新たな非塩化物系凍結防止剤を利用した鋼材腐食抑制の可能性

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

1. はじめに

従来我が国では，冬季の道路凍結防止のために，塩化ナトリウム（以下，塩ナト）等の塩化物が散布されてきた．これらの塩化物が，例えば漏水に混ざり橋梁構造物にかかることで，鋼材腐食やコンクリート劣化を促進し，構造物の耐久性を低下させている．今後の建設投資額の低下や，維持管理の重要性が高まることを考慮すると，凍結防止剤による劣化促進を抑えた戦略的な維持管理を実践する必要があると考える．

凍結防止剤による劣化への対策の1つとして，塩化物系凍結防止剤と比べて高価ではあるが鋼材腐食性が大幅に小さいという結果が得られている [1), 2)]，非塩化物系凍結防止剤の利用が考えられてきた．著者らはこれまでに，今後コストダウンが見込まれる，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，プロナトの鋼材腐食性に関して，これまでに検討されている他の非塩化物系凍結防止剤との腐食性の比較を目的とした乾湿繰り返し試験を実施した [3)]．その結果，非塩化物系凍結防止剤の種類による顕著な差は確認されず，塩化物系の 2 割程度に腐食を抑制することが確認できた．さらに，コストを抑えながら腐食を抑制する目的で，塩ナト:プロナト＝8:2 で混合した凍結防止剤（以下，塩プロ配合物8:2）について，既往の結果 [4)] と同様に非塩化物系の混合による腐食抑制効果が確認できた．また，既存の錆を想定し，あらかじめ錆を生成した試験体においても，錆の無い試験体と同様の傾向が得られた．しかし，この試験時に生成した錆は軽微であり，既存の錆を想定しきれていなかった．

そこで本研究ではこの試験を基に，塩プロ配合物の配合による腐食性の違いと，実橋梁に既に生成されているような強固な錆に対する，プロナトの錆生成抑制効果について検討している．

2. 試験方法

試験体は，60 mm×60 mm×2.3 mm の鋼板とし，サンドブラストにより黒皮を除去した試験体（ブラスト試験体）を 48 体，黒皮除去後に 75%以上の高湿度下にて塩ナト水溶液による乾湿繰り返し試験を行い，あらかじめ錆を発生させた試験体（錆生成済み試験体）を 6 体使用した．

試験方法は，イオン交換水と，塩ナト，プロナト，塩プロ混合物 9:1～5:5 の計 7 種の凍結防止剤に対し，質量3%濃度の水溶液を作成し，各水溶液に試験片を1分浸漬した後，取り出して1日室内で暴露することを1サイクルとした，乾湿繰り返し試験とした．試験は，各凍結防止剤に対し n=3 で行った．

3. 錆の生成量の評価方法

著者らの既往の試験において得られた，使用凍結防止剤ごとの腐食減少量及び質量増加量を**図-1** に示す．質量増加量は，測定時の試験体質量から，試験開始前の試験体質量を引くことで算出した．腐食減少量は，錆の除去を10%クエン酸水素二アンモニウム溶液（60℃以上）[5)] へ数分浸漬することで行うことで算出している．浸漬時間は対象とした凍結防止剤で異なり，目視において錆が除去されたと確認次第終了とした．各凍結防止剤について質量増加量を見ると，塩ナトの配合量の多さと質量増加量が対応した傾向が見られた．また，塩プロ配合物 8:2～5:5 では，腐食減少量でも同様の傾向を読み取ることが出来る．以上より，錆の生成量を質量増加量によって評価することで，傾向を把握することが出来ると言える． 以上より，本研究では経過観察として質量増加量により錆の生成量を評価している．

4. 試験経過と考察

現在，室内環境にて，イオン交換水，塩ナト，プロナト，塩プロ混合物 9:1～5:5 に対し，開始時期が異なるシリ

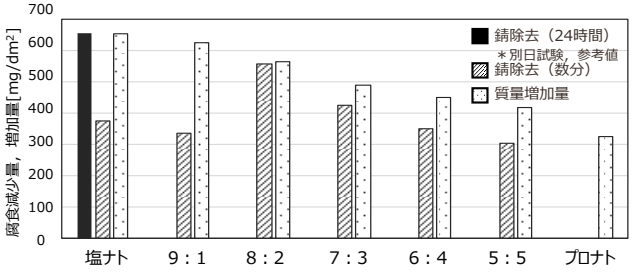

図-1 7 日間の腐食減少量と質量増加量

ーズ 1(95 日経過)，シリーズ 2(45 日経過)を行っている．また，75%以上の高湿度下にて，錆生成済み試験体に対して，塩ナト，プロナトを対象とした試験を行っている(22 日経過)．錆生成済み試験体は，生成時の質量増加量が 5.5±0.1g となった時点より試験を開始した．

図-2 に，シリーズ 1 の質量増加量の変化を，対象凍結防止剤毎の平均値にて示す．プロナト及びイオン交換水の増加量は 0.01g 以下と非常に小さく，本グラフには記載していない．計測を開始した試験開始 46 日経過時点から，塩ナト試験体より塩プロ配合物試験体の方が，質量増加量が大きくなるという，既往の結果とは異なる傾向が見られた．外観からは，塩ナト，塩ナトプロナト配合物 9:1 には緻密な黒味がかった錆が生成されており，塩ナトプロナト配合物 8:2～5:5 は触れると細かな錆の塊が落下するような，隙間のある茶色がかった錆が生成されていることが分かる(**写真-1**)．これより， 塩プロ配合物では，錆が生成されることで質量が増加しているのではなく，錆内にプロナトが残存することで，質量が増加している可能性が考えられる．

図-3 に，シリーズ 2 の質量増加量の変化を示す．増加量は，塩ナトの含有量が多いものから順に大きくなっており，既往の結果と同様の傾向が見られた．塩プロ配合物 9:1 の増加量が塩ナトの増加量に近付いてきており，シリーズ 1 のような現象が起こる可能性がある．今後，シリーズ 1 と同程度の質量増加量となるまで継続し経過観察を行い，考察を進める．

図-4 に，錆生成済み試験体の質量増加量の変化を示す．試験開始後，塩ナトへ浸漬している試験体は線形的に増加を続けている．それと比較し，プロナトへ浸漬している試験体の質量増加が緩やかになってきていることが分かる．14 日経過時点で，プロナトは塩ナトの約 74%の増加量であったものが，24 日経過時点では約 70%の増加量であり，プロナトにより腐食の進行を緩めることができていると言える．外観より，プロナトへ浸漬している試験体は生成されている錆の凹部分に光沢が現れている(**写真-2**)．これより，プロナトが錆へ付着することで腐食の進行を和らげることができている可能性が考えられ，既に生成されている錆に対しても，プロナトにより腐食を抑制することが出来ると言える．

【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)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:土木学会第 71 回年次学術講演会，V-411，pp.821-822，2016.9. 4)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. 5)日本コンクリート工学協会:コンクリート構造物の腐食・防食に関する試験方法ならびに規準(案)，1987.

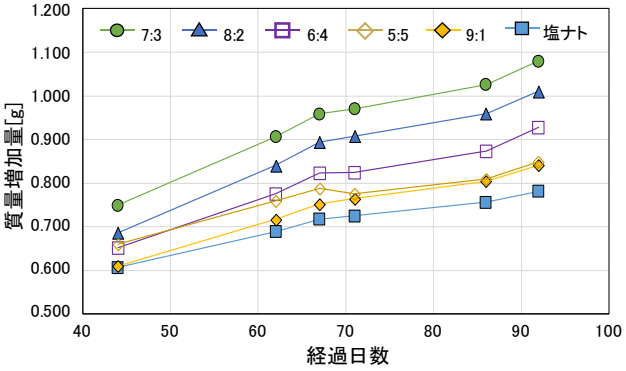

図-2 シリーズ 1 の質量増加量

(a)塩ナト (b)7:3

写真-1 シリーズ 1 の外観(93 日)

写真-2 錆生成済み試験体(プロナト)

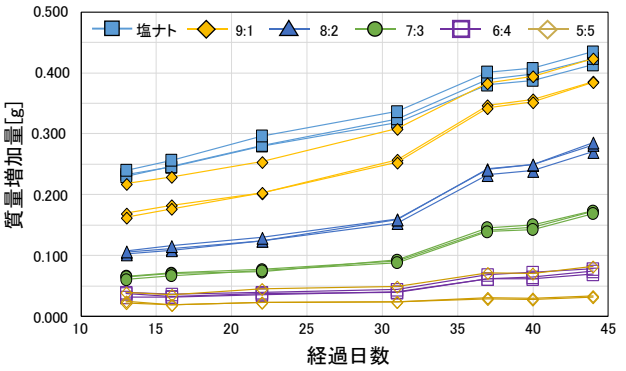

図-3 シリーズ 2 の質量増加量

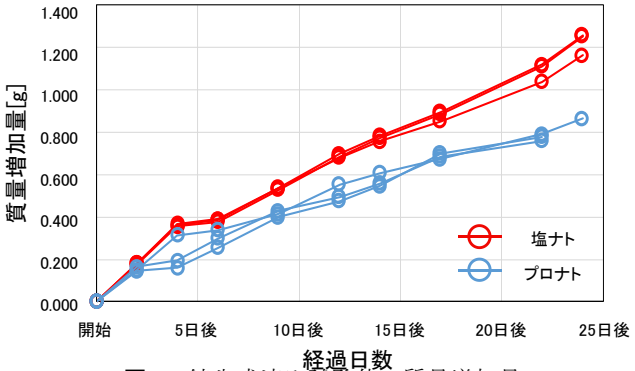

図-4 錆生成済み試験体の質量増加量