

4. Karabutov A.A., Murashov V.V., Oraevsky A.A., Podymova N.B. Nondestructive characterization of layered composite materials with a laser optoacoustic sensor //Conf.: Nondestructive Evaluation of Materials and Composites II (San Antonio, Texas, march–april 1998). San Antonio: Published by SPIE //The International Society for Optical Engineering, 1998, v. 3396, p. 103–111.
5. Каблов Е.Н., Гуняев Г.М., Карабутов А.А., Мурашов В.В., Пеливанов И.М., Подымова Н.Б., Румянцев А.Ф. Способ определения физико-механических характеристик полимерных композиционных материалов и устройство для его осуществления: Пат. 2214590 (РФ) //Бюл., 2003, №29.
6. Каблов Е.Н., Мурашов В.В., Румянцев А.Ф., Гуняев Г.М., Файзрахманов Н.Г., Карабутов А.А., Пеливанов И.М., Подымова Н.Б. Способ определения степени полимеризации композиционных материалов: Пат. 2231054 (РФ) //Бюл., 2004, №17.
7. Каблов Е.Н., Мурашов В.В., Румянцев А.Ф., Иванова Г.А. Способ определения степени полимеризации композиционных материалов: Пат. 2274856 (РФ) //Бюл., 2006, №11.
8. Каблов Е.Н., Мурашов В.В., Румянцев А.Ф., Карабутов А.А., Пеливанов И.М. Способ определения прочности соединения деталей интегральных конструкций из полимерных композиционных материалов: Пат. 2262099 (РФ) //Бюл., 2005, №28.

А.Б. Болонин, П.И. Вассерман, М.А. Дроздов, Ю.В. Бабаев

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ ГРУНТОВОК ВИАМ И ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ЭМАЛЕЙ ВЕДУЩИХ ЗАРУБЕЖНЫХ ФИРМ ДЛЯ ОКРАСКИ САМОЛЕТОВ И ВЕРТОЛЕТОВ

Практически с самого начала исследования группой специалистов ВИАМ под руководством М.Г. Офицеровой зарубежных полиуретановых эмалей для окраски отечественных самолетов и вертолетов выяснилось, что, в отличие от западных технологий, технология окраски отечественных самолетов имеет ряд особенностей. Во-первых, это использование в качестве конверсионного анодно-оксидного серноокислотного покрытия с наполнением анодной пленки в растворе бихромата калия (Ан.Окс.нхр). Во-вторых, это использование для защиты деталей и агрегатов самолетов акрилового лака АК-113ф.

Эти особенности не позволили просто сдублировать разработанную фирмами «AKZO NOBEL» и «COLORLAK» технологию окраски авиатехники и потребовали проведения большого количества испытаний и, как следствие, разработки специальной технологии окраски отечественных самолетов зарубежными полиуретановыми эмалями.

В настоящее время лак АК-113ф постепенно вытесняется эпоксидными грунтовками, однако из-за наличия большого количества задела готовых деталей полностью он, по-видимому, будет заменен еще не скоро.

Поверхность авиатехники перед окончательной окраской представляет собой набор листов и панелей, которые могут быть окрашены в деталях эпоксидными (ЭП) грунтовками, акриловой грунтовкой АК-070, фенольно-масляной грунтовкой ФЛ-086 или акриловым лаком АК-113ф.

Однако основные проблемы внедрения полиуретановых эмалей для окраски отечественной авиатехники были связаны именно с адгезией покрытий к анодированному в серной кислоте алюминиевому сплаву и к лаку АК-113ф.

В свое время анодно-оксидные серноокислотные покрытия были выбраны из-за их очевидно лучших защитных свойств, которые определяются не только непрерывностью получаемого покрытия, но в значительной мере поведением микроэлементов типа

пленка–пора (до 30% от общего объема покрытия). С точки зрения адгезии покрытий к таким анодно-оксидным покрытиям отмечалось, что свежая анодно-оксидная пленка обеспечивает хорошую адгезию покрытий к ней. Адгезия покрытий к старой анодной пленке значительно хуже.

Для выяснения причин этого явления авторами проведено исследование граничных слоев анодно-оксидных покрытий методом ЭСХА (электронная спектроскопия для химического анализа).

При исследовании поверхности анализировался поверхностный слой анодной пленки на глубину 2–5 Å (0,2–0,5 нм; 1–2 атомарных слоя). Измеряли интенсивности потоков излучаемых ионов, а затем по специальным методам пересчитывали соотношение концентрации.

На рис. 1 представлены детальные спектры фотоэлектрических пиков $C1s$ и $Al2p$ для поверхностей образцов с анодной пленкой спустя 3 ч и 10 дней после ее получения.

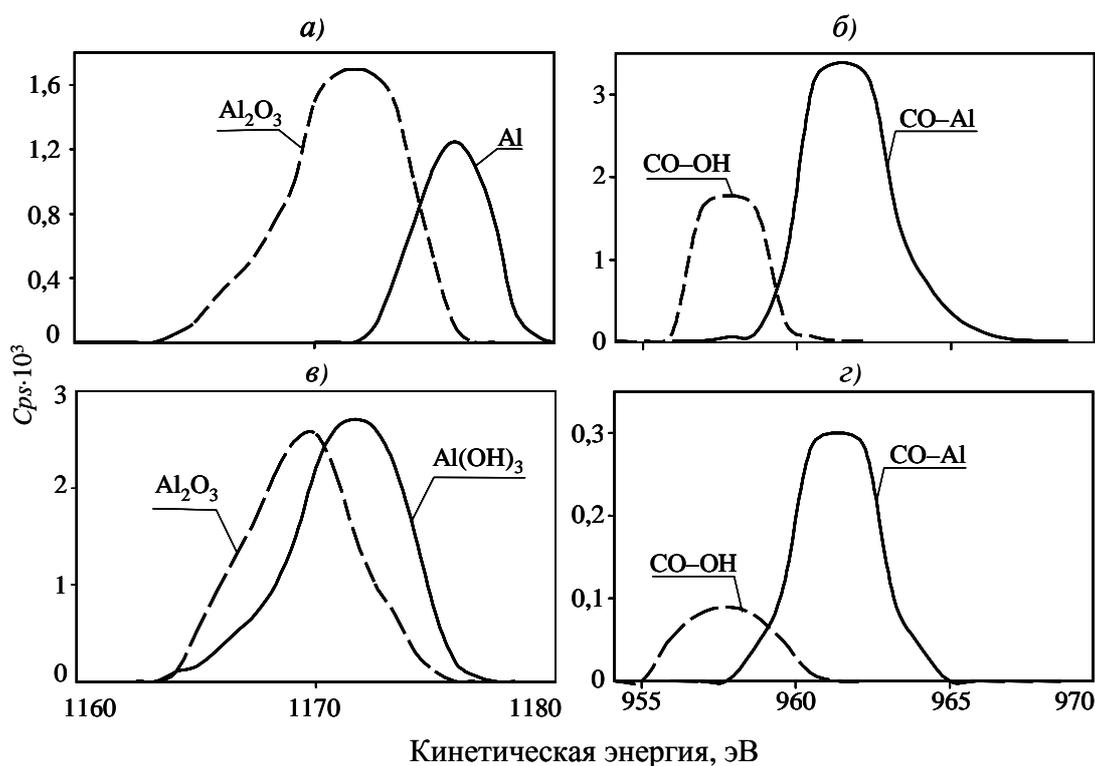


Рис. 1. Детальные спектры фотоэлектрических пиков $C1s$ (б, з) и $Al2p$ (а, в) для поверхности анодной пленки (Ан.Окс.нхр) на сплаве Д16-АТ спустя 3 ч (а, б) и 10 дней (в, з) после ее получения (выдержка на воздухе)

Разложение пиков, анализ энергетического положения полученных пиков показывает, что спустя 10 дней выдержки на воздухе дополнительно появился Al в виде гидроксида $Al(OH)_3$ и полностью исчез алюминий в состоянии металлического Al. Обладая адсорбционными свойствами анодные пленки уже в процессе формирования хемосорбируют 6–7% воды, что объясняет наличие связей CO–OH, однако появление большого количества не-

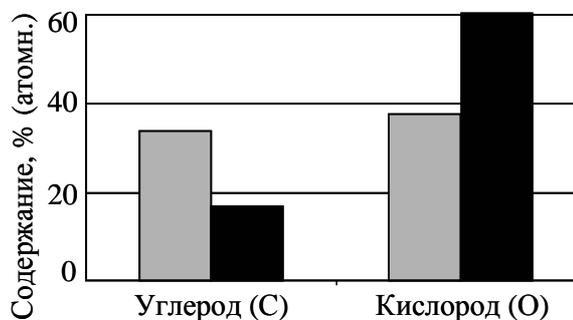


Рис. 2. Изменение качественного состава поверхности Д16-АТ Ан.Окс.нхр в процессе хранения в течение 3 ч (□) и 10 дней (■)

растворимых гидроокисей, наряду с различными формами оксида алюминия, возможно, обуславливает столь существенное снижение адгезии покрытий, которое наблюдается на практике.

В результате поверхность анодной пленки в процессе хранения обедняется углеродом и атомарным алюминием и обогащается кислородом (рис. 2).

При этом примерно в 8 раз снижается количество связей С–О–Al и примерно во столько же раз увеличивается содержание различных форм оксида Al и гидрооксида Al.

В табл. 1 приведены результаты исследования адгезии стандартных систем покрытий фирм «AKZO NOBEL» и «COLORLAK» к анодно-оксидному серноокислотному покрытию. Как следует из приведенных данных, результаты неудовлетворительные. Для повышения активности анодной пленки и, как следствие, улучшения адгезии, в ВИАМ был предложен процесс местного химического оксидирования старых анодных пленок с помощью либо оксидирующего раствора, либо специально разработанной в ВИАМ оксидирующей пасты. Как показали исследования, активность анодной пленки практически полностью восстанавливается, что сразу сказывается на адгезии (см. табл. 1).

Таблица 1

Адгезия стандартных систем покрытий фирм «AKZO NOBEL» и «COLORLAK» к анодно-оксидному покрытию на алюминии

| Система ЛКП | Средняя толщина ЛКП, мкм | Адгезия, балл | | | | |
|-------------------------------|--------------------------|-------------------|---|---------------|--------------------------|-----|
| | | в сухом состоянии | после выдержки в дистиллированной воде в течение, с | | | |
| | | | 1 | 3 | 7 | 14 |
| MetaflexWR+CF37047+C21/100UVR | 60-65 | 1-2 | 1-2 | 1-2 (сыпь) | 1-2 (пузыри) | 2-3 |
| Metaflex WR+CF37047+HFA132 | 73-88 | 1 | 3 | 4 | 4 (пузыри от металла) | 4 |
| U2008 + U2054 | 50-52 | 1-2 | 2 | 3 | 4 (пузыри) | 4 |
| U2008 + U2056 | 53-55 | 1-2 | 2 | 2 | 3 | 3 |
| Хим.Окс+CF37047+C21/100UVR | 44-50 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Хим.Окс+ CF37047+HFA132 | 63-75 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Хим.Окс + U2008 + U2054 | 52-55 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Хим.Окс + U2008 + U2056 | 55-60 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 |

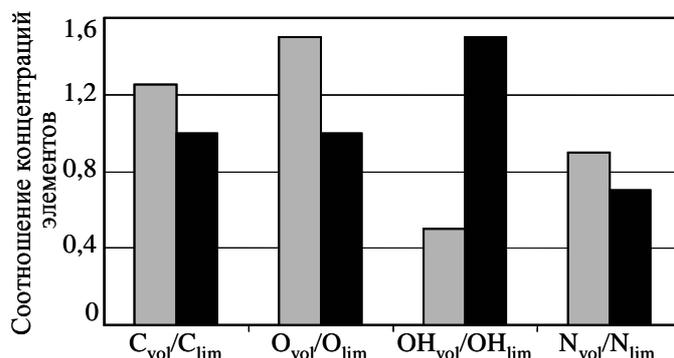
Однако эта технология имеет ряд существенных недостатков. Прежде всего, она достаточно трудоемка, дорога и значительно увеличивает цикл окраски самолета.

С учетом проведенных исследований можно говорить о старой анодной пленке как о подложке, физическая адгезия к которой затруднена. Хорошую адгезию, по-видимому, можно получить только за счет химической связи грунтовки с подложкой. Это может быть достигнуто путем использования промоторов (активаторов) адгезии различного состава. Однако более заманчивым являлось использование в качестве отвердителя (или добавки к отвердителю) кремнийорганических аминов, способных наряду с участием в процессе отверждения эпоксидного связующего вступать в химическую реакцию с подложкой.

Речь идет об аминоалкоксисиланах и аминоалкоксисилоксанах, известных как отвердители эпоксидных олигомеров с конца 70-х гг. XX века и способных образовывать химические связи с алюминиевыми подложками и в ряде случаев с другими лакокрасочными покрытиями за счет взаимодействия алкокси-групп ($R-Si-O-C-$) с гидрооксидом алюминия с образованием соединений типа $R-Si-O-Al$ и $R-Si-O-R_1$. Для подтверждения этого, а также для исследования процессов, происходящих на границе раздела фаз грунтовка-акриловый лак АК-113ф (в сравнении с границей раздела фаз грунтовка-анодная пленка), на установке INA-3 слой эпоксидной грунтовки, отвержденной модельным аминоалкоксисиланом, был стравлен с поверхности образца до достижения

границы раздела фаз. Полученные кривые обрабатывались на ЭВМ по специальным программам, в результате были рассчитаны отношения концентраций различных компонентов в объеме пленки к концентрациям их на границе раздела фаз. Результаты представлены на рис. 3.

Рис. 3. Расчетные соотношения концентраций элементов в объеме грунтовки (X_{vol}) к концентрациям их на границе раздела фаз грунтовка–подложка (X_{lim}) в системе грунтовка–лак (□) и грунтовка–анодная пленка (■)



Анализ результатов показывает, что граница раздела грунтовка–лак по сравнению с объемом пленки обогащена азотом и обеднена гидроксильными группами. В то время как граница раздела фаз грунтовка–анодная пленка обогащена гидроксильными группами и обеднена углеродом и кислородом.

Приведенные на рис. 4 детальные спектры фотоэлектронных пиков $Si2p$ для поверхностей раздела фаз грунтовка–анодная пленка и грунтовка–акриловый лак АК-113ф показывают, что основные химические взаимодействия на границе грунтовка–акриловый лак происходят за счет алкоксисилановых групп отвердителя грунтовки и карбоксильных групп акрилата с образованием карбоксисиланов, о чем свидетельствует наличие небольшого количества силанольных групп, большое количество алкоксисилановых групп при полном отсутствии силоксанов.

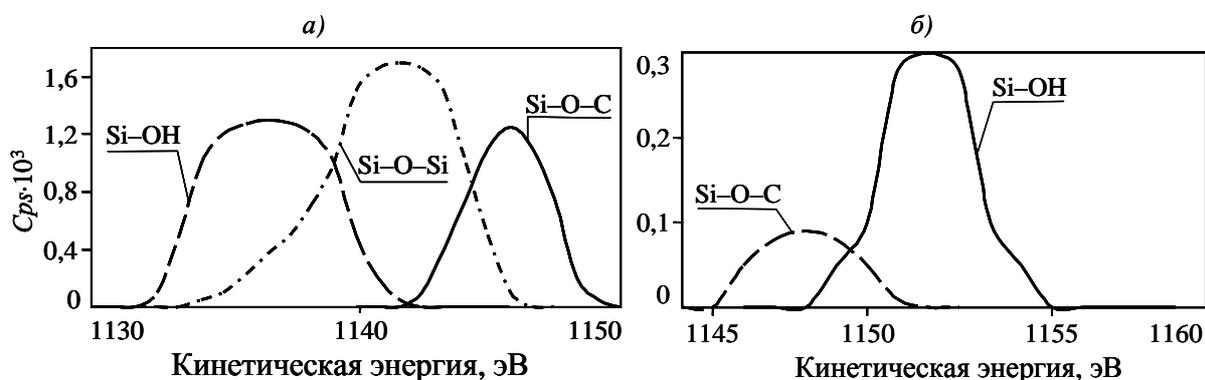


Рис. 4. Детальные спектры фотоэлектронных пиков $Si2p$ для поверхностей раздела фаз грунтовка–анодная пленка (а) и грунтовка–акриловый лак АК-113ф (б)

Иными словами использование аминоалкоксисиланов в качестве отвердителей для эпоксидных грунтовок приводит к образованию химически связанных между собой покрытий грунтовки и анодной пленки и покрытий грунтовки и акрилового лака АК-113ф.

Такого же плана связи образуются, если в состав грунтовки ввести акриловый лак АК-113.

Полученные данные легли в основу разработки семейства модифицированных эпоксидно-акриловых грунтовок ЭП-076АК и ВГ-27, отверждаемых γ -аминопропилтриэтоксисиланом АГМ-9.

На основе грунтовок ЭП-076АК и ВГ-27 и полиуретановых эмалей фирм «AKZO NOBEL» и «COLORLAK» в ВИАМ были разработаны системы покрытий для окраски внешних поверхностей самолетов и вертолетов.

**Адгезия рекомендованных промышленности систем покрытий
на основе полиуретановых эмалей**

| Система ЛКП* | Средняя толщина ЛКП, мкм | Адгезия, балл | | | | |
|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------|--|-----|-----|-----------------------|
| | | в сухом состоя- нии | после выдержки в дистиллированной воде в течение, с | | | |
| | | | 1 | 3 | 7 | 14 |
| ЭП-0215г.с.+CF37047+C21/100UVR | 83–92 | 1 | 1–2 | 1–2 | 1–2 | 2 |
| АК-113фг.с.+CF37047+HFA 132 | 64–68 | 1–2 | 2 | 2 | 2 | 2–3 (сыпь от лака) |
| ЭП-0215г.с.+CF37047+HFA 132 | 80–85 | 1 | 1–2 | 1–2 | 1–2 | 2 |
| АК-113фг.с.+CF37047+C21/100UVR | 61–72 | 2–3 | 2–3 | 3 | 3 | 3–4 (сыпь) |
| АК-113фг.с.+ВГ-27+U2054 | 60–62 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| ЭП-0215г.с.+ВГ-27+U2054 | 70–75 | 1 | 1–2 | 1–2 | 1–2 | 2 |
| АК-113фг.с.+ВГ-27+U2056 | 60–63 | 1–2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| ЭП-0215г.с.+ВГ-27+U2056 | 65–72 | 1–2 | 1–2 | 1–2 | 1–2 | 2–3 |

* Обозначение: г.с. – горячая сушка.

В табл. 2 приведены данные по адгезии рекомендованных промышленности систем покрытий на основе полиуретановых эмалей C21/100UVR, HFA 132, U2054, U2056 и грунтовки ВГ-27 в сочетании с используемыми в настоящее время покрытиями горячей сушки на деталях.

При сопоставлении этих результатов с данными по адгезии систем покрытий фирмы «AKZO» и «COLORLAK» без использования грунтовки ВГ-27 видно, что адгезия систем покрытий с грунтовкой лучше.

Системы покрытий с грунтовками ЭП-076АК и ВГ-27, предложенные авторами для окраски внешней поверхности самолетов, прошли полный цикл испытаний на стойкость к действию рабочих жидкостей (НГЖ-4, нефрас, синтетические и минеральные масла, антиобледенительные и туалетные жидкости, кислотный и щелочной электролиты), – оценены их физико-механические характеристики, в том числе после старения, атмосферостойкость – по данным ускоренных испытаний в аппарате «Атлас», коррозионная стойкость – по данным испытаний в камере солевого тумана и результатам испытаний на стойкость к нитевидной коррозии и т. д.

В настоящий момент в ВИАМ проходят испытания новые разработки фирм «COLORLAK» и «AKZO».

Мы надеемся, что сотрудничество ВИАМ и крупнейших производителей полиуретановых ЛКМ для авиации будет продолжено.