金属材料の大気腐食に及ぼす NO_2 の影響*

高 沢 壽 佳**

** NTT 電気通信研究所

Effect of NO_2 on the Atmospheric Corrosion of Metals*

Hisayoshi Takazawa**

**NTT Electrical Communications Laboratories

NO_2 is an air pollutant which accelerates the atmospheric corrosion of metals, since it transforms into corrosive nitrous and nitric acids, when dissolved in thin water-films on metals. The concentration of SO_2 in the atmosphere, which is also a common air pollutant, has been decreasing recently, whereas the concentration of NO_2 has not been decreasing, and its effect on metals has become relatively serious.

In this study, corrosion behaviours of common metals, Zinc, Aluminum, Iron, nickel, and copper in NO_2 -containing atmospheres are investigated.

The results are as follows:

(1) NO_2 does accelerate the corrosion of metals, but its effect is not so serious as SO_2 . (2) The corrosion rate of each metal in NO_2 -containing atmosphere is nearly equal value. (3) The corrosion rate of metals in NO_2 -containing atmosphere depends on relative humidity, as well as SO_2 -containing atmosphere. (4) Nitrate is formed as a corrosion product on the metal surface exposed to NO_2 -containing atmosphere. (5) NO_2 added to SO_2 -containing atmosphere has the effect of decreasing the corrosion rate of metals. (6) The corrosion product formed on Zinc, Iron, and Nickel surface in NO_2 -containing atmosphere does not accelerate the corrosion of each metal.

1. 緒 言

大気汚染物質の中で金属材料の腐食を促進する物質としては、 SO_2 、 NO_2 、及びダストが代表的である。これらのうち、 SO_2 、ダストについては、その影響が詳しく調べられているが^{1)~5)}、 NO_2 については、金属材料表面の水膜中に溶け込んで酸（硝酸+亜硝酸）となり、金属材料の腐食を著しく促進することが十分に考えられるにもかかわらずその影響についての報告はごくわずかである^{6)~8)}。

これまでの金属の腐食に著しい影響を与えていた SO_2 の大気中濃度は昭和 42 年に一般環境測定大気測定局 15 局の平均値で 0.059 ppm と最悪の値を示して以来、排出規制の徹底により年々低下してきており (Fig. 1)⁹⁾、その影響も低減化の傾向にある。それに対して、 NO_2 は

現在も減少の傾向は見られず、上記 15 局の平均で 57 年度 0.025 ppm と SO_2 の 0.013 ppm の 2 倍近くの濃度となっている (Fig. 1)⁹⁾。

このため、 NO_2 の影響は今後相対的により重要となると考えられるため、大気中で使用される主な金属材料に対する NO_2 の影響について、これまでその影響が詳しく調べられている SO_2 と比較して検討を行った。

2. 実 験

2.1 金属材料及び試験片

金属材料としては屋外で一般に使用される亜鉛、アルミニウム、鉄、ニッケル、及び銅の 6 種類を選び市販の純金属板を 50×20×1 mm の大きさに切り出し、エメリー紙研磨、バフ研磨を施した後アセトン脱脂、水洗、乾燥したものを試験片とした。

2.2 腐食試験及び条件

腐食試験は、試験片を装入したデシケータ内に所定の条件に調整した雰囲気ガスを流し込むことによって行っ

* 第 34 回 腐食防食シンポジウム (1980 年 11 月) (於 東京)

** 〒180 武蔵野市緑町 3-9-11 (9-11, Midori-cho 3-chome, Musashino-shi, Tokyo, 180 Japan)

Table 1 Ordinally exposure conditions.

NO ₂ concentration	Relative humidity	Temperature	Gas flow-rate
1~100 ppm	95 %	25 °C	250 cc/min

Fig. 1 Change of the average concentration of NO₂ and SO₂ in the atmospheres of 15 monitoring points in Japan.

た。

腐食試験の条件としては、NO₂ 濃度を 1~100 ppm (合成空気希釈) の範囲で変化させ、相対湿度、温度、及びガス流量を、それぞれ 95%、25°C、250 cc/min と一定にして、基本的特性を調べた (Table 1)。

その他、相対湿度の影響については Table 1 の条件のうち相対湿度だけを 65~95% の範囲で変化させて試験を行った。また NO₂、SO₂ 混合雰囲気中での試験についてはガス濃度を 1 ppm NO₂+1 ppm SO₂ 及び 100 ppm NO₂+100 ppm SO₂ とし他は Table 1 の条件で行った。

更に、NO₂ と SO₂ の腐食性の違いを明らかにするため、NO₂ 雰囲気中と SO₂ 雰囲気中とで腐食速度の違いの大きかった、亜鉛、鉄、ニッケルについて、100 ppm NO₂ 及び 100 ppm SO₂ のガス濃度で他の条件は Table 1 と同じとした雰囲気中で 8 日間 (SO₂ 雰囲気中での亜鉛に限って 1 日間) 腐食させ、腐食生成物層を形成させた後、有害ガスを除いた雰囲気中でさらに 24 日間試験を続け、その後の腐食の進行を追跡する実験を行った。

2.3 評価

腐食量の評価は、腐食の程度がわずかな場合が多いことから、原則として腐食増量 (weight gain) によって行った。100 ppm NO₂+100 ppm SO₂ 混合雰囲気中での腐食試験片等腐食生成物の脱落が生じるものについては重量減 (weight loss) により評価を行った。

腐食試験後の腐食生成物は X 線回折により同定を行った。

3. 結果及び考察

3.1 NO₂ 雰囲気中での各種金属材料の腐食

NO₂ 雰囲気中での各種金属材料の腐食は Fig. 2 に示したように、おおむね直線則に従って進行する。直線則で近似した各種金属材料の腐食速度を、NO₂ 濃度の関数で示すと Fig. 3 のようになる。NO₂ 雰囲気中での各種金属材料の腐食速度は鉄が幾分大きな値を示しているほかは、いずれの金属材料もほぼ同じような値を示すという特徴が認められる。比較のために同じ条件での SO₂ 雰囲気中の各種金属材料の腐食速度を Fig. 4 に示したが、NO₂ 雰囲気中に比べて、金属の種類による腐食速度の違いが大きい。

また、Fig. 3, 4 をもとに、各種金属材料の NO₂ 雰囲気中と SO₂ 雰囲気中とでの腐食速度を比較すると Fig. 5 のようになる。銅以外の金属材料では NO₂ 雰

(a) Zinc

(b) Aluminum

(c) Iron

(d) Nickel

(e) Copper

Fig. 2 Corrosion kinetics of the metals exposed to 10, 50, and 100 ppm NO_2 -containing atmospheres at 25°C , 95% R.H.

Fig. 3 Effect of NO_2 concentration on the rate of weight gain of the metals exposed to NO_2 -containing atmosphere at 25°C , 95% R.H.

Fig. 4 Effect of SO_2 concentration on the rate of weight gain of metals exposed to SO_2 -containing atmosphere at 25°C , 95% R.H.

雰囲気中の腐食速度は SO_2 雰囲気中にくらべて著しく小さい。銅は雰囲気中で同程度の腐食速度を示す。Fig. 3, 4 より、1~100 ppm の範囲での腐食速度のガス濃度依存性をみると、ほとんどの金属が、 NO_2 雰囲気中、 SO_2 雰囲気中にかかわらず、おおむね、次式に示す指数関数で近似される濃度依存性を示す。

$$V = aC^k \quad (V: \text{腐食速度}, C: \text{ガス濃度}, a, k: \text{定数}) \quad (1)$$

(1) 式の中の、濃度依存性を示す定数 k の値は、Table 2 に示すような値となる。 NO_2 、 SO_2 両雰囲気中において、定数 k の値はいずれの金属材料も 0.9~1.7 の範囲に入る。 SO_2 雰囲気中での鉄の腐食速度は、濃度が高すぎると密な腐食生成物層が形成され、かえって低下するという特徴的現象を示すために定数は求められない。

Fig. 5 Comparison of the rate of weight gain of metals exposed to NO_2 -containing atmosphere with that exposed to SO_2 -containing atmosphere at 25°C , 95% R.H.

Table 2 Value of the constant "k".

Metal Atmosphere	Zn	Al	Fe	Ni	Cu
NO_2	1.1	1.4	1.7	1.4	1.2
SO_2	1.2	1.5	*	0.9	1.1

* not determined

Fig. 6 Effect of relative humidity on the rate of weight gain of metals exposed to 100 ppm NO_2 -containing atmosphere at 25°C .

Fig. 6 に NO_2 濃度 100 ppm で、相対湿度を 65, 80, 95% と変えて、腐食速度に及ぼす相対湿度の影響を示した。 SO_2 雰囲気中について多くの報告がみられるように^{10)~14)}、 NO_2 雰囲気中での腐食も相対湿度の影響を大きく受ける。

Fig. 7 Effect of relative humidity on the corrosion kinetics of Zinc exposed to 100 ppm NO_2 -containing atmosphere at 25°C .

Table 3 Corrosion products of metals detected by X-ray diffraction which are formed in 100 ppm NO_2 -containing atmosphere at 25°C , 95% R.H.

Metal	Corrosion products
Zn	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Al	(amorphous)
Fe	α , γ - FeOOH
Ni	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Cu	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$

Fig. 7 に代表例として亜鉛について腐食量の経時的変化を示した。いずれの湿度でも、腐食はおおむね直線則に従い、腐食の基本的メカニズムは湿度によって変わらない。これは他の金属についても同様である。

Table 3 は、100 ppm の濃度の NO_2 雰囲気中で2週間腐食させた試験片からX線回折により同定された腐食生成物を示したものである。

NO_2 雰囲気中で腐食させた、亜鉛、ニッケル、及び銅では NO_2 に特有な硝酸塩が認められるが、鉄の場合には、一般大気中と同じ、 α 及び γ - FeOOH である。なお、アルミニウムの腐食生成物は非晶質でありX線回折によっては同定されなかった。

3.2 NO_2 と SO_2 とが共存した場合の腐食性

先に示したように、 NO_2 の腐食性は一般に SO_2 に比べて著しく小さく、大気中での金属材料の腐食は主に SO_2 によって促進されると考える。しかし、大気環境中では NO_2 と SO_2 とが共存しており、 NO_2 の影響としては、単独での腐食性以外に、 SO_2 との混合状態での影響についても明らかにする必要がある。 NO_2 は酸化力が強いので SO_2 の硫酸への酸化を促進し、それにより金属の腐食が促進されることが考えられる。そこで、 NO_2 と SO_2 とが共存した場合の腐食性について述べ

Fig. 8 Weight gain of metals exposed to 1 ppm NO₂, 1 ppm SO₂, and 1 ppm NO₂+1 ppm SO₂-containing atmosphere for 12 weeks at 25°C, 95% R.H.

Fig. 9 Weight loss of metals exposed to 100 ppm NO₂, 100 ppm SO₂, and 100 ppm NO₂+100 ppm SO₂-containing atmosphere for 2 weeks at 25°C, 95% R.H.

る。

Fig. 8 に、1 ppm NO₂+1 ppm SO₂ 混合雰囲気中で 12 週間腐食した場合の各種金属材料の腐食量 (weight gain) と、先に示した 1 ppm NO₂, 1 ppm SO₂ 雰囲気中での腐食量とを比較して示した。図から明らかなように、混合雰囲気中での腐食量は、いずれの金属材料でも、腐食性の強い SO₂ 単独の雰囲気中より少ない。つまり、NO₂ は SO₂ と共存した場合に、SO₂ の腐食性を抑制する作用を示す。

Fig. 9 は 100 ppm NO₂+100 ppm SO₂ 混合雰囲気中での腐食について同様に示したものである。Fig. 9 の

腐食量は、腐食の程度が全般的に大きい、重量減 (weight loss) によって示した。

この場合も、亜鉛とアルミニウムに関しては、上記の結果と同様に混合雰囲気中での腐食量は SO₂ 雰囲気中より少なく、NO₂ が SO₂ の腐食性を抑制することが認められる。しかし、その他の鉄、ニッケル、及び銅に関しては、混合雰囲気中での腐食量が SO₂, NO₂ 単独の雰囲気中での腐食量より多く、NO₂ の腐食抑制効果は認められない。これは、高濃度になると、低濃度の場合とは腐食反応のメカニズムが変わるためと考えられ、実際の自然環境中では、これらの金属材料でも 1 ppm での結果のように、NO₂ により腐食が抑制されると推定される。特に、鉄については、100 ppm の SO₂ 雰囲気中では、1 ppm の場合と全く異質の保護性被膜が形成されるため、腐食速度が低濃度の場合よりかえって小さくなり、相対的に混合雰囲気中での腐食速度が大きくなったものと考えられる。

このような NO₂ の腐食抑制について、McLeod は、SO₂ が水に溶けただけの亜硫酸水の方が、それが NO₂ によって酸化された硫酸より腐食性が大きいことによると説明している¹⁵⁾。しかし、この考え方は鉄について当てはまるだけで、著しい抑制効果の認められた亜鉛及びアルミニウムでは、硫酸中の腐食量の方が亜硫酸中より大きく¹⁵⁾、この考え方は基本的には正しくない。この抑制作用は、NO₂ の酸化作用によって、腐食生成物の安定性が向上するために生じると考えられる。

Table 4 に、100 ppm の濃度の混合雰囲気中で 2 週間腐食させた試料から X 線回折により同定された腐食生成物を示した。

亜鉛では硫酸塩と硝酸塩という SO₂, NO₂ に特徴的な生成物が混在する。アルミニウムでは NO₂ 雰囲気中と同様非晶質の生成物であり、外観も同様である。鉄では NO₂ 雰囲気中と同様な腐食生成物が認められる。SO₂ 雰囲気中でみられる緻密な生成物が NO₂ の酸化力によりこのように変化することが、混合雰囲気中での鉄

Table 4 Corrosion products of metals detected by X-ray diffraction which are formed in 100 ppm NO₂+100 ppm SO₂-containing atmosphere at 25°C, 95% R.H.

Metal	Corrosion products
Zn	Zn(NO ₃) ₂ · 2 H ₂ O ZnSO ₄ · 6 H ₂ O
Al	(amorphous)
Fe	α, γ-FeOOH
Ni	NiSO ₄ · 6 H ₂ O
Cu	CuSO ₄ · 5 H ₂ O

の腐食量が多くなる原因と考えられる。ニッケル及び銅では、 SO_2 雰囲気中と同様に硫酸塩が認められる。

4. 腐食生成物の腐食促進性

金属材料の大気腐食においては、腐食生成物の性質が腐食速度に大きな影響を与える。とくに G. Shikorr らによって SO_2 雰囲気中での Fe の腐食について報告されているように腐食生成物自体が腐食促進性を持つ場合がある¹⁶⁾。

3.1 節で述べたように、 NO_2 の腐食性は一般に SO_2 に比べて小さいが、この要因として、この腐食生成物の腐食促進性の違いを仮定し、亜鉛、鉄、及びニッケルについて、 NO_2 及び SO_2 雰囲気中で腐食生成物を形成させた試験片の有害ガスを除いた後の腐食進行を比較した。実験結果は Fig. 10 に示した。最初 NO_2 雰囲気中で腐食させた試料は、 NO_2 の供給を停止すると、いずれの金属でも腐食はほとんど停止する。一方、 SO_2 雰囲気中で腐食させた試料では、 SO_2 の供給を停止しても、腐食は停止せず、かなりの速度で進行し続ける。このこ

Fig. 10 Weight gain of Zinc, Iron, and Nickel during and after preexposure to 100 ppm NO_2 or 100 ppm SO_2 -containing atmosphere at 25°C, 95% R.H.

NO_2 or SO_2 -supply interrupted after 4 day or 8 days exposure.

とから、 SO_2 雰囲気中で生成した腐食生成物は、それ自体腐食促進性を持つことが確かめられた。Fe については、 SO_2 の供給を停止した後の腐食速度の方がかえって大きい、これに関しては、T. Sydberger らによっても同様な結果が報告されている¹⁷⁾。

以上の点から、 NO_2 と SO_2 とでの腐食性の違いの要因として、この腐食生成物の腐食促進性が大きな役割を演じていると考えられる。

5. 結 言

金属材料の大気腐食に及ぼす NO_2 の影響について、 SO_2 との比較のもとに検討を行った結果、以下の結論を得た。

(1) 金属材料の腐食は NO_2 により著しく促進されるが、その影響は、同濃度で比較すると SO_2 に比べて緩慢である¹⁸⁾。

(2) SO_2 雰囲気中での腐食速度は金属材料の種類により大幅に異なるのに対して、 NO_2 雰囲気中での腐食速度は金属の種類に余り依存せずほぼ同じ値を示すという特徴を有す。

(3) NO_2 雰囲気中での腐食速度も SO_2 雰囲気中と同様相対湿度の影響を大きく受ける。

(4) NO_2 雰囲気中での腐食生成物には硝酸塩が認められる。

(5) SO_2 雰囲気中に NO_2 を加えると、いずれの金属材料でも腐食が抑制される。

(6) NO_2 雰囲気中で生成する腐食生成物は、 SO_2 雰囲気中での腐食生成物のように、それ自体が腐食を著しく促進させるような性質を持たない。

(Received May 24, 1985)

文 献

- 1) F. L. Laque and H. R. Copson: Corrosion Resistance of Metals and Alloys, Reinhold Publishing Corporation, New York (1963).
- 2) N. D. Tomashov: Theory of Corrosion and Protection of Metals, MacMillan, New York (1966).
- 3) W. H. J. Vernon: *Trans. Faraday Soc.*, **27**, 255 (1931).
- 4) W. H. J. Vernon: *J. Inst. Met.*, **48**, 121 (1932).
- 5) 久松敬弘: 防食技術, **20**, 207 (1971).
- 6) H. W. Hermance: Bell Laboratories Record, February, 48 (1966).
- 7) 近藤晴男: 安川電機, **26**, 144 (1962).
- 8) 下里敏一: 第5回接点技術委員会, 12 (1969).
- 9) 環境庁編: 59年度版環境白書 (1984).
- 10) J. P. Hubble and W. H. Finkeldey: *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.*, **18**, 51 (1962).
- 11) J. C. Hudson: *Trans. Faraday Soc.*, **25**, 177 (1929).
- 12) W. H. J. Vernon: *Trans. Faraday Soc.*, **31**, 1668 (1935).
- 13) B. Sanyal and D. V. Bahadwar: *J. Sci. Industrial Res.*, **18**, 69 (1959).
- 14) K. Barton and Z. Bartonova: *Werks. Korr.*, **20**, 216 (1969).
- 15) W. McLeod and R. R. Rogers: *Electrochem. Tech.*, **6**, 231 (1968).
- 16) G. Schikorr: *Werks. Korr.*, **15**, 457 (1964).
- 17) T. Sydberger and R. Ericsson: *Werks. Korr.*, **28**, 154 (1977).