

補助事業番号 2024M-354

補助事業名 2024年度 複合防食層の自己修復性評価とこれによる AI 材料の長寿命化
補助事業

補助事業者名 旭川工業高等専門学校・千葉誠

1 研究の概要

本研究では自転車フレームなどとして広く用いられているアルミニウム材料の超寿命化を実現するため、巨大欠陥形成時にも高耐食性維持を実現することができる表面層の開発を行っている。ここでは2種の層を複合させることで高い自己修復性を有する表面層（複合防食層）に注目した。この複合防食層は、内層としてポーラス皮膜細孔にポリオール水溶液を注入したものであり、これを形成させたのち、その表面に塗膜修復剤内包カプセルを分散させた塗膜、すなわち自己修復性塗膜を形成させたものである。このような表面層に機械的要因により欠陥が生じると内層であるポーラス皮膜細孔よりポリオール水溶液と外層である自己修復性塗膜に分散させたカプセルより塗膜修復剤が流出し、これが内層より流出したポリオールもしくは水分と反応することで欠陥部に自己修復構造を形成する。本研究ではこのような複合層に巨大欠陥が形成した際の自己修復性と耐食性を定量評価することを目的とし実施する。

自己修復性については以下の手順でこの定量評価を実現した。まずマイクロビッカース試験により複合防食層もしくは、自己修復性を付与しない通常層を形成した試料表面に形状が規定された欠陥を作成する。このとき自己修復性を持つ複合層形成試料では圧痕部に修復構造が形成されるため、通常層と比較して圧痕体積は小さくなる。これを焦点面高さの情報で合成することで三次元的形態が観察可能である三次元光学顕微鏡により計測することで、これらの体積差、すなわち修復体積、およびこれをもとに算出した自己修復性（修復率）を定量的に評価することができると考えられる。一方で耐食性の評価については腐食試験による定性評価、および電気化学インピーダンス測定による定量評価の両面から行った。

これら結果、数百ミクロンから数ミリメートルオーダーの巨大欠陥が形成した複合防食層においては約50%程度が自己修復していることが明らかとなった。電気化学インピーダンス測定結果を見ても欠陥形成後の複合表面層形成試料の反応抵抗は通常塗膜に比べ約30倍となっていた。反応抵抗は腐食速度の逆数に相当することから腐食速度が1/30になっていると言える。さらに腐食速度は下地アルミニウム露出面積に比例することからミリメートルオーダーの欠陥が形成してもこの1/30程度（3%程度）を除き、約97%の下地金属が再被覆されていると見積もることができる。

2 研究の目的と背景

我々のこれまでの研究から自己修復性塗膜形成試料（外層のみを形成させた試料）にミク

ロンオーダーの微細欠陥が形成しても自己修復構造形成により防食層形成による高耐食性が維持されることを明らかにした。その一方で数百マイクロンから数ミリメートルオーダーの目視でも十分確認できるサイズの巨大欠陥が形成した際には耐食性が大幅に低下することもまた明らかとなった。これを踏まえ、本研究では自転車フレームなどとして広く用いられているアルミニウム材料の超寿命化を実現するため、巨大欠陥形成時にも高耐食性維持を実現することができる表面層の開発を行っている。ここでは2種の層を複合させることで高い自己修復性を有する表面層（複合防食層）に注目した。この複合防食層は、内層としてポラス皮膜細孔にポリオール水溶液を注入したものであり、これを形成させたのち、その表面に塗膜修復剤内包カプセルを分散させた塗膜、すなわち自己修復性塗膜を形成させたものである。このような表面層に機械的要因により欠陥が生じると内層であるポラス皮膜細孔よりポリオール水溶液と外層である自己修復性塗膜に分散させたカプセルより塗膜修復剤が流出し、これが内層より流出したポリオールもしくは水分と反応することで欠陥部に自己修復構造を形成する。本研究ではこのような複合層に巨大欠陥が形成した際の自己修復性と耐食性を定量評価することを目的とし実施する。

3 研究内容

① 複合防食層の自己修復性評価とこれによる Al 材料の長寿命化に関する研究に関する研究

複合防食層に形成した欠陥の自己修復性と耐食性の評価を行った。

自己修復性については以下の手順でこの定量評価を実現した。まずマイクロビッカース試験により複合防食層もしくは、自己修復性を付与しない通常層を形成した試料表面に形状が規定された欠陥を作成する。このとき自己修復性を持つ複合層形成試料では圧痕部に修復構造が形成されるため、通常層と比較して圧痕体積は小さくなる。これを焦点面高さの情報を合成することで三次元的形態が観察可能である三次元光学顕微鏡により計測することで、これらの体積差、すなわち修復体積、およびこれをもとに算出した自己修復性（修復率）を定量的に評価することができると考えられる。

この成果として試料に形成した結果部において腐食が進行する様子をその場観察することにも成功した。これら結果、数百マイクロンから数ミリメートルオーダーの巨大欠陥が形成した際には自己修復性塗膜形成試料（外層のみを形成した試料）では欠陥体積の25%程度が自己修復により欠陥体積が減少した。これに対し、複合防食層においては約50%程度が自己修復しており、複合防食層の修復率は自己修復性のものの約2倍となっている。

一方で耐食性の評価については腐食試験による定性評価、および電気化学インピーダンス測定による定量評価の両面から行なった。今回開発した複合防食層を形成させた試料に目視可能な数ミリメートルオーダーの巨大な欠陥形成後、 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cl}^{-}$ 混合水溶液に浸漬しその腐食発生の有無を確認した。なお、このような溶液中では下地アルミニウムが露出している部位のみ銅の析出と同時にアルミニウムの溶解、すなわち腐食が進行することが知られている。

この結果, 通常の表面層形成試料では大量の銅析出とアルミニウムの腐食が確認されるのに対し, 複合表面層形成試料では腐食が確認されなかった. 加えて電気化学インピーダンス測定結果を見ても欠陥形成後の複合表面層形成試料の反応抵抗は通常塗膜に比べ約30倍となっていた. 反応抵抗は腐食速度の逆数に相当することから腐食速度が1/30になっていると言える. さらに腐食速度は下地アルミニウム露出面積に比例することからミリメートルオーダーの欠陥が形成してもこの1/30程度(3%程度)を除き, 約97%の下地金属が再被覆されていると見積もることができる.

4 本研究が実社会にどう活かされるか—展望

上記の通り, これまで用いられてきた防食用表面層とは全く異なる自己修復性という特性を有するものの開発に成功した. これが実用化されれば, よりアルミニウム材料が用いられている環境, 例えば自転車のフレームなどの圧倒的な長寿命化が実現できるものと考えられる.

5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

研究代表者である千葉は, これまでも自己修復性を有する金属防食層の開発を行ってきた. その一方で, 本研究で実施した複合表面層の自己修復性, 耐食性の関連を明らかにすることで塗膜形成による金属材料の長寿命化に向けた大きな一歩になるものと確信している.

6 本研究にかかわる知財・発表論文等

現在執筆中である.

7 補助事業に係る成果物

(1)補助事業により作成したもの

なし

(2)(1)以外で当事業において作成したもの

なし

8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名: 旭川工業高等専門学校(アサヒカワコウギョウコウトウセンモンガッコウ)

住 所: 〒071-8142

北海道旭川市春光台2条2丁目1-6

担 当 者: 研究協力係係員 山崎森平(ヤマザキシンペイ)

担 当 部 署: 総務課研究協力係(ソウムカケンキュウキョウリョクガカリ)

E - m a i l: s_kenkyu@asahikawa-nct.ac.jp

U R L: <https://www.asahikawa-nct.ac.jp>