

フーリエ変換赤外分光法を用いた非塩化物系凍結防止剤の腐食速度遅延効果の検討

岐阜大学 学生会員 蓮池 里菜

(株) 興栄コンサルタント 正会員 ○畑佐 陽祐, 岐阜大学 正会員 木下 幸治

1. 背景・目的

従来我が国では、冬季の道路凍結防止のために、例えば塩化ナトリウム（以下、塩ナト）等の塩化物系凍結防止剤が多く散布されており、それらを含む漏水による橋梁の鋼材腐食の事例が数多く報告されている。この鋼材腐食速度を遅延させることを目的に、これまでに非塩化物系凍結防止剤の利用が考えられ、その効果が実証されてきており¹⁾²⁾、最近ではコスト削減が可能な新たな非塩化物系凍結防止剤の開発が進んでいる³⁾⁴⁾。このような新しい凍結防止剤の鋼材腐食速度遅延効果に関する試験結果、特に実橋梁の使用状況を想定した既に腐食が進行した鋼板に対する結果などが蓄積されることが望ましいと考える。著者らは、新しい非塩化物系凍結防止剤であるプロピオン酸ナトリウム（以下、プロナト）に着目し、これまでに錆の無い試験体を対象に乾湿繰返し試験を実施し、プロナトによって鋼材腐食が進行しないことを確認してきている⁵⁾。

本研究では予め錆を生成した試験体に対する乾湿繰返し試験を実施し、プロナトによる腐食速度遅延効果の検討を行った。腐食速度遅延効果に関し、著者らの既往の研究⁵⁾より評価項目としている試験体の質量増加量、及びフーリエ赤外分光法（FT-IR）を用いた錆の組成による検討を行った。

2. 試験概要

試験体は、60[mm]×60[mm]×2.3[mm]のSS400材の黒皮をサンドブラストによって除去した後、予め錆を生成した錆生成済み試験体とした。錆の生成は、試験体を3%濃度の塩ナト水溶液へ1分間浸漬し、相対湿度75%以上⁶⁾の高湿度環境下で1日乾燥することを1サイクルとする乾湿繰返し試験にて行った。質量増加量が $5.5 \pm 0.1\text{g}$ となった時点で試験前の錆生成を完了し、試験を開始した。対象とした凍結防止剤は、塩ナト、プロナトの2種とし、各凍結防止剤について $n=3$ とした。これらの3%濃度溶液を用い、事前の錆生成と同様のサイクルで乾湿繰返し試験を行った。

3. 質量増加量の測定結果

図-1に錆生成済み試験体の78回乾湿繰返し時までの質量増加量を示す。試験開始直後4回繰返しまでは、

塩ナト、プロナトに大きな差は見られなかった。4回以降、プロナトの傾きが小さくなり始め、試験開始時から30回終了時までの傾きは、塩ナトが0.048[g/回]、プロナトが0.034[g/回]であり、プロナトの質量増加量が約70%まで落ち着いていることが分かる。次に、30回以降に着目すると、塩ナトは傾きが小さくなったものの、増加を続けていることが分かる。プロナトも同様であるが、塩ナトと比較して傾きが小さいことが分かる。30回終了時から78回終了時までの傾きは、塩ナト試験体が0.018[g/回]、プロナト試験体が0.006[g/回]であり、プロナトの質量増加量が約36%まで落ち着いていることが分かる。以上より、既に生成されている錆に対し、プロナトにより腐食速度を遅延させることが可能であると言える。

各試験体の外観の変化を図-2に示す。図-2より、プロナトへ浸漬している試験体にもみ、生成されている錆の狭い凹部分に光沢が現れていることが分かる。こ

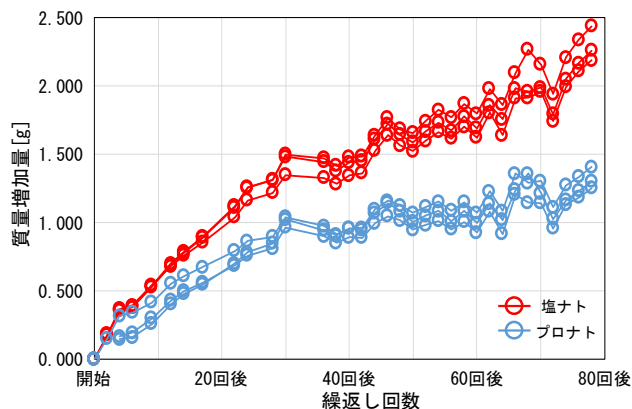
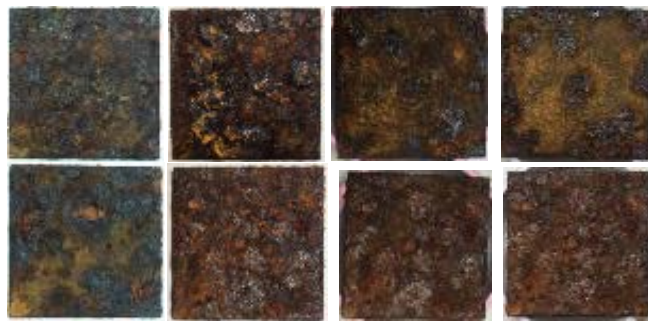


図-1 錆生成済み試験体



上段：塩ナト，下段：プロナト
左から順に、開始時，27回，58回，80回

図-2 各試験体の外観の変化

キーワード：腐食，FT-IR，凍結防止剤

連絡先：〒501-1193 岐阜県岐阜市中鶯4丁目11番地 株式会社興栄コンサルタント TEL058-274-2697

れより、光沢部にプロナトが付着し、主にこの範囲で腐食進行速度を遅延させており、光沢無し部では腐食が進行しているため、質量増加量の傾きが緩やかになっている可能性が考えられた。そこで、この光沢部の面積を画像計測した結果、3体の平均が全体の面積の約26%であった。これは、30回繰返しまでの塩ナトとプロナトの質量増加量の傾きの減少分30%と概ね一致した。以上より、プロナトが試験体上の錆へ付着することで、付着した部分で腐食の進行を遅延させる可能性が考えられる。ただし、30回繰返し以降はより遅延させることができているため、光沢無し部にも付着している可能性がある。ここでは、光沢部での腐食進行速度遅延効果について検討するため、光沢部と光沢無し部についてFT-IRを用いて錆の組成を測定した。

4. FT-IRによる測定結果

FT-IR（フーリエ変換赤外分光法）は、赤外線を利用した振動分光法の一つである⁷⁾。これにより、分子の固有振動に由来する赤外線吸収帯である赤外吸収スペクトル（以下、IRスペクトル）が得られ、既知データとの照合によって、物質を同定することが可能である⁸⁾。よって、測定したIRスペクトルよりプロナト試験体の錆の組成について推定した。また、本測定では、日本分光（株）製FT-IR-460 Plus/IRT-30-16 フーリエ変換型顕微赤外分光システムを使用し、測定範囲を400～4000 cm^{-1} 、分解能を4 cm^{-1} 、積算回数40回とした。

表-1に今回測定対象とした錆の組成である、 α -FeOOH、 β -FeOOH、 γ -FeOOHの特性を示す。これより、塩化物の存在下での活性さびである β -FeOOHに特に着目した。図-3に、 α -FeOOH、 β -FeOOHのIRスペクトルの透過率を示す⁹⁾。図中の α 、 β はそれぞれ α -FeOOH、 β -FeOOHのみ、A～Fは、 α -FeOOH： β -FeOOHを1.9：0.1、1.8：0.2、1.7：0.3、1.6：0.4、1.3：0.7、1.0：1.0[mg]で混合した試料を示す。これより、 α -FeOOH、 β -FeOOHのように近接したスペクトルを持つものが混在すると、各々が干渉し合ったスペクトルが現れることが分かる。このIRスペクトルを基に各錆の組成を評価した。

プロナト試験体の73回繰返し時を対象とし、プロナト光沢部、プロナト光沢無し部をそれぞれ3点ずつ反射法にて計測し、スペクトルが明瞭であった各1点を選定した。図-4に600～1100 cm^{-1} の範囲の吸光度の測定結果を示す。吸光度は、 $-\log$ （透過率）の値であり、図-3と上下反転した結果が得られる。本測定ではベースラインの乱れを考慮し、吸光度の大きさが0.2以上で、既知のピーク値 $\pm 20\text{cm}^{-1}$ のピークを抽出した。光沢部において、光沢無し部に見られた β -FeOOHの吸収帯である835 cm^{-1} 付近に現れていたスペクトルが不明瞭となっ

ていることがわかる。また、光沢部には γ -FeOOHの吸収帯である753 cm^{-1} 付近の741 cm^{-1} と、 α -FeOOHの吸収帯である890 cm^{-1} 付近の900 cm^{-1} に鮮明なスペクトルが現れている。以上より、光沢部では光沢無し部と比較して、 β -FeOOHの生成が抑えられ、腐食速度を遅延させることができたのではないかと考えらえる。

＜参考文献＞1)独立行政法人土木研究所：非塩化物型凍結防止剤の開発等に関する共同研究報告書、2003.8. 2)宮本ら：凍結防止剤の金属腐食防止に関する一考察、1994.9. 3)佐藤ら：新たな非塩化物系凍結防止剤の開発に関する研究、2015.4)佐藤ら：新たな非塩化物系凍結防止剤の利用可能性に関する研究、2016.5. 5)蓮池ら：新たな非塩化物系凍結防止剤の鋼材腐食性に関する検討、2016.9.6)三木千壽、市川篤司：現代の橋梁工学、数理工学社、2004.12. 7)大西 晃宏：フーリエ変換赤外分光法、2011.8)新津ら：10年使える有機スペクトル解析、三共出版、2005.4. 9)佐藤ら： β -オキシ水酸化鉄の赤外吸収スペクトルとその分析への応用、1972.

表-1 錆の特性

α -FeOOH	化学的に不活性（安定）。
β -FeOOH	腐食環境に塩分が付着するときに生成。 化学的に活性が高く、他のさびに変化しやすい。
γ -FeOOH	比較的に化学的活性が高い。 初期のさび層に多く含まれる。

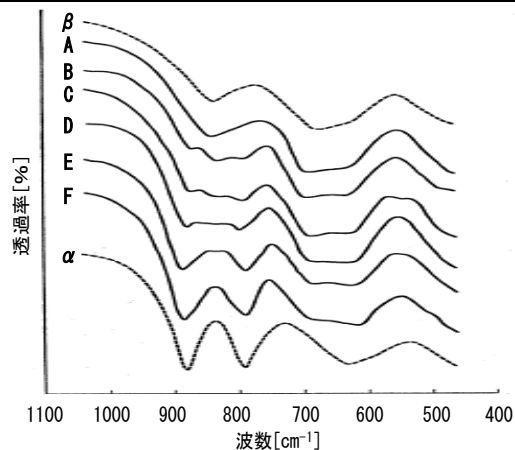


図-3 α -FeOOH、 β -FeOOHのIRスペクトル⁹⁾

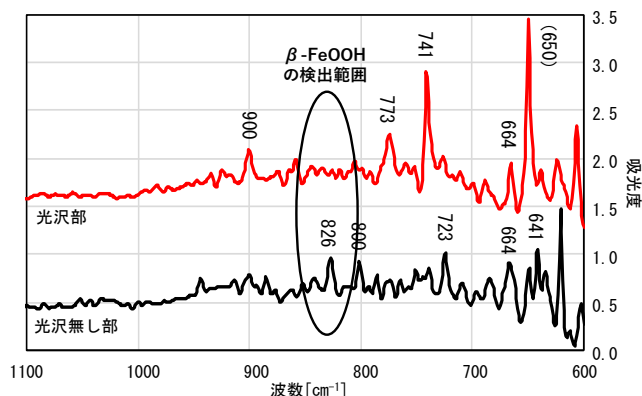


図-4 FT-IRによる測定結果