

平成 21 年 4 月 17 日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2008

課題番号：19560730

研究課題名（和文） ナノ粒子を用いた複合型自己修復剤の開発

研究課題名（英文） Development of self-healing hybrid agents using nanoparticle

研究代表者

矢吹 彰広（YABUKI AKIHIRO）

広島大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：70284164

研究成果の概要：金属材料の腐食を防止するためナノ粒子および有機修復剤を用いた複合型自己修復剤の開発を行った。ナノ粒子および有機修復剤が単独の場合の腐食抑制効果を把握した後に、複合化試験を行った。マグネシウム合金表面にチタニア粒子とカゼインからなる複合被膜を作製し、傷を入れて腐食試験を行ったところ、傷部に修復物質の移動が観察され、自己修復が発現することを見出した。アルミニウム合金にナノ粒子コンポジットコーティングを行い、チタニア粒子を3%添加した場合に、最も自己修復性に優れることが確認された。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,800,000	840,000	3,640,000
2008年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学 材料加工・処理

キーワード：ナノ材料、自己修復性、コーティング、皮膜、軽金属、腐食、防食

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 自動車や家電製品の金属材料表面には防錆処理としてクロメート化成処理が行われてきた。この処理の特徴は、欠陥が生じてもその部分の腐食を防ぐ自己修復性を有していることである。ところが、近年、環境規制のため、クロメートの使用が制限され代替処理の確立が急務となっている。従来からクロメート処理の代替技術について多くの研究がなされ、セリウム、リン酸、ジルコニウム、タンニン酸などの効果が調べられているが、従来のクロメート処理の性能までには至

っていない。

(2) 研究代表者は金属イオンではなく、有機修復剤であるフッ素系樹脂を用いて、海水環境におけるアルミニウム合金を対象とした各種塗膜の防食性能を電気化学的に解析し、この樹脂が、過酷な腐食環境下においても欠陥が進展しない自己修復性を有していることを見出した。さらに、この成果を自動車用亜鉛鋼板の化成処理に適用し、フッ素化合物の官能基の影響を調べ、クロメート処理に相当する処理法を開発した。

(3) 一方、ナノ粒子を処理膜に適用する技術がこれまで検討され、コロイダルシリカ粒子に有効性が認められている。近年開発されてきた多種多様なナノ粒子を自己修復剤に適用することで、以下のことが期待される。

サイズが小さいので、より薄く緻密な皮膜が形成される。

比表面積が大きいので、修復物質が多く表面に固定する。

粒子が移動しやすく再皮膜化を促進させる。

(4) これらに基づき近年注目されているナノテクノロジーを融合させ、ナノ粒子と有機修復剤との複合化を考案するに至った。対象材料としては、自動車、航空機などの輸送機器の軽量化で有望視されているマグネシウムおよび高強度アルミニウム合金を、ナノ粒子としては金属酸化物を使用する。クロメート処理代替技術が確立されれば、多くの材料の腐食による多大な損失を防ぐことができる。さらに、防食性能の優れた環境負荷の小さい、化成処理が実用化されれば、産業界にとって非常に有用な技術となる。

## 2. 研究の目的

(1) 本研究ではこれまでに得られた知見をナノテクノロジーと融合させることによって、クロメート処理に変わる新規な修復剤として、高性能でコスト競争力のあるナノ粒子と有機修復剤から成る複合型自己修復剤の開発を行う。

(2) 自己修復プロセスでまず明らかにすべきことは、金属素地に対する防食効果である。試験では、ナノ粒子、有機修復剤それぞれ単独、さらにそれらを複合化したものを腐食試験液に添加し、金属素地に対する相互作用について電気化学的および表面解析を行い、メカニズムの解明を主に行う。

(3) ナノ粒子と有機修復剤の複合化の方式として、ナノ粒子表面に有機修復剤を保持させる方式を検討する。また、ナノ粒子の分散性を制御する技術である粒子の表面修飾技術を本研究に適用し、これらの特性を活かした複合型自己修復剤の開発を行う。

## 3. 研究の方法

(1) ナノ粒子の特性の把握については、試験材料はアルミニウム合金およびマグネシウムを用いる。試験液として、材料に適した濃度の食塩水を用い、それにナノ粒子を添加し、腐食試験を行う。ナノ粒子については金属酸化物であるシリカ、酸化チタン、酸化アルミニウムについて試験を行い、種類によって防

食効果がどのように変わるかを把握する。さらに、ナノ粒子の大きさによる影響、粒子表面の官能基の影響（親水性、疎水性）、pHの影響について調べ、それらの防食効果を明らかにする。0.005%食塩水中で腐食試験を行い、質量損失の測定、表面観察、電気化学測定により、防食効果を解析する。電気化学測定では交流インピーダンス測定から腐食抵抗を求める。

(2) 有機修復剤については、フッ素化合物、キレート剤、アミン系、さらに環境を考慮し、自然界にあるカゼイン（ミルク由来、大豆由来）について分子の大きさ、末端基の影響を調べる。次に、これらの中から有効である物質を抽出し複合化させ、その防食効果を調べる。評価方法はナノ粒子単独の場合と同様である。

(3) ナノ粒子と有機修復剤の複合化については、防食特性の優れたナノ粒子、有機修復剤を選定し、それらを溶液に添加し、相互作用を調べる。試験はそれぞれ単独で行った場合と同様に行うが、腐食試験の前に、溶液中におけるナノ粒子と有機修復剤の固定状態を調べる。

ナノ粒子の表面に有機補修剤がどのような状態で固定されているか

pHによって、吸脱着挙動がどうなるか  
これらを調べるために、液中でのゼータ電位の測定を行う。測定においてナノ粒子と有機修復剤の添加比を変えて試験を行い、ナノ粒子表面の状態を十分に把握する。

(4) ナノ粒子および有機修復剤の特性を十分把握した後に、金属材料にコーティングを行う。マグネシウム合金にはナノ粒子および有機修復剤をコーティングした。アルミニウム合金にはナノ粒子を添加したコンポジットポリマーをコーティングした。詳細を以下に示す。

(5) ナノ粒子および有機修復剤をコーティング（マグネシウム合金）

材料

マグネシウム合金 AZ31 (Mg 96.3% Al 2.8%, Zn 0.81%) を用いた。試験片の大きさは 12 × 12 × 1 mm である。試験片はエメリー紙を用いて #2000 まで研磨し、研磨後直ちに熱風乾燥を行った。製膜材料としてチタニア粒子およびカゼインを用いた。チタニア粒子はサブミクロンサイズのものを用いイオン交換水に分散させ、濃度を 1 wt% に調整した。カゼインはイオン交換水に溶解させ、濃度を 1 wt% に調整した後に用いた。カゼイン溶液については溶液の pH を変えて試験を行った。pH の調整には水酸化ナトリウムおよび酢酸を用

いた。チタニア粒子は修復剤を基材表面に保持する材料として、またカゼインはマグネシウム合金の修復剤として用いた。

#### 製膜方法

製膜は次の手順で行った。まず、研磨したマグネシウム合金の試験片に対してチタニア粒子分散液で、ディップコートを行う。引き上げ速度は 10 mm/s とし、2 回引き上げを行った。ディップコートした基材は空气中で焼成した。焼成温度は 120℃、焼成時間は 30 分とした。次に試験片をカゼイン水溶液に浸漬させ、チタニア粒子膜にカゼインを保持させた。浸漬時間を 4 時間、溶液温度を 35℃とした。浸漬時に溶液の pH を変化させてカゼイン保持の効果を調べた。pH12 のカゼイン水溶液中で浸漬を開始し、一定時間経過後カゼイン溶液の pH をそれぞれ 4、5、7 に変化させ保持した。また、比較のためにチタニア粒子のみをコートした試験片を作製した。

#### 被膜の評価方法

作製した被膜は SEM による外観検査および交流インピーダンス測定による自己修復性評価を行った。被膜の自己修復性評価は試験片表面にスクラッチを付与し、それを腐食液に浸漬し、電気化学測定により腐食抵抗を計測した。引っ掻き試験機にカッターナイフの刃を取り付け、荷重 10 g で金属素地に達するように試験片にスクラッチをつけた。それを塩ビ製のホルダーに取り付け、参照電極、対極と共に腐食試験液中に浸漬させた。試験面は 6 mm である。これらをポテンシostat ならびに周波数応答解析装置に接続し、腐食抵抗の測定を行った。腐食試験液は 0.0005 M NaCl を用い、温度 35℃、空気飽和を行った。腐食抵抗は交流インピーダンス法を用い算出した。インピーダンスおよび位相差を測定し、低周波数域および高周波数域で測定されたインピーダンスの差を腐食抵抗とした。修復性の評価には、各時間の腐食抵抗を浸漬直後の腐食抵抗で除した腐食抵抗比を用いた。

#### (6) ナノ粒子を添加したコンポジットポリマーをコーティング (アルミニウム合金)

試験片にはアルミニウム合金 A5083 を用いた。ポリマーはビニルエステル樹脂を用い、樹脂中に各種粒子を混合し、ディップ法によりコーティングを行った。ビニルエステル樹脂とはビニル基とエステル基をもつ分子とスチレンモノマーのラジカル重合体である。粒子にはチタニア、シリカ、ニッケルを用い、粒子添加量を 0.1 ~ 10 vol% に変化させた。

コーティング後の試験片に金属素地まで到達する様にナイフでスクラッチを入れた。作製した試験片を 30℃ の人工海水に浸漬して腐食試験を行った。試験時間は 48 時間とし、交流インピーダンス法から腐食抵抗を求

め耐食性評価を行った。試験片によりスクラッチ部の面積が異なるため、各時間の腐食抵抗を浸漬直後の腐食抵抗で除した腐食抵抗比を用いた。

塗膜からの溶出成分の分析のため、樹脂のみとチタニア粒子コンポジットポリマーの塗膜片を人工海水に 72 時間浸漬した後、塗膜片を取り出し、人工海水に含まれるポリマー未反応成分の分析を行った。

## 4. 研究成果

### (1) ナノ粒子の防食特性の把握

アルミニウム合金およびマグネシウムの腐食試験を 0.005 % 食塩水中で実施した。試験液にナノ粒子を添加し、腐食試験を行い、ナノ粒子の種類としてシリカ、チタニア、アルミナ粒子が防食に有効であることが分かった。ナノ粒子の大きさについては直径が 20nm 以下の粒子が有効であった (図 1)。

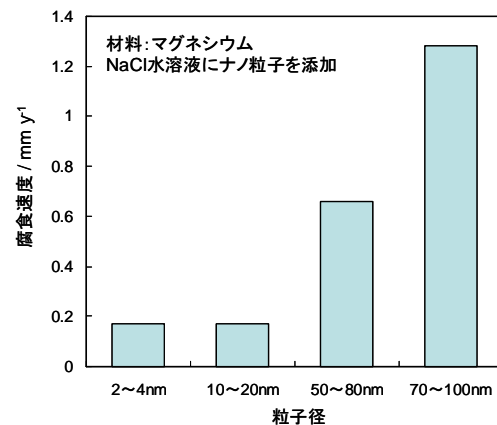


図 1 マグネシウムに対するシリカナノ粒子の腐食抑制効果

### (2) 有機修復剤の特性の把握

有機修復剤による評価試験をナノ粒子の場合と同様に行った。有機修復剤についてはカゼイン、クエン酸に修復作用があり、分子サイズが大きく末端基が金属とキレート結合するカゼインが特に有効であった。有機修復剤においては、欠陥が生じた場合に pH の上昇によって修復物質が拡散するかを調べる必要があり、カゼインミセルは pH によって粒子サイズが変わり、自己修復に有効であることが分かった。

### (3) ナノ粒子と有機修復剤の複合化

各 pH におけるチタニア粒子およびカゼインのゼータ電位を測定したところ、pH が低い場合は電位が 0 ~ -20 mV であったが、pH が高くなると、電位が -40 mV となり、pH が低い場合に両者は吸着し、pH が高くなると、静電反発していることが示唆された。

(4) ナノ粒子および有機修復剤をコーティング（マグネシウム合金）

チタニア粒子コートをした後にカゼインを pH12 から pH7 に変化させて保持した場合は、腐食抵抗比がわずかに上昇したが、顕著な上昇は見られなかった。チタニア粒子コートをした後にカゼインを pH12 から pH5 に変化させて保持した場合は、浸漬時間 4 時間で腐食抵抗比が急激に上昇し、腐食抵抗比は 2 以上となり、48 時間後も大幅な低下を示さなかった。チタニア粒子コートをした後にカゼインを pH12 から pH4 に変化させて保持した場合は、腐食抵抗比が低下した。以上の結果より、チタニア粒子コートをした後にカゼインを pH12 から pH5 に変化させて保持した皮膜は、自己修復性を有していた。さらに、試験後のスクラッチ部の観察により、カゼインおよびチタニア粒子の移動が確認された。

(5) ナノ粒子を添加したコンポジットポリマーをコーティング（アルミニウム合金）

ビニルエステル樹脂に各種粒子を添加して試験を行った結果を図 2 に示す。樹脂のみおよび基材の結果を破線で示した。基材の場合、12 時間まで抵抗比が約 2 まで上昇したがその後低下して 1 以下になった。樹脂のみの場合、基材と同様の傾向を示したが 24 時間以降の抵抗比は約 2 と試験初期よりも大きくなりビニルエステル樹脂は自己修復性を持つことが分かった。シリカ粒子、ニッケル粒子を混合した場合、抵抗比が大きく変動し 48 時間では樹脂のみ近くまで低下した。チタニア粒子を混合した場合、浸漬後抵抗比が上昇し約 6 になった。その後シリカと同様に変動したがその幅は小さかった。これよりチタニア粒子の混合により自己修復性が向上することが分かった。

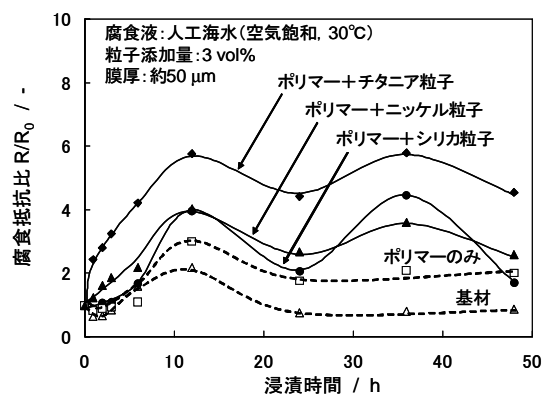


図 2 各種粒子を添加したときの腐食抵抗比

図 3 にチタニアの添加量を変化させたコンポジットポリマーの腐食試験 12 時間以降の腐食抵抗比を示す。添加量が 0.1、0.5 vol% の場合は添加していない場合と同程度の腐食抵抗比となった。添加量が 3 vol% の場合は

腐食抵抗比が上昇して約 5 になった。10 vol% の場合の腐食抵抗比は低下し、約 3 になった。

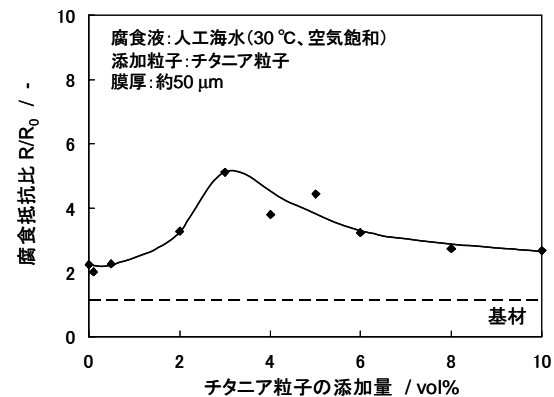


図 3 チタニア粒子の添加量を変化させたときの腐食抵抗比

試験後のスクラッチ部を SEM により観察したところ、約  $1\mu\text{m}$  の修復膜が形成されていることが確認された。塗膜からの溶出成分を分析したところ、ポリマーにチタニア粒子を添加した塗膜の方がより多くのポリマー未反応成分が溶出していた。

(6) 得られた成果の国内外における位置づけと今後の展望

マグネシウム合金については腐食抵抗が非常に低く、防食表面処理が熱望されている。本研究においてチタニア粒子による構造膜にカゼインを保持させる方法は今までにない独自のものである。アルミニウム合金にナノ粒子コンポジットポリマーをコーティングしたものはシンプルでコスト競争力が高く、しかも自己修復性を有した優れた方法であると思われる。

今後はより高性能でコスト競争力のある自己修復膜を開発するために、ナノ粒子だけでなく、他のナノ材料（中空粒子、ナノシート等）を用いて開発を行っていく。

## 5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 4 件）

矢吹彰広、微粒子による材料損傷と自己修復コーティング (Damage of Materials by Fine Particles and Self-Healing Coatings)、粉体工学会誌、in press、査読有

Akihiro Yabuki、Ryo Kaneda、Barrier and self-healing coating with fluoro-organic compound for zinc、Materials and Corrosion、in press、査読有

矢吹彰広、～傷がついても自然に治る～

自己修復性防食コーティング (Self-healing corrosion protective coatings)、MATERIAL STAGE、Vol. 8、No. 10、pp.97-102 (2009)、査読無  
Akihiro Yabuki、Hiroyoshi Yamagami、Koji Noishiki: Barrier and self-healing abilities of corrosion protective polymer coatings and metal powders for aluminum alloys、Materials and Corrosion、58(7)、497-501 (2007)、査読有

奥山 喜久夫 (KIKUO OKUYAMA)  
広島大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：00101197  
Ferry Iskandar (FERRY ISKANDAR)  
広島大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号：00452607

(3) 連携研究者

〔学会発表〕(計4件)

品川沙織、矢吹彰広、アルミニウム合金の耐候性自己修復コーティング、軽金属学会、2008年11月16日、工学院大学 新宿キャンパス

Akihiro Yabuki、Ryo Kaneda、Self-healing coating with fluoro-organic compound for zinc、EUROCORR 2008、2008年9月8日、Edinburgh、Scotland

金子明正、矢吹彰広、微粒子コンポジットポリマーの自己修復性、化学工学会、2007年11月22日、山口大学工学部

酒井真理子、矢吹彰広、マグネシウムにおけるノンクロメート修復皮膜、軽金属学会、2007年11月11日、千葉大学 西千葉キャンパス

〔産業財産権〕

出願状況(計2件)

名称：防食被膜及び耐食性金属材料

発明者：矢吹彰広、品川紗織

権利者：同上

種類：特許権

番号：特願 2009-015881

出願年月日：2009年1月27日

国内外の別：国内

名称：マグネシウム合金被膜及びその製造方法

発明者：矢吹彰広、酒井真理子

権利者：同上

種類：特許権

番号：特願 2008-77540

出願年月日：2008.3.25

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

矢吹 彰広 (YABUKI AKIHIRO)

広島大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：70284164

(2) 研究分担者