

ナノファイバーを用いた自己修復コーティングによる鉄鋼材料の防食

研究代表者 広島大学大学院工学研究院物質化学工学部門 准教授 矢吹彰広

1. 緒言

建物や自動車などに用いられる金属材料の表面には防食コーティングが施される。防食コーティングに要求される性能として、自己修復性が注目されている。自己修復性とは、欠陥が生じた場合にコーティング内部より修復成分が溶出し、欠陥部で耐食性を有する二次皮膜を形成することで、腐食の拡大を防ぐ特性である（図 1）。自己修復皮膜としてクロメート化成処理が広く用いられてきたが、環境規制のためにその使用が制限され、代替処理の確立が急務となっている。これまでの研究では、クロメート処理に代わる新規な自己修復コーティング法として、フッ素樹脂塗膜¹⁾、フルオロカーボン²⁾、ナノ粒子と有機補修剤³⁾、導電性ポリマー⁴⁾について、それらの有効性を報告した。また、自己修復性の発現には腐食抑制剤をコーティング中に添加する方法があり、環境負荷の小さい修復剤をポリマーコーティングにコンポジットさせる、修復剤コンポジットコーティングの開発に取り組んだ⁵⁾。しかし、修復剤コンポジットコーティングの問題点として、コーティング内に修復剤が局所的に存在することや、修復の際に欠陥部のごく近傍のコーティング中に存在する修復剤しか溶出しないことがあり、より高い自己修復性を得るためには修復剤の溶出を制御することが重要であることが分かってきた。

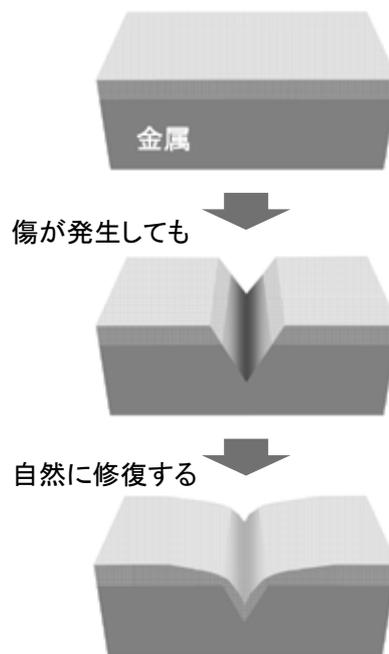


図 1 自己修復コーティング

本研究では生物の自然治癒に着目し、生物の血管構造に示される内部で繋がりを持つ構造を自己修復コーティングの設計に取り入れることにした（図 2）。ポリマーコーティングには腐食抑制剤を担持させたナノファイバーを添加する。このコーティングに欠陥が生じると、欠陥部のコーティング断面より、コーティング内部の腐食抑制剤が、ファイバーに沿って大量に溶出する。この腐食抑制剤が欠陥部に到達し、保護性の皮膜を形成することで、高い自己修復性を発現する。このコーティング構造により、欠陥部から離れたコーティング内部からも修復剤をより多く溶出させることができ、高い自己修復性が実現されると考えられる。コーティング中への添加剤として環境に配慮したセルロースナノファイバーに着目し、それをコーティング中に分散添加させることでネットワーク構造を形成させる。修復剤として亜硝酸カルシウムを用い、それをセルロースナノファイバー表面に吸着

させる。溶出した亜硝酸カルシウムにより修復皮膜が傷部で形成される。試験では炭素鋼表面にナノファイバー，腐食抑制剤，樹脂とのブレンドコーティングを行い，腐食液中における自己修復性の評価および添加剤の最適化を行った。さらに，試験後の傷部の SEM 観察を行い，自己修復メカニズムの検討を行った。

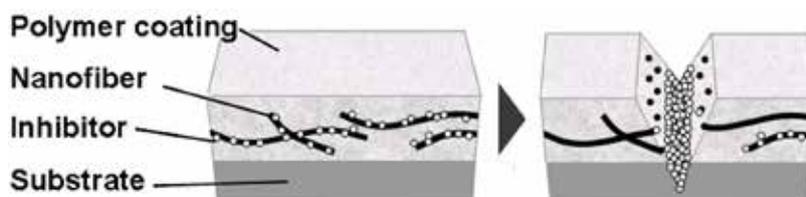


図2 ナノファイバーを用いた自己修復コーティング

2. 試験方法

基材には，冷間圧延鋼板（ $C < 0.1\%$, $Mn < 0.60\%$, $P < 0.10\%$, $S < 0.05\%$ ）に化成処理皮膜と電着塗装が施されたものを用いた。試験片の大きさは $12 \times 12 \times 0.8 \text{ mm}$ とした。ポリマーコーティングにはエポキシ樹脂を用いた。ナノファイバーには環境負荷が小さく，安価であるセルロースナノファイバー（平均径は約 100 nm ，以下 CNF と呼ぶ）を用いた。腐食抑制剤には炭素鋼の腐食抑制剤として用いられる亜硝酸カルシウム¹⁾（以下，CN と呼ぶ）を使用した。CNF と CN を混合し，これをエポキシ樹脂に添加し，分散処理を行った。これをバーコート法で基材にコーティングし，空气中で一日乾燥させた。その上にエポキシ樹脂のみをコーティングし， 80°C で 1 h の焼付けを行った。膜厚は化成処理皮膜と電着塗装が合わせて $16 \mu\text{m}$ ，添加剤を含んだエポキシ樹脂が $35 \mu\text{m}$ ，エポキシ樹脂のみが $15 \mu\text{m}$ である。同様の方法で，以下の4種類の製膜を行った。添加剤の量を CNF : $0 \sim 2 \text{ wt}\%$ ，CN : $0 \sim 8 \text{ wt}\%$ まで変化した。これらの構造を図3に示す。

- (1) エポキシ樹脂に CNF と CN を混ぜてから添加して製膜 (CNF+CN)
- (2) エポキシ樹脂に CNF を添加して製膜 (CNF)
- (3) エポキシ樹脂に CN を添加して製膜 (CN)
- (4) エポキシ樹脂に何も添加せずに製膜 (Plain)

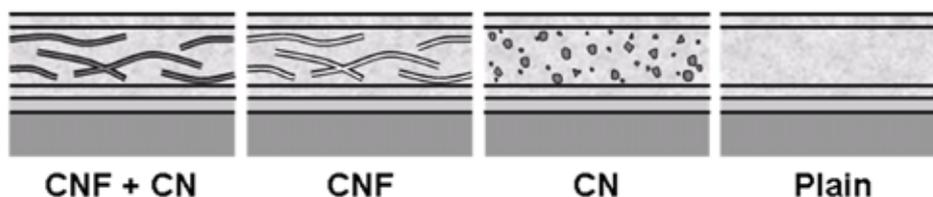


図3 各種コーティングの構造図

自己修復性の評価には電気化学測定法を用いた。試験片表面に欠陥部を模擬した傷をスクラッチ試験で付与した後、塩化ビニル製のホルダに取り付け、腐食試験液中に浸漬させた。試験液は 0.05 wt% NaCl 溶液を用いた。温度を 35 °C に保持し、空気飽和を行った。測定は交流インピーダンス法を用いてインピーダンスを測定し、0.1 Hz 時の値を分極抵抗とした。測定は、1 回目を試験開始 5 分後に行い、2 回目以降を試験開始から 1 h ごとに 24 h まで測定した。また、腐食試験前後の傷部と浸漬前後のコーティング断面について、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察した。さらに、分極曲線を測定し、腐食反応の電位と電流密度の関係について調べた。

3. 試験結果および考察

3. 1 各種コーティングの分極抵抗

図 4 に、各種コーティングの分極抵抗の経時変化を示す。Plain のコーティングは、浸漬後、分極抵抗が急激に減少し、その後緩やかに減少した。CNF のコーティングは、浸漬後から緩やかに分極抵抗は減少した。24 h 後の分極抵抗は添加剤なしと比較して 2 倍の値を示した。CN のコーティングは、浸漬後から分極抵抗は急激に減少した。しかし、3 h 以降の分極抵抗は一定の値を示し、24 h 後の分極抵抗は添加剤なしと比較して 4 倍の値を示した。これは欠陥部のコーティングに露出した少量の腐食抑制剤が溶出し、欠陥部の腐食を抑制したためと考えられる。CNF+CN のコーティングは、浸漬後から高い分極抵抗を示した。その後、分極抵抗は緩やかに減少し、12 h 経過した時点でほぼ一定の値を示した。24 h 後の分極抵抗は添加剤なしと比較して約 30 倍の値を示した。これは腐食抑制剤が大量に溶出し、欠陥部の腐食が抑制されたためと考えられる。

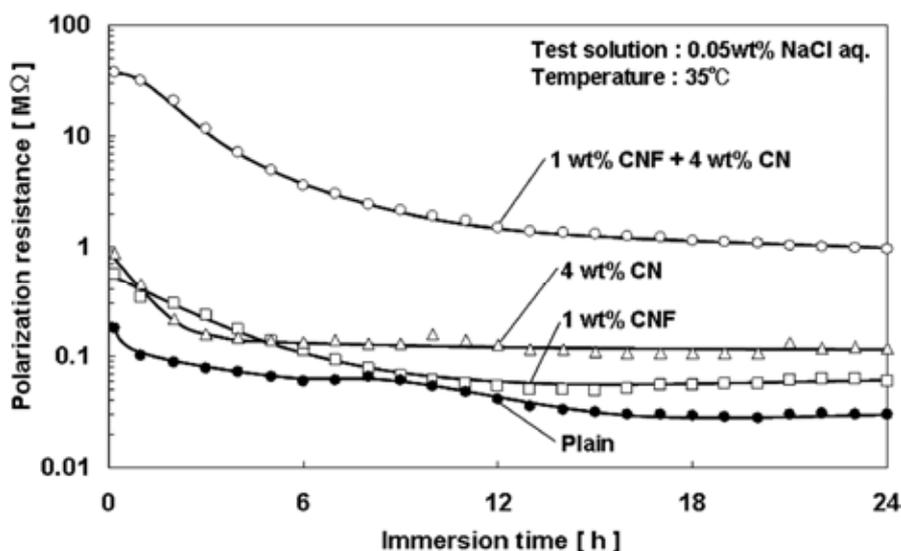


図 4 各種コーティングの分極抵抗の経時変化

図5に分極曲線の結果を示す。CNF+CN コーティングは Plain コーティングよりも腐食電位が高くなった。電位を卑の方向に操作するカソード分極曲線より、酸素の還元反応には変化が見られなかった。電位を貴の方向に操作するアノード分極曲線より、鉄が溶解する反応で変化が見られた。CNF+CN コーティングは Plain コーティングよりも電流密度が小さく、欠陥部に皮膜が形成され、アノード反応が抑制されていることが分かった。なお、0.7 V 付近で電流密度が急激に増加したのは皮膜が破壊されるためである。

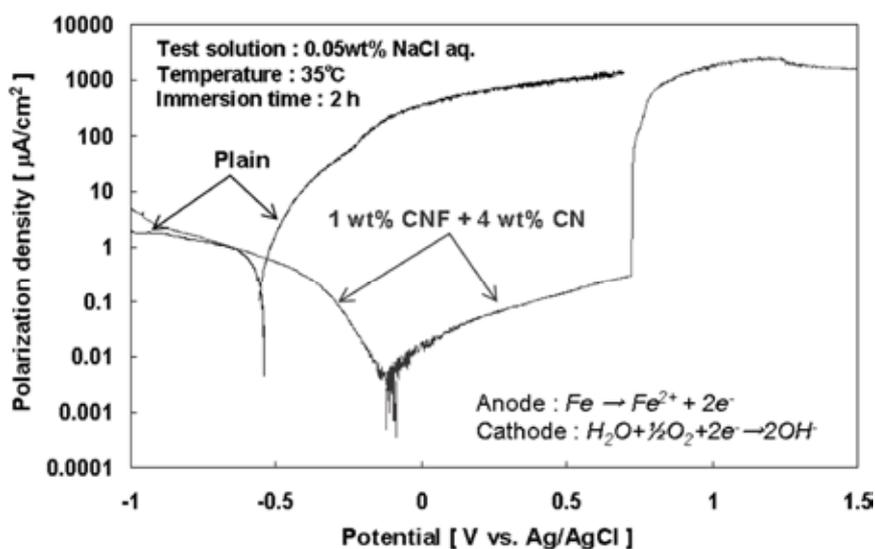


図5 各種コーティングの分極曲線

図6にCNFとCNの添加量の最適化を行った結果を示す。なお、CNFとCNの比は電気化学測定の結果より1:4とした。24h後の分極抵抗を比較すると、0.5 wt% CNF+2 wt% CNのとき、最も高い分極抵抗を示した。このコーティングは浸漬後から分極抵抗はほぼ一定であった。このコーティングより添加剤が少ないコーティングだと、ある時間が経過すると分極抵抗は急激に減少した。これは溶出する腐食抑制剤がなくなり、欠陥部に形成された皮膜が破壊されたためと考えられる。添加剤が多いコーティングでは、浸漬直後は非常に高い分極抵抗を示したが、時間の経過と共に緩やかに減少した。これは浸漬直後に多量の腐食抑制剤が溶出したため、金属素地に水酸化物イオンが吸着できず、保護皮膜を形成する反応が生じなかったためと考えられる。

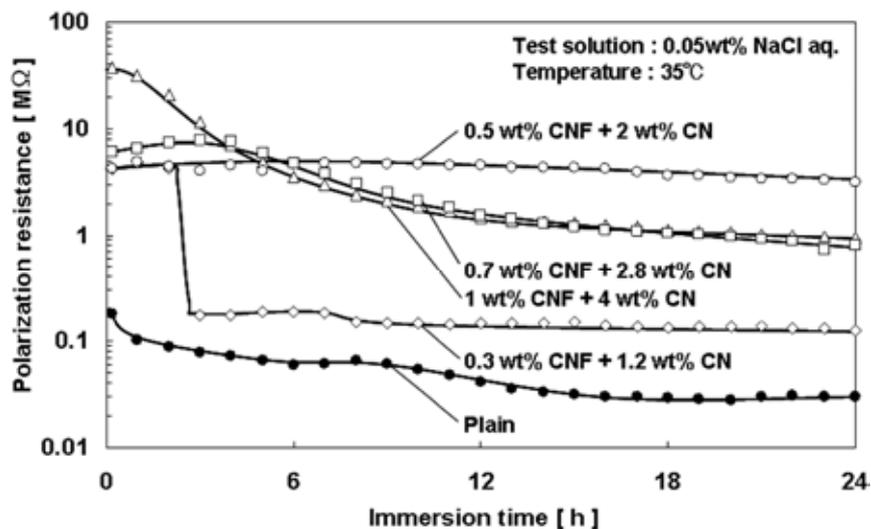


図 6 添加剤の量の最適化

3. 2 自己修復メカニズム

図 7 に、図 6 で最も分極抵抗の高かった 0.5 wt% CNF + 2 wt% CN コーティングの試験前および 24 h 試験後の傷部の SEM 写真を示す。試験前の傷部は金属素地にスクラッチ試験の痕が観察され、試験後にもスクラッチ試験痕が観察された。これは図 4 の電気化学測定の結果を踏まえると、金属素地が見えているのではなく、薄く緻密な皮膜が形成されていると考えられる。Plain の 24 h 試験後ではスクラッチ痕が確認されず、腐食生成物が付着していることより腐食が進行していることが確認された。

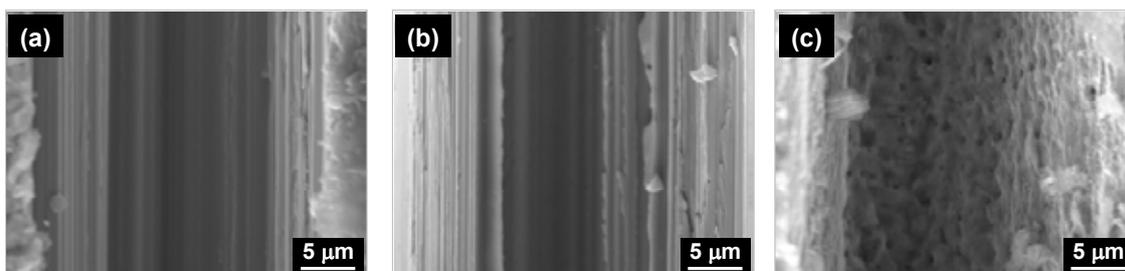


図 7 各種コーティング欠陥部の SEM 写真, (a) 試験前, (b) CNF + CN, (c) Plain

ガラスプレート上で製膜した CNF + CN コーティングをカッティングし、断面を露出させた場合における、浸漬前後の SEM 写真を図 8 に示す。CNF + CN コーティング断面をイオン交換水に 24 h 浸漬した後、浸漬前断面と比較するとコーティング断面に 400 nm 程の空洞が形成されているのが確認された。これより、液の侵入によりコーティング中から CNF と CN が放出されたことが確認された。

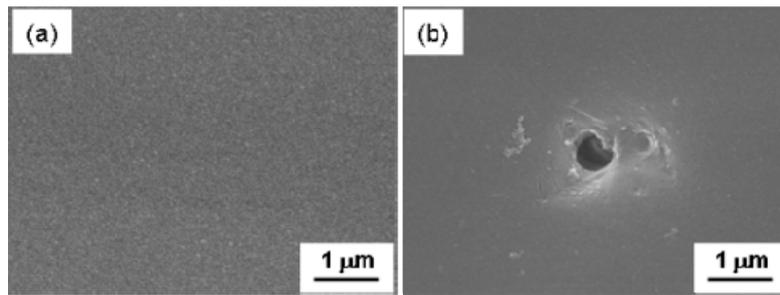


図8 CNF + CN コーティング断面の SEM 写真
(a) 浸漬前, (b) 浸漬後

4. まとめ

炭素鋼に化成処理と電着塗装の層, エポキシ樹脂にセルロースナノファイバーと亜硝酸カルシウムを混合した層, エポキシ樹脂層の 4 層をコーティングしたものは, 食塩水中での傷発生に対して, 自己修復性を発現した。エポキシ樹脂とセルロースナノファイバーと亜硝酸カルシウムを混合した層の最適添加割合は 0.5 wt% CNF + 2 wt% CN であった。自己修復メカニズムについては, 傷の発生により浸入した溶液がコーティング中のセルロースナノファイバーに担持された亜硝酸カルシウムを溶出させ, それが傷部の基材表面に薄く緻密な皮膜を形成することで腐食を抑制していることが分かった。

5. 謝辞

本研究をご援助いただきました公益財団法人 JFE21 世紀財団に厚く感謝いたします。

6. 参考文献

- 1) A. Yabuki, H. Yamagami, K. Noishiki, *Materials and Corrosion*, 58, 497 (2007).
- 2) A. Yabuki, R. Kaneda, *Materials and Corrosion*, 60, 444 (2009).
- 3) A. Yabuki, M. Sakai, *Corrosion Science*, 53, 829 (2011).
- 4) 品川沙織, 矢吹彰広, 軽金属学会第 115 回秋季大会講演概要, 101, 201 (2008).
- 5) A. Yabuki, W. Urushihara, J. Kinugasa, K. Sugano, *Materials and Corrosion*, 62, 907 (2011).