

さびの組成に着目した非塩化物系凍結防止剤の鋼材腐食速度低減効果の評価

Examination of reduction effect of corrosion rate of Non-Chloride Deicing Materials.

岐阜大学 工学部 社会基盤工学科 准教授 木下 幸治

(研究計画ないし研究手法の概略)

1. 背景と目的

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事例が数多く報告されている。申請者らは、これまでに実橋梁の使用状況を想定し、あらかじめ塩ナトにより腐食が進行した鋼材に対する非塩化物系凍結防止剤による鋼材腐食速度低減効果について、試験体の質量増加量の変化、および非破壊分析が可能で比較的簡易で、かつ現場から採取した資料分析が可能な FT-IR（フーリエ赤外分光法）を用いたさびの組成評価を基に明らかとしてきている^{1)他}。

本研究では、申請者らが確立したさびの組成に着目した鋼材腐食速度低減効果の評価方法である FT-IR を用いたさびの組成評価に基づき、塗装鋼材のみならず、耐候性鋼材をも対象とした非塩化物系凍結防止剤および防錆剤の添加による鋼材腐食速度低減効果を比較した上で、各種鋼種・塗装系に対応した効率的な腐食速度低減法の開発を目的とし、腐食促進試験を実施した。また、実橋梁を対象とした現地サンプル採取/直接計測によるさびの組成評価についても実施した。ただし、本紙面の制限上、実橋梁の計測結果は割愛した。

2. 試験概要

2.1 試験体概要

試験体は普通鋼材、C-5 系塗装鋼材、溶融亜鉛めっき鋼材および耐候性鋼材とした。図-1 に試験開始前の試験体外観を示す。試験体寸法は、普通鋼材 60mm×60mm×2.3mm、塗装鋼材、亜鉛めっき鋼材 70mm×150mm×8mm、耐候性鋼材 50mm×50mm×8mm とした。

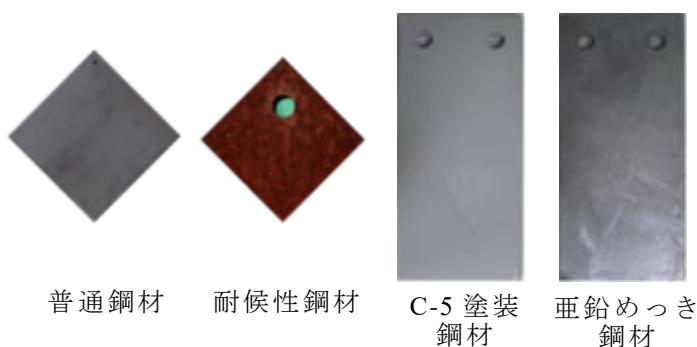


図-1 各鋼材の試験開始時外観

普通鋼材はサンドブラストにより黒皮を除去した。塗装鋼材、亜鉛めっき鋼材では、塗膜に傷が入った場合の腐食劣化の進行状態を把握するため、JIS Z2371 の規定に従い、試験体両面に対して刀が垂直になるようにカッターナイフを保持し、一定の圧力を加えながら下地鋼板に到達する深さでクロスカット（線長 40mm）を設けた²⁾。耐候性鋼材は 3 年半屋外にて暴露し、耐候性鋼材の特徴である保護性さび層を予め生成した。

2.2 対象凍結防止剤および防錆剤

溶液は質量濃度 3%となるように、表-1 に示す各凍結防止剤および防錆剤を用いて作成した。非塩化物系凍結防止剤は、最近その開発や実道路の試行等が進められており、本提

案手法の実道路での適用が考えられるプロピオン酸ナトリウム³⁾を用いた。なお、塩化物系凍結防止剤と非塩化物系凍結防止剤の混合割合を 9:1 とした凍結防止剤の散布による効果検証が実橋梁で進められ、腐食の抑制が確認されている⁴⁾。防錆剤は複数種類提案されている⁵⁾が、本研究ではその一例として、オキシカルボン酸塩および重合リン酸塩を含有した、化学吸着する吸着型腐食抑制剤⁶⁾を対象とした。一部の道路管理者では、7 日間の腐食試験⁷⁾において、塩化ナトリウムに防錆剤を添加した試験体の腐食減少量が塩化ナトリウム試験体の腐食減少量の 50%以下となる材料および添加量となることを防錆剤の調達基準としており、添加量は塩化ナトリウムの 1%とされている。本研究では材料及び添加量をこれよりも小さい 0.25%から 2.5%まで変化させ、その効果について検討した。

表-1 対象凍結防止剤および防錆剤

試験体名	普通鋼材	塗装鋼材	亜鉛めっき鋼材	耐候性鋼材
塩化物系凍結防止剤	○	○	○	○
防錆剤添加 (塩化物系凍結防止剤に対する割合)	0.25%	○	○	○
	0.5%	○	○	○
	1.25%	○	○	○
	2.5%	○	○	○
防錆剤のみ (0.03%濃度)	○			
非塩化物系凍結防止剤		○	○	○
塩化・非塩化 混合凍結防止剤 (塩化物：非塩化物)	9:1		○	○
	5:5		○	○
	9:1		○	○

防錆剤は複数種類提案されている⁵⁾が、本研究ではその一例として、オキシカルボン酸塩および重合リン酸塩を含有した、化学吸着する吸着型腐食抑制剤⁶⁾を対象とした。一部の道路管理者では、7 日間の腐食試験⁷⁾において、塩化ナトリウムに防錆剤を添加した試験体の腐食減少量が塩化ナトリウム試験体の腐食減少量の 50%以下となる材料および添加量となることを防錆剤の調達基準としており、添加量は塩化ナトリウムの 1%とされている。本研究では材料及び添加量をこれよりも小さい 0.25%から 2.5%まで変化させ、その効果について検討した。

2.3 試験方法

腐食試験は、試験体を表-1 の対象凍結防止剤を溶質とした水溶液へ 1 分間浸漬し、気中にて 1 日暴露するというサイクルを繰り返すことで行った。本研究ではこの試験方法を浸漬・暴露繰り返し試験と呼ぶこととする。普通鋼材、塗装鋼材および亜鉛めっき鋼材に対しては、腐食を促進するため、試験環境の湿度は塩化ナトリウムの吸湿臨界湿度⁸⁾である 74%以上、温度は 40℃とした。耐候性鋼材は、各凍結防止剤が 3 年半の大気環境暴露により生成されたさびに与える影響を確認するため、高温湿度の厳しい環境下ではなく、室内環境（温度 25℃程度、湿度 65%以下）にて浸漬・暴露繰り返し試験を実施した。

(実験調査によって得られた新しい知見)

3. 試験結果

3.1 普通鋼材

普通鋼材を対象とした非塩化物系凍結防止剤の腐食速度低減効果については、申請者らがこれまでに検討を進めていることから^{9)他}、本研究では防錆剤を対象にその混合割合を変化させた促進試験を実施した。腐食速度の評価は、外観、質量増加量および組成分析に基づき行った。浸漬・暴露繰り返し 35 サイクル経過時点の外観を図-2 に示す。塩化物系凍結防止剤試験体では局部腐食が生じており、さびは赤褐色であるのに対し、防錆剤の添加量が増えるほど局部腐食の発生は抑えられ、黒色のさびが生じていた。防錆剤単独で

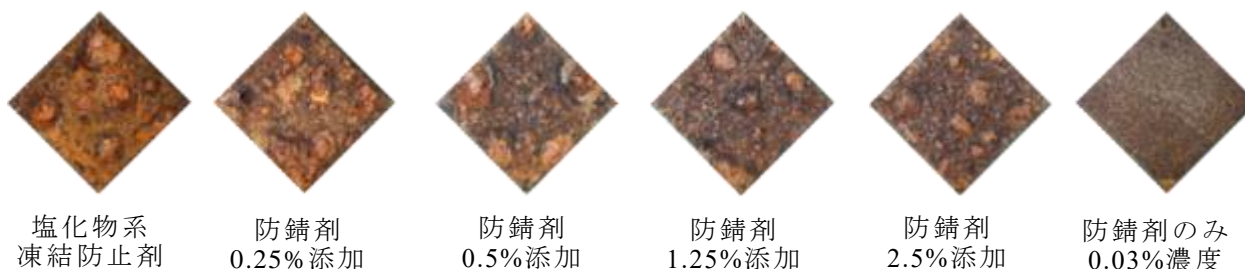


図-2 35 サイクル経過時点の普通鋼材の外観

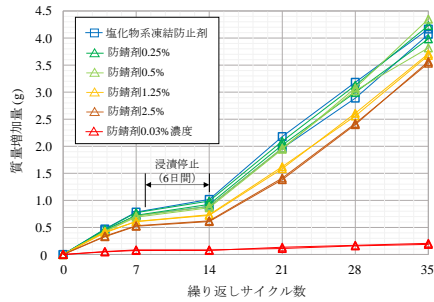


図-3 普通鋼材の質量増加量の推移

表-2 普通鋼材の質量増加量 (35日後)

	質量増加量 (g)	塩化物系凍結防止剤に対する比率
塩化物系凍結防止剤	4.116	100%
防錆剤 0.25% 添加	4.108	100%
防錆剤 0.5% 添加	4.084	99%
防錆剤 1.25% 添加	3.694	90%
防錆剤 2.5% 添加	3.551	86%
防錆剤 0.03% 濃度	0.196	5%

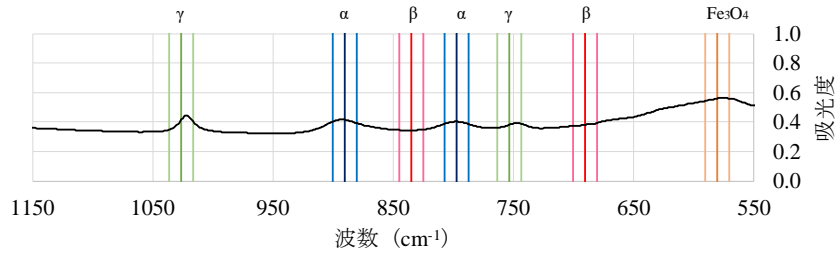


図-4 塩化物系凍結防止剤の局部腐食箇所の FT-IR 分析結果 (35 サイクル経過時点)

使用した場合の効果を確認するために実施した防錆剤 0.03%濃度試験体では、腐食はほとんど発生せず、さびが点状に発生し地鉄が確認できる程度であった。

図-3 に質量増加量の推移を、表-2 に 35 サイクル終了時点での質量増加量を示す。図-3 には各溶液に対し実施した 2 体の結果を示し、表-2 には 2 体の平均値を示している。なお、9～14 サイクルの 6 日間は、浸漬・暴露を停止している。質量増加量は塩化物系凍結防止剤試験体が最も大きく、防錆剤の添加量が増えるほど小さくなった。塩化物系凍結防止剤の質量増加量を 100%として比較した結果、防錆剤添加 0.25%、0.5%、1.25%、2.5%の質量増加量はそれぞれ 100%、99%、90%、86%であり、1.25%以上の添加によりその効果を確認できた。

35 サイクル経過時点の試験体に生じたさびの組成を FT-IR を用いて分析した。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する赤外線吸収帯である赤外吸収スペクトルを得て、既知データとの照合により物質を同定することが可能である¹⁰⁾。本研究では、大気腐食環境において生成される鋼材のさび組成である熟成さびの α -FeOOH、活性さびの β -FeOOH、 γ -FeOOH および Fe_3O_4 ⁸⁾を分析対象とし、特に塩化物の存在下で生成され、腐食を促進するさびである β -FeOOH⁸⁾の有無に着目した。申請者らが実施した類似の試験⁹⁾では、局部腐食が生じた箇所の地鉄付近に β -FeOOH が多く存在していたため、局部腐食部の地鉄付近約 300 μm 程度のさび厚とそれ以外各一箇所のさびの組成を分析した。図-4 に FT-IR 分析により得られた波形の例、図-5 に各試験体の分析結果を示

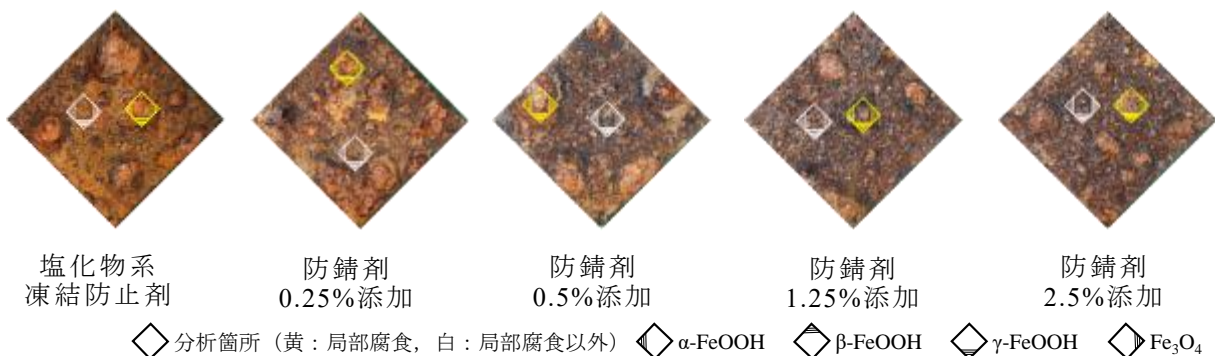


図-5 さび組成の分布 (35 サイクル経過時点)

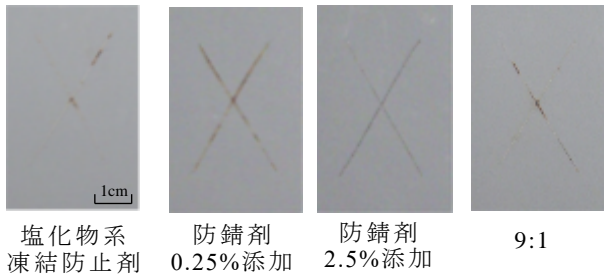


図-6 154サイクル経過後の塗装鋼材外観

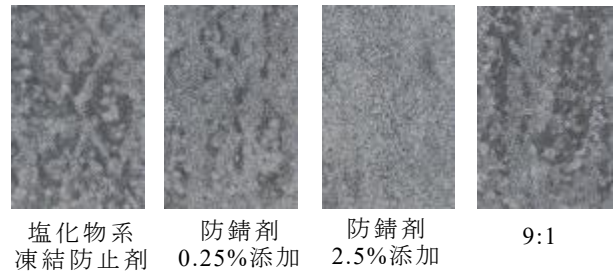


図-7 154サイクル経過後の亜鉛めっき鋼材外観

す。また、防錆剤 0.03%濃度の試験体では生成したさびの量が少なく採取が困難であったため FT-IR 分析は行わなかった。全試験体において、 α -FeOOH、 γ -FeOOH、 Fe_3O_4 が確認されたが、局部腐食部であっても β -FeOOH は確認できなかった。この β -FeOOH が確認できなかった要因として、試験期間が短く、 β -FeOOH の検出に十分なさびの生成、特にさびの進行に伴う局部腐食部での Cl の十分な濃化に至らなかったことが考えられる。

3.2 塗装鋼材および亜鉛めっき鋼材

塗装鋼材および亜鉛めっき鋼材に対する腐食速度の評価は、外観観察、質量増加量、塗装の膨れ幅、膜厚に基づき行った。塗装の膨れ幅は、精度 0.01mm の電子ノギスを用いてクロスカット部の交点からカット線上に 10mm 離れた 4 箇所を計測した。膜厚は電磁膜厚計を用いて試験体上部の 6 箇所を計測した。なお、154 サイクル経過時点で発生しているさび量が少なく、組成分析に十分な量に至らなかったため分析は実施しておらず、現在も試験を継続している。

図-6、図-7 に塗装鋼材と亜鉛めっき鋼材の塩化物系凍結防止剤、防錆剤 0.25% 添加、2.5% 添加、および 9:1 の試験体のクロスカット部の外観写真を示す。発錆状況について、塗装

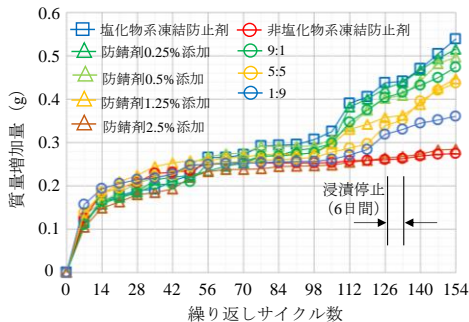


図-8 塗装鋼材の質量増加量の推移

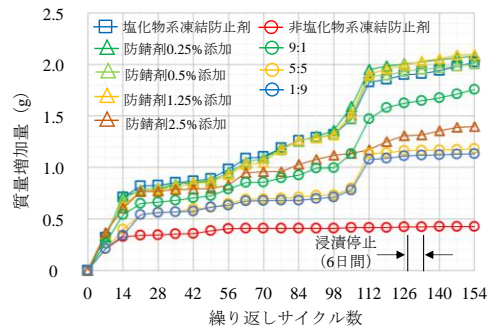


図-9 亜鉛めっき鋼材の質量増加量の推移

鋼材では、塩化物系凍結防止剤、防錆剤 0.25% 添加では 9:1 と同様に赤さびが発生しているが、防錆剤 2.5% 添加では発生していなかった。これより、防錆剤を 0.25% 添加することで 9:1 と同等の効果を得ることが可能であった。一方亜鉛めっき鋼材では、全試験体で試験体表面に赤さびではなく、亜鉛の腐食による白さびが発生していた。発錆状況については塗装鋼材と同様であり、防錆剤を 0.25% 添加することによって 9:1 と同等の効果を得ることが可能であった。

図-8、図-9 に 154 サイクル経過時点の塗装鋼材と亜鉛めっき鋼材の質量増加量の推移を示す。塩化物系凍結防止剤の質量増加量を 100% とすると、塗装鋼材では、防錆剤添加 0.25% ~ 2.5% の質量増加量はそれぞれ 98%、87%、85%、65% となった。9:1 は 89% となっており、防錆剤添加 0.5% と同程度の結果であった。亜鉛めっき鋼材では、防錆剤添加 0.25% ~ 1.25%

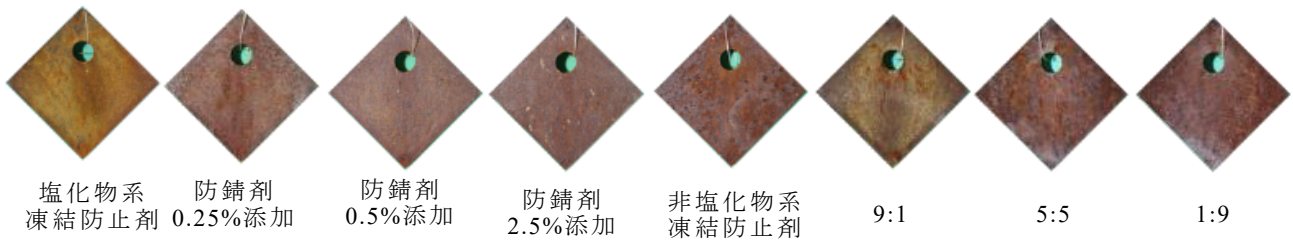


図-10 35 サイクル経過時点の耐候性鋼材の外観

では塩化物系凍結防止剤と同等の質量増加量であり、防錆剤の添加による質量増加量の低減は確認されなかった。一方、防錆剤添加 2.5%では 64%となり、これは 9:1 の 80%と比較して最も近い結果であった。

膨れ幅および膜厚の計測結果には溶液の違いによる有意な差は見られなかったことから、本報告書では掲載を割愛する。

3.3 耐候性鋼材

耐候性鋼材に対する腐食速度の評価は、外観観察、質量増加量、さび厚、および外観評点により行った。なお、腐食促進試験開始後の質量増加量、すなわち、さびの増加量が少なく組成分析に十分な量に至らなかったため分析は実施しておらず、現在も試験を継続している。図-10 に 35 サイクル経過時点の外観写真を示す。塩化物系凍結防止剤試験体と 9:1 試験体では、試験開始時と比べて色調の明るい黄褐色のさびが生成した。防錆剤添加試験体、非塩化物系凍結防止剤、5:5 および 1:9 試験体では、試験開始時のさびの表面に白色の物質が付着したような外観となっていた。図-11 に質量増加量の推移を示す。試験開始から 35 日経過時点において、耐候性鋼材の質量増加量は防錆剤添加 0.25%試験体で最も大きく、防錆剤添加 0.5%試験体、塩化物系凍結防止剤試験体、防錆剤添加 2.5%試験体、9:1 試験体、5:5 試験体、1:9 試験体、非塩化物系凍結防止剤試験体の順に小さい結果となった。防錆剤添加 0.25%および防錆剤添加 0.5%の試験体は、塩化物系凍結防止剤試験体よりも質量増加量がそれほど変わらない結果となった。これより、非塩化物系凍結防止剤の混合割合が多いほど質量増加量が小さい傾向にあった。また、塩化物系凍結防止剤の質量増加量を 100%として比較した結果、防錆剤添加 0.25%、0.5%、2.5%の質量増加量はそれぞれ 112%、101%、97%となっており、防錆剤の添加量が増えるほど質量増加量が小さい傾向にあった。なお、9:1 は 96%となっており、防錆剤添加 2.5%と同程度の結果であった。ただし、試験期間が短いため再検証の必要があるといえる。

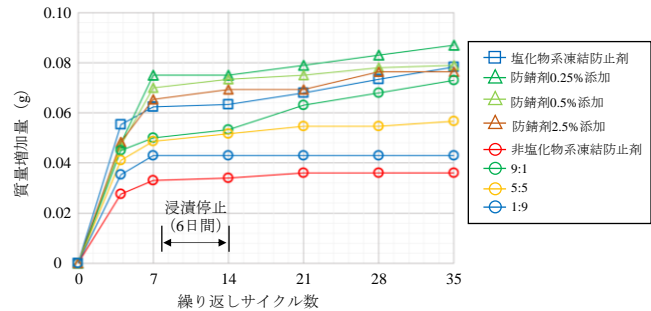


図-11 耐候性鋼材の質量増加量の推移

4. 結論

- 1) 普通鋼材は、外観、質量増加量の結果より、塩化物系凍結防止剤試験体に比べて腐食速度が低減されたのは防錆剤の添加量が 1.25%以上の試験体であった。さびの組成分析結果より、35 サイクル経過時点では全試験体において α -FeOOH、 γ -FeOOH、 Fe_3O_4 が確認され、 β -FeOOH は確認されなかった。
- 2) 塗装鋼材は、154 サイクル経過時点の外観、質量増加量、塗装の膨れ幅、膜厚の試験結果より、9:1 の試験体と同程度の腐食速度低減効果を得られるのは防錆剤 0.5%添

加の試験体であった。

- 3) 亜鉛めっき鋼材は、154 サイクル経過時点の外観観察、質量増加量、塗装の膨れ幅、膜厚の試験結果より、9:1 の試験体と同程度の腐食速度低減効果を得られるのは防錆剤 0.5%添加の試験体であった。
- 4) 耐候性鋼材は、35 サイクル経過時点で、かつ質量増加量が小さい段階であっても、非塩化物系凍結防止剤、並びに防錆剤の効果により、腐食速度が緩やかになることがわかった。

以上のように、非塩化物系凍結防止剤、並びに防錆剤の腐食速度抑制効果を示すことができたが、さび組成の観点から考察は、普通鋼材、塗装鋼材、亜鉛めっき鋼材および耐候性鋼材のいずれの試験も十分なさび厚が確保できるまで試験を継続した後に進める。なお、紙面の制限上、実橋梁を対象とした現地サンプル採取・計測によるさびの組成評価は割愛したが、発表論文に記載した論文にて、既に防錆剤を塩化ナトリウムに 1%混ぜて散布し始めた実橋梁のさび計測の結果、防錆剤の添加後は、防錆剤の効果により腐食部の地鉄付近に β -FeOOH が検出されなかったことを成果としてまとめたため、それらを参考にさせていただきたい。

【参考文献】1)畑佐陽祐，木下幸治，蓮池里菜：腐食鋼材に対するプロピオン酸ナトリウムの腐食速度低減効果，鋼構造年次論文報告集，第 26 巻，pp.757-761，2018. 2)伊藤義人，坪内佐織，金仁泰：環境促進実験による塗替え塗装鋼板の腐食劣化特性に関する研究，土木学会論文集 A Vol.64 No.3，pp.556-570，2008. 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)佐藤賢治，徳永ロベルト，高橋尚人，中島範行，藤野友裕：プロピオン酸ナトリウムの高速道路本線への試行導入における効果検証について，第 31 回ゆきみらい研究発表会論文集，2019. 5)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. 6)荒牧國次：腐食抑制剤の作用（その 1），材料と環境，56，pp. 243-251，2007. 7)片山直樹：（地独）北海道立総合研究機構の分析依頼試験，表面技術，64(9)，pp.474-476，2013. 8)三木千壽，市川篤司：現代の橋梁工学，数理工学社，pp.44-54，2004. 9)蓮池里菜，木下幸治，畑佐陽祐：塩化・非塩化混合凍結防止剤による腐食生成物の組成に基づく検討，鋼構造年次論文報告集，第 26 巻，pp.762-767，2018. 10)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.

（ 発 表 論 文 ）

1. 凍結防止剤の変更が実橋梁の腐食に与える影響調査に関する検討，畑佐陽祐，木下幸治，蓮池里菜，鋼構造年次論文報告集，第 27 巻，pp.398-403，2019.11.
2. Characterization of rust layer formed on carbon steel under wet/dry cycle conditions exposed to chloride/non-chloride anti-freezing agent solution, Rina HASUIKE, Koji KINOSHITA, Yosuke HATASA, The 10th International Symposium on Steel Structures (ISSS), 173, 2019.11.
3. Analyzing rust constituent produced by mixture of chloride anti-freezing agent and corrosion inhibitor in existing bridge, Yosuke HATASA, Koji KINOSHITA, Rina HASUIKE and Kazuhiro MIYACHI, The 10th International Symposium on Steel Structures (ISSS), 084, 2019.11.
4. Reduction of corrosion rate by use sodium propionate on rusted steel materials, Yosuke HATASA, Koji KINOSHITA and Rina HASUIKE, The 12th Pacific Structural Steel Conference (PSSC), 2-6-1, 2019.11.
5. 防錆剤を添加した塩化物系凍結防止剤の鋼材腐食劣化特性，竹尾拓真，木下幸治，蓮池里菜，畑佐陽祐，土木学会中部支部研究発表会，I -016，pp.31-32，2020.3.
6. 凍結防止剤の変更による実橋梁の塩化物に起因した腐食抑制効果のさび組成に基づく評価，木下幸治，畑佐陽祐，蓮池里菜，高速道路と自動車，2020.7.（掲載決定）