

# ナノファイバーを用いた炭素鋼の高耐食自己修復コーティング

矢吹 彰広, Lee Ji Ha

広島大学大学院先進理工系科学研究科

**概要** 製塩プラントにおいては海水配管に炭素鋼が用いられているが、腐食が生じるため、塗装や被覆による防食対策が行われている。通常、塗膜には腐食を防止するため、腐食抑制剤である防錆顔料が添加される。ところが、塗膜に欠陥が生じた場合、腐食が加速される。この欠陥による腐食の進行を防止する方法として、欠陥部に自然に保護皮膜が形成する自己修復性防食処理が有効である。これまでに、塗膜中に腐食抑制剤およびセルロースナノファイバーを添加することで、セルロースナノファイバーが腐食抑制剤の放出経路となり、迅速に多量の腐食抑制剤が放出され、高い自己修復性を示すことを明らかにした。さらに、長期の自己修復性を達成するには腐食抑制剤の放出を制御することが重要である。腐食抑制剤の放出プロセスとしては、ポリマーでの水の拡散、腐食抑制剤の溶解、セルロースナノファイバーを経路とした放出が考えられ、腐食抑制剤の溶解プロセスに着眼し、腐食抑制剤の放出制御の可能性について検討を行うこととした。

本研究では、海水配管に用いられる炭素鋼の外面腐食の防止を目的とし、長期において耐食性を維持できる塗膜の開発のため、溶解性の異なる無機系腐食抑制剤(リン酸亜鉛, 硫酸亜鉛)およびセルロースナノファイバーを用いることにした。ポリマーの吸水、腐食抑制剤の溶解、腐食抑制剤の放出の検討、および電気化学測定を用いたコーティングの自己修復性の評価から、高耐食性自己修復コーティングの開発を目指すこととした。

試験の結果、以下の知見が得られた。各種ポリマー片からの腐食抑制剤の放出速度の測定を行った結果、浸漬初期では硫酸亜鉛の放出速度が高く、浸漬後期では腐食抑制剤での差は見られなかった。また、セルロースナノファイバーの添加により腐食抑制剤の放出を促進することがわかった。これらの腐食抑制剤を用いて、自己修復性試験を行った結果、セルロースナノファイバーを添加したものが高い自己修復性を示した。さらに、溶解性の異なる腐食抑制剤を添加し二層コーティングでは、一層コーティングより高い自己修復性を示した。

## 1. 研究目的

製塩プラントにおいては海水配管に炭素鋼が用いられているが、腐食が生じるため、塗装や被覆による防食対策が行われている<sup>(1)</sup>。通常、塗膜には腐食を防止するため、腐食抑制剤である防錆顔料が添加される。ところが、塗膜に欠陥が生じた場合、腐食が加速される。この欠陥による腐食の進行を防止する方法として、欠陥部に自然に保護皮膜が形成する自己修復性防食処理が有効である。申請者はこれまでに鉄鋼材料、軽金属材料に対して、各種ポリマー<sup>(2)</sup>、ナノ材料<sup>(3)</sup>、pH 感受性物質<sup>(4)</sup>、ネットワーク構

造<sup>(5)</sup>を用いた自己修復性防食処理に関する研究成果を報告し、塗膜中に腐食抑制剤およびセルロースナノファイバーを添加することで、セルロースナノファイバーが腐食抑制剤の放出経路となり、迅速に多量の腐食抑制剤が放出され、高い自己修復性を示すことを明らかにした (**Fig. 1**)<sup>(6)</sup>。さらに、長期の自己修復性を達成するには腐食抑制剤の放出を制御することが重要である。腐食抑制剤の放出プロセスとしては、ポリマーでの水の拡散、腐食抑制剤の溶解、セルロースナノファイバーを経路とした放出が考えられ、腐食抑制剤の溶解プロセスに着眼し、腐食抑制

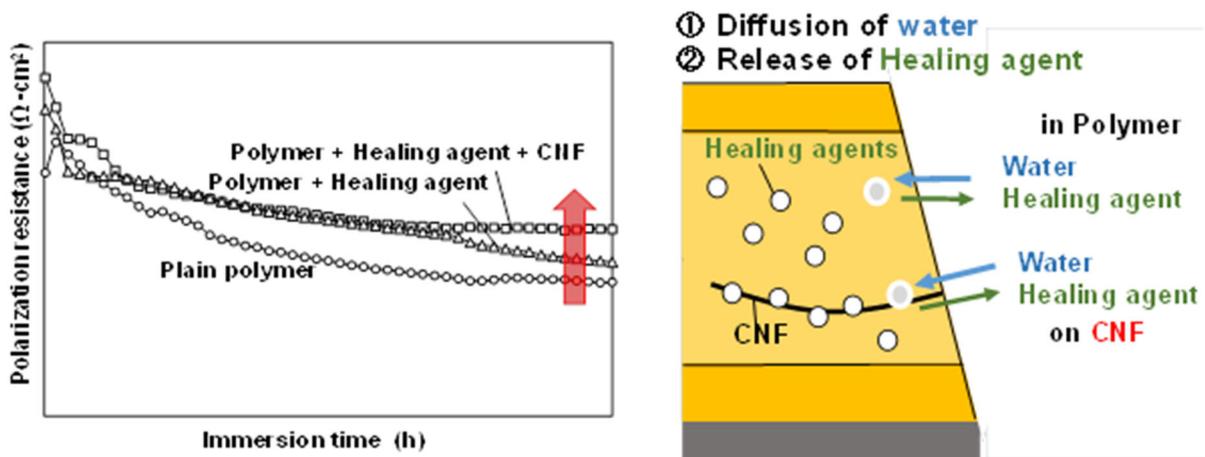


Fig. 1 自己修復コーティングにおけるセルロースナノファイバーの効果

剤の放出制御の可能性について検討を行うこととした。腐食抑制剤としては海水配管で用いることを考慮して、海水成分である Zn と P を主体に腐食抑制剤として、溶解性の低いリン酸亜鉛 ( $Zn_3(PO_4)_2$ ) および溶解性の高い硫酸亜鉛 ( $ZnSO_4$ ) を選定し、セルロースナノファイバーとの混合により放出制御を行うことが有効と考えた。

製塩プラントにおいては海水配管に炭素鋼が用いられているが、腐食が生じるため、塗装や被覆による防食対策が行われている<sup>(1)</sup>。通常、塗膜には腐食を防止するため、腐食抑制剤である防錆顔料が添加される。ところが、塗膜に欠陥が生じた場合、腐食が加速される。この欠陥による腐食の進行を防止する方法として、欠陥部に自然に保護皮膜が形成する自己修復性防食処理が有効である。申請者はこれまでに鉄鋼材料、軽金属材料に対して、各種ポリマー<sup>(2)</sup>、ナノ材料<sup>(3)</sup>、pH 感受性物質<sup>(4)</sup>、ネットワーク構造<sup>(5)</sup>を用いた自己修復性防食処理に関する研究成果を報告し、塗膜中に腐食抑制剤およびセルロースナノファイバーを添加することで、セルロースナノファイバーが腐食抑制剤の放出経路となり、迅速に多量の腐食抑制剤が放出され、高い自己修復性を示すことを明らかにした (Fig. 1)<sup>(6)</sup>。さらに、長期の自己修復性を達成するには腐食抑制剤の放出を制御することが重要である。腐食抑制剤の放出プロセスとしては、ポリマーでの水の拡散、腐食抑制剤の溶解、セルロースナノファイバーを経路とした放出が考えられ、腐食抑制剤の溶解プロセスに着眼し、腐食抑制剤の放出制御の可能性について検討を行うこととした。腐食抑

制剤としては海水配管で用いることを考慮して、海水成分である Zn と P を主体に腐食抑制剤として、溶解性の低いリン酸亜鉛 ( $Zn_3(PO_4)_2$ ) および溶解性の高い硫酸亜鉛 ( $ZnSO_4$ ) を選定し、セルロースナノファイバーとの混合により放出制御を行うことが有効と考えた。

## 2. 研究方法

### 2.1 吸水量および腐食抑制剤放出量の測定

ポリマーにはエポキシ樹脂を使用し、主剤と架橋剤の割合は 95:5 とした。添加剤としてセルロースナノファイバー (CNF) を、腐食抑制剤としてリン酸亜鉛四水和物 ( $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ )、硫酸亜鉛七水和物 ( $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ) を用いた。まずリン酸亜鉛、硫酸亜鉛および CNF を混合したものをポリマーに添加し、それをシリコンシート上にコーティングし、120°C で 5 時間硬化させて試験片 (30 x 50 x 2 mm) を作製した。この試験片の質量 (g) を A、35°C、pH 6.8 のイオン交換水に 48 時間浸漬させた後、取り出したものを B、乾燥させたものを C として B と C の差より吸水量 (g) を、A と C の差より腐食抑制剤放出量 (g) を測定した (Fig. 2)。

### 2.2 コーティングの自己修復性の評価

基材として炭素鋼 (SPCC, 12 x 12 mm)、腐食抑制剤は吸水量測定と同様のものを使用した。コーティングは上層・下層にポリマーを、中間層には腐食抑制剤と CNF を添加したポリマーを用い炭素鋼上にこれらのコーティングを施した後、スクラッチ試験機を用いて 300 g の荷重で長さ約 4 mm、金属素地に深さ約 30 μm のスクラッチを付与した。試験片を腐食液に浸漬させ、電気化学測定装置を

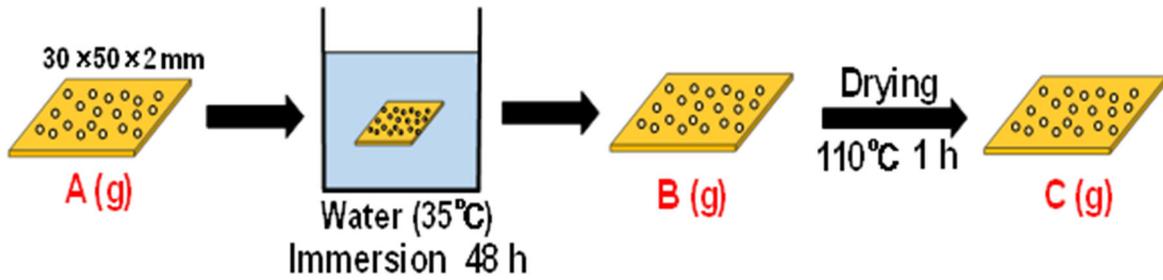


Fig. 2 吸水量および腐食抑制剤放出量の測定

用い、交流インピーダンス測定を 48 時間行い、分極抵抗の経時変化を測定し、コーティングの自己修復性の評価を行った (Fig. 3)。腐食液には 0.5 wt% の塩化ナトリウム水溶液を 35°C に恒温し、空気飽和させたものを用いた。

コーティングの種類として、腐食抑制剤無添加、ポリマーに腐食抑制剤を添加したもの、ポリマーに腐食抑制剤、

CNF を添加した場合を検討した。上層・下層はそれぞれコーティング厚みが約 20 μm、中間層は、一層の場合はコーティング厚みが約 20 μm、二層の場合は各 10 μm となるようにコーティングを施した (Fig. 4)。試験後の試験片表面の皮膜の観察および元素分析には SEM および EDS を用いた。

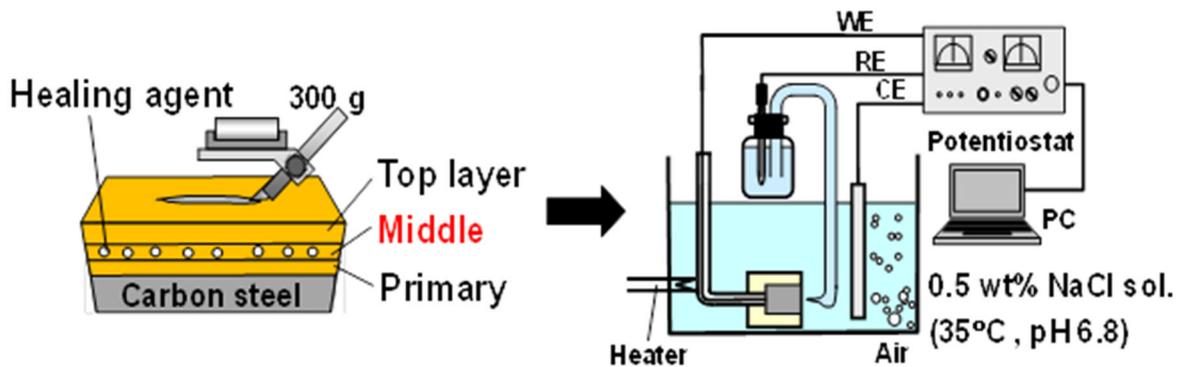


Fig. 3 電気化学測定によるコーティングの自己修復性の評価

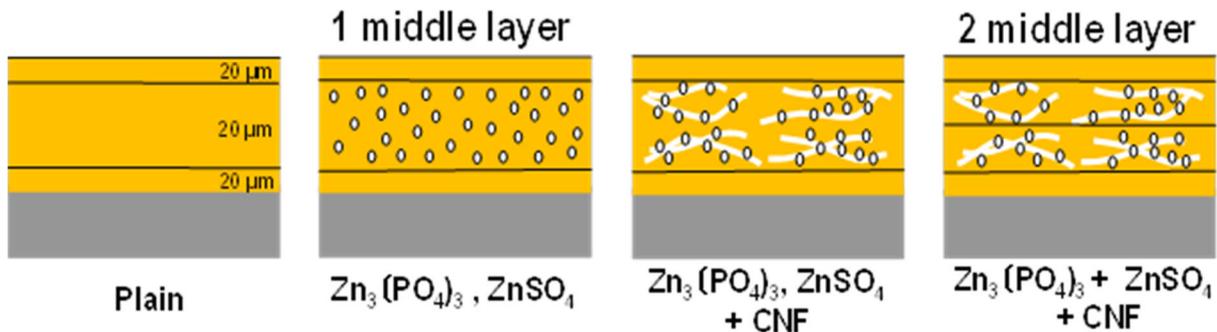


Fig. 4 試験に用いたコーティングの種類

### 3. 研究結果

各種ポリマー片からの腐食抑制剤の放出速度を Fig. 5 に示す。腐食抑制剤のみを添加した場合よりも CNF を追加で添加したものが初期の腐食抑制剤放出量が上昇した。これにより CNF が腐食抑制剤の放出を促進していると考えられる。また、初期の放出はリン酸亜鉛を添加した場合よりも硫酸亜鉛を添加した方が 8 倍程度高い値を示した。

次に各試験片の分極抵抗の経時変化の測定を行った。Fig. 6 にポリマーに腐食抑制剤を添加したコーティングの分極抵抗を示す。リン酸亜鉛を添加したコーティングでは、無添加のものに比べて抵抗値が上昇し、48 時間後に抵抗値は約 10 倍となった。硫酸亜鉛を添加したコーティングでは、初期に抵抗値の上昇が見られ、48 時間後にはリン酸亜鉛を添加したコーティングと同程度の抵抗値を示した。

リン酸の効果を確認するため、リン酸系腐食抑制剤であるリン酸二水素ナトリウム ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) を添加したコーティングの腐食抵抗の測定を行った。結果を Fig. 7 に示す。 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  を添加した場合は亜鉛由来の場合より初期の抵抗値は低かったが、48 時間後の抵抗値はほぼ同じであった。これよりリン酸による防食効果も関与していることがわかった。

Fig. 8 に CNF を追加添加した場合の各種コーティングの分極抵抗の結果を示す。CNF を添加した場合、全体的に抵抗値が上昇し、48 時間後には CNF 無添加のコーティングの約 3 倍の抵抗値を示した。CNF を添加したコーティングの結果を比較すると、CNF 無添加時と同様に初期は溶解性の高い硫酸亜鉛が高い抵抗値を示したが、3 時間後以降抵抗値が減少し、48 時間後には同程度の値を示した。

Fig. 9 に中間層を二層に分け、上層をリン酸亜鉛 + CNF、下層に硫酸亜鉛 + CNF を添加しコーティングした場合の結果を示す。浸漬初期から硫酸亜鉛添加時より高い抵抗値を示し、48 時間後には一層コーティングの 2 倍程度の値を示した。これは初期に硫酸亜鉛、後期にリン酸亜鉛が放出し、より緻密な皮膜を形成したためでありと考えられる。

次に試験後の欠陥部の皮膜の状態を確認した。Fig. 10 にリン酸亜鉛のみを添加したコーティングおよびリン酸亜鉛と硫酸亜鉛を添加した二層コーティングの欠陥部の

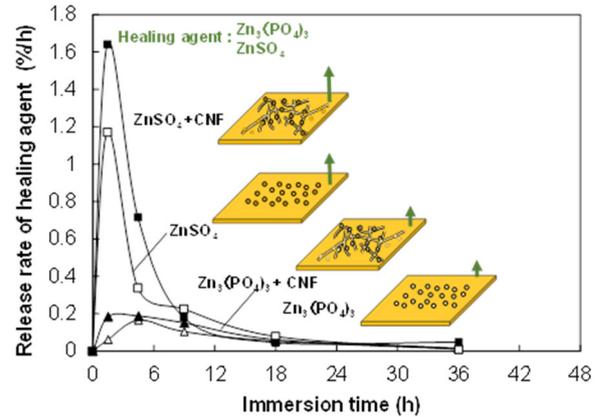


Fig. 5 各種ポリマー片からの腐食抑制剤の放出速度

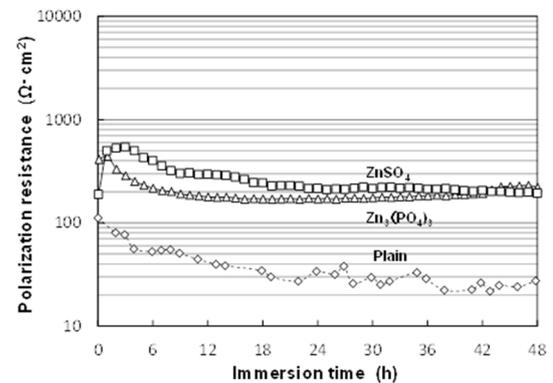


Fig. 6 各種の腐食抑制剤を添加したコーティングの分極抵抗

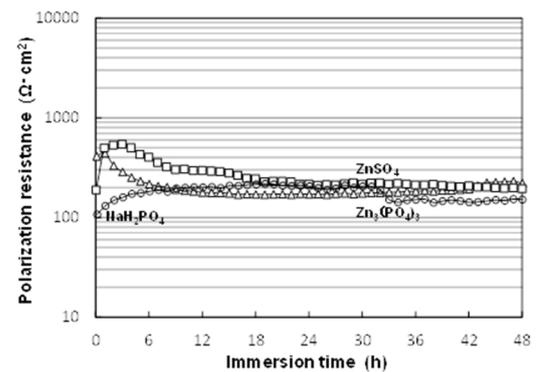


Fig. 7 リン酸二水素ナトリウムを添加したコーティングの分極抵抗

SEM および EDS の結果を示す。縦の線が欠陥部を示している。鉄、リン、亜鉛の分布を観察したところ、リン酸亜鉛のみを添加したコーティングでは 48 時間後には鉄の露出が少なくなっており、リンと亜鉛が存在していることからリ

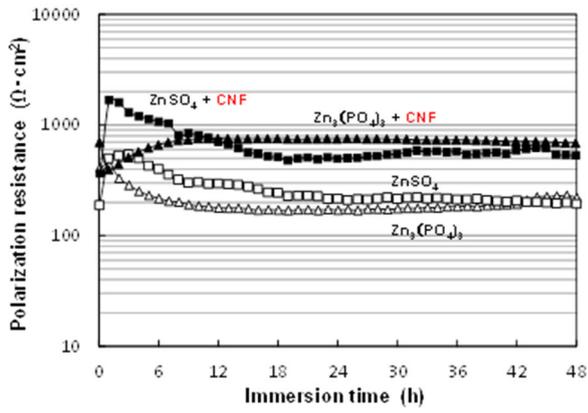


Fig. 8 CNF を添加したコーティングの分極抵抗

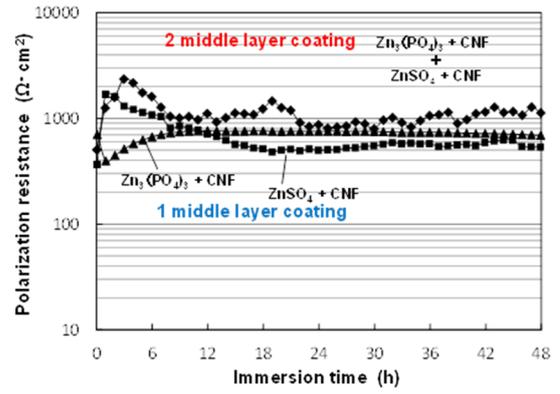
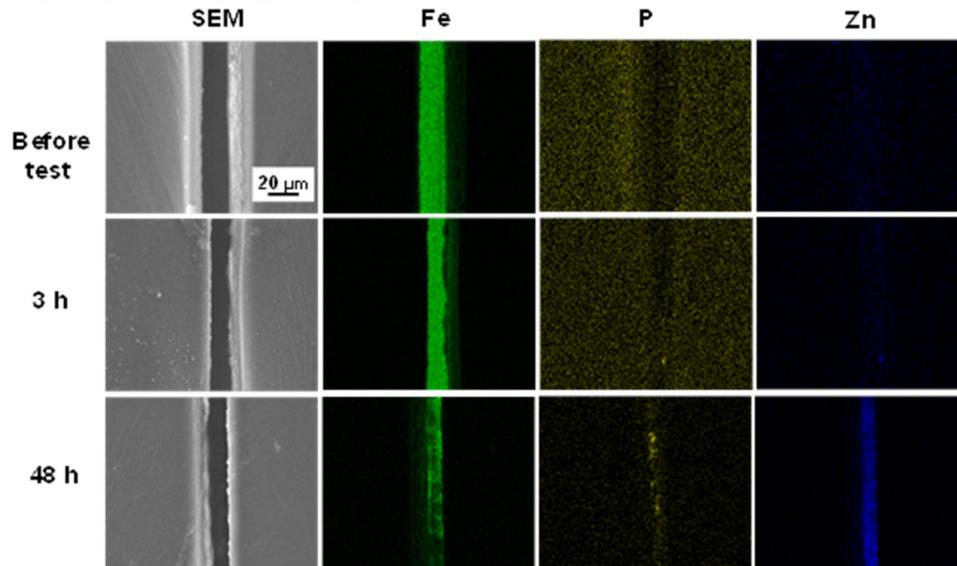


Fig. 9 二層コーティングの分極抵抗

**Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + CNF (1 layer coat)**



**Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + CNF / ZnSO<sub>4</sub> + CNF (2 layer coat)**

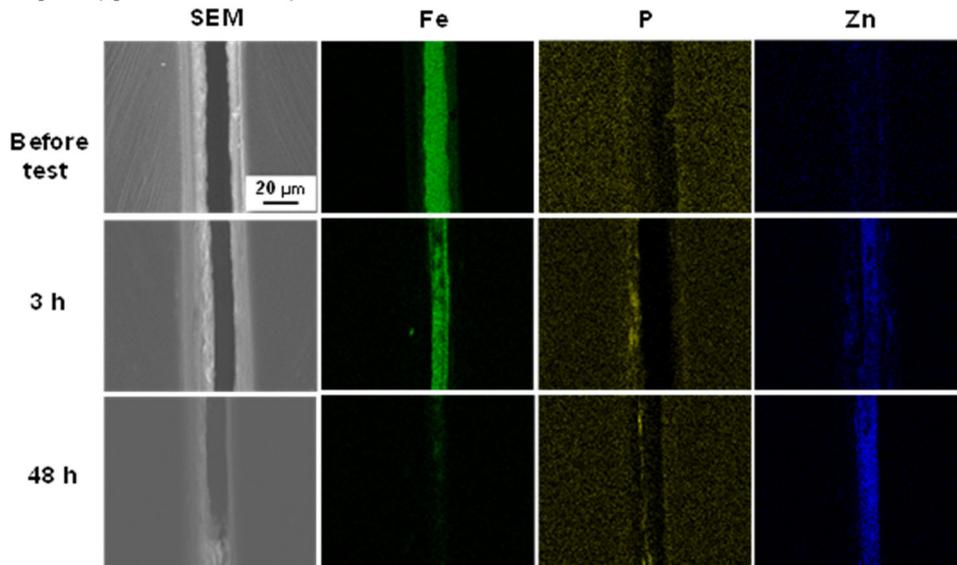


Fig. 10 リン酸亜鉛のみを添加したコーティング(上図)およびリン酸亜鉛と硫酸亜鉛を添加した二層コーティング(下図)の欠陥部の SEM および EDS

ン、亜鉛由来の皮膜が形成されていることがわかった。リン酸亜鉛と硫酸亜鉛を添加した二層コーティングの欠陥部では時間の経過に伴い、鉄の露出が少なくなり、リン酸亜鉛のみを添加したコーティングよりも露出が少なくなっているのがわかる。また、3 時間後には亜鉛が、48 時間にはさらに多くの亜鉛とリンが存在していることがわかる。この結果からリン酸亜鉛と硫酸亜鉛を添加した二層コーティングでは初期に亜鉛、後期にリン、亜鉛由来の皮膜が形成されていることがわかった。

リン酸亜鉛のみを添加した一層コーティングとリン酸亜鉛と硫酸亜鉛を添加した二層コーティングの欠陥部で形成された皮膜について調べるため、電気化学測定(交流インピーダンス測定)の結果の解析を行った。両コーティングの 24 時間後におけるナイキスト線図を Fig. 11 に示す。リン酸亜鉛のみを添加した一層コーティングではナイキスト線図において半円が一つであったのに対し、リン酸亜鉛と硫酸亜鉛を添加した二層コーティングでは二つの半円が確認され、二層皮膜が形成されていることを示唆している。

リン酸亜鉛と硫酸亜鉛を添加した二層コーティングの自己修復メカニズムについて考察した。開発した二層コーティングにおける腐食抑制剤の放出においては、第一段階

としてコーティングの下層の硫酸亜鉛が放出し、欠陥部に水酸化亜鉛皮膜が形成される。第二段階としてコーティング上層のリン酸亜鉛が放出し、第一段階で形成された層の上にリン酸亜鉛皮膜が形成されたため、高い分極抵抗を示したと考えられる(Fig. 12)。このように、溶解性の異なるリン酸亜鉛と硫酸亜鉛を添加した二層コーティングを作成することにより、腐食抑制剤の放出制御を行うことができ、高い自己修復性のコーティングの開発に成功した。

#### 4. 結論

各種ポリマー片からの腐食抑制剤の放出速度の測定を行った結果、浸漬初期では硫酸亜鉛の放出速度が高く、浸漬後期では腐食抑制剤での差は見られなかった。また、セルロースナノファイバーの添加により腐食抑制剤の放出を促進することがわかった。これらの腐食抑制剤を用いて、自己修復性試験を行った結果、セルロースナノファイバーを添加したものが高い自己修復性を示した。さらに、腐食抑制剤としてリン酸亜鉛と硫酸亜鉛を添加し二層コーティングでは高い自己修復性を示した。このように、溶解性の異なる腐食抑制剤を添加した二層コーティングを作成することにより、腐食抑制剤の放出制御を行うことができ、高い自己修復性のコーティングの開発に成功した。

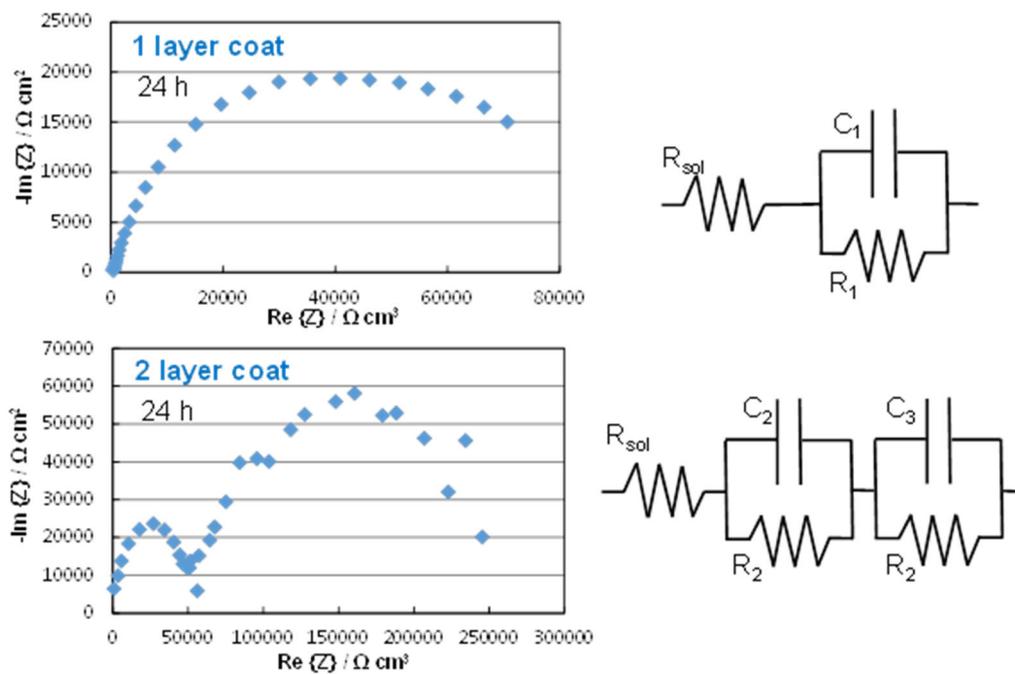


Fig. 11 リン酸亜鉛のみを添加した一層コーティング(上図)とリン酸亜鉛と硫酸亜鉛を添加した二層コーティング(下図)におけるナイキスト線図と等価回路

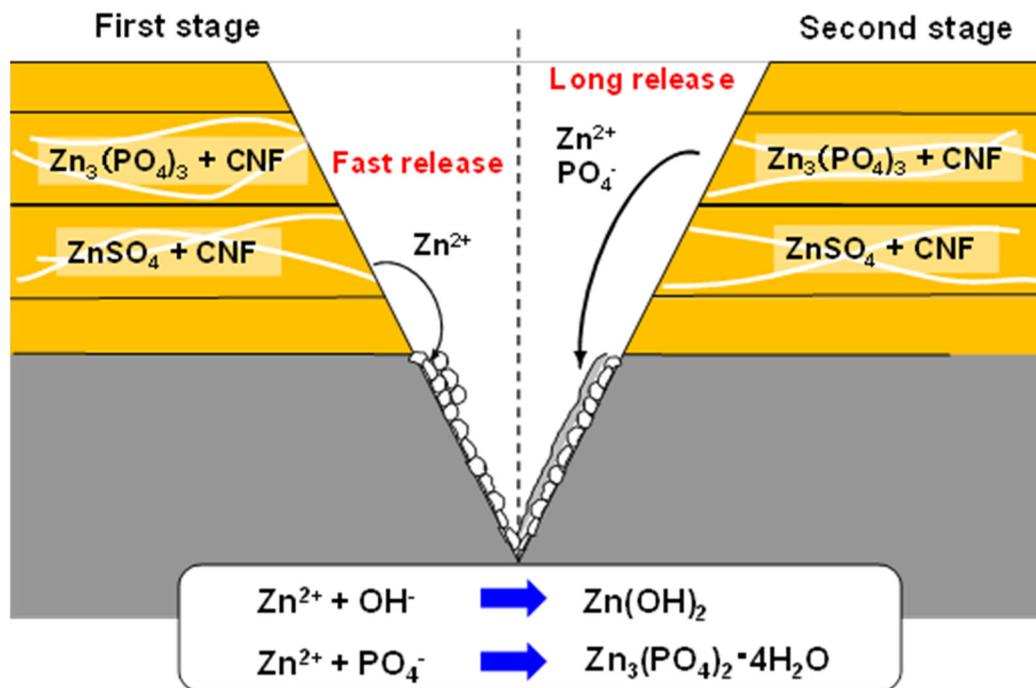


Fig. 12 リン酸亜鉛と硫酸亜鉛を添加した二層コーティングの自己修復メカニズム

## 5. 今後の課題

- (1) 腐食抑制剤とセルロースナノファイバーの添加量を変化させた場合の腐食抑制剤の溶出挙動, 自己修復挙動について調べる。
- (2) ポリマー中の腐食抑制剤溶出の挙動の数値解析を行う。

## 6. 文献

- (1) 梅野秀夫, 日本海水学会誌, 57, 77 (2003).
- (2) A. Yabuki, H. Yamagami, K. Noishiki, Materials and Corrosion, 58, 497 (2007).

- (3) A. Yabuki, W. Urushihara, J. Kinugasa, K. Sugano, Materials and Corrosion, 62, 907 (2011).
- (4) A. Yabuki, M. Sakai, Corrosion Science, 53, 829 (2011).
- (5) A. Yabuki, T. Nishisaka, Corrosion Science, 53, 4118 (2011).
- (6) A. Yabuki, A. Kawashima, I.W. Fathona, Corrosion Science, 85, 141 (2014).

## High Anti-Corrosive Self-Healing Coatings for Carbon Steel Using Nanofibers

Akihiro Yabuki, Ji Ha Lee

Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University

### Summary

Carbon steel is used for seawater piping in salt production plants. Anti-corrosion painting and coating added pigments as corrosion inhibitors are generally carried out to prevent corrosion. However, corrosion is accelerated when defects are generated in the coatings. As a method to prevent the progress of corrosion by the defect, the self-healing anti-corrosion treatment in which the protective film is naturally formed in the defect part is effective. By adding corrosion inhibitors and cellulose nanofibers in the coatings, cellulose nanofibers become the release pathways of corrosion inhibitors, and a large amount of corrosion inhibitors are released quickly, resulting in high self-healing performance. It is important to control the release of corrosion inhibitors in order to achieve long-term self-healing. As the release process of the corrosion inhibitor, diffusion of water in polymer, dissolution of corrosion inhibitor, and release through cellulose nanofiber as a pathway are considered, and the dissolution process of the corrosion inhibitor is focused to control the release of corrosion inhibitors.

In this study, inorganic corrosion inhibitors with different solubility, which were zinc phosphate and zinc sulfate, and cellulose nanofibers were used to develop coatings that can maintain corrosion resistance in the long term as the purpose of preventing external corrosion of carbon steel used for seawater piping. The water absorption of polymer, dissolution of corrosion inhibitor, and release of corrosion inhibitor were measured. The self-healing performance of coatings by electrochemical measurement was confirmed.

The following results were obtained. The release rates of corrosion inhibitors from various polymer sheets were measured, and the release rate of zinc sulfate was fast in the early stage of immersion. It was found that the addition of cellulose nanofibers promoted the release of corrosion inhibitors. The self-healing test using these corrosion inhibitors was conducted, and the addition of cellulose nanofibers showed high self-healing performance. In addition, when corrosion inhibitors with different solubility were added in coating of two layers, higher self-healing performance was achieved.