинка → ХЦА.

– по предварительной визуальной оценке было установлено, что наличие в составе МКГ ИнК способствует повышению коррозионной стойкости КПО из разнородных материалов и увеличению времени их стойкости в агрессивной среде. Предварительная визуальная оценка показала, что присутствие ИнК в составе МКГ увеличивает защитную способность от развития коррозии.

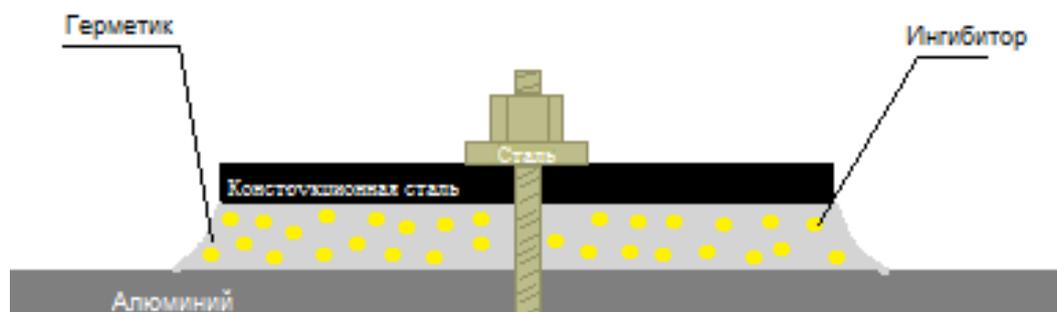
– по результатам анализа площади распространения коррозии установлено, что увеличение коррозионных поражений на алюминиевом сплаве Д16Т возрастает в ряду: 30ХГСА Кд → ОТ4-1 Ан.окс. → ОТ4-1 → 30ХГСА → углепластик. Наибольшей эффективностью против распространения коррозии

обладает МКГ, содержащая ХЦА. МКГ, содержащая тетраоксихромат цинка показывает эффективность на титановых сплавах и уступает по конструкционной стали и углепластику. МКГ, содержащая фосфат цинка, отстает от хромсодержащих МКГ. Однако, она показывает значения на алюминиевом сплаве лучше, чем у МКГ, содержащей тетраоксихромат цинка, после контакта конструкционной сталью.

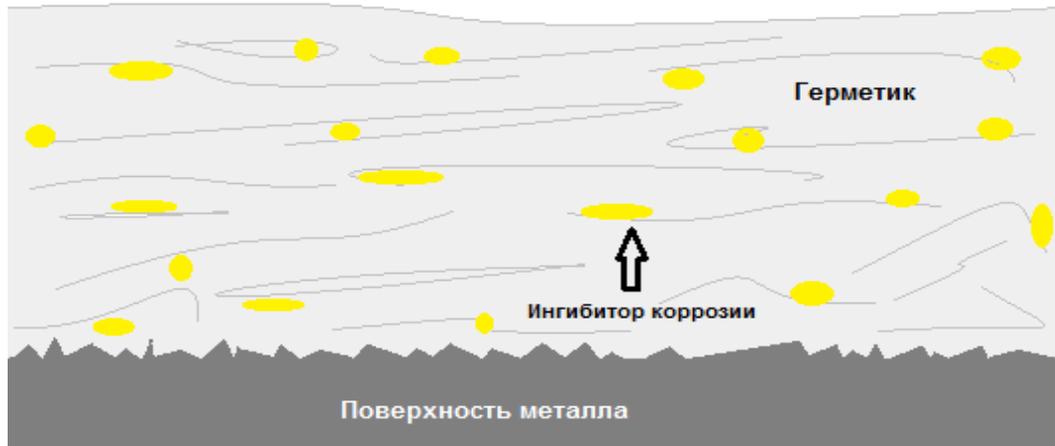
– по результатам анализа глубины коррозионных поражений установлено, что МКГ, содержащие ИнК, показывают эффективную защиту от распространения коррозии. Наибольшая защита от коррозии достигается при применении МКГ, содержащей ХЦА. МКГ, содержащая фосфат цинка, показывает эффективность защиты от коррозии 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.

– установлено, что ИнК вымываются из МКГ, тем самым обеспечивая и усиливая защиту от контактной коррозии материалов.

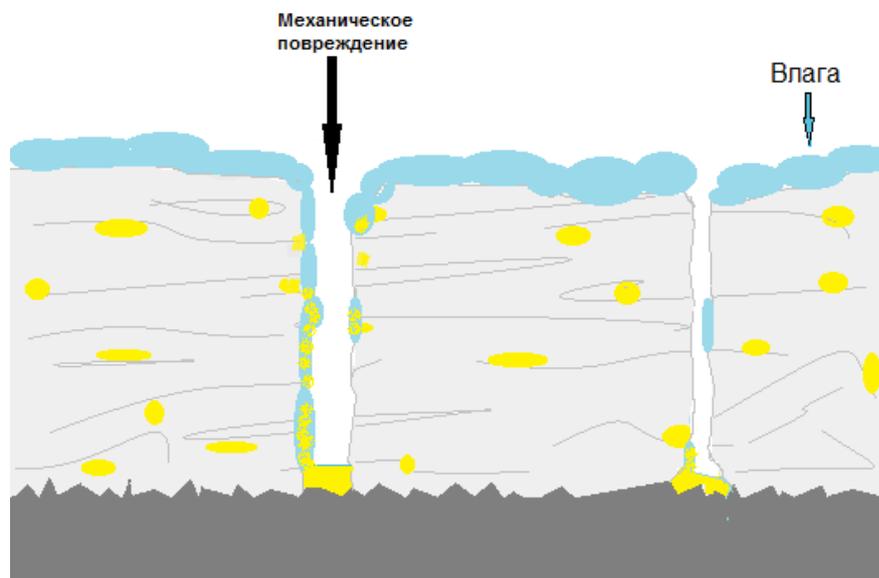
По результатам проведенных исследований механизм защиты ИнК коррозии в составе полисульфидного герметика представлен на рисунке 5.12 а-в.



а



б



в

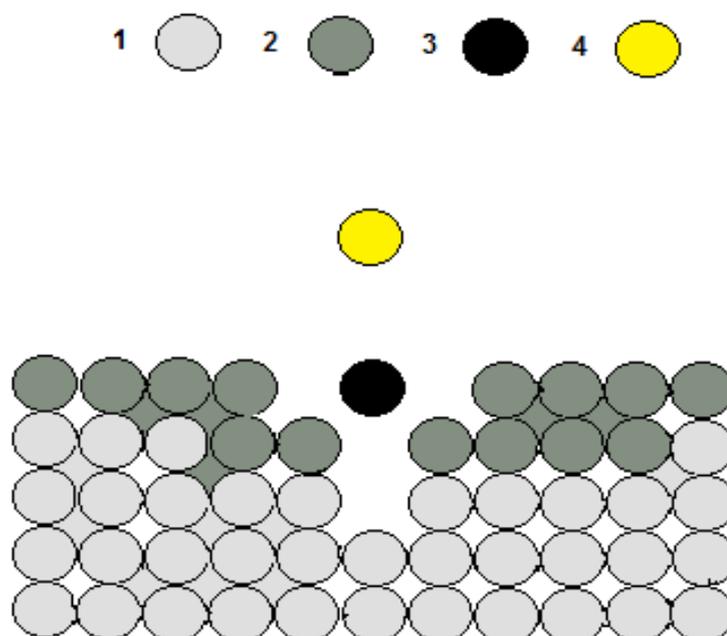
Рисунок 5.12 – Механизм противокоррозионной защиты полисульфидного герметика, содержащего ИнК: а - полисульфидный герметик, содержащий ИнК, нанесенный между двумя разнородными материалами; б - общий вид; в - вымывание ИнК из герметика на поверхность с образованием защитного слоя

В гальванической контактной паре (рисунок 5.12) 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 иного

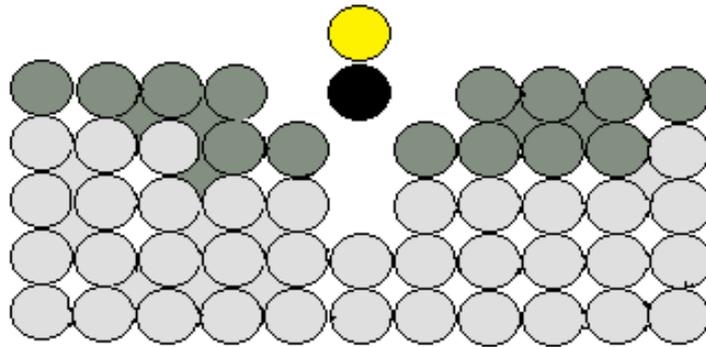
электролита, вызывающего контактную коррозию. При повреждении противокоррозионного герметика (рисунок 5.12 а, б) и т.д. в процессе эксплуатации при возникновении механических дефектов и попадании влаги в образовавшуюся трещину, ИнК вымывается в жидкость и попадает на защищаемую поверхность с образованием защитного слоя (рисунок 5.12 в) [49,92,111].

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 (рисунок 4.11) 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.

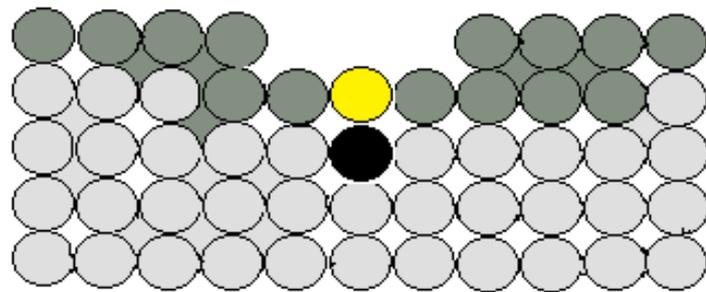
По результатам проведенных исследований, предпочтительным ИнК, обеспечивающим дополнительную защиту в составе МКГ, является ХЦА.



а



б



в

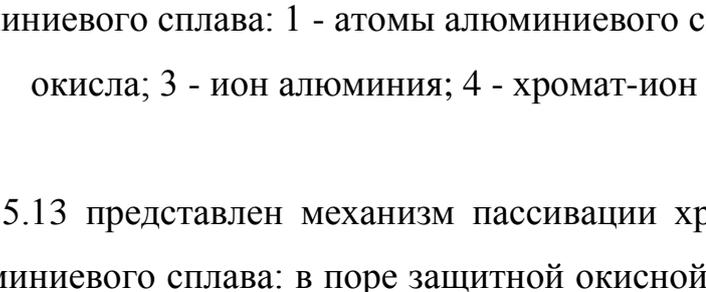
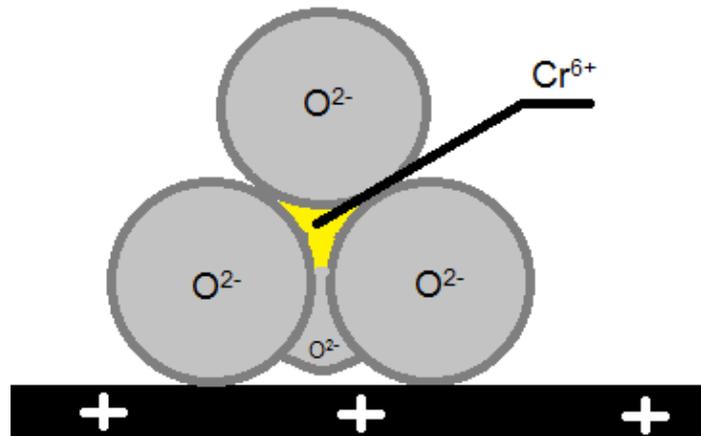


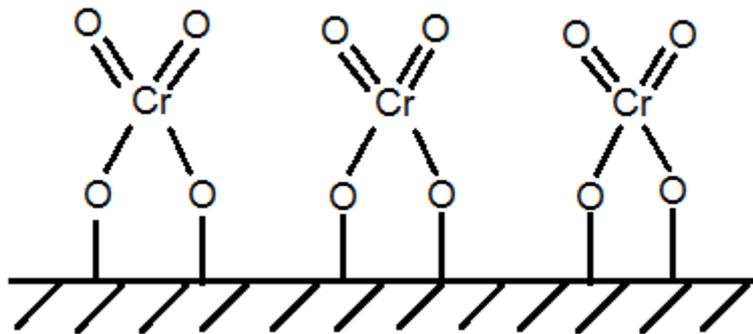
Рисунок 5.13 – Схематический механизм пассивации хромат-иона ХЦА на поверхность алюминиевого сплава: 1 - атомы алюминиевого сплава; 2 - молекулы окисла; 3 - ион алюминия; 4 - хромат-ион

На рисунке 5.13 представлен механизм пассивации хромат-иона ХЦА на поверхность алюминиевого сплава: в поре защитной окисной пленки хромат-ион реагирует с ионом алюминия (рисунок 5.13 а) с образованием нерастворимого соединения (рисунок 5.13 б) и препятствует дальнейшему распространению коррозии на поверхности алюминиевого сплава, осаждаясь и закрывая пору (рисунок 5.13 в).

Согласно литературным источникам [27,53], адсорбция хроматов на поверхности металла происходит с образованием поверхностного соединения. На рисунке 5.14 представлен механизм действия идентичного аниона, содержащего шестивалентный хром и расположенных вокруг в тетраэдрическом порядке ионов кислорода.



а



б

Рисунок 5.14 – Схематический механизм пассивации хромат-иона ХЦА на поверхность алюминиевого сплава: а - электростатическое взаимодействие;

б - образование поверхностного соединения

Расположение происходит таким образом, что в центре хромат-иона сосредоточен сильно положительный заряд, который притягивает электроны на поверхности алюминиевого сплава, придавая своего рода неподвижность аниону. Ионы кислорода оказывают аналогичное действие на ионы металла, что приводит к замедлению коррозии.

## **Глава 6 Изготовление герметика с противокоррозионными свойствами**

На основании результатов, полученных в главе 3-5.5, 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 пропусклся 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.

Для исследований свойств противокоррозионного герметика количество компонента Б было 12 масс. ч.

В таблице 6.1-6.3 приведены свойства противокоррозионного герметика. Образцы на тропикостойкость выдерживались в течение 90 сут. с периодическим съемом в тропической камере в соответствии с СТП 1-595-20-100-2002. Суточный режим камеры: 8 часов при температуре  $50 \pm 5$  °С и относительной влажности 98

$\pm 2 \%$ , 12 часов при температуре  $20 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$  и относительной влажности  $98 \pm 2 \%$ , 4 часа при температуре  $50 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$  и относительной влажности  $50 \pm 10 \%$ . Грибостойкость образцов герметика марки ВГМ-17 проводили по ГОСТ 9.049-91.

Физико-механические свойства материалов после воздействия топлива ТС-1 и дистиллированной воды ГОСТ 9.068-76, метод А, Б 1.

Таблица 6.1 – Механические свойства образцов герметика после воздействия агрессивных сред

Наименование характеристик	До испытаний	Влага + микологическая среда	Тропикостойкость			После облива топливом ТС-1 при $23 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 суток	После облива водой при $23 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 суток
			через 30 суток	через 60 суток	через 90 суток		
Условная прочность при растяжении, МПа	<u>2,6</u> 2,1 – 3,1	<u>2,2</u> 1,9 – 2,3	<u>2,3</u> 2,0 – 2,6	<u>2,5</u> 2,4 – 2,7	<u>2,5</u> 2,4 – 2,6	<u>2,0</u> 2,0 – 2,1	<u>1,5</u> 1,3 – 1,5
Относительное удлинение при разрыве, %	<u>307</u> 203 – 435	<u>240</u> 215 – 268	<u>190</u> 173 – 211	<u>187</u> 162 – 212	<u>196</u> 180 – 209	<u>182</u> 187÷191	<u>256</u> 208 – 298
Прочность связи при отслаивании герметика от алюминиевого анодированного сплава Д16АТ, кН/м	<u>3,0</u> <u>2,9 – 3,1</u> (СГ)	<u>5,0</u> 4,3 – 5,5 (СГ)	<u>3,4</u> 2,9 – 3,7 (СГ)	<u>3,8</u> 3,4 – 4,1 (СГ)	<u>3,9</u> 3,5 – 4,5 (СГ)	<u>3,4</u> 3,2 – 3,8 (СГ)	<u>3,3</u> 3,2 – 3,5 (СГ)
Твердость по Шору А, усл. ед.	<u>51</u> 50 – 52	<u>43</u> 43 – 44	<u>43</u> 42 – 44	<u>53</u> 52 – 53	<u>53</u> 52 – 53	<u>43</u> 42 – 43	<u>37</u> 37 – 37

Таблица 6.2 – Прочность связи при отслаивании герметика от материалов по ГОСТ 21981-76

Наименование характеристик	Прочность связи при отслаивании ВГМ-17 от материала, кН/м
алюминиевый анодированный сплав Д16АТ	<u>3,0</u> <u>2,9 – 3,1</u> (СГ)
алюминиевый сплав 1163	<u>3,6</u> <u>3,3 – 3,8</u> (СГ)
алюминиевый сплав Д16АТ с грунтовкой ЭП-0215 и эмалью ЭП-140	<u>3,2</u> 2,9 – 3,4 (СГ)
конструкционная сталь 30ХГСА Ц6 фос. окс. с подслоем П-9	<u>3,2</u> <u>2,9 – 3,5</u>

Наименование характеристик	Прочность связи при отслаивании ВГМ-17 от материала, кН/м
	(СГ)
конструкционная сталь 30ХГСА Кд 6 Фос. Окс нхр. с подслоем П-9	$\frac{3,2}{2,9 - 3,5}$ (СГ)
титановый сплав ОТ4-1 с подслоем П-9	$\frac{3,5}{3,1 - 3,9}$ (СГ)
углепластик с грунтовкой ВГ-36	$\frac{3,3}{3,1 - 3,8}$ (СГ)
углепластик с грунтовкой ЭП-0215	$\frac{3,5}{3,1 - 3,9}$ (СГ)

Таблица 6.3 – Сравнение свойств антикоррозионного герметика по сравнению с зарубежным аналогом – P/S 870 В-2 (США)

Наименование свойств	Марка материала		Квоты превосходства
	Противокоррозионный герметик	P/S 870 В-2	
Относительное удлинение при разрыве, %	307	200	в 1,5 раза
Экспозиция в КСТ без коррозионных поражений образцов из стали 30ХГСА и алюминиевого сплава Д16АТ, ч, без коррозионных поражений	960	670	на 43 %

По результатам испытаний установлено, что противокоррозионный герметик имеет квоту превосходства с зарубежным аналогом и показывает высокие прочностные свойства и адгезионные свойства к поверхности.



Рисунок 6.1 – Герметик марки ВГМ-17

Разработана технология изготовления антикоррозионного герметика для поверхностной и внутришовной герметизации клёпанных, сварных и болтовых соединений конструкций авиационной техники, обеспечивающего дополнительную противокоррозионную защиту, в том числе от контактной коррозии, работающих в диапазоне температур от минус 60 до плюс 130 °С в среде воздуха. Герметик присвоена марка ВГМ-17 (рисунок 6.1) [77,92,111,112].

## Выводы

1. Исследованы меркаптосодержащие олигомеры с различным содержанием SH-групп и выбран в качестве матрицы противокоррозионного герметика тиokol марки TP-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 С1. 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 использованных источников

1. Ракова Т.М., Козлова А.А., Нефедов Н.И., Лаптев А.Б. Исследование влияния органических и неорганических ингибиторов коррозии на коррозионное растрескивание высокопрочных сталей // Труды ВИАМ. 2017. № 6 (54). С. 12.
2. Лаптев А.Б., Николаев Е.В., Колпачков Е.Д. Термодинамические характеристики старения полимерных композиционных материалов в условиях реальной эксплуатации // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 3 (52). С. 80-88.
3. Демонис И. М., Петрова А. П., Лукина Н. Ф., Елисеев О. А. ВИАМ - научный центр авиационного материаловедения // Клеи. Герметики. Технологии. 2012. № 5. С. 3-7.
4. Бейлин. Л. А., Мейер А. А. Ремонт самолетов, вертолетов и авиационных двигателей. Учеб. пос. для сред. учеб. заведений ГА. – М.: Транспорт, 1966. – 428 с.
5. Ремонт и техническая эксплуатация лесотехнического оборудования. – Л.: Агропромиздат. ленингр. отд., 1989. – 312 с.
6. Кривушина А.А., Горяшник Ю.С. Способы защиты материалов и изделий от микробиологического поражения (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 2 (47). С. 80-86. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-80-86.
7. Войтович В.А., Мокеева Л.Н. Биологическая коррозия. М.: Знание, 2000. С. 70.
8. Odnevall Wallinder I., Leygraf C. Seasonal variations in corrosion rate and runoff rate of copper roofs in an urban and a rural atmospheric environment//Corros. Sci. 2001. V. 43. №12. P. 2379-2396.
9. Войнов С.И., Железина Г.Ф., Павловская Т.Г., Волков И.А. Проблема контактной коррозии при создании слоистых металлополимерных композиционных материалов на основе алюминия и углепластика // Вопросы материаловедения. 2016. №1 (85). С. 127-133.

10. Wang W.X., Takao Y., Matsubara T. Galvanic corrosion-resistant carbon fiber metal laminates // Proceedings of 16th International Conference on Composite Materials. 2007. P. 1-10.
11. Антипов В. В.. Новые крылатые материалы// Наука и жизнь. № 6. 2012. С. 22-23
12. Головин Ю. И. Введение в нанотехнику: учебное пособие. Москва: Машиностроение, 2007. – 496 с.
13. El Din A.M.S., El-Dahshan M.E., El Din A.M.T. Bio-film formation on stainless steels. Part 2. The role of seasonal changes, seawater composition and surface roughness //Desalination. 2003. V. 154. №3. P. 267-276.
14. Гребеньков О.А. Конструкция самолетов. М.: Машиностроение, 1984. – 238 с.
15. 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.
16. Егер С.М., Мишин В.Ф., Лисейцев Н.К. Конструкция самолетов. М.: Машиностроение, 1983. – 616 с.
17. Житомирский Г. И. Конструкция самолетов М.: Машиностроение, 1995. – 416 с.
18. 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: 17.01.2025).
19. Шульженко М.Н. Конструкция самолетов. М.: Машиностроение, 1971. – 416 с.
20. Улиг Г.Г., Ревы Р.У. Коррозия и борьба с ней. – Л.: Химия, 2000. С. 30-35.

21. Тапаева А. П. Методы защиты от коррозии // Молодой ученый. 2014. № 1 (60). С. Т.2. 5-7. URL: <https://moluch.ru/archive/60/8920/> (дата обращения: 08.06.2025).
22. Дмитриева Ю.А. Николай Ильич Камов и его вертолеты // Актуальные проблемы авиации и космонавтики. 2018. № 4 (14). С. 553–554.
23. Watanabe M., Higashi Y., Tanaka T. Differences between corrosion products formed on copper exposed in Tokyo in summer and winter//Corros. Sci. 2003. V. 45. №7. P. 1439-1453.
24. Боргест Н.М., Данилин А.И., Комаров В.А. Краткий словарь авиационных терминов. - М.: Издательство МАИ, 1992. – 220 с.
25. Botelho E.C., Campos A.N., de Barros E. et al. Damping behavior of continuous fiber/metal composite materials by the free vibration method // Composites. Part B. 2006. Vol. 37. P. 255–263.
26. Freischmidt G., Coultts R.S.P., Janardhana M.N. Aluminium/lithium alloy-CFRP hybrid laminate – fabrication and properties // Advanced composites '93: proceedings of ICACM. 1993. С. 491–494.
27. Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии. Под ред. И.В. Семеновой. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. – 336 с.
28. Krivilev M.D. Application of some inhibitors for improving the corrosion resistance of ceramic coatings deposited on non-alloy steel by short-pulse laser treatment // Int. J. Corros. Scale Inhib., 2020, 9, No. 1, 44–55. DOI: 10.17675/2305-6894-2020-9-1-3.
29. Kuznetsov Yu.I. Triazoles as a class of multifunctional corrosion inhibitors. Review. Part II. 1,2,3-Benzotriazole and its derivatives. Iron and steels // Int. J. Corros. Scale Inhib., 2020, 9, No. 3, 780–811. DOI: 10.17675/2305-6894-2020-9-3-1.
30. 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. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-76-87
31. Лабутин А.Л. Антикоррозионные и герметизирующие материалы на основе синтетических каучуков. Л.: Химия, 1982. С. 203-212.

32. Зайцева Е.И., Донской А.А. Новые полисульфидные герметики для авиационной промышленности // Клеи. Герметики. Технологии. 2009. № 3. С. 18-23.
33. Олейник С. В., Руднев В. С., Кузенков Ю. А. и др. Ингибиторы коррозии в ПЭО-покрытиях на алюминиевых сплавах // Коррозия: материалы, защита. 2013. № 11. С. 35-39.
34. Вигдорович В. И., Стрельникова К. О. Критерии оценки защитной эффективности ингибиторов коррозии // Конденсированные среды и межфазные границы. 2011. Т. 13. № 1. С. 24-28.
35. Карпов В. А., Якубовская Т. О, Малахов Е. В. И др. / Исследование защитной эффективности пленок ЗИРАСТ // Климатическая и биологическая стойкость материалов, Москва-Ханой. 2003. № 1 С.1-3
36. Антипов В.В. Сенаторова, О.Г., Лукина Н.Ф. и др. Слоистые металлополимерные композиционные материалы //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 226-230.
37. Железина Г.Ф. Конструкционные и функциональные органопластики нового поколения//Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №4. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 27.02.2025).
38. Калачев Б.А. Физические свойства и металловедение титана,- М.: Металлургия, 1976 – 184 с.
39. Титановые сплавы в машиностроении. / Под ред. Г.И. Копырииа. - Л.: Машиностроение, 1977 – 248 с.
40. Меркулова Ю. И., Кузнецова В. А., Новикова Т. А. Исследование свойств системы лакокрасочного покрытия на основе фторполиуретановой эмали и грунтовки с пониженным содержанием токсичных пигментов // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2019. № 5. Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 04.03.2025 г.). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-5-68-75
41. Каблов Е. Н., Семенова Л. В., Еськов А. А., Лебедева Т. А. Комплексные системы лакокрасочных покрытий для защиты металлических полимерных композиционных материалов, а также их контактных соединений от

воздействия агрессивных факторов // Лакокрасочные материалы и их применение. 2016. № 6. С. 32-35.

42. Alwash A. H., Fadhil D. H., Ali A., Abdul-Hameed F., Yousif E. Inhibitive effect of atenolol on the corrosion of zinc in hydrochloric acid // *Rasayan J. Chem.* 2017. V. 10 (3). P. 922-928.

43. Козлова Л.С., Сибилева С.В., Чесноков Д.В., Кутырев А.Е. Ингибиторы коррозии (обзор)//Авиационные материалы и технологии. 2015. №2 (35). С. 67-75. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-67-75

44. Кашковский Р.В., Кузнецов Ю.И. Об оценке вкладов пленки продуктов коррозии и ингибитора в общий защитный эффект //Коррозия: материалы, защита. 2013. №3. С. 20-26.

45. Антропов Л.И., Макушин Е.М., Панасенко В.Ф. Ингибиторы коррозии металлов. К.: Техника. 1981. –183 с.

46. 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

47. Вагапов Р.К. Об ингибиторной защите оборудования добывающих нефтяных скважин //Коррозия: материалы, защита. 2007. №10. С. 9-13.

48. Bethencourt M., Botana F., Calvino J., Marcos M., Rodriguez-Chacon M., Lanthanide compounds as environmentally-friendly corrosion inhibitors of aluminium alloys: A review // *Corr Sci*, 40, 1803-1819, 1998.

49. 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 // *Polimer Science, Series D*. 2024. Vol. 17, No.2 P.315-321. DOI: 10.1134/s01995421224700527

50. Галямов И. И., Галимов М. Р., Андриянов О. П. Моделирование начальной стадии формирования защитного слоя ингибитора коррозии методом молекулярной динамики // Автоматизация, телемеханизация и связь в нефтяной промышленности. 2011. № 9. С. 44-45.

51. Розенфельд И.Л., Рубинштейн Ф.И. Антикоррозионные грунтовки и ингибированные лакокрасочные покрытия. М.: Химия, 1980. С. 95-112.
52. 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
53. Жук Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов. М.: Металлургия, 1976. – 472 с.
54. Данякин Н.В., Сигида А.А. Современные летучие ингибиторы атмосферной коррозии (обзор) // *Auditorium*. 2017. № 1 (13). С. 131-137.
55. Seilova T.B., Akatyev N.V. Narrow-leaved pepperwort (*lepidium ruderales* l.) from western KAZAKHSTAN - a new “green” corrosion inhibitor for carbon steel // *Bulletin WKU*. 2023. № 2 (90). С. 172-182.
56. Каюшников С.Н., Прокопчук Н.Р., Усе Е.П., Алфимов И.В. Исследование влияния цинксодержащих технологических добавок на технические свойства резин // *Вестник технологического университета*. 2017. Т.20. №6 С.36–40
57. Chalmers, T.W. / *Studies of deterioration of coatings for collapsible fuel tanks* // *Virginia*. 1974. V. 44. P. 41-43.
58. Аминова Э.К., Фомина В.В., Гайсина В.Н., Попова А.В. / Ингибиторы кислотной коррозии в химической технологии топлива и высокоэнергетических веществ на основе солей сульфатированных амидов олеиновой кислоты // *Электронный научный журнал Нефтегазовое дело*. 2020. № 1. С. 250-259.
59. Лакокрасочные покрытия. История авиационного материаловедения: ВИАМ - 75 лет поиска, творчества, открытий / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: Наука, 2007. С. 326.
60. Fiaud C. *Theory and Practice of Vapour Phase Inhibitors*, // *A Working Party Report on Corrosion Inhibitors*. London, U.K., The Institute of Materials, 1994, P.1-11.
61. Андреев И. Н., Новосельский И. М., Хакимов М. Г. К кинетической теории пассивации анодно растворяющихся металлов. II. Стационарные

поляризационные кривые в случае параллельного образования нескольких оксидов // Электрохимия. 1971. Т. 7. № 7. С. 1004-1008.

62. Каблов Е.Н., Каримова С.А., Семенова Л.В. Коррозионная активность углепластиков и защита металлических силовых конструкций в контакте с углепластиком // Коррозия: материалы, защита. 2011. №12. С. 1–7.

63. Шарова И. А., Петрова А. П. Обзор по материалам международной конференции по клеям и герметикам (WAC-2012, Франция) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. № 8. ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru>.

64. Петрова А.П., Донской А.А. Клеящие материалы. Герметики: справочник. СПб.: Профессионал, 2008. 589 с.

65. Мухаметов Р.Р., Петрова А.П. Термореактивные связующие для полимерных композиционных материалов (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 3 (56). С. 48-58. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-48-58

66. Герметизирующие полимерные материалы / Л. С. Пинчук, А. С. Неверов, М.: Машиностроение, 1995г. – 160 с.

67. Kiran Pulidindi, Kunal Ahuja. Рынок аэрокосмических герметиков - (силикон, фторсиликон, полиакрилат, полиуретан, полисульфид), по применению (топливный бак, планер, ремонт линии полета, лобовое стекло и фонарь самолета, фюзеляж), по самолетам, по каналам сбыта и прогнозу, 2024–2032 гг. // URL: <https://www.gminsights.com/> (дата обращения: 20.03.2025).

68. Гайдук А.А., Кобленц А.З. Состояние российского рынка герметиков в 2009-2012 годах и прогноз развития рынка до 2020 года // Информационно-аналитическое агенство «Хим-Курьер».

69. Перова М.С., Хакимуллин Ю.Н. Анализ рынка эластомерных композиций для герметизации стеклопакетов // Строительные материалы. 2010. №1. С. 28-31.

70. Тюлин А.В. Акриловый герметик Патент на изобретение RU 2207360 С2, 27.06.2003.

71. Минаков В.Т., Савенкова А.В., Донской А.А. Кремнийорганические герметики //Российские полимерные новости. 2003. V. 8. №4. С. 37-41.

72. Pohmer K., Steinberger H. Silicone rubbers: innovative - high performance - efficient // *Organosilicon Chemistry IV*. Wiley-VCH. 2000. P. 699-709.
73. Донской А.А., Баритко Н.В. Фторсилоксановые герметики для авиационной промышленности // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2005. № 10. С. 10-15.
74. Герасимов Д.М., Елисеев О.А., Тишкин И.С. Фторсилоксановые герметики // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2013. № 3. С. 15-17.
75. Тимакова К.А., Логинова С.Е., Панов Ю.Т. Одно- и двухкомпонентные полиуретановые герметики // *Современные наукоемкие технологии*. 2013. № 8-1. С. 107-108.
76. Хакимуллин Ю. Н. [и др.]. Герметики на основе полисульфидных олигомеров: синтез, свойства, применение: [монография]; Казанский гос. технологический ун-т, ОАО "Казанский з-д синтетического каучука". – Москва: Наука, 2007.
77. 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.
78. Макущенко И.С. Исследование влияния различных ингибиторов коррозии на свойства полисульфидных герметиков // *XXVI Туполевские чтения (школа молодых ученых). Материалы Международной молодёжной научной конференции. Сборник докладов*. Казань, 2023. С. 363-368.
79. 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.
80. 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, 10 декабря 2021 года. Москва: Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов Национального исследовательского центра "Курчатовский институт", 2021. С. 25-41.

81. Хакимуллин Ю. Н., Палютин Ф. М., Хозин В. Г. Отверждающиеся герметики на основе олигомеров в строительстве // Строительные материалы. 2005. № 10. С. 69-74.

82. Аверко-Антонович Л.А., Кирпичников П.А., Смыслова Р.А. Полисульфидные олигомеры и герметики на их основе. Л.: Химия, 1983. –128с.

83. Минкин В. С., Хакимуллин Ю. Н., Дебердеев Т. Р., Берлин А. А. Влияние природы отвердителя на особенности образования вулканизационных сеток в полисульфидных герметиках // Клеи. Герметики. Технологии. 2009. № 4. С. 22-26.

84. Хакимуллин Ю. Н., Куркин А. И., Нефедьев Е. С. [и др.] Материалы на основе тиоуретановых композиций: синтез, структура, свойства // Известия Волгоградского государственного технического университета. 2008. № 1(39). С. 5-27.

85. 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, Суздаль, 19–24 сентября 2022 года / Отв. редактор М.П. Березин. Том 2. – Москва-Суздаль-Черноголовка: Общество с ограниченной ответственностью "Сам Полиграфист", 2022. – С. 132.

86. «AR-полимер» - тиолсодержащий уретановый полимер. URL: <https://polymix.pro/products/arpolymer>. (дата обращения: 24.03.2025).

87. Иноземцев С. С., Королев Е. В., Чонг Т. Д. Прочность связей AR-полимера при самовосстановлении асфальтобетона // Перспективные задачи инженерной науки: Сборник статей XIV Международного научного форума, Москва, 17 мая 2023 года. Москва: ООО «Инженерный центр «Импульс»,

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)", 2023. С. 176-180.

88. ТНЮКОЛ LP URL: <https://www.torayfinechemicals.com/english/products/poly/index.html> (дата обращения: 24.03.2025).

89. Патент № 2591155 С2 Российская Федерация, МПК С08К 3/04, С08L 81/02, С08L 81/04. Композиции с серосодержащим полимером и частицами графенового углерода: № 2014148593/05: заявл. 26.04.2013: опубл. 10.07.2016 / Л. Г. Андерсон, Д. Б. Эсэй, Ч. Х. Хун, Н. Р. Ваньер; заявитель ППГ ИНДАСТРИЗ ОГАЙО, ИНК.

90. Патент № 2574399 С2 Российская Федерация, МПК С07С 323/12, С08G 75/02, С08G 75/14. Серосодержащий полимер с концевыми галогеновыми группами : № 2014106224/04 : заявл. 06.07.2012 : опубл. 10.02.2016 / Ю. Хамада, Я. Суга, К. Этигоя [и др.] ; заявитель ТОРАЙ ФАЙН КЕМИКАЛЗ КО., ЛТД.

91. Новаков И. А., Нистратов А. В., Семенов Ю. В. [и др.] Антикоррозионные покрытия на основе тиоколового герметика // Клеи. Герметики. Технологии. 2005. № 8. С. 17-20.

92. 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, С.224

93. 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.

94. Брык Я. А., Елисеев О. А., Смирнов Д. Н. Защита от коррозии магниевых сплавов полисульфидными герметиками // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2017. № 10. Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-10-10-10

95. Garcia Inzunza, R. Corrosion inhibitors patents in industrial applications // Scientific Israel - Technological Advantages. 2013. Vol. 15, No. 3. P. 98-109.

96. Madhu M., Manivannan S., Sreekanth D., Sajeesh P. Corrosion and Wear Enhancement of Composite Layers over PEO-Coated Mg Alloys: A Review // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2024. Vol. 60, No. 4. P. 708-722. DOI 10.1134/S2070205124701995.
97. Fuselage Aerodynamic Smoothing URL: <https://www.ppg.com/en-US/aerospace/products/sealants/fuselage-aerodynamic-smoothing> (дата обращения: 26.03.2025).
98. Aerospace Sealant AC-730 URL: [https://www.3m.com/3M/en\\_US/p/d/b40067553/](https://www.3m.com/3M/en_US/p/d/b40067553/) (дата обращения: 26.03.2025).
99. Aerospace Sealant AC-735 URL: [https://www.3m.com/3M/en\\_US/p/d/b40067559/](https://www.3m.com/3M/en_US/p/d/b40067559/) (дата обращения: 26.03.2025).
100. Naftoseal URL: <https://www.chemetall.com/Products/Trademarks/Naftoseal/index.jsp> (дата обращения: 26.03.2025).
101. SOCORAC 65H URL: <https://www.socomore.com/en/masterproduct/socorac-65h> (дата обращения: 26.03.2025).
102. Состав ингибирующий пленкообразующий ВИПС-1 URL: [https://catalog.viam.ru/catalog/vips\\_1/](https://catalog.viam.ru/catalog/vips_1/) (дата обращения: 26.03.2025).
103. Юловская В.Д., Шершнева В.А. Сетчатые эластомеры / Учебно-методическое пособие . М.:МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2009, – 23с.
104. Coates J. / Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. In: Meyers RA (ed) Encyclopedia of Analytical Chemistry. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2000. pp. 10815-10837
105. Валеев Р.Р. Высоконаполненные герметизирующие композиции на основе полисульфидных олигомеров: автореф. Дис. ... канд. техн. наук 05.17.06 / Р.Р. Валеев Казань 2004. –16 с.
106. Скрипунов Д. А. Получение композиций на основе органических полисульфидов и серы для дорожных и строительных материалов: специальность 05.17.06 "Технология и переработка полимеров и композитов": диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Скрипунов Денис Александрович, 2016. – 130 с.

107. Миракова Т. Ю., Низамеев И. Р., Иванова А. А., Нефедьев Е. С. / Влияние способа вулканизации на прочностные свойства и структуру герметиков на основе полисульфидных олигомеров // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, № 20. – С. 126-128.

108. Миракова Т. Ю. Влияние свободной серы на свойства тиоколовых герметиков // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17, № 23. С. 177-179.

109. Каюшников С.Н., Прокопчук Н.Р., Усе Е.П., Алфимов И.В. Исследование влияния цинксодержащих технологических добавок на технические свойства резин // Вестник технологического университета. 2017. Т.20. №6 С.36–40

110. Adamchik S.A. Thermochemical purification of elemental sulfur from hydrocarbons // Inorganic materials, 2000. Vol. 36. №6. pp. 599-602

111. 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: электрон. науч.-технич. журн., 2025. №2. Ст. 10. URL: <http://www.journal.viam.ru>

112. Патент № 2817353 С1 Российская Федерация, МПК С09К 3/10, С08L 81/04, С08К 13/02. Антикоррозионный герметик: № 2023109541: заявл. 14.04.2023: опубл. 15.04.2024 / Я. А. Вахрушева, М. А. Венедиктова, Д. Н. Смирнов [и др.]; заявитель Федеральное государственное унитарное предприятие "Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов" Национального исследовательского центра "Курчатовский институт".

# Приложение 1

## Акт об опробовании

УТВЕРЖДАЮ

Главный технолог

Дивизиона по КУСП


 Антипов П.Ю.

«25» июля 2025 г.

### Акт опробования № ТА-08-2025

**Отработка технологических режимов применения антикоррозионного герметика ВГМ-17 (ГШ и ГВ) и антикоррозионного невясыхающего компаунда ВГМ-19 в условиях Дивизиона по КУСП АО «УЗГА»**

#### Введение

Работы проводились в рамках программы опробования и внедрения антикоррозионного герметика марки ВГМ-17 и антикоррозионного невясыхающего компаунда ВГМ-19 разработки НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ, на территории производственной площадки Дивизиона по КУСП АО «УЗГА» 17.06.2025.

#### Описание образца

Для проведения работ были вырезаны образцы из детали «Обшивка нижняя» (рисунок 1-3). В качестве механического крепежа были использованы вытяжные заклепки DIN 7337-B4,0x8-A2.

УТВЕРЖДАЮ

Главный технолог

Дивизиона по КУСП


 Антипов П.Ю.

«25» июля 2025 г.

### Заключение № 3-01-2025

**Возможность применения антикоррозионного герметика ВГМ-17 и антикоррозионного компаунда ВГМ-19**

#### Введение

Работы проводились в рамках программы опробования и внедрения антикоррозионного герметика марки ВГМ-17 и антикоррозионного невясыхающего компаунда ВГМ-19 разработки НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ.

#### Антикоррозионный герметик ВГМ-17

Согласно акту опробования № ТА-08-2025 были проведены работы по отработке технологических режимов применения антикоррозионного герметика ВГМ-17 (ГШ) и антикоррозионного герметика ВГМ-17 (ГВ).

Оба герметика технологичны и замечаний при их применении отсутствует. Технологичность герметиков ВГМ-17 находится на уровне аналогичных герметиков применяемых на опытном производстве Дивизиона по КУСП АО «УЗГА».

С целью исключения коррозионной пары при сборке, между установленным металлическим крепежом и углепластиковыми деталями, антикоррозионный герметик ВГМ-17 будет включен в ограничительный перечень, перечень входного контроля, конструкторскую документацию Дивизиона по КУСП АО «УЗГА».

#### Антикоррозионный компаунд ВГМ-19

Согласно акту опробования № ТА-08-2025 были проведены работы по отработке технологических режимов применения антикоррозионного компаунда ВГМ-19.

Пластина был зафиксирована на обшивке струбицами и поставлена вертикально. Сразу из собранного образца стал вытекать компаунд.