

腐食センターニュース

*****平成10年3月1日

酸性雨による屋外構造物の腐食

前橋工科大学建築学科 松島 巖

1 酸性雨による腐食の事例

1) 亜鉛めっき送電鉄塔の腐食 (1) ¹⁾

- ①山岳地帯の亜鉛めっき送電鉄塔、経年10年。
 ②めっき付着量：550g/m² (76μm) 以上 (JIS H8441)。
 ③鉄塔主脚材を伝わって流れ落ちる雨水の垂れに沿って主脚材が黒く変色。
 ④主脚材埋設部が変色したコンクリート表面とその内部を分析。
 表面部：Zn:3.6%，Si:24.7%，Fe:3.9%，S:2.7%，Ca:1.6%
 内部：Ca:52.0%，Si:35.0%，Fe:3.8%，S:0.4%
 ⑤主脚材を伝わって流れ落ちる雨水の分析。
 Cl⁻:34ppm, Na⁺:13ppm, SO₄²⁻:5ppm, NO₃⁻:2ppm, pH:3.9
 ⑥亜鉛の黒変はめっきの7層の腐食生成物、6ZnSO₄·4H₂Oと推定。
 ⑦SO_x濃度が低い山岳地帯であるにもかかわらず腐食生成物がらみのコンクリート表面のSが極めて高いこと、雨水のpHが低いことから、酸性雨が影響していると判断。雨水中のCl⁻も高いので海塩粒子の影響もあると推定。

2) 亜鉛めっき送電鉄塔の腐食 (2) ²⁾

- ①亜鉛めっき送電鉄塔の腐食は、特に鉄塔下部に集中しており、墜落防止用のアルミニウム製レールの下で激しい。
 ②雨水、亜鉛めっき鉄塔主脚流下水、アルミニウム製レール流下水について、pH測定・暴露試験・浸漬試験を実施。
 ③場所：神奈川県茅ヶ崎市。海岸から2km。暴露試験：1995.6～1996.3、浸漬試験：21日間、雨水採取日：1995.3.1、室温。試験材：亜鉛めっき鋼(70×150×32mm)。この地域の雨水のpHは、4.2～7.6(1995.4～1996.3の約40点)。

④結果	pH	腐食減量 (g/m ²)	
		暴露試験	浸漬試験
雨水	4.6	5	20
主脚流下水	6.7	3	<1
レール流下水	5.3	4	12

- ⑤結論：鉄塔を伝わって流下する酸性雨は亜鉛めっきを腐食させてpHが上昇し腐食性が下がるが、アルミニウムはあまり腐食しないのでpHの上昇は小さく、その下部の亜鉛めっきが腐食する。

3) 亜鉛めっき鋼板屋根の耐用年数の短縮³⁾

米国での調査によれば、雨の pH がより低い東部で亜鉛めっき鋼板屋根の耐用年数が中西部より短いという。すなわち、東部：30年、中西部：40～50年（ミシシッピー東）、50～80年（ミシシッピー西）。

4) 自動車塗膜の雨染み^{4,5)}

①降雨により、自動車の塗膜（アクリルメラミン系）に直径数 mm の輪郭状の染みを発生。特に、北米、カナダ。米国でモータープール内の新車 5000 台以上に一度に発生した事例あり⁵⁾。

②酸性雨により硫酸分、硝酸分が付着し、降雨後水分が蒸発して濃化し、ガラス転移点以上の温度でメラミン樹脂にしみ込み、縮合部分の架橋を切断し、その部分が塩を作って可溶性となり溶出するためという⁵⁾。

③塗料メーカーで対策塗料を開発。

5) 鋼材の腐食促進（図 1～3）

①高度経済成長時代のように環境大気中の SO_x 濃度が高く、酸性雨も降る状況裸鋼材が大きな腐食量を示したことは周知である。

②最近、地上の SO_x 濃度は低いが、広域（長距離）輸送された酸性物質が上空にあるため酸性雨が降るという状況下で腐食が促進されたという明確な報告はないが、次に示す古明地らの試験結果^{6,7)}がある。

③古明地ら⁶⁾は SO_x、NO_x、Cl⁻などの大気環境および酸性雨の状況が異なる関東地方の 9 個所（酸性雨は 4 個所のみ）で環境測定と鋼の暴露試験を行ない、重回帰分析の結果、酸性雨の pH の影響が最大であるという結論を得た。回帰係数：H⁺:1.71>SO₄:0.87>沈積粒子:0.74>NH₄⁺:0.36>SO₃:0.20

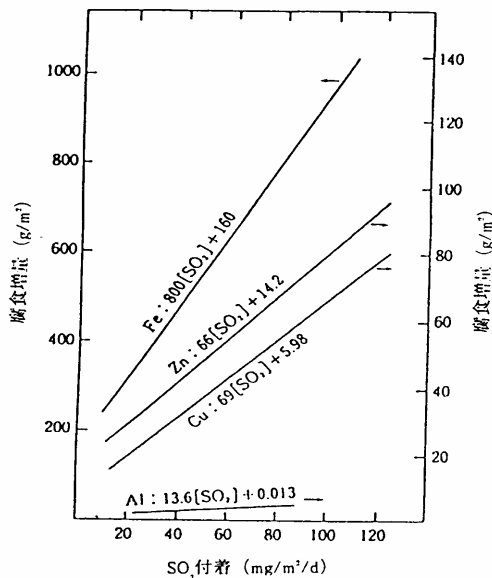


図 1 金属の腐食に対する SO₂ の影響 4 年暴露⁸⁾。

Fe：左軸，Zn・Cu・Al：右軸

(vladmir Kucera, 1985による)

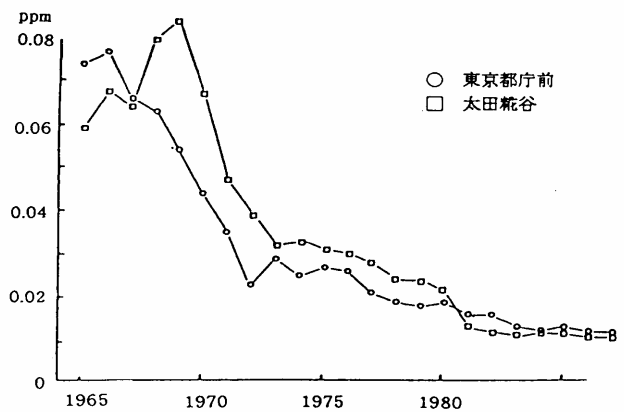


図 2 東京における SO_x の濃度変化⁶⁾

表1 金属の腐食に対するSO₂とNO₂の相乗作用^{8, 17)} (L-G. Johanssonによる)

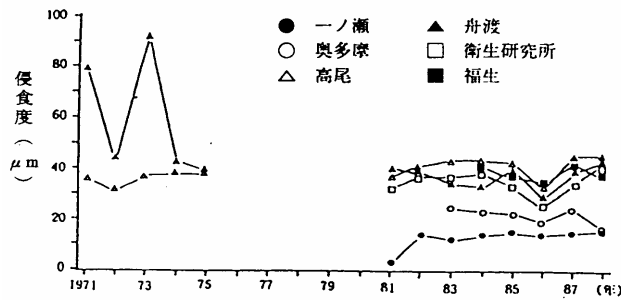


図3 鋼の大気腐食の経年変化⁶⁾

汚染物質 ppm		腐食増量, mg/cm ²	
		鋼	銅
NO ₂	SO ₂	RH 50%, 1000h	RH 90%, 7000h
3.0	0	<0.5	<0.1
0	1.3	<0.5	<0.1
3.0	1.3	2.5	0.9

④ NO_x が鋼の腐食を促進するとはあまり考えられていないが、SO_x+NO_x に相乗作用があると報告されている (表1)⁸⁾。

⑤ 詳細は不明であり、専門的に見て、事実、酸性雨の影響かどうかははっきりしないが、文献⁹⁾に次の記載がある。

- 1) ポーランド：「クラクフから 65 キロ西のカトピーツェまで車で行くことを計画していたら、地元の人が絶対にやめろという。この間の列車の線路が酸性雨で腐食して危険なために、時速 40 キロ以下でしか走れないのだ」
- 2) 英国ヨークシャー：「1985 年のクリスマスの 4 日前に、水道管が破裂して 20 数万人が断水の被害にあう騒ぎとなった。直径 1m の本管が腐食していたばかりか、予備の本管もバルブも使いものにならなくなっていた。当時はこの原因が酸性雨だと気づいたものはいなかったが、その後各地で同じような事故が連続的に発生して、スウェーデンの配管破裂 (7 割が銅製、残りが亜鉛製?) *の原因がわかるにつれ、酸性雨の疑いが濃厚となってきた。英国全土では、25 万キロに及ぶ水道本管 (大部分は鉄製) が走っているが、水道水の酸性化によって、本管の半分で腐食が進行している」 (*カッコ内は松島追記)
- 3) ストックホルム：「13 世紀に建造され、あまりに傷みがひどくなったため 1960 年代に取り替えたばかりのリダーホルム教会の鉄製の尖塔が再びボロボロになっている」
- 4) 英国、シェフィールド：「酸性雨が問題になっているシェフィールドでは、非汚染地域に比べて鉄の錆び方が 5~10 倍も速い」
- 5) アテネ：「パルテノンの神殿の大理石に、中の心棒の鉄からの錆で染っている柱も少なくない。古代の建築家はこの汚染を予想したかのように鉄の部分には鉛を巻いて腐食を防ぐ工夫をこらしていた。ところが、のちに修復したときに鉛をはずして鉄をそのまま使ったために、錆がまわって白亜の大理石が醜い色に染まることになった」。また、別の文献¹⁰⁾に次の記載がある：「アテネ、アクロポリスのパルテノン神殿 (大理石) の崩壊防止に補強した鉄骨 (1837~1842 年および 1900~1935 年) が、現在、腐食により体積を増加させて、大理石のひび割れを生じさせている」
- 6) 中国：「重慶では嘉陵江大橋の腐食が進んだりバスや船舶の傷みも加速し

ている」

6) 銅屋根板の腐食¹¹⁾

- ①仁風閣：鳥取市東町。明治建築界の三巨頭の一人、片山東熊設計の明治洋風建築。明治40年竣工。重要文化財。
- ②1974～1976年に半解体修理で屋根の銅板を取替え。1980年代の終わり頃から瓦から雨水が垂れる軒先部分と雨樋で穴あき。普通に雨が当たる屋根部分は腐食問題なし。
- ③雨水の分析の結果、雨は酸性であり、瓦を流下するとそこに付着していた SO_4^{2-} などを溶かし込むため腐食性が激しくなったと判断。腐食生成物は、酸化第一銅、塩基性硫酸銅のほかに、塩化第一銅を含む。なお、流下雨水による衝撃腐食も関与していると推定された。

	pH	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-	(単位 ppm)
雨水	3.7	8.8	3.7	5.7	
瓦流下水	3.7	11.0	4.4	5.5	
瓦煮沸水	5.7	0.6	0.7	0.4	

類似した銅屋根板の腐食は、日本銀行本店本館（明治29年）、旧帝国奈良博物館本館（明治27年）、旧名古屋控訴院地方裁判所区裁判所庁舎（大正11年）などについて報告されている¹²⁾。そのほかに多数の事例がある。

7) 大村益次郎銅像の腐食¹³⁾

- ①靖国神社内（東京都千代田区）、明治26年建設。
- ②降水の多く流下する羽織の下の部分、流路が定まっている袖の部分に筋状の腐食（アシッドライン）。
- ③アシッドラインの見られる屋外に立つ銅像、ブロンズ像は多い。例：上野西洋美術館ロダンの「考える人」。1959年設置。1990年頃には背面などで腐食がめだった。数年前に屋内へ移された。

8) 自由の女神の腐食¹⁴⁾

- ①米国、New York 港、Liberty Island、1886年建設。鉄骨の上に銅板の外装。高さ151ft（台座共で302ft）。
- ②1985年以降、パティナ（緑青）に黒ずみ。その他、水侵入によるトーチの腐食、銅-鉄の接触による鉄骨の腐食が激しく、100周年を前に改修。
- ③銅外装の腐食は $0.03\sim 0.06\text{mpy}$ ($0.75\sim 1.5\mu\text{m}$) と普通の値であるが、黒変部のパティナの厚さは正常部（数 $10\sim 100\mu\text{m}$ ）の $1/2\sim 1/10$ と薄く、保護性が低下している。また、正常部の皮膜はブロカンタイト $\text{CuSO}_4\cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ であるのに対し、酸性雨の影響を示すアントレライト $\text{CuSO}_4\cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$ (pH4以下の酸性環境でブロカンタイトから生成。安定性が劣り、より溶解性) が存在。
- ④同様にアントレライトは、腐食が問題になっている高德院の阿弥陀如来像（鎌倉大仏）からも検出されている¹⁵⁾。

9) ゲティスバーグ国立軍事公園（Gettysburg National Military Park）の銅像

① リンカーン大統領の演説碑をはじめ大小 1600 もの記念碑や銅像が設置されているが、1989年頃、大理石でできた「戦士の碑」は兵士や大砲が溶け、「フランス・バロー将軍」などの銅像にもアシッドラインがあり、鼻のなくなったもの、爪先が消えてしまったものなど、無傷の銅像を探すほうが難しい状況にある⁹⁾。

② 1986～88年、酸性雨降雨中の銅像などの腐食速度を測定。

¹⁶⁾

③ 対象物表面を流れた雨水のpHとその中に溶出している銅イオン濃度を測定(図4)。pHが低い方が溶出が大きい傾向がある。¹⁶⁾

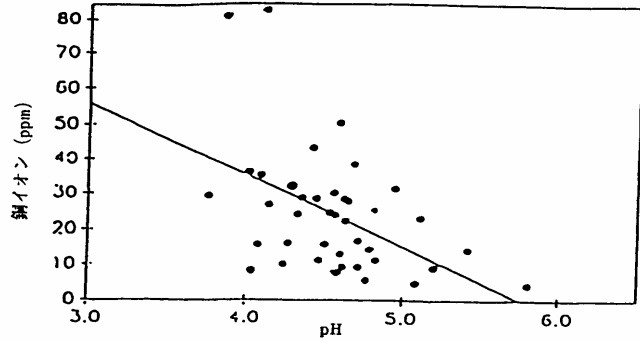


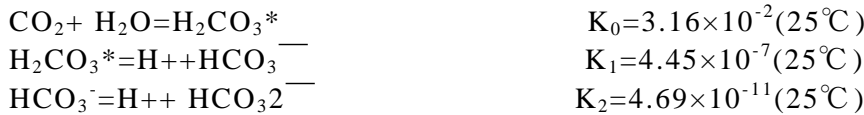
図4 青銅像流下雨水のpHと銅イオン濃度¹⁶⁾

④ 文化財についての酸性雨の環境評価方法は確立されておらず、現状ではアンモニア・トレライトの生成、流下雨の分析が数少ない実績のある評価方法である¹⁶⁾。

2 酸性雨について

1) 定義

① 日本： pH 5.6 以下。空気中の炭酸ガス (353ppm) が常温で蒸留水中に飽和している時の pH が 5.6。これ以下では酸性物質が加わっていることになる。

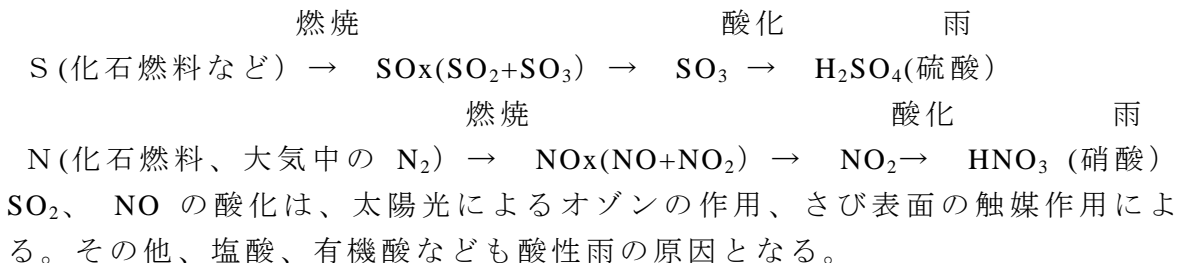


ただし、 $\text{H}_2\text{CO}_3^* = \text{CO}_2$ (溶存炭酸ガス) + H_2CO_3 (炭酸)

② 酸性物質は火山活動などの結果、天然に存在するので、汚染がなくても pH は 5.2 程度になりうる。米国の酸性雨の定義は 5.0 以下。

③ 大気中にはアンモニア、アルカリ性土塵などが存在するため、pH は 5.6 以上になりうる。また、酸性雨の pH もある程度中和された結果でありうる。

2) 酸性雨の原因



3) 日本の大気汚染と酸性雨

1950 頃 戦後の復興 → 黒煙・煤煙
1962 煤煙規制法

1960 代後半	高度経済成長、自動車普及→硫黄・窒素酸化物汚染 硫黄酸化物のピークは 1964～1970
1967	四日市公害訴訟
1968	大気汚染防止法、亜硫酸ガスの排出規制
1969	二酸化硫黄の環境基準の設定
1970	公害関係 14 法案成立
1970 頃～	硫黄酸化物汚染鎮静化へ（80 年頃までにレベルオフ） 窒素酸化物汚染激化、アサガオの花に白い斑点
1973～1977	酸性霧・酸性雨が目にしみる、のぎの痛み、せきなどの被害の社会問題
1973～	環境庁などによる調査。窒素酸化物は増加傾向
1983	石川県で酸性雨の観測、冬期（季節風の時期）に酸性が強い。（pH は、9 月：5.3,11 月まで 5.0 前後、11 月下旬：4.6, 12 月：4.4.2 月後半：酸性度合弱まる）
現在	窒素酸化物は問題。硫黄酸化物は長距離輸送問題

4) 我が国の酸性雨の現状¹⁷⁾

①平成元年～4 年度（1989～92）環境庁、第 2 次酸性雨対策調査。各地の年平均 pH は 4.4（新潟）～5.9（宇部）で平均 4.9 であり、測定地の 82%で 4.5～5.1 に入っている。

②環境白書（平成 8 年度版）：「我が国では欧米並みの酸性雨が広く観測されているが、酸性雨による陸水、土壌・植生等への影響については、明確な兆候は見られていない。しかしながら、現状程度の酸性雨が継続した場合、将来的に生態系への影響が顕在化するおそれを否定できないことは欧米の事例から推定される」

③欧米などで行なっている一回の降雨ごとの採取や、研究的に行なわれる 1mm ごととの採取とちがい、一定期間ごとの採取では乾性降下物も混入するので、他の測定法より pH が低めとなる傾向があるとされる。

5) 諸外国での酸性雨の被害（金属については、本稿第 1 節参照）

①樹木：針葉樹の枯死。

②湖沼：魚類の死滅。

③文化財：青銅製のほか、石灰石（大理石）系を中心に損傷。

1) ケルン大聖堂（独）：1248 年から 632 年かけ 1880 年完成。石壁の凹凸、えぐれ、崩れ。正面天使像の崩れ。

2) ウェストミンスター寺院（英）：外壁は 19 世紀末改修。外壁、石像に被害。

3) ランス大聖堂（仏）：13 世紀建造。外壁の 2600 の石像の顔の形が原形をとどめず。1988 年補修。

4) パルテノンの神殿（アテネ）：BC5 世紀。崩壊の危機（補修）。

5) スフィンクス（エジプト）：石灰石のためボロボロ。

④石造、コンクリート造の建造物の損傷。

6) 金属の腐食と酸性雨

- ① 亜鉛： pH 低下で腐食・溶解が顕著 (図 5)¹⁹⁾。
- ② 銅： (1) 基本的には、pH4 程度まではあまり影響を受けない (図 6)²⁰⁾
 (2) 大気中の SO_x はさび層にネストを作り、さび層の保護性を低下させることを通じて腐食を促進する (図 7)。
 (3) SO_x は低く雨が酸性の場合、腐食が促進されるかどうか現状ではデータ不足であるが、促進されるとすればその機構は、pH 自体によるのかネストの増加によるのか検討が必要。
- ③ 銅： (1) 酸素によって腐食しうるが、中性では保護皮膜が防食する。
 (2) pH が低下すると、酸は銅には作用しないが保護皮膜を溶かすため、酸素による腐食が生じる (図 8)⁸⁾。

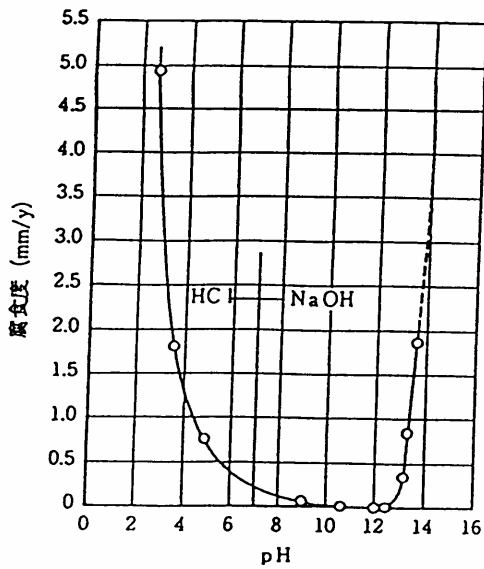
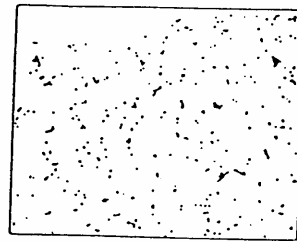
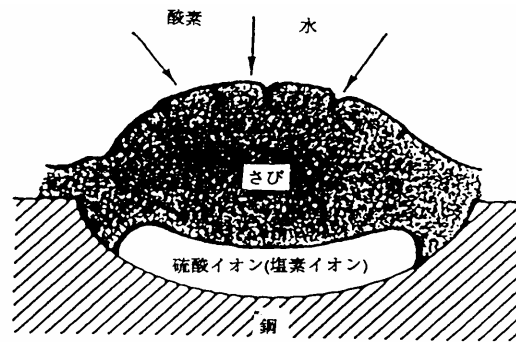
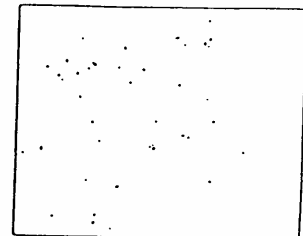


図 5 亜鉛の腐食に対するpHの影響¹⁹⁾



(a) 工業地帯



(b) 田舎地帯

図 7 環境と生成したネストの分布^{8, 17)}

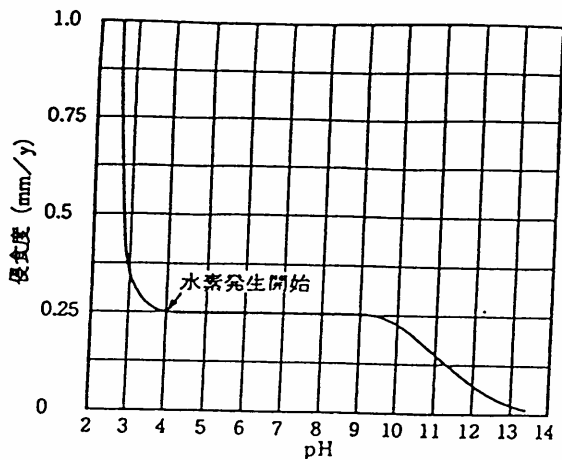


図 6 銅の腐食に対するpHの影響²⁰⁾

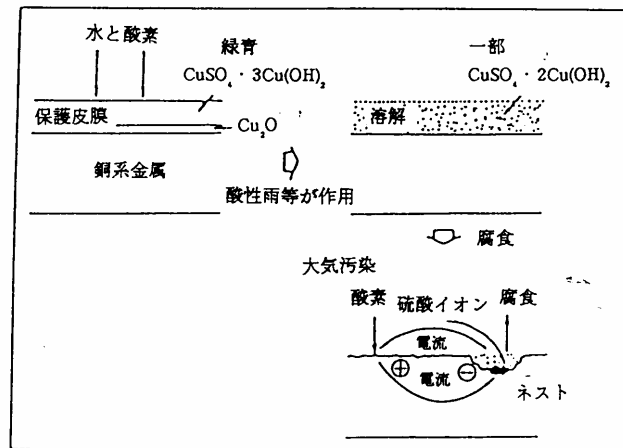


図8 酸性雨による銅の腐食の機構^{8, 17)}

引用文献

- (1) 柳 勢治、矢嶋 望：送電鉄塔基礎部における大気腐食の事例、腐食防食、'94 B-303 (1994) (2) 柳 勢治、松岡春夫：酸性雨による溶融亜鉛めっき送電鉄塔の腐食、材料と環境、**45**,728(1996) (3) 前田泰昭、竹中規訓：地球規模での酸性雨の現状と材料劣化、材料と環境、**40**,619(1991)に引用。(4) 安保敏夫、伊藤英二：酸性雨による自動車用塗膜の劣化機構、色材、**65**,605(1992) (5) 河村昌剛：酸性雨と自動車塗装、塗装工学、**28**,323 (1993) (6) 古明地哲人：大気汚染とその影響、「文化財保存と環境汚染」(平成4年度文化財保存修復研究協議会記録)、東京国立文化財研究所、p 35, (1992) (7) T.Komeiji, K.Aoki, M.Kadoi, K.Sakamoto：Relationship between Atmospheric Corrosion of Carbon Steel and Air Quality,材料と環境、**43**,250(1994) (8) 松島 巖：大気汚染と金属の腐食、金属、(1994)5月、p 33 (9) 石弘之：「酸性雨」、岩波新書、230,(1992) (10) 芳住邦雄：雨水酸性化の要因と現状、PETROTECH、**529**(1987) (11) 青木繁夫：保存対策の事例、「文化財保存と環境汚染」(平成4年度文化財保存修復研究協議会記録)、東京国立文化財研究所、p17(1992) (12) 光井渉：環境汚染が原因と考えられる文化財劣化の現状、「文化財保存と環境汚染」(平成4年度文化財保存修復研究協議会記録)、東京国立文化財研究所、p 13,(1992) (13) 古明地哲人：大気汚染の文化財への影響、材料と環境、**坐**,118,(1992) (14) Robert Baboian, Blaine Cliver：Corrosion on the Statue of Liberty, Materials Performance,**25**, p80, May(1986). (15) Robert Baboian：私信。(16) Donald A.Dolske,John D.Meakin：Acid Deposition Impacts on Historic Bronze and Marble Statuary and Monuments, Materials Performance,**30**, p.53, November(1991). (17) 松島 巖：環境の影響評価について、「文化財保存と環境汚染」(平成4年度文化財保存修復研究協議会記録)、東京国立文化財研究所、p 51,(1992) (18) 環境庁：「環境白書」(平成8年版)、大蔵省印刷局、p 364,(1996) (19) H.H.Uhlig, R.Winston Revie：, "Corrosion and Corrosion Control", 3rd ed, Wiley, p293,(1985)に引用。[邦訳：松田、松島「腐食反応とその制御」、第3版、産業図書、p240,(1989)] (20) H.H.Uhlig, R.Winston Revie："Corrosion and Corrosion Control", 3rd ed, Wiley, p96,(1985)に引用。[邦訳：松田、松島「腐食反応とその制御」第3版、産業図書、p98,(1989)]

“第5回技術講習会と相談会、腐食セミナー in 石川”で講演

No.016 平成10年3月1日 (社) 腐食防食協会腐食センター
〒113-0034 東京都文京区湯島1-12-5 子安ビル6F
03-5818-7143 (TEL・FAX 兼用) e-mail: corrcent@big.or.jp

ここに掲載された文章および図表の無断使用、転載を禁じます。 ©腐食防食協会