

環境汚染と金属の腐食

Corrosion Problems Caused by Environmental Pollution

増子 昇*

Noboru MASUKO

1. ま え が き

金属は近代的都市空間にとって不可欠の材料である。建造物・鉄道・道路・橋梁のような静的な構造物の材料としてだけでなく、都市生活を支える基本的な用役であるガス・水道・電気などの供給管路、輸送機器、工業生産装置からゴミ焼却炉に至るまで多くの用途に使用されている。

材料としての金属の弱点の一つは腐食することである。しかも腐食は材料固有の性質ではなく、使用されている環境との相互作用できる典型的な多要因系である。環境因子の微妙な変化によって、金属の腐食の形態は大きく変化する。

多くの場合新しい型の腐食事例が発生するたびにその原因が解析され、経験の積重ねが行われる。幸い現在ではこれまでの基礎的な研究資産を利用することによって、一定のあいまいさを許容すれば、発生した事例に関する原因を推測し、対策を立てることが可能な場合が多くなっている。しかし全く未経験の事象を予測することはできない。

腐食現象にみられる多要因系であるが故に持っている確率的性格は、多くの場合非決定論の第2段階と呼ばれるものに属しており、進行過程においてさまざまな要因の競合で発生するユニークな事象が以後の展開に重要な影響を示す。このため数多くの観察が繰返えされたとしても、その科学的分析には何らかのあいまいさがたえず残される。現実におこる腐食現象を理解するためには、科学的な明晰な論理とたえず問題としてあとに残される不確定な要因との共存をはかることが必要とされる。

腐食現象の複雑さは都市災害のような人間の行動が絡んだ高次の多要因系に較べるとはるかに単純であるが、従来の非決定論第1段階に留まる方法論をもってしては取組みが不可能であるという点では質的に共通する点がある。

このように腐食現象を一般論として述べることはあまり意味がない場合が多く、現象に関与した要因に関するデータを基に、それぞれの場合に応じた解析が具体的な意味をもつ。しかし一方で、環境の変化が金属腐食の分野

にどのような問題をひきおこしてきたかをさまざまな側面から概観してみることは、都市生活における金属の重要度からみて興味あることと思われるのであえて紹介を試みることにした。

2. 亜硫酸ガスによる大気腐食の促進

陸上鉄骨構造物防食研究会（通称陸防研：日本鋼管、石川島播磨重工業、大日本塗料の3社の共同研究組織）が昭和35年に国内の7地域を選んで30種の材料について長期暴露試験を開始して以来、他の製鉄各社もそれぞれ独自の暴露試験を行うようになり、わが国における鋼材使用上の基礎データが整ってきた。

各地の気象要因、環境因子との相関を表わす実験式の検討については陸防研の報告¹⁾が参考になる。最近鋼材倶楽部においてデータが集大成された。²⁾ 暴露データのとられた地域をA～Fの五つに分類し、それぞれの分類ではある狭い範囲内に各社のデータが収まるようにしてある。表1に普通鋼（SS 41材）と耐候性鋼とについて、それぞれ長期暴露結果の積算侵食度の上限値を読みとって示した。

一般に温暖、多湿の地域の腐食量が大であるのだが、ここに示した表では気象要因よりも環境因子が大きく結果を支配している。環境因子として最も主要なものは亜硫酸ガス濃度と海塩粒子である。

A地域は特に腐食量の多い臨海工業地域である。もちろんここにあげた都市全体がこのような激しい腐食を示すのではなく、たまたま暴露架台が工場内の最も環境の悪い所におかれた結果と解すべきである。このA地区のデータでは普通鋼の自己保護性が認められないが（後述する(1)式の n が1に近い）、耐候性鋼ではA地区においても自己保護性が出る。この表の数値はミルスケールを除去した試料を南向き、水平から30°傾斜の条件で暴露したもので最も条件の良い値とみることができる。設計データとして利用するには不均一度と部材位置による腐食の激化を加味して4～5倍の係数をかける必要がある。

E地区はいわゆる内陸都市・田園地域であり、普通鋼でも良い耐食性を示している。内陸地帯の送電線鉄塔は現在塗装もしくは亜鉛めっきで防食されているが、大型化に伴う整造上、保守上の問題がある。周囲の美観を損ねないということ言えば鉄錆色の方が好まれるので、

* 東京大学生産技術研究所 第4部

表1 鋼材の大気暴露試験による侵食度
(板厚減少量: 片面mm)

曝露期間 曝露地	2年		5年		10年	
	材料 SS41	耐候性鋼	SS41	耐候性鋼	SS41	耐候性鋼
A	0.30	0.15	0.50	0.22	0.90	—
B	0.21	0.11	0.37	0.18	0.55	0.23
C	0.15	0.08	0.26	0.15	0.45	0.20
D	0.10	0.05	0.16	0.06	0.18	0.07
E	0.06	0.03	0.09	0.04	0.10	0.05

- A: 戸畑, 川崎, 千葉
 B: 尼崎, 川崎, 東京
 C: 潮岬, 広畑, 神戸, 尼崎, 四日市, 清水, 平塚, 東京, 室蘭
 D: 鹿兒島, 新田原, 光, 尼崎, 上野, 名古屋, 御前崎, 川崎, 相模原, 新潟, 釜石
 E: 枕崎, 宮崎, 彦根, 高山, 長野, 輪島, 久慈, 山形, 札幌, 旭川, 帯広

近年鉄塔に耐候性鋼を裸で使用する動きがある。

表1の耐候性鋼は、銅を0.3%, リンを0.1%, クロムを0.5%程度を含む低合金鋼で、亜硫酸ガス汚染地域での大気腐食耐食性が優れている。特に3年以上経過したあとの腐食の進行がほとんど止まる所に特徴がある。表面に自己保護性の優れたさび層が形成することが原因である。非汚染地域では普通鋼自体がかなりよい耐食材であるので差が目立たない。耐候性鋼の安定さび層の色調を生かした裸使用の建造物が各地にできている。

鋼の長年月暴露データの整理には最も単純には次の(1)式が用いられる。

$$Y = A \cdot t^n \quad (1)$$

Y は侵食度(片面, mm), t は暴露年数である。 A , n は定数であるが、鋼材の成分、環境因子によって大きく変化する。

気象因子、環境因子と A との間の相関には種々の式が提案されるが、陸防研の検討では次式が良く合う。

$$A \text{ (mm/y)} = 0.019 + 0.0041 \text{ (気温)} - 0.00034 \text{ (湿度)} - 0.00015 \text{ (降水量)} + 0.0135 \text{ (海塩粒子)} + 0.0228 \text{ (亜硫酸ガス)} \quad (2)$$

表2に(2)式に基づく計算値と実測値の対比を示した。さび層が安定化するまでの2~3年間は(1)式は必ずしもよく当てはまらないため、はじめの1年間の腐食量をもって A の値とすることには問題が残るが環境因子との相関を知るには充分である。

(1)式における n は小数であり、 $n = 0.5$ のとき特に放物線速度式と呼ばれる。多くの場合普通鋼で $n = 0.5$, 耐候性鋼で $n = 0.3 \sim 0.2$ 程度である。特殊な場合として A 地区では普通鋼に対し n は1に近く、10年経過しても

保護性のあるさび層が生成しない。

積算侵食度から求めた t までの平均侵食率を R (mm/y)とおき、 t における微分侵食率(dY/dt)を R (mm/y)とおくと $R = n \bar{R}$ が成立する。 C 地区SS41材の10年間の値では $\bar{R} = 0.45 \text{ mm} / 10 \text{ y} = 0.045 \text{ mm/y}$ であるから $n = 0.5$ とすると $R = 0.023 \text{ mm/y}$ とする。一方同一条件での耐候性鋼では $\bar{R} = 0.20 \text{ mm} / 10 \text{ y} = 0.020 \text{ mm/y}$ であり $n = 0.3$ を仮定すると $R = 0.006 \text{ mm/y}$ となる。

現在の都市大気汚染源の主なもの自動車排ガスであるが、 NO_x が腐食を促進するかどうかについてはまだ定説がない。いずれにしろ SO_2 ガスのような明瞭な促進効果はない。最近の東京都内各地での暴露データでは、腐食速度が低下している傾向が認められている。

3. 汚染海水腐食

臨海工業地帯ではボイラー冷却用の工業用水として海水を利用する。通常復水器材料としてはアルミ黄銅が用いられる。清浄海水での寿命は半永久的である。昭和30年代後半から都市周辺の臨海工業地帯では工業廃水、下水の混入に伴う汚濁が著しくなり、アルミ黄銅管の異常腐食が次々と問題になった。

清浄海水のpHは8.2前後であるが、汚染海水では8以下になり、7を切ることもおこる。このほかに汚染水の特徴としては溶存酸素の低下、硫化水素イオウの存在、アンモニウムイオウの存在、C.O.D(化学的酸素消費量)の増加などがあげられる。

これらはバクテリアの働きを介して皆相互に密接に関連している。海水中の有機物の増加がC.O.Dを大にする。バクテリアによる有機物の酸化醗酵の結果として、酸素の減少とpHの低下がおこる。このことは嫌気性バクテリアの活動を促し、有機物質による硫酸イオウの還元による硫化水素の生成や、硝酸イオウの還元によるアンモニウムイオウの生成を促す。

海水中における銅合金の耐食性は、表面に生成した塩基性塩の被膜に依存するが、アンモニアはこの塩基性塩被膜を溶解し、局部腐食を誘発する。

もっともやっかいな汚染物質は硫化水素である。硫化水素が存在すると硫化第一銅(Cu_2S)の生成反応の平衡電位が水素発生のもよりも低くなり、銅といえども水素発生型腐食の可能性を生ずる。硫化水素はアノード復極剤となると同時にプロトンの担体としてカソード復極作用も示す。硫化水素の存在下では塩基性塩被膜は多孔性の保護性のない硫化物被膜に転化する。硫化物は酸素酸化に対しては金属銅よりも貴な物質として働くので、硫化物は下地の銅に対して危険なガルバニック対を形成することになる。

銅合金の腐食量に及ぼす海水汚染度の指標がいくつか発表されている。住友軽金属の大津は次式を示した。³⁾

表2 環境要素と普通鋼腐食速度との相関*

	腐食速度 実測値 mm/y	腐食速度 計算値 mm/y	平均気温 ℃	平均湿度 %	平均降水量 mm	平均海 塩子 ppm	平均亜硫酸 ガ ス mdd
A 川 崎	0.145	0.144	16.3	70	78.2	0.9	3.65
B 東 京	0.105	0.124	16.1	66	94.3	0.3	3.14
C 潮 岬	0.053	0.061	16.5	69	39.0	2.0	0.11
C 室 蘭	0.085	0.092	9.2	63	208.7	2.39	1.77
D 相 模 原	0.053	0.053	15.5	70	108.9	0.25	0.22
D 御 前 崎	0.042	0.056	16.7	74	132.7	0.4	0.24
E 高 山	0.021	0.021	10.9	79	179.8	0.1	0.30
E 旭 川	0.026	0.019	7.2	78	92.8	0.18	0.28
計 算 式 (2) 式 の 係 数			+ 0.0041	- 0.00034	- 0.00015	+ 0.0135	+ 0.0228

* 昭和36.5～37.4の1年間の暴露データ(1)に基づく

$$\text{汚染度} = 2 [4 - (D.O)] + 1.5 [(C.O.D) - 2] + 2 (NH_4^+) + 50 (H_2S) \quad (3)$$

ここで(D.O)は溶存酸素量(ppm), 4以上では第一項は零とする。(C.O.D)は化学的酸素消費量(ppm), (NH_4^+) はアンモニウムイオン濃度(ppm), (H_2S) は硫化水素濃度(ppm)である。この指標で10以下は清浄, 20以上で異常腐食の危険がある。

神戸製鋼の長府開発室は次式を与えた。⁴⁾

$$\text{汚染度} = 2 \times [5 - (D.O)] + 0.5 [(C.O.D) - 2.5] + 1.5 (NH_4^+) + 30 (H_2S) + 2(8.0 - \text{pH}) \quad (4)$$

この指標で5以下を清浄海水, 10以上を異常腐食の危険のある汚染海水としている。

硫化水素はまた鋼の腐食を促進する。通常pHが6.6から8.4程度の中性領域で黒色の硫化物(Fe_9S_8)を生ずる。硫化水素量が少ないときにはこの生成物は保護性を示すが, 多量にあるときには直線則で腐食が進行する。この場合硫化水素はプロトンの担体と同時にアノード反応の復極剤となる。

一般にpHが4以上では鋼の水素発生型腐食は停止すると言われるが, 硫化水素のある場合には高いpHでも水素発生型腐食が可能となる。硫酸塩還元バクテリアの存在する環境では硫化鉄生成を抑制するために電気防食に際して防食電位を下げる必要がある。また硫化水素は鋼中への水素透過の触媒となるので, 汚染水中での R_c22 以上の硬度をもつ状態の高張力鋼の使用には遅れ破壊の危険性を考慮しなければならない。

4. 環境汚染防止対策から派生する腐食の問題

大気中の亜硫酸ガス, 海水中の硫化水素などは直接金属の腐食を促進する原因となった例であるが, 汚染もしくはその対策のために二次的に派生した問題も多く存在する。

もっとも大きな問題の例は水銀法から隔膜法に製法転換を行いつつあるソーダ工業およびその関連分野での食塩を含む苛性ソーダによる腐食である。イオン交換膜法の完成にはまだ時間が必要であり, 現在の濾隔膜法による苛性ソーダの蒸発濃縮などの製造工程での装置材料が問題となる。食塩入りの苛性ソーダを使用する側の技術にとっても多くの問題をもたらす。ステンレス鋼を中心にした材料が使われるのが高温, 高濃度アルカリ溶液中での応力腐食割れ, すきま腐食, 粒界腐食などの可能性についてはまだ充分な資料がない。

高温高濃度アルカリ中には多くの金属が酸素酸イオンとして溶解可能であるが, 普通鋼でも容易に不動態化するようになり, 不動態材料にとっては使いやすい環境である。しかし食塩を含むと不動態の破壊を考慮に入れる必要があり, 作用限型の耐食合金を探す必要がある。現在まだ決め手はなく, 今後に残された問題は多い。

排煙脱硫装置, 特に湿式法で亜硫酸ガスを吸収した吸収液は特異な腐食挙動を示す。ステンレス鋼の腐食に対しては亜硫酸ガスが酸化剤として作用する例があり, 種類の応力腐食割れや孔食の事例が知られている。排煙処理の普及に伴い硫酸露点腐食の事例も増加している。

石油精製系における直接脱硫工程では硫化水素ガスおよび硫化水素水による腐食が問題となる。高温気相部よりも凝縮部分での腐食が激しく, 炭素鋼で 10mm/y 以上にもなった例がある。高強度鋼では硫化物割れ, 普通鋼では水素膨れなどがおこる。特殊な例では高温高圧で用いられた18-8ステンレス鋼がシャットダウン時に浸入する湿分と酸素の作用で粒界割れを生ずるいわゆるポリチオン酸割れなどがある。コークス炉ガス洗浄液系で生じた炭酸ガスと一酸化炭素ガスの共存の状態でおこる炭素鋼の応力腐食割れなどもある。

多くの工場で冷却水に使用されていたクロム酸塩(6価クロム)系のインヒビターが汚染防止の観点から使用できなくなり, 新しいインヒビターに切り替えられたというような例もある。

都市生活に密着した例としては水道配管やビルの給水、給湯の配管材料の問題などがある。水道なども15年前までは亜鉛メッキ鋼管が充分長時間の使用に耐えたのに対し、近年短期間で問題をおこす例がある。主として滅菌に使われた塩素使用量の増加と関係が深いようであるが、腐食からみた水質には未知の部分が多く残されている。

カネミ油症事件のように金属の腐食は一つまちがえると大きな事故につながる場合があり、都市生活の安全の面でも重要な関連をもっている。腐食の分野は残念ながら事例の生じたあとで原因究明と対策が追いかけるケースが多いが、材料使用技術という地味ではあるが今後

多くを残した学際的ないしは技術的領域の一環として重要である。

特に競合脱線の希現象としておこる割れないしは局部腐食に絡んだ方面は研究の方法論的な面でもまだ多くの残された問題をもっており、現実の対策と共に多くの分野の人々の関心を期待したい。(1977年9月26日受理)

参 考 文 献

- 1) 陸上鉄骨構造物防食研究会：防食技術22 (No.3) 106 ~ 106 ~ 113 (1973)
- 2) (社)鋼材倶楽部：「耐候性鋼」(1977.3)
- 3) 大津武通：第15回腐食防食討論会要旨集(1968.10) 6
- 4) 平松剛毅：私信

東京大学生産技術研究所報告刊行予告

第27巻 第1号 (英文)

佐々木 政子・本多 健一・菊池 真一 著

STUDIES ON PHOTSENSITIVE DICHROMATED MATERIALS

重クロム酸塩感光材料に関する研究

重クロム酸塩感光材料は、代表的な非銀塩感光材料として、古くから印刷製版用に用いられ、近年ではフォトレジストとして精密加工用画像形成材料として広く利用されてきた。

本報告は重クロム酸塩感光材料の光硬化反応機構の解明を目的とし、重クロム酸塩の光還元反応に主眼を置いて行われたものである。1章に本報告に関連するこれまでの研究と本報告の概要をのべている。2章では重クロム酸塩の希薄水溶液中における存在イオン形とその光化学反応挙動について論じ、酸性クロム酸イオン (HCrO_4^-) が、光反応活性イオン種であり、クロム酸イオン (CrO_4^{2-}) は感光性がないことを明らかにした。酸性クロム酸イオンは、還元剤共存下で照射により、還元剤の酸化を伴って、Cr(VI)からCr(III)へ還元され、安定なCr(III)錯イオンを形成する。還元剤としてエタノール、イソプロパノールを用いて定量的検討を行い、反応生成物の確認と光還元反応の化学量論式の導出を行っている。3章では酸性クロム酸イオンの中心クロム原子が、6価から3価への光還元過程に4価あるいは5価のCr中間還元体を通ることを、 -196°C の水溶液低温マトリックスを用い、吸収スペクトルとESRスペクトルの照射変化から考察し、重クロム酸塩の光還元反応スキームを提案した。4章では実用上の重クロム酸塩感光材料の感光性を、重クロム酸塩類-PVAおよびゼラチン感光膜を作成、検討し、 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ の実用感度が $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ のそれとほぼ等しい理由をCr(VI)の定量、pH値、赤外吸収スペクトル測定により示した。5章では重クロム酸塩感光材料の分光増感の可能性をメチレンブルーを増感剤として、水溶液系で検討し、その可能であることと、反応機構を示した。分光増感還元反応は、固有吸収光による光還元反応とは異なり、メチレンブルーの光化学反応生成物であるリュウコメチレンブルーがCr(VI)を還元する反応であることを明らかにした。6章では重クロム酸塩感光材料の分光増感の実用化を検討し、He-Neレーザーに高感度を有する位相ホログラフィー用記録材として、メチレンブルーで分光増感した重クロム酸ゼラチン乾板を試作し、そのホログラフィック特性が良好な結果を与えることを示している。7章は以上の研究結果の要約である。

(1977年12月発行予定)