

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月2日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560747

研究課題名（和文） 機能性ナノ材料を用いる自己修復性耐候コーティングの開発

研究課題名（英文） Development of self-healing anti-corrosion coatings
using functional nanomaterials

研究代表者

矢吹 彰広（YABUKI AKIHIRO）

広島大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：70284164

研究成果の概要（和文）：

金属材料の腐食を防止するために材料表面に機能性ナノ材料と有機修復剤を用いた自己修復性コーティングを行った。ナノ材料（ナノ粒子、ナノファイバー、ナノフレーク）と有機修復剤をポリマーに混合し、材料表面にコーティングした。これに傷を入れ、腐食試験を行ったところ、腐食の抵抗が上昇し、自己修復性が確認された。ナノポーラス材料に修復剤を保持させたコーティングにおいても、自己修復性が確認された。試験後の傷部表面には有機修復剤による修復皮膜が観察された。

研究成果の概要（英文）：

Self-healing coatings using functional nanomaterials and organic healing agents were developed to prevent corrosion of metallic materials. Nanomaterials (nanoparticles, nanofibers, nanoflakes) and organic healing agents were added in polymer, and these were coated on the surface of metallic materials. Corrosion tests of scratched coatings were conducted. Corrosion resistance of the specimen increased, resulting in self-healing capability of the coatings. Coatings of nanoporous materials and healing agents also showed self-healing capability. The healing film of organic healing agents could be observed on the scratched surface of specimen after corrosion test.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	3,000,000	900,000	3,900,000
2010年度	400,000	120,000	520,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,900,000	1,170,000	5,070,000

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、金属材料、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、最近では環境規制のため使用が制限された。従来からクロメート処理の代替技術では、セリウム、ジルコニウムなどの効果が調べられているが、従

来の性能までには至っていない。

(2) 研究代表者は海水環境におけるアルミニウム合金用塗膜の防食性能を電気化学的に解析し、フッ素系樹脂が、過酷な腐食環境下においても自己修復性を有していることを見出した。また、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) ナノ材料を処理膜に適用する技術がこれまでも検討され、コロイダルシリカ粒子に有効性が認められている。本研究ではナノ材料として粒子だけでなく、ナノファイバーやナノフレークを用い、その可能性を探索する。ナノ材料には以下のことが期待される。

- ①薄く緻密なコーティングが形成され、膜強度や耐久性に優れる。
- ②比表面積の大きいナノ材料を修復物質のリザーバーとして適用することで、高濃度で反応性の高い自己修復膜となる。
- ③ナノファイバー、ナノフレークにより、修復剤の量や供給方法の改善および向上が見込まれる。

(4) 近年発展著しいナノ材料およびナノ材料表面修飾技術とを融合させ、各種ナノ材料と有機修復剤との複合化によるコーティングを考案するに至った。本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処理が実用化されれば、産業界にとって非常に有用である。

2. 研究の目的

(1) 本研究では新規な処理として、各種の機能性ナノ材料を用いた自己修復性耐候コーティングの開発を行う。機能性ナノ材料には、形状の異なるナノ材料（ナノ粒子、ナノファイバー、ナノフレーク）を用い、これら表面あるいは内部に有機修復剤を保持させ、金属材料にコーティングを行う。

(2) これまでの研究により有機修復剤の吸脱着制御については腐食反応であるカソード反応によって生じる水酸化物イオンの増加、すなわち pH 上昇を利用することが有効であることが明らかとなった。今回はさらに、ナノ材料を用いた場合に、どのように有機修復剤がナノ材料から脱着し、腐食が進行している表面に移動するのかといった自己修復現象を解明することである。

(3) 最適な自己修復膜形成条件を把握する目的で、ナノ材料と自己修復剤に関して詳細

な検討を行う。ナノ材料の適用に際しては、組成、形状、粒子径、表面状態のどの条件が最適かを、また自己修復剤に関してはさらに選択種を拡大し、詳細に検討する。

3. 研究の方法

(1) 各種形状の異なるナノ材料における有機修復剤の吸脱着特性の把握し、最適なペアを決定する。測定は腐食反応を考慮した pH の範囲で行う。

①ナノ材料と有機複合剤の最適ペアの探索では、ナノ材料および有機修復剤の表面状態を把握するため、まずそれぞれ単独にゼータ電位の測定を行う。

②ナノ材料、有機修復剤のコーティング条件の決定では、修復剤を保持させたナノ材料のコーティング条件の検討をする。各種のナノ材料でどのようなコーティングができるかの確認を行う。さらに、対象材料（アルミニウム合金、マグネシウム合金）との密着性についての確認を行う。

(2) ナノ粒子と有機修復剤のコーティングと自己修復性能の評価では、金属材料としてマグネシウム合金、アルミニウム合金を用い、その表面に有機修復剤を複合化したナノ材料を金属材料表面にディップ法でコーティングする。自己修復性の評価方法として、質量損失の測定、表面観察、電気化学測定を行う。試験ではスクラッチ試験機を用いて欠陥を模擬した傷を入れ、それを腐食試験液に浸漬し、腐食電位、交流インピーダンス法による分極抵抗等の電気化学挙動を測定する。

(3) 自己修復コーティングにおいてはナノ材料からの有機修復剤の放出制御については、以下の項目を検討する。

①ナノ材料 - 有機修復剤にクリアコート（トップコート）を行う。

②塗膜へのナノ材料 - 有機修復剤の添加を検討する。

塗膜としてはビニルエステル樹脂を用い、最終的には二層コートおよびナノ材料分散コートを用いることとする。

(4) コーティングの自己修復プロセスの解析では、現象を十分に把握し、将来の研究の基礎となるよう自己修復コーティングにおける修復プロセスの解析、特に局所的な物質移動およびその driving force の解析を行う。試験では、自己修復性能の優れたコーティングについて欠陥を模擬した傷をスクラッチ試験機で付与し、局所的な電位分布および局所交流インピーダンス測定を行う。さらに、試験後の傷部およびその周辺の表面および断面の分析を行い、材料表面へのナノ材料、

有機修復剤の作用を調べる。

4. 研究成果

(1) ナノ材料と有機修復剤の探索

ナノ材料として粒子、フレーク（薄片）、ファイバー状のものを、有機修復剤については環境とコストを考慮したものを選定した。金属材料とこれらの材料を食塩水溶液（腐食試験液）に浸漬させた後、金属材料の質量損失および試験後の表面状態の観察を行い、防食効果を確認したところ、チタニア粒子—芳香族系、シリカ粒子—リン酸カルシウム系の組み合わせが有効であることが分かった。チタニア粒子—芳香族系の組み合わせでは環境の pH 変化によって有機物が吸脱着することがゼータ電位および水晶振動子マイクロバランス法 (QCM) による測定より確認された。シリカ粒子—リン酸カルシウム系では不完全ながらも、良好な防食皮膜の形成が観察された。

(2) コーティング条件の検討

ナノ材料と有機修復剤を混合した溶液を材料表面にコーティングしたところ、平滑な膜が得られたものの密着性に劣った。そこで、これらを有機系樹脂（ビニルエステル樹脂）、水系樹脂（エポキシ樹脂）のいずれかに混合し、良好に分散できる樹脂の選定を行った。その後に材料表面へスピンコート、バーコート、ディップ法によるコーティング試験を行い、密着性のある膜を得ることができた。

(3) ナノ材料と有機修復剤のコーティングと自己修復性能の評価

金属材料としてマグネシウム合金を用い、その表面にチタニアナノ粒子をディップ法でコーティングを行った。その後に浸漬法で芳香族系修復剤を含浸させ、複合化皮膜を形成させた。修復剤含浸では溶液の pH を変化させ、コーティングの最適化を行った。試験片にスクラッチ試験機を用いて欠陥を模擬した傷を入れ、それを食塩水溶液（腐食試験液）に浸漬させ、電気化学測定である交流インピーダンス法による分極抵抗の測定を行い、経時変化を測定した。試験の結果、分極抵抗の上昇が観察され、自己修復性が確認された。pH5 で有機修復剤を含浸させたものが最も高い分極抵抗値を示し、コーティングの最適化を行うことができた。さらに、ナノ材料としてナノフレーク（薄片）、ナノファイバー上に修復剤を複合化させることを検討し、修復剤の複合化が確認され、それらを分散処理することで各種樹脂に混合できることを確認した。金属材料として炭素鋼を用い、その表面にナノ材料（ナノファイバー、ナノフレーク）に有機修復剤を保持させ、それを

ポリマーに混合しコーティングを行った。修復剤については、ナノ材料に対する最適な混合量の検討を行った。試験片にスクラッチ試験機を用いて欠陥を模擬した傷を入れ、それを食塩水溶液（腐食試験液）に浸漬させ、電気化学測定である交流インピーダンス法による分極抵抗の測定を行い、経時変化を測定した。試験の結果、分極抵抗の上昇が観察され、自己修復性が確認された。ナノ材料1に対して修復剤を4以上保持させた場合に高い分極抵抗値を示し、コーティングの最適化を行うことができた。さらに、ナノ材料としてポリマーナノポーラス、アルミニウム陽極酸化膜中のナノポーラスに修復剤を保持させることを検討し、コーティングの自己修復性を確認した。

(4) コーティングの自己修復プロセスの解析

スクラッチ傷部の観察により修復プロセスの解析、特に局所的な物質移動およびその driving force の解析を行った。試験後の試験片傷部および断面の観察を行ったところ、芳香族系修復剤の移動が観察された。この修復剤は pH 感受性を有しており、コーティング傷部近傍で生じる酸素の還元反応により、水酸化物イオンが発生し、pH 上昇を引き起こし、修復剤が移動することが示唆された。スクラッチ傷部の観察により修復プロセスの解析、特に局所的な物質移動およびその driving force の解析を行った。試験後の試験片傷部および断面の観察を行ったところ、有機修復剤による修復皮膜の形成が観察された。この修復剤は pH 感受性を有しており、コーティング傷部近傍で生じる酸素の還元反応により、水酸化物イオンが発生し、pH 上昇を引き起こし、修復剤が移動することが示唆された。

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11件）

1. A. Yabuki, K. Okumura: Self-healing coatings using superabsorbent polymers for corrosion inhibition in carbon steel, Corrosion Science, 査読有, Vol. 59, 2012, pp. 258-262
2. A. Yabuki, T. Nishisaka: Self-healing capability of porous polymer film with corrosion inhibitor inserted for corrosion protection, Corrosion Science, 査読有, Vol. 53, 2011, pp. 4118-4123
3. 矢吹彰広, 奥野弘尚: アルミニウムにおけるポリマーコーティングの自己修復性防食作用, 軽金属, 査読有, Vol. 61, 2011,

pp. 724-728

4. A. Yabuki, W. Urushihara, J. Kinugasa, K. Sugano: Self-healing properties of TiO₂ particle-polymer composite coatings for protection of aluminum alloys against corrosion in seawater, *Materials and Corrosion*, 査読有, Vol.62, 2011, pp.907-912
5. 矢吹彰広, 田邊翔太: 高吸水性ポリマーと腐食抑制剤を用いた自己修復性防食コーティング, *材料と環境*, 査読有, Vol. 60, 2011, pp.438-440
6. 矢吹彰広: 自己修復性防食コーティング, *塗装工学*, 査読無, Vol. 46, 2011, pp.265-273
7. A. Yabuki, M. Sakai: Self-Healing Coatings of Inorganic Particles using a pH-Sensitive Organic Agent, *Corrosion Science*, 査読有, Vol.53, 2011, pp.829-833
8. A. Yabuki: Particle-Induced Damage and Subsequent Healing of Materials: Erosion, Corrosion and Self-healing Coatings, *Advanced Powder Technology*, 査読有, Vol.22, 2011, pp.303-310
9. 矢吹彰広: 自己修復性防食コーティング (Self-healing corrosion protective coatings), *軽金属*, 査読有, Vol.60, 2010, pp.660-665
10. A. Yabuki, R. Kaneda: Barrier and self-healing coating with fluoro-organic compound for zinc, *Materials and Corrosion*, 査読有, Vol.60, 2009, pp.444-449
11. 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 J. Soc. Powder Technol, Japan*, 査読有, Vol.46, 2009, pp.261-268

[学会発表] (計12件)

1. 矢吹彰広, 河島聡洋: ナノファイバーを用いた自己修復性耐食コーティング, *化学工学会*, 2012/3/16, 工学院大学
2. 永山裕起, 矢吹彰広: ナノファイバーおよび腐食抑制剤を用いた自己修復性耐食コーティング, *化学工学会*, 2012/3/3, 工学院大学
3. Akihiro Yabuki, Toshinori Nishisaka: Self-healing capability of porous polymer film with corrosion inhibitor inserted for corrosion protection, 62nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2011/9/13, Niigata, Japan
4. 矢吹彰広, 田邊翔太: 高吸水性高分子と腐食抑制剤を用いた自己修復ポリマーコーティング, *材料と環境* 2011, 2011/5/24, 早稲田大学

5. 矢吹彰広, 奥野弘尚: アルミニウムの自己修復性防食ポリマーコーティング, *軽金属学会*, 2011/5/22, 名古屋大学
6. 田邊翔太, 奥村和磨, 矢吹彰広: 高吸水性高分子を用いた自己修復コーティング, *化学工学会*, 2011/3/5, 神戸大学
7. 奥野弘尚, 矢吹彰広: アルミニウムの自己修復性防食コーティング, *化学工学会*, 2011/3/5, 神戸大学
8. Akihiro Yabuki, Mariko Sakai: Self-Healing Corrosion Protective Coatings by Oxide Particles and a pH-Sensitive Organic Agent on a Magnesium Alloy, *EUROCORR 2010*, 2010/9/14, Moscow, Russia
9. 西坂俊則, 矢吹彰広: 高分子多孔膜を用いた自己修復性耐食コーティング, *化学工学会*, 2010/9/6, 同志社大学
10. 矢吹彰広, 奥村和磨: 高吸水性高分子を用いた自己修復コーティング, *材料と環境* 2010, 2010/5/12, 早稲田大学
11. 西坂俊則, 矢吹彰広: 微粒子コンポジットポリマーによる自己修復性耐食コーティング, *化学工学会*, 2009/9/16, 広島大学
12. 矢吹彰広, 品川沙織: 導電性材料を用いたアルミニウム合金の自己修復コーティング, *材料と環境* 2009, 2009/5/24, 芝浦工業大学

[図書] (計3件)

1. 矢吹彰広: 株式会社 技術情報協会, 自己修復(キズ復元)材料の最新技術, メーカー採用のトレンド (分担執筆), *フッ素系自己修復性防食コーティング*, 2011, pp.105-113
2. Akihiro Yabuki, Ryo Kaneda: European Federation of Corrosion Series, Self-Healing Properties of New Surface Treatments (分担執筆), 16 Self-healing coating with fluoro-organic compound on zinc, 2011, Vol.58, ISBN9781906540364, pp.293-305,
3. 矢吹彰広: 株式会社シーエムシー出版, 最新の自己修復材料と実用例 コーティング・触媒編 (分担執筆), 第1章 コーティングによる金属表面の自己修復, 2010, pp.224-237

[その他]

ホームページ等

<http://home.hiroshima-u.ac.jp/aerosol/>

<http://selfhealing.hiroshima-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

矢吹 彰広 (YABUKI AKIHIRO)

広島大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号：70284164

(2) 研究分担者 ()
研究者番号：

(3) 連携研究者
奥山 喜久夫 (OKUYAMA KIKUO)
広島大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：00101197