

平成 29 年 6 月 20 日現在

機関番号：10103

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420806

研究課題名(和文)炭素繊維強化プラスチックと従来金属材料とのガルバニック腐食防止に関する研究

研究課題名(英文)Prevention for galvanic corrosion between carbon fiber plastics and traditional metal materials

研究代表者

境 昌宏 (SAKAI, Masahiro)

室蘭工業大学・工学研究科・准教授

研究者番号：20301963

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：炭素繊維強化プラスチック(Carbon Fiber Reinforced Plastic; CFRP)とアルミニウム合金とが接した際に、アルミニウムの腐食が加速するガルバニック腐食について電気化学的手法により調査した。CFRPとアルミニウムとを短絡して食塩水中に浸漬すると、単独でアルミニウムを浸漬した場合に比べて、大幅に腐食量が増大することが明らかとなった。アルミニウムに陽極酸化処理を施すと、アルミニウム合金の種類によってはガルバニック腐食を抑制することができることも判明した。

研究成果の概要(英文)：Galvanic corrosion of aluminum induced by carbon fiber reinforced plastics (CFRP) was investigated by electrochemical measurement. It was found that the corrosion mass of the aluminum coupled to the CFRP was much greater than that of the aluminum which was not coupled to the CFRP in sodium chloride solution. The galvanic corrosion of some aluminum alloys induced by the CFRP was inhibited by an anodized treatment.

研究分野：材料工学

キーワード：腐食・防食 CFRP アルミニウム 航空宇宙

1. 研究開始当初の背景

CFRP は比強度、比剛性の高さから軽量かつ高強度が求められる産業分野において、その使用割合が年々増加している。特に航空宇宙分野への適用が著しく、2011年に運用開始したボーイング 787 や 2015年に運用開始したエアバス A350 では構造重量の実に半分以上を CFRP が占める。CFRP はエポキシ樹脂などの母材となるプラスチックを炭素繊維で強化したものであり、CFRP 単体で用いる際には、通常、腐食の問題を気にする必要はない。しかし、CFRP と金属材料とを接して用いる際には注意を要する。なぜなら、CFRP に含まれる炭素繊維は、電気の良い導体かつ電気化学的に貴な材料であるため、接したほとんどすべての金属の腐食を加速する作用を持つためである。すなわち、異種金属接触腐食、通称、「ガルバニック腐食」と呼ばれる腐食が CFRP と金属材料との間で生じる。これまで、「アルミニウムと銅」や「ステンレスと炭素鋼」など、金属同士のガルバニック腐食に関する研究は数多く存在するが、CFRP と金属材料とのガルバニック腐食に関する研究は少ない。

上述した B787 や A350 の航空機では、CFRP とアルミニウムとが接しないように両者間に GFRP (ガラス繊維強化プラスチック) を挟み絶縁する、あるいは CFRP と金属を接して使いたい場合は耐食性に優れるチタンを用いるなどの措置をとることで、CFRP とのガルバニック腐食を回避している。ただし、これらの対策は処理工程、コスト、重量の増加を招くため、航空宇宙分野では、これまで使用実績の高いアルミニウムと CFRP とを共存して使用する方法の開発が望まれている。そのためには、CFRP とアルミニウムとのガルバニック腐食挙動に関する定量的データが必要であるが、上述したように、CFRP と金属材料とのガルバニック腐食に関する公開されたデータは、非常に少ないのが現状である。

2. 研究の目的

1 で述べたような背景を踏まえ、本研究では、まず CFRP と従来金属材料との間で生じるガルバニック腐食の基礎的データの蓄積と整備を目的とする。ガルバニック腐食は、接する材料間の距離、面積比、液成分や流速など様々な因子に左右されるため、まずは腐食環境下における CFRP と従来金属材料との腐食挙動について電気学的実験を行い、基礎的知見を収集する。特に航空機で使用される 1000 系、2000 系、3000 系、7000 系 Al 合金に着目し、これら合金種の違いが CFRP とのガルバニック腐食に及ぼす影響について調査する。さらに、Al 合金と CFRP とのガルバニック腐食を抑制するため、Al 合金への表面処理、特に陽極酸化処理に着目し、ガルバニック腐食抑制に及ぼす陽極酸化処理の効果についても明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 供試材および試験水

供試材にはアルミニウム板材試料 1050, 3003, 2024, 7075 を用いた。1050, 3003, 2024 の板厚は 1 mm, 7075 の板厚は 3 mm である。これらアルミニウムを長さ 100 mm, 幅 15 mm に切断し、供試材とした。アルミニウム試料は 10%NaOH 溶液 (70°C) 中でのアルカリ洗浄→純水洗浄→30%HNO₃ 溶液 (室温) 中での中和処理→純水洗浄→風乾の前処理を施し、試験に供した。陽極酸化処理は、電解浴として 15vol%H₂SO₄, 対極に白金箔を用い、電流密度 1A/dm², 電解時間 60 分、処理温度 20°C で実施した。陽極酸化処理後、沸騰イオン交換水中に 30 分間試料を浸漬し、封孔処理を施した。CFRP は寸法 L100×w15×t3 mm の CF/Epoxy 積層板 (東邦テナックス製, 母材; 180°C 硬化エポキシ, 繊維; ベスファイト UT500, 繊維体積含有率約 60%, 積層構成[0₁₆]) を用いた。CFRP 積層板は、試験前に表面および端面を SiC 研磨紙による研磨後、乳化性液状金属磨きにより研磨を行い、その後アセトンにより脱脂した。アルミニウム、CFRP の試験面はそれぞれ 1, 11 cm² とし、試験面と端子接続部以外は絶縁テープで被覆した。

試験水は特級試薬の NaCl をイオン交換水に溶解することで作製した。NaCl 濃度は、0.001, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.6, 1 mol/L の 7 通りとした。ただし、液静止時の実験は、0.01, 0.1, 0.6, 1 mol/L の 4 条件下で行った。なお、0.001 mol/L は約 60ppm であり、この濃度は一般の水道水中の塩化物イオン濃度に相当する。また、0.6 mol/L は 35000ppm (3.5 mass%) であり、この濃度は海水中の塩化物イオン濃度に相当する。よって、今回試験に用いた食塩水の濃度は、淡水から海水よりも濃い食塩濃度を網羅していることになる。

(2) ガルバニック腐食試験

図 1 にガルバニック腐食試験の概略を示す。試験水 1L が入ったガラス製電解槽にアルミニウム試料と CFRP とを 1 本ずつ浸漬した。無抵抗電流計 (北斗電工(株)製, HM-103A) のプラス極に CFRP を、マイナス極にアルミニウムを接続し、両者間に流れるガルバニック電流を 7 日間 (168 時間) 連続測定した。比較材として、同じ電解槽に単独でアルミニウム試料を浸漬した。以下、CFRP と短絡したアルミニウムを Galvanic, 単独浸漬したアルミニウムを Blank と呼ぶ。試験条件は材料側、環境側の影響を調べるため、以下の 2 条件で実施した。

①材料側の影響

試料; 前処理のみの 1050, 3003, 2024, 7075, および硫酸陽極酸化処理を施した 1050, 3003, 2024, 7075 の計 8 種類

試験水; 0.6 mol/L (3.5 mass%) NaCl 溶液の 1 水準

液流動条件; 攪拌子・マグネチックスターラ

一を用いて 750 rpm で攪拌の 1 条件
 試験環境；大気開放，室温（23℃）
 ②環境側の影響
 試料；前処理のみの 1050 の 1 種類
 試験水；0.001, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.6,
 1 mol/L NaCl 溶液の 7 水準
 液流動条件；液静止，および攪拌子・マグネ
 チックスターラーを用いて 750 rpm で攪拌の
 2 条件
 試験環境；大気開放，室温（23℃）

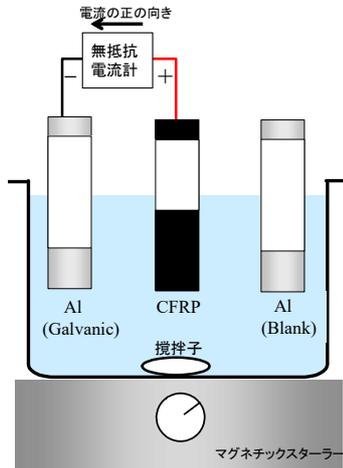


図1 ガルバニック腐食試験概略

試験終了後，試料表面を実体顕微鏡（ニコン（株）製，SMZ1500）により拡大観察し，アルミニウム表面に発生した腐食形態を調べた。ガルバニック腐食試験前後の Al 試料重量を精密電子天秤（メトラー・トレード（株）製，MS204S，最小表示 0.1 mg）を用いて測定した。なお，試験終了後，Al 試料表面に付着した腐食生成物は腐食生成物除去液（無水クロム酸 20 g にリン酸 50 mL を加え，イオン交換水で 1 L に調整した溶液）により除去した。陽極酸化処理した Al 試料に付着した腐食生成物は，10 vol%HCl 溶液に浸漬する方法で除去した。試験前の試料重量から試験後の試料重量を引き，その差を試験面積で除した値を腐食による重量減とした。

4. 研究成果

(1) Al-CFRP 間を流れるガルバニック電流

図 2 に Al-CFRP ガルバニック対間を流れるガルバニック電流の経時変化を示す。CFRP から無抵抗電流計を介してアルミニウムへと流れる電流の向きを正とし，アルミニウムの試験面積 1 cm² で除して電流密度値として表示した。

図 2 より，いずれの試料においても電流密度値が正であることから，Al 表面でアノード反応（酸化反応），CFRP 表面でカソード反応（還元反応）が生じていることが分かる。陽極酸化処理を施していない前処理のみの試料（以下，未処理材と呼ぶ）の電流密度値は，1050 > 3003 > 7075 > 2024 の順に大きく，最大値はそれぞれ約 3300, 1500, 450, 150 μA/cm² となった。純アルミニウム 1050 や Al-Mn 系

合金 3003 は，航空機では Alclad 材の皮材成分に近い材料に該当する。これら 1050 や 3003 は耐食性に優れる合金であるため，Alclad 材の心材である高強度 Al 合金 2024 や 7075 を腐食から保護する目的で使用される。単独での使用では耐食性に優れる 1050, 3003 であるが，CFRP と短絡して食塩水中に浸漬した場合は，2024, 7075 合金-CFRP 対よりも多くのガルバニック電流が流れることが判明した。1050 や 3003 は，カソードサイトとなる Al 以外の不純物，例えば FeAl₃ や CuAl₂ などの金属間化合物が少ない。このため，単独使用時の耐食性は優れる。ところが，CFRP と接触して用いられると，CFRP 中の炭素繊維がカソードサイトとなるため，不純物の少ない 1050 や 3003 は逆に不純物の多い 2024 や 7075 よりもアルミニウムのアノード溶解が容易に生じることになる。このため，1050, 3003-CFRP ガルバニック対の電流が，2024, 7075-CFRP ガルバニック対の電流よりも大きくなったものと思われる。

図 2 より，硫酸陽極酸化処理を施した場合，ガルバニック電流は 7075 > 2024 > 1050 > 3003 の順となった。特に 1050, 3003 の電流値が未処理のときに比べて 2~3 桁減少していることが特徴である。これに対し，2024, 7075 の電流値は未処理のときとほとんど変わっていない。このことから，1050, 3003 に硫酸陽極酸化処理を施して CFRP と短絡した場合は，ガルバニック電流を大幅に抑制できることが明らかとなった。

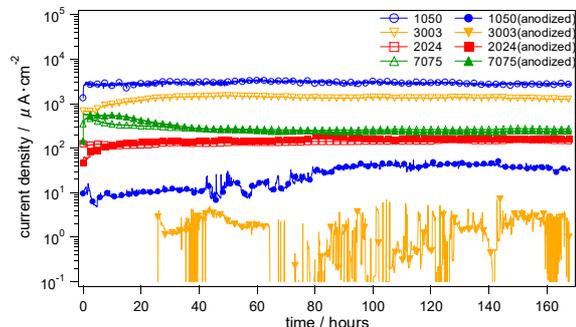


図2 Al-CFRP ガルバニック対に流れるガルバニック電流

(2) Al 試料の試験後表面および重量減

図 3 にガルバニック腐食試験終了後の Al 試料表面を示す。いずれも腐食生成物を除去した後の試験面である。Blank 試料はいずれも孔食が発生していたが，健全面も多く残っていた。孔食の数は 2024 > 7075 > 3003 > 1050 の順に多く，孔食深さも上記順に深くなっていた。未処理の Galvanic 試料はいずれも Blank に比べて，孔食が多く発生していた。特に，1050 と 3003 は試験面全体に孔食が発生し，健全面がほとんど残っていない状態であった。一方，2024, 7075 は Blank に比べて孔食数は増えているものの，まだ一部に健全面が残っている状態であった。陽極酸化処理を施した Galvanic 試料のうち，1050, 3003 には孔食は発生しておらず，試験面はほぼ健全であ

った。2024 には直径数 mm の大きさの孔食が 3 箇所発生していることが分かる。孔食部以外の表面は比較的健全であった。7075 は孔食が試験面全体に発生していた。以上より、1050、3003 は CFRP と短絡して食塩水中に浸漬すると単独浸漬時に比べて孔食が数多く発生するが、硫酸陽極酸化処理を施すことでガルバニック腐食をほぼ抑制することができることが判明した。一方、2024、7075 は硫酸陽極酸化処理を施してもガルバニック腐食を抑制することはできず、2024 では数個の大きめの孔食が、7075 では小さな孔食が多数発生することが分かった。1050、3003 は Al 以外の元素が少ないため、陽極酸化処理適応性が比較的良いが、2024、7075 は Cu や Zn など Al 以外の添加元素が多く含まれるため、陽極酸化処理適応性に劣ることが知られている。このため、今回の CFRP とのガルバニック腐食試験においても、陽極酸化処理した 1050、3003 は腐食を抑制することができたが、陽極酸化処理した 2024、7075 は陽極酸化処理皮膜に欠陥を含むため、そこから孔食が発生したものと推察される。

図 4 にガルバニック試験終了後の Al 試料の重量減を示す。未処理の Blank 材の重量減は 7075 > 2024 > 3003 > 1050 の順に大きく、それぞれ 4.5、2.6、0.16、0.05 mg/cm² であった。陽極酸化処理した Blank 材の重量減は、いずれも未処理のときに比べて減少しており、特に 1050 と 2024 ではほぼゼロとなった。単独浸漬時において、陽極酸化処理皮膜は 1050、3003、2024、7075 いずれの試料の腐食も抑制する効果があることが分かった。CFRP と短絡した未処理の Galvanic 試料の重量減は 1050 > 3003 > 7075 > 2024 の順に大きく、それぞれ 171、97、25、11 mg/cm² となった。Blank で重量減の小さかった 1050、3003 の重量減が Galvanic では大幅に増加しており、Blank

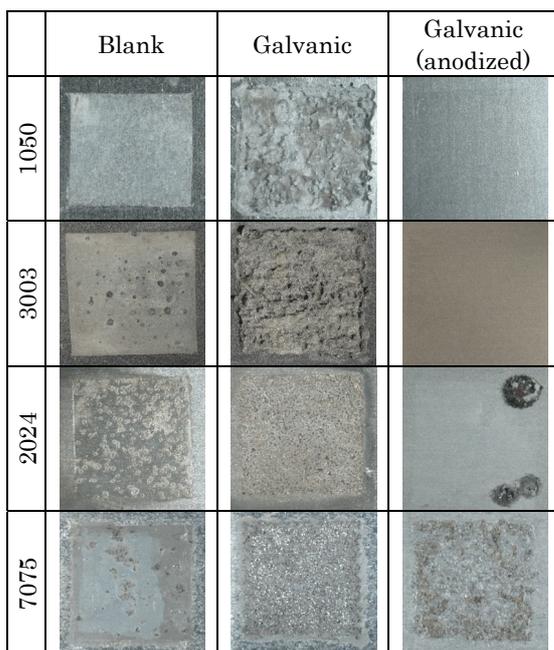


図 3 ガルバニック腐食試験後の試料表面

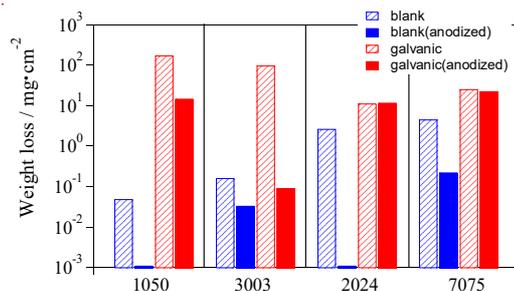


図 4 ガルバニック腐食試験後の Al 試料重量減

に比べて Galvanic の重量減は、1050 では 3420 倍、3003 では 606 倍となった。2024、7075 も Galvanic は Blank に比べて重量減が増加しているが、その増加割合は 2024、7075 それぞれ 4.2、5.5 倍と 1050、3003 に比べると小さかった。陽極酸化処理を施した Galvanic の重量減は 7075 > 1050 > 2024 > 3003 の順となり、それぞれ 22、14、12、0.1 mg/cm² となった。2024、7075 の重量減は未処理のときとほとんど変わらないが、1050、3003 の重量減は未処理のときに比べて大幅に減少していることが分かる。1050 では重量減が未処理に比べて約 1 桁減少し、3003 の重量減は未処理のときに比べて約 3 桁も減少している。以上より、1050、3003 は、CFRP との短絡により腐食量が単独浸漬時に比べて大幅に増加するものの、陽極酸化処理を施すことで CFRP とのガルバニック腐食を抑制できることが分かった。これに対し、2024、7075 は CFRP との短絡により腐食量は増加するものの 1050、3003 ほどではなく、陽極酸化処理を施してもガルバニック腐食を抑制する効果がほとんどないことが判明した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

- ① 境昌宏, 坂本千波, NaCl 溶液中における純アルミニウム 1050 と CFRP とのガルバニック腐食挙動, 材料と環境, 査読有, 64 巻, 2015, 224-227
DOI:10.3323/jcorr.64.224

〔学会発表〕(計 18 件)

- ① 川戸駿, 境昌宏, 横関智弘, 純アルミニウム 1050 と導電性樹脂を用いた CFRP とのガルバニック腐食, 軽金属学会第 131 回秋期大会, 2016 年 11 月 6 日, 茨城大学 (茨城県水戸市)
- ② 植松祐貴, 境昌宏, 純アルミニウム 1050 と CFRP とのガルバニック腐食に及ぼす液流速の影響, 軽金属学会第 131 回秋期大会, 2016 年 11 月 6 日, 茨城大学 (茨城県水戸市)
- ③ 境昌宏, 植松祐貴, 川戸駿, 高屋敷拓矢, 航空機用アルミニウムと CFRP とのガルバニック腐食, 第 54 回飛行機シンポジウム, 2016 年 10 月 26 日, 富山国際会議

- 場（富山県富山市）
- ④ 境昌宏, 植松祐貴, アルミニウムと CFRP とのガルバニック腐食に及ぼす液流速の影響, 第 60 回宇宙科学技術連合講演会, 2016 年 9 月 6 日, 函館アリーナ (北海道函館市)
 - ⑤ 境昌宏, 植松祐貴, アルミニウムと CFRP とのガルバニック腐食に及ぼす食塩水濃度および液流動条件の影響, 第 58 回構造強度に関する講演会, 2016 年 8 月 5 日, 北海道大学 (北海道札幌市)
 - ⑥ 植松祐貴, 境昌宏, 純アルミニウム 1050 と CFRP とのガルバニック腐食に及ぼす液流動条件の影響, 軽金属学会第 130 回春期大会, 2016 年 5 月 28 日, 大阪大学 (大阪府吹田市)
 - ⑦ 川戸駿, 境昌宏, Al 合金 7075 と CFRP とのガルバニック腐食に及ぼす食塩水濃度の影響, 日本機械学会北海道学生会第 45 回学生員卒業研究発表講演会, 2016 年 3 月 7 日, 函館高専 (北海道函館市)
 - ⑧ 植松祐貴, 境昌宏, 純アルミニウム 1050 と CFRP とのガルバニック腐食に及ぼす NaCl 濃度の影響, 軽金属学会第 129 回秋期大会, 2015 年 11 月 22 日, 日本大学 (千葉県習志野市)
 - ⑨ 境昌宏, 植松祐貴, 坂本千波, 航空宇宙用アルミニウムと CFRP とのガルバニック腐食挙動, 第 59 回宇宙科学技術連合講演会, 2015 年 10 月 7 日, かがしま県民交流センター (鹿児島県鹿児島市)
 - ⑩ 境昌宏, 坂本千波, CFRP と接触した純アルミニウム 1050 の NaCl 溶液中におけるガルバニック腐食, 第 57 回構造強度に関する講演会, 2015 年 8 月 5 日, 岡山理科大学 (岡山県岡山市)
 - ⑪ 境昌宏, 坂本千波, 純アルミニウム 1050 と CFRP とのガルバニック腐食に及ぼす炭素繊維の影響, 軽金属学会第 128 回春期大会, 2015 年 5 月 17 日, 東北大学 (宮城県仙台市)
 - ⑫ 植松祐貴, 境昌宏, 工業用純アルミニウム 1100 と CFRP とのガルバニック腐食, 日本機械学会北海道学生会第 44 回学生員卒業研究発表講演会, 2015 年 3 月 7 日, 北海道科学大学 (北海道札幌市)
 - ⑬ 坂本千波, 境昌宏, CFRP と接触した純アルミニウム 1050 の腐食挙動に関する研究, 日本航空宇宙学会北部支部 2015 年講演会, 2015 年 3 月 16 日, 能代市文化会館 (秋田県能代市)
 - ⑭ 坂本千波, 境昌宏, 純アルミニウム 1050 と CFRP とのガルバニック腐食に及ぼす陽極酸化および封孔処理時間の影響, 軽金属学会第 127 回秋期大会, 2014 年 11 月 15 日, 東京工業大学 (東京都目黒区)
 - ⑮ 坂本千波, 境昌宏, NaCl 溶液中における純アルミニウム 1050 と CFRP とのガルバニック腐食挙動, 第 61 回材料と環境討論会, 2014 年 11 月 26 日, 米子コン

- ベンションセンター (島根県米子市)
- ⑯ 境昌宏, 坂本千波, アルミニウム合金 7075 と CFRP とのガルバニック腐食, 第 56 回構造強度に関する講演会, 2014 年 8 月 6 日, 浜松市浜北文化センター (静岡県浜松市)
 - ⑰ 境昌宏, 檜田将吾, 坂本千波, アルミニウム合金 7075 と CFRP とのガルバニック腐食に及ぼす陽極酸化処理の影響, 軽金属学会第 126 回春期大会, 2014 年 5 月 18 日, 広島大学 (広島県東広島市)
 - ⑱ 坂本千波, 境昌宏, 炭素繊維プリプレグを用いた純アルミニウム 1050 のガルバニック腐食試験, 軽金属学会第 126 回春期大会, 2014 年 5 月 18 日, 広島大学 (広島県東広島市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

境 昌宏 (SAKAI Masahiro)

室蘭工業大学・工学研究科・准教授

研究者番号：20301963