

ナノファイバーネットワーク構造を有する高耐食自己修復コーティングの開発

矢吹 彰広

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、腐食が生じる。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、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。

本研究では、セルロースナノファイバーを用いた防食ポリマーコーティングにおけるネットワーク構造に関する検討を行った。ファイバーによるネットワーク構造の利点を深く理解するために、粒子ネットワークを比較材料として用いた。実験においては、粒子状の腐食抑制剤を低濃度で添加したコーティングを基準にし、これに腐食抑制剤粒子を多量に添加した粒子ネットワーク、セルロースナノファイバーを添加させたファイバーネットワークについて腐食抑制剤の放出および電気化学測定による自己修復性能の確認を行い、それらを総合的に判断することでナノファイバーを用いた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、腐食抑制剤であるリン酸マグネシウムを 30wt% 添加したコーティングで粒子ネットワーク構造を形成し、高い分極抵抗を示した。リン酸マグネシウム 5wt% にセルロースナノファイバーを 1wt% 添加したコーティングにおいてファイバーネットワーク構造を形成し、高い分極抵抗を示した。これらのコーティングからのリン酸マグネシウムの放出量の測定を行ったところ、ネットワーク構造により持続的な放出が生じていることがわかった。さらにコスト比較により、コーティング中へのセルロースナノファイバーの添加は単価が高価であるものの、添加量が少なくコストメリットがあることがわかった。

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る⁽¹⁾。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、腐食が生じる。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 (Fig. 1)。これまでに鉄鋼材料、軽金属材料に対して、各種ポリマー⁽²⁾、ナノ材料⁽³⁾、pH 感受性物質⁽⁴⁾、高分子多孔膜⁽⁵⁾、高吸水性高分子⁽⁶⁾等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⁽⁷⁾。このセルロースナノファイバーを用いた防食コーティングを工業的に使用するにあたっては、添加量を変えた場合のネットワーク構造の確認、腐食抑制剤の放出挙動、コストメリットなどをクリアにする必要がある。

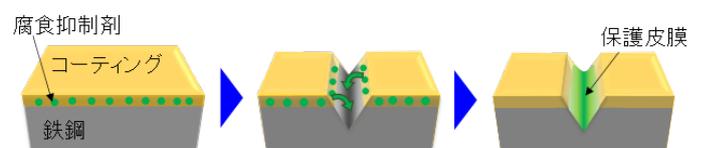


Fig. 1 自己修復性防食コーティングの修復プロセス

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、セルロースナノファイバーを用いた防食ポリマーコーティング中のネットワーク構造に関する検討を行う。ファイバーによるネットワーク構造の利点を深く理解するために、粒子ネットワークを比較材料として用いる(Fig. 2)。実験においては、粒子状の腐食抑制剤を低濃度で添加したコーティングを基準にし、これに腐食抑制剤粒子を多量に添加した粒子ネットワーク、セルロースナノファイバーを添加させたファイバーネットワークについて腐食抑制剤の放出および電気化学測定による自己修復性能の確認を行い、それらを総合的に判断することでナノファイバーを用いた高耐食性自己修復コーティングの開発を行った。

2. 研究方法

2.1 コーティングの作製方法

基材としてカチオン電着塗装鋼板(SGCC, 12×12×0.8 mm)を用いた。ポリマーにエポキシ樹脂、ポリマーの溶剤として2-ブタノールを用いた。腐食抑制剤としてリン酸マグネシウム(MP)、ファイバーにセルロースナノファイバー(CNF)を用いた。MPとCNFを混合した後ポリマーに添加し、バーコーターで基材に塗布し、室温で1h乾燥させた後に、80°Cで1h硬化処理を行った。膜厚は約20μmとし、MP、CNFを添加した膜の上に無添加のトップコート約20μmの膜厚でコートした。試験ではMP濃度5wt%を基準とし、MP濃度を5-30wt%に変化させた場合、5wt%のMPに対し、CNFを追加で0-1.5wt%に変化させた場合について比較を行った。試験片の表記方法として、例えばポリマーにMPを30wt%

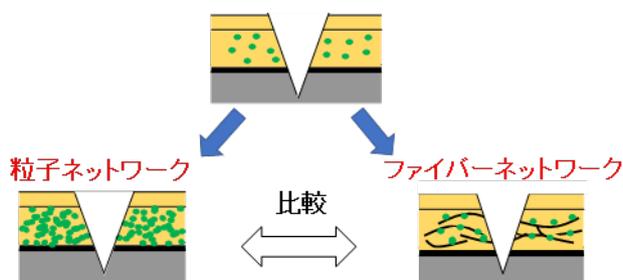


Fig. 2 粒子ネットワークとファイバーネットワーク構造の比較

添加した場合のコーティングをMP30、MPを5wt%とCNFを1wt%添加したのコーティングをMP5+CNF1と表す(Fig. 3)。無添加のコーティングはPlainと表す。

2.2 電気化学測定による自己修復性の評価方法

試験片の金属素地に達するスクラッチを500gの荷重で付与し、35°Cの0.5wt%食塩水中に浸漬させた。ポテンシオスタットおよび周波数応答解析装置を用いて交流インピーダンス測定を24h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. 4)。

2.3 腐食抑制剤の放出量の測定方法

MPの放出量測定には、ガラス基板上にMP、CNFを混合したポリマーをコートし、MP5、MP5+CNF1、MP30のコーティングを膜厚が約20μmとなるように作製した。この工程を5回繰り返し、5層構造にした後、無添加のトップコートを施し、試験片を作製した。製した試験片に、1000gの荷重でスクラッチを付与したのち、35°Cのイオン交換水に浸漬させ、一定時間ごとに試験液をサンプリングし、モリブデン酸と酸性アスコルビン酸を加え、呈色させた後UV-visを用いて、ポリマーからの腐食抑制剤の放出量を測定した(Fig. 5)。

2.4 ネットワーク構造の解析とコスト比較

ポリマー中のネットワーク構造についてファイバーおよび粒子ネットワークを有するポリマーコーティングの自己修復性の挙動および腐食抑制剤の溶出挙動を比較することで、ネットワーク構造の影響について考察した。さらに、両者のコスト比較を行うことでファイバーネットワークの有効性について検討した。

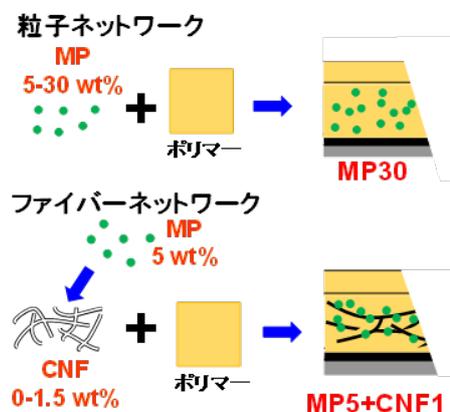


Fig. 3 コーティングの作製方法

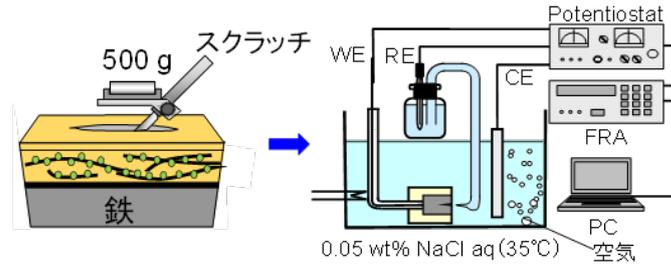


Fig. 4 電気化学測定によるコーティングの自己修復性の評価

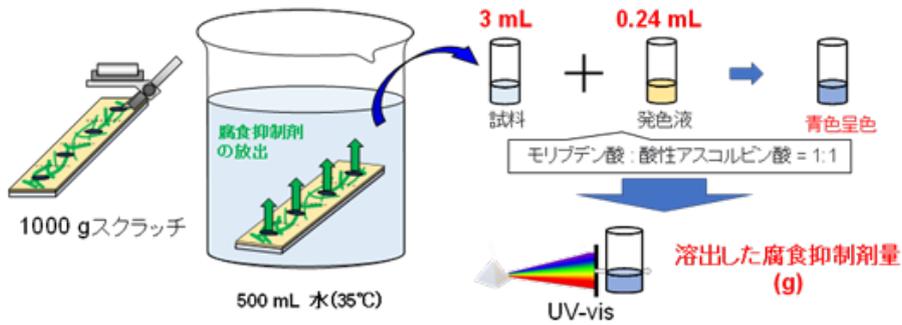


Fig. 5 腐食抑制剤の放出量の測定方法

3. 研究結果と考察

3.1 コーティングの分極抵抗

MP 粒子の濃度を变化させてコーティングを作製し、スクラッチを付与した試験片の分極抵抗の経時変化の測定を行った。結果を Fig. 6 に示す。Plain では分極抵抗が約 $900 \Omega \cdot \text{cm}^2$ であったが、MP を添加したコーティングでは浸漬初期より高い分極抵抗を示した。8 h まで分極抵抗は徐々に低下したが、それ以降はほぼ一定

の値を示した。また、MP 濃度の上昇に伴い、分極抵抗が上昇した。

MP 濃度を变化させて作製したコーティングの 24 h 後の分極抵抗を Fig. 7 に示す。MP 濃度が 20wt% である MP20 までは分極抵抗はほぼ直線的に増加しているのがわかるが、MP20 から MP30 における分極抵抗の増加は小さくなった。これより MP20 以上で粒子ネットワーク構造が形成されていると考えられる。

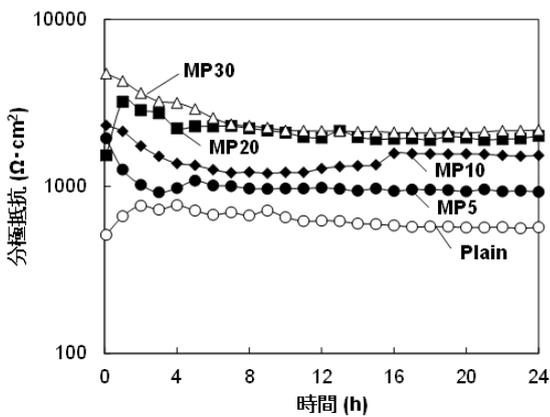


Fig. 6 MP の濃度を变化させて作製したコーティングにおける分極抵抗の経時変化

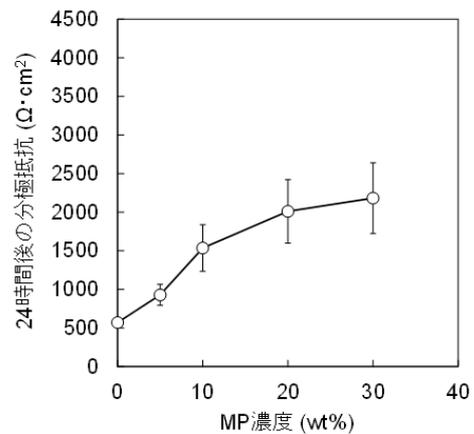


Fig. 7 MP 濃度を变化させて作製したコーティングの 24 h 後の分極抵抗

3. 2 ファイバーネットワークコーティングの分極抵抗

MPを5wt%添加したコーティングにCNFを添加して試験を行った。Fig. 8に結果を示す。MP5の分極抵抗はPlainの場合より高くなり、それにCNFを添加したMP5+CNF0.1およびMP5+CNF1ではCNFの濃度を上昇とともに分極抵抗は上昇したが、さらにCNFを添加したMP5+CNF1.5では逆に分極抵抗が減少した。

CNF濃度を変化させて作製したコーティングの24h後の分極抵抗をFig. 9に示す。CNF濃度の上昇とともにコーティングの分極抵抗は上昇し、CNFを1wt%添加した場合に最大値を示した。CNFの濃度が高い

MP5+CNF1.5ではコーティングの粘度高く、均一なコーティングできなかったためと考えられる。これらの結果からCNFを1wt%添加することでファイバーネットワークが形成されていると考えられる。

これまでの結果から、高い分極抵抗を示した粒子ネットワークであるMP30とファイバーネットワークであるMP5+CNF1のコーティング、および基準となるMP5の分極抵抗の経時変化をFig. 10に示す。MP5と比較すると粒子およびファイバーネットワークを形成するMP30、MP5+CNFは初期から高い値を示し、24h後でも高い抵抗を示した。

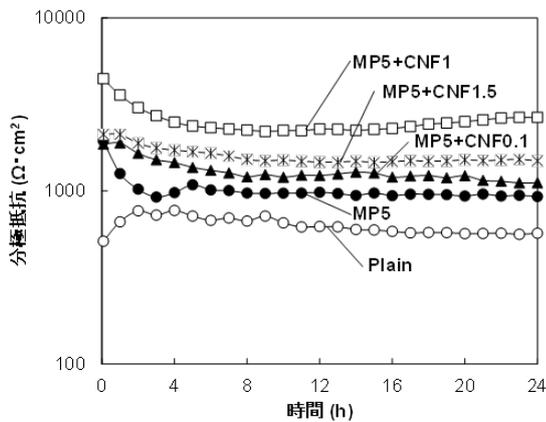


Fig. 8 CNFの濃度を变化させて作製したコーティングにおける分極抵抗の経時変化

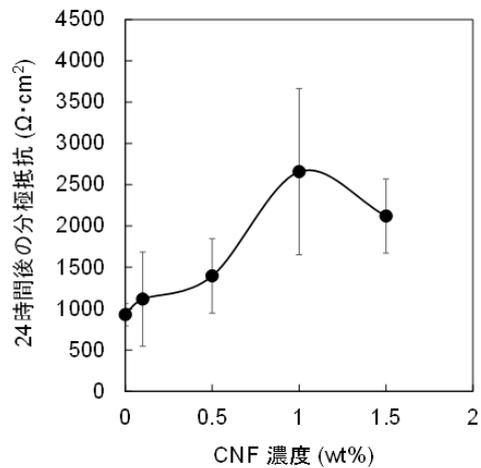


Fig. 9 MP5にCNF濃度を变化させて作製したコーティングの24h後の分極抵抗

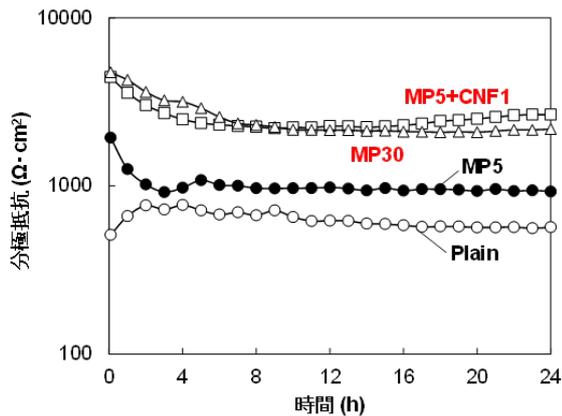


Fig. 10 粒子ネットワークおよびファイバーネットワークを有するコーティングにおける分極抵抗の経時変化

3.3 腐食試験後のスクラッチ部の観察

MP5, 粒子ネットワーク MP30, ファイバーネットワーク MP5+CNF1 のコーティングの腐食試験後のスクラッチ部の表面状態を Fig. 11 に示す。MP5 ではスクラッチ部の壁面に皮膜が確認された。分極抵抗の高かった MP30 と MP5+CNF1 ではスクラッチ部の壁面だけでなく、スクラッチ部全体が埋まるように皮膜が形成されていた。

3.4 腐食抑制剤の放出量の測定

MP5, 粒子ネットワーク MP30, ファイバーネットワーク MP5+CNF1 のコーティングからの腐食抑制剤である MP の放出量の測定を行った。各種コーティングからの MP の累積放出量を Fig. 12 に示す。すべてのコーティングで初期の放出が多く、MP5 では 6 h 以降ではほぼ一定となった。これは 6 h 以降は MP が放出していないことを示している。MP5+CNF1 および MP30 では初期の放出は MP30 の方が多かったが、4 h 以降は直線的に

増加した。これは MP の放出が継続して起こっていることを示している。以上より、コーティング中のネットワーク構造により腐食抑制剤の持続的な放出が生じていることがわかった。

3.5 粒子ネットワークとファイバーネットワーク

コーティングのコスト比較

高い分極抵抗を示した MP30 と MP5+CNF1 のコストを MP5 に対して比較を行った (Fig. 13)。MP を 6400 円/kg, CNF を 15000 円/kg, エポキシ樹脂を 900 円/kg とし、添加量に応じてコスト計算を行ったところ、MP5 では 1280 円/kg, MP5+CNF1 では 1580 円/kg, MP30 では 2980 円/kg となり、MP5 を 1 とすると、MP5+CNF1 では 1.3, MP30 では 3.1 となった。MP が 6400 円/kg に対して CNF の方が約 3 倍高価であるが、添加量が少ないため、CNF を用いたファイバーネットワーク構造でコーティングを作製した方が、コストメリットがあることがわかった。

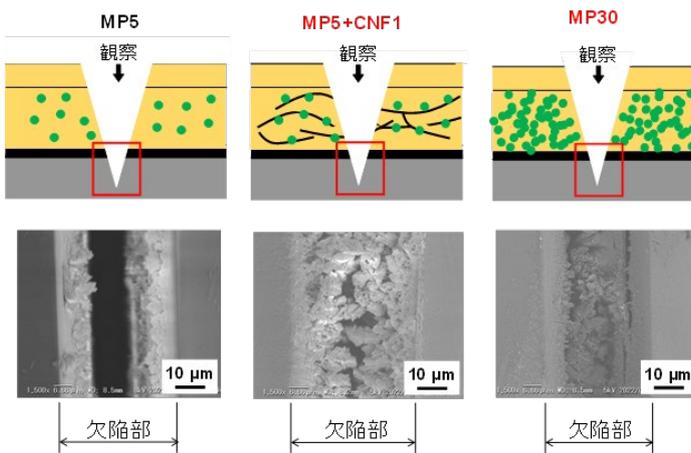


Fig. 11 腐食試験後の各種コーティングのスクラッチ部の表面状態

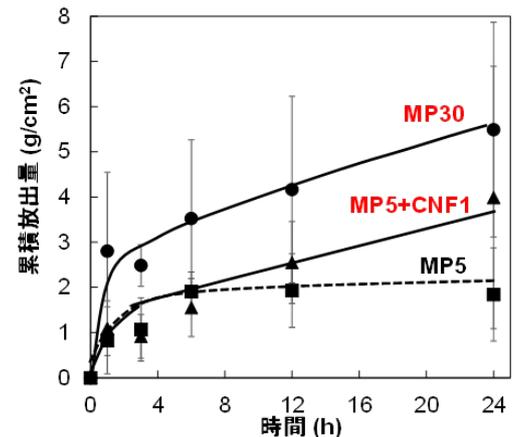


Fig. 12 各種コーティングからの腐食抑制剤 MP の累積放出量の経時変化

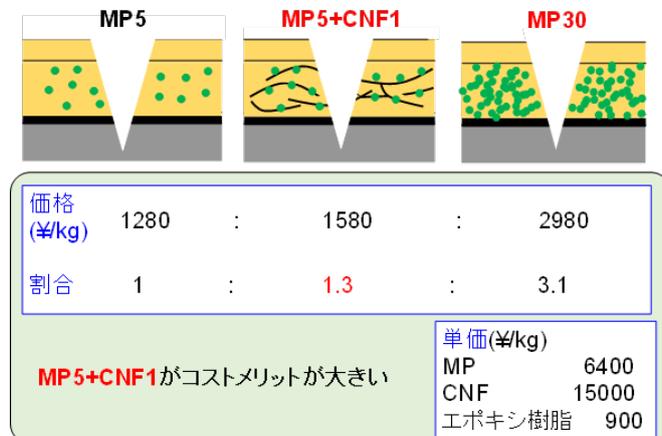


Fig. 13 各種コーティングにおけるコスト比較

4. まとめと今後の課題

本研究では、セルロースナノファイバーを用いた防食ポリマーコーティングにおけるネットワーク構造の利点を深く理解するために、粒子ネットワークを比較材料として用いて実験を行った。腐食抑制剤であるリン酸マグネシウム(MP)を30wt%添加したコーティングが粒子ネットワーク構造を形成し、高い分極抵抗を示した。MP 5wt%にセルロースナノファイバー(CNF)を1wt%添加したコーティングがファイバーネットワーク構造を形成し、高い分極抵抗を示した。これらのコーティングからのMP放出量の測定を行ったところ、ネットワーク構造により持続的な放出が生じていることがわかった。さらにコスト比較により、コーティング中へのCNFの添加は単価が高価であるものの、添加量を抑えることでコストメリットがあることがわかった。

今後の課題として、より耐食効果の高い腐食抑制剤の選定および長期耐食性の確立が必要と思われる。

5. 文献

- 1) 梶野秀夫, 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, K. Okumura, *Corrosion Science*, 59, 258 (2012).
- 7) A. Yabuki, A. Kawashima, I.W. Fathona, *Corrosion Science*, 85, 141 (2014).

Development of High Corrosion Resistant Self-Healing Coatings with Nanofiber Network Structure

Akihiro Yabuki

Hiroshima University

Summary

Carbon steel is used for seawater piping in salt production plants, and corrosion protection by painting or coating was conducted to prevent damage by corrosion. Corrosion inhibitor pigments are generally added in the coatings to prevent corrosion. However, when defects occur in the coatings, corrosion occurred. To prevent the progression of corrosion caused by the defects, a self-healing corrosion prevention coating is effective, in which a protective film is formed automatically in the defect portion. We have revealed that the polymer coating added of a corrosion inhibitor and cellulose nanofibers showed high self-healing properties by the cellulose nanofibers to act as a release pathway for the corrosion inhibitor and rapid release of a large amount of the corrosion inhibitor.

In this study, network structures in corrosion prevention polymer coatings with cellulose nanofibers were investigated. In order to gain a deeper understanding of the advantages of the network structure by the nanofibers, a particle network was used as a comparative material. In the experiment, the release of corrosion inhibitor and the self-healing performance by electrochemical equipment was measured for the coatings with particle network by a large amount of corrosion inhibitor particles and the coatings with fiber network by cellulose nanofibers, using the coating with a low concentration of corrosion inhibitor particles as a standard. The goal was to develop a high corrosion resistant self-healing coating using nanofibers by comprehensively evaluating the results of these tests.

The test results showed that particle network structure could be formed in coating with 30wt% magnesium phosphate as a corrosion inhibitor, and showed high polarization resistance. Fiber network structure could be formed in the coating with 5wt% magnesium phosphate and 1wt% cellulose nanofiber, and showed high polarization resistance. The release behavior of magnesium phosphate from these coatings was measured, and the network structure caused sustained release. Furthermore, a cost comparison showed that the addition of cellulose nanofibers in the coating was cost-effective, because the amount of cellulose nanofibers added is small, although the unit cost is high.