

凍結防止剤の金属腐食防止に関する一考察

北海道開発局 開発土木研究所 正員 ○宮本修司
 正員 高木秀貴
 正員 大沼秀次

まえがき

凍結防止剤の散布は、スタッドレスタイヤ時代の道路路面管理手法として最も期待されている手法の一つであるが、同時に凍結防止剤の大量散布は道路の鋼構造物や走行している車両の金属腐食などの問題点も懸念されているところである。しかし金属の腐食量は、ある種の金属腐食防止剤を混合することによってかなり軽減することも可能である。そこで本報告では、凍結防止剤に混合することによって金属腐食を抑制する効果のある各物質や金属腐食防止剤として市販されている各種製品の金属腐食防止効果について調査した結果を報告するものである。

1. 凍結防止剤種類別の金属腐食量

凍結防止剤の種類と金属腐食速度との関係を相対的に調査するため、凍結防止剤による金属腐食に関する室内試験を実施した。試験は、あらかじめ酸を用いて表面を磨いた後、アルコールで脱脂した金属（鉄）の試験片（6.68cm×9.96cm）を、1日サイクルで凍結防止剤水溶液に浸し、7日間経過した後（8日目）に金属腐食部を停止剤を混合した弱酸を用いて溶解し、金属腐食量を測定し、この結果から1日当たりの金属腐食速度を求めた。

表-1は、その試験結果を示したものであるが、このように塩化カルシウムと塩化ナトリウムの金属腐食速度が速いが、CMA（カルシウム・マグネシウム・アセテート）とKAC（酢酸カリウム）については、むしろ金属腐食を抑制する効果が見られる。

2. 金属腐食防止室内試験

次にこれらの酢酸化合物と、主な金属腐食防止剤の金属腐食防止効果を調査した。試験方法は凍結防止剤種類別に行った試験と同様の方法で、3%の塩化ナトリウム溶液と塩化カルシウム溶液に各種の金属腐食防止剤を混入した溶液の金属腐食速度を測定した。

ここで金属腐食防止剤としては、カルボン酸（製品A）、

表-1 室内金属腐食試験の結果

(平成4年度調査)

濃度 種類	1%濃度	3%濃度	5%濃度	10%濃度
塩化ナトリウム	31.7 mdd*	47.3 mdd	49.3 mdd	37.5 mdd
塩化カルシウム	40.9	70.2	72.7	36.0
C M A	0.1	0.3	0.1	0.1
K A C	0.1	0.2	0.1	0.0

*mdd:mg/dm²/day (1日100cm²当たりの金属腐食量)

**参考:蒸留水 5.4mdd 水道水 10.0mdd

表-2 室内金属腐食防止試験

凍結防止剤	混合割合 腐食防止剤	濃度				
		1.00%	3.00%	10.00%	30.00%	100.00%
塩化ナトリウム	カルボン酸	11.1 mdd	11.9 mdd	3.4 mdd	1.2 mdd	0.3 mdd
	リグニンスルフォン酸	—	38.7	22.7	33.5	30.8
	亜硝酸ナトリウム	8.6	12.9	1.7	0.9	1.7
	ビロリン酸ナトリウム	21.4	18.0	12.0	10.6	7.0
	C M A	—	—	39.2	19.8	6.4
	K A C	—	29.9	25.8	17.5	2.6
塩化カルシウム	カルボン酸	17.8 mdd	16.1 mdd	6.8 mdd	4.6 mdd	0.9 mdd
	リグニンスルフォン酸	—	38.8	26.1	21.3	15.2
	亜硝酸ナトリウム	20.0	20.9	4.7	1.5	1.7
	ビロリン酸ナトリウム	—	—	43.3	62.4	41.4
	C M A	—	—	50.9	30.6	16.9
	K A C	—	36.6	39.6	23.7	1.1

リグニンスルフォン酸(製品B)、亜硝酸ナトリウム、CMA、KACの合計5種類である。これらの選定は、入手の容易さと価格から選定した。

試験の結果を表-2に示す。なおここで示した金属腐食防止剤の混合割合は、凍結防止剤の量に対する金属腐食防止剤の割合である(即ち、表中の混合割合10%とは、凍結防止剤100に対して金属腐食防止剤10の割合で混合した結果であり、凍結防止剤と金属腐食防止剤の合計に対しては、約9.1%である)。

この結果を見ると塩化ナトリウムに対しては、カルボン酸と亜硝酸ナトリウムは金属腐食速度を水道水とほぼ同量の約10mddとするためには、およそ1%の混合が必要であり、さらにはほぼ完全な金属腐食防止を行うためには、10%の混合が必要であることが明らかになった。またCMAとKACに関しては30%以上の混合が必要であること、リグニンスルフォン酸については大きな効果は期待できないことが明らかとなった。

次に塩化カルシウムに対してであるが、全体的に必要な混合比率が高くなっている。塩化ナトリウムに対してよりもより金属腐食防止剤の混合比率を高くする必要がある。これを腐食防止剤種類別に見ると、塩化ナトリウムのときと同様にカルボン酸と亜硝酸ナトリウムが効果的であるが、必要な混合比率は塩化ナトリウムに対してよりも多く必要であり、水道水とほぼ等しい金属腐食量とするためには3%から10%の範囲で混合する必要があり、さらに蒸留水並みの約5mddとするためには、約10%の混合をする必要がある。またこの2種類以外の金属腐食防止剤については、リグニンスルフォン酸とKACはある程度の効果が期待できるが、必要な混合割合が非常に大きく腐食速度を水道水並みにするためには、リグニンスルフォン酸で100%以上の混合(1:1の割合)が必要であり、KACについては30%から100%の混合が必要である。

結論として、金属腐食防止に有効な物質は、カルボン酸と亜硝酸の2種類であることが明らかとなった。

これらの2種類を比較するとカルボン酸は価格が幾分高いが、必要な混合割合を考えると大きな問題とはならないと思われる。また取り扱いや散布に当たっての安全性や二次的影響についてカルボン酸は非常に安全性の高い物質であり問題はないが、亜硝酸ナトリウムは取り扱いが難しく、また散布に当たっての安全性に若干の疑問がある。また必要な混合割合は大きいが、CMAやKACの使用については、混合割合を大きくしても凍結防止剤の性能に影響を及ぼすことがないため一考の価値がある。そこで今後凍結防止剤の散布を実施するときには、金属腐食防止剤を表-3に示すように混合することを提案するものである。

表-3 凍結防止剤と防錆剤の混合割合(案)

凍結防止剤	防錆剤	粒状散布	溶液散布	湿式散布
塩化ナトリウム	カルボン酸	混合しない	塩ナト：防錆剤 100：1	3倍に薄めて湿式散布
	CMA	塩ナト：防錆剤 2：1	混合しない	混合しない
	KAC	混合しない	塩ナト：防錆剤 3：1	混合しない
塩化カルシウム	カルボン酸	混合しない	塩カル：防錆剤 100：5	原液で湿式散布
	CMA	混合しない	混合しない	混合しない
	KAC	混合しない	混合しない	混合しない

あとがき

凍結防止剤による金属腐食は、他の二次的影響とは異なり薄い濃度領域でも問題が大きい。しかし本報告にも示したように金属腐食防止剤を混合することによってかなり低減することができる。このことより、特に橋梁等の重要構造物への凍結防止剤散布を行うときには、酢酸系の凍結防止剤を使用するか金属腐食防止剤を混合して散布すべきであると考えている。

参考文献

- 1) 宮本修司、高木秀貴、大沼秀次；北海道における凍結防止剤による冬期路面管理について、開発土木研究所月報 No.483 1993年12月 pp9-pp26
- 2) H.H.エーリック；腐食反応とその制御、1968年3月、産業図書