

アルミニウムの 自己修復性防食コーティング

広島大学 大学院 工学研究院
矢吹彰広

材料の劣化防止

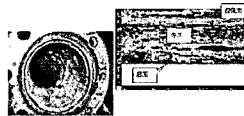
予防

バリアコーティング
表面処理



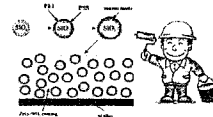
診断, 解析

超音波探傷
腐食・劣化解析



修理, 修復

再コーティング, 設計変更
自己修復性コーティング



3

材料の損傷解析

エロージョン (材料の機械的損傷)

- ・キャビテーション・エロージョンの潜伏期間の推定法
- ・エロージョンに及ぼすインヒビターの影響
- ・セラミック材料のキャビテーション・エロージョン
- ・固体粒子衝突エロージョンにおける臨界衝突速度
- ・セラミック材料, 高分子のスラリーエロージョン

コロージョン (液流動下での腐食)

- ・高温高圧液流動下(ボイラ)における腐食
- ・銅合金, アルミ合金のエロージョン・コロージョン
- ・流動シミュレーションによる材料劣化評価
- ・製塩環境における銅合金の流れ誘起腐食

材料の表面処理・高機能化

自己修復コーティング

- ・アルミ合金の防食ポリマーコーティング(自己修復)
- ・亜鉛のフルオロカーボン表面処理
- ・アルミ合金のナノコンポジットコーティング
- ・マグネシウムのナノ粒子と修復剤によるコーティング
- ・アルミ合金の導電性コーティングによる防食
- ・アルミ合金の吸水性高分子自己修復コーティング
- ・鉄鋼材料のナノファイバー自己修復コーティング

陽極酸化(高硬度・高耐食)

- ・有機溶媒中でのアルミニウムの陽極酸化
- ・有機溶媒中でのマグネシウムの陽極酸化

プリントドエレクトロニクス

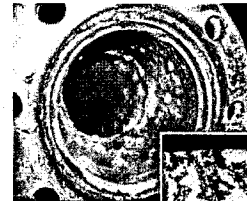
- ・銅ナノ粒子の導電性ペースト処理技術
- ・銅錯体における銅配線技術

インヒビター(腐食抑制剤)

- ・アルミニウムのフルオロカーボンインヒビター
- ・鉄鋼材料のホスホン酸インヒビター(液流動化)

2

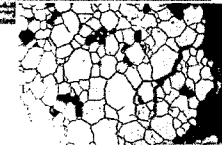
電気化学的腐食の抑制



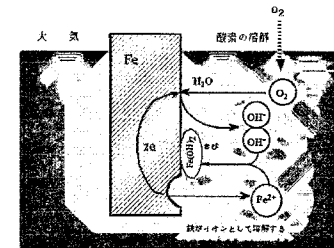
蠕の巣状腐食



馬蹄形腐食



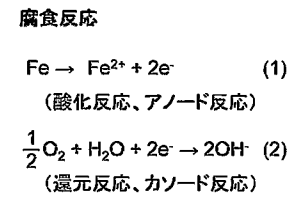
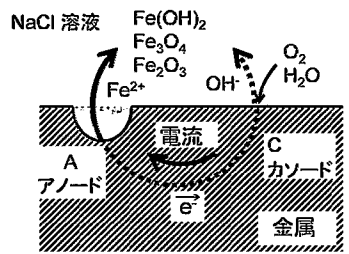
粒界腐食



4

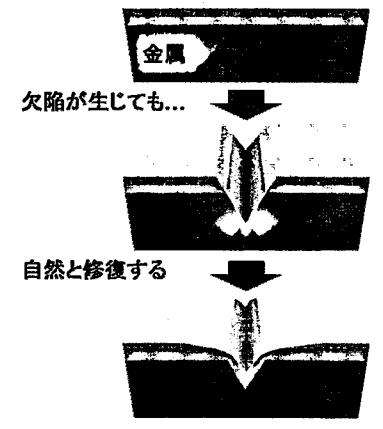
電気化学的腐食 (Electrochemical Corrosion)

腐食電池モデル

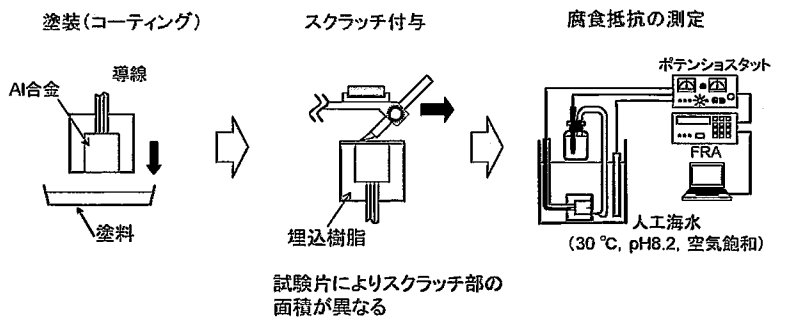


➡ 防食方法
 酸素↓, コーティング(環境遮断)
 外部電流, 犠牲陽極 etc.

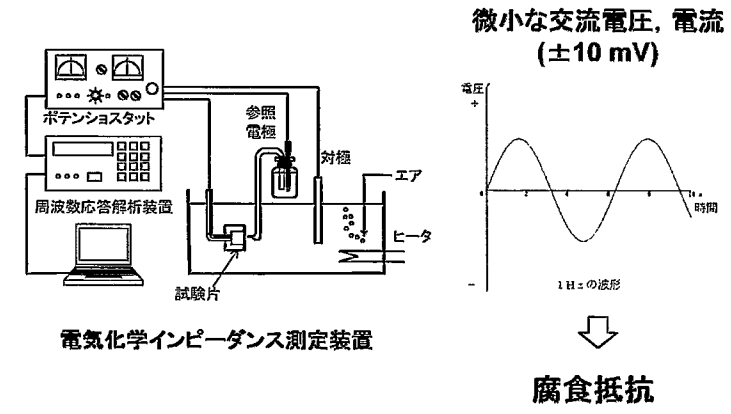
自己修復性防食 (Self-Healing Corrosion Protection)



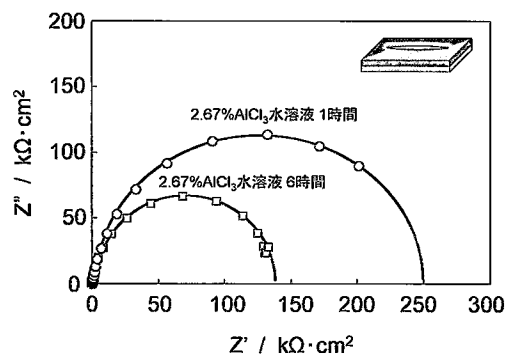
自己修復性の腐食抵抗測定 (Measurement of Corrosion Resistance of Self-Healing)



自己修復コーティングの腐食抵抗測定 (Measurement of Corrosion Resistance of Self-Healing Coating)

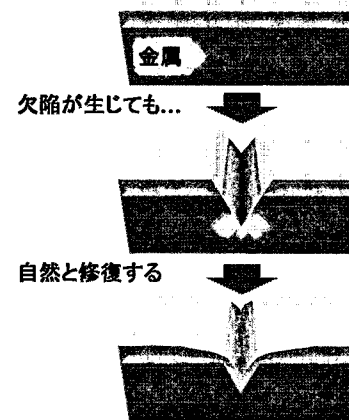


測定例



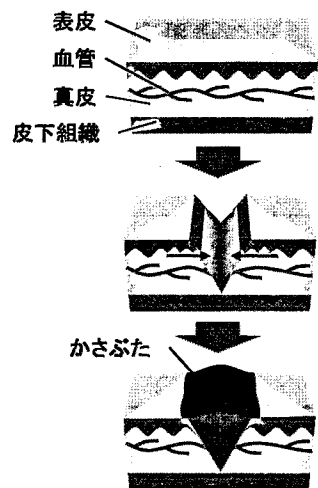
9

自己修復性防食コーティング



10

自己修復性防食コーティング



「血液中に血小板があること」

→ 修復剤に何をを使うか

「血管の構造」

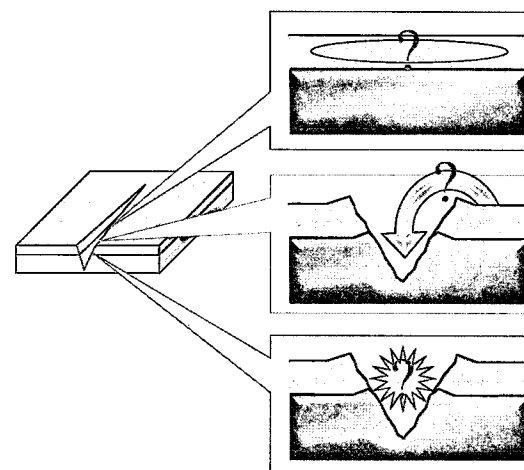
→ 修復剤をどのようにコーティング中に入れるか

「血液が出ること」

→ 傷が入ったときにどうやって修復剤を溶出させるか

11

自己修復性防食コーティング



修復剤は？

修復剤の
入れ方



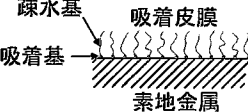
修復開始を
どうする？

どんな
修復形態？

12

修復剤(腐食抑制剤)の種類

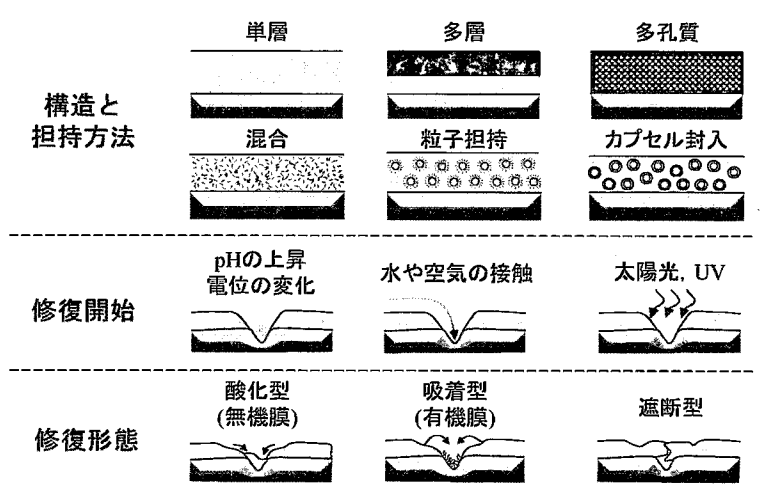
腐食抑制剤の分類

酸化型	沈殿型	吸着型
 <p>酸化皮膜 素地金属</p>	 <p>沈殿皮膜 素地金属</p>	 <p>疎水基 吸着基 吸着皮膜 素地金属</p>
クロム酸塩 モリブデン酸塩 タングステン酸塩	重合リン酸 亜鉛酸 メルカプトベンゾチアゾール	アミン類 界面活性剤

修復剤の選択(pH感受性, 電位応答)
修復剤の表面固定化

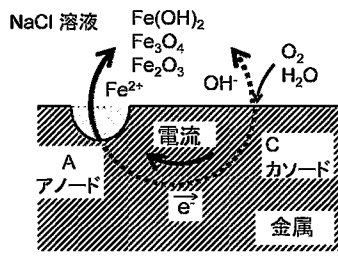
13

自己修復性防食

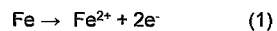


14

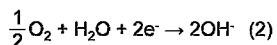
修復のドライシフト



腐食反応



(酸化反応、アノード反応)



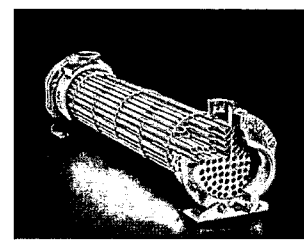
(還元反応、カソード反応)

➡ 腐食反応によるもの
pH上昇, 電位変化

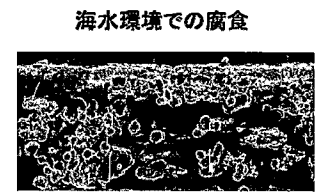
その他: 温度, UV, 機械的作用

15

自己修復性防食ポリマー



多管式熱交換器



5 mm

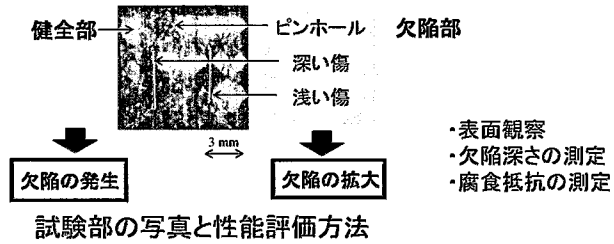
腐食試験後フィン側面写真

各種アルミニウム合金用防食塗膜の腐食試験を行い、防食性能の高い塗膜を選出し、自己修復性能について検討する。

16

試験条件

基板	アルミニウム合金(A3003)(試験部 9×9 mm)	
塗膜 (膜厚約30μm)	ゾルゲルセラミック	無機タイプ ハイブリッドタイプ ハイブリッドタイプ硬化剤添加
		三フッ化樹脂
		シリコン樹脂
	有機無機ハイブリッド	焼付硬化タイプ 常温硬化タイプ



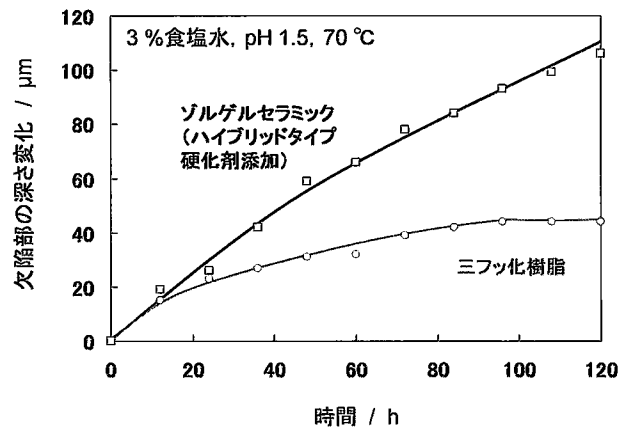
17

試験結果(表面状態)

健全部に欠陥発生	欠陥部の著しい拡大	変化なし
孔食	塗膜剥れ	
3 mm	3 mm	3 mm
ゾルゲルセラミック (ハイブリッドタイプ) シリコン樹脂	有機無機ハイブリッド (焼付硬化) 有機無機ハイブリッド (常温硬化)	ゾルゲルセラミック (無機タイプ) ゾルゲルセラミック (ハイブリッドタイプ 硬化剤添加) 三フッ化樹脂
欠陥の発生 (バリア性)	欠陥の拡大	選出

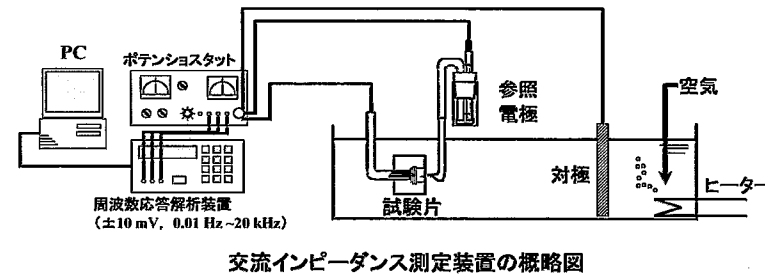
18

欠陥部の深さの変化



19

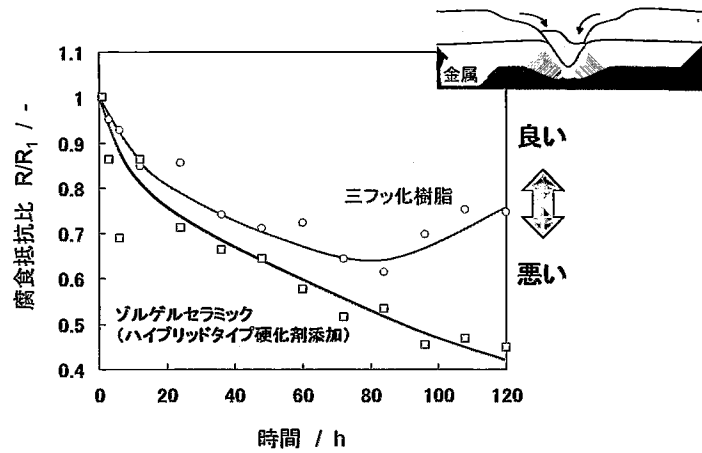
腐食抵抗の電気化学的測定



試験条件	
試験液	3%食塩水 (pH 1.5、温度 70°C)
試験時間	120 h

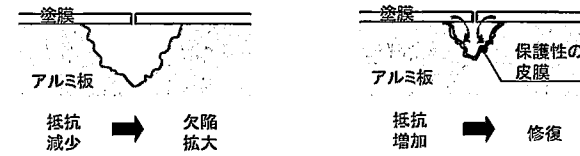
20

腐食抵抗比の経時変化



21

自己修復メカニズム

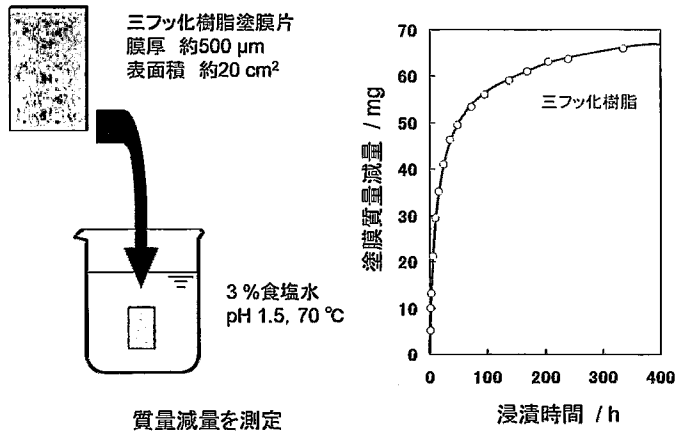


① 塗膜成分の溶出

② 溶出成分による防食

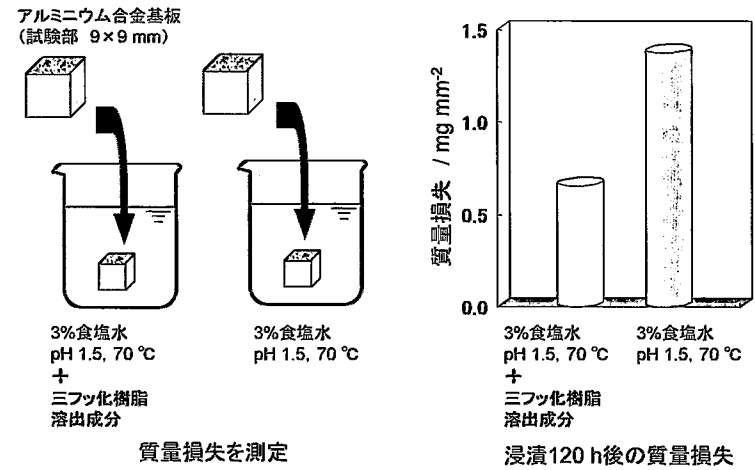
22

① 塗膜成分の溶出



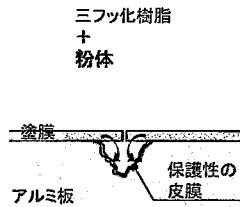
23

② 塗膜成分の防食効果



24

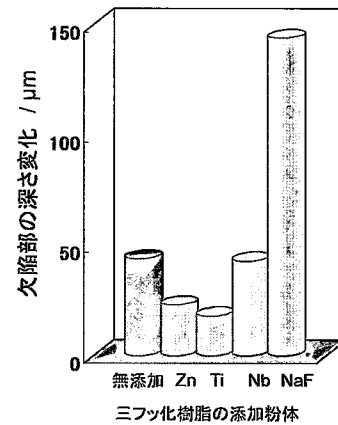
粉体添加による自己修復性能の向上



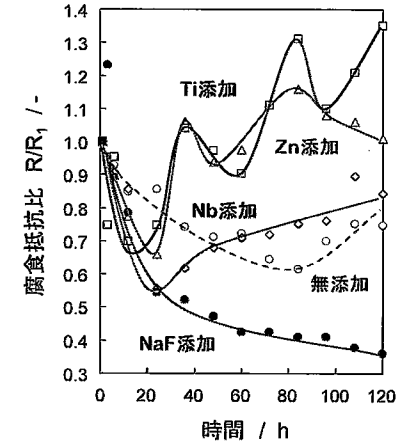
試験材料		
基板	アルミニウム合金(試験部 9×9 mm)	
塗膜 (膜厚 約30 μm)	三フッ化 樹脂	無添加
		Zn添加
		Ti添加
		Nb添加
		NaF添加
試験条件		
試験液	3%食塩水 (pH 1.5、温度 70°C)	
試験時間	120 h	

25

粉体添加による自己修復性能の向上



浸漬120 h後の欠陥部の深さ変化
(3%食塩水, pH 1.5, 70°C)



腐食抵抗比の経時変化
(3%食塩水, pH 1.5, 70°C)

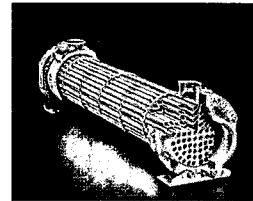
26

まとめ

1. 三フッ化樹脂塗膜、ゾルゲルセラミック(ハイブリッドタイプ 硬化剤添加)は高い防食性能を示す。
2. 三フッ化樹脂塗膜が持つ自己修復性能は塗膜成分の溶出によるものである。
3. 三フッ化樹脂塗膜中に金属粉体を添加することで、自己修復性能は向上する。

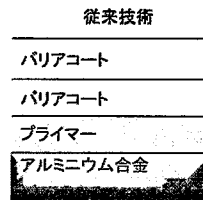
27

ナノコンポジット自己修復性能の向上

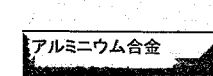


多管式熱交換器

- ・アルミニウム
 - ・ステンレス鋼
 - ・銅
 - ・チタン
- 利点・・・軽量 熱伝導性
コスト
- 防食ポリマーコート
(海水環境下)



高耐食化(自己修復)
単層化(熱伝導性↑)
(コスト↓)



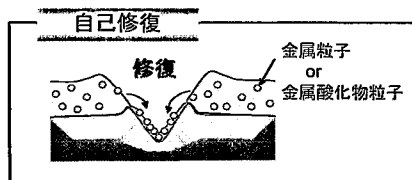
28

ポリマーコートに要求された性能

バリア性

自己修復性

粒子を添加した場合の
効果を調べる



目的

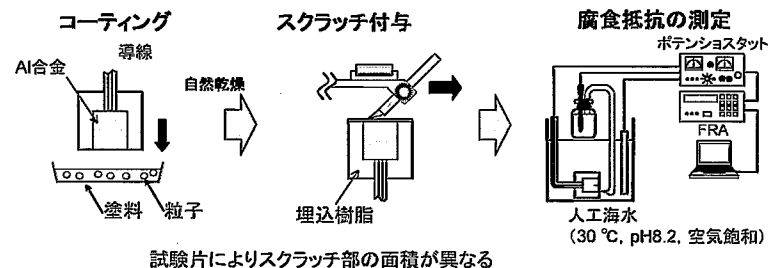
ポリマー中に微粒子を混合したコンポジット材を
材料表面にコートして自己修復性の検討をする

29

試験方法

試験条件 基材 : アルミニウム合金 A5083
 ポリマー : ビニルエステル樹脂 (膜厚約50 μm)
 添加粒子 : ニッケル粒子, チタニア粒子, シリカ粒子 (添加量 0-10vol%)
 試験時間 : 48時間

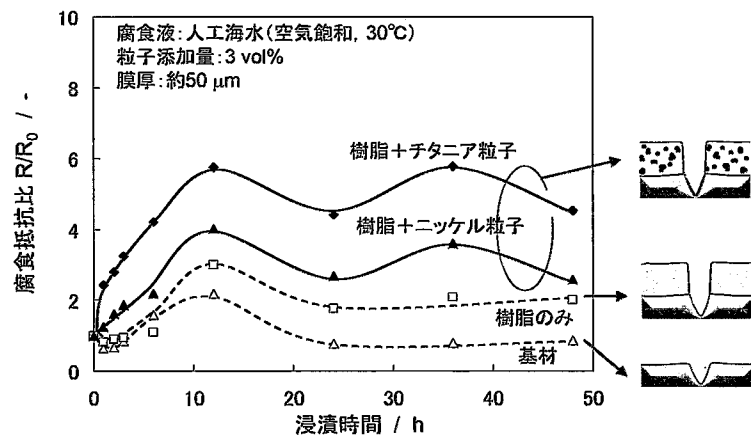
試験および評価方法



$$\text{腐食抵抗比} = \frac{\text{各時間の腐食抵抗}}{\text{浸漬直後の腐食抵抗}}$$

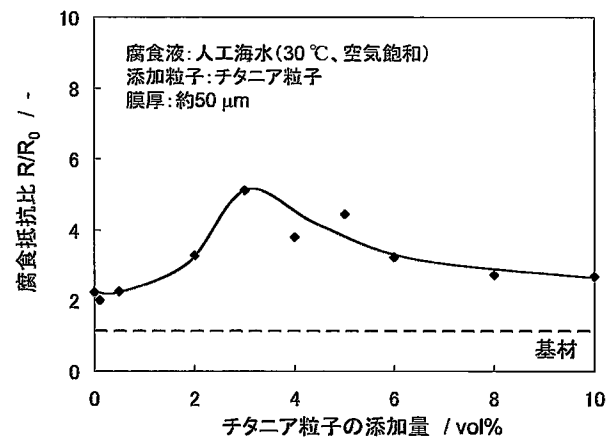
30

修復性(抵抗上昇)に対する検討



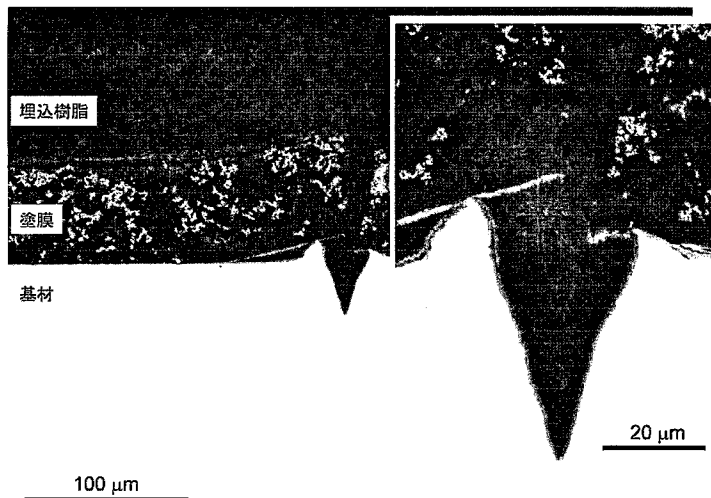
31

添加量の影響(12 h以降の抵抗上昇)



32

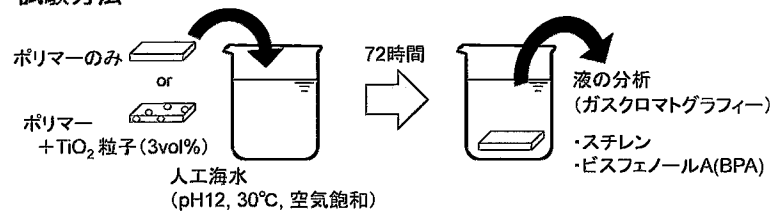
試験後のスチレンの抽出



33

ポリマーからの抽出

試験方法



測定結果

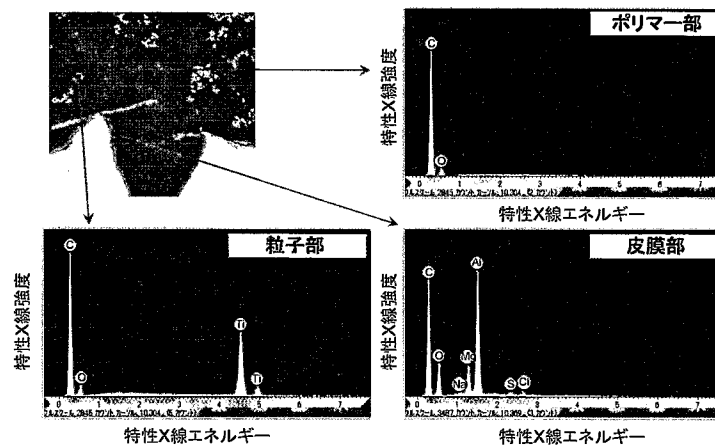
	ポリマーからの溶出量	
	スチレン [$\mu\text{g}/\text{m}^2$]	ビスフェノールA(BPA) [mg/m^2]
ポリマーのみ	23	45
ポリマー+TiO ₂ (3vol%)	20	76

スチレン, BPAの溶出が確認された

TiO₂粒子を添加した膜ではBPAの溶出量が多かった

35

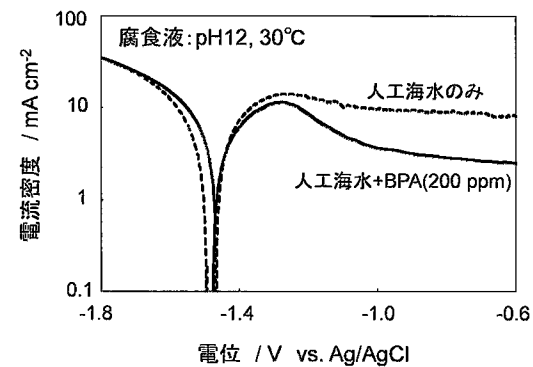
膜部のEDS分析結果



スクラッチ部にAl,Mg,C,Oから成る皮膜の形成を確認, TiO₂は無

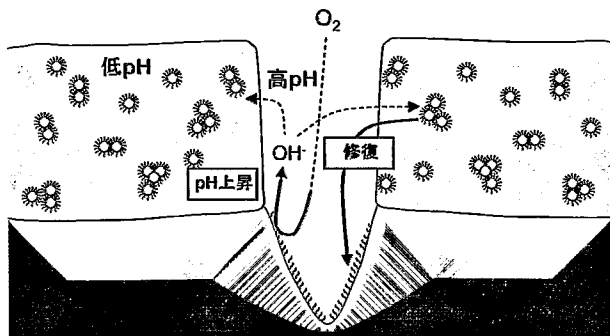
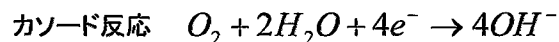
34

BPA添加液における腐食



36

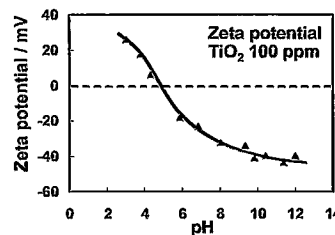
自己修復メカニズム



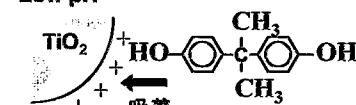
37

チタニア粒子表面へのBPAの吸着

TiO₂ particles (Surface condition)

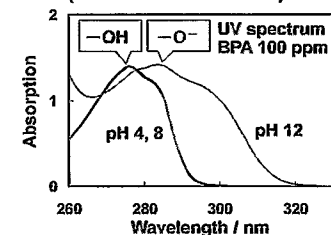


Low pH

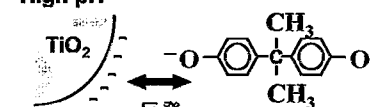


TiO₂粒子にBPAが吸着

BPA (Molecular structure)



High pH



TiO₂粒子からBPAが脱着

38

まとめ

1. チタニア粒子を添加したポリマーが自己修復性に優れる
2. チタニア粒子の添加量が 3vol% の場合が自己修復性に最も優れる
3. スクラッチ部にAl, Mg,C, Oが含まれる皮膜が確認された

39

おわりに

新規な自己修復材料

pH感受性物質

導電性ポリマー

ナノ材料(粒子, ファイバー, フレーク)など

自己修復コーティング開発へのアプローチ

生物を模倣するバイオミメティクス

バイオフィルムからのアプローチ

生物の自然治癒(内部で繋がりを持つ構造)



環境負荷の小さい自己修復コーティングの実用化

金属材料の腐食による多大な損失を防ぐ

40