

11. 大気汚染による金属腐蝕調査

落井 勅, 坪内 彰, 安井 新

I 緒 言

本調査は、大気汚染を全般的に把握するための一つの指標として、鉄板及び銅板の2種類の金属板を大気中に暴露し、これらの腐蝕の程度を量的に評価することを目的として実施してきた。

本年度においては、6地点で調査を実施したのでその結果を報告する。

II 調査方法

1. 調査地点

調査は、次の6地点で実施し、地点の略図を図-1に示す。

- (1) 武生市味真野(以下、味真野と略)
- (2) 春江町大石小学校(以下、春江町と略)
- (3) 福井市原目町福井県公害センター(以下、公害センターと略)
- (4) 敦賀市気比中学校(以下、敦賀市と略)
- (5) 三国町三国西小学校(以下、三国町と略)
- (6) 福井市大年本郷公民館(以下、本郷と略)

調査地点のうち、(1)~(4)は昨年度も調査したが、本年度はこの4地点に加え、日本海に面した三国町(5)と山間部にあって大気汚染の比較的少ないと考えられる本郷(6)を新設して調査を実施した。

2. 暴露金属の種類と形状

(1) 鉄 板

材料としてJIS規格のSPCC-B(厚さ0.5mm)を用い、100(mm)×100(mm)に切断し、更に固定用の穴(直径10mm)を2カ所あけたものを暴露試料とした。

(2) 銅 板

材料としてJIS規格のTCUP-1を鉄と同様に加工して暴露用試料とした。

3. 調査期間

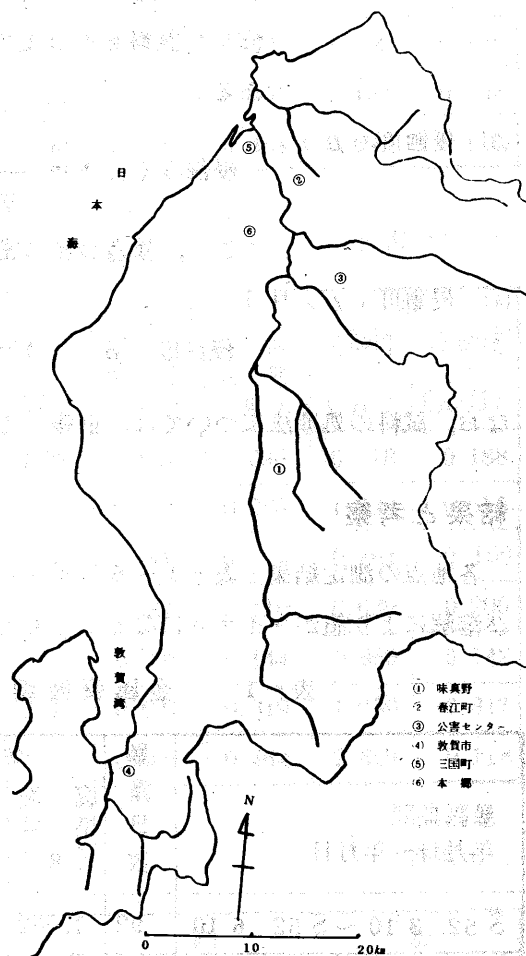


図-1 測定地点図

本調査は昭和50年12月より継続しており、本年度においては、3ヶ月、6ヶ月、1年、2年及び3年の暴露間隔で調査を実施し、本報告には本年度中に回収した試料の結果を記載した。

4. 調査項目及び算出方法

調査項目及び算出方法の概略は次のとおりである。

(1) 腐蝕増量； 腐蝕増量＝（暴露後の重量）－（暴露前の重量）

(2) 腐蝕減量； 腐蝕減量＝{（暴露前の重量）－（処理後の重量）}－（空試験値）

ここで、処理後の重量とは、鉄板の試料については、腐蝕生成物を削除した後10%クエン酸アンモニウム溶液にて、また銅板の試料については、暴露した試料をそのまま塩酸（1+3）溶液にてそれぞれ処理した後の重量である。

(3) 侵蝕度（ μ ）；

$$\text{侵蝕度}(\mu) = \frac{\text{腐蝕減量}(g)}{\text{暴露表面積}(cm^2) \times \text{暴露金属の密度}(g/cm^3)} \times 10^4$$

ここで、暴露金属の密度として、Fe 7.86，Cu 8.92を採用した。

(4) 侵蝕度（ μ /月）

$$\text{侵蝕度}(\mu/\text{月}) = \text{侵蝕度}(\mu) \times \frac{30(\text{日})}{\text{暴露日数}(\text{日})}$$

なお、試料の処理法については、前報¹⁾で報告済みなので割愛した。

結果と考察

各地点の測定結果を表-1～6に示す。ただし、腐蝕増量に関しては、腐蝕生成物のはく離及び溶解により値がマイナスになることもあったので参考値にとどめた。

表-1 金属腐蝕調査結果 味真野

暴露期間 年月日～年月日	暴露 日 数	鉄 板				銅 板			
		腐蝕 増 量 (g)	腐蝕 減 量 (g)	侵蝕度 (μ)	侵蝕度 (μ /月)	腐蝕 増 量 (g)	腐蝕 減 量 (g)	侵蝕度 (μ)	侵蝕度 (μ /月)
S 52. 3.10～S 52. 6.10	92	1.372	2.664	18.30	5.97	0.066	0.296	1.792	0.584
" 6.10～" 9.12	94	0.985	2.998	20.65	6.59	0.021	0.503	3.047	0.972
" 9.12～" 12. 9	88	1.567	4.050	27.83	9.49	0.086	0.473	2.866	0.977
" 12. 9～S 53. 3.15	96	0.647	4.099	28.13	8.79	0.073	0.342	2.068	0.646
S 51.12. 7～S 52. 6.10	185	0.549	4.759	32.69	5.30	0.112	0.390	2.361	0.383
S 52. 6.10～12. 9	182	0.498	5.443	37.40	6.16	0.108	0.540	3.574	0.589
S 50. 6.30～S 52. 6.10	711	-4.511	11.937	90.14	3.80	0.265	1.030	6.233	0.263

表-2 金属腐蝕調査結果

春江町

暴露期間 年月日～年月日	暴露 日数	鉄板				銅板			
		腐蝕 増量 (g)	腐蝕 減量 (g)	侵蝕度 (μ)	侵蝕度 (μ /月)	腐蝕 増量 (g)	腐蝕 減量 (g)	侵蝕度 (μ)	侵蝕度 (μ /月)
S 52. 3.10～S 52. 6. 9	91	1.093	1.915	13.16	4.34	0.020	0.108	0.652	0.215
" 6. 9～" 9.12	95	1.251	1.634	11.23	3.55	0.027	0.153	0.926	0.292
" 9.12～" 12. 9	88	0.991	2.277	15.69	5.54	0.020	0.110	0.667	0.227
S 52.12. 9～S 53. 3.15	96	1.305	2.988	20.53	6.42	0.015	0.140	0.842	0.263
S 51.12. 7～S 52. 6. 9	184	-0.128	4.001	27.49	4.48	0.016	0.188	1.139	0.188
S 52. 6. 9～" 12. 9	183	0.989	2.642	18.15	2.98	0.030	0.200	1.209	0.198
S 50.12. 8～S 52. 4.11	484	-1.189	6.334	47.83	2.93	-0.019	0.325	2.164	0.134
S 50.12. 8～S 52.12. 9	732	-2.956	6.227	47.02	1.93	-0.030	0.405	2.696	0.110

表-3 金属腐蝕調査結果

公害センター

暴露期間 年月日～年月日	暴露 日数	鉄板				銅板			
		腐蝕 増量 (g)	腐蝕 減量 (g)	侵蝕度 (μ)	侵蝕度 (μ /月)	腐蝕 増量 (g)	腐蝕 減量 (g)	侵蝕度 (μ)	侵蝕度 (μ /月)
S 52. 3.10～S 52. 6.10	92	0.924	1.487	10.22	3.38	0.011	0.096	0.578	0.188
" 6.10～" 9.12	94	1.104	1.773	12.18	3.39	0.041	0.286	1.734	0.553
" 9.12～" 12. 9	88	1.140	1.995	13.71	4.67	0.005	0.077	0.464	0.158
S 52.12. 9～S 53. 3.15	96	1.078	2.230	15.78	4.93	0.007	0.110	0.639	0.200
S 51.12. 8～S 52. 6.10	184	0.800	2.903	19.94	3.25	0.008	0.144	0.869	0.142
S 52. 6.10～S 52.12. 9	182	1.770	2.029	13.94	2.30	0.031	0.319	1.930	0.317
S 50. 6.24～S 53. 6.10	717	-1.382	7.437	56.16	2.35	-0.061	0.464	2.809	0.118

表-4 金属腐蝕調査結果

敦賀市

暴露期間 年月日～年月日	暴露 日数	鉄板				銅板			
		腐蝕 増量 (g)	腐蝕 減量 (g)	侵蝕度 (μ)	侵蝕度 (μ /月)	腐蝕 増量 (g)	腐蝕 減量 (g)	侵蝕度 (μ)	侵蝕度 (μ /月)
S 52. 3.10～S 52. 6.10	92	0.973	1.643	11.29	3.68	0.007	0.070	0.424	0.138
" 7. 7～" 9.30	85	1.021	1.310	9.00	3.09	0.008	0.063	0.381	0.135
S 52. 9.30～S 53. 1. 6	98	1.071	2.021	13.88	4.25	0.005	0.068	0.412	0.126
S 51.12.10～S 52. 6.10	182	1.293	2.752	18.91	3.12	0.026	0.154	0.920	0.152
S 52. 7. 7～S 53. 1. 6	183	1.144	2.748	18.88	3.09	0.004	0.102	0.617	0.101

表-5 金属腐蝕調査結果

三国町

暴露期間 年月日～年月日	暴露 日数	鉄板				銅板			
		腐蝕 増量 (g)	腐蝕 減量 (g)	侵蝕度 (μ)	侵蝕度 (μ /月)	腐蝕 増量 (g)	腐蝕 減量 (g)	侵蝕度 (μ)	侵蝕度 (μ /月)
S 52. 6. 9～S 52. 9. 11	94	1.051	1.696	11.65	3.72	0.036	0.247	1.465	0.468
" 9. 11～" 12. 9	89	1.098	1.889	12.98	4.38	0.014	0.092	0.558	0.188
S 52.12. 9～S 53. 3. 15	96	1.063	2.452	16.85	5.27	0.028	0.141	0.881	0.275
S 52. 6. 9～S 52.12. 9	183	1.599	2.135	14.71	2.41	0.045	0.276	1.709	0.280

表-6 金属腐蝕調査結果

本郷

暴露期間 年月日～年月日	暴露 日数	鉄板				銅板			
		腐蝕 増量 (g)	腐蝕 減量 (g)	侵蝕度 (μ)	侵蝕度 (μ /月)	腐蝕 増量 (g)	腐蝕 減量 (g)	侵蝕度 (μ)	侵蝕度 (μ /月)
S 52. 6.10～S 52. 9.12	94	0.898	1.414	9.71	3.10	0.021	0.157	0.960	0.306
" 9.12～" 12. 9	88	1.206	1.945	13.36	4.55	0.014	0.102	0.616	0.210
S 52.12. 9～S 53. 3. 15	96	1.070	1.926	13.24	4.14	0.019	0.138	0.836	0.261
S 52. 6.10～S 52.12. 9	182	1.692	2.316	15.91	2.62	0.030	0.223	1.347	0.222

1. 年平均値

昭和51年度と昭和52年度における3ヶ月及び6ヵ月暴露試料の侵蝕度(μ /月)の年平均値を表-7に示す。

表-7 年平均値

(侵蝕度： μ /月)

暴露 期間	年度	地点 試料		味真野		春江町		公害センター		敦賀市		三国町		本郷	
		鉄板	銅板	鉄板	銅板	鉄板	銅板	鉄板	銅板	鉄板	銅板	鉄板	銅板	鉄板	銅板
3ヶ月 暴露	昭和51年度	5.44	0.591	4.32	0.220	3.73	0.262	4.41	0.141	—	—	—	—	—	—
	昭和52年度	7.71	0.795	4.96	0.249	4.21	0.274	3.67	0.133	4.46	0.310	3.93	0.259	—	—
6ヶ月 暴露	昭和51年度	(3.20)	(0.534)	3.40	0.182	2.68	0.247	3.57	0.118	—	—	—	—	—	—
	昭和52年度	5.73	0.437	3.70	0.193	2.78	0.230	3.11	0.127	(2.41)	(0.280)	(2.62)	(0.222)	—	—

備考 三国町、本郷は昭和52年6月より開始

()は、1試料のみの値

3ヶ月暴露試料における年平均値では敦賀市を除いて昭和51年度より昭和52年度が、若干高い傾向がみられたが、その差はわずかである。6ヶ月暴露試料においては、年度差はみられなかった。ここで、本県における侵蝕度(μ /月)を他地域との比較のために、東京都のデータ²⁾(昭和45年9月～昭和46年12月)より算出した鉄板の侵蝕度(μ /月)を次に示す。

舟渡小学校 3ヶ月暴露 10.28 6ヶ月暴露 6.84

都立衛生研究所 3ヶ月暴露 7.09 6ヶ月暴露 4.60

これらの値と比較すると、近くに硫化水素及び硫黄酸化物を排出する工場がある味真野においては、東京都と同程度であるが、他の地点は東京都より低い値であった。6ヵ月以上の暴露試料についての検討は、データ数がそろった段階で比較検討してみたい。

2. 季節変化

3ヶ月暴露試料の侵蝕度(μ /月)を季節ごとにプロットし、図-2及び3に示す。

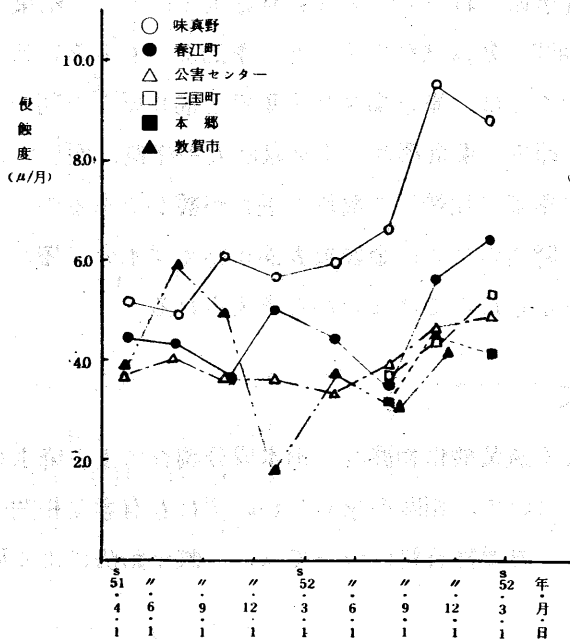


図-2 侵蝕度の季節変化(鉄板)

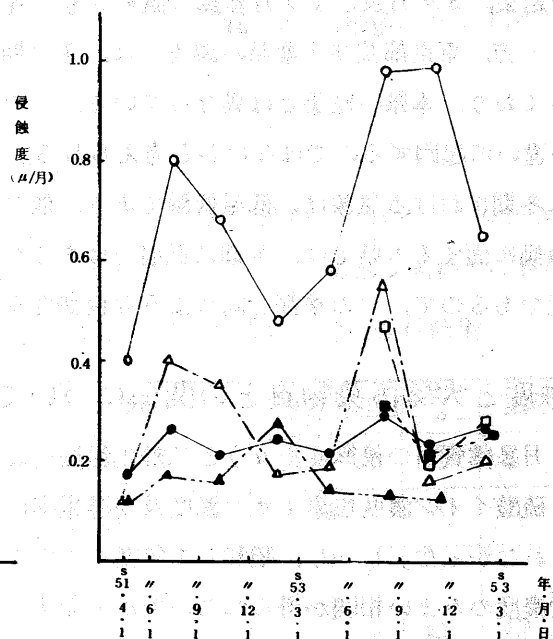


図-3 侵蝕度の季節変化(銅板)

銅板については、6月から9月の侵蝕度(μ /月)が、他の時期の侵蝕度(μ /月)よりも高い傾向を示しているように考えられる。しかし、鉄板の試料についてはこの傾向はみられなかった。

そこで、3ヶ月暴露試料について季節変化があるかどうかを平均値の差の検定によって確認を行った。結果を表-8と9に示す。但し、計算に用いた値は、昭和52年度までの味真野、春江町、公害センター、敦賀市におけるデータであり、春、夏、秋及び冬とは、それぞれ6、9、12及び3月に回収した試料とした。また、参考までに、昭和51年度までに実施した1ヶ月暴露の試料についても同様の季節に区分して平均値の差の検定を行ったので表-10と11に示す。

表-8 平均値の差の検定
3ヶ月暴露(鉄板)

季節	季節	春	夏	秋	冬
春 (n=8, $\bar{x}=4.29$)			--	--	--
夏 (n=10, $\bar{x}=4.31$)				--	--
秋 (n=10, $\bar{x}=5.11$)					--
冬 (n=11, $\bar{x}=5.08$)					

表-9 平均値の差の検定
3ヶ月暴露(銅板)

季節	季節	春	夏	秋	冬
春 (n=8, $\bar{x}=0.243$)			--	--	--
夏 (n=10, $\bar{x}=0.436$)				--	--
秋 (n=10, $\bar{x}=0.329$)					--
冬 (n=11, $\bar{x}=0.291$)					

-- ; 有意水準1%で差なし

表-10 平均値の差の検定

1ヶ月暴露(鉄板)

季節	季節	春	夏	秋	冬
春 (n=16, x=4.82)		--	--	--	--
夏 (n=12, x=5.79)			--	--	--
秋 (n=12, x=5.65)				--	--
冬 (n=21, x=5.10)					--

-- ; 有意水準1%で差なし

表-11 平均値の差の検定

1ヶ月暴露(銅板)

季節	季節	春	夏	秋	冬
春 (n=16, x=0.356)		--	--	--	--
夏 (n=14, x=0.589)			--	--	--
秋 (n=12, x=0.502)				--	--
冬 (n=21, x=0.414)					--

-- ; 有意水準5%で差なし

その結果、3ヶ月及び1ヶ月暴露の試料とも、各季節においていずれも有意差なしという結果であった。一方、東京都及び千葉県²⁾³⁾の調査では、冬の期間の暴露試料の値は他の季節よりも非常に低い値となっており、本県の結果とは異なっている。このことは、東京都及び千葉県と福井県との間の気象条件の違いに起因するのではないかと考えられる。即ち、東京都及び千葉県は太平洋側に面しているために冬期における気象は、低温低湿であり、他の季節に比較して腐蝕の進行が緩やかであるのに対し日本海側に面する本県では、冬期に低温ではあるが降雪のために金属板表面が絶えず水分に覆れている状態であるので、他の季節と同じような侵蝕度を示したのではないかと考えられる。

3. 侵蝕度と大気汚染物質との関係について

3ヶ月暴露資料の侵蝕度(μ)と二酸化鉛法による硫黄酸化物濃度、雨水成分調査による降水量、PH、硫酸イオン濃度塩素イオン濃度及び導電率について、相関を求めたがいずれも有意な相関関係は得られなかった。しかし、昭和51年度までの1ヶ月暴露資料については、二酸化鉛法による硫黄酸化物濃度のみよい相関が得られたので次に記す。

$$\text{鉄板の侵蝕度}(\mu) = 9.20 \times (\text{SO}_3)^* + 2.91 \quad r = 0.686 (n = 51)$$

$$\text{銅板の侵蝕度}(\mu) = 1.43 \times (\text{SO}_3)^* + 0.049 \quad r = 0.592 (n = 51)$$

(SO_3)^{*}; 二酸化鉛法による硫黄酸化物濃度(単位 $\text{mgSO}_3/100\text{cm}^2 \cdot \text{PbO}_2/\text{day}$)

(味真野、春江町、公害センター及び敦賀市のデータを使用し、計算を行った)

1ヶ月の暴露資料においては、二酸化鉛法による硫黄酸化物濃度との相関は高く、3ヶ月暴露においては相関が低くなるという結果は、暴露期間が長期にわたる場合には、腐蝕の進行形態が、いおう酸化物などが関与する表面接触反応による律速段階から、内部拡散による律速段階へと移行していくためではないかと考えられる。

一方、大気汚染の比較的少ないと考えられる本郷において味真野を除く地点と同程度の数値が得られていることから、汚染物質による侵蝕度の調査に加えて、例えば、降雨量や降雨時間、あるいは試料表面のぬれている時間や日射量を測定することにより、雨水による侵蝕度への影響を把握することも必要だと考えられる。

4. X線回折法による腐蝕生成物の成分分析

X線回折装置を用いて鉄板と銅板の試料の一部について、腐蝕生成物の分析を行ったので以下にそ

の概要を述べる。

(1) X線回折装置 ; 島津自記X線分析装置 GX-3型を用い、鉄板試料には鉄、銅板試料には銅のX線管球を用いた。

(2) 前処理

鉄板 ; 鉄板より削り落した腐蝕生成物をメノウ乳鉢で粉碎均一化したのちガラス試料板につめて分析用試料とした。

銅板 ; 暴露後の試料を50mm×30mmの大きさに切断して分析用試料とした。

(3) 定性分析

X線回折装置にて記録されたチャート上からピークの位置を読みとり、 $2\theta - d$ 対照表⁵⁾によって 2θ を結晶面間隔 d に変換し、Indexを用いて化合物を推定した後、ASTMカードにて確認を行った。

(4) 結果

腐蝕生成物の定性分析の結果を表-12に示す。

鉄板の試料については、 $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ が3地点とも検出されたが、 $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ は、味真野の試料で検出されたにすぎず、前の2つの腐蝕生成物とは異なる結果である。

表-12 腐蝕生成物の定性分析結果

銅板の試料については、全地点とも Cu_2O 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、及び $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ が検出された。これらのうち、 $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ は緑青の一種であり、不動態として銅の表面を覆い銅自体を保護する。このために、長期暴露の試料では、鉄板よりも銅板の方が侵蝕の進行速度が遅くなると考えられる。

試料	化 合 物	味真野	春江町	公害センター	三国町	本郷
鉄板	$\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	◎	◎	◎		
	$\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	△	△	△		
	$\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$	○	×	×		
銅板	Cu_2O	◎	◎	◎	◎	◎
	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	○	○	○	○	○
	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	△	△	△	△	△

◎ ; 強いピーク

○ ; 少し強いピーク

△ ; 弱いピーク

× ; 不検出

本年度の調査では、X線回折装置を用いて腐蝕生成物の同定のみを実施した結果、鉄板の試料では硫黄を含む化合物は検出されなかったが、銅板の試料では硫黄を含む化合物が検出された。この相違は、鉄板と銅板において腐蝕の進行形態に差があることに起因していると考えられる。今後の調査では腐蝕生成物の定量も実施し、腐蝕の進行形態を究明していきたい。

Ⅳ 結 語

県内6地点において、鉄板及び銅板の試料を暴露し、腐蝕増減量を測定することにより以下の知見を得た。

(1) 味真野においては、鉄板、銅板とも他の地域よりも腐蝕の進行が早い。

3ヶ月暴露資料では、昭和51年度よりも昭和52年度の値が若干高い傾向を示したが、その差は小さい。6ヶ月暴露資料では、昭和51年度とほぼ同程度の値である。

鉄の侵蝕度では、味真野が東京都と同程度であるが、他の地域では東京都よりも低い値である。

(2) 本県においては、鉄板銅板ともに侵蝕度の季節変動は見られない。

(3) 1ヶ月暴露資料では、二酸化鉛法による硫黄酸化物濃度と侵蝕度との間にはよい相関がみられるが、3ヶ月暴露試料では、よい相関が得られなかった。

(4) X線回折装置を用いて、鉄板及び銅板の腐蝕生成物の同定を行った結果、次の化合物が検出された。鉄板においては、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及び $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が検出され、また銅板においては Cu_2O 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ が検出された。

銅板においては硫黄を含む化合物が検出されたが、鉄板においては検出されなかったことにより、両試料の腐蝕の進行形態に差があると考えられるので、今後、腐蝕生成物の定性定量を実施し、大気汚染物質や気象との関係について解析をすすめ、腐蝕の進行形態を究明していきたい。

V 謝 辞

本調査の実施にあたり、試料作成に御協力いただいた福井県高等技能専門学校 小林忠邦氏、福井県工業試験場 宮下正美氏、X線回折法について御指導いただいた福井県窯業試験場 安田博氏、さらに試料の交換、分析に御協力いただいた敦賀市環境保全課 岸田修司氏を始めとする関係各位に深く感謝致します。

参 考 文 献

- 1) 坪内彰他：本報，6，143(1976)
- 2) “大気汚染による金属腐蝕の研究(第1報)” 東京都公害研究所大気部編，昭和48年3月
- 3) 古明地哲人他；東京都公害研究所年報．5，62(1974)
- 4) 鈴木将夫他；千葉県公害研究所研究報告．2，69(1974)
- 5) X線分析の手引，理学電機株式会社 (1971)