УДК 667.637.233 DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-2-44-47

A.A. Козлова l , Э.К. Кондрашов l

СИСТЕМЫ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ*

Магниевые сплавы обладают относительно низкой коррозионной стойкостью, поэтому при эксплуатации их следует защищать с особой тщательностью. Приведены системы лакокрасочных покрытий, предназначенных для противокоррозионной защиты деталей из магниевых сплавов, а также современные методы подготовки поверхности деталей под нанесение лакокрасочных материалов.

Ключевые слова: магниевые сплавы, лакокрасочные покрытия, антикоррозионные пигменты, защита от коррозии.

Magnesium alloys are relatively low corrosion resistance, so at their operation should be protected with the utmost carefully. The article describes the system of paints and coatings designed for corrosion protection of parts of magnesium alloys, as well as modern methods of preparation of a surface of details under paintwork materials.

Keywords: magnesium alloys, paint coatings, anticorrosion pigments, corrosion protection.

Магниевые сплавы представляют большой интерес для авиационно-космической техники как конструкционный материал, обладающий малой плотностью и высокой прочностью. Однако серьезным недостатком является низкая коррозионная стойкость магниевых сплавов. При надлежащей противокоррозионной защите магниевые сплавы с успехом могут применяться в конструкциях, эксплуатирующихся в различных климатических условиях [1]. Наиболее распространенным средством защиты магниевых сплавов являются лакокрасочные покрытия (ЛКП). При выборе лакокрасочных материалов (ЛКМ) и разработке технологии покрытий необходимо учитывать некоторые особенности магниевых сплавов, а именно: высокую химическую и электрохимическую активность; щелочной характер (рН=10-11) и большой объем продуктов коррозии [2].

Большой опыт эксплуатации авиационной техники в различных климатических условиях показывает, что сочетание неметаллических неорганических покрытий с ЛКП позволяет обеспечить достаточно надежную противокоррозионную защиту различных металлов и сплавов, в том числе магниевых [3-7]. Среди множества лакокрасочных материалов и покрытий для магниевых сплавов предпочтение отдается покрытиям с низкой диффузионной проницаемостью по отношению к кислороду и парам воды [8], а также другим агрессивным средам. Толщина и качество ЛКП являются важным фактором защитных свойств. При длительном воздействии влаги и особенно растворов электролитов, содержащих агрессивные ионы хлора, сульфидов и т. п., защитные свойства ЛКП снижаются.

Наибольший интерес представляют покрытия, полученные на основе фторполимерных пленкообразующих [9, 10] и бромэпоксидного лака [11]. В работе [12] описано исследование эпоксидной грунтовки с высоким содержанием магния, предназначенной для защиты магниевого сплава. Показано, что богатая магнием эпоксидная грунтовка получена путем введения частиц чистого магния размером 10–20 мкм в эпоксидное покрытие. Критическая объемная концентрация магния по отношению к сухой смоле составляет 50%. Эпоксидная грунтовка с высоким содержанием магния показала более высокие защитные свойства, чем та же грунтовка без наполнения частицами магния.

В настоящее время существуют работы, в которых показана эффективность применения наночастиц при получении защитных покрытий. Так, в работе [13] исследована коррозионная стойкость магниевого сплава ZK10 с покрытием, состоящим из сетчатых полимеров на основе диглицидного эфира бисфенола А, силикатов, модифицированных органическими соединениями и включавших наноконтейнеры молибдата церия. Такое покрытие, по мнению авторов, остается без изменений после выдержки в течение 4 мес в 0,5 М растворе NaCl. Большой научный интерес представляет работа [14], в которой описан один из способов получения ультрадисперсных частиц антикоррозионных пигментов и проверены защитные свойства эпоксидных покрытий с их использованием. Установлено, что композиции, имеющие в своем составе определенный процент содержания ультрадисперсных частиц антикоррозионных пигментов, позволяют создать высокоэффективные защитные покрытия, не содержащие в своем со-

 $^{^{}I}$ Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации

[[]Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

^{*}В работе принимали участие: В.А. Кузнецова, Г.Г. Шаповалов.

ставе экологически небезопасных хроматных пигментов.

Подготовке поверхности магниевых сплавов под окраску следует уделить особое внимание, так как от нее зависят адгезионные и защитные свойства ЛКП. Так, в работах [15, 16] описаны различные методы подготовки поверхности, но значительный интерес представляют покрытия, полученные путем микродугового оксидирования [17–19].

В настоящее время наиболее применяемой является система ЛКП, состоящая из эпоксидно-полиамидных грунтовки ЭП-076 и эмали ЭП-140. Однако в процессе проведения монтажно-сборочных работ, а также в период эксплуатации изделий и при ремонте ЛКП возникают значительные по площади механические повреждения, и происходит удаление неметаллических неорганических покрытий. В результате надежность противокоррозионной защиты снижается. Применение эпоксидно-полиамидной грунтовки ЭП-076 без неметаллического неорганического оксидного покрытия нецелесообразно из-за неудовлетворительных защитных свойств.

В связи с этим были разработаны лакокрасочные материалы, обладающие адгезионными противокоррозионными свойствами, более технологичные и экологически безопасные. Применение специально разработанного акрилового подслоя АК-5215 (прежнее название лак ВЛ-11) позволяет обеспечить более надежную адгезию грунта к поверхности магниевого сплава с удаленной хроматно-оксидной пленкой, в результате чего повышается эффективность защиты от коррозии не менее чем на 50%. Акриловый подслой АК-5215 состоит из полуфабриката и отвердителя марки АСОТ-2, которые смешиваются перед нанесением. Подслой АК-5215 высыхает при комнатной температуре, образуя пленку, устойчивую к воздействию бензина. Приведенные сравнительные данные свойств материалов (табл. 1) показывают повышение адгезии и защитных свойств эпоксидно-полиамидной системы покрытий при нанесении акрилового подслоя АК-5215 на магниевый сплав с удаленной хроматной пленкой.

Другой лаковый подслой ВЛ-12 рекомендуется в качестве адгезионного под эпоксидные эмали ЭП-525 и ЭП-140, нанесенные на фосфатированные и оксидированные поверхности деталей, узлов и собранных изделий из магнийлитиевых сплавов для усиления их противокоррозионной защиты. Лаковый подслой ВЛ-12 состоит из полуфабриката и отвердителя АГМ-9, которые смешиваются перед нанесением. Подслой ВЛ-12 высыхает при комнатной температуре. Помимо лаковых подслоев материалами, обладающими адгезией к магниевым сплавам, являются грунтовки АК-0209 и ВГ-22. Однокомпонентная фосфатирующая грунтовка АК-0209 наносится проливом на внутренние поверхности трубчатых конструкций

из магниевых сплавов и сущится при температуре 80° С в течение 1 ч. Потери грунтовки не происходит, защита обеспечивается.

Грунтовка ВГ-22 обладает адгезией к магниевым сплавам без оксидного покрытия. Отличительной особенностью этой грунтовки является возможность рекомендовать ее взамен грунтовки АК-070 в системах покрытий как с эпоксиднополиамидными, так и с перхлорвиниловыми эмалями — для противокоррозионной защиты магниевых сплавов при изготовлении и ремонте изделий.

Температура эксплуатации грунтовки ВГ-22: от -60 до +90°С (в системе покрытий с эмалями типа XB-16) и до 200°С (в системе покрытий с эмалями типа ЭП-140).

Грунтовка ВГ-22 состоит из полуфабриката и отвердителя А-39 марки «А», которые смешиваются перед нанесением. Грунтовка ВГ-22 — по сравнению с применяемыми для магниевых сплавов грунтовками АК-070 и ЭП-076 — более технологична и экологически более безопасна (так как содержит в 2–3 раза меньше хроматного пигмента), что в настоящее время является важным показателем. В связи с ужесточением требований к охране окружающей среды все большее значение приобретают материалы, производство и применение которых не связано с использованием токсичных и пожароопасных органических веществ [20].

Технологические и адгезионные свойства грунтовок для магниевых сплавов приведены в табл. 2.

Сравнительные данные по свойствам грунтовок показывают, что грунтовка ВГ-22 имеет значительно меньшую продолжительность сушки, чем грунтовка ЭП-076, более высокую масло- и бензостойкость и адгезию к магниевым сплавам с удаленной хроматной пленкой и более высокие (на 50%) защитные противокоррозионные свойства. При испытании в камере солевого тумана в течение 3 мес системы покрытий, состоящие из грунтовки ВГ-22 и эмалей ХВ-16 или ЭП-140, защищают зачищенный магниевый сплав. Покрытие оставалось без изменений, и отсутствовала коррозия сплава, в то время как в случае системы покрытий из грунтовки АК-070+эмалей XB-16 или ЭП-140 отмечалось нарушение покрытия и коррозия сплава. За указанный срок испытания система покрытий из грунтовки ЭП-076+эмали ЭП-140 также не обеспечивала защиту от коррозии зачищенного магниевого сплава. Покрытия наносили с помощью пульверизатора [21].

Еще одной проблемой является повышение надежности противокоррозионной защиты и рабочих температур термостойких покрытий. Для противокоррозионной защиты деталей и узлов из магниевых сплавов при температурах 300–350°С были разработаны системы термостойких кремнийорганических покрытий холодной сушки – грунтовка КО-0170+эмали КО-856 или КО-5189. Такие системы покрытий обладают стойкостью к

Таблица 1 Свойства эпоксидно-полиамидной системы покрытий, нанесенной по лаковому подслою АК-5215 и без него на магниевый сплав с зачищенной поверхностью

Система ЛКП	Адгезия, балл (ГОСТ 15140-82)		Защитные свойства и состояние ЛКП при испытании в камере		
	исходная	после	тропического климата в течение 150 сут	солевого тумана* в течение 30 сут	
	(до увлажнения)	увлажнения в течение 30 сут	в течение 130 сут	в течение 30 сут	
Подслой АК-5215+	1	1	Поверхность сплава	Поверхность сплава	
+ грунтовка ЭП-076 +			защищена, ЛКП	защищена, ЛКП	
+ эмаль ЭП-140			без изменения	без изменения	
Грунтовка ЭП-076+	1	2	Коррозия сплава, вспу-	Коррозия сплава,	
+ эмаль ЭП-140			чивание покрытия	вспучивание покрытия	

^{*} Проведено предварительное термостарение образцов при 250°C в течение 200 ч.

Таблица 2
Технологические и элгезионные свойства грунтовок для магниевых сплавов

технологические и адгезионные своиства грунтовок для магниевых сплавов						
Свойства	Значения свойств для грунтовки					
	ВГ-22	AK-070	ЭП-076			
Продолжительность высыхания при 12–35°C, ч	1,5–1,0	1,5–1,0	3,0-6,0			
Адгезия грунтовки к зачищенному магниевому сплаву после выдержки покрытия в масле Б-3В в течение 18 ч, балл	1	Покрытие полностью разрушается через 4 ч	1			
Адгезия системы покрытий (грунтовка+эмаль ХВ-16) после						
5 сут увлажнения к магниевому сплаву, балл:						
хроматированному	1	3	_			
зачищенному	2	4	_			

 Таблица 3

 Свойства термостойких покрытий для защиты деталей из магниевых сплавов

Система ЛКП	Продолжитель-	Адгезия после	Продолжитель-	Адгезия после
	ность сушки	увлажнения в тече-	ность сушки	увлажнения в тече-
	при температуре	ние 5 сут, балл	при температуре	ние 5 сут, балл
	20°С, ч	(FOCT 15140-82)	150–200°С, ч	(ГОСТ 15140–82)
Грунтовка КО-0170+	6	1	2	2
+эмаль КО-856				
Грунтовка КО-0170+	6	1	2	2
+эмаль КО-5189				
Грунтовка КО-052+	_	3	9	4
+эмаль КО-88				

действию бензина, топлива и синтетических масел и лучшими адгезионными и защитными свойствами по сравнению с применяемыми системами покрытий (грунтовка КО-052+эмали КО-811 или КО-88), которые разрушаются при воздействии бензина и топлива уже через 4–8 ч и после увлажнения в течение 5 сут теряют адгезию к зачищенному магниевому сплаву до уровня 3–4 балла.

Сравнительные данные по свойствам термостойких систем покрытий, приведенные в табл. 3, показывают, что системы покрытий, состоящие из грунтовки КО-0170 и эмалей КО-856 или КО-5189, могут отверждаться даже при температуре 20°С, а при 150–200°С отверждаются за более короткое время, чем системы покрытий, состоящие из грунтовки КО-052 и эмалей КО-88 или КО-811.

Системы покрытий – грунтовка КО-0170+эмали КО-856 или КО-5189 – устойчивы к обезжириванию бензином и к длительному периодическому

действию синтетических масел, топлива и бензина. Системы покрытий по термостойкости равноценны (300°С, 1000 ч; 350°С, 100 ч), однако по защитным свойствам системы покрытий, состоящие из грунтовки КО-0170 и эмалей КО-856 или КО-5189, превосходят применяемые. При испытании в камере солевого тумана в течение 3 мес системы покрытий (грунтовка КО-0170+эмали КО-856 или КО-5189), нанесенные на зачищенный магниевый сплав, защищают от коррозии, в то время как под системой покрытий, состоящей из грунтовки КО-052+эмали КО-88, происходило коррозионное разрушение сплава.

Применение термостойких покрытий, состоящих из грунтовки КО-0170 и эмалей КО-856 или КО-5189, приводит к значительному сокращению энергоемкости процесса сушки и к обеспечению возможности режима холодной сушки для ремонтного варианта покрытий при эксплуатации при 300°С в течение 1000 ч.

Выбор систем ЛКП для деталей и агрегатов из магниевых сплавов определяется назначением и условиями эксплуатации деталей, а также их хранения, конструктивными особенностями изделия и технологией его изготовления, наличием контактов с другими металлами. Чаще всего максимальная температура сушки покрытия обеспечивает высокие защитные свойства, поэтому следует учесть возможность применения горячей сушки, что зависит от габаритов и от специфики окрашиваемых деталей или агрегатов.

Таким образом, в настоящее время разработаны системы ЛКП, обеспечивающие достаточно надежную защиту магниевых сплавов от коррозии при температурах эксплуатации:

- до 100°С система покрытий грунтовка ВГ-22+эмаль XВ-16;
- до 200°С грунтовка ВГ-22 в системе покрытий подслой АК-5215+грунтовка ЭП-076+эмаль ЭП-140:
- до 300–350°С системы покрытий грунтовка КО-0170+кремнийорганические эмали.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Розенфельд И.Л. Коррозия и защита металлов. М.: Металлургия. 1970. С. 138, 190–196, 243.
- 2. Тимонова М.А. Коррозия и защита магниевых сплавов. М.: Машиностроение. 1964. С. 253–254.
- Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 7–17.
- Каблов Е.Н. Химия в авиационном материаловедении //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 3–4.
- Семенова Л.В., Малова Н.Е., Кузнецова В.А., Пожога А.А. Лакокрасочные материалы и покрытия //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 315–327.
- 6. Кондрашов Э.К., Кузнецова В.А., Семенова Л.В., Лебедева Т.А., Малова Н.Е. Развитие авиационных лакокрасочных материалов //Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. №5. С. 49–54.
- Кондрашов Э.К., Кузнецова В.А., Семенова Л.В., Лебедева Т.А. Основные направления повышения эксплуатационных, технологических и экологических характеристик лакокрасочных покрытий для авиационной техники //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 96–102.
- 8. Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия. 1974. 272 с.
- 9. Кондрашов Э.К., Козлова А.А., Малова Н.Е. Исследование кинетики отверждения фторполиуретановых эмалей алифатическими полиизоцианатами различных типов //Авиационные материалы и технологии. 2013. №1. С. 48–49.
- Нефедов Н.И., Семенова Л.В. Тенденции развития в области конформных покрытий для влагозащиты и электроизоляции плат печатного монтажа и элементов радиоэлектронной аппаратуры //Авиационные материалы и технологии. 2013. №1. С. 50–52.
- Семенова Л.В., Кондрашов Э.К. Модифицированный бромэпоксидный лак ВЛ-18 для защиты полимерных композиционных материалов //Авиационные материалы и технологии. 2010. №1. С. 29–32.
- 12. Lu Xiangyu, Zuo Yu. The study of a Mg-rich epoxy primer for protection of AZ91D magnesium alloy //Corrosion Science. 2011. T. 53. №1. P. 153–160.

- Kartsonakis I.A., Balaskas A.C., Koumoulos E.P., Charitidis C.A., Kordas G. Evaluation of corrosion resistance of magnesium alloy ZK10 coated with hybrid organic-inorganic film including containers //Corrosion Science. 2012. V. 65. P. 481–493.
- 14. Козлова А.А., Кондрашов Э.К., Деев И.С., Щеголева Н.Е. Исследование влияния фракционного состава и удельной поверхности антикоррозионных пигментов на защитные свойства эпоксидных покрытий //Коррозия: материалы, защита. 2013. №3. С. 42–48.
- 15. Zhang Renhui, Liang Jun, Wang Qing. Preparation and characterization of graphite-dispersed styrene-acrylic emulsion composite coating on magnesium alloy //Appl. Surface Sci. 2012. V. 258. №10. P. 4360–4364.
- 16. Chen Xiao-ming, Li Guang-yu. Organicmagnesium complex conversion coating on AZ91D magnesium alloy //Nrans. Nonferrous Met. Soc. 2010. P. 643–647.
- 17. Дуюнова В.А., Козлов И.А. Холоднотвердеющие формовочные смеси: перспективы использования при литье магниевых сплавов //Все материалы. Энциклопедический справочник. 2011. №1. С. 7–12.
- 18. Козлов И.А., Павловская Т.Г., Волков И.А. Влияние поляризующего тока на свойства плазменного электролитического покрытия для магниевых сплавов системы Mg–Zn–Zr //Авиационные материалы и технологии. 2013. №3. С. 7–12.
- 19. Каримова С.А., Дуюнова В.А., Козлов И.А. Конверсионное покрытие для жаропрочного литейного магниевого сплава МЛ10 //Литейщик России. 2012. №1. С. 24–29.
- 20. Кузнецова В.А., Семенова Л.В., Кондрашов Э.К., Лебедева Т.А. Лакокрасочные материалы с пониженным содержанием вредных и токсичных компонентов для окраски агрегатов и конструкций из ПКМ //Труды ВИАМ. 2013. №8. Ст. 05 (viam-works.ru).
- Карякина М.И. Лабораторный практикум по техническому анализу и контролю производств лакокрасочных материалов и покрытий: Учеб. пособ. для техникумов. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Химия. 1989. С. 110–115.