



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

Е.Н. Каблов

академик РАН, доктор технических наук

С.А. Каримова

кандидат технических наук,

Л.В. Семенова

кандидат технических наук

Июль 2011

Всероссийский институт авиационных материалов (ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ) – 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 «Коррозия: материалы, защита», № 12, 2011 г.

Электронная версия доступна по адресу: www.viam.ru/public

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

Е.Н. Каблов, С.А. Каримова, Л.В. Семенова

Всероссийский институт авиационных материалов

Представлены результаты ускоренных коррозионных испытаний гладких и конструктивно-подобных образцов алюминиевых сплавов в контакте с углепластиковыми. Рассмотрены вопросы коррозионной активности углепластиков различных производителей, приведены результаты оценки работоспособности болтовых соединений «алюминиевый сплав–углепластик» с применением различных разделительных слоев.

Ключевые слова: коррозионная активность, углепластик, алюминиевые сплавы, электрохимические свойства, коррозионная стойкость, долговечность.

Введение

Изделия авиационной техники нового поколения всех мировых производителей характеризуются значительным увеличением применения композиционных материалов, в том числе углепластиков. Это объясняется рядом преимуществ, которыми обладают изделия, выполненные из углепластиков, по сравнению с конструкциями из традиционных металлических материалов. Во многих случаях применение углепластиков является единственно возможным способом снижения массы 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, алюминиевые сплавы, стали оцинкованные и каптированные.

Результаты наших исследований подтверждаются данными зарубежных публикаций. ВВС и ВМС США установили, что 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. Имеются сообщения о значительной коррозии алюминиевых панелей на верхней поверхности фюзеляжа истребителя F-22 (стыки с углепластиком). В результате исследований, проведенных лабораторией авиационных материалов США, сочетания конструкционных сплавов с графитоэпоксидными композиционными материалами разделены на приемлемые, критические и неприемлемые (табл. 1).

Таблица 1.

Допустимые сочетания конструкционных металлических материалов с графитоэпоксидными композиционными материалами, оценка по плотности тока контактных пар

№ п/п	Материалы, контактируемые с КМУ	Допустимость сочетания, плотность тока гальванической пары, мА/см ²
1	Ti-6Al-4V	Приемлемо: <5
2	Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo	
3	Рене-41 (Ni-19Cr-11Co-10Mo-3Ti-1,5Al)	
4	Инконель X (Ni-15Cr-7Fe-2,5Ti-1,0Co-0,7Al)	
5	Инконель (Ni-15Cr-7Fe)	
6	AFC-77 (Fe-14,5Cr-13Co-5Mo-0,4V-0,15C)	
7	PH17-7 (Fe-17Cr-7Ni-1,2Al-0,07C)	
8	Коррозионностойкие стали 301 и 304	
9	Cu-1Be	
10	Алюминийграфитовые волокна (сплав 6061-30% волокон)	Критическое: Между 5 и 15
11	МА-87 (порошковый сплав) (Al-6,5Zn-2,5Mg-1,5Cu-0,4Co)	
12	Алюминиевые сплавы 2024-T3, 2024-T6, 7075-T6	
13	Коррозионностойкая сталь 440C	
14	Стали 1020 и 4130	Неприемлемо: >15
15	Сталь 300M (Fe-5Mo-1,85Ni-1,6Si-0,9Cr-0,85Mn-0,42C)	
16	Сталь 10Ni (Fe-14Co-10Ni-2Cr-1Mo-0,14C)	
17	Сталь 4340	
18	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.

Методика эксперимента

Для исследования коррозионной активности углепластиков к различным металлическим материалам, определения эффективности средств защиты от коррозии соединений «металл–углепластик» использовали следующие методы испытаний:

– Определение электрохимических характеристик проводилось в 3%-ном растворе хлористого натрия на потенциостате IPC-Pro. Определяли стационарные потенциалы ($E_{ст}$) после выдержки исследуемых образцов в рабочем растворе в течение 24 ч по отношению к нормальному водородному электроду; снимали анодные поляризационные кривые для сплавов Д16Т и 1420ТГ1 и катодные кривые для ВТ-23, 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.

– Определение коррозионной активности углепластика по отношению к металлическим материалам в коррозионно-активной среде (в соответствии с ГОСТ 9.902). Методика испытаний включает проведение 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 сут. Количество циклов – 8.

Коррозионную активность углепластиков на основе отечественной и зарубежной углеродной ткани определяли по отношению к следующим

типовым материалам: алюминиевым сплавам Д16Т и Д16АТ без покрытия и с покрытием Ан.Окс.нхр, стали 30ХГСА шлифованной, стали кадмированной с хроматным пассивированием (толщина покрытия 9 мкм), титановому сплаву ОТ4-1 после травления, стали Х18Н9Т пассивированной. Для испытаний использовали плоские образцы размером 80×30×8 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, подлежащую контакту с углепластиком, обезжиривали бензином или этиловым спиртом, выдерживали 24 ч в эксикаторе. Нанесение химических, гальванических покрытий и пассивирование образцов из сталей проводили 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 Cl^- , SO_4^{2-}). В соответствии ГОСТ 9.902 материал является коррозионно-агрессивным при массовой доле ионов хлора (Cl) в водной вытяжке более 0,02%, массовой доле сульфат-ионов (SO_4^{2-}) – более 0,05%, рН менее или более 8,5.

– Испытания конструктивных образцов заклепочных соединений проводили в камере солевого тумана (КСТ) в течение 6 мес. Образцы представляли собой нахлесточное соединение углепластика КМУ-3л с алюминиевым сплавом Д16АТ, титановым сплавом ОТ-4 и углепластиком КМУ-4л. Заклепки – алюминиевый сплав В65, титановые сплавы ВТ-30, ВТ-16.

– Параллельно испытания конструктивных образцов болтовых соединений, выполненных из разнородных материалов, проводили с использованием методики коррозионно-усталостных испытаний, заключающейся в чередовании усталостной наработки и выдержки в коррозионной среде, в камере солевого

тумана при постоянном распылении 5%-ного раствора хлористого натрия и температуре 35°C. По окончании двух циклов испытаний оценивали изменение 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 (рис. 1). Для изготовления конструктивных образцов выбраны две марки сплавов 1163Т и В-1469, планируемые для использования в элементах обшивки БСМС, использован 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-оксидным покрытием и из стали углеродистой 30ХГСА с кадмиевым покрытием.

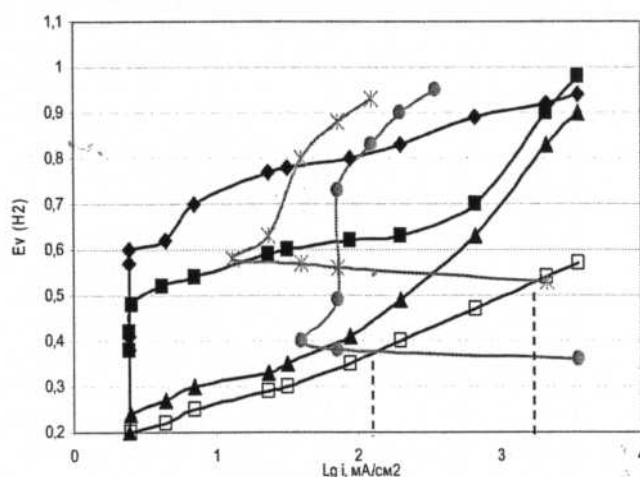


Рисунок 1. Поляризационные кривые в 3%-ном растворе NaCl:
катодные: ♦ – 30ХГСА; ■ – ВТ-23; ▲ – Браж-5; □ – КМУ;
анодные: * – 1420ТГ1; ● – Д16Т

При выборе методов комплексной защиты от коррозии металлических материалов в контакте с углепластиком руководствовались требованиями по выбору материалов и антикоррозионной защиты (ОСТ1 90368–86), предъявляемыми к металлическим и неметаллическим материалам, эксплуатирующимся в составе изделий ЛА во всеклиматических условиях; требованиями Заказчика, результатами многолетних исследований и опытом эксплуатации самолетов и вертолетов. В результате проведенного анализа выбраны:

– в качестве защитных неметаллических неорганических покрытий для алюминиевых сплавов – серийное анодно-оксидное покрытие с наполнением в растворе хромпика Ан.Окс.нхр;

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

– для дополнительной защиты от коррозии алюминиевых сплавов использована система лакокрасочных покрытий (ЛКП) на основе грунтовки ЭП-0215 горячей сушки + один слой грунтовки ВГ-28 холодной сушки и два слоя эмали Aerodur C21/100 UVR; для окраски углепластиков – грунтовка ЭП-0104 холодной сушки + два 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;

– постановку крепежа проводили с использованием пасты ВП-1 на основе эпоксидно-каучукового олигомера, содержащего ингибиторы коррозии.

Проведено исследование эффективности применения защитных покрытий (неметаллические, неорганические, металлические, герметики) и изоляционных слоев на алюминиевых сплавах в контакте с углепластиком электрохимическим методом при испытании в 3%-ном растворе хлористого натрия на потенциостате IPC-Pro в соответствии с ММ 1.595-7-167–2003. Снимали анодные и катодные поляризационные кривые. Испытывали алюминиевый сплав 1163 без защитных покрытий и с анодно-оксидным покрытием; сталь 30ХГСА без покрытий и с кадмиевым покрытием; титановый сплав ВТ6 с анодно-оксидным покрытием; в качестве разделительных слоев исследовали герметик У30МЭС-5М, стеклоткани Т10 и Т64, а также никелевую фольгу толщиной 30 мкм. Испытывали по 3 образца каждого варианта.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Определение коррозионной активности углепластиков

На рис. 2 показано, что 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 Браз-5. 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.

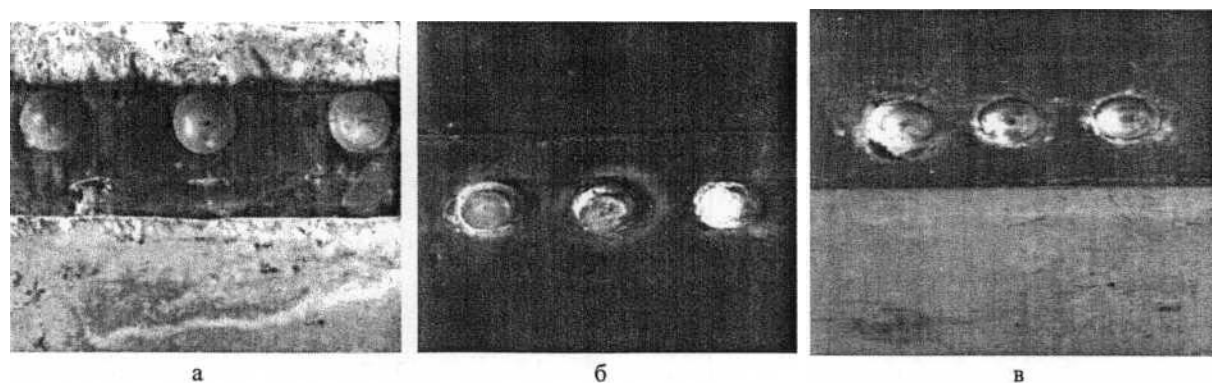


Рисунок 2. Внешний вид образцов после коррозионных испытаний в камере тропического климата (6 мес.): а – Д16АТ(Ан.Окс.нхр)–КМУ-3л–заклепки ВТ-30; б – КМУ-3л–КМУ-4л–заклепки В65 (Ан.Окс.нхр); в – КМУ-3л–ОТ4–заклепки В65 (Ан.Окс.нхр)

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

Таблица 2.

Коррозионная активность углепластиков к металлическим материалам

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

Испытания конструктивно-подобных образцов металл–углепластик

В табл. 3 приведены результаты коррозионных испытаний в КСТ и тропической камере в течение 180 сут заклепочных соединений углепластика КМУ-3л с металлическими материалами. Внешний вид образцов представлен на рис. 2 и 3.

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 сут	
		Камера тропиков	КСТ
Д16АТ (Ан.Окс.нхр)	ВТ-30	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 Ст20	Продукты коррозии вокруг головок заклепок, коррозия стальных шайб (см. рис. 2, б)	Сильная коррозия заклепок и стальных шайб (см. 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

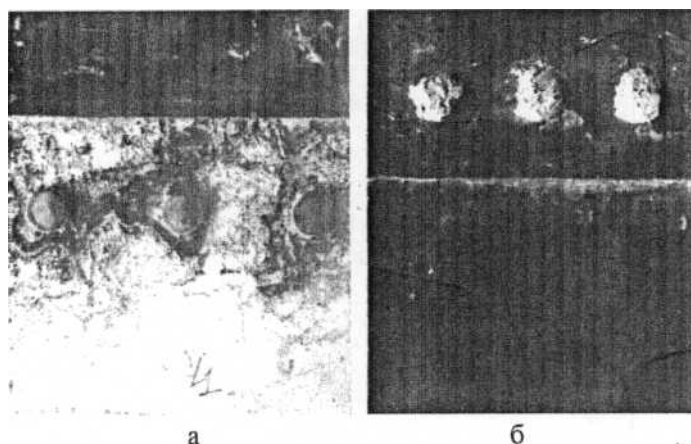


Рисунок 3. Внешний вид образцов после коррозионных испытаний в камере солевого тумана (6 мес.): а – Д16АТ(Ан.Окс.нхр)–КМУ-3л–заклепки ВТ-16; б – КМУ-3л–КМУ-4л–заклепки В65 (Ан.Окс.нхр)

В табл. 4 даны результаты коррозионных испытаний клепаных соединений углепластика КМУ-3л с металлами, защищенными системами лакокрасочных покрытий: постановка заклепок на грунте АК070, поверхность – грунт ЭП-0104+ФП-5105+КЧ-5185. Ускоренные коррозионные испытания клепаных

соединений с защитой ЛКП, разработанными для углепластика, показывают, что наблюдается сильная коррозия алюминиевых сплавов при наличии контакта углепластика с алюминиевым сплавом и вспучивание ЛКП (рис. 4). Причиной такого поведения является значительная скорость катодного процесса на углепластике, в результате чего выделяется водород, который вспучивает покрытие в виде мелкой сыпи пузырьков.

Таблица 4.

Результаты коррозионных испытаний в КСТ (6 мес.) заклепочных соединений углепластика КМУ-3л с металлическими материалами

№ п/п	Материал в контакте с КМУ-3л	Материал крепежа	Состояние поверхности после испытаний
1	КМУ-4л	Заклепки В65 (Ан.Окс.нхр), шайбы Д16	Коррозия по местам контакта заклепок и шайб с углепластиком. Состояние ЛКП без изменений (см. рис. 4, а)
2	КМУ-4л	Заклепки и шайбы из ВТ16	Состояние заклепок и ЛКП без изменений (см. рис. 4, б)
3	Д16АТ (Ан.Окс.нхр)	Заклепки В65 (Ан. Окс. нхр.), шайбы Ст20	Сильная коррозия Д16 со вспучиванием ЛКП (см. рис. 4, в). Мелкая сыпь пузырьков на ЛКП по поверхности углепластика. Сильная коррозия крепежа из В65, крепеж ВТ-16 без изменений (см. рис. 4, г)
4	Д16АТ (Ан.Окс.нхр)	Заклепки ВТ-16	
5	Д16АТ (Хим.Окс.)	То же	Сильная коррозия Д16 со вспучиванием ЛКП (см. рис. 4, д)

Покрытие обладает пониженными защитными свойствами.

Установлено, что плотность тока контактной пары «алюминиевый сплав–углепластик» (на основе ткани «Porcher») без защитных покрытий, характеризующая скорость коррозии, составляет 15 мА/см^2 , применение анодно-оксидного покрытия (серийное или новое) на алюминиевом сплаве снижает ток пары 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 ток пары «титановый сплав

ВТ6 с покрытием Ан.Окс.–алюминиевый сплав» – 0,0008 мА/см². На основании электрохимических исследований установлено, что наибольший эффект по снижению тока пары «алюминиевый сплав–углепластик» получен при использовании в качестве разделительного слоя герметика или исследованных марок стеклотканей.

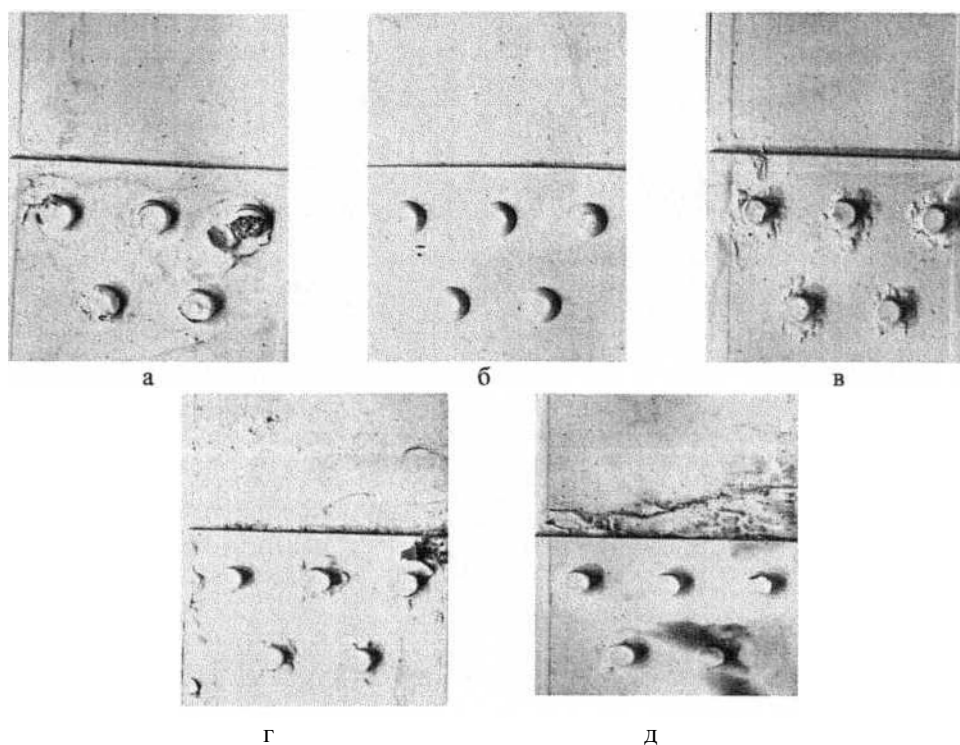


Рисунок 4. Внешний вид образцов, защищенных ЛКП, после коррозионных испытаний в камере солевого тумана (6 мес.):

- а* – КМУ-3л–КМУ-4л–заклепки В65 (Ан.Окс.нхр);
- б* – КМУ-3л–КМУ-4л–заклепки ВТ-16;
- в* – КМУ-3л–Д16АТ–заклепки В65 (Ан.Окс.нхр);
- г* – КМУ-3л–Д16АТ–заклепки ВТ-16;
- д* – КМУ-3л–Д16АТ (Хим.Окс.)–заклепки ВТ-16

Образцы подвергались ускоренным коррозионно-усталостным испытаниям, заключающимся в чередовании усталостной наработки и выдержки в коррозионной среде в камере солевого тумана при постоянном распылении 5%-ного раствора хлористого натрия и температуре 35°C, по окончании испытаний проводили оценку изменения усталостной долговечности в результате коррозии. Результаты приведены в табл. 5.

Таблица 5.

Результаты испытания на повторное растяжение ($\sigma^{\text{netto}}=196$ МПа, $R=0,1$, $f=5$ Гц) четырехрядных 2-срезных болтовых ($D=6$ мм) соединений: пластины из углепластика, накладки из алюминиевого сплава

Разделительные слои	Исходная долговечность, килоциклы	Наработка, кциклы			Σ , килоциклы (средняя из 3 образцов)
		N_1	N_2	$N_{\text{остат}}$	
	Соединение: сплав 1163-Т – углепластик на основе ткани «Porcher»				
Ni фольга, 30 мкм	298,0	60	55	–	115
Герметик ВГМ-9	171,0	60	60	10	130
Герметик УЗ0МЭС-5		60	60	30	150
Стеклоткань Т64	197,8	60	60	117	237
Стеклоткань Т10		60	60	170	290
	Соединение: 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 УЗ0МЭС-5		60	60	10	130
Стеклоткань Т64	191,0	60	60	41	161
Стеклоткань Т10		60	60	70	190

Установлено, что разрушения стыков происходили 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. Применение разделительных слоев из стеклотканей Т64 и Т10 и герметиков УЗ0МЭС-5 и ВГМ-9 приводит к снижению долговечности при коррозионноусталостных испытаниях до 24%. 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 к металлическим материалам 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 ряду: 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.

На основании проведенных ускоренных коррозионных и коррозионноусталостных испытаний следует, что для защиты от коррозии соединений «алюминиевый сплав–углепластик» необходимо предусмотреть следующие способы защиты:

- Элементы конструкций, выполненные из алюминиевых сплавов и имеющие контакт с углепластиком, перед сборкой должны быть подвергнуты анодному оксидированию в сернокислотном электролите с последующим наполнением покрытия в растворе бихромата калия с окраской до сборки поверхностей, выходящих на внешний контур изделия, системой ЛКП: один слой грунтовки ЭП-0215 горячей сушки+один слой грунтовки ВГ-28 холодной сушки+два слоя эмали Aerodur C21/100 UVR.

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

- Детали из углепластика необходимо окрашивать до сборки системой ЛКП: один слой грунтовки ЭП-0104 холодной сушки+два слоя эмали ЭП-140.

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

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