

外装鋼板における酸性雨腐食の特徴

JFE鋼板(株)技術サービス 木村 肇

1. はじめに

酸性雨とは大気が酸性化すること、あるいは環境が酸性化することであり、酸性雨問題を考えるとき、単に狭義の酸性雨にとどまらず、こうした大気や環境そのものの酸性化(acidification)を考える必要がある。

清浄な大気中にも約350ppmvの二酸化炭素(CO_2)が存在するので、それが降水に溶けると炭酸が生成され、降水のpHは約5.6となる。従って、降水の酸性を論じるときはpH5.6以下を対象にすることが多くなる。

図1に示すように、硫酸(H_2SO_4)や硝酸(HNO_3)等の酸性物質は最終的に地上に沈着するが、沈着過程は2種類ある¹⁾。酸が降水に溶解して沈着する湿性沈着と、酸がエアロゾルやガスのまま風にのって地上に到達し、その表

面に吸着、吸収される乾性沈着の2つである。

硫黄化合物の全沈着量に対する乾性沈着は、湿性沈着と同じレベルにあり、大気中に排出された亜硫酸ガス(SO_2)の一生を追跡する上では、ウェットな現象だけを考えたのでは不十分で、ドライな現象も同列に扱う必要がある²⁾。

2. 酸性雨の現状

写真1に示すように、低気圧が北東に進むにつれて(abcdの順)大陸の酸性雨原因物質・硫酸塩(赤・黄・白の部分)が日本方面に広がる様子が再現されている³⁾。なお、日本海側で降る酸性雨中に含まれる大部分の硫酸の起源が中国であることは、中国で産する石炭中の硫黄元素の同位体比と一致することから明らかになっている。

図1 エネルギーの消費と酸性雨

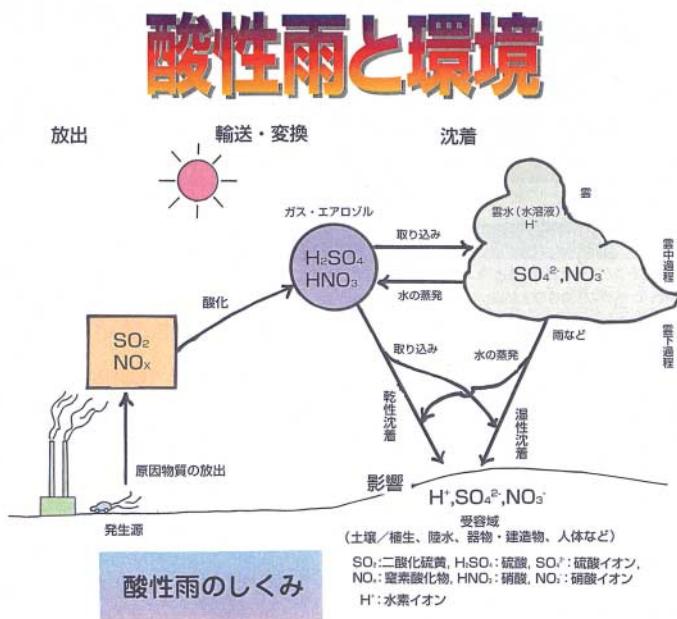


写真1 越境大気汚染シミュレーションモデルの結果

(国立環境研究所)

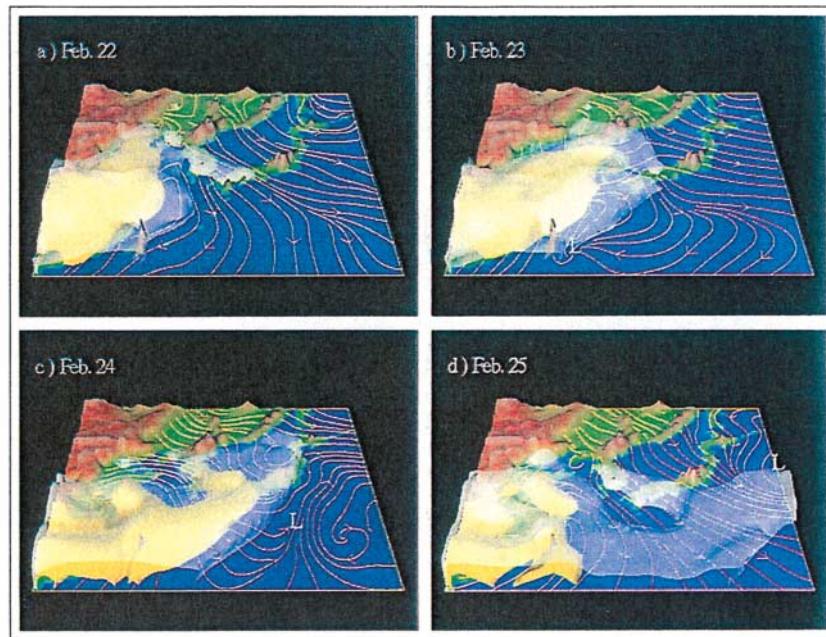


図2に示すように、わが国では日本海側で降水中における非海塩性(nss: non sea salt)の硫酸濃度が高く⁴⁾、図3の経月変化でみると冬季にその傾向が強まる³⁾。

図4に1986年を基準として2000, 2010年のアジア各国におけるSO₂, NO_x放出量の予測を示す⁵⁾。

SO₂の放出量が最も多い中国は1986年には約1900万トンを示しているが、2000年に3400万トン、2010年には4900万トンに急増すると予測されている。2000年の放出量は続いてインド、韓国、タイなどに多くなっている。なお、日本は公害対策でSO₂の放出量を減少させることに努力し、現在90万トン程度に維持している。

これらの予測から中国、韓国の存在する北緯25度以上の地点で酸性雨の問題が顕在化する可能性があり、さら

にインド、タイという国々が存在する低緯度地域においても、今後酸性雨が問題となる可能性がある。

酸性雨などの腐食に及ぼす影響について、広島市と重慶市の共同研究における錆進行状況の記事によれば、同一サンプルを用いた暴露試験において各種塗装仕様で重慶市の方が広島市に比べて3~9倍腐食速度が大きいとの報道がある(日刊工業新聞1997.9.9)。

3. 雨水の化学成分濃度の地域差

表1に酸性雨の実測値を示す⁵⁾。pHをみると、北京、天津など北方の都市においてはpH6台である。重慶、貴陽などの比較的内陸部あるいは南部の諸都市においてpH4台で、4.07が最も低い値となっている。中国南部では

表1 中国における雨水化学成分濃度 ($\mu\text{g/mL}$)

地 域	pH	H^+	SO_4^{2-}	NO_3^-	NH_4^+	Ca^{2+}
北京(市内)	6.74	0.0002	16.2	5.0	4.03	15.2
北京(市外)	6.54	0.0003	7.82	2.1	2.88	9.20
天津(市内)	6.26	0.0005	15.3	1.8	2.27	5.74
重慶(市内)	4.14	0.072	14.7	2.0	1.91	2.20
重慶(田園)	4.44	0.036	7.92	1.1	1.2	0.84
貴陽(市内)	4.07	0.085	19.7	1.3	1.4	4.62
貴陽(市外)	4.42	0.038	13.5	1.6	0.88	3.96
貴陽(市内)	4.58	0.026	8.02	0.99	0.92	1.8
東京(江東区)	4.9	0.013	2.7	2.2	0.76	1.2
大阪(池田市)	4.5	0.032	1.7	0.93	0.27	0.30

図2 地域別硫酸塩沈着量の降水量依存性
(1987年10月～1990年9月の平均)

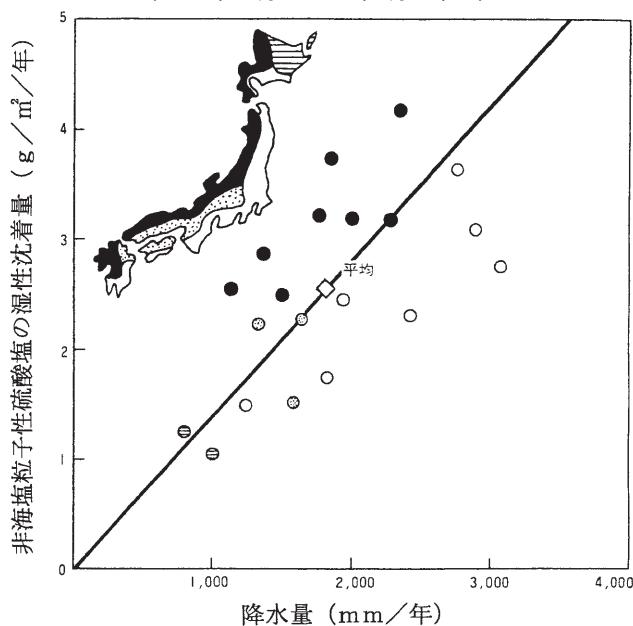


図3 降水中のnss- SO_4^{2-} 濃度の経月変化
(nss : non sea salt)

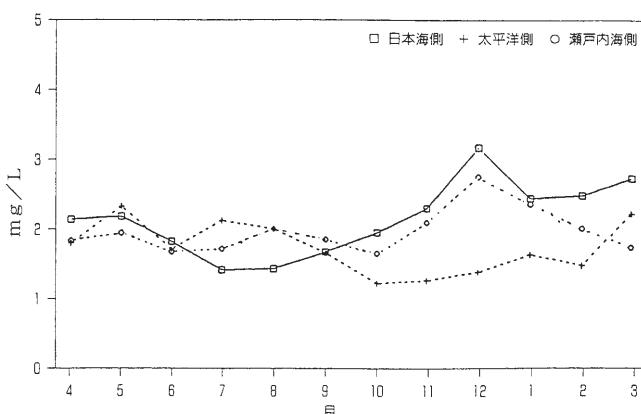
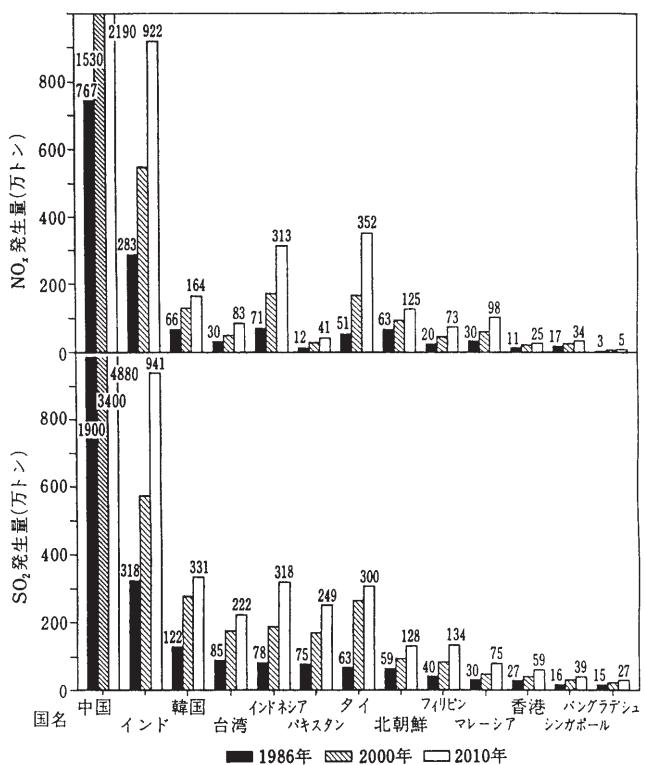


図4 アジアにおける SO_2 、 NO_x 放出量の将来予測



日本国内のpH平均値4.7（東京4.9、大阪4.5）よりも低い地点が多い。これらの状況をpH値だけから判断すると、北方では酸性雨が降らず、内陸部では酸性雨が降っていることになる。

しかし、雨の汚染状態はpHだけでは判断できない。例えば SO_4^{2-} （硫酸イオン）濃度でみると、北方の北京と内陸部の重慶、貴陽で大きな差はない。この SO_4^{2-} 濃度は日本の平均濃度の数倍に当り、 SO_4^{2-} 放出量が多いことを反映している。

NH_4^+ や Ca^{2+} をみると、北京、天津などの北方で非常に大きな値を示しており、内陸部あるいは南部の重慶、貴陽では低い。とくに北京における Ca^{2+} 濃度は非常に高く、東京、大阪のほぼ5倍以上高い。北方の雨水には NH_4^+ や

表2 気体の水に対する溶解度

下表は各温度において $1\text{ atm} = 101\,325\text{ Pa}$ の気体が水の 1 cm^3 中に溶解する時の容積を、 0°C , 1 atm の時の容積に改算した値である。ただし単位は cm^3 とする。

物質	化学式	0°C	20°C	40°C	60°C	80°C	100°C
アセチレン	C_2H_2	1.73	1.03	0.71	0.56	0.48	0.46
アンモニア*	NH_3	1176	702	—	—	—	—
二酸化硫黄 (亜硫酸ガス)	SO_2	80	39	19	—	—	—
アルゴン	Ar	0.053	0.035	0.027	0.021	0.019	0.019
エチレン	C_2H_4	0.226	0.122	0.081	0.063	0.053	0.049
塩化水素	HCl	507	442	386	339	—	—
塩素	Cl_2	4.61	2.30	1.44	1.02	0.68	0.00
空気	—	0.029	0.019	0.014	0.012	0.011	0.011
酸素	O_2	0.049	0.031	0.023	0.019	0.018	0.017
酸化窒素	NO	0.074	0.047	0.035	0.030	0.027	0.026
一酸化炭素	CO	0.035	0.023	0.018	0.015	0.014	0.014
水素	H_2	0.022	0.018	0.016	0.016	0.016	0.016
二酸化炭素	CO_2	1.71	0.88	0.53	0.36	—	—
窒素	N_2	0.024	0.016	0.012	0.010	0.0096	0.0095
ネオン	Ne	0.013	0.0104	0.0095	0.0094	0.0103	0.0115
ヘリウム	He	0.0093	0.0088	0.0084	0.0092	0.0101	0.0114
メタン	CH_4	0.056	0.033	0.024	0.020	0.018	0.017
硫化水素	H_2S	4.67	2.58	1.66	1.19	0.92	0.81

* 参考値

(出典: 理科年表)

土壤に由来する Ca^{2+} が大量に含有され中和作用を起こすため、pH6台になっている。このような状況からすると中国全土で酸性雨が降っていることになる。

表2に気体の水に対する溶解度を示す。亜硫酸ガス (SO_2) の水への溶解度は酸素 (O_2) の約1300倍、酸化窒素 (NO) の約800倍も大きいので、分圧としては小さくても金属表面の水膜への溶解度が大きく、腐食に著しい影響を及ぼす。したがって、大気中に亜硫酸ガス (SO_2) と酸化窒素 (NO_x) が存在する場合、酸性雨腐食は亜硫酸ガス濃度に大きく依存する。

4. 日本国内における酸性雨の SO_4^{2-} -沈着量とpH

図5に国内における平成5年度から7年度までの降水の年平均pH分布を示す³⁾。平成7年度のpHは日本海側の札幌4.6、新潟4.6、輪島4.6、松江4.7であり、太平洋側では仙台5.1、東京5.2、川崎4.8、名古屋4.7、潮岬4.6である。年度によってpHの変動があるが、日本海側のpHが若干低い傾向がみられる。

図6に国内各地における平成5年度から7年度までの nss-SO_4^{2-} -沈着量を示す³⁾。平成7年度の沈着量($\text{meq/m}^2/\text{y}$)は、日本海側の札幌35.6、新潟75.9、輪島86.7、松江

55.5であり、太平洋側では仙台36.4、東京41.5、川崎44.4、名古屋42.9、潮岬47.2である。日本海側の沈着量は太平洋側に比べ明らかに多く、また年度とともに増える傾向がある。

沈着量の酸性化をもたらしているのは窒素化合物よりも硫黄化合物の寄与が大きく、図7に1991~1993年度の nss-SO_4^{2-} -沈着量を示す²⁾。日本海側の東北、北陸地方でとくに多く、酸性雨による厳しい腐食環境が窺える。

5. 環境の酸性化

図8に国内における酸性霧の観測された最低pHを示す⁵⁾。酸性雨に比べpHが非常に低いことが分かる。雨は高層から落下してくるため、下層での大気汚染物質の補足時間は短い。一方、霧は大気汚染物質の発生量が多い地表付近に生じ、微小水滴で滞留時間が長いため、汚染物質を多量に取り込む。

酸性雨の場合には、汚染された初期降雨が多量の清浄な後続雨水により洗い流される。しかし、霧の場合には水分量が少ないため、屋根、壁などに付着した場合、流れ去ることがなく、作用(反応)時間が長くなり影響を与えやすくなる。結露の場合も霧と同様と考えられる。

図5 降水中のpH分布図

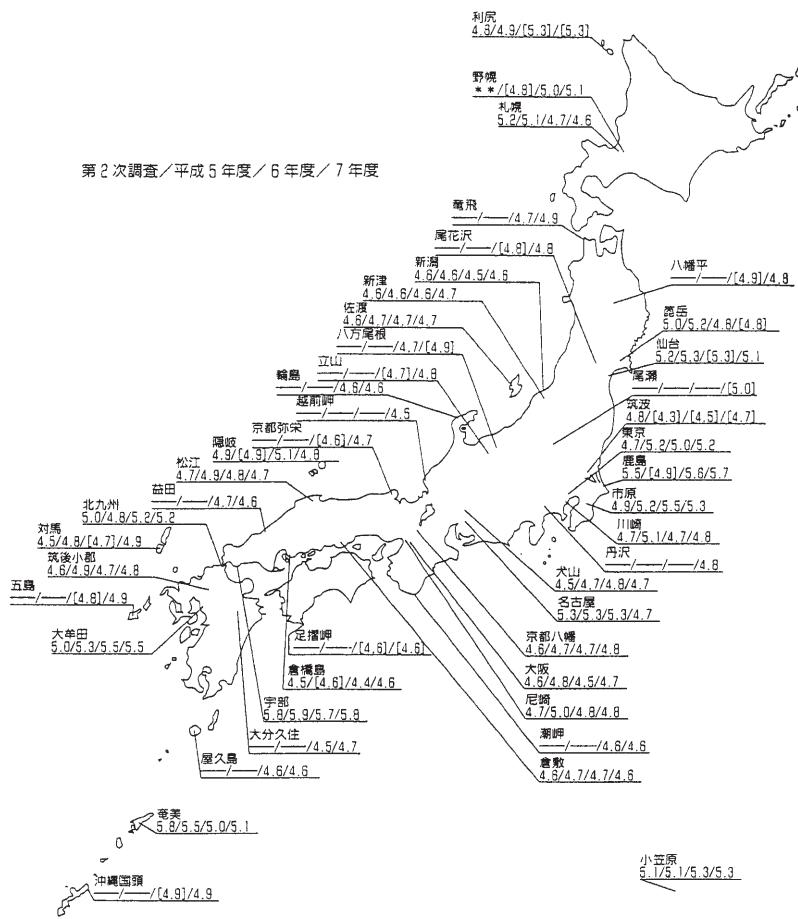


図6 nss-SO₄²⁻湿性沈着量の分布図

(nss : non sea salt)

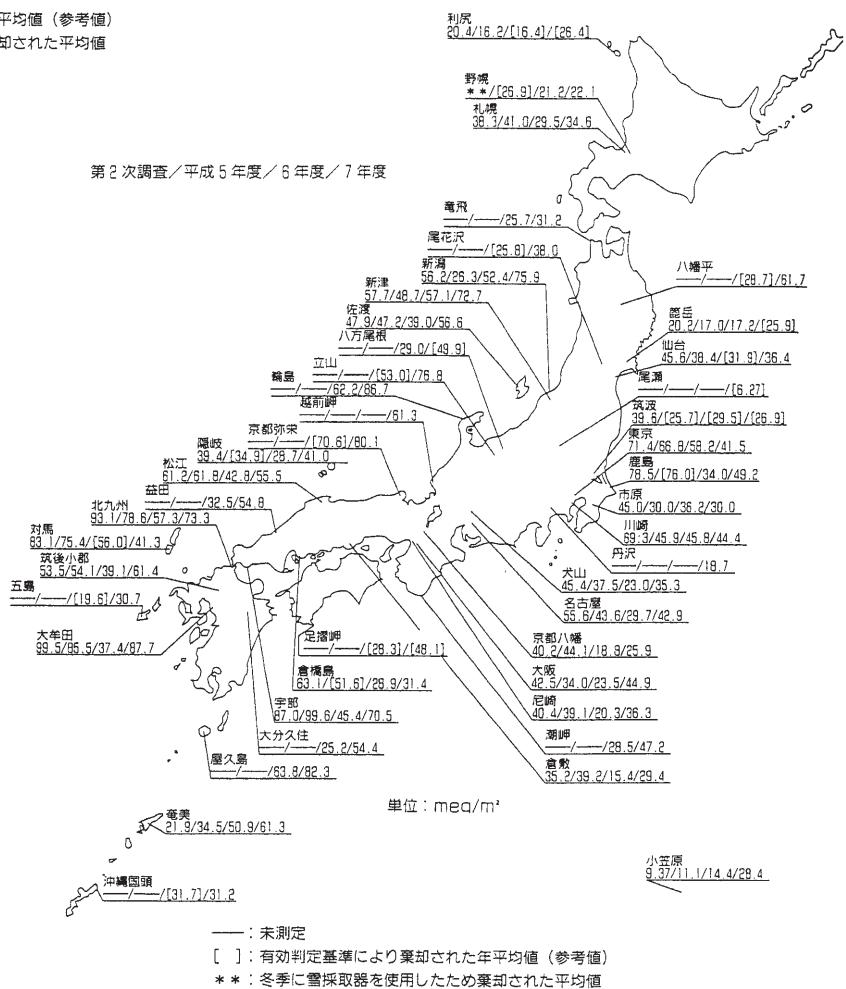


図7 nss-SO₄²⁻の年沈着量の推定
(1991~1993年度の調査結果)

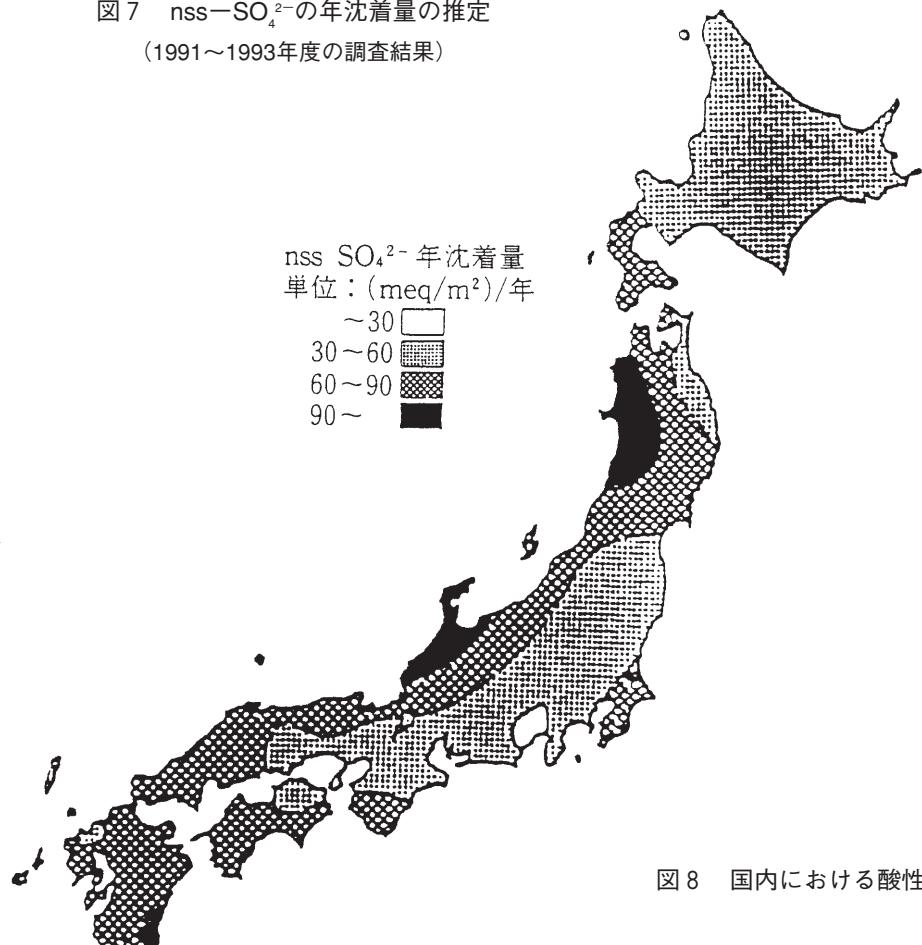


図8 国内における酸性霧の観測された最低pH

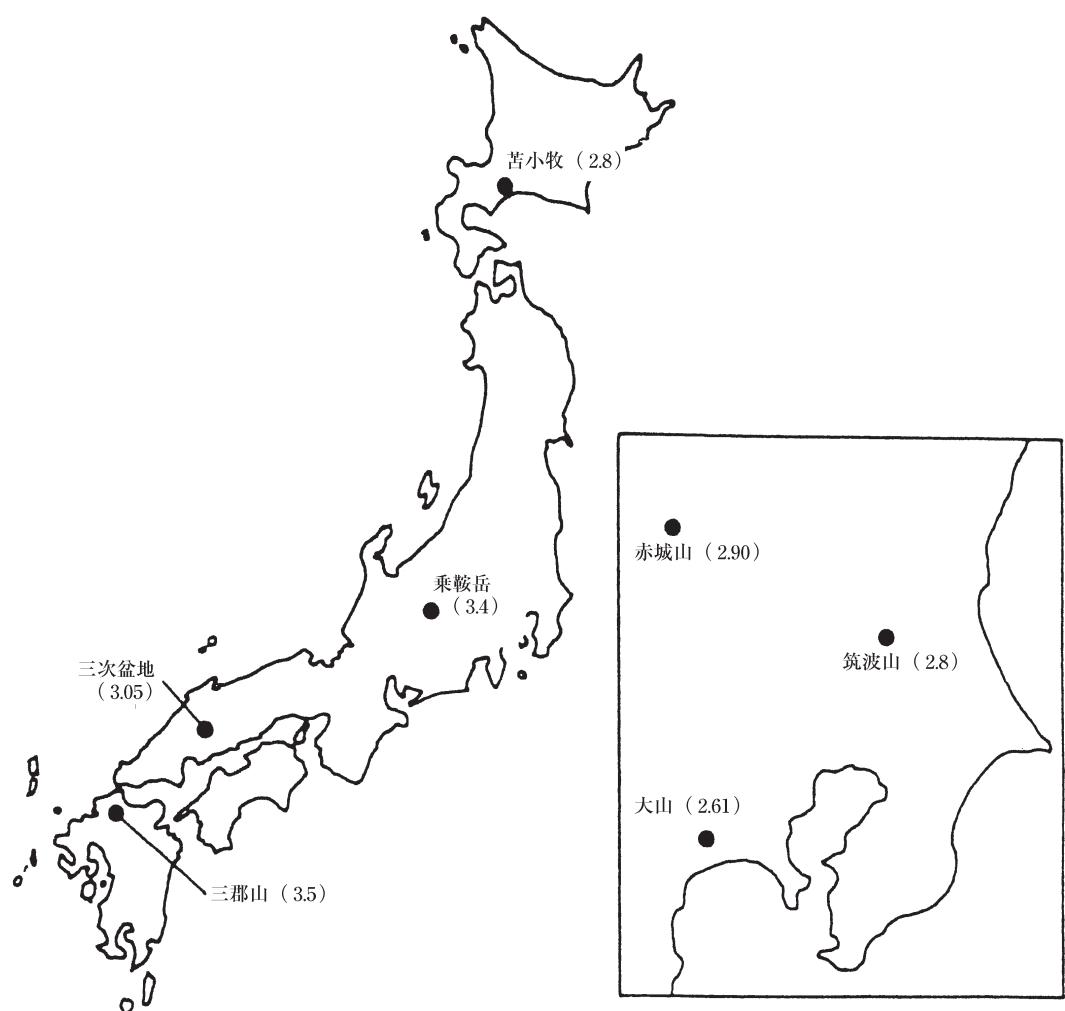


図9 硫酸水滴の乾燥による濃度変化

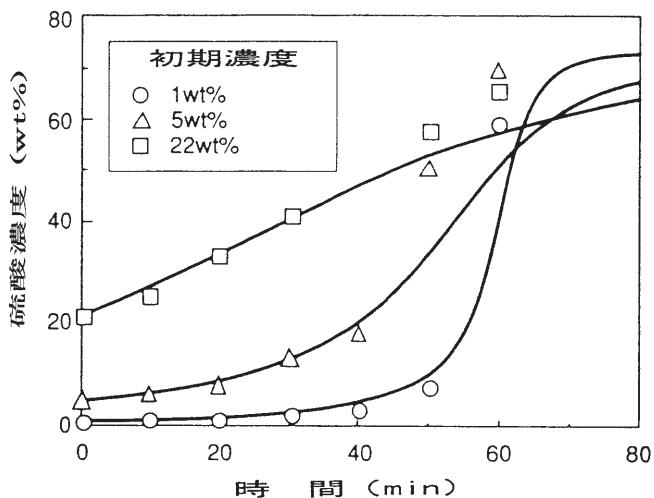


図9に硫酸滴濃縮実験の結果を示す⁶⁾。実験場所の風速は1m/s以下で、晴天、気温は13~15°C、湿度は27~29%RH(相対湿度)であった。濃度がそれぞれ約1, 5, 22 wt%の硫酸を塗膜の上に0.1mLずつ多数点に滴下した。これらの硫酸滴から60min経過するまで10min毎にスポットで採取して硫酸濃度を測定した。硫酸濃度の変化は初期濃度によって異なり、濃度が薄い場合、急速に濃縮され、いずれの初期硫酸濃度(1, 5, 22 wt%)においても約1時間後にはほぼ60wt%になっている。

図10に酸性雨による塗膜損傷発生モデルを示す⁷⁾。酸性化した雨や結露が塗膜に付着すると、水分の蒸発が生じ(太陽熱等による塗膜温度の上昇で加速)、水滴pHの低下により、腐食性が強くなり、塗膜の加水分解、塗膜への強酸水の浸透によるめっき層の腐食が生じる。

図11に融雪率と融雪水中に含まれる水素イオンなどの陽イオンや硝酸イオン、硫酸イオン濃度の関係を示す³⁾。融雪の初期に酸やその対イオンである硫酸イオンなどの陰イオンが一気に溶け出しが分かる(snow-melt acidic shock)。

図10 酸性雨による塗膜損傷発生モデル

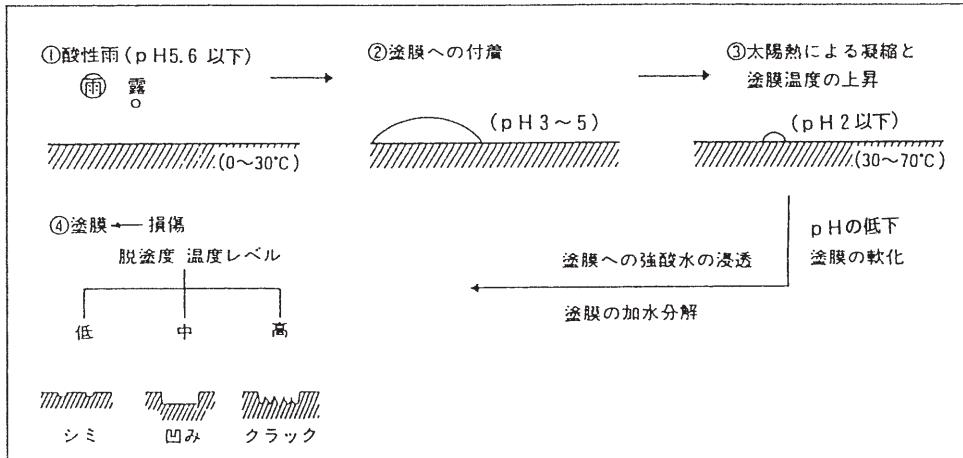
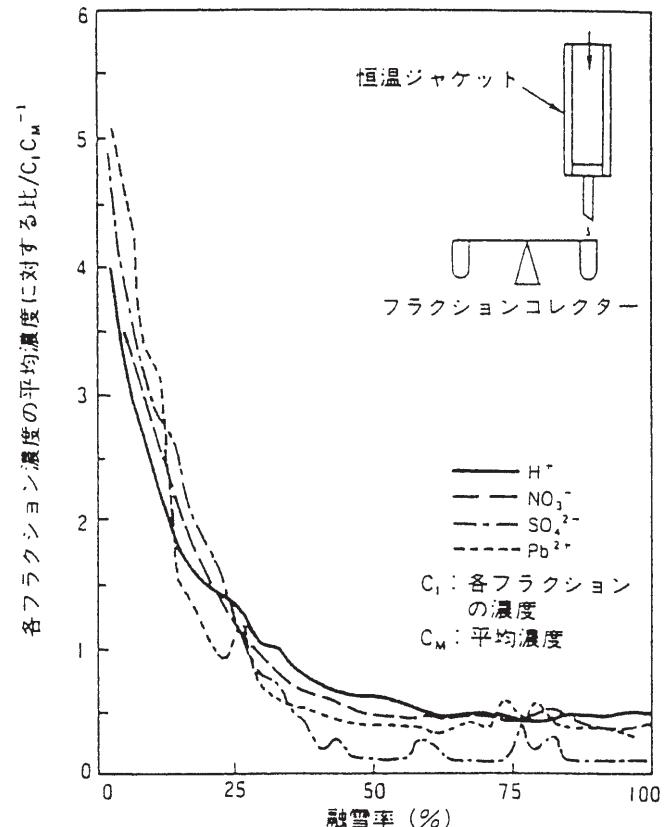


図11 融雪率と融雪水中の各種イオン濃度



通常、酸や塩類などを溶かし込んだ水溶液が凍るとき、純水だけが凍って氷となり、水中に溶けている物質は氷または雪から排除されて、その結晶表面に付着する。雪解けが始まると、わずかに溶けた水に排除された物質が溶け込むため、濃厚な溶液となる。

図12に積雪地における湖の年間pH変化例を示す⁴⁾。湖水のpHは春の融雪期に大きく低下する現象が認められる。また、冬の積雪期にやや大きなpHの低下を示すのは、初冬に積もった雪が暖気で溶けたためで、春の融雪期よりは小さいがかなりの水素イオン濃度の増加が観測されている。

6. 亜硫酸ガス雰囲気におけるカラー鋼板素材腐食の特徴

6.1 鋼板

図13に鋼板の腐食に及ぼす SO_2 の影響を示す⁸⁾。湿気のこもりやすい部分（軒裏部等）は相対湿度が60%を超えると考えられ、 SO_2 が存在すると腐食が激しくなり、錆生成により重量が増加している。

6.2 亜鉛

腐食減量(錆除去後測定)はその土地の年間平均気象観測値、大気汚染値と次のような回帰関係がある⁹⁾。

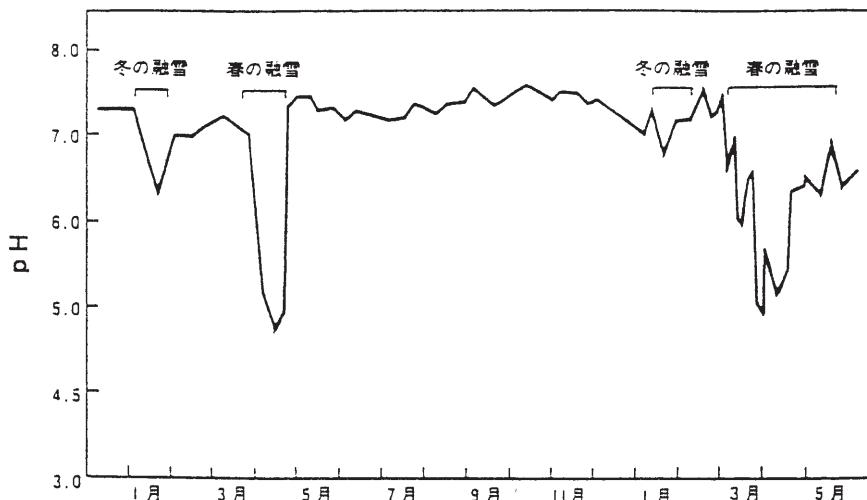
$$1\text{年後の腐食量}(\text{g}/\text{dm}^2) = 0.177 \times (\text{気温}^\circ\text{C}) + 0.256 \times (\text{湿度}\%) + 0.027 \times (\text{海塩粒子 ppm}) + 2.99 \times (\text{SO}_2 \text{mg}/\text{dm}^2 \cdot \text{day}) - 0.00785 \times (\text{降水量mm}) - 19.22$$

このように大気腐食速度は、とくに SO_2 と相対湿度の影響が大きい。また、降雨時には結露以上に腐食速度が増加するが、降水時間が全腐食時間に寄与する割合は結露よりも少なく、腐食量への影響は結露の方が大きいと考えられる。

図14に亜鉛の大気腐食速度に及ぼす SO_2 汚染の影響を示す。 SO_2 の増加とともに亜鉛の腐食が加速されていることが分かる⁹⁾。

亜鉛のように不動態化条件下で腐食生成物に覆われた

図12 湖の年間のpH変化



金属の腐食速度は、不動態化の原因となっている ZnO 、 Zn(OH)_2 、塩基性炭酸亜鉛などの保護被膜をより可溶性にする SO_2 、塩化物（海塩粒子）などの大気汚染物質に大きく影響される。

7. 結 言

(1)酸性雨起因物質が国境を越えて飛来してくるため、外装鋼板の腐食被害は広範囲な地域に渡って、今後とも増加すると予想される。

(2)酸性雨と総称される腐食の実態は、結露および湿気

のある環境下での水膜への酸性ガス（ SO_2 等）の吸収により環境が酸性化し、腐食が進行する特徴がある。

- (3)日本海側など酸性雨腐食が懸念される地域においては、建築物外装部で湿気がこもりやすい部分を軽減するような設計・施工の配慮が望まれる。
- (4)煙突など酸性雨起因物質が高濃度に排出される場所においては、適正な屋根・壁材を選択するとともに、局部的な腐食（酸性雪など）を防止する設計・施工を行う必要がある。

図13 0.01% SO₂を含む大気におけるFeの腐食と相対湿度の関係
(55日間試験)

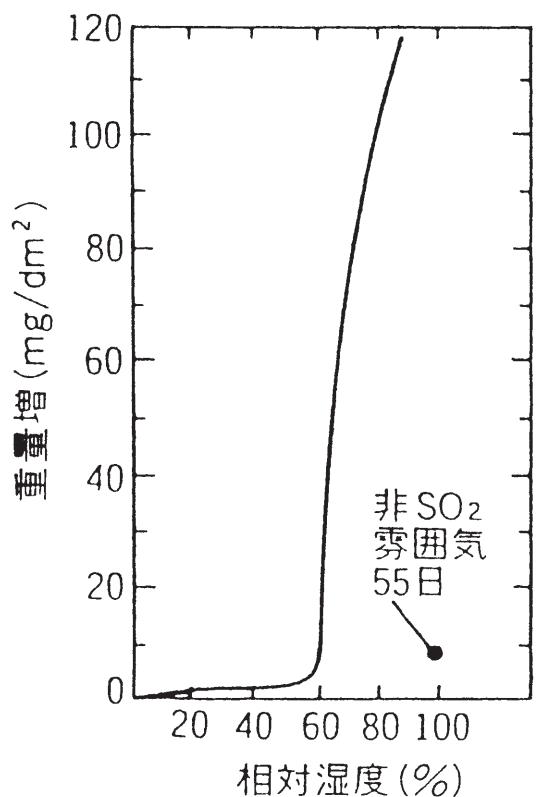
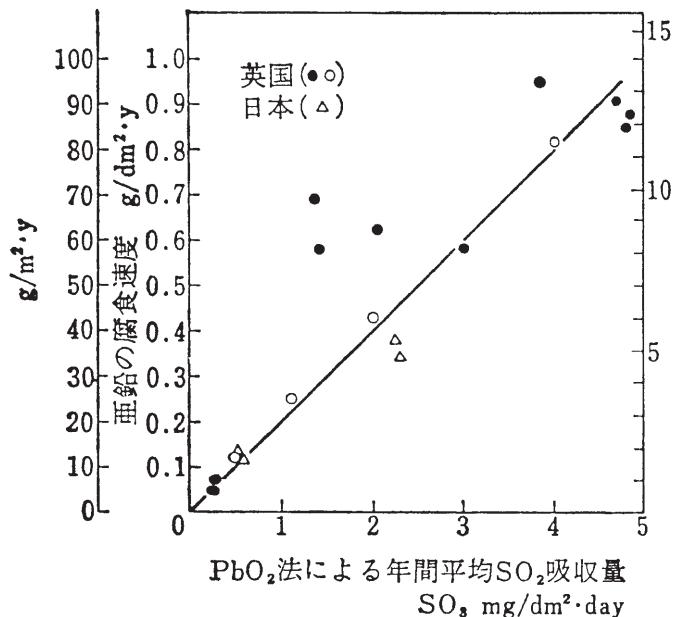


図14 亜鉛の大気腐食速度に及ぼすSO₂汚染の影響



環境の酸性化による腐食例

写真2：湿気がこもりやすい軒下の壁面部に白錆がみられた。屋根表面は異常なし。

写真3：燃焼ガスの降下と暖気により積雪表面が溶け、融雪水が流下するとみられる煙突近傍に錆が発生していた。

写真2 カラー鋼板製壁面の白錆発生

(日本海から約20km: 4年経過)



写真3 カラー鋼板製屋根面の煙突近傍の腐食

(積雪地: 1冬経過)



参考文献

- 1)酸性雨問題周知啓発企画検討委員会編集：環境保全活動のための酸性雨ハンドブック, p.21,(財)日本環境衛生センター・酸性雨研究センター(1999)
- 2)日本化学会・酸性雨問題研究会編：身近な地球環境問題—酸性雨を考える—, p.17,83,コト社(1997)
- 3)環境庁 地球環境部監修：酸性雨—地球環境の行方—, p.147,208,224,中央法規出版(1997)
- 4)片岡正光, 他：酸性雨と大気汚染, p.56,71,三共出版(1998)
- 5)村野健太郎：酸性雨と酸性霧, p.26,55,132,裳華房(1994)
- 6)森 寛爾, 他：色材 Vol.71, No.10, p.619~623(1998)
- 7)日本ペイント株：耐酸性雨塗料の技術動向, 亜鉛鉄板会WG13依頼講演(1998.12.17)
- 8)松橋俊一：1997色材解析講座, p.16~25,主催(社)色材協会(1997)
- 9)日本鉛亜鉛需要研究会編：亜鉛ハンドブック(改訂版), p.101,102,日刊工業出版プロダクション(1994)

以上