



# Коррозионная активность углепластиков и защита металлических силовых конструкций в контакте с углепластиком

С.А. Каримова  
*кандидат технических наук*

Т.Г. Павловская

Д.В. Чесноков

Л.В. Семенова

Август 2009

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

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

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

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

Статья подготовлена для опубликования в журнале *«Российский химический журнал»*, т. LIV, № 1, 2010 г.

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

## **Коррозионная активность углепластиков и защита металлических силовых конструкций в контакте с углепластиком**

С.А. Каримова, Т.Г. Павловская, Д.В. Чесноков, Л.В. Семенова

*Всероссийский институт авиационных материалов*

В изделиях авиационной техники нового поколения всех мировых производителей значительно выросла доля композиционных материалов, в том числе углепластиков. Во многих случаях применение углепластиков является единственно возможным способом снижения веса конструкции без ухудшения летных характеристик.

Известно, что в сборочных единицах, включающих углепластик и металлические материалы, углепластик является катодом, значительно более активным, чем медь и медные сплавы. Прямые коррозионные испытания и исследование электрохимических свойств металлических материалов в контакте с углепластиком показали, что наиболее уязвимы в таких сборочных единицах магниевые и алюминиевые сплавы, оцинкованные и кадмированные стали.

Результаты наших исследований подтверждаются данными зарубежных публикаций. По данным ВВС и ВМС США наибольшая опасность коррозии возникает после сверления отверстий под крепежные детали в графитоэпоксидных панелях. Сверление обнажает концы графитовых волокон, которые контактируют с крепежными деталями и втулками. В результате исследований, проведенных лабораторией авиационных материалов США, сочетания конструкционных сплавов с графитоэпоксидными композиционными материалами подразделяются на приемлемые, критические и неприемлемые (табл. 1). Оценка проведена по плотности тока контактных пар.

Таблица 1.

## Допустимые сочетания конструкционных металлических материалов с графитоэпоксидными композиционными материалами

Материал	Допустимость сочетания, плотность тока гальванической пары, мА/см <sup>2</sup>
Ti-6Al-4V	Приемлемое $I < 5$
Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo	
Рене-41 (Ni-19Cr-11Co-10Mo-3Ti-1,5Al)	
Инконель X (Ni-15Cr-7Fe-2,5Ti-1,0Co-0,7Al)	
Инконель (Ni-15Cr-7Fe)	
AFC-77 (Fe-14,5Cr-13Co-5Mo-0,4V-0,15C)	
PH17-7 (Fe-17Cr-7Ni-1,2Al-0,07C)	
Коррозионностойкие стали 301 и 304	
Cu-1Be	
Алюминийграфитовые волокна (сплав 6061 - 30% волокон)	Критическое $5 < I < 15$
MA-87 (порошковый сплав) (Al-6,5Zn-2,5Mg-1,5Cu-0,4Co)	
Алюминиевые сплавы 2024-T3, 2024-T6, 7075-T6	
Коррозионностойкая сталь 440°С	
Стали 1020 и 4130	
Сталь 300M (Fe-5Mo-1,85Ni-1,6Si-0,9Cr-0,85Mn-0,42C)	Неприемлемое $I > 15$
Сталь 10Ni (Fe-14Co-10Ni-2Cr-1Mo-0,14C)	
Сталь 4340	
Алюминиевый сплав 2020-T651	

Учитывая повышенную коррозионную активность углепластика к большинству металлических материалов, сборочные единицы, включающие углепластик, требуют особого подхода к их конструированию и противокоррозионной защите.

При проектировании изделия на сборочные единицы, включающие углепластик и металл, особо распространяются требования по конструктивной приспособленности к противокоррозионной защите в соответствии с ГОСТ 24627 и требованиями ОСТ 1.90368.

### *Методы испытаний*

Для исследования коррозионной активности углепластиков при сочетании с различными металлическими материалами и определения

эффективности средств защиты от коррозии соединений металл–углепластик использовали следующие методы испытаний.

Электрохимические характеристики определяли в 3%-ном растворе хлорида натрия на потенциостате IPC-Pro. Снимали стационарные потенциалы ( $E_{ст}$ ) после выдержки исследуемых образцов в рабочем растворе в течение 24 ч по отношению к нормальному водородному электроду; анодные поляризационные кривые для сплавов Д16Т и 1420ТГ1 и катодные кривые для ВТ23, 30ХГСА, Браж-5, КМУ-4, характеризующие изменение плотности тока в зависимости от изменения потенциала. Ток пары контактирующих материалов определяли методом сопоставления анодных и катодных поляризационных кривых.

Коррозионную активность углепластика по отношению к металлическим материалам в коррозионно-активной среде определяли в соответствии с ГОСТ 9.902. Методика включает проведение 8 циклических испытаний по режиму: нагрев при 60°C в течение 12 ч с последующей выдержкой в климатической камере при относительной влажности 98% в течение 6,5 суток.

Коррозионная активность углепластиков на основе отечественной и зарубежной углеродной ткани определялась по отношению к следующим типовым материалам: алюминиевым сплавам Д-16Т и Д-16АТ без покрытия и с покрытием Ан.Окс.нхр., стали 30ХГСА шлифованной, стали кадмированной с хроматным пассивированием (толщина покрытия 9 мкм), титановому сплаву ОТ-4-1 после травления, стали Х18Н9Т пассивированной. Для испытаний использовали плоские образцы размером 80×30×δ мм. Количество образцов для каждого металла не менее 5 шт., неметаллических – 3 шт. Из пяти металлических образцов три контактируют с углепластиком, два являются контрольными.

Поверхность металлических образцов перед контактом с углепластиком обезжиривалась бензином или этиловым спиртом и выдерживалась в эксикаторе в течение 24 ч. Нанесение химических, гальванических покрытий и пассивирование образцов из сталей проводилось по действующей в отрасли

нормативно-технической документации. Контакт металлических образцов с углепластиком обеспечивался с помощью струбцин равномерным плотным прижимом по всей поверхности образца.

Для образцов углепластиков определяли следующие показатели: значение водородного показателя (рН) водной вытяжки; содержание в водной вытяжке коррозионно-активных веществ (ионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ). В соответствии с ГОСТ 9.902 материал является коррозионно-агрессивным при массовой доле ионов хлора ( $\text{Cl}^-$ ) в водной вытяжке более 0,02%, сульфат-ионов ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) – более 0,05%, рН менее 6,0 или более 8,5.

Испытания конструктивных образцов заклепочных соединений проводили в камере солевого тумана (КСТ) в течение 6 месяцев. Образцы представляли собой нахлесточное соединение углепластика КМУ-3Л с алюминиевым сплавом Д16АТ, с титановым сплавом ОТ-4 и углепластиком КМУ-4Л. Заклепки – алюминиевый сплав В65, титановые сплавы ВТ30, ВТ16.

Параллельно по методике коррозионно-усталостных испытаний исследовали конструктивные образцы болтовых соединений из разнородных материалов. Методика заключается в чередовании усталостной наработки и выдержки в коррозионной среде в КСТ при постоянном распылении 5% раствора хлорида натрия и температуре 35°C. По окончании двух циклов испытаний проводилась оценка изменения усталостной долговечности в результате коррозии.

Конструктивные образцы представляли собой стыковое соединение из двух пластин углепластика, соединенных накладками из алюминиевых сплавов при помощи крепежных элементов из титанового сплава. Для изготовления конструктивных образцов выбраны две марки сплавов 1163Т и В-1469, и углепластик на основе ткани «Porcher», как наиболее активный в контакте с алюминиевыми сплавами; в качестве крепежных деталей выбраны болты из титанового сплава ВТ6 с анодно-окисным покрытием и из стали углеродистой 30ХГСА с кадмиевым покрытием.

При выборе методов комплексной защиты от коррозии металлических материалов в контакте с углепластиком руководствовались требованиями по выбору материалов и антикоррозионной защиты (ОСТ 1 90368–86), которые предъявляются к металлическим и неметаллическим материалам для изделий летательных аппаратов при эксплуатации во всеклиматических условиях. Учитывались также требования Заказчика, результаты многолетних исследований и опыт эксплуатации самолетов и вертолетов. По итогам проведенного анализа выбраны следующие защитные покрытия.

В качестве защитных неметаллических неорганических покрытий для алюминиевых сплавов – серийное анодно-окисное покрытие с наполнением в растворе дихромата калия Ан.Окс.нхр.

Для крепежа из стали 30ХГСА – гальваническое кадмиевое покрытие; для крепежа из титанового сплава ВТ6 – анодно-окисное покрытие.

Для дополнительной защиты от коррозии алюминиевых сплавов использована система лакокрасочного покрытия – грунтовка ЭП-0215 горячей сушки, 1 слой грунтовки ВГ-28 холодной сушки и 2 слоя эмали Aerodur C21/100UVR; для окраски углепластиков – грунтовка ЭП-0104 холодной сушки, 2 слоя эмали ЭП-140.

Для дополнительной защиты от контактной коррозии соединений металл–углепластик в качестве разделительных слоев выбраны герметики У30МЭС-5 и ВГМ-9, стеклоткань Т64 и Т10, никелевая фольга. Постановка крепежа проводилась с использованием пасты ВП-1 на основе эпоксидно-каучукового олигомера, содержащего ингибиторы коррозии.

Электрохимическим методом исследована эффективность применения защитных покрытий (неметаллические неорганические, металлические, герметики) и изоляционных слоев на алюминиевых сплавах в контакте с углепластиком при испытании в 3%-ном растворе хлорида натрия на потенциостате ИРС-Pro в соответствии с ММ 1.595-7-167–2003. Снимали анодные и катодные поляризационные кривые. Алюминиевый сплав 1163 испытывали без защитных покрытий и с анодно-окисным покрытием; сталь



30ХГСА без покрытий и с кадмиевым покрытием; титановый сплав ВТ6 с анодно-окисным покрытием; в качестве разделительных слоев исследовали герметик У30МЭС-5М, стеклоткани Т10 и Т64, а также никелевую фольгу толщиной 30 мкм, по 3 образца каждого варианта.

### **Результаты определения коррозионной активности углепластиков**

В контакте с углепластиком КМУ-4 алюминиевый сплав 1420ТГ1 имеет ток коррозии на 2,5 порядка больше, чем в контакте с титановым сплавом и на порядок больше, чем в контакте с Браж-5 (рис. 1). Сравнение анодных поляризационных кривых алюминиевых сплавов в точках их пересечения с катодной кривой КМУ-4 показывает, что ток коррозии сплава 1420ТГ1 значительно превышает ток коррозии сплава Д16Т в контакте этих материалов с углепластиком.

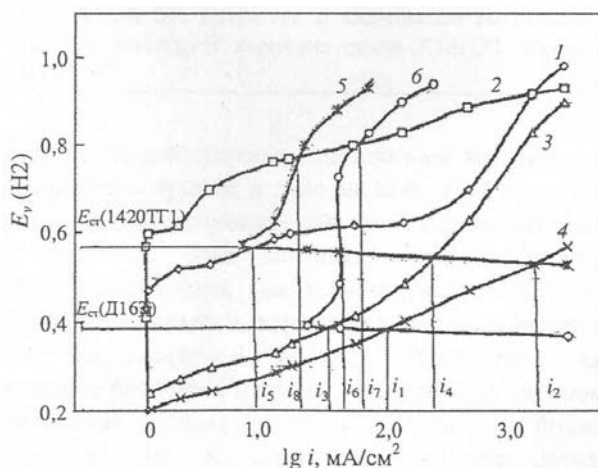


Рисунок 1. Поляризационные кривые в 3% растворе NaCl: катодные 1 – ВТ23, 2 – 30ХГСА, 3 – Браж-5, 4 – КМУ-4; анодные 5 – 1420ТГ1, 6 – Д16Т

В табл. 2 приведены результаты испытаний углепластиков, изготовленных на основе отечественной и зарубежной углеродной ткани.

Таблица 2.

## Коррозионная активность углепластиков по отношению к металлическим материалам

Марка углепластика	рН водной вытяжки	Содержание ионов, масс. %		Коррозионная стойкость контактируемых металлических материалов после циклических испытаний
		СГ	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	
КМУ-4-2М-3692 (ЭНФБ-2М-Р-3692-3К-НТА)	3,50	Не обнаружено	Не обнаружено	Значительное усиление коррозии (на 50%) сплавов Д16Т, Д16АТ, ст.30ХГСА без покрытия и с кадмиевым покрытием (45%). Отсутствует коррозия стали Х18Н9Т, сплава ВТ6
КМУ-7-2М-3692 (ВС-2526К-Р-3692-3К-НТА)	4,70	0,019	0,010	Значительное усиление коррозии (на 50%) сплавов Д16Т, Д16АТ, ст.30ХГСА без покрытия и с кадмиевым покрытием (45%). Отсутствует коррозия стали Х18Н9Т, сплава ВТ6
КМУ-11-М-3692 (ЭДТ-69(М)-Р-3692-3К-НТА)	6,36	0,017	Не обнаружено	Усиление коррозии сплава Д16Т, Д16АТ (на 30%), ст.30ХГСА без покрытия и с кадмиевым покрытием (30%). Отсутствует коррозия стали Х18Н9Т, сплава ВТ6
Углепластик Cytec (985/Т-300)	6,21	0,005	Не обнаружено	Усиление коррозии сплавов Д16Т, Д16АТ (на 20%), ст.30ХГСА без покрытия и с кадмиевым покрытием (15%). Отсутствует коррозия стали Х18Н9Т, сплава ВТ6
Углепластик Hexcel (8552/AS-4-12К)	6,28	0,006	Не обнаружено	Усиление коррозии сплавов Д16Т, Д16АТ (на 20%), ст.30ХГСА без покрытия и кадмиевым покрытием (15%). Отсутствует коррозия стали Х18Н9Т, сплава ВТ6

**Испытания конструктивно подобных образцов металл–углепластик**

В табл. 3 и 4 приведены результаты коррозионных испытаний в камере солевого тумана и тропической камере в течение 180 суток заклепочных соединений углепластика КМУ-3л с металлическими материалами. Металлы

защищены системами лакокрасочных покрытий; постановка заклепок на грунте АК070, поверхность – грунт ЭП-0104+ФП-5105+КЧ-5185. Внешний вид образцов приведен на рис. 2, 3. Ускоренные коррозионные испытания клепаных соединений с защитой ЛКП, разработанными для углепластика, показали сильную коррозию алюминиевых сплавов в контакте с углепластиком и вспучивание ЛКП (рис. 4). Причиной коррозии является значительная скорость катодного процесса на углепластике с выделением водорода, который вспучивает покрытие в виде мелкой сыпи пузырьков. Покрытие обладает пониженными защитными свойствами.

Таблица 3.

Результаты коррозионных испытаний заклепочных соединений углепластика КМУ-3л с металлами

Материал, контактирующий с КМУ-3л	Материал крепежа	Состояние образцов после коррозионных испытаний, 180 суток	
		Камера тропиков	КСТ
Д16АТ (Ан.Окс.нхр)	ВТ30	Сильная коррозия Д16 по местам контакта с углепластиком, заклепки без изменений (см. рис. 2, а)	Сильная коррозия по местам контакта, заклепки без изменения (см. рис. 3, а)
КМУ-4л	В65 (Ан.Окс.нхр) Шайбы Ст. 20	Продукты коррозии вокруг головок заклепок, коррозия стальных шайб (рис. 2, б)	Сильная коррозия заклепок и стальных шайб (рис. 3, б)
ОТ-4	В65 (Ан.Окс.нхр)	Продукты коррозии вокруг головок заклепок по местам контакта с углепластиком и ОТ-4 (см. рис. 2, в)	Сильная коррозия заклепок

Таблица 4.

## Коррозионные испытания в КСТ заклепочных соединений углепластика КМУ-3л с металлами

Материал в контакте с КМУ-3л	Материал крепежа	Состояние поверхности после испытаний в КСТ в течение 6 месяцев
КМУ-4л	Заклепки В65 (Ан.Окс.нхр), шайбы Д16	Коррозия по местам контакта заклепок и шайб с углепластиком. Состояние ЛКП без изменений (рис. 4, а)
КМУ-4л	Заклепки и шайбы из ВТ16	Состояние заклепок и ЛКП без изменений (рис. 4, б)
Д16АТ (Ан.Окс. нхр)	Заклепки В65 (Ан.Окс.нхр), шайбы Ст20	Сильная коррозия Д16 со вспучиванием ЛКП (рис. 4, в). Мелкая сыпь пузырьков на ЛКП по поверхности углепластика. Сильная коррозия крепежа из В65. Крепеж ВТ16 без изменений (рис. 4, г)
Д16АТ (Ан.Окс.нхр)	Заклепки ВТ16	
Д16АТ (Хим. Окс.)	Заклепки ВТ16	Сильная коррозия Д16 со вспучиванием ЛКП (рис. 4, д)

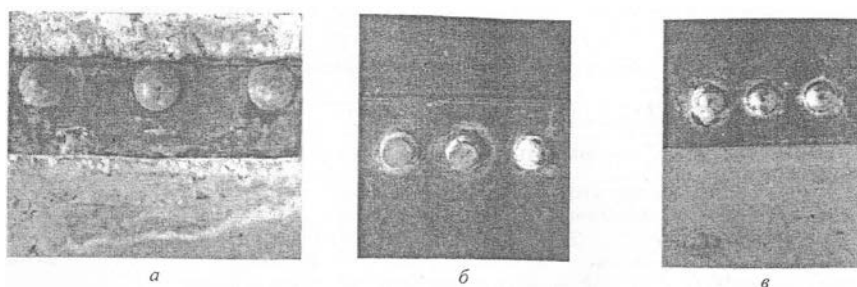


Рисунок 2. Внешний вид образцов после коррозионных испытаний в камере тропического климата: Время испытаний – 6 месяцев; а – Д16АТ(Ан.Окс.нхр), КМУ-3л, заклепки ВТ30; б – КМУ-3л, КМУ-4л, заклепки В65 (Ан.Окс.нхр); в – КМУ-3л, ОТ4, заклепки В65 (Ан.Окс.нхр)

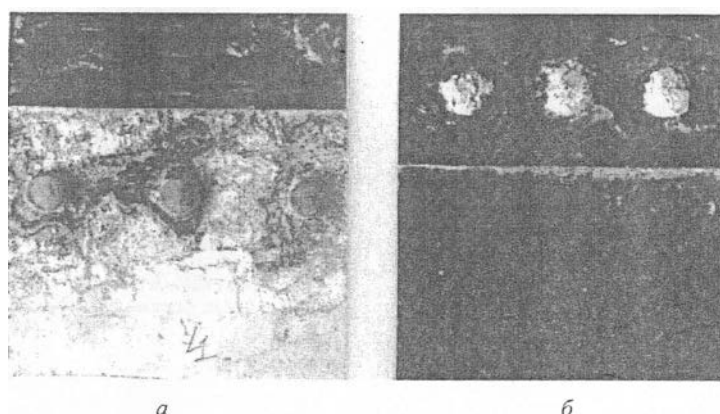


Рисунок 3. Образцы после коррозионных испытаний в камере солевого тумана: Время испытаний – 6 месяцев; а – Д16АТ(Ан.Окс.нхр), КМУ-3л, заклепки ВТ16; б – КМУ-3л, КМУ-4л, заклепки В65 (Ан.Окс.нхр)

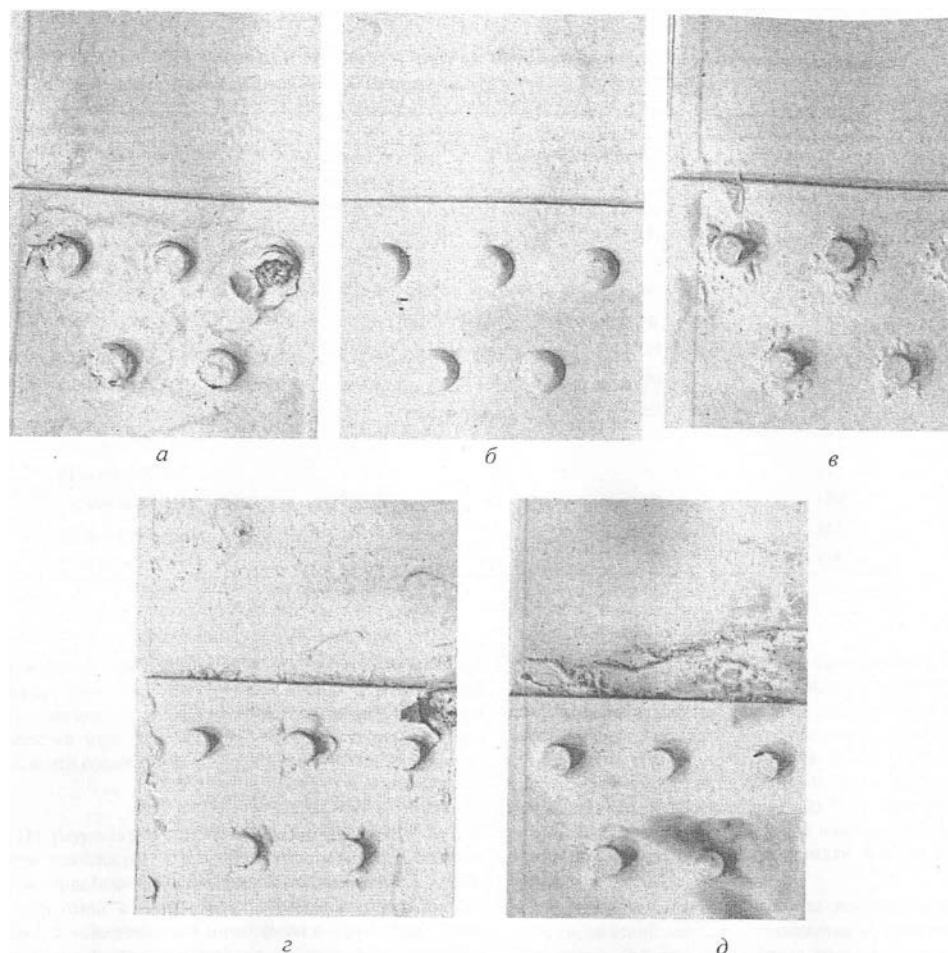


Рисунок 4. Внешний вид образцов, защищенных ЛКП, после коррозионных испытаний в КСТ: Время испытаний – 6 месяцев; а – КМУ-3л, КМУ-4л, заклепки В65 (Ан.Окс.нхр); б – КМУ-3л, КМУ-4л, заклепки ВТ16; в – КМУ-3л, Д16АТ, заклепки В65 (Ан.Окс.нхр); г – КМУ-3л, Д16АТ, заклепки ВТ16; д – КМУ-3л, Д16АТ (Хим.Окс.), заклепки ВТ16

Плотность тока контактной пары алюминиевый сплав–углепластик (на основе ткани «Porcher») без защитных покрытий, характеризующая скорость коррозии, составляет  $15 \text{ мА/см}^2$ . Применение анодно-окисного покрытия (серийное или новое) на алюминиевом сплаве снижает ток до  $0,05 \text{ мА/см}^2$ ; еще более сильное снижение тока пары получено с использованием стеклоткани Т10 (до  $0,00004 \text{ мА/см}^2$ ), стеклоткани Т64 (до  $0,00006 \text{ мА/см}^2$ ), герметика (до  $0,00008 \text{ мА/см}^2$ ). Использование никелевой фольги менее эффективно, чем стеклоткани – ток пары составляет  $0,003 \text{ мА/см}^2$ . Ток пары сталь кадмированная–алюминиевый сплав составляет  $3,0 \text{ мА/см}^2$ , а пары титанового сплава ВТ6 с покрытием Ан.Окс.–алюминиевый сплав составляет  $0,0008 \text{ мА/см}^2$

На основании электрохимических исследований установлено, что наибольший эффект по снижению тока пары алюминевый сплав–углепластик достигается при использовании в качестве разделительного слоя герметика или исследованных марок стеклотканей. Конструктивные образцы подвергались ускоренным коррозионно-усталостным испытаниям, которые заключаются в чередовании усталостной наработки и выдержки в коррозионной среде в камере солевого тумана (КСТ) при постоянном распылении 5%-го раствора хлорида натрия при температуре 35°C. По окончании испытаний проводилась оценка изменения усталостной долговечности в результате коррозии. Результаты приведены в табл. 5.

Таблица 5.

Результаты испытаний на повторное растяжение соединений углепластика с алюминиевыми сплавами. Четырехрядные 2-х срезные болтовые ( $d=6$  мм) соединения:  $\sigma^{\text{netto}}=196$  МПа,  $R=0,1$ ,  $f=5$  Гц

Разделительные слои	Исходная долговечность, килоциклы	Наработка, Кциклы			Суммарная долговечность ( $N_1+N_2+N_{\text{остат.}}$ ), килоциклы (средняя из 3-х образцов)
		$N_1$	$N_2$	$N_{\text{остат.}}$	
Сплав 1163Т-углепластик на основе ткани «Porcher»					
Ni фольга, 30 мкм	298,0	60	55	–	115
Герметик ВГМ-9	171,0	60	60	10	130
Герметик У30МЭС-5	171,0	60	60	30	150
Стеклоткань, Т64	197,8	60	60	117	237
Стеклоткань, Т10	197,8	60	60	170	290
Сплав В-1469-углепластик на основе ткани «Porcher»					
Ni фольга, 30 мкм	241,0	60	41	–	101
Герметик ВГМ-9	173,0	60	53	–	113
Герметик У30МЭС-5	173,0	60	60	10	130
Стеклоткань, Т64	191,0	60	60	41	161
Стеклоткань, Т10	191,0	60	60	70	190

Из табл. 5 видно, что разрушения стыков происходят по алюминиевым накладкам в зоне центральных отверстий. Очаг разрушения – фреттинг под головками болтов. Максимальное снижение долговечности (до 63%) наблюдается при использовании в качестве разделительных слоев никелевой фольги толщиной 30 мкм. При применении разделительных слоев из герметиков У30МЭС-5 и ВГ-9 снижение долговечности при коррозионно-усталостных испытаниях составляет 12–34%. Применение стеклотканей Т64 и Т10 практически не снижает долговечность. Разброс связан с технологией изготовления образцов болтовых соединений: качеством отверстий под болты и отсутствием у части образцов соосности соединений.

## **Выводы**

По результатам исследования коррозионной активности углепластиков, контактирующих с металлическими материалами, установлено, что углепластик вызывает коррозию алюминиевых сплавов и углеродистых сталей с кадмиевыми и цинковыми покрытиями. Сравнительные электрохимические исследования коррозионного поведения алюминиевых сплавов в контакте с титановыми, медными сплавами и углепластиком показали, что в порядке снижения опасности контакта по отношению к алюминиевым сплавам материалы располагаются в следующем порядке: углепластик, медные сплавы, углеродистые стали, титановые сплавы. Из исследованных алюминиевых сплавов в контакте с углепластиком в большей степени уязвим сплав 1420ТГ1, в меньшей степени – неплакированные сплавы Д16Т и 1163Т.

Для соединений алюминиевый сплав–углепластик необходимо предусмотреть следующие способы защиты от коррозии.

1. Элементы конструкций из алюминиевых сплавов, контактирующие с углепластиком, перед сборкой должны быть подвергнуты анодному оксидированию в сернокислотном электролите с последующим наполнением покрытия в растворе бихромата калия. Поверхности, выходящие на внешний

контур изделия, должны быть окрашены до сборки системой ЛКП: 1 слой грунтовки ЭП-0215 горячей сушки, затем 1 слой грунтовки ВГ-28 холодной сушки, далее 2 слоя эмали Aerodur C 21/100 UVR.

2. Для дополнительной защиты от контактной коррозии соединений металл–углепластик в качестве разделительных изоляционных слоев рекомендуется применять стеклоткань (типа Т10 или Т64), напрессованную в процессе формования углепластика, или герметики.

3. Детали из углепластика должны окрашиваться до сборки системой ЛКП: 1 слой грунтовки ЭП-0104 холодной сушки, затем 2 слоя эмали ЭП-140.

4. В конструкциях, выполненных с применением углепластиков, использовать крепеж из титановых сплавов с анодно-оксидным покрытием.

5. Для постановки крепежа рекомендуется применение пасты ВП-1 на основе эпоксидно-каучукового олигомера, содержащего ингибиторы коррозии.