

## 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25年 5月31日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22560735

研究課題名（和文）大気環境中の汚染因子実時間測定・評価システムの構築

研究課題名（英文）Establishment of in-situ measurement and evaluation methods for corrosive factors in atmospheric environment

研究代表者

篠原 正 (SHINOHARA TADASHI)

独立行政法人物質・材料研究機構・材料信頼性評価ユニット・グループリーダー

研究者番号：70187376

研究成果の概要（和文）：

ACM センサ出力は、降雨速度には依存せず、雨水の液性（組成や導電率）によって決まり、その値から降雨時の炭素鋼の腐食速度を見積もれる。また、ACM センサの Fe/Ag-電極間の電位差を測定することによって、降雨の組成を測定できる見通しが得られた。さらに、ACM センサの出力は H<sub>2</sub>S や SO<sub>2</sub> などの腐食性ガス濃度が高くなるにつれて大きくなることから、センサの出力を解析することでガスの腐食性評価も行える。

研究成果の概要（英文）：

The ACM sensor output depends on solution chemistry, composition and conductivity, while it does not depend on rain speed. It was confirmed that corrosion rate of carbon steel in the rain period can be estimated by analyzing ACM sensor output. It was also confirmed that composition of the rain by measuring potential difference between Fe and Ag electrodes of the sensor. Since the ACM sensor output also becomes larger with increasing concentrations of corrosive gases, H<sub>2</sub>S or SO<sub>2</sub>, the corrosivities of those gases can be evaluated by analyzing the sensor output.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
2012年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

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：大気腐食・ACM センサ・降雨・酸性雨・海塩・腐食性ガス

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 近年、硫黄酸化物や窒素酸化物あるいはそれらの塩などの大気汚染による人体への

影響、あるいはそれらが溶解した雨水・霧の酸性化（酸性雨や酸性霧）に伴う屋外金属製

構造物の腐食やそれに施された塗装の劣化、などの問題が生じている。それらは、単に雨水の pH だけでなく、雨水中の  $\text{SO}_4^{2-}$  や  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  などの攻撃的汚染因子にも大きく影響されるため、これらの分析が行われるようになってきている。

(2) 環境汚染、構造物の劣化等の問題が叫ばれて久しいにも関わらず、そのモニタリング・評価手法が見出されなかったのは、再現性のよいセンサを大量に生産する手法が見出されずにいたからである。

(3) 通常の電気化学的手法が適用できない非没水状況下の腐食性評価に対して、従来大気腐食分野に用いられたことのある ACM 型腐食センサの適用性に着目し、これまでに Ag-Fe 対からなるセンサの非没水状況下での腐食への適用を試みてきた[篠原正：ふえらむ、**11**, (2006)215.]。

Ag-Fe 対のセンサ出力は降雨時と結露時とでその大きさと経時変化が異なるので、両期間を特定することが可能である。また、センサ出力-相対湿度(RH)の関係は、付着海塩量に依存するので、海塩付着量の推定が行える。さらに、雨がかりのない環境においては、ACM センサ出力から炭素鋼の腐食速度を推定できる。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、大気環境中の各種攻撃的汚染因子の濃度を実時間的に測定しうるセンサシステムを開発することである。ここで用いる主なセンサは、ACM(Atmospheric Corrosion Monitor)センサと呼ばれるもので、これは、卑金属(アノード)／絶縁層／貴金属(カソード)を環

境中へ暴露させ、異種金属対に流れる短絡電流を測定するものである。センサ出力は材料に対する環境腐食性に対応するので、それを測定することにより、環境に関する情報を実時間的に得られる[篠原正：ふえらむ、**11**, (2006)215.]。IC印刷技術、金属精密切断技術等の発展により、再現性のよいセンサを大量に作製することが可能となった。

## 3. 研究の方法

(1) 降雨の影響を実験室的に調査できるよう、人降雨機を試作した。降雨量としては、塩水噴霧試験程度(0.02mm/h)から土砂降り(10mm/h)程度まで調整できるようにする。

(2) 試作した人工降雨機を用いて種々の組成の電解質水溶液(模擬雨水)を所定の降水速度で降らせ、この中に ACM センサと炭素鋼試験片を設置し、種々の時間暴露し、ACM センサ出力の経時変化を測定するとともに、試験前後の炭素鋼の質量変化から腐食量を求めた。

(3) 海塩を付着させた Fe/Ag-対 ACM センサを  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$  などのガスを含む恒湿槽に入れ、センサ出力におよぼす各種因子の影響について調べた。

## 4. 研究成果

(1) つくば市において実際降雨を採取し、その化学組成、pH、導電率、などを測定した。アニオンとして  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  が検出されたが、海塩由来のが最も少なかった。また導電率は 10~20 $\mu\text{S}/\text{cm}$  であった。

(2) 人工降雨機を用いて種々の組成の電解質水溶液(模擬降雨：NaCl, Na $2$ SO $4$ , NaNO $3$ ／

20~200 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) を所定の降水速度 (0.5~10.5mm/h) で降らせ、この中に ACM センサと炭素鋼試験片を設置し、種々の時間暴露した。ここで、人工降雨の導電率を主として20 $\mu\text{S}/\text{cm}$  としたが、これはつくば市で採取された降雨での値である。

センサ出力は、雨水模擬溶液の液性 (組成や導電率) に依存するが、降雨速度には依存しなかった。ACM センサ出力は人工降雨の導電率が高いほど大きくなった。また、20 $\mu\text{S}/\text{cm}$  の導電率を有する雨水模擬溶液で比較すると、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の場合に特に大きくなった。

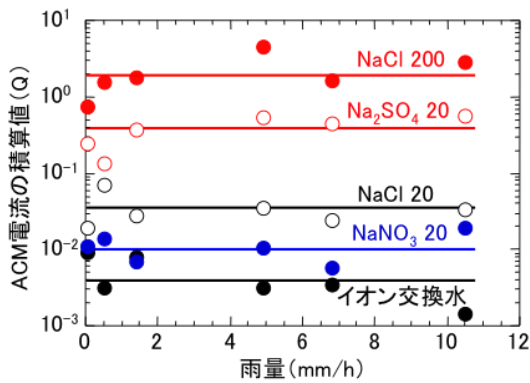


図1 ACM センサ出力と降雨速度との関係

(3)人工降雨機中暴露試験における炭素鋼の腐食量と ACM センサ出力を比較したところ、センサ出力が 0.5C/5h 以上の場合には腐食量はセンサ出力とともに大きくなったが、0.5C/5h 以下では腐食量はセンサ出力に依存しなかった。また、腐食量を腐食速度 (CR[mm/])に換算し、雨水模擬液の導電率で整理したところ、導電率が 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$  以上の場合には CR は導電率とともに大きくなったが、20 $\mu\text{S}/\text{cm}$  以下では CR は導電率に依存しなかった。すなわち、導電率が 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$  以下の降雨では、炭素鋼の腐食速度は一定であり、その腐食量は降雨時間で決まることがわかった。

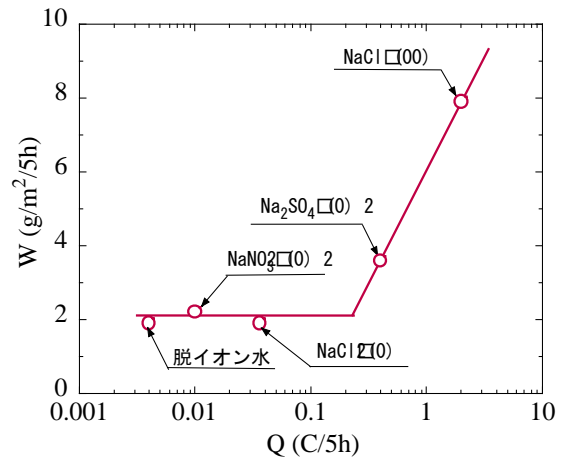
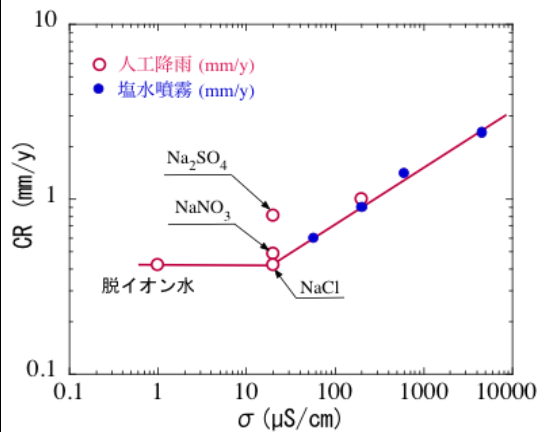


図2 炭素鋼の腐食量(5h)と ACM センサ出力



との関係

図3 腐食速度(CR[mm/])と導電率との関係

(4)ACM センサの Fe 電極および Ag 電極の分極曲線を各種雨水模擬溶液中で測定したところ、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  での ACM センサ出力および腐食量が大きかったのは、この環境下での Fe 電極の電位がかなり低いためであることがわかった。すなわち、ACM センサの Fe/Ag-電極間の電位差を測定することによっても、降雨の組成を測定できる見通しが得られた。

(5)海塩を付着させた Fe/Ag-対 ACM センサを  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$  などのガスを含む恒湿槽に入れ、種々の相対湿度 (RH) 環境下でのセンサ出力 (I) を測定した。センサ出力 (I) は RH だけで

なく、ガス濃度が上昇するにつれおおきくなったことから、I-RH の関係を解析することでガスの影響評価も行える見通しが得られた。

## 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 0 件)

[学会発表] (計 4 件)

- ① 篠原 正、ACM センサによる降雨の腐食性評価、材料と環境 2013、2013.5.15、東京
- ② 篠原 正、ACM センサによる降雨の腐食性評価、第 177 回腐食防食シンポジウム、2013.1.23、東京
- ③ 片山茂樹、降雨環境下における炭素鋼の大気腐食挙動、金属学会 2011 年度秋期大会、2011.11.7、沖縄
- ④ 表 邦保、Influence of rainfall on Atmospheric Corrosion Behavior of Carbon Steel, 62nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2011.9.14、新潟

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

篠原 正 (SHINOHARA TADASHI)

独立行政法人 物質・材料研究機構・材料信頼性評価ユニット・グループリーダー

研究者番号：70187376

### (2) 研究分担者

(なし )

### (3) 連携研究者

(なし )