

大気汚染による金属腐食の研究

古明地 哲人 福島 悠 石黒 辰吉
大平 俊男 山本 洋一* 門井 守夫*

(* 日本大学理工学部)

1 はじめに

大気汚染の影響は動植物等の生物、建築構造物、設備文化財、日用品等の器物に及んでいるがそれらに関する研究はあまり進んではいない。都内においては河川、特に隅田川流域や重化学工業地域において商品、建材等の腐食がひどくなり、大きな損害をもたらしてきた。本研究は大気汚染が金属腐食に与える影響を金属試験片を大気中に暴露することにより調査し、公害防止対策上の資料をうるために、1970年度より当研究所と日本大学理工学部山本洋一教授の研究室との協力のもとに研究調査に着手したのであるが、1971年1月までの調査結果がえられたので報告する。

2 調査実験方法

過去、実施されてきた金属材料の大気暴露試験の例は多くある(1), (2), (3), (4)。しかし大気汚染と金属腐食との関係を調査することを目的として行なった例は少ない(5), (6), (7), (8), (9)。

したがって試験方法も規格化されていないが、本研究においては陸上鉄骨構造物防食研究会の行なった調査実験方法を主に参考にした。

(1) 暴露期間

試験片の種類及び暴露期間は表1に示すとおりである。

(2) 暴露地の選定

大気汚染との関係を調査するためには、大気汚染に関する高度汚染地域、中程度汚染地域、軽度汚染地域、清浄地域について代表的地域を選定し、地域比較を行なう必要がある。1970年度は表2に示すように行なった。

(3) 暴露台設置方法

暴露台製作図を図1に示す。設置場所は、東京タワー225mを除き、他はすべて建物の屋上に設置した。東京タワー225mは鉄塔の塔脚内周に設けられている足場の

表1 金属試料の暴露期間

種類	期間	各1ヵ月	2~11ヵ月	各1ヵ年	2~5年	季節別
鉄鋼		○	○	○	○	○
ステンレス鋼		—	○	○	○	—
アルミニウム		—	○	○	○	—
銅		—	○	○	○	—
亜鉛		—	○	○	○	—

(注) ○印：調査を実施する試料

表2 暴露試験地

	高度汚染地	中程度汚染地域	軽度汚染地域	清浄地
工業地域	城東保健所 ○ 舟渡小学校			
商業地域	東京タワー 25m(○) 125m(○) 225m(○)			
住宅地域		都立衛研 ○		
田園地域				

(注) ○印：東京都大気汚染常時監視点

上に設置した。設置にあたっては、なるべく障害物の影響のないように留意した。暴露台は図1に示すような仕様とし、暴露面は南面、傾き45°に統一した。暴露台への試験片の設置方法を図2に示す。ここで使用する取付金具はすべてニッケルメッキ製品とした。

(4) 金属試験片の種類及び調整法

大気汚染の調査を目的として大気暴露試験を実施した例は少なく、そのために試験片の選定は難しくかつ重要な問題である。本調査における試験片選定の基準としては、①構造物、日用品、機器等に多く使用されている材

図1-1 暴露台製作図(その1)

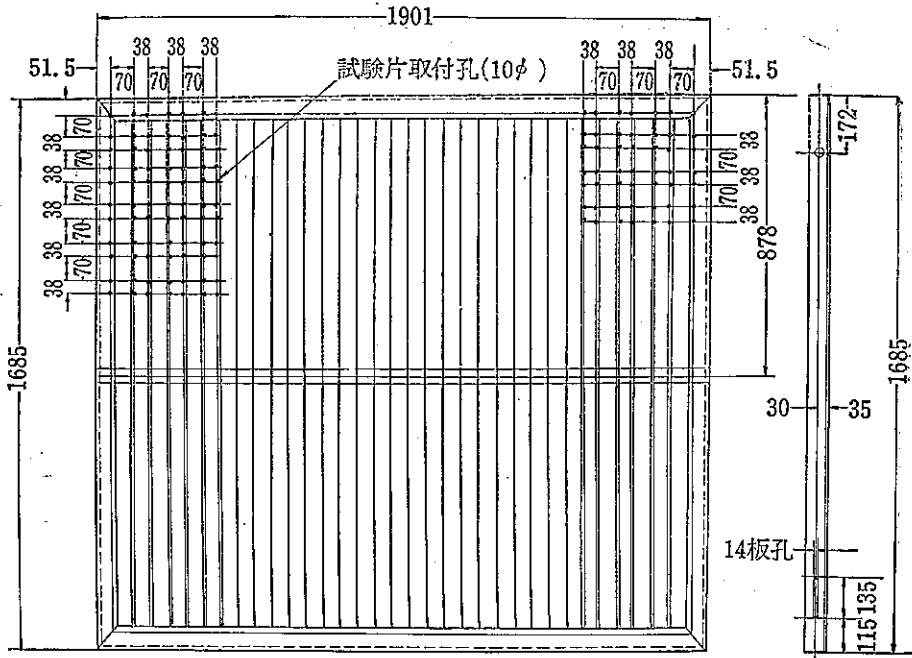


図1-2 暴露台製作図(その2)

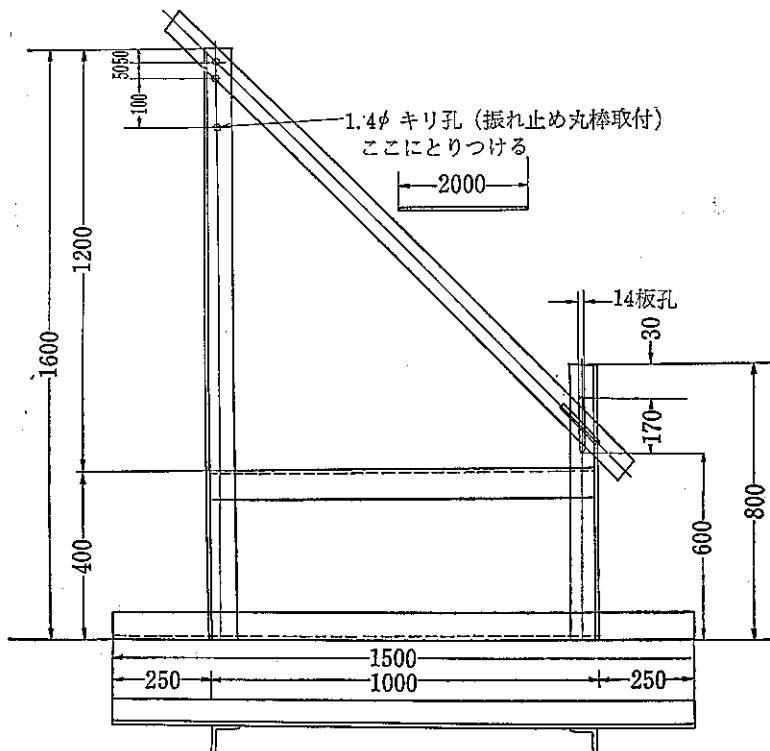


図2 暴露試験片取付要領図

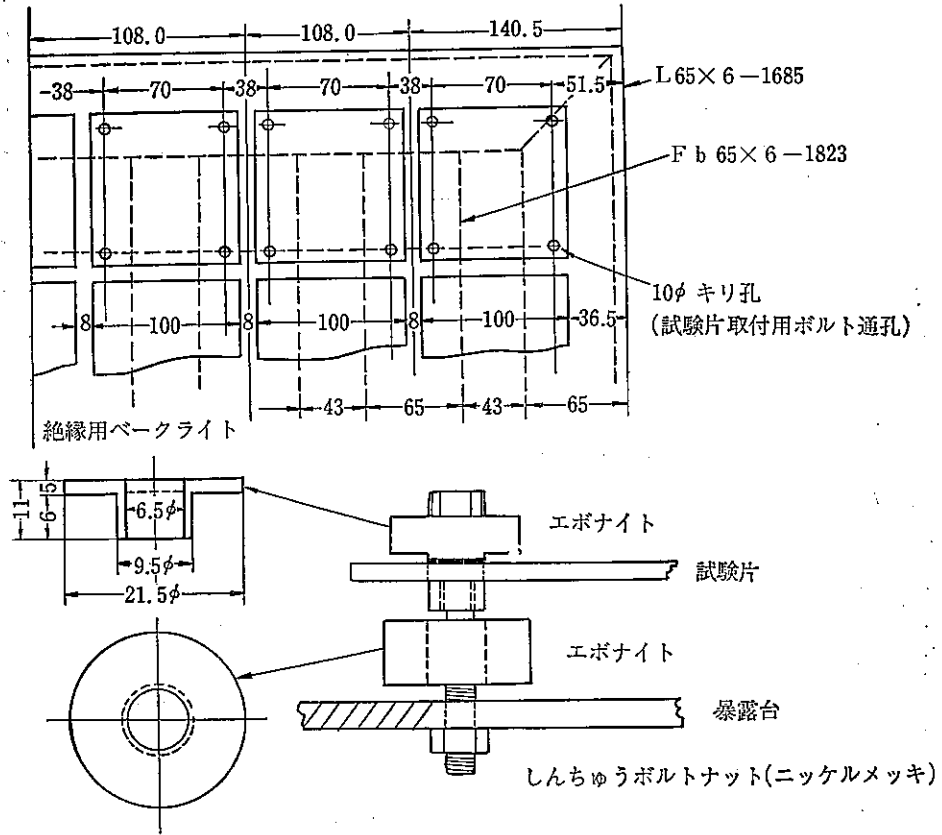


表3 試験片の種類及び調整方法

種類	規格	寸法
鋼	JIS G 3141 (SPCC-B) #400 ミガキ	1.2×100×100 mm
ステンレス スチール	JIS G 4305 (SUS-27) #400 ミガキ	〃
アルミニウム	JIS H 4101 (AIP-1) #600 ミガキ	〃
銅	JIS H 3103(TCUP-1) キョウメンバフ ミガキ	〃
亜鉛	JIS H 4321(ZP) #600 ミガキ	〃

料, ②暴露後の試験片の腐食生成物の試験, 分析等の評価が簡単にできる材料とし, 5種類を選定した。それらの種類, 形状を表3に示す。

(5) 大気汚染質の測定

暴露試験地において大気汚染質の測定を行なった, 測定項目, 測定場所, 測定者を表4に示す。二酸化鉛法¹⁰⁾, 海塩粒子の測定¹¹⁾は筆者等が行なった。

(6) 試験片の調整及びその評価方法

ア 試験片の暴露前処理

試験片は有機溶剤(トリクレン, アセトン等)で脱脂洗浄後エチルアルコールで十分洗浄し, 温風にて速かに乾燥して, デシケータ中に保管する。試験片を取り扱う際は手術用ゴム手を使用して行なう。

イ 秤量

化学天秤を用い0.1mgまで秤量

ウ 腐食生成物の除去方法

暴露試験後の腐食生成物の除去は次のように行なった。

(7) 炭素鋼

表4 大気汚染質測定項目

場所	項目	亜硫酸ガス		窒素酸化物	浮遊粉じん	一酸化炭素	降下ばいじん	温度	湿度	風速	海塩粒子
		導電率法	二酸化鉛法								
城東		◎	○	◎	◎	◎	△	◎	◎	◎	○
舟渡			○								○
衛研		◎	○	◎	◎	◎	△	◎	◎	◎	○
東京タワー	25m	◎	○					◎		◎	○
	125m	◎						◎		◎	
	225m	◎						◎		◎	

(注) ◎……大気汚染総合測定室にて測定
 ○……筆者等の測定
 △……衛研環境課測定

ナイフで腐食生成物を除去し、なお除去のできない部分については、10%クエン酸アンモニウム水溶液の沸とう液中に繰り返し浸漬し除去した。

(イ) ステンレス鋼

濃硝酸で処理した。

(ロ) アルミニウム

濃硝酸で処理した。

(ハ) 銅

リン酸-クロム酸混液で処理した。

(ニ) 亜鉛

80°C クロム酸水溶液で処理した。

なお、(ア)~(イ)の処理により侵食度を求める際には、それぞれについてブランクテストを行ない測定値の補正を行なった。

エ 腐食生成物の化学分析

(イ) 全鉄、2価の鉄、3価の鉄についてはキレート分析により行なった。

(ロ) 硫酸イオン、塩素イオンの分析は吸光光度法により行なった。

(ハ) 水分測定は、105°~110°C 恒温電気乾燥機を用いた。

(ニ) 灼熱減量は電気炉で1,100°Cにて行なった。

(イ) 侵食度の計算

腐食生成物を除去した後、秤量し、次式により、侵食度を求めた。

$$\text{侵食度(mm/year)} = \frac{\text{腐食減量} \times 12 / \text{暴露月数}}{\text{試験片の表面積} \times \text{密度}} \times 10$$

計算に用いた密度は下記のとおりである。

炭素鋼7.86

(イ) エリクセン値*

JIS-B-7729 エリクセン試験機により測定した。

* エリクセン値とは板の強度試験値の一種である。

(ロ) 赤外分光分析, X線回折

α -FeOOH, β -FeOOH, γ -FeOOH, Fe₃O₄ その他の化合物について行なった。

3 調査結果及び考察

表5に大気汚染質測定結果, 金属腐食試験結果を示す。

(1) 大気汚染質測定結果と炭素鋼の侵食度(以後侵食度という)の関係

ア 亜硫酸ガス濃度(SO₂)と侵食度

亜硫酸ガス濃度測定結果を表5に示す。二酸化鉛法(PbO₂法)の測定結果についていえば、5ヵ月間の平均値で舟渡1.58, 城東1.02, 衛研0.33であり舟渡が最高値を記録している。次に図3に侵食度-SO₂(PbO₂法)の関係を示す。全体的にみると両者の関係はバラツキが多くなんの規則性も見出せない。しかし、図3に示すように、図中のそれぞれの点に添字として各月の名称を付すと、同一月の点はある程度の直線性を示すことがわかる。たとえば9月は傾きが小さい原点付近を通る直線となると思われる。同様に月別に図中の点を分離して考えると、夏に近い月は傾きが小さく冬に近づくのに従い傾きが大きくなる。いいかえれば、夏に近い月はSO₂濃度が腐食速度に大きな影響をおよぼし、冬に近づくともSO₂

表5 金属腐食試験結果と大気汚染質測定結果

場所	項目	月				1971年1	平均
		1970年9月	10	11	12		
城	侵食度(A) (毎月々)	2.43	1.84	0.63	0.43	0.17	1.10
	2価の鉄(表) (裏)	0.19 0.14	0.55 0.31	2.76 0.15	0.55	0.25	
	3価の鉄(表) (裏)	61.82 62.35	60.50 61.54	61.13 61.32	61.13	61.25	
	金・鉄(表) (裏)	62.01 62.49	61.05 61.85	63.89 61.47	61.68	61.50	
	水分量(表) (裏)	4.86 4.03	5.30 5.41	5.19 5.17	3.33	6.68	
舟	A	2.43	1.92	0.83	0.60	0.33	1.20
	B	0.91 0.32	3.12 3.95	0.30 1.04	1.23	1.23	
	C	60.85 62.34	58.72 58.68	61.54 62.25	60.12	60.12	
	D	61.76 62.66	61.84 62.63	61.84 63.29	61.35	61.35	
	E	4.70 4.11	4.80 4.92	5.44 5.35	3.31	7.82	
渡	A	1.78	1.50	0.60	0.53	0.13	0.91
	B	0.46 0.04	0.70 0.36	0.49 0.02	0.36	0.36	
	C	59.93 61.58	59.38 60.18	61.09 61.40	60.55	60.55	
	D	60.39 61.62	60.08 60.54	61.58 61.42	60.91	60.91	
	E	4.97 4.39	5.48 5.62	5.19 5.26	4.14	9.19	
東京 タ ワ 1	A	1.19	0.83	0.46	0.22	0.08	0.56
	B	1.01 0.22	0.31 0.20	0.35 0.29	0.20	0.20	
	C	58.72 60.15	62.02 61.08	59.54 60.56	58.49	58.49	
	D	59.73 60.37	62.32 61.28	59.89 60.85	58.69	58.69	
	E	4.92 5.00	5.85 5.81	6.41 6.31	5.15	7.76	
東京 タ ワ 1	A	1.84	1.33	—	0.47	0.21	0.96
	B	1.35 0.40	0.12 0.12	—	0.84	0.84	

場所	項目	月				1971年1	平均
		1970年9月	10	11	12		
25m	C	59.72 61.04	61.06 62.21	—	58.96	58.96	
	D	61.07 61.44	61.18 62.33	—	59.80	59.80	
	E	4.82 4.45	4.90 5.00	—	4.47	8.55	
衛 研	A	1.42	1.28	0.50	0.35	0.14	0.74
	B	0.24 0.05	0.74 1.87	2.09 1.87	0.66	0.64	
	C	60.67 61.99	60.11 60.79	61.71 60.97	61.22	61.24	
	D	60.91 62.04	60.85 62.66	63.80 62.84	61.88	61.88	
	E	5.02 4.99	5.20 5.19	5.31 5.72	3.42	6.74	
城 東	亜硫酸ガス (PbO ₂ 法) (SO ₂ mg/day 100cm ² PbO ₂)	0.98	1.20	1.04	1.24	0.64	1.02
	導電率法 SO ₂ (pphm)	4.6	5.4	5.7	7.0	4.3	5.4
	海塩粒子 (NaCl mg/day m ²)	—	—	2.59	2.43	2.00	2.4
	降下ばいじん (t/km ²)	16.3	12.8	18.7	17.4	23.4	17.7
	浮遊粉じん (mg/100m ³)	14.0	15.0	15.7	23.3	12.7	16.1
	一酸化窒素 (NO) (pphm)	5.2	5.8	8.2	14.7	8.0	8.4
	二酸化窒素 (NO ₂) (pphm)	2.2	3.3	3.5	5.6	5.6	4.0
一酸化炭素 (CO) (ppm)	1.8	1.9	2.1	2.6	2.2	2.1	
舟	SO ₂ (PbO ₂ 法)	0.66	0.57	2.33	1.95	2.38	1.58
渡	海塩粒子	—	—	8.14	6.65	6.11	7.00
東京 タ ワ 1	SO ₂ (PbO ₂ 法)	—	—	—	—	1.31	—
	SO ₂ (導電率法)	—	8.7	10.1	13.8	7.4	10.0
	海塩粒子	—	—	5.05	4.09	4.73	4.6
25m	SO ₂ (PbO ₂ 法)	0.1	0.32	0.35	0.43	0.54	0.33

場所	項目	月					平均
		1970年9月	10	11	12	1971年1	
衛研	SO ₂ (導電率法)	2.2	2.6	2.3	3.0	1.8	2.4
	海塩粒子	—	—	1.58	1.37	1.11	1.4
	降下ばいじん	9.1	10.3	12.4	10.4	15.6	11.6
	浮遊微粒子	11.0	12.0	30	9	16.0	15.6
	NO	3.0	4.7	3.8	6.9	2.9	4.3
	NO ₂	3.0	5.1	3.1	5.6	6.9	4.7
東京管区気象台気象観測値	CO	0.9	1.4	1.7	4.8	2.5	2.3
	気温(°C)	24.0	17.2	12.3	6.8	5.1	
	湿度(%)	73	71	61	54	49	
	風速(m/s)	3.4	3.3	3.8	3.0	4.0	
	降水量(mm)	86.0	98.5	144.5	41.0	32.0	

(注) 1970年12月より B, C, D, E について(表), (裏)別々に分析せず腐食生成物の総量について行なった。

濃度の影響が小さくなることを示している。データ数が少ないので数理統計による解析は行なわれないが、現在までに腐食速度と大気汚染質濃度、気象観測値との関係をあらわすいくつかの試験式の記述がなされてきた。その例として Seredal¹²⁾、尾間¹³⁾ 等の式がある。これらの実験式中にはいずれも、大気汚染質として、SO₂濃度の項を有しており、しかも重要な項となっている。今後さらに多くのデータがえられれば、都内における腐食速度と気象要素(大気汚染質の要素も含む)との関係式をうることも可能であろう。侵食度の5ヵ月平均値についていえば、舟渡 $1.2 \times 10^{-2} \times \text{mm/month}$ (以後単位は省略)、城東1.10、東京タワー-225m 0.96、東京タワー-25m 0.91、衛研0.74、東京タワー-125m 0.56である。ここで東京タワー-125m が最低値を示すのは、暴露台の設置場所の上部と右側面に障害物があるためと考えられる。他の5ヵ所については障害物は存在せず、同一の暴露条件とみ

なすことが可能であろう。SO₂濃度と侵食度の結果は上述のように同一の傾向を示している。

イ 海塩粒子と侵食度の関係

チオンアン酸第二水銀法による塩素イオンの測定を便宜上、海塩粒子の測定と呼ぶことにする。測定結果を表5に、侵食度—海塩粒子の関係を図4に示す。PbO₂法のSO₂濃度の場合と同様にデータ数が少なく短期間のため解析は十分に行なうことはできないが、11~1月の3ヵ月間のみの比較では、3ヵ月平均値で舟渡7.0 (NaCl mg/day·m²)、東京タワー-25m 4.6、城東2.4、衛研1.4となる。

SO₂の場合と異なるのは城東と東京タワー-25mとの測定値の関係が逆転していることである。図4については図3の場合と同様の傾向を示している。

ウ 気象要素と侵食度の関係

表5に東京管区気象台の気象観測値を示し、図5、6、7に侵食度と気温、湿度、降水量との関係を示す。図5に示すように気温との関係は、最も明瞭に侵食度と一次の関係をもつと思われる。相対湿度との関係については図6に示すように原点を通る一次式としての関係はもっていないと考えられる。降水量については図7に示すように、11月の降水量が多いにもかかわらず、侵食度は小さい。このことは、腐食に関しては、試験片の表面のぬれ時間が重要な問題として考えられていることに関係があると考えられる¹⁴⁾。

エ その他の汚染質と侵食度の関係

アで述べたように暴露試験5ヵ月の結果から、侵食度は舟渡がもっとも大きく、以下、城東、東京タワー-225m、東京タワー-25m、衛研、東京タワー-125mの順位になる。

以下その他の大気汚染質との関係について考察すると、降下ばいじん総量については城東の5ヵ月平均17.7 t/km²、同じく衛研11.6 t/km²、また浮遊粉じんについては城東16.1 mg/100m³、衛研15.6 mg/100m³、NO(一酸化窒素)、城東8.4 ppbm、衛研4.3 ppbm、NO₂(二酸化窒素)、城東4.0 ppbm、衛研4.3 ppbm、CO(一酸化炭素)、城東2.1 ppm、衛研2.3 ppmである。ここで記した5ヵ月平均値は、城東、衛研のみの値であり、期間的にもデータ数においても、不十分であり、詳しい比較は不可能であるが、その範囲で考えると、侵食度とパラレルな関係

図3

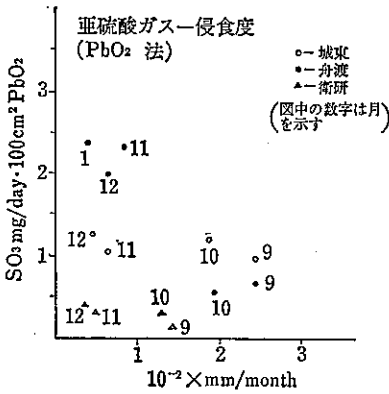


図4

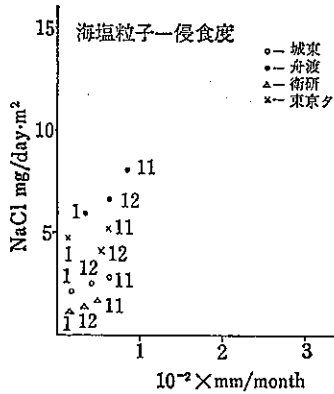


図5

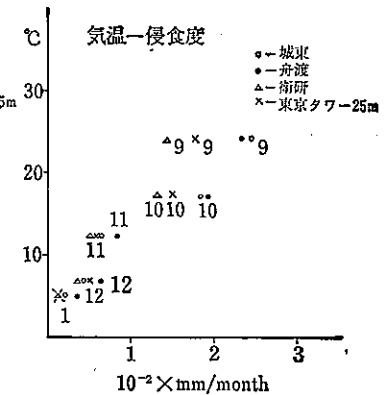


図6

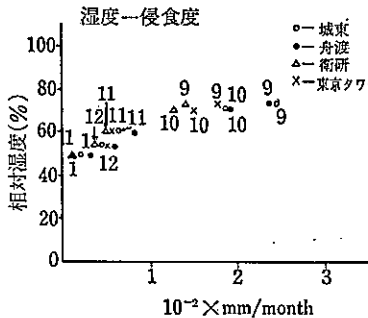
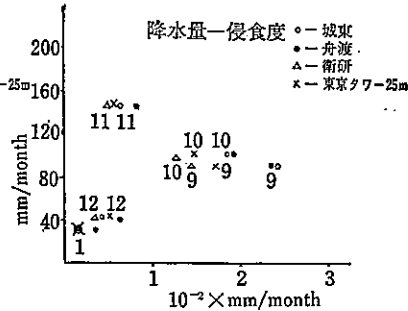


図7



があると思われる汚染質は、降下ばいじん総量、浮遊粉じんNOである。

腐食生成物に関するデータは侵食度の他に表5に示すように全鉄(%), 2価の鉄(%), 3価の鉄(%), 水分量(%), エリクセン値を測定分析したが、汚染質濃度、気象要素との関係を論じるに十分なデータはえられなかった。また、本報では鉄以外の試験片については、詳しく報告するまでにいたっていない。ただ外観々察のみからいえば鋼の侵食度の場合と同様に、舟渡は腐食の進行がもっとも早く、たとえば5カ月暴露後の銅板の変色は黒褐色であり、試験片の周辺がわずかに緑色をおびていた。一般に銅の大気腐食による変色は、20年後ぐらいにいわゆる緑青を生じ緑色になるが、工業地域においては、1~2年で緑青を生じるように思われる。舟渡の例はそれを示している。ステンレス鋼、亜鉛、アルミニウムも舟渡の場合、とくに他より変色が早いように思われる。城東、東京タワー-25mの腐食状態は、舟渡に比し、やや軽度であり、衛研はそれよりさらに軽度の腐食状態

であるといえる。とくに銅、ステンレス鋼については表面光沢の減衰が少ないといえる。

4 おわりに

(1) 調査方法について

地域比較をさらに改善するために清浄地域、工業地域に試験地を増設する必要がある。試験片の選択を考慮する。大気汚染質の測定を拡充する。

(2) 調査結果について

炭素鋼については、5カ月間の暴露試験結果から地域差がかなり明瞭にえられた。侵食度についていえば、舟渡がもっとも腐食速度が速く次に城東、東京タワー-25m、東京タワー-225m、衛研のように遅くなる事が示された。大気汚染質の測定結果と対比して考察してみるとかなりよい一致を示した。ステンレス鋼、アルミニウム、銅、亜鉛については、短期間のため、明瞭な地域差を示すまでにいたらなかった。今後長期間の暴露試験結果をえて、さらに詳しいデータ解析を行なう予定である。

参 考 資 料

- 1) 陸上鉄骨構造物防食研究会報告 (昭和43年3月)
- 2) 渡金技術研究会報告 (昭和44年11月)
- 3) 大阪市総合計画局公害対策部報告 (昭和45年3月)
- 4) H. H. Uhlig : The Corrosion Handbook, 121 (1966)
- 5) 北川, 林, 増野 : 山口医大産業医学研究所年報, 4号, 85~90 (1956)
- 6) F. H. Haynie, J. B. Upham : Mater. Prot. Perform., 9, No. 8, 35~40 (1970)
- 7) 大川, 吉田 : 公衆衛生学会昭和46年度年会予稿集, 665 (1971)
- 8) 青山, 阿部, 滝永, 矢野 : 第18回腐食防食討論会予稿集, C-303, (1971)
- 9) 寺部, 原, 大道, 防錆管理, 5, No. 6, 1~8 (1961)
- 10) 中野, 山崎, 泉川 : 東京都立衛生研究所年報18別冊, 128, (1966)
- 11) JIS-H 0521 (1967)
- 12) P. J. Sereda : Ind. Eng. Chem., 52, 157 (1960)
- 13) 尾間, 菅野, 平井 : 防食技術, 14, No. 1, 16, (1965)
- 14) 伊藤 : 腐食科学と防食技術, 476 (1969)