

塩化物・非塩化物混合凍結防止剤により生成されるさびの組成に基づく検討

岐阜大学 学生会員 ○蓮池 里菜 岐阜大学 正会員 木下 幸治
(株) 興栄コンサルタント 正会員 畑佐 陽祐 岐阜大学 学生会員 矢野 義知

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いる。このような凍結防止剤が散布されている橋梁では散布されていない橋梁に比べ、橋梁の健全度判定区分Ⅱ、Ⅲの割合が高い傾向にあり¹⁾、これらの影響を軽減することが望まれる。塩化物系凍結防止剤に起因する鋼材腐食速度を低減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いる²⁾。中でも最近ではプロピオン酸ナトリウム（以下、プロナト）の開発が進んでおり³⁾、著者らはこれまでに種々の腐食試験によってその腐食速度遅延効果の検証⁴⁾を進めている。さらに今年、実際の道路において、プロナトを塩ナトに1割混合した凍結防止剤の試行導入も行われるなど⁵⁾、注目されている。そこで本研究では、凍結防止剤として多く用いられる塩ナトに、プロナトを混合することが腐食に与える影響について、浸漬・曝露繰返し試験を実施し検討した。さらに、フーリエ赤外分光法（以下、FT-IR）を用いたさびの組成に対する検討を進めている。

2. 腐食試験概要

対象とした凍結防止剤は、塩ナト、プロナト、およびそれらの混合割合を9:1、8:2、7:3、6:4、5:5としたもの、水道水の8種類とした。試験は、試験体を3%濃度の水溶液へ1分間浸漬し、気中に1日曝露するというサイクルを繰返すことで行った。曝露中の温度と湿度による違いを検討するために、3段階に曝露環境を変更した。73サイクル以前では、室内に設置した棚の中で室内環境（温度：10～30℃程度、湿度：50～65%程度）にて曝露した。74～278サイクルではこれに加え、棚内に加湿器を設置し、塩ナトの吸湿臨界湿度である相対湿度74%以上⁶⁾の高湿度環境下にて曝露した。さらに腐食を促進するため、279サイクル以降は恒温恒湿槽内へ棚を設置し、約40℃の高温環境下に曝露した。試験体は、60mm×60mm×2.3mmのSS400材の黒皮をサンドブラストによって除去して作成した。試験体数は、ばらつきを考慮して1溶液に対して各3体とした。腐食量は、経時的な腐食の進行を確認するため、著者らの

既往の研究⁴⁾と同様に、さびを含む質量増加量を用いて評価した。

3. 腐食試験結果

図-1にサイクル毎の質量増加量を示す。プロナトおよび水道水は、試験全体を通してほとんど腐食が進行しなかった。低湿度環境で曝露した73サイクル以前において、プロナトの混合による腐食速度の低減効果が高く、プロナトを5割混合することで腐食量は塩ナトの1割程度まで低下していた。低湿度環境下の試験では、いずれの試験体においても腐食速度は徐々に低下し、50サイクル程度以降ではほぼ一定となった。このため、73サイクル以降は高湿度環境下での曝露に変更した。図-1より、高湿度環境下に曝露した場合、サイクル数の増加に伴う腐食速度の低減は認められなかった。プロナトの混合による腐食速度の低減効果は低湿度環境下と比較すると著しく低くなり、プロナトを5割混合した場合の腐食量は塩ナトの6割以上となる。試験体の外観に着目すると、塩ナト試験体では硬いさびが生成されていたが、プロナトの混合割合が多くなるほど脆くなっており、7:3以上の割合では、手で触るだけで落ちるほどに脆いさびが生成されている。また、局部腐食と思われる凸形状となったさびが、塩ナト試験体では3試験体の表裏6面のうち5面において、9:1試験体、8:2試験体では4面、7:3試験体では2面において確認されたが、それ以上の混合量の試験体では確認

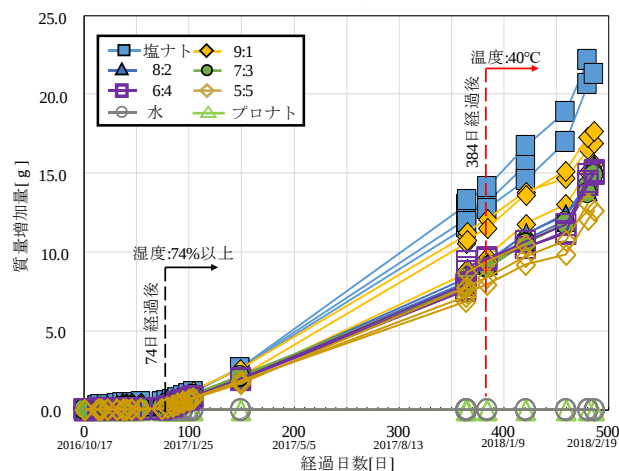


図-1 サイクル毎の質量増加量

キーワード：腐食，FT-IR，組成，凍結防止剤，プロピオン酸ナトリウム

連絡先：〒501-1193 岐阜県岐阜市柳戸1番1 TEL058-230-2424

されなかった。これらより、プロナトの混合割合が多くなることにより腐食のメカニズムが変化し、さびの抑制に繋がっているものと考えられ、すなわち、生成されるさびの組成が異なることが考えられる。

4. FT-IR による測定結果

FT-IR は、赤外線を利用した振動分光法の一つであり、分子の固有振動に由来し赤外線が吸収される特性吸収帯である赤外吸収スペクトルを取得し、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⁷⁾。

大気腐食環境において生成される鋼材のさび層は、 α 、 β 、 γ -FeOOH、 Fe_3O_4 、非晶質さび等により構成されている⁹⁾。本研究では、塩化物の存在下での活性さび⁹⁾である β -FeOOH、活性さび⁹⁾である γ -FeOOH、 Fe_3O_4 、熟成さび⁹⁾である α -FeOOH を計測対象とした。ルーターを用いて 1cm 角の範囲毎にさびを切削し、地鉄付近より採取したさびを KBr 粉末によって希釈し、錠剤に成型した上で赤外線を透過させる KBr 錠剤法⁷⁾を用いて分析を行うこととした。図-2 に 482 サイクル終了時点の塩ナト試験体より得られた赤外吸収スペクトル、図-3 に 482 サイクル終了時点の塩ナト、5:5、7:3 試験体のさび採取箇所と、存在を確認したさびの組成の分布を示す。図-2 中には、各さびの赤外吸収スペクトルの波数 $\pm 10\text{cm}^{-1}$ の範囲を記載している。塩ナト、7:3 試験体中の局部腐食と思われる凸形状のさびが生じている箇所である B2、B3、C2、C3、K3、K4、L4 の 7 地点において、 β -FeOOH の 690cm^{-1} と、 Fe_3O_4 の 590cm^{-1} のピークが干渉し合った波形が確認された。これに対し、5:5 試験体では上記のようなスペクトルは確認されず、 β -FeOOH は確認されなかった。また、3 試験体の全ての計測箇所¹⁰⁾で α -FeOOH と Fe_3O_4 が確認されたが、 β -FeOOH の 835cm^{-1} における明瞭なピークは確認出来なかった。以上より、同一試験体上においてもさびの組成が異なり、塩ナト、7:3 の局部腐食と思われる凸形状のさびと 5:5 混合物によって生成されたさびでは、 β -

FeOOH の有無が明確に示された。また、7:3 混合物によって生成された凸形状のさびは、塩ナトによって生成されたものと比べて生成範囲が狭くなっていることが分かる。この β -FeOOH の生成の有無や生成範囲の大小が、今回のプロナトの混合によるさびの抑制の一要因として考えられる。ただし、現在、他の混合物試験体の FT-IR による分析を進めており、 β -FeOOH の生成の有無に起因した抑制効果か、更なる分析結果を基に解明を進めている。

<参考文献> 1) 国土交通省道路局：道路メンテナンス年報，p.47，2017. 2) 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，pp.43-45，2003. 3) 佐藤賢治，藤本明宏，切石亮，徳永ロベルト，高橋尚人，中島範行：新たな非塩化物系凍結防止剤の開発に関する研究，北海道の雪氷，No.34，pp.119-122，2015. 4) 蓮池里菜，木下幸治，畑佐陽祐：FT-IR を用いた非塩化物系凍結防止剤による腐食速度低減効果の検討，鋼構造年次論文報告集，pp.704-707，2017. 5) NEXCO 中日本ニュースリリース：https://www.nexco.co.jp/corporate/pressroom/news_release/（2018 年 4 月 1 日閲覧）6) 三木千壽，市川篤司：現代の橋梁工学，数理工学社，pp.44-54，2004. 7) 大西晃宏：フーリエ変換赤外分光法，ネットワークポリマー，Vol.32，No.1，pp.50-57，2011.

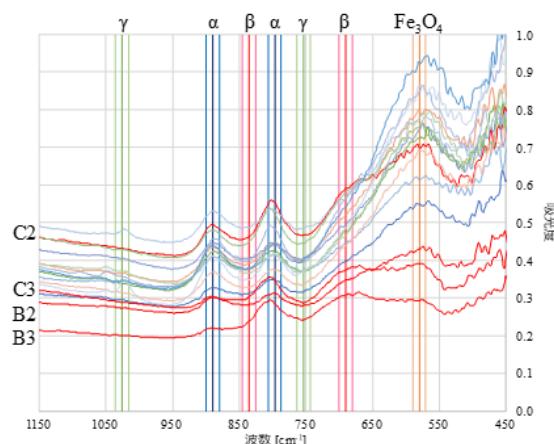


図-2 塩ナト試験体の FT-IR 測定結果

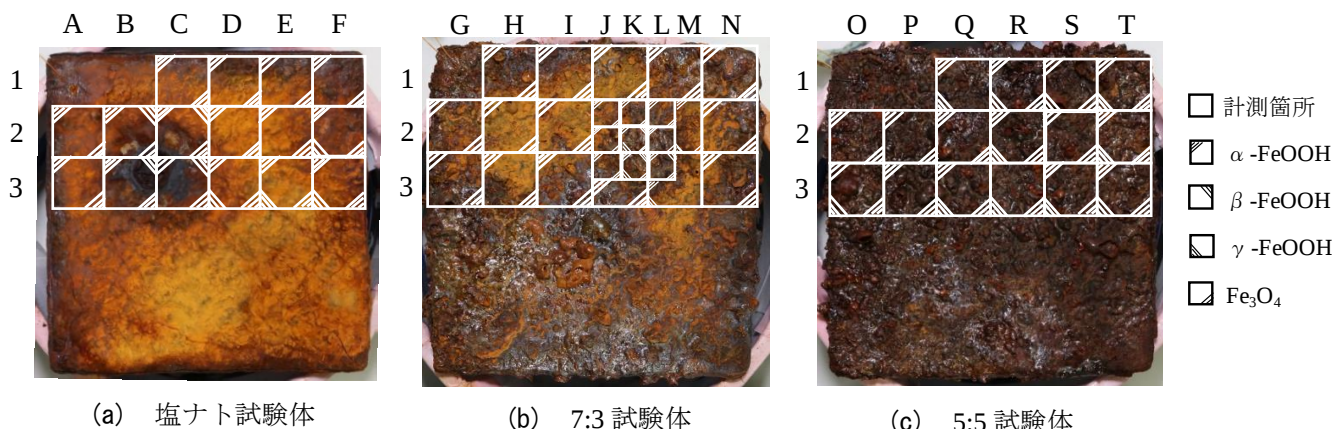


図-3 さび採取箇所及び存在を確認したさびの組成の分布