複合皮膜による耐ガルバニック腐食 CFML の創製[†]

汪 文 学* 高 雄 善 裕* 松 原 監 壮**
内 村 治 弘*** 馬 場 俊 輔**** 東 島 誠*****

Development of Galvanic Corrosion-Resistant CFML Based on Composite Coating

by

Wen-Xue WANG*, Yoshihiro TAKAO*, Terutake MATSUBARA**,
Chihiro UCHIMURA***, Shunsuke BABA**** and Makoto HIGASHIJIMA*****

A galvanic corrosion-resistant carbon fiber-reinforced metal laminate (CFML) is created in this paper. Aluminum alloy 2024-T3 is selected as the metal layer. A surface treatment method of composite coating combining a sulfuric acid anodizing with a hybrid sol-gel coating for the aluminum alloy is developed. This composite coating is used to prevent CFML from galvanic corroding. Electrochemistry tests are conducted to evaluate the properties of electrochemistry of aluminum alloy treated by the present method. The test results prove that the composite coating can provide good protection for CFML against the galvanic corrosion. CFML consisting of carbon fiber-reinforced epoxy layer and the aluminum alloy sheet with composite coating is fabricated by autoclave cure processing. The cross-section of CFML is analyzed by scanning electron microscope (SEM) and electron probe micro analyzer (EPMA). Good thin interlayer consisting of composite films is formed between the aluminum alloy and carbon fiber-reinforced epoxy layer. Corrosion tests of CFML with and without composite coating are conducted and the CFML with composite coating shows excellent corrosion resistance.

Key words : Fiber reinforced metal laminates, Carbon fiber aluminum laminate, Galvanic corrosion, Composite coating, Sulfuric anodizing, Hybrid sol-gel coating

1 緒 言

近年、航空宇宙を初め、造船、車両、建築など多様な分野において、炭素繊維強化樹脂 (Carbon Fiber-Reinforced Plastic 略称 CFRP) を代表とする先進複合材料が積極的に広く利用されている。中には繊維強化金属積層板 (Fiber-Reinforced Metal Laminates 略称 FML または FRML) というハイブリッド複合材料が航空分野に新規採用され、注目されている。^{1)~3)}FML は Fig. 1 に示すよ

Fig. 1 Schematic diagram of FML.

うな繊維強化樹脂 (Fiber-Reinforced Plastic 略称 FRP) 層と金属層を交互に重ね合わせたハイブリッド複合材料であり、1970 年代後半から 80 年代にかけてオランダのデルフト大学の研究者らが率先して開発された材料である。アラミド繊維を強化繊維とした FML は ARALL® という商標、ガラス繊維を強化繊維とした FML は GLARE® という商標でそれぞれ登録されており、この 2 種類の材料はすでにエアバス社航空機の構造材料として使用されている。一方、FML 開発当初から現在に至り、デルフト大学、シドニ大学およびその他の研究者らは比剛性と比強度の優れた炭素繊維を強化繊維とする CFML の研究を進められてきた。Vermeeren はデルフト大学における CFRP とアルミ合金との接触に起因するガルバニック腐食の防食や CFML の各種力学特性などについての研究を報告されていた。⁴⁾Mai らも CFML の各種力学特性および CFRP とアルミ合金との接着特性について多くの研究をされていた。^{5)~10)}それらの研究により、ARALL® と GLARE® に比べ、炭素繊維を強化繊維とする CFML が優れた力学特性を有していることが明らかになった。しかし、CFRP とアルミ合金の接触に起因するガルバニック腐食問題は依

[†] 原稿受理 平成 18 年 5 月 23 日 Received May 23, 2006 ©2007 The Society of Materials Science, Japan
* 正 会 員 九州大学応用力学研究所 〒816-8580 春日市春日公園, RIAM Kyushu Univ., Kasugakouen, Kasuga, 816-8580
** 九州大学応用力学研究所 〒816-8580 春日市春日公園, RIAM Kyushu Univ., Kasugakouen, Kasuga, 816-8580
*** (株)トヨタ自動車 〒471-8571 豊田市豊田町, Toyota Motor Co., Toyota-cho, Toyota, 471-8571
**** (株)日産自動車 〒104-8023 東京都中央区銀座, Nissan Motor Co. Ltd., Chuo-ku, Tokyo, 104-8023
***** (株)日本航空 〒140-8605 東京都品川区東品川, Japan Airlines Co., Shinagawa-ku, Tokyo, 140-8605

然として未解決のままである。従来、この腐食問題を克服ため、CFRP とアルミ合金の間に一層のガラス繊維強化樹脂 (Glass Fiber-Reinforced Plastic 略称 GFRP) や熱可塑性フィルムなどを挿入する方法⁴⁾を研究されていたが、いずれも CFML の剛性や強度などを低下させる弱点があるため、未だ実用化に至らなかった。従って、炭素繊維を強化繊維とする CFML を実用化させるためには、ガルバニック腐食を克服し、FML の剛性や強度などの力学特性を最大限に発揮できる防食方法の開発は必要である。

そこで、本研究では、CFRP とアルミ合金との接触に起因するガルバニック腐食の防食方法として、新しい複合膜による防食方法を開発した。伝統的な硫酸陽極酸化法とゾル・ゲルの有機・無機ハイブリッドコーティング法を用い、航空材料としてよく使用されているアルミ合金 2024-T3 の表面に薄い複合膜を作製し、続いて CFRP のプリプレグと積層して CFML を作製した。この新しい複合膜は伝統的な硫酸陽極酸化膜とゾル・ゲル法の有機・無機ハイブリッドコーティングで構成されている。電気化学試験および擬似海水における腐食を行い、複合膜の防食効果を確認した。CFRP 層として 130℃硬化型の東レ(株)製 T300/#2580 プリプレグを用いた。

2 複合膜の作製

本研究では、CFRP とアルミ合金との接触に起因するガルバニック腐食の防食方法として、Fig. 2 に示すような新しい複合膜による防食方法を開発した。金属材料として市販の厚さ 0.5mm の 2024-T3 アルミ合金薄板、CFRP として 130℃硬化型の東レ(株)製 T300/#2580 を用いた。CFML を作製する前に、2024-T3 アルミ合金薄板に対し、次のように陽極酸化処理およびゾル・ゲル法の有機・無機ハイブリッドコーティングを行い、その表面に複合膜を作製した。

陽極酸化処理は伝統的なアルミ表面処理方法であり、アルマイト処理とも呼ばれる。純粋なアルミの場合では、Fig. 3 に示すように、アルマイト処理により、アルミ表面に薄いバリア層とその上の多孔質層が作製され、これを通常アルマイト皮膜と呼ばれる。アルミ合金の場合では、合金と回りのアルミで形成された局部電池の影響により、表面に作製された陽極酸化皮膜は Fig. 3 に示すよ

Fig. 3 Schematic diagram of microstructure of anodizing coating.

うな規則正しい多孔質層があまり見えないが、基本的に薄いバリア層と多孔質層で構成されていると考えられる。従来の CFML の研究ではクロム酸を用いて陽極酸化膜を作製していた。⁴⁾クロム酸による陽極酸化膜は接着性がよく、耐食性も優れている。しかし、作業員の健康や自然環境などに悪い影響を与え、近年、特に航空宇宙産業においてクロム酸に変わるアルミの表面処理方法が求められている。¹¹⁾そこで、本研究では硫酸を用いるアルマイト処理を採用した。硫酸によるアルマイト処理はクロム酸による処理に比べ膜の孔径が小さく、接着性が劣っている。しかし、硫酸は安価で、廃水処理は容易に行えるため、広く利用されている。アルマイト処理は表面処理業者 (九州電化(株)) に依頼した。2024-T3 アルミ合金薄板の表面に厚さ約 3 μ m の膜を作製させた。通常のアルマイト処理では、陽極酸化処理後に、封孔処理を行うのは一般的であるが、本研究では通常の封孔処理を行わない。代わりに、以下のようなゾル・ゲル法の有機・無機ハイブリッドコーティングを行い、アルミ合金薄板の表面に複合膜を作製する。

ゾル・ゲル法の有機・無機ハイブリッドコーティングは Schmidt ら¹²⁾と Conde ら¹³⁾の方法を参考して行った。コーティング溶液の原料として、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (信越化学工業製 KBM-430, 分子量 236, 略称 GPTS), ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (大日本インキ化学工業(株)製 EPICLIONR850, 分子量 380, 略称 EP), 硬化剤としてテトラエチレンペンタミン、強化材としてコロイダルシリカ (日産化学工業(株)製 スノーテック OS, SiO₂20%, 粒径 8~11nm), それにエタノール、酢酸および蒸留水を用いた。

コーティング溶液の調製は次のように室温 (温度約 20℃, 湿度約 40%~60%) で行われた。まず GPTS と蒸留水 (1:2~3 モル比) と少量の酢酸をガラス容器に入れ、溶液が無色透明になるまで約 1 時間攪拌を行う。無色透明になった溶液にコロイダルシリカ (GPTS との比 1:0.7~1.2 モル比) を入れて更に攪拌を行う。また、別の容器にエポキシ樹脂 (GPTS との比 1:0.07~0.13 モル比) とエタノール (GPTS との比 1:7~10 モル比) を混合し、溶液が無色透明になるまで約 1 時間攪拌を行う。そしてこのエポキシ樹脂を含む溶液を GPTS を含む溶液に加える。最後に TEPA 硬化剤 (GPTS との比 1:0.07~0.12 比) を加えて約 10 分間攪拌することによってゾル・ゲル・コーティング溶液の調製を完成する。

Fig. 2 Schematic diagram of composite coating applied to CFML.

コーティングを行う前に、まず硫酸陽極酸化処理後のアルミ合金板の表面をアルコールやアセトンなどの揮発性液で洗浄し、乾燥させる。アルミ合金薄板へのコーティングは調製された溶液にアルミ合金板を浸漬させ、その後引き上げるディップコーティング方法を用いる。ディップコーティングを行った後に、電気オープンを用いてコーティング膜の加熱硬化を行う。本研究では2回のコーティングを行い10～15マイクロのゾル・ゲル・コーティング膜を作製した。電気化学試験に用いるアルミ合金板単体の場合では、1回目の硬化温度は50℃、硬化時間は約30分、2回目の硬化温度は130℃、硬化時間は約90分である。但し、アルミ合金板を耐ガルバニック腐食CFMLに利用する場合では、CFRP プリプレグとの接着性および積層板を成形するときの加熱硬化プロセスを考慮し、1回目の硬化温度を50℃～130℃に制御し、2回目のディップコーティング後に加熱硬化を行わないことにした。複合膜を作製したアルミ合金板断面の電子顕微鏡(SEM)の写真はFig. 4に示す。薄い陽極酸化膜の上に約15 μm のゾル・ゲル法によるコーティング膜が見える。

3 自然電位と腐食電流測定試験

複合膜の防食効果を調べるため、上述の方法で複合膜を施したアルミ合金薄板を用いて次のような擬似海水における自然電位およびCFRP試験片との腐食電流の測定試験を行った。試験に用いるアルミ合金試験片とCFRP試験片をFig. 5に示す。露出する測定部はいずれも100

Fig. 4 SEM image of cross section of composite coating.

Fig. 5 Specimens used in electrochemistry tests.

mm^2 であり、その他の部分は厚い樹脂で被覆されている。CFRP試験片は[0/90]8sの積層板から切り出したものを用いた。

自然電位測定試験の概略図はFig. 6に示す。対極には白金電極、参照電極には塩化銀電極(略称S.C.E.)を使用した。測定機器にはポテンショスタット・ガルバノスタット(北斗電工(株)HA-151)を用いた。溶液は3%NaClで、溶液の温度は35℃に制御した。測定は1分間隔で、計60分間行った。また、測定中ではエアポンプを使用して溶液の攪拌を行っていた。複合膜のアルミ合金板(AS-2024-T3)との比較のため、処理なしのアルミ合金板(2024-T3)、陽極酸化処理のみを施されたアルミ合金板(A-2024-T3)、ゾル・ゲル・コーティングのみを施されたアルミ合金板(S-2024-T3)の測定も行った。測定結果はFig. 7に示す。CFRPの自然電位は約0.15ボルトに対し、処理なしのアルミ合金2024-T3は約-0.55ボルトであり、両者の電位差は約0.7ボルトである。陽極酸化処理のみのA-2024-T3とゾル・ゲル・コーティングのみのS-2024-T3の電位は初めに少し高い電位値を示しているが、時間の経過に伴い次第に下がり、処理なしのアルミ合金と同等の電位になった。この原因は、いずれの膜にも微細孔が多数あり、その中に溶液が浸透したことにあると考えられる。一方、複合膜のあるアルミ合金板AS-2024-T3は比較的高い電位を安定的に示し、8本の試験片の平均電位はニッケル¹⁴⁾に近い約-0.2ボルトを示している。即ち、複合膜は優れた耐食性を有すること

Fig. 6 Schematic diagram of natural potential test.

Fig. 7 Results of natural potential test.

が明らかである。それ理由として、複合膜では、ゾル・ゲル法による皮膜の中のナノ・シリカ粒子は陽極酸化膜の微細孔を封じていることが考えられる。

更に、複合膜の耐食性を検証するため、同じ試験片を用いて、Fig. 8 の略図で示すガルバニック腐食電流の測定試験をエレクトロメーター（タケダ理研工業(株) TR8651）を使用して行った。溶液は同じく 3%NaCl で、溶液の温度は 35℃ に制御していた。測定は 1 分間隔で、計 60 分間行った。測定中ではエアポンプを使用して溶液の攪拌を行った。自然電位の測定試験と同じように、複合膜のある AS-2024-T3 との比較のため、処理なしの 2024-T3、陽極酸化処理のみを施した A-2024-T3、ゾル・ゲル・コーティングのみを施した S-2024-T3 の測定も行った。測定結果は Fig. 9 に示す。陽極酸化処理のみの A-2024-T3 は処理なしの 2024-T3 と同じくらい腐食電流を示し、ゾル・ゲル・コーティングのみを施した S-2024-T3 は約 1 桁小さい電流を示している。その結果から、ゾル・ゲル・コーティング膜中の微細孔は陽極酸化膜のそれに比べ少ない、または小さいと考えられる。一方、複合膜のあるアルミ合金板 AS-2024-T3 は処理なしの 2024-T3 に比べ、約 5 桁小さい腐食電流を示している。即ち、複合膜は極めて優れた耐食性を有することが認められる。

4 CFML の作製と塩水での腐食試験

上述の複合膜を施したアルミ合金 AS-2024-T3 板と東レ(株)製 T300/#2580 プリプレグを積層し、オートクレーブに入れて加圧・加熱によって CFML の硬化成形を行っ

Fig. 8 Diagram of corrosion current test.

Fig. 9 Results of corrosion current test.

た。加圧・加熱等の成形条件は CFRP 積層板の成形条件と同じである。但し、前述のように、CFML を成形するときの加熱硬化プロセスを考慮し、複合膜を作製するとき、1 回目の膜の硬化温度を 50℃～130℃ に制御し、2 回目のディップコーティング後に加熱硬化を行わないことにした。このように作製された CFML の写真を Fig. 10 に示す。

CFML の積層構造は [Al/0°/90°/90°/0°/Al] で、その厚さは約 1.5mm である。また、作製された CFML の内部構造を調べるため、CFML から取り出したサンプルを研磨してその断面を観察した。その断面の電子顕微鏡写真を Fig. 11 に示す。アルミ合金板と CFRP との間に緻密な複合膜が作製されており、複合膜は厚さ約 3μm の陽極酸化膜と厚さ約 15μm のゾル・ゲル・コーティング膜で構成されていることがわかる。更に、Fig. 12 に EPMA によるゾル・ゲル・コーティング膜内におけるナノ・シリカ粒子の分布の分析結果を示す。シリカ粒子は比較的に均一に分布している様子がわかる。

このように作製された CFML の耐食性を調べるため、作製した CFML から、寸法 130×13×1.5 (mm) の試験片を切り出して 3%NaCl 溶液に浸漬させて腐食試験を行った。試験片の側面を切り出した後にサンドペーパー (#4000 迄) で研磨した。また、比較のため、処理なしのアルミ合金板 (2024-T3) とゾル・ゲル・コーティングのみを施したアルミ合金板 (S-2024-T3) で製作された CFML でも同じ腐食試験を行った。浸漬時間は 300 時間と 900 時間の 2 通りであり、各時間に対して各種の試験片それぞれ 2 本を用い、腐食試験を行った。その後に取り出して光学顕微鏡を用いて腐食の様子の観察を行った。その結果を Fig. 13 と Fig. 14 に示す。

Fig. 10 Image of CFML fabricated in present laboratory.

Fig. 11 SEM image of cross section of CFML.

Fig. 12 EPMA image of Si mapping of cross section of CFML.

腐食前後の CFML 表面の光学写真を Fig. 13 に示す。処理なしのアルミ合金板は浸漬時間が長くなるに伴い激しく腐食されている様子が明らかである。ゾル・ゲル・コーティングのみを施したアルミ合金板で作製された CFML の表面には大きな腐食痕跡はあまり見えないが、900 時間を経過した後では、その表面に腐食斑点が観察された。それに対して、900 時間を経過した後にも、複合膜のある板で作製された CFML の表面では腐食痕跡は観察されなかった。

また、腐食前後の CFML 側面の光学写真を Fig. 14 に示す。これらの光学写真から、3 種類の試験片に大きな

Fig. 13 Optical microscope images of corrosion damage on the top surface.

CFRP/AS-2024-T3, virgin

CFRP/ 2024-T3, 900 hours

CFRP/ S-2024-T3, 900 hours

CFRP/ AS-2024-T3, 900 hours

Fig. 14 Optical microscope images of corrosion damage on the side surface.

差は観察されなかった。しかし、900 時間を経過した後には、処理なしのアルミ合金板で作製された CFML の試験片は 2 本共にアルミ合金と CFRP の間に大きな剥離が発生していた。即ち、処理なしのアルミ合金板で作製された CFML の界面への腐食は、他の 2 種類の CFML より進行しやすいと考えられる。従って、電気化学特性の試験と同じように複合膜が CFML に優れた耐食性を付与していることが腐食試験からも確認された。

5 ま と め

本研究では、CFRP とアルミ合金との接触に起因するガルバニック腐食を防ぐため、硫酸陽極酸化法とゾル・ゲルの有機・無機ハイブリッドコーティング法を用い、新しい複合膜による防食方法を開発した。これを用い、アルミ合金 2024-T3 の表面に薄い複合膜を作製し、続いて CFRP のプリプレグと積層して CFML を作製した。更に、この複合膜の耐食性を調べるため、電気化学特性試験および擬似海水における腐食試験を行った。その結果から、以下の結論に至った。

(1) 複合膜を施したアルミ合金 AS-2024-T3 の自然電位はニッケルに近い約-0.2 ボルトとなり、CFRP との電

位差が大きく縮小できた。CFRP との間の腐食電流は処理なしの 2024-T3 に比べ約 5 桁小さくなった。即ち、複合膜は優れた耐食性を付与していたことがわかる。

(2) 複合膜の作製は比較的簡単で、伝統的な硫酸陽極酸化法とゾル・ゲルの有機・無機ハイブリッドコーティング法を合わせて適用すればよい。また、複合膜を作製したアルミ合金板を用いた CFML の作製も通常の CFRP 積層板の作製と同じ成形条件で行える。

(3) 3%NaCl 溶液に浸漬させた腐食試験から、複合膜を作製したアルミ合金板を用いた CFML は優れた耐食性を有することが確認された。

(4) しかし、このような CFML が実用的になるのは、更なる電気化学特性と腐食および力学特性などの研究が必要であり、今後の課題と考えている。

参 考 文 献

- 1) A. Asundi and A. Y. N. Choi, "Fiber metal laminates : an advanced material for future aircraft", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol.63, pp.384-394 (1997).
- 2) L. B. Vogelesang and A. Vlot, "Development of fiber metal laminates for advanced aerospace structures", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol.103, pp.1-5 (2000).
- 3) A. Vlot and J. W. Gunnink, "Fiber metal laminates an introduction", pp.14-21 (2001) Kluwer Academic Publishers.
- 4) C. A. J. R. Vermeeren, "The application of carbon fiber in ARALL Laminates", Report LR-658, Delft University of Technology, pp.1-50 (1991).
- 5) A. Afaghi-Khatibi, L. Ye and Y. W. Mai, "Evaluations of effective crack growth and residual strength of fiber-reinforced metal laminates with a sharp notch", *Composites Science and Technology*, Vol.56, No.9, pp.1079-1088 (1996).
- 6) G. Lawcock, L. Ye, Y. W. Mai and C. T. Sun, "The effect of adhesive bonding between aluminum and composite prepreg on the mechanical response of carbon-fiber-reinforced metal laminates", *Composites Science and Technology*, Vol.57, No.1, pp.35-45 (1997).
- 7) G. D. Lawcock, L. Ye, Y. W. Mai and C. T. Sun, "Effects of fiber/matrix adhesion on carbon-fiber-reinforced metal laminates-I. Residual strength", *Composites Science and Technology*, Vol.57, No.12, pp.1609-1619 (1997).
- 8) G. D. Lawcock, L. Ye, Y. W. Mai and C. T. Sun, "Effects of fiber/matrix adhesion on carbon-fiber-reinforced metal laminates-II. impact behavior", *Composites Science and Technology*, Vol.57, No.12, pp.1621-1628 (1997).
- 9) L. Ye, A. Afaghi-Khatibi, G. D. Lawcock and Y. W. Mai, "Effect of fiber adhesion on residual strength of notched composite laminates", *Composites Part A*, Vol.29A, pp.1525-1533 (1998).
- 10) A. Afaghi-Khatibi, G. D. Lawcock, L. Ye and Y. W. Mai, "On the fracture mechanical behavior of fiber reinforced metal laminates (FRMLs)", *Comput. Methods Appl. Mech. Engrg.*, Vol.185, pp.173-190 (2000).
- 11) R. L. Twite and G. P. Bierwagen, "Review of alternatives to chromate for corrosion protection of aluminum aerospace alloys", *Progress in Organic Coatings*, Vol.33, pp.91-100 (1998).
- 12) H. Schmidt, A. Langenfeld and R. Naß, "A new corrosion protection coating system for pressure-cast aluminum automotive parts", *Materials & Design*, Vol.18, Nos.4/6, pp.309-313 (1997).
- 13) A. Conde, A. Durán and J. J. de Damborenea, "Polymeric sol-gel coatings as protective layers of aluminum alloys", *Progress in Organic Coatings*, Vol.46, pp.288-296 (2003).
- 14) Japan Thermal Spraying Society, "Handbook of Thermal Spraying", p.51 (1986) JTSS.