カーボンカソード ACM 型腐食センサの電流特性

中津美智代^{1)*}, 押川 渡²⁾, 篠原 正³⁾

¹⁾ 福井県工業技術センター

²⁾ 琉球大学工学部工学科エネルギー環境工学コース

³⁾ 国立研究開発法人物質・材料研究機構

Evaluation of Galvanic Current Property of ACM Type Corrosion Sensor Consisting of the Fe-C galvanic Couple

Michiyo Nakatsu^{1)*}, Wataru Oshikawa²⁾ and Tadashi Shinohara³⁾

¹⁾ Industrial Technology Center of Fukui Prefecture

²⁾ Energy and Environment Program, School of Engineering, Faculty of Engineering, University of the Ryukyus

³⁾ National Institute for Materials Science

* 責任著者 (Corresponding Author) 〒910-0102 福井市川合鷺塚町 61 字北稲田 10 (61-10 Kawaiwasizuka-cho, Fukui, 910-0102, Japan)
E-mail: mnaka@fklab.fukui.fukui.jp

We fabricated the ACM sensor consisted of a Fe/C-galvanic couple and investigated the sensor output behaviors in outdoor exposure test or in constant humidity test. In the exposure tests of Fukui and Okinawa, the FeC sensor output is almost the same as the FeAg sensor output, but decreases when several days after the start of exposure and during rain period. The FeC sensor output in the *I*-RH calibration curve increases with increasing an amount of deposited sea salt and a humidity, and is the same as FeAg sensor output when W_s is in the range of 0.01 to 1 g/m² and RH is 30 to 90%. The I_{gal} of the FeC sensor in an artificial seawater drops to 90 μ A, which is less than 1/3 of that of the FeAg sensor. The cathode current density of the C electrode in an artificial seawater is lower than that of the Ag electrode. By analysis impedance spectrum of the C electrode, the charge transfer resistance, R_{ct} increased and the electric double layer capacitance, C_{dl} reduced than that of the Ag electrode. It is considered that the C electrode/liquid interface has reactive resistance to electron transfer in the reduction reaction of dissolved oxygen.

Key words : ACM type corrosion sensor, carbon electrode, cathode, artificial seawater, outdoor exposure test, electrochemical impedance spectrum, galvanic current

1. 緒 言

大気腐食は、降雨、湿潤、乾燥を繰り返す複雑な環境条件において、金属表面に形成される薄い水膜下で進行する。金属の腐食速度は、その水膜厚さと水膜中に溶解する塩類の影響を受けて時間変化するため、モニタリング技術が必要である。孔食電位などの溶液中で計測する電気化学的評価法は、薄い水膜下の金属腐食において、高溶液抵抗による電流分布の不均一、液膜中の pH や溶解塩濃度の時間変動などの課題から、適応が困難である。しかし、これらを解決する手段として様々なガルバニックセンサが試みられ、大気中の Time of Wetness 計測などの報告がある^{1)~7)}。また、最近では、平板電極⁸⁾や同心リング型腐食センサ⁹⁾を用いた交流インピーダンス計測により腐食速度を直接測定する方法が報告されている。

ACM と言われる大気腐食センサは、絶縁層を介した異種金属対電極の表面に水膜が覆い電極間が連結することで発生するガルバニック電流を計測する。センサ出力は、水膜とその腐食性に対応することになる。辻川らの開発した ACM 型腐食センサ^{6),7)}は、スクリーン印刷法

による量産化が確立し、現在、電力、土木建築、自動車などの産業分野^{10),11)}に広く活用されている。電流しきい値から降雨・湿り・乾燥時間を分別し、また、雨がかりのない環境で実時間におけるセンサ表面の付着海塩量や日平均電気量から腐食速度が推定できる¹²⁾。

Fe/Ag-ACM 型腐食センサの電極は、アノード電極に鉄、カソード電極に銀の構成である。銀電極をカーボン電極¹³⁾に変えることは、貴金属の使用を避けてセンサの低コスト化を図る、また、炭素の化学的安定性から二酸化硫黄、硫化水素環境での使用が可能¹⁴⁾となり、用途が拡大する。さらに、カーボンの電極電位は銀よりも貴であるため¹⁵⁾、ガルバニック対となるアノード電極の金属種が増え、新型センサ開発につながると考えられる。

本研究では、Fe/C-ガルバニック対を持つ ACM 型腐食センサを試作し、その電流特性を明らかにする目的で、屋外環境および恒温恒湿条件下のセンサ出力挙動を調査した。ガルバニック電流、分極曲線、電気化学インピーダンス解析から、センサの電極性能について検討した結果を報告する。

2. 実 験 方 法

2.1 ACM 型腐食センサ

試作した Fe/C-ACM 型腐食センサ(以下 FeC センサ)および Fe/Ag-ACM 型腐食センサ(以下 FeAg センサ)の

外観写真を Fig. 1 に示す。また、FeC センサの構成図を Fig. 2 に示す。カソード電極材以外の FeC センサの構成および作成方法は既報⁷⁾による。カソード電極材は、市販される数種類のスクリーン印刷用カーボンペーストを検討した。センサの絶縁層に対する密着性を得るため、絶縁ペースト(ヘンケルジャパン(株), ECCOBOND ME-990J#MBN)と同じエポキシ樹脂が主成分で硬化温度の低いカーボンペースト((株)タムラ製作所, カーボロイド MRX-713J-A)を選択した。センサ用炭素鋼基板(64^w×64^d×0.8^t mm)に印刷した絶縁層上に、このカーボンペーストを用い、スクリーン印刷でカソード電極を積層後、窒素雰囲気下、130℃、30 min で熱硬化させた。試作した FeC センサのアノード・カソード電極間の絶縁抵抗値が 1 GΩ 以上となるものを以下の試験に供した。FeAg センサは(公社)腐食防食学会腐食センター検定合格品を用いた。センサの電極部は、カソード電極面積が 18.2 cm²、アノード電極面積が 4.6 cm²、2 電極の対抗長さが 950 mm、そして、電極間距離は絶縁層厚さの 20 μm である。カソード電極の表面電気抵抗値は、Ag 電極が 1 Ω 未満、C 電極が 120~160 Ω であった。

カソード電極表面の接触角は、接触角計((株)協和界面科学, DCA-WZ)を用い、25℃RT, 1 mmφ 水滴で JIS R 3257 準拠法にて計測した。

2.2 屋外暴露試験

暴露試験は、福井県工業技術センター屋上に設置した簡易屋根付暴露台¹⁶⁾(福井県福井市, 以下福井), 試験期

Fig. 1 Photograph of ACM sensors, (a) Fe/Ag-galvanic couple and (b) produced Fe/C-galvanic couple.

Fig. 2 Schematic representation of the sensor⁷⁾, (a) plane view and (b) enlarged view of cross section along the line AA'.

間 2015.2.5~3.1, また, 琉球大学内暴露試験場暴露台(沖縄県西原町, 以下沖縄), 試験期間 2015.10.2~10.26 にて行った。Fig. 3 に福井の簡易屋根付暴露台の外観写真を示す。FeC センサおよび FeAg センサの各数枚を上向き 45° 傾斜, 電極部の櫛方向が上下となる向きに暴露台に並べ, センサ出力, I を ACM データロガー((株)Syrinx, SACM-50F)にて計測し, 10 min 間隔で記録した。暴露台に隣接する百葉箱内の温湿度計にて温度と湿度を同時計測した。

試験期間中の降雨, 湿り, 乾燥期間は, FeAg センサ出力, I_{Ag} を基準に ACM 解析ソフト(腐食防食学会頒布, Ver. 1.2)により分別した。

屋外暴露したセンサの電極部を樹脂製円筒で覆い, 超音波浴中, 電極部表面の付着海塩を 10 ml 純水で抽出した¹⁷⁾。抽出液中の塩化物イオン, Cl^- をイオンクロマトグラフ(以下 IC)にて分析した。(1)式より, センサ実付着海塩量, $W_{s,a}$ を算出した。

$$W_{s,a}(\text{mg/m}^2) = [Cl^-]/100/A/B \quad (1)$$

ここで, $[Cl^-]$ は, 抽出液 10 ml 中の Cl^- 濃度 mg/L, A は抽出した電極面積 $1.195 \times 10^{-3} \text{ m}^2$, B は海水に含まれる全イオン成分に対する Cl^- の重量比 0.55¹⁸⁾ である。

2.3 恒温恒湿試験

センサの電極部全面(円直径 34 mm, 面積 1195 mm²)に, 以下の手順で人工海水を付着させた。マイクロシリンジに人工海水 350 μl を採取後, シリンジ先端に約 2 μl の液滴を作り, この液滴をホットプレート上で 60℃ に保温したセンサのアノード電極部に付着させた。液滴は電極中心部全面に約 1 mm 間隔で 150 粒以上並べ, 採取した人工海水 350 μl 全量を付着させた。そのまま, ホットプレート上で全液滴を乾燥させ, 付着海塩量⁷⁾, $W_s = 10 \text{ g/m}^2$ の海塩付着センサを作製した。次に, 所定濃度に希釈した人工海水を同操作で電極中心部に付着し, $W_s = 1 \text{ g/m}^2$, 0.1 g/m^2 , 0.01 g/m^2 , 0.001 g/m^2 海塩付着センサを作製した。

恒温恒湿槽(EYELA, KCL-2000)内に海塩付着センサを電極部を上向きに並べ, センサのアノード電極部を電流計の負極, また, カソード電極部を電流計の正極に接続し, ACM データロガーにて, 2 min 間隔で I を計測した。本試験の温湿度条件は, 温度 25℃ 一定下, 湿度 30% から 5% 毎上昇させて所定湿度に到達後 30 分間保持する操作を湿度 90% まで繰り返した。再び, 同操作で湿度を 90% から 5% 毎下降させて所定湿度に到達後 30 分間保持する操作を 30% まで繰り返した。湿度下降段階

Fig. 3 Sheltered table used for outdoor testing in Fukui.

で、各湿度保持 30 分後に安定した電流値を定常値とし、その湿度での I とした。

また、0 (短絡)~10 M Ω の範囲で段階的に変化させた外部抵抗, R を ACM データロガーと海塩付着センサのカソード電極との間に接続し、上記の恒温恒湿試験を行い、各湿度での I を測定した。

2.4 人工海水中の電気化学的試験

ガルバニック電流、動電位分極曲線および電気化学インピーダンス (以下 EIS) 測定は、次の共通とするセンサ試験片および電解セルを用い、大気開放下、25℃ RT でおこなった。センサ試験片は、裏面と側面の Fe 露出部をテフロンテープで被覆し、表面の電極部のみを露出させた。電解セルは、500 mL ガラス製を用い、これに試験液 300 ml を満たした。

試験液の人工海水 (塩濃度 $S=3.6\%$) は、ダイゴ人工海水 SP (日本製薬製) を純水を用いて調整した。調整した人工海水は、IC 分析より $[\text{Cl}^-]=17 \text{ g/L}$ 、電気電導度 48 mS/cm (22.0℃)、pH 8.1 であった。また、必要時、人工海水は純水にて希釈をおこない、所定濃度とした。

試験液中にセンサ試験片を浸せきし、Fe 電極の電位、 E_{Fe} および Fe 電極とカソード電極間に流れるガルバニック電流、 I_{gal} を E-メータ付無抵抗電流計 (東方技研, 2090) にて計測した。参照電極は飽和カロメル電極を用いた。ここで、カソード電極電位、 E_{Ag} or $E_{\text{C}}=E_{\text{Fe}}$ であるため、得られた E_{Fe} をセンサの腐食電位、 E_{corr} とした。本研究では、センサの Fe 電極側でアノード反応が生じるときの I_{gal} を正の値として示した。

動電位分極曲線は、センサのカソード電極部またはアノード電極部を作用極とし、対極を白金、参照電極を飽和カロメル電極としてポテンシostat (EG&G PAR, 273A) に接続した。試験液にセンサ試験片を浸せきし、自然電位が安定後、測定を開始した。アノード電極部は自然電位からアノード側に、また、カソード電極部については自然電位からカソード側に、速度 0.167 mV/sec にて電位掃引した。

センサ試験片の Ag 電極および C 電極 (電極面積 18.2 cm^2) の EIS 測定を三電極法でおこなった。作用極をセンサのカソード電極、対極を白金、参照電極を飽和カロメル電極とした。測定は、周波数応答解析装置 (Solartron, 1255B) とポテンショガルバナスタット (Solartron, SI 1287) を用い、周波数範囲 $10 \text{ mHz} \sim 100 \text{ kHz}$ 、自然電位にて電位振幅 10 mV でおこなった。センサ試験片を試験液に浸せきし、60 min 経過後に測定を開始した。等価回路解析には、Zplot ソフト (Solartron, Ver. 3.5a) を使用した。

本文中の電位は SCE 基準で表記する。

3. 実験結果および考察

3.1 屋外暴露試験

福井の暴露試験における FeC センサ出力、 I_{C} (●) と FeAg センサ出力、 I_{Ag} (○) の経時変化を Fig. 4 に示す。試験開始 6 日ごろまでは、 I_{Ag} に比べて I_{C} が低いが、その後、両センサの出力は同等となった。電極表面の SEM 観察にて、C 電極は平滑状であったが、Ag 電極は粒形約 $10 \mu\text{m}$ の Ag 粒子が分散する凹凸形状が確認さ

れ、親水性表面であることが推測された。電極表面の接触角は、アノード電極の Fe 電極部が 66° であり、カソード電極の Ag 電極部が 73° に対し C 電極部が 90° と高かった。よって、FeAg センサに比べて FeC センサの表面は撥水性と考えられたため、センサの実付着海塩量の調査をおこなった。計測センサに隣接させて各 3 枚の同センサを同時暴露した。これらは、暴露開始 3 日目、13 日目、21 日目 (Fig. 4 に矢印で示す)、そして、53 日目に出力計測したセンサを暴露台より順次外した。Table 1 にセンサ電極部の実付着海塩量の結果を示す。両センサの付着海塩量は、試験日数に対してほぼ同等であった。暴露開始 6 日までに観察された $I_{\text{C}} < I_{\text{Ag}}$ は、付着海塩量差が要因でないことが推測された。

沖縄の暴露試験における I_{C} (●) と I_{Ag} (○) の経時変化を Fig. 5 に示す。Fig. 4 の福井と同様に、暴露開始後 6 日頃までは、 $I_{\text{C}} < I_{\text{Ag}}$ であるが、7 日目以後両者がほぼ同等出力を示した。しかし、降雨時に $I_{\text{C}} < I_{\text{Ag}}$ となること

Fig. 4 Time variations of the outputs of FeC and FeAg sensors for the duration, Feb. 5 to Mar. 1, 2015, at sheltered Fukui outdoor.

Table 1 Time variations of surface deposited salt, $W_{s,a}$ for FeC sensor and FeAg sensor, as shown in Fig. 4.

T / day	$W_{s,a} / \text{g m}^{-2}$	
	Fe/C sensor	Fe/Ag sensor
0	< 0.001	< 0.001
3	0.004	0.006
13	0.016	0.019
21	0.016	0.017
53	0.033	0.029

Fig. 5 Time variations of the outputs of FeC sensor and FeAg sensor for the duration, Oct. 2 to 26, 2015, at Okinawa outdoor.

が観察された。Fig. 6に、Fig. 5の(A)で示す降雨時のセンサ出力拡大図を示す。湿り期間は同出力で推移した後、降雨時に I_C が I_{Ag} の40%以下に低下することが確認された。

暴露開始6日まではセンサ表面に付着する海塩が定常値に達するまでの初期期間と考え、この期間を除く暴露開始7日目からの18日間を試験期間とした。Fig. 4と5の試験期間における I_{Ag} と I_C の相関をFig. 7に示す。 I は、降雨期間(○), また、湿りおよび乾燥期間(●)に分け、同図に表示した。 I_{Ag} および I_C の出力範囲は、Fig. 7(a)で $0.01 \sim 50 \mu A$, 同図(b)で $0.001 \sim 200 \mu A$ を示し、沖縄

Fig. 6 Enlarged view of the period (A) shown in Fig. 5.

Fig. 7 Comparison between the outputs of FeC sensor and FeAg sensor in (a) Fukui shown in Fig. 4 or (b) Okinawa shown in Fig. 5.

に比べて福井のセンサ出力範囲が2桁以上狭い。これは、沖縄は高い飛来海塩量のために高出力側へ広がり、一方、福井では簡易屋根下のためにセンサが雨に濡れにくく、乾燥しにくいことから、出力範囲が狭くなったものと推測された。両試験地とも、湿りと乾燥期間は $I_{Ag} = I_C$ であったが、降雨期間は $I_C < I_{Ag}$ となる傾向が示された。特に、沖縄の降雨期間は、 $I_C = I_{Ag}$ 関係線(破線)の下部にプロットが集中し、 I_C は I_{Ag} より低いことが明瞭に確認できる。ポリエステル系カーボンペーストで電極を作成したFeCセンサの海洋性環境の暴露試験において、結露時、 I_C/I_{Ag} は平均で1であるが、降雨時、約0.5となることが報告され¹³⁾、これは本結果と同じであった。Fig. 5の試験期間について、湿りと乾燥期間、また、降雨期間における両センサの日平均電気量(Q_{total} , $Q_{dew+dry}$, Q_{rain})を調査した¹⁹⁾。FeAgセンサの $Q_{dew+dry}$ に対するFeCセンサのそれは91%であり、両センサ出力はほぼ等しいことが示された。しかし、 Q_{total} は36%、 Q_{rain} においても30%と、FeAgセンサに比べてFeCセンサの日平均電気量が著しく低下していた。

センサの個体差を調査するため、Fig. 8(a)(b)に、FeAgセンサ間、 I_{Ag}/I_{Ag2} , また、FeCセンサ間、 I_C/I_{C2} の累積確率分布を示す。同図(c)に、FeCセンサのFeAgセンサに対する出力比、 I_C/I_{Ag} の累積確率分布を示す。ここで、 I_{C2} および I_{Ag2} はFig. 5に示す計測センサと同時に暴露したセンサの出力である。破線で示す出力比が0.5~2倍の許容範囲内²⁰⁾となる確率は、 I_{Ag}/I_{Ag2} で95%、 I_C/I_{C2} で94%と高く、FeAgセンサ、FeCセンサともに個体差が低いことがわかる。一方、 I_C/I_{Ag} の確率は66%と低かった。試験期間中の降雨期間は85hと全試験時間の約2割を占めており、降雨時の $I_C/I_{Ag} < 0.5$ が多いことが原因と考えられた。

3.2 恒湿環境のセンサ出力

3.2.1 I-RH 校正曲線

大気環境の湿り、乾燥期間におけるFeCセンサの出力挙動を調査する目的で、 $W_s = 0.001 \sim 10 \text{ g/m}^2$ の海塩付着センサを用いて恒湿恒湿試験をおこなった。得られた各湿度に対するセンサ出力 I_C 、 I_{Ag} からI-RH校正曲線を作成し、 I_C をシンボル、 I_{Ag} を直線または破線でFig. 9に示す。 I のばらつきを調査するため、 W_s 毎にセンサ10個の測定をおこない、それら I の平均値、 μ を各シンボル、 $\mu \pm \sigma$ (σ : 標準偏差)を誤差棒の上下端で表す。 σ は、 W_s および出力電流値が低下するほど高くなる傾向で、その変動係数(以下RSD)は、 $W_s = 0.01 \sim 1 \text{ g/m}^2$, $RH < 45\%$ で約30%となったが、他は30%未満であった。特に $W_s = 10 \text{ g/m}^2$, $RH > 60\%$ では $RSD < 10\%$ と安定していた。 I_C のRSDは、同時計測した I_{Ag} および既報¹³⁾と同等であった。FeCセンサのI-RH曲線は、FeAgセンサと同様に W_s および湿度増加に伴い I_C が増加する右上がりの曲線となった。 I_C は、湿度および付着海塩量に依存することから、大気環境下、FeCセンサが腐食センサとして機能すると考えられた。 I_C は、 $W_s = 10 \text{ g/m}^2$, $RH > 70\%$ で I_{Ag} の0.2倍、 $RH < 60\%$ で同等となった。 $W_s = 0.01 \sim 1 \text{ g/m}^2$ の全湿度域、また、 $I = 0.001 \sim 20 \mu A$ で、 I_C/I_{Ag} が0.5~2倍の許容範囲内であった。 $W_s = 0.001 \text{ g/m}^2$ は湿度変化に追随することなく0.2 nA以下であった。既

報¹³⁾のFeCセンサは、 $W_s=0.01\sim1\text{ g/m}^2$ の全湿度域で $I_C<I_{Ag}$ 、 $W_s=0.001\text{ g/m}^2$ で出力未検出である。本研究のFeCセンサは、湿り、乾燥条件下、 $W_s=0.01\sim1\text{ g/m}^2$ または $I=0.001\sim20\mu\text{A}$ で $I_C=I_{Ag}$ であることが確認された。Fig. 4, 5で暴露開始6日までに観察された $I_C<I_{Ag}$ は $W_{s,a}<0.01\text{ g/m}^2$ 、また、暴露7日目以降の $I_C=I_{Ag}$ は $W_{s,a}=0.01\sim1\text{ g/m}^2$ であったためと推測された。降雨または $W_s=10\text{ g/m}^2$ 、 $RH>70\%$ にて示すFeCセンサの出力低下は、屋外や高塩濃度環境の使用において、FeAgセンサよりも、センサの積算電気を著しく抑制するため、自己消耗型であるセンサの劣化を遅延し、使用期間を延長すると考えられた。

3.2.2 外部抵抗を接続したセンサ出力

海塩付着したFeCおよびFeAgセンサを用いて、センサのカソード電極とACMデータロガーとの間に外部抵抗、 R を接続して恒温恒湿試験を行い、各湿度の I_C および I_{Ag} (以下、 I_R)を測定した。Fig. 10に、 $RH=90\%$ における R に対する I_R の変化を示す。 $W_s=10\text{ g/m}^2$ を除き、

I_C と I_{Ag} は同等であった。 $W_s=0.01\text{ g/m}^2$ の I_R ($\blacklozenge$, $\diamond$)は、 $R<3000\text{ k}\Omega$ で、 $R=0$ の I 、 $I_{R=0}$ が示す $0.02\mu\text{A}$ 付近を維持するが、 $R\geq3000\text{ k}\Omega$ にて低下した。 $W_s=0.1\text{ g/m}^2$ ($\blacktriangle$, $\triangle$)では、 $R<300\text{ k}\Omega$ で $I_{R=0}$ の $0.36\mu\text{A}$ を維持するが、 $R\geq300\text{ k}\Omega$ にて低下した。この I_R 低下は R の影響と考えられ、 $I_R<I_{R=0}$ となる最小の R 値を R_e とし、Fig. 10に R_e を矢印で示す。次、Fig. 11に R_e と $I_{R=0}$ との関係をまとめた。同図には、 $RH=60\%$ の同試験結果も併せて示す。 $I_{R=0}=0.02\sim10\mu\text{A}$ の範囲で、 I_C と I_{Ag} が同一線に近接し、 $I_{R=0}$ 増加に伴い R_e は低下を示した。FeAgセンサの R_e と $I_{R=0}$ の関係($\square$, $\circ$)から、(2)式の関係式を導出した。

$$\log I_{R=0}(\mu\text{A}) = -0.941 \log R_e(\text{k}\Omega) + 1.78 \quad (2)$$

センサのカソード電極の表面電気抵抗はAg電極が 1Ω 未満に対し、C電極のそれは最大で 160Ω と高い。(2)式の外挿線(破線)より、 $R_e=160\Omega$ となる $I_{R=0}$ は $330\mu\text{A}$ と算出される。 I_C は、 $I_C\geq330\mu\text{A}$ にてC電極の表面電気抵抗の影響を受け低下し、 $I_C<I_{Ag}$ となる。また、 $I_{R=0}<20\mu\text{A}$

Fig. 8 Cumulative probability distributions of the sensor output ratios (a) I_{Ag}/I_{Ag2} , (b) I_C/I_{C2} and (c) I_C/I_{Ag} at Okinawa, as shown in Fig. 5.

Fig. 9 Effects of RH on FeC sensor output, I_C , and FeAg sensor output, I_{Ag} , when the sensors have different amounts of deposited sea salt, W_s . Symbols are mean of I_C , error bar is standard deviation of I_C and solid and dotted lines are mean of I_{Ag} .

Fig. 10 Influence of R on the output, I_R , at 90% RH of FeC and FeAg sensors with different amount of deposited sea salt, W_s . R is a resistance value. I_R is the sensor output when R is connected to a cathode side.

では、同式より $R_e > 3.2 \text{ k}\Omega$ と算出されるため、 I_c が C 電極の表面電気抵抗の影響を受けずに $I_c = I_{Ag}$ となると推測された。これらは、Fig. 4, 5 の乾燥と湿り期間および Fig. 9 で示す $I = 0.001 \sim 20 \mu\text{A}$ における $I_c = I_{Ag}$ の結果を支持する。

3.3 人工海水中のセンサ出力

3.3.1 ガルバニック電流

降雨時に観察される $I_c < I_{Ag}$ について詳細に調査する目的で、人工海水中、センサの腐食電位、 E_{corr} とガルバニック電流、 I_{gal} の経時変化を計測し、結果を Fig. 12 に示す。人工海水中の E_{corr} は、両センサとも浸漬直後に低下するが、徐々に安定し、30 min 以降に -0.66 V の定常値を示した。FeAg センサの I_{gal} は、時間とともに上昇し、20 min 以後約 $340 \mu\text{A}$ の定常値を示した。カソード電極面積からカソード電流密度は $19 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ と算出された。これは、溶存酸素の拡散限界電流密度、 $i_L^{O_2} = 20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ にほぼ一致し²¹⁾、センサの Ag 電極全体がカソードとして働いていると考えられた。一方、FeC センサの I_{gal} は、人工海水に浸せき 60 min 後に約 $90 \mu\text{A}$ を示した。カソード電流密度は $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ と、FeAg センサの 1/3 以下に減少していた。

Fig. 13 に、人工海水の塩濃度に対する両センサの I_{gal} と E_{corr} を示す。同図の I_{gal} と E_{corr} は、センサ試験片を試験液に浸漬し 60 min 経過後の定常値を採用した。希釈した人工海水 ($S = 0.0036\%$ 、以下希釈人工海水) は、電気伝

Fig. 11 Relationship between R_e and the outputs, $I_{R=0}$, of FeC and FeAg sensors at 90%RH and 60%RH. R_e is the minimum resistance value at which the sensor output decreased, as shown in Fig. 10.

Fig. 12 Time variations of I_{gal} and E_{corr} of FeC and FeAg sensors in artificial seawater.

導度 $70.0 \mu\text{S}/\text{cm}$, pH 7.0, IC 分析より $[\text{Cl}^-] = 18 \text{ mg}/\text{L}$ であった。電気伝導度は、Fig. 5 の試験期間に福井県(計測地点: 越前岬)で記録された降雨の電気伝導度の月平均値 $61.5 \mu\text{S}/\text{cm}$ に相当する²²⁾。FeAg センサの I_{gal} は、0.0036% から 3.6% の塩濃度変化にかかわらず約 $340 \mu\text{A}$ の定常値を示した。一方、FeC センサの I_{gal} は、全塩濃度域で FeAg センサ I_{gal} の 1/3 以下に低下し、塩濃度減少に伴い緩やかに低下した。両センサの E_{corr} は全塩濃度域で同等であり、人工海水 ($S = 3.6\%$) 中、 -0.65 V 付近を示したが、塩濃度低下に伴い上昇し、 $S = 0.0036\%$ で約 -0.49 V と、人工海水中に比べ 0.16 V 貴化した。センサの E_{corr} は、アノード電極の電位に支配されると考えられた。

3.3.2 電極部の動電位分極曲線

人工海水中のセンサ各電極部の分極曲線を Fig. 14 に示す。Fe 電極のアノード分極曲線は両センサとも同じであったため、FeC センサの Fe 電極測定結果を示す。Fe 電極のアノード電流は、人工海水中、 -0.65 V 付近から電位変化に対し急上昇した。希釈人工海水のアノード電流は、 -0.5 V 付近から急上昇し、人工海水中より約 0.2 V 貴化した。Ag 電極のカソード電流は、人工海水中、 -0.1 V 付近から立ち上がり、 $-0.3 \text{ V} \sim -1.2 \text{ V}$ で約 $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の定常値となった後、 -1.2 V 以下で再び上昇した。C 電極のカソード電流は、 -0.2 V 付近から緩やかに上昇し、 -1.3 V 付近で $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ を示し、そのま

Fig. 13 Effects of salinity on I_{gal} and E_{corr} of FeC and FeAg sensors in artificial seawater.

Fig. 14 Polarization curves for the Fe or C electrodes of FeC sensor and the Ag electrode of FeAg sensor in artificial seawater.

ま上昇した。希釈人工海水中のカソード電流は、一部、Ag 電極が -1.2 V 以下で電流低下を示すが、両電極とも人工海水中とはほぼ同じであった。

人工海水および希釈人工海水は中性であり、酸素分圧は大気圧下と同じであることから、電極のカソード反応は(3)式の溶存酸素の還元反応、また、 -1.2 V 以下の電流上昇は(4)式の水素発生の還元反応と考えられる。

人工海水および希釈人工海水中、Fe 電極のアノード電流と Ag 電極のカソード電流との交点では、カソード電流密度が $i_{\text{L}}^{\text{O}_2}$ に達していた。しかし、Fe 電極のアノード電流と C 電極のカソード電流との交点では $i_{\text{L}}^{\text{O}_2}$ に達しておらず、カソード電流密度は人工海水中で $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、希釈人工海水で $1.6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ と Ag 電極のそれらの $1/3$ 以下に減少した。これらは、Fig. 13 に示す各センサの I_{gal} にほぼ一致していた。C 電極のカソード電流が、Ag 電極に比べ著しく低いことが明らかで、FeC センサの I_{gal} は、C 電極のカソード電流低下のために減少したと考えられた。カソード反応に関与する溶液中の溶存酸素濃度は、塩析効果により高濃度塩溶液中ほど減少し、 $i_{\text{L}}^{\text{O}_2}$ を減少させる²¹⁾。20℃にて溶存酸素濃度は、淡水で 8.8 ppm、海水で 7.2 ppm と報告される²³⁾。しかし、Fig. 14 に示す Ag 電極と C 電極のカソード電流は人工海水と希釈人工海水中でほぼ同じ曲線であること、また、アノード電流との交点のカソード電流密度が人工海水よりも希釈人工海水中で低いことから、C 電極のカソード電流低下には、溶液中の溶存酸素濃度よりも電極表面の反応抵抗の影響が推測された。

3.3.3 カソード電極部の EIS 解析

人工海水中、センサの C 電極または Ag 電極の EIS 測定をおこない、電極と液界面における反応特性を調査した。Fig. 15 に Ag 電極および C 電極のインピーダンススペクトル例を示す。Bode 線図にて測定周波数域で C 電極のインピーダンスが Ag 電極の 4 倍以上であった。詳細に調査する目的で、Fig. 16 に示す単純な等価回路を用

Fig. 15 Impedance spectrums for the C electrode of FeC sensor and for the Ag electrode of FeAg sensor in artificial seawater. Dotted and solid lines are calculated from the equivalent circuit shown in Fig. 16. (a), (b) Bode diagram.

いてインピーダンススペクトルのカーブフィッティングをおこなった。 R_s は溶液抵抗、 R_{ct} は電極の電荷移動抵抗である。両電極の Nyquist 線図で得られた 1 個の容量性半円は実数軸方向につぶれた軌跡であったことから、電極の静電容量に相当する素子に CPE を用いた。Fig. 15(b) の 1 kHz 付近を除き、フィッティングカーブは実測値と一致しており、電極部の金属ペースト/液界面が Fig. 16 に示す等価回路により表された。CPE のインピーダンス、 Z_{CPE} は(5)式で与えられ²⁴⁾、 j は虚数単位、 ω は角周波数、 p は CPE 指数、 T は CPE 定数、 p は無次元数、 T の単位は Fs^{p-1} である。今回、電気二重層容量、 C_{dl} は(6)式より算出した。

$$Z_{\text{CPE}} = 1 / ((j\omega)^p T) \quad (5)$$

$$C_{\text{dl}} = T^{1/p} R_{\text{ct}}^{(1-p)/p} \quad (6)$$

Table 2 に、Fig. 15 のカーブフィッティングに用いた各パラメータをまとめる。C 電極の R_{ct} は $1533 \Omega/\text{cm}^2$ 、Ag 電極の R_{ct} に比べ 5 倍増加し、電極反応に抵抗があることが推測された。CPE- p は、Nyquist 線図の容量性半円のつぶれを表し、1 に近いほど電極面での反応が均一、また、値が小さくなるほど反応が不均一である²⁴⁾。C 電極の CPE- p は 0.74、Ag 電極が 0.88 を示し、C 電極表面が Ag 電極よりも電極反応が不均一であると考えられた。Ag 電極の C_{dl} は $188 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 、CPE- T においては 0.0024Fs^{p-1} と C 電極のそれらの 8 倍以上であった。静電容量成分は、電極の反応面積の増加や電気二重層厚みの減少により大きくなる^{24), 25)}。また、電極表面の SEM 観察において、C 電極は平滑状であるが、Ag 電極はエポキシ樹脂中に約 $10 \mu\text{m}$ の Ag 粒子分散が確認されることから、Ag 電極表面の凹凸による多孔質化と表面積増加を静電容量成分増加としてとらえていると考えられた。C 電極と液界面で起こる溶存酸素の還元反応において、電子授受などに抵抗があり、電極表面の反応性は Ag 電極に比べて低下していることが考えられた。これ

Fig. 16 Equivalent circuit for the curve-fitting of the impedance spectra in Fig. 15. R_s is solution resistance, R_{ct} is charge-transfer resistance and Z_{CPE} is constant phase element.

Table 2 Curve-fitting parameters of the impedance spectra in Fig. 15.

	C	Ag
R_s Ω/cm^2	1.64	0.04
R_{ct} Ω/cm^2	1533	315
C_{dl} $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	23.5	188.4
CPE- p	0.74	0.88
CPE- T $\text{Fs}^{(1-p)}$	0.00023	0.00239

らは、Fig. 5 で観察された降雨時の $I_c < I_{Ag}$ 、そして、Fig. 12, 14 で示す FeC センサの I_{gal} および C 電極のカソード電流低下の要因と考えられた。

4. 結 論

カーボンのカソード電極をとる FeC センサを試作し、屋外環境および恒温恒湿環境におけるセンサ出力挙動について調査をおこない、以下の結果を得た。

- (1) 屋外暴露試験において、FeC センサは、FeAg センサとほぼ同等出力を示すが、暴露開始数日間と降雨期間に出力低下となる。
- (2) FeC センサは、その I - RH 曲線が海塩付着量および湿度の増加に伴い電流増加を示すことから、FeAg センサと同様に腐食センサとして機能する。FeAg センサに対する FeC センサの出力は、 $W_s = 10 \text{ g/m}^2$ の $RH > 70\%$ で 0.2 倍に低下、同 W_s の $RH < 60\%$ で 0.5~2 倍の同等、 $W_s = 0.01 \sim 1 \text{ g/m}^2$ の全湿度域または $0.001 \sim 20 \mu\text{A}$ の出力範囲で 0.5~2 倍の同等、そして、 $W_s = 0.001 \text{ g/m}^2$ の全湿度域で検出限界以下である。
- (3) 人工海水中、FeC センサの E_{corr} は、FeAg センサと同程度の -0.65 V であるが、 I_{gal} は $90 \mu\text{A}$ と、FeAg センサ I_{gal} の 1/3 以下に低下する。C 電極は、Ag 電極に比べてカソード電流の低下、また、EIS 解析により R_{ct} 増加と C_{dl} 低下が確認される。C 電極/液界面における溶存酸素の還元反応において電子授受等に反応抵抗があるものと考えられる。

謝辞

本研究の着手において、ご指導を頂きました東京大学名誉教授 辻川茂男先生に深く感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) P. J. Sereda, ASTM Bulletin, No.228, p.53(1958).
- 2) P. J. Sereda, ASTM Bulletin, No.238, p.61(1958).
- 3) P. J. Sereda, S.G.Cotrl and H.F.Slade, ASTM STP, 767, p.267(1982).
- 4) N. D. Tomashov, Theory of Corrosion and Protection of Metals, MacMillan, p.367(1966).
- 5) F. Mansfeld and J. V. Kenkel, *Corros. Sci.*, **16**, p.111(1976).
- 6) S. Tsujikawa, *Boshoku-Gijutsu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*), **38**, p.637(1989).
- 7) S. Motoda, Y. Suzuki, T. Shinohara, Y. Kojima, S. Tsujikawa, W. Oshikawa, S. Itomura, T. Fukushima and S. Izumo, *Zairyo-to-Kankyo*, **43**, p.550(1994).
- 8) A. Nishikata, S. Kumagai and T. Tsuru, *Zairyo-to-Kankyo*, **43**, p.82(1994).
- 9) H. Katayama, K. Noda, M. Yamamoto and T. Kodama, *J. Jpn. Inst. Met.*, **65**[4] pp.298-302(2001).
- 10) T. Matsunaga, T. Tatsuoka, A. Takagi and S. Tsujikawa, Proc. 50th Jpn. Conf. Materials and Environments, JSCE, pp.19-20(2003).
- 11) S. Motoda, Y. Suzuki, T. Shinohara, S. Tsujikawa, W. Oshikawa, S. Itomura, T. Fukushima and S. Izumo, *Zairyo-to-Kankyo*, **44**, p.218(1995).
- 12) W. Oshikawa, S. Itomura, T. Shinohara and S. Tsujikawa, *Zairyo-to-Kankyo*, **51**, p.398(2002).
- 13) S. Motoda, Y. Suzuki, T. Shinohara, Y. Kojima and S. Tsujikawa, Proc. 46th Jpn. Conf. Materials and Environments, JSCE, pp.313-316(1999).
- 14) T. Shinohara, S. Sugi, Y. Miyata, I. Dote and Y. Kuwahara, Proc. 53th Jpn. Conf. Sawage, JSWA, pp.716-718(2016).
- 15) Corrosion Handbook (Jpn.), JSCE, Maruzen, p.71(2000).
- 16) M. Nakatsu and K. Sasahara, *Zairyo-to-Kankyo*, **62**, p.426(2013).
- 17) M. Nakatsu, Proc. 60th Jpn. Conf. Materials and Environments, JSCE, pp.209-212(2013).
- 18) T. Hanya, N. Ogura, *Suisitsuchōsahou* 2nd Ed, Maruzen, p.76(1985).
- 19) M. Nakatsu and W. Oshikawa, Proc. JSCE Materials and Environments 2016, pp.251-254, JSCE(2016).
- 20) Y. Sasaki, W. Oshikawa and T. Shinohara, Proc. 52th Jpn. Conf. Materials and Environments, JSCE, pp.57-58(2005).
- 21) Introduction to Materials Ecology (Jpn.), JSCE, Maruzen, p.256(1995).
- 22) 環境省 平成 27 年度酸性雨調査結果について <http://www.env.go.jp/air/acidrain/monitoring/h27>
- 23) Corrosion Handbook (Jpn.), JSCE, Maruzen, p.158(2000).
- 24) M. Itagaki, *Denkikagakuinpi-dansuhou* 2nd Ed, Maruzen, pp.77-85(2011).
- 25) Y. Hoshi, K. Kawakami, I. Shitanda, M. Itagaki and T. Murakami, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **65**[9] pp.447-452(2014).

(Manuscript received January 7, 2019 ;
in final form June 28, 2019)

要 旨

カーボンのカソード電極とした FeC センサを試作し、屋外環境および恒温恒湿環境におけるセンサ出力挙動について調査をおこなった。屋外試験にて、FeC センサは、FeAg センサとほぼ同等出力を示すが、暴露開始数日間と降雨期間に出力低下となる。FeC センサは、その I - RH 曲線が海塩付着量および湿度増加に伴い電流増加を示すことから、FeAg センサと同様に腐食センサとして機能する。FeAg センサに対する FeC センサの出力は、 $W_s = 10 \text{ g/m}^2$ 、 $RH > 70\%$ で 0.2 倍に低下、同 W_s の $RH < 60\%$ で 0.5~2 倍の同等、また、 $W_s = 0.01 \sim 1 \text{ g/m}^2$ の全湿度域で 0.5~2 倍の同等、 $W_s = 0.001 \text{ g/m}^2$ では全湿度域で検出限界以下である。人工海水中、FeC センサの E_{corr} は、FeAg センサと同程度の -0.65 V であるが、 I_{gal} は $90 \mu\text{A}$ と、FeAg センサ I_{gal} の 1/3 以下に低下する。C 電極は、Ag 電極に比べてカソード電流低下、また、EIS 解析から、 R_{ct} 増加と C_{dl} 低下が確認される。C 電極/液界面における溶存酸素の還元反応において電子授受等に反応抵抗があるものと考えられる。

キーワード ACM センサ, カーボン電極, カソード電極, 人工海水, 屋外暴露試験, 電気化学インピーダンス測定, ガルバニック電流