

札幌市における大気曝露金属板等の腐食量について

恵花 孝昭 立野 英嗣 山本 優
小塚 信一郎 藤田 晃三

要 旨

著者らは1997年6月から、環境庁地球環境計画の一環である「酸性雨による材料への影響を尺度とした環境影響評価手法の開発に関する研究」のフィールド曝露試験に参加している。今回は特に札幌で実施した曝露試験データを基に、主に屋内外における設置条件の違いによる銅の腐食増量率と腐食減量率の季節変化や銅と炭素鋼の屋内外における経年変化、年間の侵食度について検討した。

その結果、屋内外で銅の腐食増量率と腐食減量率に季節変化がみられ、特に、腐食減量率が大きかった季節は6月から8月の夏季で0.31%であり、12月から2月の冬季が最も少なく0.12%程度であった。また、屋内の腐食減量率は屋外の40%前後であった。銅、炭素鋼の屋外2年曝露での腐食減量率は、銅は0.71%、炭素鋼で4.1%程度に達した。屋内では、銅が0.31%、炭素鋼が2.1%程度であり、銅、炭素鋼とも長期間曝露では直線的に腐食減量率が増加する傾向がみられた。屋外の銅は1年を境にして減量速度が変化したが、曝露当初は保護膜となる腐食生成物が十分生成保持されないため、急速に腐食が進み、腐食減量率が年間にして0.6%程度に達したものと考えられる。年間の侵食度は1年を超える曝露期間では、銅が屋内外で $0.2\mu\text{m}$ 前後、炭素鋼が屋外で $15\mu\text{m}$ 、屋内で $10\mu\text{m}$ 程度に相当する腐食が生じたと思われる。

1. 緒 言

人類の生産活動によって発生した環境汚染物質は大気、水、土壌などに大きな影響を与えている。特に、大気中の汚染物質は化学変化を続けながら、長距離輸送によって外国の湿性降下物や乾性降下物の原因になり得る状況になっている。例えば、冬季の日本海側の地域では、降水中の硫酸イオン濃度が高く、季節風によって大陸から長距離輸送された硫酸化合物が原因の一つと言われている。これら国内外で発生した大気汚染物質は、古今の建築物、金属構造物などの腐食度合に大きな影響を与えていると考えられる。

国立環境研究所では、1993年6月から環境庁の地球環境計画の一環として「酸性雨の文化財及び材

料への影響評価に関する研究」を韓国、中国、日本の曝露地点23地点で3年8ヶ月の期間で実施した。さらに、翌年度の1997年6月からは、著者らがフィールド曝露試験に参加している「酸性雨による材料への影響を尺度とした環境影響評価手法の開発に関する研究」が3カ国、23地点で始まった。この研究の目的は金属材料等の大気中の曝露試験や人工酸性雨を用いた腐食試験をとおして環境評価の手法を確立することにある。

今回は、特に札幌で実施した曝露試験データを基に、屋内外における設置条件の違いによる銅の腐食増量率などの季節変化や銅、青銅、炭素鋼、大理石の屋内外における経年変化、銅、炭素鋼の年間の侵食度などについて報告する。

2. 方 法

2-1 曝露材料

材料は銅，青銅，炭素鋼，大理石を用い，銅などの金属材料には防食処理を施していない。

なお，使用した材料の材質規格，寸法，平均重量を表1に示した。

2-2 曝露試験法

屋外曝露試験では，曝露台に各材料をポリカーボネート製のボルトとナットで南向きに地面に対し45度に固定した。

屋内曝露試験では，各材料を百葉箱の中にポリエチレン製の細糸で釣り下げた。

2-3 調査期間

曝露期間が1年以上の長期曝露は1997年6月1日から1999年11月30日の2年6ヶ月として，また，銅の3ヶ月曝露では1997年12月1日から1999年11月30日の2年間に8回実施した。

2-4 調査地点

札幌市南区芸術の森2丁目

札幌芸術の森美術館周辺

2-5 分析方法

(1) 腐食生成物の除去方法と秤量

銅，青銅は，80度に加熱した10%チオグリコール酸アンモニウムに10分程度浸漬した後，脱イオン水で洗浄，アセトンで脱水し，低温乾燥した。

炭素鋼は，ワイヤーブラシで錆を大部分除去した後，100度に加熱した10%クエン酸第2アンモニウムに錆が認められなくなるまで浸漬し，錆を除去した後，脱イオン水で洗浄，アセトンで脱水し，低温乾燥した。

大理石は，脱イオン水に24時間浸漬した後，1昼夜風乾した。

各試料は，さらに，デシケーター中で24時間以上乾燥してから，0.01mgまで秤量した。

(2) データ処理

腐食増量率は「曝露直後重量」と「曝露前重量」との差である「腐食増量」を「曝露前重

表1 曝露材料の規格

材 料	規 格
銅	JIS-C-1220P-1/2
	30×40×0.4 (mm)
	4.1g
青 銅	JIS-H-5111 BC-6C
	30×40×2 (mm)
	20.4g
炭 素 鋼	JIS-G-3141 SPPC
	30×40×2 (mm)
	17.5g
大 理 石	イタリア産 白色大理石
	30×40×2 (mm)
	6.2g

量」で除した値とし，式1に示した。

$$W_gR = ((W_a - W_b) / W_b) \times 100 \quad \text{-式1}$$

W_gR : 腐食増量率(%)

W_b : 曝露前重量(g)

W_a : 曝露直後重量(g)

腐食減量率は，「曝露前重量」と「腐食生成物を除去した曝露後重量」との差である「腐食減量」を「曝露前重量」で割った値として式2に示した。

$$W_LR = ((W_b - W_a^*) / W_b) \times 100 \quad \text{-式2}$$

W_LR : 腐食減量率(%)

W_b : 曝露前重量(g)

W_a^* : 腐食生成物を除去した曝露後重量(g)

侵食度は「腐食減量」を「表面積」と「比重」の積で割った値であり，侵食の平均深さとして，式3に示した。

$$D_a = (W_b - W_a^*) \times 10000 / (S_a \times d) \quad \text{-式3}$$

D_a : 侵食度(μm)

W_b : 曝露前重量(g)

W_a^* : 腐食生成物を除去した曝露後重量(g)

S_a : 表面積(cm²)

d : 比重

3. 結果および考察

銅の腐食増量率と腐食減量率の季節変化を図1，図2に示した。図1における腐食増量率の季節変化は屋内外ともにみられ，屋外では最も増量率が大きかった季節は6月から8月の夏季で，1997年と1998年の平均で0.08%であり，12月から2月の

冬季が最も少なく0.02%程度であった。屋内の増量率でも、屋外と同様に冬季と夏季にピークがあり、屋内外とも同程度の増量率を示した。

図2に示した銅の屋内外での腐食減量率も、腐食増量率と同様に屋内外ともに季節的な変化がみられた。屋外では、夏季の減量率が大きく平均値で0.31%であり、冬季が0.12%程度であった。屋内でも夏季と冬季に腐食減量率のピークがあり、屋内は屋外の33%から49%程度であった。銅の腐食に影響を与える二酸化硫黄濃度は、冬季に高い傾向にあるが、腐食増量率、腐食減量率とも夏季が冬季よりも高い。夏季の増量率は最大で冬季の約5倍であり、減量率でも冬季の2倍以上に達したことから、気温の影響が大きいと考えられる。

銅と炭素鋼の屋内外曝露での腐食増量率の経年変化を図3、図4に示した。なお、図中の3ヶ月曝露値には季節変動があるので、8回の平均値を使用した。腐食増量率は、屋外曝露と屋内曝露では経年変化のパターンが異なっており、銅、炭素鋼の屋内曝露では、図からも分かるように直線的に腐食生成物が増加した。銅は年間に0.05%、炭

素鋼では0.38%の増量率があった。しかし、屋外での両材料の増量率は、曝露期間が1年を超えると大きく減少していた。これは成長した腐食生成物が、気温による材料と腐食生成物との膨張率の違いや降水の物理的・化学的影響によって、脱落したもと考えられる。特に、2年目以降の炭素鋼の増量率が負の値を示したが、保護膜としては不十分な鉄の腐食物の生成と脱落が繰り返し発生したもと考えられる。

銅の屋内外曝露での腐食減量率の経年変化を図5に示した。屋外の2年曝露の減量率は0.71%、屋内では0.31%であった。図5で銅の屋外曝露期間が1年以上の腐食減量率と屋内腐食減量率の傾きが示す減量速度は同程度であり、年間に0.13%程度減量した。さらに、銅の屋外での減量速度が1年を境にして変化しているが、曝露期間が1年までの場合、保護膜となる腐食生成物が十分に生成しないため、急速に発生し、年間にして腐食減量率が0.6%に達したもと考えられる。

同様に、炭素鋼での腐食減量率の経年変化を図6に示した。屋外の2年曝露では4.1%、屋内では

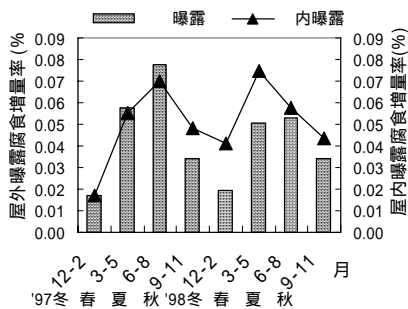


図1 銅の腐食増量率の季節変化について

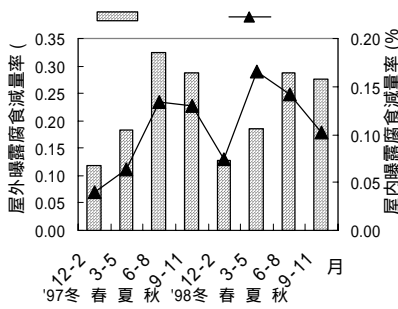


図2 銅の腐食減量率の季節変化について

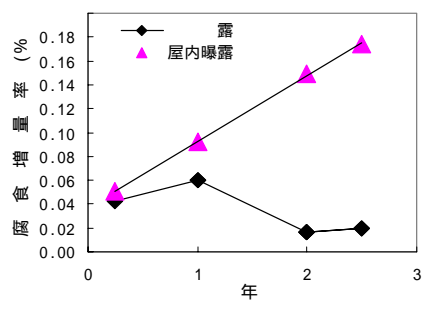


図3 銅の腐食増量率の経年変化について

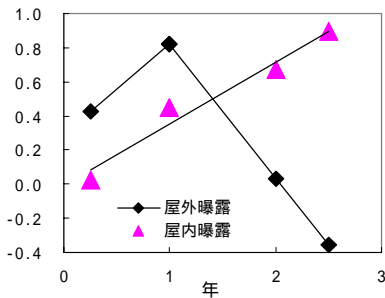


図4 炭素鋼の腐食増量率の経年変化について

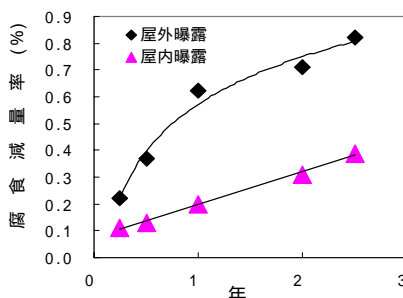


図5 銅の腐食減量率の経年変化について

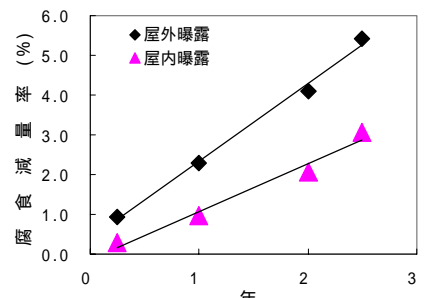


図6 炭素鋼の腐食減量率の経年変化について

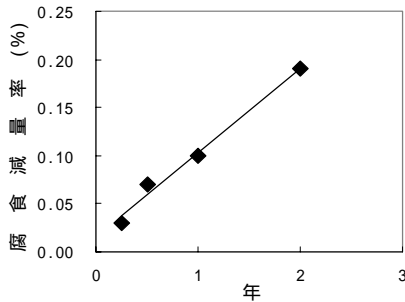


図7 屋外の青銅の腐食減量率の経年変化について

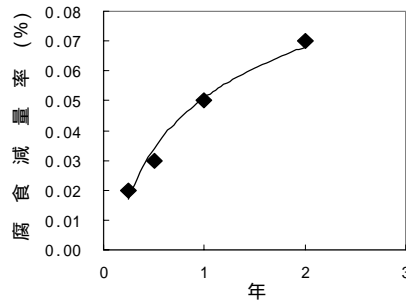


図8 屋外の大理石の腐食減量率の経年変化について

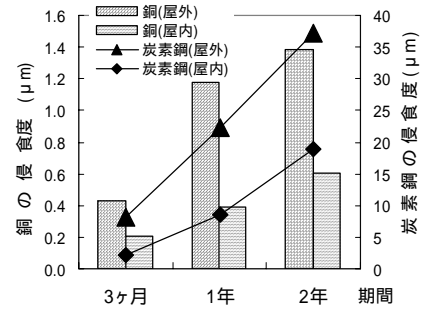


図9 屋内外での銅・炭素鋼の侵食度の経年変化について

て

2.1%であった。屋内外での銅，炭素鋼とも長期間曝露では直線的に腐食減量率が増加する傾向がみられた。図6で示した屋外と屋内の炭素鋼の減量速度は，屋外が屋内の1.8倍であり，屋外では年間に1.8%，屋内では1.0%程度減量した。特に，炭素鋼の場合減量速度に違いがあるのは，屋外曝露での降水の影響が大きいと考えられる。

この他の曝露材料として，青銅と大理石の屋外曝露での腐食減量率を図7，図8に示した。青銅の腐食減量率は直線的に増加する傾向にあり，年間にして0.09%の値を示した。大理石の減量速度は曝露期間の1年を境に変化したように見え，1年を超えた期間の年間の減量率は0.02%であった。

腐食減量などから式3を用いて，屋内外曝露の銅，炭素鋼の侵食度を計算した結果を図9に示した。2年曝露の侵食度は，銅では屋外で1.4 μm ，屋内で0.6 μm ，また，炭素鋼では屋外で37 μm ，屋内で19 μm 程度であった。さらに，1年を超える曝露期間では，年間に銅が屋内外で0.2 μm 前後，炭素鋼が屋外で15 μm ，屋内で10 μm 程度に相当する腐食が生じたと考えられる。しかし，侵食度は平均的な侵食深さを示しているため，屋外曝露では曝露材料の表と裏によっては侵食度が異なることは十分考えられる。

4. 結 語

- (1) 銅の3ヶ月の屋内外曝露では，腐食増量率，腐食減量率ともに季節変動がみられ，夏季が最も大きく，冬季は最も小さい値を示した。

夏季の増量率は最大で冬季の約5倍，減量率では冬季の2倍以上に達した。

- (2) 銅，炭素鋼の屋外曝露での腐食減量率は直線的に増加する傾向にあったが，腐食増量率の場合は異なり，曝露期間が1年を超えると増量率が減少した。これは成長した腐食生成物が，曝露材料と腐食生成物との膨張率の違いなどの理由から，成長と脱落を繰り返した結果と考えられる。
- (3) 銅の1年を超える屋内外曝露での減量速度は同程度であった。また，炭素鋼では，屋外の減量速度が屋内の1.8倍であった。
- (4) 1年を超える曝露期間では，年間にして銅が屋内外曝露で0.2 μm 前後，炭素鋼が屋外で15 μm ，屋内で10 μm 程度に相当する侵食が生じたと考えられる。

最後に，調査にご協力して頂いた芸術の森の関係者の皆様に深謝いたします。なお，本論文の要旨は第52回北海道公衆衛生学会年会（2000年11月札幌）に発表した。

5. 文 献

- (1) 酸性雨による材料への影響を尺度とした環境評価手法の開発に関する研究．平成9年度国立環境研受託研究成果報告書,1998

Corrosion of Metals Exposed to the Air in Sapporo

Takaaki Ebana, Hidetsugu Tateno, Masaru Yamamoto,
Shinichiro Kozuka and Kozo Fujita

We undertook a field exposure test of "Studies on the Impacts of Controlling Techniques for the Emission Acid-Precursors Evaluated in Terms of Material Erosion" as a part of Projects of the Global Environment Research Program of the Environment Agency of Japan. There were seasonal differences in copper weight loss both outdoors and indoors. The largest weight loss occurred in summer from June to August and the loss ratio was 0.31%. The smallest weight loss occurred in winter from December to February and the loss ratio was 0.12%. The indoor loss ratio was about 40% of the outdoor one.

The outdoor loss ratio was 0.71% in copper and 4.1% in carbon steel during two years. Under indoor condition, the loss ratio was 0.31% in copper and 2.1% in carbon steel. The corrosion occurred proportionally in both copper and carbon steel under the long exposure.

Annual depth of corrosion was 0.2 μ m in copper under both conditions if the exposing period exceeded one year. It was 15 μ m outdoors or 10 μ m indoors in carbon steel. The outdoor corrosion of copper was so fast as the weight loss ratio was 0.6% during the first year. It was speculated that it took several months to make enough corrosion substance on surface of copper as protection layer.