

凍結防止剤の変更による鋼橋の
腐食抑制効果の評価

2019年 12月

岐阜大学大学院
工学研究科博士後期課程
生産開発システム工学専攻

畑佐陽祐

論文概要

本論文は、現在主に用いられている塩化物系凍結防止剤を、塩化物系凍結防止剤に非塩化物系凍結防止剤や防錆剤を混合した凍結防止剤に変更することによる腐食抑制効果を明らかにした上で、これらを評価する手法を提案することを目的としている。

2章では、鋼材試験片を複数種類の非塩化物系凍結防止剤溶液へ浸漬と曝露を繰り返す腐食試験を実施し、非塩化物系凍結防止剤の種類による腐食抑制効果の違いは無いことを明らかにしている。

3章では、塩化物系凍結防止剤によって腐食させた鋼材試験片を、塩化物系・非塩化物系凍結防止剤溶液へ浸漬と曝露を繰り返す腐食試験を実施し、腐食が進行している鋼材であっても、非塩化物系凍結防止剤を用いることで腐食が抑制可能であることを明らかとしている。さらに、試験片より採取したさびの組成をフーリエ変換赤外分光法により分析を行い、地鉄付近には塩化物の存在下で生成される β -FeOOH が存在しないことを明らかとしている。これらより、地鉄付近の β -FeOOH の有無によって、凍結防止剤の変更による塩化物に起因した腐食抑制効果を評価できることを明らかにしている。

4章では、鋼材試験片を塩化物系凍結防止剤に非塩化物系凍結防止剤または防錆剤を混合した溶液へ浸漬と曝露を繰り返す腐食試験を、温度 40 度・湿度 74%以上、温度 5 度・湿度 74%以上の環境下で実施し、さらにさびの組成分析を実施している。その結果、塩化物系凍結防止剤への非塩化物系凍結防止剤の混合により、いずれの環境下であっても腐食減少量の低減が可能であること、および塩化物に起因する腐食の抑制が可能であることを明らかとしている。また、塩化物系凍結防止剤への防錆剤の添加により、温度 40 度の環境下では腐食減少量は低減されず、5 度環境下では低減されること、および塩化物に起因する腐食の抑制が可能であることを明らかとしている。

5章では、実橋梁における塩化物に起因した腐食抑制効果の調査手順を検討した上で、防錆剤を添加した凍結防止剤に変更して数年経過した実橋梁に生じたさびを、表層から地鉄までさび厚を計測しながら採取し、フーリエ変換赤外分光法または X 線回折法を用いてさび組成分析を行うことで、凍結防止剤の変更によって実橋梁の塩化物に起因した腐食が抑制されていることを明らかとしている。

6章では、各章で得られた結論をまとめ、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を、生成したさびの組成に基づいて評価する手法を提案している。

目次

第1章 序論	1
1.1 背景	1
1.2 既往の研究	2
1.2.1 凍結防止剤が腐食に与える影響	2
1.2.2 凍結防止剤がコンクリートの劣化に与える影響	9
1.3 本論文の目的	11
1.4 本論文の構成	11
第2章 非塩化物系凍結防止剤に関する基礎的検討	15
2.1 目的	15
2.2 腐食試験方法の検討	15
2.2.1 試験方法	15
2.2.2 試験結果	16
2.3 非塩化物系凍結防止剤の種類による腐食抑制効果の違い	18
2.3.1 試験方法	18
2.3.2 試験結果	20
2.4 さびの除去方法に関する検討	26
2.4.1 さびの除去方法	26
2.4.2 予備試験による検証結果	27
2.5 非塩化物系凍結防止剤がスケーリング劣化に与える影響に関する基礎的検討	29
2.5.1 目的	29
2.5.2 試験方法	29
2.5.3 プロピオン酸ナトリウム及び尿素に関する検討	30
2.5.4 カルボン酸ナトリウム塩に関する検討	32
2.6 2章の結論	35
第3章 凍結防止剤の変更による腐食抑制効果の評価法に関する検討	37
3.1 目的	37
3.2 試験方法	37
3.3 質量増加量	39
3.3.1 試験前半（室内湿度高湿環境）	39

3.3.2	試験後半（高温高湿環境）	41
3.4	試験体外観	42
3.5	腐食減少量	46
3.6	さび組成の分析	48
3.6.1	分析手法	48
3.6.2	試験途中の塩化物系凍結防止剤試験体の分析	50
3.6.3	試験終了後の非塩化物系凍結防止剤試験体の分析	52
3.7	元素分析	52
3.7.1	分析手法	52
3.7.2	分析結果	53
3.8	3章の結論	54
第4章	混合凍結防止剤の腐食抑制効果に関する検討	56
4.1	目的	56
4.2	試験方法	56
4.3	質量増加量	58
4.3.1	40度環境下	58
4.3.2	5度環境下	60
4.3.3	試験温度による違い	62
4.4	外観	63
4.4.1	40度環境下	63
4.4.2	5度環境下	68
4.5	腐食減少量	71
4.5.1	40度環境下	71
4.5.2	5度環境下	73
4.5.3	試験温度による違い	75
4.5.4	既往の研究との比較	75
4.6	さびの組成分析	77
4.6.1	40度環境下	77
4.6.2	5度環境下	81
4.6.3	試験温度による違い	83
4.7	4章の結論	84
第5章	凍結防止剤の変更による腐食抑制効果の実橋梁における検証	86
5.1	目的	86

5.2 実橋梁調査手法の検討	86
5.2.1 組成分析の分析手法	86
5.2.2 さびの厚さ方向でのさび組成の変化	88
5.2.3 さびの採取から分析までの時間経過の影響	92
5.2.4 さび中の元素分析	93
5.2.5 さびの採取方法	94
5.3 実橋梁調査	94
5.3.1 対象橋梁および調査手法	94
5.3.2 調査結果	95
5.4 5章の結論	103
第6章 結論	105
6.1 本研究により得られた結論	105
6.2 凍結防止剤の変更による腐食抑制効果およびその評価法	107
6.2.1 凍結防止剤の材料選定および混合割合	107
6.2.2 実橋梁における凍結防止剤の変更による腐食抑制効果の評価法の提案	107
6.3 今後の展望	108
6.3.1 室内試験および実橋梁調査の蓄積	108
6.3.2 FT-IRを用いた定量的なさびの組成分析手法の構築	109
謝辞	110

第1章 序論

1.1 背景

我が国では、高度成長期以降に整備したインフラが今後一斉に高齢化することが見込まれる¹⁾。橋梁等のインフラの劣化が進行すれば、補修補強あるいは更新をしていく必要があり、そのための費用は膨大になると考えられる。そのため、これらの劣化を抑制していくことが必要となる。ここで、鋼橋の鋼部材に生じる損傷は主に疲労と腐食の2つである²⁾。このうち、腐食を大きく促進させる要因としては、海からの飛来塩分や凍結防止剤に含まれる塩分の影響が挙げられる。橋梁点検の結果を見ても、塩害の影響地域³⁾にある橋梁は、塩害の影響地域以外と比べて判定区分Ⅲの割合が高い傾向にあり、凍結防止剤が散布されている橋梁は、散布されていない橋梁に比べ、判定区分Ⅱ、Ⅲの割合が高い傾向にあることが示されている⁴⁾。凍結防止剤に起因する腐食は、塩化物を含む路面水が伸縮装置の止水部位や排水管の経年劣化・不具合などから漏水し、桁にかかることが主要因である。よって、塩化物系凍結防止剤による腐食損傷の抑制方法としては、漏水防止のために、塩化物を含む路面水の適切な処理や、塩化物に強い材料・工法採用等が挙げられる。しかし、前者は止水部材の劣化が現実的には避けることが難しく、また後者は補修工事等が必要になるため全ての構造物に実施できない等、様々な課題がある。これらの課題の解決を目的に、塩化物系凍結防止剤に起因する金属腐食の減少等が期待される、非塩化物系凍結防止剤や塩化物系凍結防止剤に添加して用いられる防錆剤の開発・利用が進められ、その効果が実証されてきている⁵⁾。しかし、2000年代初頭に非塩化物系凍結防止剤の使用量が減少した。この使用量の減少、すなわち、これまでに提案された非塩化物系凍結防止剤や防錆剤が十分に普及しなかった要因の1つとして、塩化物系凍結防止剤に比較して高い散布コストを有する非塩化物系凍結防止剤および防錆剤の、既に腐食が進行した鋼材に対する腐食抑制効果を十分に説明できてこなかったことが考えられる。一方、最近で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の開発が進み⁶⁾、試行散布も行われる⁷⁾等、再びその利用が考えられている。しかし、2018年度冬季にNEXCO中日本で実施された、塩化ナトリウムとプロピオン酸ナトリウムを混合した凍結防止剤の試行散布区間における腐食抑制効果の検証は、新たに設置した裸鋼材の試験体の腐食状況の比較⁸⁾のみに留まっており、既に腐食が進行している鋼材に対する腐食抑制効果の検証はされていない。

他方、耐候性鋼材のさび組成に着目した上村らの研究⁹⁾や鉄筋のさび組成に着目した高谷らの研究^{10),11)}等、さび組成に着目した研究が進められている。さび組成は実際に鋼材が曝されている環境を反映するため、生成されたさび組成に基づくことで実際の腐食環境、並びに腐食抑制効果を評価できると考えられる。すなわち、凍結防止剤の非塩化物系凍結防止剤への変更や防錆剤の添加により腐食が抑制されていれば、生成されるさびの組成が異なっていると考えられるため、さびの組成を基に腐食抑制効果が評価できると考えられる。

そこで、本論文では、凍結防止剤を変更することによる鋼橋の腐食抑制効果の評価法について、さびの組成に着目して検討することとした。次節以降では、まず既往の研究についてレビューした。ま

た、凍結防止剤を変更した際には、鋼材のみならず、床版や地覆などのコンクリート材料が使用されている部材にも影響を及ぼすため、凍結防止剤によるコンクリートの損傷にも着目した。

1.2 既往の研究

1.2.1 凍結防止剤が腐食に与える影響

(1) 塩化物系凍結防止剤に起因する腐食

1) 橋梁点検結果に基づく凍結防止剤の影響分析

国土交通省が平成 26 年～30 年に実施した橋梁点検結果に基づく、凍結防止剤の影響分析結果⁴⁾を図 1-1 に示す。なお、点検結果には鋼橋・コンクリート橋いずれの結果も含んでいる。図より、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、判定区分Ⅱ、Ⅲの割合が高い傾向にあることが分かる。このように、凍結防止剤の散布により橋梁の健全度は低下傾向にある。

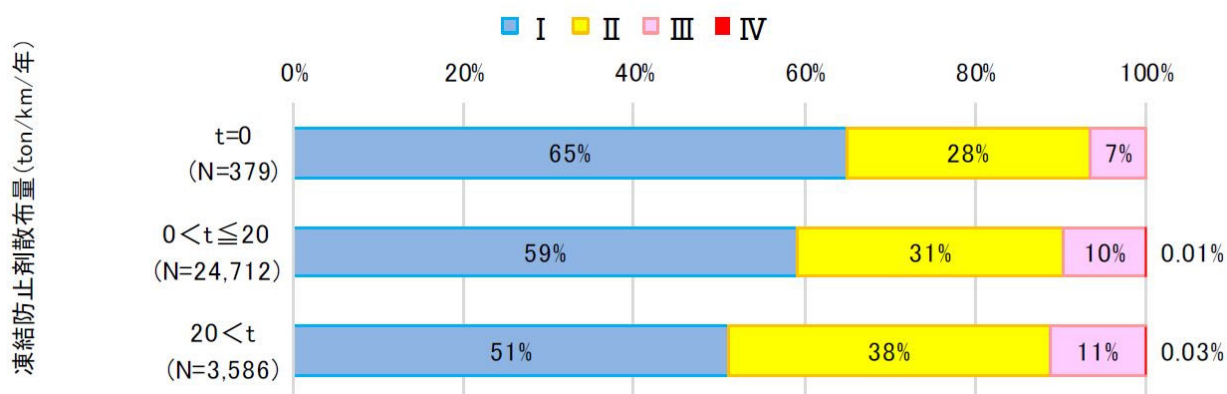


図 1-1 凍結防止剤の影響分析⁴⁾

2) 塩化物存在下で生じる局部腐食

塩化物存在下では、塩化物の影響で局部的に腐食が進行する。図 1-2 に、溶液中に含まれる塩化物の化学的作用による孔食の電気化学反応を、孔食内部の Cl⁻イオンの局部濃縮の様子とあわせて模式的に示した図¹²⁾を示す。孔食内部のアノード部では、Fe が水溶液中に溶解して Fe²⁺となり、電子は母材部分を通じてカソード部に移動する。カソード部では、酸素と水が電子を受け、OH⁻が生成される。溶液中の Cl⁻は、電気泳動によりアノード部に濃縮する。このように電池が形成されるため、孔食内部では局部的に腐食が進行する。さびはアノード部とカソード部の間に生成されていき、孔食を覆うように成長するため、山状の腐食が生じることとなる。本研究では、このように目視で山状の腐食が確認できた場合に、局部腐食が生じていると判断した。なお、蓮池らが行った室内腐食試験¹³⁾では、写真 1-1 に示すような局部腐食が生成している箇所では、試験終了後にさびを除去した写真 1-2 に示すように、腐食の進行が早いことが確認されている。

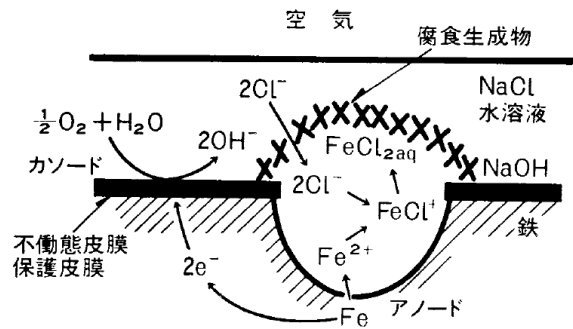


図 1-2 局部腐食部の電気化学反応の模式図¹²⁾



(a) 側面から撮影

(b) 正面から撮影

写真 1-1 局部腐食の発生箇所



写真 1-2 さび除去後の試験体の状況

(2) 非塩化物系凍結防止剤

これまでも、塩化物系凍結防止剤に起因する金属腐食や、環境負荷の減少を期待して、非塩化物系凍結防止剤の開発・利用が進められ、その効果が実証されてきている⁵⁾。具体的には、我が国では、1990年代から環境、道路構造物等に配慮した凍結防止剤の研究開発が、民間企業の間で本格化し、実際の道路でも散布が行われてきた。しかし、1990年代と比べて2000年代になると、公共予算の削減が進んだ。加えて、塩の専売法の事実上の廃止で安価な外国塩の輸入が大幅に増加し、高価な非塩化物系凍結防止剤の散布量は減少した。たとえば札幌市では、1993年からCMA（酢酸カルシウムマグネシウム）の試験散布を開始した。しかし、酢酸系薬剤の材料費が塩化ナトリウムに比べて高額である事と、持続性はあるが即効性が不足しているとの道路管理者の指摘により、1998年からはCMAに塩化ナトリウムをブレンドしてコストダウンと即効性を強化した薬剤（CMA40%、塩化ナトリウム60%）に切り替えた。さらには、2006年以降はCMAの混合物ではなく、塩化ナトリウムに防錆剤を添加したものに切り替えている。

一方、最近で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の開発が進む等、再びその利用が考えられている。著者らが調査した、現在流通している主な凍結防止剤の一覧を表1-1に示す。表中の価格は、メーカーへの聞き取りによる物であるが、使用ロットによって大きく変動するため参考程度となる。種々の非塩化物系凍結防止剤が提案されているが、道路においては、現在はほとんど利用が無い。

表 1-1 現在流通している主な凍結防止剤

凍結防止剤	主な利用実績	臭い	金額(円/kg)
塩化ナトリウム	一般的に使用	なし	20～90
塩化カルシウム	一般的に使用	なし	40～90
プロピオン酸ナトリウム	高速道路(試行導入)	僅かな臭い	250～1200
酢酸ナトリウム	鉄道	僅かな臭い	150～250
蟻酸ナトリウム	空港	僅かな臭い	120～180
尿素	空港、鉄道	アンモニア臭	80～320
CMA (酢酸カルシウムマグネシウム)		僅かな臭い	260～300

非塩化物系凍結防止剤の例として、近年提案されているプロピオン酸ナトリウムについての性能を調査した。

プロピオン酸ナトリウムの化学式は $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}$ であり、構造式は図1-3に示すようになっている。プロピオン酸ナトリウムは、過去に使用されている蟻酸ナトリウム(HCOONa)、酢酸ナトリウム(CH_3COONa)と同様のカルボン酸の一種であり、メチル基(CH_3)、エチル基(CH_2)の数が異なっている。プロピオン酸ナトリウムは主に食品添加物として用いられている材料であり、国内の流通量は、2015年現在で約36t¹⁴⁾である。

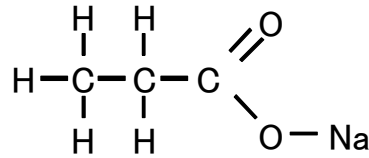


図 1-3 プロピオン酸ナトリウムの構造式

凍結防止剤に求められる性能の1つである融氷効果について、プロピオン酸ナトリウム単体およびプロピオン酸ナトリウムと塩化ナトリウムの混合物を用いた検討が行われている¹⁵⁾。その結果、-8℃以下における氷の融氷量は、塩化ナトリウムとプロピオン酸ナトリウム、およびそれらの混合物（重量比8:2）では、ほぼ同程度であった。また、塩化ナトリウムとプロピオン酸ナトリウムの混合物（重量比8:2および9:1）を用いた試験道路における路面の滑り抵抗値の測定も行われており、塩化ナトリウムと同程度の路面滑り改善効果がある¹⁶⁾ことが明らかとなっている。また、粒状に加工することで、塩化ナトリウムを散布する機械と同じものを用いて散布することが可能である等、凍結防止剤としての機能は塩化ナトリウムとほぼ同程度である。

プロピオン酸ナトリウムは従来食品添加物として利用される薬剤であり、人体への影響は少ないと考えられる。植物に対する影響を調べるために、こまつなを用いた室内栽培試験が実施¹⁷⁾されており、土中への混入量が少量であれば、生育を阻害しないことが明らかとなっている。ただし、混入量が多い場合には、土のpHが上がることによる成長阻害が確認されている。実道への適用を検討する場合には、土壌条件や植生の多様性を考慮することが望ましい。また、有害物質試験¹⁸⁾も実施されており、水質汚濁防止法の排水基準を下回る事が確認されている。

現在のプロピオン酸ナトリウムの材料費は250円/kg程度と、塩化ナトリウム（20円/kg）と比べると高価である¹⁷⁾が、道路の凍結防止剤として多量に使用されることによって、価格が下がることが期待される。NEXCO 中日本では、プロピオン酸ナトリウムの安定調達に向けて国内外の商社や化学薬品メーカーに対してのヒアリングなどを行う予定⁷⁾であり、今後の価格低下が期待される。

プロピオン酸ナトリウムの腐食抑制効果の検討は地方独立行政法人北海道立総合研究機構による手法¹⁹⁾で行われている。この試験の概要を以下に示す。

- 1) 試料を蒸留水 100cc に対して 3.0g の割合で溶解し水溶液を作る
- 2) それぞれの水溶液に亜鉛メッキを除去した鉄片を 1 枚入れ、24 時間浸漬した後、取り出し、24 時間放置する
- 3) 2) を 7 日間行い、8 日目に取り出す
- 4) 鉄片のさびを完全に取り、試験前と後で鉄片の重量の変化をみる

なお、試験を行っている北海道立総合研究機構への聞き取りによると、試験環境は温度 23 度、湿度 50%である。

上記の試験が行われた結果、塩化ナトリウムの腐食減少量は22.5(mg/dm²/day)であるのに対し、プロピオン酸ナトリウム単体、塩化ナトリウムとプロピオン酸ナトリウムとの混合物（重量比 8 : 1, 8 : 2）は、それぞれ 0.3, 4.4, 12.5(mg/dm²/day)であり、腐食抑制効果があることが示されている¹⁴⁾。一方、対象としている試験体は裸鋼材のみであり、既に腐食を生じた鋼材に対する腐食抑制効果は明らかとなっていない。実橋梁への適用を想定すると、既に腐食が進行した橋梁も存在していると考えられるため、これを明らかにする必要がある。また、本試験は気温 23℃、相対湿度 50%の環境で実施されており、異なる温度や湿度に対する検討は実施されていない。そのため、腐食環境が厳しい条件下における腐食抑制効果についての検討が必要であると考えられる。

2018年3月～4月には、NEXCO 中日本によって、プロピオン酸ナトリウムを用いた試行散布が実施されている。試行散布では、作業性の検討、臭気の検討、および腐食抑制効果について検証されている⁸⁾。なお、凍結防止剤の散布方法は、固形の塩化ナトリウムに25%濃度のプロピオン酸ナトリウム水溶液を付加した湿塩散布で行われている。作業性については、プロピオン酸ナトリウムは水溶性が高いため、溶液作成に要する作業時間が短縮できていることが示された。臭気については、溶液作成時の基地内では臭気を強く感じるが、本線への散布による臭気の変化は、人間がほぼ感じない程度に小さいことが示された。腐食抑制効果については、試験片を道路本線および凍結防止剤散布車に設置した鋼材試験片の2日間の曝露試験により、腐食抑制効果が示されている。一方で、既に腐食が進行した場合の腐食抑制効果は検証されていない。

以上より、非塩化物系凍結防止剤による腐食抑制効果は、裸鋼材を対象とした一定の環境での効果は検証されているが、既に腐食が進行した鋼材に対する腐食抑制効果や、異なる環境下での腐食抑制効果は明らかとされていない。これらを解決することが課題である。

(3) 塩化物系凍結防止剤に添加して用いられる防錆剤

凍結防止剤に起因する腐食の抑制手法として、非塩化物系凍結防止剤の他に防錆剤の活用が存在する。防錆剤は、塩化物系凍結防止剤に数%添加して使用される薬剤である。数種類の防錆剤が提案されているが、それらは特許製品となっており、詳細は公開されていない。そのため、公開されている範囲の内容、および既往の研究をレビューした。

一部の道路管理者では、凍結防止剤の調達基準の中で、耐腐食性を以下のように定めている場合がある。「耐腐食性：腐食度試験（試験溶液の濃度は3%）を実施し凍結防止剤の腐食度が、比較試薬（塩化ナトリウム特級試薬）の腐食度の50%以下であること」。ここで、腐食度試験とは、(2)で示した7日間の腐食試験である。これらに対応する製品は、著者らの調査では2種類存在している。いずれの製品も有機酸塩を用いた防錆剤である。有機酸塩を用いた防錆剤の防錆メカニズムは、既往の研究²⁰⁾において以下のように整理されている。

- ・防錆剤は極性基と非極性基からなっており、極性基は親水性であり、金属に吸着する働きがある。非極性基は金属面から離れる方向に位置する。

- ・極性基は物理吸着もしくは化学吸着によって金属面に吸着する。
- ・非極性基は金属面を皮膜して，腐食反応に関する物質の移動を抑制して防食に寄与する。

以上を図解すると図 1-4 のようになる。このような地鉄界面付近での防錆メカニズムにより，数%の添加でも腐食を抑制している。しかし，防錆剤についても非塩化物系凍結防止剤と同様に，既に腐食を生じた鋼材に対する腐食抑制効果や，異なる環境下での腐食抑制効果は明らかでは無い。そのため，これらを明らかにすることが課題である。

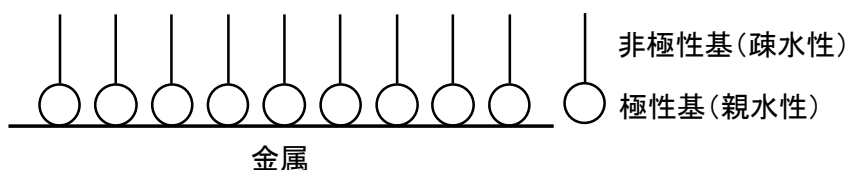


図 1-4 防錆剤の仕組み

(4) 腐食抑制効果の検証手法

非塩化物系凍結防止剤や防錆剤は，これまでも研究や実証実験が行われてきたが，これらを実際の道路に適用しているのは，ごく一部に限られており，十分に普及しているとは言いがたい。この要因の一つとして，非塩化物系凍結防止剤や防錆剤を，実道路に適用した事例の調査研究等が十分になされていないことが挙げられる。これは，凍結防止剤の非塩化物系凍結防止剤への変更や防錆剤の添加による効果を検証する手法自体がなく，それらの効果を明らかとすることが困難であったためと考えられる。上記最近の試行散布⁸⁾であっても，凍結防止剤の変更にあわせて新しく設置した鋼板試験片のさび発生状況の観察に留まり，橋梁自体に生じている腐食に対する効果は検証されていない。

他方，耐候性鋼材を対象とした上村らの研究⁹⁾において，腐食速度とさび組成との相関が検討されてきている。さらには，鋼構造物に限らず，鉄筋コンクリート構造物中の鉄筋腐食を対象とした高谷らの研究^{10,11)}においても，コンクリートのひび割れ幅や中性化の有無などの環境の違いによって，生じるさび組成が異なる事が示されているなど，さび組成に着目した研究が進められている。さび組成は実際に鋼材が曝されている環境を反映するため，生成されたさび組成に基づくことで実際の腐食環境，並びに腐食抑制効果を評価できると考えられる。すなわち，凍結防止剤の非塩化物系凍結防止剤への変更や防錆剤の添加により腐食が抑制されていれば，生成されるさびの組成が異なっていると考えられるため，さびの組成を基に腐食抑制効果が評価できると考えられる。そのため，さびの組成分析に関する既往の文献をレビューした。

大気腐食環境で生成される鉄さびの主成分は， α -FeOOH， γ -FeOOH， Fe_3O_4 および非晶質さびがほとんどであり，塩化物の影響を受ける環境ではこのほかに β -FeOOHが生じる¹²⁾。これらのさび組成の概要をまとめると，以下のとおりとなる²¹⁾より抜粋加筆。

1) α -FeOOH (ゲーサイト)

- ・大気中で一般的に生成されるさび組成の中で、最も化学的に安定で溶解度が低く、酸化性の Fe^{3+} イオンを溶出しにくいいため、腐食を加速する可能性が低い不活性さびである。
- ・均一かつ緻密に密着すると防食保護能は高い。一方、不均一分布する場合、保護性が高まらない場合がある。
- ・一時的に α -FeOOH 主体のさびになっても、その後の腐食環境が悪い場合には保護性が低下して腐食し、 β -FeOOH, γ -FeOOH, Fe_3O_4 などの構成比が高まる。

2) γ -FeOOH (レピドロサイト)

- ・大気中で一般的に生成されるさびのうち、溶解度が β -FeOOH に次いで高く、酸化性の Fe^{3+} イオン等を溶出しやすいため、腐食反応を駆動しうる活性さびである。
- ・耐候性鋼におけるさび安定化過程では、初期の腐食に伴って生成し、徐々に風化するが、非晶質さびや α -FeOOH に変化する。

3) Fe_3O_4 (マグネタイト)

- ・大気中で形成する相対的に価数の低いさびであり、酸化力が弱く腐食反応の駆動力は弱い。
- ・電気伝導性があるため、 β -FeOOH や γ -FeOOH と混在するとカソード還元サイトを増やして、鋼材の腐食を加速しうる。
- ・腐食に伴い β -FeOOH や γ -FeOOH が還元されて生成することもありうる
- ・緻密かつ均一に密着形成すれば高い保護性を呈する事もあるので、腐食への影響度は、さび層構造や界面 pH 等、別因子も併せて判定する必要がある。

4) 非晶質さび (アモルファスさび)

- ・粒径が小さく X 線解析法では結晶物質として同定できないさびの総称である。
- ・耐候性鋼上で保護性さびを構成する非晶質さびは超微細 α -FeOOH が主体であると認識され、一般には、溶解度が低く、腐食を加速する可能性が低い不活性さびといえる。
- ・地鉄界面に均一かつ緻密に密着して生成すると、高い防食保護機能を発現する。
- ・一時的に非晶質さび主体のさびとなっても、その後の腐食環境が悪い場合には保護性が低下して腐食し、 β -FeOOH, γ -FeOOH, Fe_3O_4 などの構成比が高まる。
- ・異常を示すさびや初期さびなどにおいては、 α -FeOOH 以外の超微細さびが構成物質となることがありえる。

5) β -FeOOH (アカガネアイト)

- ・塩化物イオン存在下で酸化した時に形成するさびである。一般にその結晶構造内に塩化物を含有するため、塩害の影響があったことの物証になる。
- ・溶解度が高く、酸化性の Fe^{3+} イオン等を溶出しやすいため、腐食反応を駆動できる活性さびである。
- ・ β -FeOOH 生成の背景にある可溶性塩分の多量な存在や地鉄界面の酸性化が腐食加速に及ぼす影響は絶大である。

生成したさびの組成分析手法としては、X線回折法（以下、XRD）やフーリエ変換赤外分光法（以下、FT-IR）等が挙げられる。いずれも比較的簡易な手法でさびの組成分析が可能となる手法であるため、本研究では主にこの2つの手法を用いた。

XRD分析は、X線の回折の結果を解析して結晶内部で原子がどのように配列しているかを決定する手法である。さびの組成分析によく用いられており^{例えば 9),10),11)}等、定量評価手法も確立²²⁾されている。X線を利用しているため、非晶質さびの分析は行えない。

FT-IR分析は、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線吸収スペクトルを得、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²³⁾。有機物の同定に多く用いられるが、さびの組成分析にも多く用いられており^{例えば24), 25)}等、物質の結晶性の影響も少なく、XRDと相補性のある有効な分析手段²⁶⁾となっている。1~2mg程度の微量試料の分析が可能であり、非晶質さびの分析も可能である。

1.2.2 凍結防止剤がコンクリートの劣化に与える影響

凍結防止剤の変更は、鋼材の腐食のみならず、地覆やRC床版、下部工等に使用されているコンクリートにも影響を及ぼす可能性がある。そのため本項では、凍結防止剤に起因するコンクリートの損傷に関する既往研究をレビューした。凍結防止剤によるコンクリートの損傷としては、主に塩害、スケーリング劣化、ASRが挙げられる。このうち、塩害は内部鉄筋の腐食による損傷であるため、腐食抑制によって解決できると考え割愛した。そのため、スケーリング劣化とASRについてレビューした。なお、塩化物系凍結防止剤に添加して用いられる防錆剤は、添加量が数%とごく少量であるため、ここでは割愛した。

(1) スケーリング劣化

凍結防止剤がスケーリング劣化に及ぼす影響については、これまでも多くの研究が行われている^{例えば27), 28)}が、その詳細な劣化メカニズムには不明な点が多い。また、非塩化物系凍結防止剤のスケーリング劣化に関する研究が行われている^{29),30)}。羽原ら³⁰⁾は、塩化物系凍結防止剤、酢酸系凍結防止剤、CMA、硝酸マグネシウムを用いた凍結融解試験を行い、酢酸系の凍結防止剤は塩化物系凍結防止剤よ

りもスケーリング劣化が進行しやすいことを示している。しかし、尿素、蟻酸系凍結防止剤、プロピオン酸系凍結防止剤については検討されていない。

(2) ASR

塩化ナトリウム等の凍結防止剤の付着によって ASR が促進される³¹⁾。塩化ナトリウムが ASR を進行させるのは、Cl⁻イオンがセメント中の C₃A と反応してフリーデル氏塩を生成する際に、細孔溶液の OH⁻イオン濃度が上昇するため³²⁾だと考えられている。非塩化物系凍結防止剤について、カナダやアメリカの厳しい寒冷地域にある空港舗装では、酢酸ナトリウムおよび蟻酸ナトリウムが使用されており、これらによって、深刻な ASR が発生することが指摘され³³⁾、室内試験においても ASR が発生することが示されている³¹⁾。そのため、非塩化物系凍結防止剤として酢酸ナトリウムや蟻酸ナトリウムを活用する場合には注意が必要である。

近年提案された凍結防止剤である、プロピオン酸ナトリウムに関する既往の研究をレビューした。岩月ら^{34),35)}の研究によると、プロピオン酸のカルシウム塩であるプロピオン酸カルシウムをモルタル中に添加することで、ASR 抑制効果が得られる³⁴⁾との報告がなされている。これは、プロピオン酸イオンはイオン半径が大きく、フリーデル氏塩のような複塩を生じないため、OH⁻イオン濃度が上昇せず、これにより pH が上昇しないことから、ASR を抑制すると考えられている。岩月らの研究で使用されているのはプロピオン酸カルシウムであり、プロピオン酸ナトリウムとは異なるが、プロピオン酸イオンの反応は、結合する陽イオンがカルシウムかナトリウムかに依存せず同様であるため、プロピオン酸イオンが ASR の促進をすることは無いと言える。そのためプロピオン酸ナトリウムが ASR に与える影響は塩化ナトリウムよりも小さいと考えられる。

1.3 本研究の目的

本研究は、現在主に用いられている塩化物系凍結防止剤を、塩化物系凍結防止剤に非塩化物系凍結防止剤や防錆剤を混合した凍結防止剤に変更することによる腐食抑制効果を明らかにした上で、これら进行评估する手法を提案することを目的とした。

1.4 本論文の構成

図 1-5 に本論文のフローを示す。論文は 1 章から 6 章で構成されており、各章の概要は以下に示すとおりである。

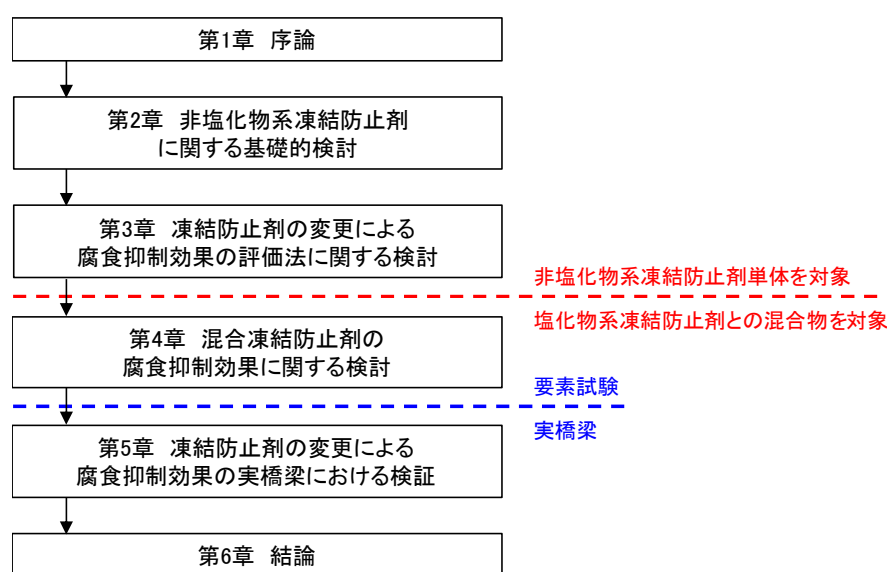


図 1-5 本論文のフロー

第 1 章「序論」では、これまでに示したように、本研究の背景を示した上で、既往の研究をレビューして現状における課題を整理した。その上で本研究の目的について述べた。

第 2 章「非塩化物系凍結防止剤に関する基礎的検討」では、非塩化物系凍結防止剤の腐食に関する基礎的な検討として、腐食試験手法の検討を行った上で、非塩化物系凍結防止剤の種類による腐食抑制効果の違いを明らかにすることを目的に室内腐食試験を実施した。また、凍結防止剤の変更は主に腐食抑制を目的に実施されるが、地覆や RC 床版、下部工等を使用されているコンクリートにも影響を及ぼす可能性がある。そのため、非塩化物系凍結防止剤がスケーリング劣化に与える影響に関する基礎的検討を実施した。

第 3 章「凍結防止剤の変更による腐食抑制効果の評価法に関する検討」では、塩化物系凍結防止剤

によって腐食が進行した鋼材に対して、非塩化物系凍結防止剤を用いた際の腐食抑制効果を明らかにした上で、その効果を評価するための手法を構築することを目的に、室内腐食試験を実施し、試験体から採取したさびの組成を分析した。

第4章「混合凍結防止剤の腐食抑制効果に関する検討」では、実際に実橋梁で用いられることが予測される、塩化物系凍結防止剤と非塩化物系凍結防止剤や防錆剤との混合物（以下、これらを総称して混合凍結防止剤と呼ぶこととする）による腐食抑制効果を明らかにすることを目的に、裸鋼材に対する室内腐食試験を実施し、試験体から採取したさびの組成を分析した。

第5章「凍結防止剤の変更による腐食抑制効果の実橋梁における検証」では、実橋梁における凍結防止剤の変更による腐食抑制効果を明らかにすることを目的に、**第3章**で構築した評価法を用いて実橋梁の腐食抑制効果を評価する手法を検討した上で、数年前から防錆剤を添加した塩化物系凍結防止剤を散布している実橋梁の調査を行った。

第6章「結論」では、本研究で得られた知見をまとめて示している。

1章の参考文献

- 1) 国土交通省：令和元年度 国土交通白書，2019.
- 2) 山田健太郎，立石和雄：鋼橋の維持管理，コロナ社，東京，2015.
- 3) 日本道路協会：道路橋示方書・同解説（平成29年版）Ⅲコンクリート橋・コンクリート部材編，丸善，東京，2017.
- 4) 国土交通省道路局：道路メンテナンス年報，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) 佐藤賢治，藤本明宏，中島知幸，徳永ロベルト，高橋尚人，石田樹，中島範行：新しい非塩化物系凍結防止剤の融氷特性および植物への害に関する試験，雪氷研究大会，p.38，2016.
- 7) NEXCO 中日本ニュースリリース：https://www.c-nexco.co.jp/corporate/pressroom/news_release/4445.html（2019年6月4日閲覧）
- 8) 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.
- 9) 上村隆之，山下正人，内田仁，幸英昭：耐候性鋼上に生成した結晶性さびの組成と腐食速度との相関，日本金属学会誌，pp.922-928，2001.
- 10) 高谷哲，中村士郎，山本貴士，宮川豊章：コンクリート中の鉄筋の腐食生成物の違いがひび割れ発生腐食量に与える影響，土木学会論文集 E2（材料・コンクリート構造），Vol.69（No.2），pp.154-165，2013.
- 11) 高谷哲，西澤彩，中村士郎，山本貴士，宮川豊章：コンクリート中における鉄筋の腐食生成物の生成プロセスおよび電気化学的特性，土木学会論文集 E2（材料・コンクリート構造），Vol.71（No.3），pp.235-247，2015.
- 12) 三沢 俊平：鉄鋼の湿食形態と腐食生成物，日本金属学会会報，24 卷，3 号，1985.
- 13) 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卷，pp.762-767，2018.11
- 14) 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.
- 15) 佐藤賢治，藤本明宏，中島知幸，徳永ロベルト，高橋尚人，石田樹，中島範行：新しい非塩化物系凍結防止剤の融氷性能と植物の生育への影響に関する研究，寒地土木研究所月報，No.770,2017.
- 16) 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：新しい非塩化物系凍結防止剤の環境性能と路面滑り抵抗改善効果について，寒地土木研究所月報，No753，pp.34-38，2016.
- 17) 高橋尚人，徳永ロベルト，切石亮，中島知幸，藤本明宏，佐藤賢治：非塩化物系の凍結防止剤の開発に関する研究，土木研究所資料，2017.
- 18) 佐藤賢治，藤本明宏，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利用可能性に関する研究，防錆管理，pp.173-177，2016.
- 19) 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.
- 20) 荒牧 国次：分子構造から見た有機系インヒビターの作用機構，金属表面技術，25 卷，11 号，pp.578-587. 1974.
- 21) 紀平寛，塩谷和彦，幸英昭，中山武典，竹村誠洋，渡辺祐一：耐候性鋼さび安定化評価技術の体系化，土木学会論文集，2003 卷 745 号，2003.
- 22) 中山武典，紀平寛，塩谷和彦，幸英昭，竹村誠洋，山下正人，西村俊弥：さび定量 XRD の RRT による精度向上，腐食防食シンポジウム資料，132nd，pp65-72，2001.
- 23) 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.

- 24) 三沢 俊平, 橋本 功二, 下平 三郎 : 鉄さびの生成機構と耐候性さび層, 防食技術, 23 巻 1 号, 1974.
- 25) 三澤 俊平, 近澤 進, 酒井 彰 : クロム置換ゲージサイト人工さびの分子スペクトルおよび磁性の変化, 材料と環境, 49(1), pp.26-29, 2000.
- 26) 佐藤 公隆, 小池 俊夫, 青木 実 : 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, 分析化学, 21 巻 2 号, 1972.
- 27) G. J. Verbeck, P. Klieger : Studies of "salt" scaling of concrete, Highway Research Board Bulletin. No. 150, pp. 1-13, 1957.
- 28) M. Pigeon, R. Pleau : Durability of Concrete in Cold Climates, E & FN SPON, pp. 11-30, 1995.
- 29) 小山田哲也, 高橋拓真, 羽原俊祐, 藤原忠司 : コンクリートのスケーリング劣化に及ぼす凍結防止剤の種類とセメントの種類の影響, セメント・コンクリート論文集, No. 63, pp. 450-457, 2009.
- 30) 羽原俊祐, 小山田哲也, 菅野華果, 中村大樹 : コンクリートのスケーリング劣化に及ぼす凍結防止剤の影響, セメント・コンクリート論文集 No.67, pp. 95-101, 2014.
- 31) 山戸博晃, 劉泰丞, 小村知美, 鳥居和之 : 高濃度のアルカリ塩溶液によるアルカリシリカ反応の発生機構, セメント・コンクリート論文集, 63 巻 1 号, pp. 393-399, 2009.
- 32) 川村満紀, 竹内勝信, 杉山彰徳 : 外部から供給される NaCl がアルカリシリカ反応によるモルタルの膨張に及ぼす影響のメカニズム, 土木学会論文集, No.502/V-25, pp. 93-102, 1994.
- 33) Rangaraju Prasada Rao, Sompura Ketan R, Olek Jan, Diamond Sidney, Lovell Janet : Potential for Development of Alkali-Silica Reaction (ASR) in the Presence of Airfield Deicing Chemicals, Proceedings of 8th International Conference on Concrete Pavements, pp.1269-1289, 2005.
- 34) 岩月栄治, 多賀玄治, 森野奎二 : プロピオン酸カルシウムの ASR 抑制効果に関する基礎的研究, Cement Science and Concrete Technology, No.61, pp318-323, 2007.
- 35) 岩月栄治, 森野奎二, 長瀧重義 : フェロニッケルスラグ細骨材の ASR 抑制に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.31, No.1, pp.1321-1326, 2009.

第2章 非塩化物系凍結防止剤に関する基礎的検討

2.1 目的

本章では、凍結防止剤の変更による腐食抑制効果の検討に先立ち、非塩化物系凍結防止剤の腐食に関する基礎的な検討を実施した。2.2で腐食試験手法の検討を行った上で、2.3では、非塩化物系凍結防止剤の種類による腐食抑制効果の違いを明らかにすることを目的に室内腐食試験を実施した。さらに2.4では、鋼材に生じたさびの除去方法に関する検討を実施した。また、凍結防止剤の変更は、地覆やRC床版、下部工等に使用されているコンクリートのスケーリング劣化にも影響を及ぼす可能性があるため、2.5では非塩化物系凍結防止剤がスケーリング劣化に与える影響に関する基礎的検討を実施した。

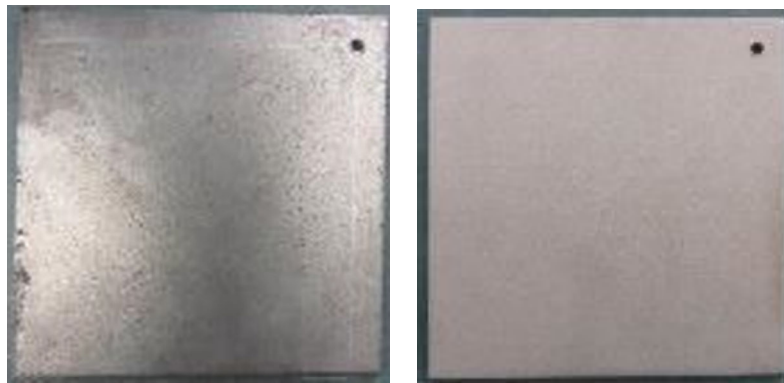
2.2 腐食試験方法の検討

2.2.1 試験方法

本試験に先立ち、腐食試験方法を検討した。非塩化物系凍結防止剤の腐食抑制効果の検討に際して従来から行われている腐食試験^{1),2)}は、1.2.1に示したとおり、水溶液中への1日間の浸漬と、大気中での1日間の曝露を7日間繰り返すことで行われている。本研究ではこの試験方法と、1分間の浸漬と1日間の曝露を1サイクルとして行う試験方法とを比較するため、7日間の腐食試験を行った。対象とした凍結防止剤は、塩化ナトリウム、塩化カルシウムの2種類とした。塩化ナトリウムおよび塩化カルシウムは、イオン交換水に溶解させ、質量3%濃度の溶液を作成して試験に供した。試験体数は1溶液に対して各3体とし、計12体の試験を実施した。

試験体は、写真2-1に示すような60mm×60mm×2.3mmのSS400材を用いた。浸漬時に試験体を吊るすため、端から5mmの位置に直径2mmの穴を設けた。黒皮の除去は、高圧洗浄機、5号珪砂を用い、両面各約10分間のサンドブラストにより行った。

試験は、室内に設置した棚の中で実施した。試験の様子を写真2-2に示す。



(a) ブラスト前

(b) ブラスト後

写真 2-1 試験体の外観



写真 2-2 試験の様子

腐食量の評価は、腐食減少量及び外観により行った。腐食減少量は以下に示す手順にて算出した。

- 1) 試験片を 10%クエン酸水素二アンモニウム溶液 (60°C) に 24 時間浸漬し、さびを除去する³⁾
- 2) 試験体を乾燥させて質量を測定し、式 (2.1) に示すとおり、試験前後の質量減少量 Δm (mg) を鋼材の表面積 S (dm²)で除して腐食減少量 M (mg/dm²)を算出した。なお、dm²は腐食分野でよく用いられる単位であり、1dm²は0.01m²である。

$$M = \frac{\Delta m}{S} \quad (2.1)$$

2.2.2 試験結果

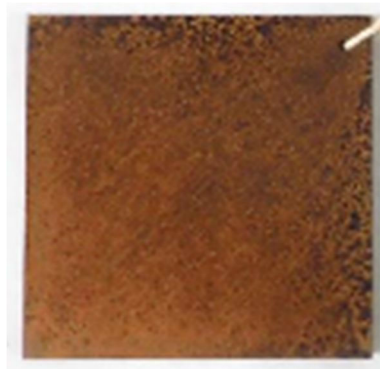
腐食減少量の測定結果を、表 2-1 に示す。塩化ナトリウム試験体において、1 日浸漬の腐食減少量は 1 分浸漬の約 1.15 倍、塩化カルシウム試験体において、1 日浸漬の腐食減少量は 1 分浸漬の約 1.10 倍となり、どちらの試薬においても、試験サイクルの違いによる大きな差は生じなかった

試験開始 7 日後の外観を写真 2-3 に示す。これより、1 分浸漬によって生成されたさびの方が、1 日浸漬によって生成されたさびと比べ均一であることが分かる。腐食減少量に大きな差が無かったことから、さびが均一に生成される 1 分浸漬 1 日曝露の試験方法で、本研究を進めていくことと

した。以降、本研究ではこの試験方法を浸漬・曝露繰り返し試験と呼ぶこととした。

表 2-1 腐食減少量

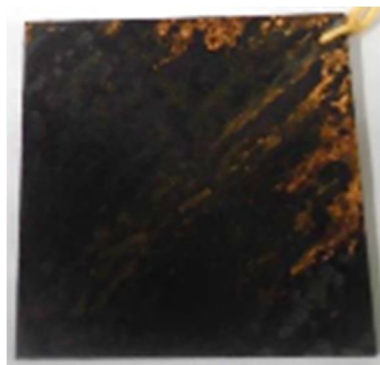
溶液	浸漬時間	質量減少量 $\Delta m(g)$	表面積 $S(dm^2)$	腐食減少量 $M(mg/dm^2)$	平均 (mg/dm^2)
塩化 ナトリウム	1分	1.184	0.767	1544	1578
		1.222	0.769	1589	
		1.229	0.767	1602	
	1日	1.463	0.770	1900	1812
		1.335	0.771	1732	
		1.394	0.772	1806	
塩化 カルシウム	1分	1.266	0.769	1646	1647
		1.280	0.771	1660	
		1.263	0.772	1636	
	1日	1.446	0.772	1873	1815
		1.391	0.769	1809	
		1.352	0.767	1763	



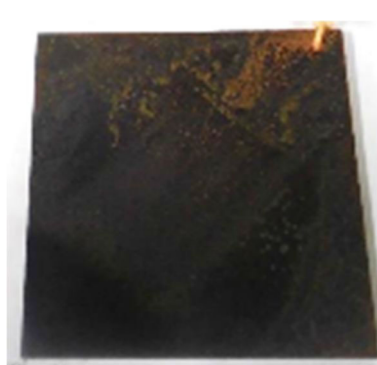
(a) 塩化ナトリウム 1分



(b) 塩化カルシウム 1分



(c) 塩化ナトリウム 1日



(d) 塩化カルシウム 1日

写真 2-3 試験後の試験体外観

2.3 非塩化物系凍結防止剤の種類による腐食抑制効果の違い

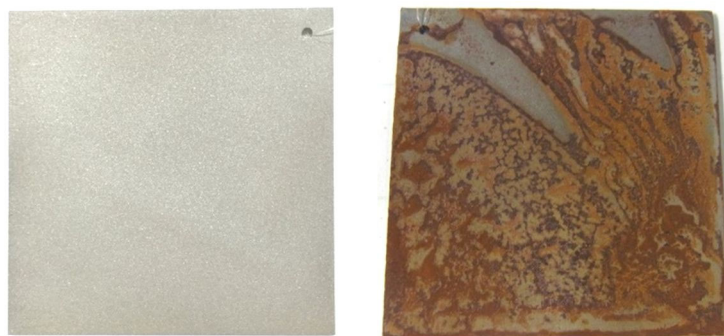
2.3.1 試験方法

対象とした凍結防止剤を表 2-2 に示す。非塩化物系凍結防止剤としては、近年提案されている新たな凍結防止剤であるプロピオン酸ナトリウム、および過去に使用実績のある酢酸ナトリウム、蟻酸ナトリウム、酢酸カルシウムマグネシウム、尿素を対象とした。塩化物系凍結防止剤としては、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウムを対象とした。また、既往の研究では、塩化物系凍結防止剤に非塩化物系凍結防止剤を混合することで、腐食が抑制されることが示されている^{1),4)}。これが浸漬・曝露繰り返し試験でも再現可能であるか確認するために、塩化ナトリウムとプロピオン酸ナトリウムを 8:2 で混合した材料（以下、8:2）も対象とした。また、比較のために水道水も対象とした。凍結防止剤溶液の濃度は全て質量 3%濃度とし、水道水は採取したものをそのまま使用した。

表 2-2 対象とした凍結防止剤

1	プロピオン酸ナトリウム
2	酢酸ナトリウム
3	蟻酸ナトリウム
4	酢酸カルシウムマグネシウム
5	尿素
6	塩化ナトリウム
7	塩化カルシウム
8	塩化マグネシウム
9	塩化ナトリウムとプロピオン酸ナトリウムの混合物(8:2)
10	水道水

試験体は、2.2と同様の60 mm×60 mm×2.3 mmのSS400材とした。ここで、実橋梁において凍結防止剤を変更する際には、既に腐食が進行している橋梁も対象となるため、既に塩化物系凍結防止剤によって腐食が進行している鋼材に対して、凍結防止剤を非塩化物系凍結防止剤凍結防止剤に変更することで腐食が抑制可能であるか明らかにする必要があると考えられる。そのための基礎的検討として、あらかじめ塩化物系凍結防止剤によって腐食を進行させた鋼材を試験体に加えることとした。そこで、試験体は写真 2-4 に示すとおり、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）と、黒皮除去後に3%の塩化ナトリウム水溶液に室温で1週間浸漬し、あらかじめ腐食を進行させた試験体（さび生成済試験体）の2種類を用いた。



(a) ブラスト試験体 (b) さび生成済試験体

写真 2-4 試験開始時点の試験体

試験体数は1溶液に対して、ブラスト試験体・さび生成済試験体を各1体とした。試験方法は2.2で検討した浸漬・暴露繰り返し試験とし、試験期間は20日間とした。試験終了後、腐食による母材の減少量を比較するために、酸を用いてさびを除去し、腐食減少量を算出した。ここで、さび

の除去の際には酸を用いるため、さびのみならず母材の一部も溶解される。また、さび生成済み試験体では、試験前のさび生成時に生じた腐食の影響を補正する必要がある。そのため、ブラスト試験体およびさび生成済み試験体のいずれについても、試験を行っていない状態の試験片（以下、基準試験体）を各1体さびの除去時に一緒に浸漬させ、その質量減少量を用いて腐食減少量の補正を行った。試験全体の流れを以下に概説する。

- 1)それぞれの水溶液に試験体を入れ、1分間程度浸漬した後、取り出して1日室内で暴露した。
- 2)これを20日間行った後、写真2-5に示すように試験体を10%クエン酸水素二アンモニウム溶液（60℃）に24時間浸漬しさびを除去した³⁾。この際、ブラスト試験体とさび生成済み試験体の基準試験体を同時に浸漬した。
- 3)試験体を乾燥させて質量を測定し、式(2.1)および式(2.2)のとおり補正を行った。試験前後の質量減少量 $\Delta m(\text{mg})$ を鋼材の表面積 $S(\text{dm}^2)$ で除して単位面積あたりの質量減少量 $M(\text{mg}/\text{dm}^2)$ を算出した。また、それらから基準試験体の単位面積あたりの質量減少量 $\Delta m_{\text{basis}}/S_{\text{basis}}(\text{mg}/\text{dm}^2)$ を減じることで、さび除去時の母材の溶け出し量を補正し、補正後の腐食減少量 $M'(\text{mg}/\text{dm}^2)$ を算出した。

$$M = \frac{\Delta m}{S} \quad (2.1) \text{ (再掲)}$$

$$M' = \frac{\Delta m}{S} - \frac{\Delta m_{\text{basis}}}{S_{\text{basis}}} \quad (2.2)$$



写真 2-5 さび除去の状況

2.3.2 試験結果

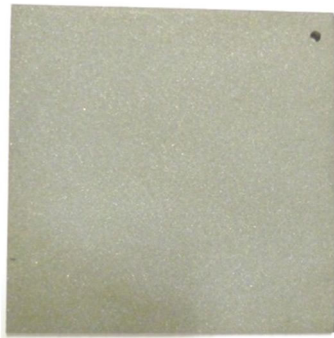
表2-3に各試験体の腐食減少量を示す。さび生成済み試験体における酢酸ナトリウム、酢酸カルシウムマグネシウム、水道水の腐食減少量が負の値となっているのは、腐食減少量が小さく、かつさ

び生成済試験体を作成した際の腐食量に個体差があったためと考えられる。表 2-3 より、ブラスト試験体とさび生成済試験体における、非塩化物系凍結防止剤の腐食減少量はそれぞれ 199~236 mg/dm²、-56~39 mg/dm² であり、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なかった。水道水の 183 mg/dm²、-21 mg/dm² と比べても差が小さいことがわかった。塩化物系凍結防止剤の腐食減少量 954~1262 mg/dm² (ブラスト試験体)、564~1004 mg/dm² (さび生成済試験体) と比較すると、非塩化物系凍結防止剤のそれはブラスト試験体で約 2 割、さび生成済試験体で 1 割以下であり、非塩化物系凍結防止剤の腐食抑制効果が確認できたといえる。さらに、8:2 の腐食減少量は両試験体で 814 mg/dm²、600 mg/dm² であり、塩化ナトリウムと比べて 60%~73% 程度であり、既往の研究結果⁴⁾と同様に塩化物系凍結防止剤に非塩化物系凍結防止剤を混合することによる腐食抑制効果がみられた。

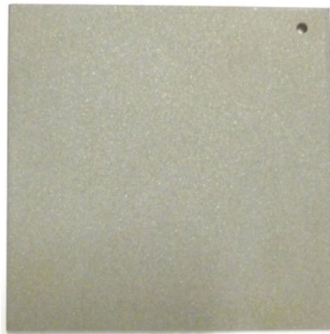
表 2-3 腐食減少量

凍結防止剤	ブラスト試験体			さび生成済試験体		
	質量減少量 Δm(mg)	腐食減少量(mg/dm ²)		質量減少量 Δm(mg)	腐食減少量(mg/dm ²)	
		無補正(M)	補正(M')		無補正(M)	補正(M')
プロピオン酸ナトリウム	890	1155	231	1013	1316	10
酢酸ナトリウム	891	1160	236	1001	1303	-3
蟻酸ナトリウム	864	1123	199	1008	1310	4
酢酸カルシウムマグネシウム	883	1150	226	960	1250	-56
尿素	874	1135	211	1036	1345	39
塩化ナトリウム	1567	2036	1112	1777	2309	1004
塩化カルシウム	1678	2186	1262	1770	2306	1000
塩化マグネシウム	1451	1878	954	1444	1870	564
8:2	1338	1738	814	1467	1906	600
水道水	850	1107	183	986	1285	-21
基準試験体	708	924	-	1005	1306	-

写真 2-6 にブラスト試験体の試験後の外観を示す。非塩化物系凍結防止剤および水道水の各試験体では、軽度のさびが生じている程度であり、それらの大きな差は見られなかった。塩化物系凍結防止剤の各試験体では、非塩化物系凍結防止剤と比べて黒ずんださびが生じた。さらに、塩化物系凍結防止剤と非塩化物系凍結防止剤の混合物である 8:2 では、鋼材全面が腐食している状態ではあるが、塩化ナトリウムに比べてさびの量が少ないことが確認できた。



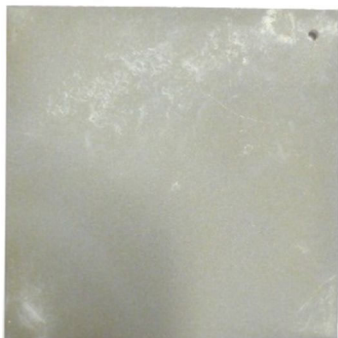
(a) プロピオン酸ナトリウム



(b) 酢酸ナトリウム



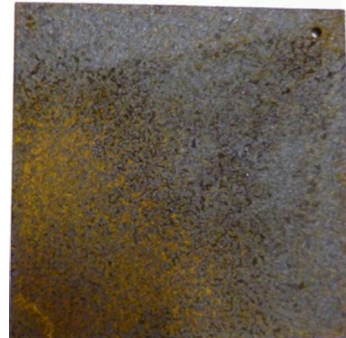
(c) 蟻酸ナトリウム



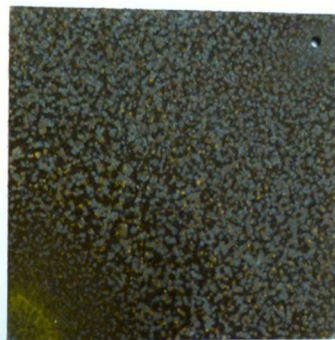
(d) 酢酸カルシウムマグネシウム



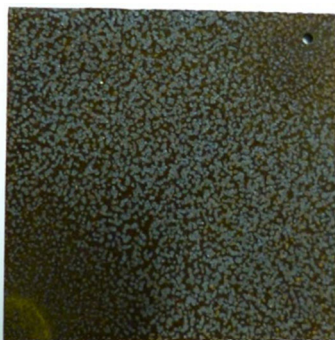
(e) 尿素



(f) 塩化ナトリウム



(g) 塩化カルシウム



(h) 塩化マグネシウム



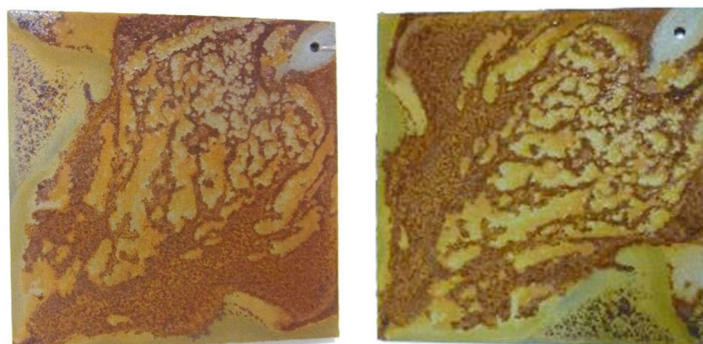
(i) 8 : 2



(j) 水道水

写真 2-6 試験後の試験体 (ブラスト試験体)

写真 2-7~9 にさび生成済み試験体の試験前後の外観を示す。非塩化物系凍結防止剤および水道水の各試験体では、試験前後でほとんど腐食の進行が見られなかった。また、非塩化物系凍結防止剤の種類による大きな差は見られなかった。塩化物系凍結防止剤の各試験体では、ブラスト試験体と同様に黒ずんださびが生じた。さらに、塩化物系凍結防止剤と非塩化物系凍結防止剤の混合物である 8 : 2 試験体では、試験前後で腐食が進行しているが、塩化ナトリウム試験体に比べてさびの量が少ないことが確認できた。



(a) プロピオン酸ナトリウム (左 : 試験前 / 右 : 試験後)

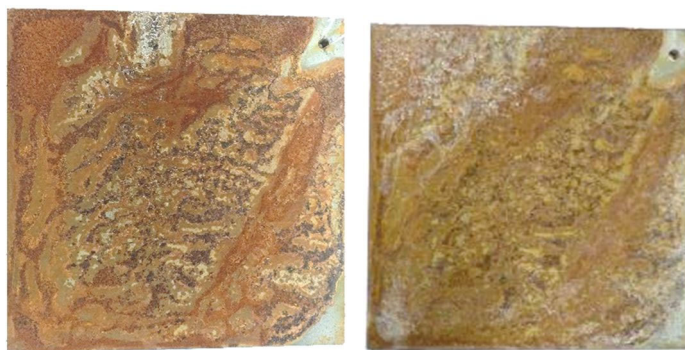


(b) 酢酸ナトリウム (左 : 試験前 / 右 : 試験後)

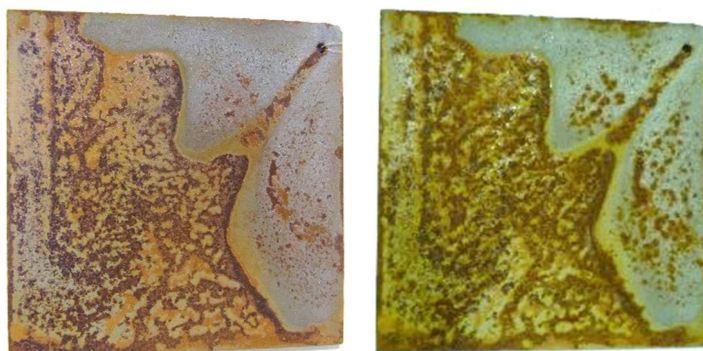


(c) 蟻酸ナトリウム (左 : 試験前 / 右 : 試験後)

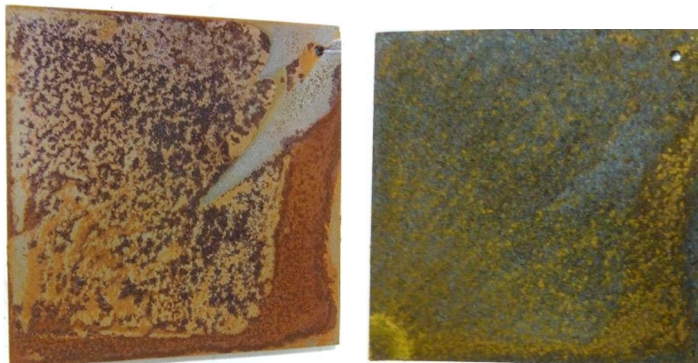
写真 2-7 試験前後の試験体 (さび生成済み試験体) (1/3)



(d) 酢酸カルシウムマグネシウム (左：試験前／右：試験後)

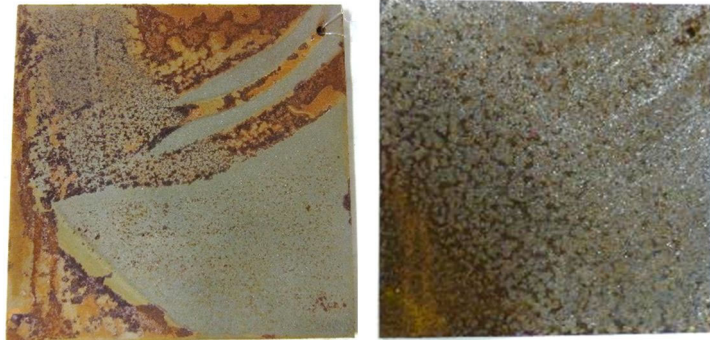


(e) 尿素 (左：試験前／右：試験後)

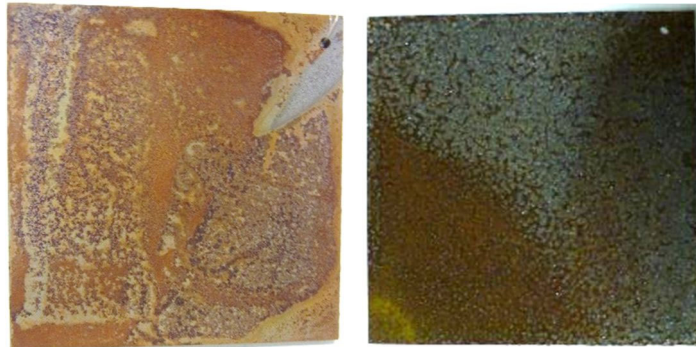


(f) 塩化ナトリウム (左：試験前／右：試験後)

写真 2-8 試験前後の試験体 (さび生成済み試験体) (2/3)



(g) 塩化カルシウム (左 : 試験前 / 右 : 試験後)



(h) 塩化マグネシウム (左 : 試験前 / 右 : 試験後)



(i) 8 : 2 (左 : 試験前 / 右 : 試験後)



(j) 水道水 (左 : 試験前 / 右 : 試験後)

写真 2-9 試験前後の試験体 (さび生成済み試験体) (3/3)

以上より、いずれの非塩化物系凍結防止剤においても、塩化物系凍結防止剤よりも腐食を抑制しており、ほとんど腐食が進行しないことが分かった。また、非塩化物系凍結防止剤の種類による腐食抑制効果の違いは見られなかった。さらに、既往の研究結果¹⁾⁴⁾と同様に、塩化物系凍結防止剤に非塩化物系凍結防止剤を混合することによる腐食抑制効果が確認できた。

ただし、外観の観察結果からは、非塩化物系凍結防止剤の腐食減少量が塩化物系凍結防止剤のそれと比較して約2割（ブラスト試験体）生じているとは考えられない状況であった。これは、本節において、基準試験体の質量減少量により腐食減少量の補正を行ったが、基準試験体の質量減少量が大きくなったことが原因の1つではないかと考えられる。

2.4 さびの除去方法に関する検討

2.4.1 さびの除去方法

2.3で実施したさびの除去方法では、基準試験体の質量減少量が大きかったことから、ここでは鋼材試験体のさびの除去で多く用いられる手法⁵⁾を参考にさびの除去方法を検討した。

(a) 使用溶液

1Lあたり以下の割合で調合した。

塩酸（比重 1.19）：500mL

ヘキサメチレンテトラミン：3.5g

SHカットCL（インヒビター）：3mL

以上に蒸留水を加えて1Lとした

(b) さびの除去作業

- ①上記の溶液への1分間浸漬と水道水での水洗洗浄を3回繰り返した。水洗洗浄ではナイロンブラシを用いて試験片表面をブラッシングし、残存さびを除去した。
- ②それ以降は、5分間浸漬と水洗ブラッシング洗浄を繰り返し実施した。試験体表面のさびがほとんど除去できた時点でさびの除去を終了した。なお、腐食減少量の測定に影響がない程度であれば、点状のさびの残存は許容することとした。
- ③さびの除去終了後は、水洗い、温風によって試験片を乾燥させ、重量を計測した。

(c) 腐食減少量の算出

参考文献5で推奨されている浸漬時間累計は30分であるが、腐食量が大きい場合には30分を超える可能性が懸念された。そのため、2.3と同様にさびの除去作業時に基準試験体を用い、腐食減少量の補正を行った。式(2.1)および式(2.2)に示すとおり、試験前後の質量減少量 $\Delta m(\text{mg})$ を鋼材の表面積 $S(\text{dm}^2)$ で除して単位面積あたりの質量減少量 $M(\text{mg}/\text{dm}^2)$ を算出した。また、それ

らから基準試験体の単位面積当たりの質量減少量 $\Delta m_{\text{basis}}/S_{\text{basis}}(\text{mg}/\text{dm}^2)$ を減じることで、さび除去時の母材の溶け出し量を補正し、補正後の腐食減少量 $M'(\text{mg}/\text{dm}^2)$ を算出した。

$$M = \frac{\Delta m}{S} \quad (2.1) \text{ (再掲)}$$

$$M' = \frac{\Delta m}{S} - \frac{\Delta m_{\text{basis}}}{S_{\text{basis}}} \quad (2.2) \text{ (再掲)}$$

2.4.2 予備試験による検証結果

別途実施した腐食試験を行った試験体を用いて、さびの除去および補正を検討した。対象とした試験体は、2.2 で示した浸漬・曝露繰り返し試験を、塩化ナトリウム 3% 水溶液を用いて 649 日間実施した試験体とした。腐食減少量の測定結果を表 2-4 に、さびの除去状況を写真 2-10 に、試験前後の試験体写真を写真 2-11 にそれぞれ示す。基準試験体の質量減少量は、試験体の質量減少量の 0.2% 程度であり、さびの除去による母材の溶け出しの影響は無視できる範囲に留まっている。

表 2-4 腐食減少量

	質量(g)		質量減少量M (mg/dm ²)	腐食減少量M' (mg/dm ²)
	試験開始前	さび除去後		
試験体	61.697	10.298	66304	66179
基準試験体	59.479	59.382	125	-

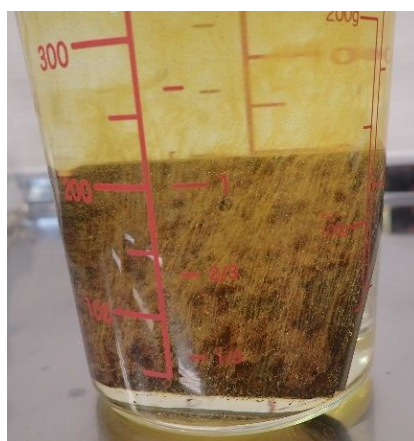
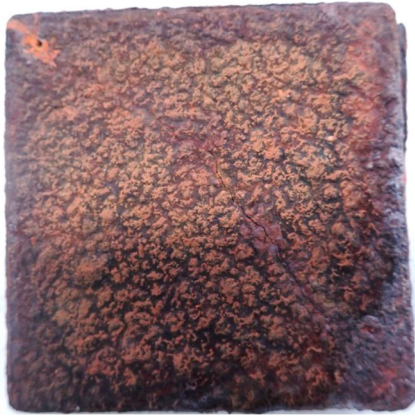


写真 2-10 さびの除去状況



(a) さびの除去前



(b) さびの除去後

写真 2-11 予備試験体の外観

2.5 非塩化物系凍結防止剤がスケーリング劣化に与える影響に関する基礎的検討

2.5.1 目的

凍結防止剤の変更は主に腐食抑制を目的に実施されるが、地覆やRC床版、下部工等に使用されているコンクリートにも影響を及ぼす可能性がある。そのため、非塩化物系凍結防止剤がスケーリング劣化に与える影響についても把握しておく必要がある。1.2.2に示した既往文献のレビューにおいて、凍結防止剤は種類によってスケーリング劣化に与える影響が異なっているが、尿素、蟻酸系凍結防止剤、プロピオン酸系凍結防止剤については検討されていないことが明らかとなった。そのため本節では、それらの中でも現在流通している尿素、蟻酸ナトリウム、プロピオン酸ナトリウムのスケーリング劣化に与える影響に関する基礎的検討を実施した。

2.5.2 試験方法

試験方法は、比較的容易に多種類の溶液でスケーリング劣化の促進試験を実行可能な小片凍結融解試験⁶⁾を参考とした。なお、参考とした小片凍結融解試験は、ASTM C 672 法など他のソルトスケーリング評価試験方法との整合性があり、スケーリングを評価する上では有効であることが確認されている⁷⁾。

使用した材料および配合を表 2-5 に示す。セメントには市販の早強ポルトランドセメント（密度：3.15 g/cm³）を使用し、細骨材は揖斐川流域産砂（粗粒率：2.75，表乾密度：2.60 g/cm³）を用いた。実験に供した試験片は、φ10×20cm のモルタル試験体を、材齢 28 日まで湿布養生を行い、約 2 年間気中に暴露した後、1 辺が 8mm になるようにダイヤモンドカッターで切断して作製した。作成した試験体を写真 2-12 に示す。なお、別の実験目的で製作したモルタル試験体を本研究に流用したため、上記養生時間となった。

表 2-5 配合表

W/C(%)		57.5
単位量 (kg/m ³)	水	170
	セメント	296
	細骨材	1774
	AE減水材	0.89



写真 2-12 作成した試験体

凍結融解試験の概要を図 2-1 に示す。試験は溶液と試験体の質量比が 10 : 1 となるよう、溶液と試験体（1 組 3 粒）をポリプロピレン容器に入れ、蓋をして行った。1 溶液に対し、3 組の試験を実施した。容器に入れた供試体に対し、-18 度の冷凍庫内で 12 時間、室内で 12 時間を 1 サイクルとし、10 サイクルの凍結融解繰り返しを与えた。10 サイクル終了後、ろ紙にて試料を分離し、純水で洗浄した。洗浄した試料は乾燥させた後 4mm ふりを用いて健全部と損傷部をふるい分けし、ふるい上に残った試料の質量残存率によりスケーリングへの影響を評価した。

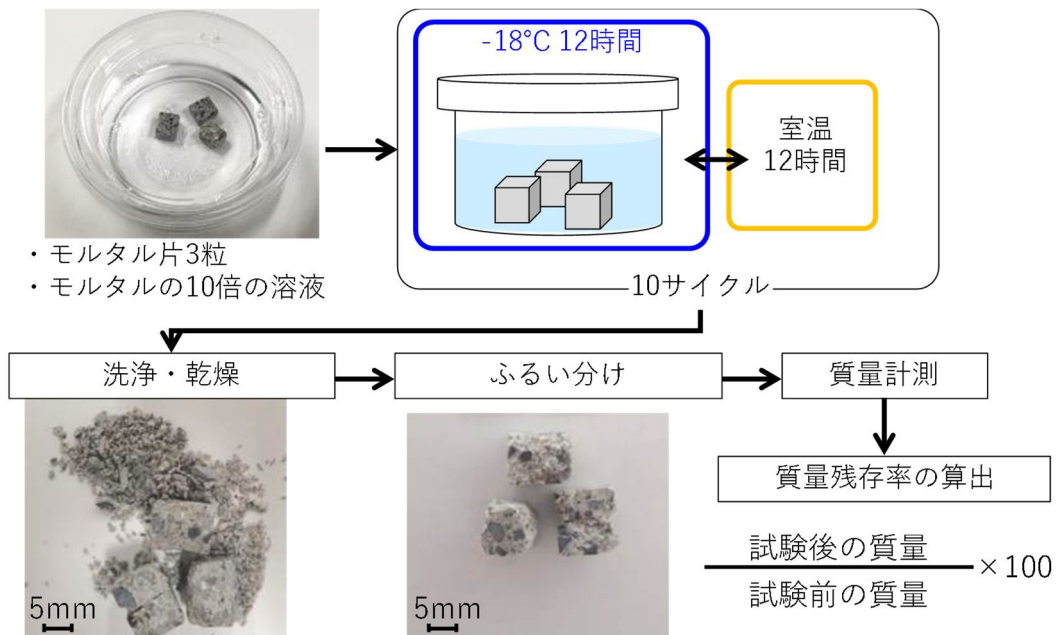


図 2-1 凍結融解試験の概要

2.5.3 プロピオン酸ナトリウムおよび尿素に関する検討

(1) 対象とした凍結防止剤

対象とした凍結防止剤は、塩化物系凍結防止剤である塩化ナトリウムおよび塩化マグネシウム、非塩化物系凍結防止剤であるプロピオン酸ナトリウムおよび尿素、精製水とした。精製水以外の濃

度は一般にスケーリング劣化が最も進行しやすい3%濃度⁸⁾とした。

(2) 試験結果

質量残存率の測定結果を表 2-6 に示し、試験片の写真を写真 2-13 に示す。試験終了後の試験片を写真 2-14 に示すように、塩化マグネシウム試験片では、水酸化マグネシウムの析出によると思われる白色を呈しているが、他の試験片では色彩の変化は見られなかった。また、劣化はいずれも角部から欠け落ちるように進行しており、凍結防止剤の種類による劣化進行の順番の違いは認められなかった。

質量残存率は、精製水及び塩化マグネシウムではほとんど低下しなかった。一方、塩化マグネシウム以外の凍結防止剤ではスケーリング劣化が生じ、質量残存率が低下した。プロピオン酸ナトリウムの質量残存率は塩化ナトリウムの3倍程度、尿素は塩化ナトリウムの2倍程度であり、非塩化物系凍結防止剤の2種類共において、塩化ナトリウムよりも劣化が抑制されている。また、非塩化物系凍結防止剤の種類により劣化に与える影響が異なることが分かる。なお、塩化マグネシウムでスケーリング劣化が生じなかったのは、水酸化カルシウムが析出し、その保護性によってスケーリング劣化が抑制されているためと考えられる。

以上より、非塩化物系凍結防止剤であるプロピオン酸ナトリウムおよび尿素で質量残存率に差が生じており、非塩化物系凍結防止剤の種類によってスケーリング劣化に与える影響に違いがあることが再確認された。

表 2-6 質量残存率

溶液	濃度	質量残存率		
		NO1	NO2	NO3
精製水	3%	97%	97%	97%
塩化ナトリウム	3%	26%	27%	33%
塩化マグネシウム	3%	99%	99%	99%
プロピオン酸ナトリウム	3%	73%	80%	80%
尿素	3%	46%	53%	46%

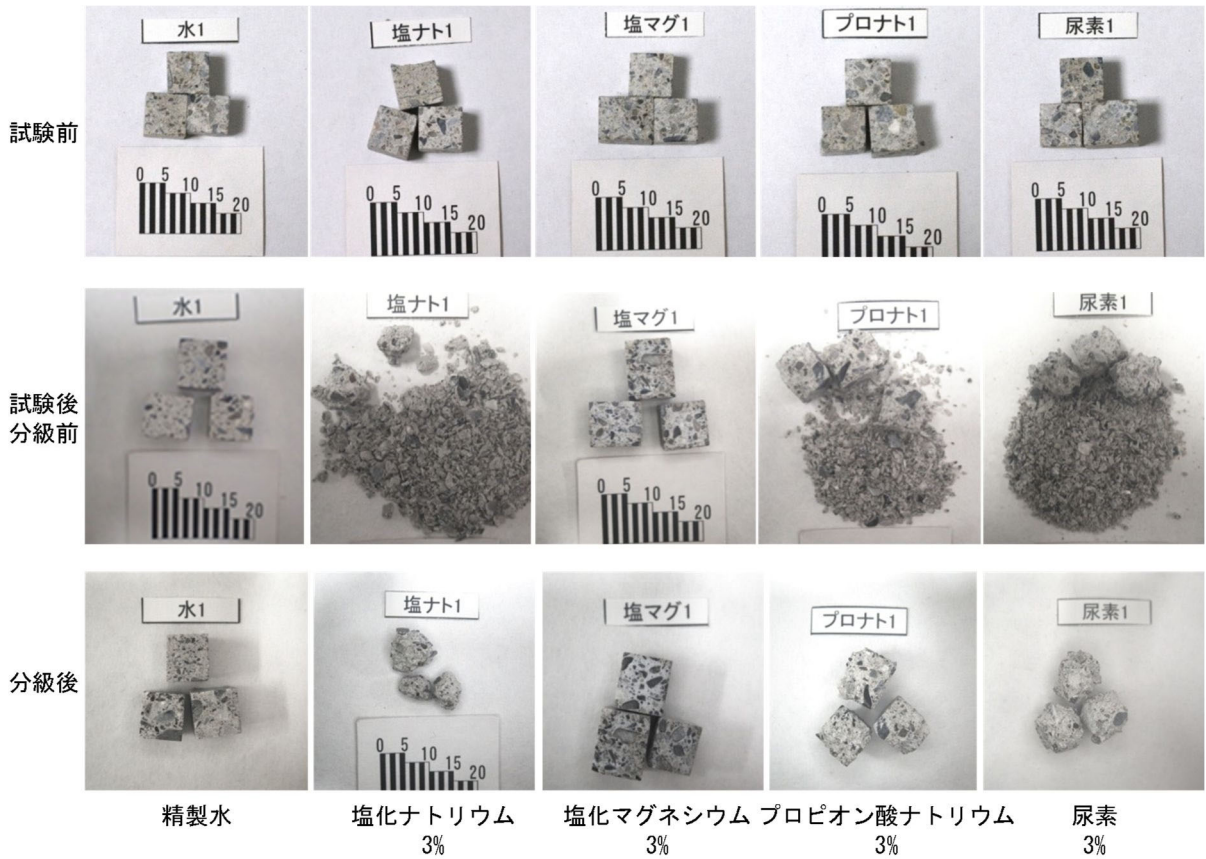


写真 2-13 試験片の外観

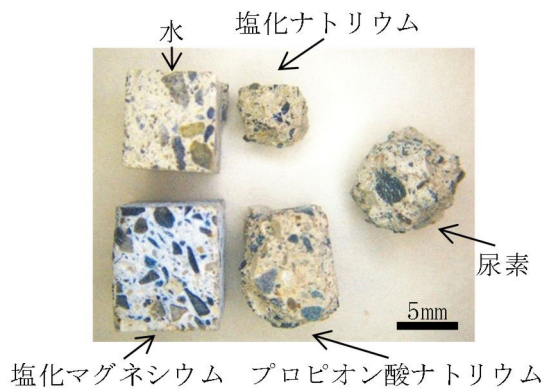


写真 2-14 色彩の違い

2.5.4 カルボン酸系ナトリウム塩に関する検討

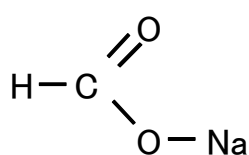
(1) 対象とした凍結防止剤

対象とした凍結防止剤の種類および溶液濃度を表 2-7 に示す. 対象とした非塩化物系凍結防止剤は, プロピオン酸ナトリウム, 酢酸ナトリウム, 蟻酸ナトリウムとした. それぞれの構造式を図 2-

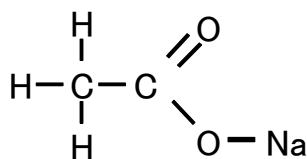
2 に示す。これらはいずれもカルボン酸ナトリウムであり、メチル基(CH₃)、メチレン基(CH₂)の数が異なっている。また、塩化ナトリウムではスケーリング劣化が最も進行するのが 3%濃度の場合であることが知られている⁸⁾。一方、カルボン酸系ナトリウム塩を用いた場合に、濃度がスケーリング劣化に与える影響は明らかとなっていないため、一例としてプロピオン酸ナトリウムでは濃度の影響も検討した。

表 2-7 対象とした凍結防止剤および溶液濃度

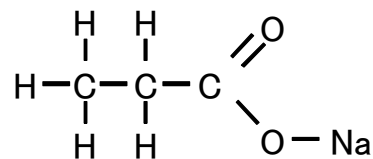
凍結防止剤	濃度
プロピオン酸ナトリウム	1%, 3%, 6%
酢酸ナトリウム	3%
蟻酸ナトリウム	3%
塩化ナトリウム	3%



(a) 蟻酸ナトリウム



(b) 酢酸ナトリウム



(c) プロピオン酸ナトリウム

図 2-2 対象とした非塩化物系凍結防止剤の構造式

(2) 試験結果

質量残存率の測定結果を表 2-8 に示し、試験前後の試験片の写真を写真 2-15 に示す。蟻酸ナトリウム No.1 は実験途中で容器が破損したため欠測扱いとした。質量残存率はプロピオン酸ナトリウムと酢酸ナトリウムが同程度で、蟻酸ナトリウムは大幅に小さい。これは、陰イオンの大きさの違いによるものであると考えられる。蟻酸ナトリウムでは、塩化ナトリウムに比べて質量残存率が小さく、スケーリング劣化が激しい結果となった。これより、非塩化物系凍結防止剤の種類によってスケーリング劣化の抑制効果に違いがあり、種類によっては塩化物系凍結防止剤よりもスケーリング劣化を抑制できる可能性やスケーリング劣化を促進する危険性があることが明らかとなった。

プロピオン酸ナトリウムの濃度の違いに着目すると、質量残存率は 6% > 3% > 1% であり、濃度が低いほどスケーリング劣化が激しい結果となった。既往の研究⁸⁾では、塩化物のスケーリング劣化は 3%の時に最も激しくなる結果となっているが、本研究で実施したプロピオン酸ナトリウムでは傾向が異なる結果となった。これより、非塩化物系凍結防止剤の濃度がスケーリング劣化に与える影響は、塩化物系凍結防止剤とは異なる可能性があることが明らかとなった。

表 2-8 質量残存率

溶液	濃度	質量残存率		
		NO1	NO2	NO3
プロピオン酸ナトリウム	1%	59%	47%	75%
	3%	83%	73%	72%
	6%	95%	94%	92%
蟻酸ナトリウム	3%	-	9%	28%
酢酸ナトリウム	3%	81%	65%	75%
塩化ナトリウム	3%	25%	15%	11%

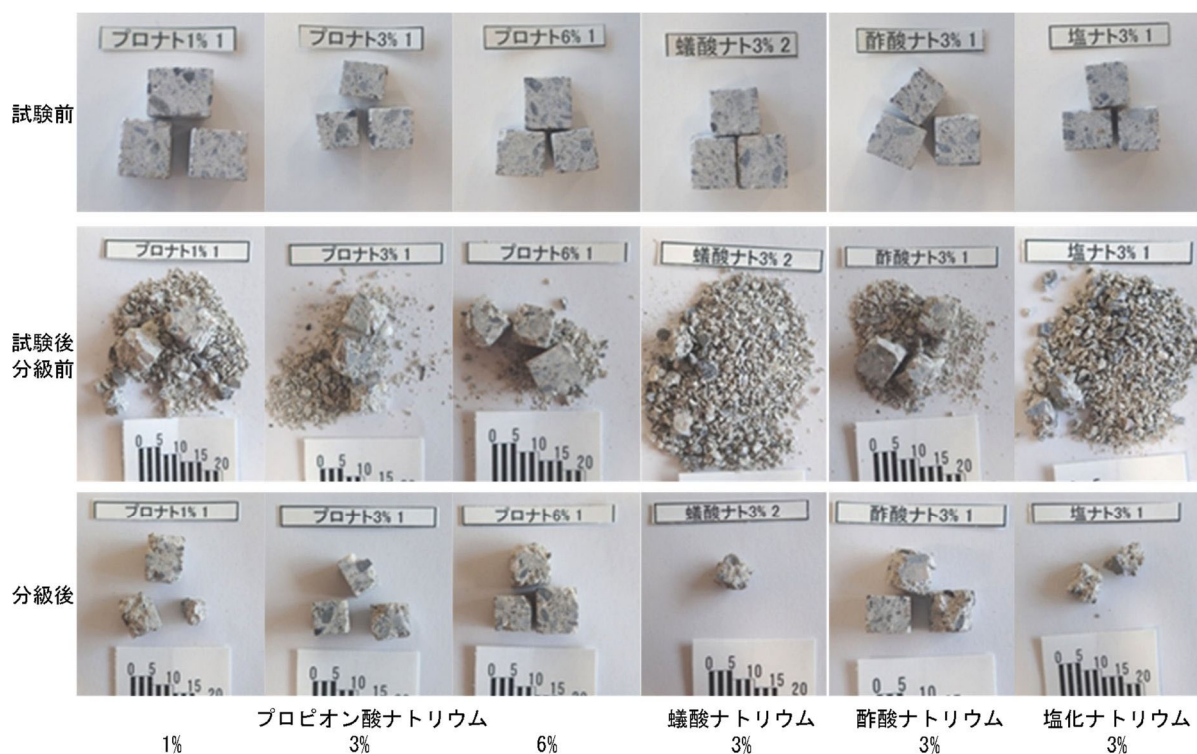


写真 2-15 試験片の外観

2.6 2章の結論

本章では、予備試験によって試験方法を決定した上で、非塩化物系凍結防止剤の種類による腐食抑制効果の違いを明らかにすることを目的に、20日間の浸漬・曝露繰り返し試験を行った。その結果、以下の結論を得た。

- 1) 20日間の浸漬・曝露繰り返し試験を行ったいずれの非塩化物系凍結防止剤においても、塩化物系凍結防止剤に比べて腐食を抑制しており、ほとんど腐食が進行しない。
- 2) 上記は既にさびが生じているかの有無に関わらず同様であった。
- 3) 以上の腐食抑制効果について、非塩化物系凍結防止剤の種類による違いは見られなかった。以上より、非塩化物系凍結防止剤の種類による腐食抑制効果の違いはみられず、いずれの種類であってもほとんど腐食を進行させないことが明らかとなった。

さらに、非塩化物系凍結防止剤がスケーリング劣化に与える影響を明らかにすることを目的とし、凍結融解試験を実施した。その結果、以下の結論が得られた。

- 1) 非塩化物系凍結防止剤の種類によってスケーリング劣化の抑制効果に違いがあり、種類によっては塩化物系凍結防止剤よりもスケーリング劣化を抑制できる可能性やスケーリング劣化を促進する危険性がある。
- 2) プロピオン酸ナトリウムは濃度1%の時に最もスケーリング劣化が激しく、3%の時に最もスケーリング劣化が激しい塩化ナトリウムとは異なる傾向にある。

以上より、腐食抑制を主な目的として凍結防止剤を変更した場合に、スケーリング劣化を抑制できる可能性やスケーリング劣化を促進する危険性がある。非塩化物系凍結防止剤の濃度がスケーリング劣化に与える影響は、塩化物系凍結防止剤とは異なる可能性があることが明らかとなった。そのため、非塩化物系凍結防止剤の選定にあたっては、スケーリング劣化への影響を考慮する必要がある。

2章の参考文献

- 1) 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.
- 2) 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.
- 3) 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), p.1, 1987.
- 4) 宮本修司, 高木秀貴, 大沼秀次: 凍結防止剤の金属腐食防止に関する一考察, 土木学会第49回年次学術講演会講演概要集, pp.530-531, 1994.
- 5) 中山武典, 紀平寛, 幸英昭, 鹿毛勇: 腐食減耗評価方法の高精度化(さび付き鋼材の除錆方法), 腐食防食シンポジウム資料(腐食防食シンポジウム), 145th, pp.59-65, 2004.
- 6) 小山田哲也, 羽原俊祐, 高橋拓真, 高橋俊介: スケーリング劣化を考慮した新しい凍結融解試験法の検討, pp.935-940, コンクリート工学年次論文集, Vol.33, No.1, 2011.
- 7) 菅野華果, 羽原俊祐, 小山田哲也, 越後貴司: 既存スケーリング試験方法に対する小片凍結融解試験方法の整合性, セメント・コンクリート論文集, Vol. 68, pp. 419-425, 2014.
- 8) G. J. Verbeck, P. Klieger: Studies of "salt" scaling of concrete, Highway Research Board Bulletin. No. 150, pp. 1-13, 1957.

第3章 凍結防止剤の変更による腐食抑制効果の評価法に関する検討

3.1 目的

本章では、塩化物系凍結防止剤によって腐食が進行した鋼材に対して、非塩化物系凍結防止剤を用いた際の腐食抑制効果を明らかにした上で、その効果を評価するための手法を構築することを目的に、室内腐食試験を行った上で、さびの組成分析を実施した。

3.2 試験方法

試験体一覧を表 3-1 に示す。塩化物系凍結防止剤としては、現在国内で最も多く使用されている塩化ナトリウムを用いた。第 2 章において、非塩化物系凍結防止剤の種類による腐食抑制効果に違いがない事を確認したため、非塩化物系凍結防止剤としては、最近開発が進められているプロピオン酸ナトリウムを用いた。溶液は、各凍結防止剤を質量 3%濃度となるようにイオン交換水に溶かして作成した。

表 3-1 試験体一覧

試験体名	使用した凍結防止剤
塩化物系凍結防止剤	塩化ナトリウム
非塩化物系凍結防止剤	プロピオン酸ナトリウム

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たのち、塩化ナトリウムへの浸漬・曝露繰り返し試験によって事前にさびを生成させた試験体（以下、さび生成済み試験体）とした。2.3 にて作成したさび生成済み試験体は、塩化ナトリウムに 1 週間浸漬したのみの、表面に薄いさびを生じた程度の状態で試験を開始しているが、ここでは激しい腐食を模擬するため、塩化物系凍結防止剤の水溶液を用いて、約 4 ヶ月間の浸漬・曝露繰り返し試験によりさびを生成した。浸漬・曝露繰り返しにより、表面状態に大きな変化が現れなくなった時点で質量を計測したところ、5.5 g 程度増加していた。試験開始時の各試験体の腐食程度を同程度とするため、質量の増加量が 5.5±0.1 g となった時点でさび生成を完了して試験に供した。試験開始時の試験体を写真 3-1 に示す。鋼材表面には激しい腐食が生じており、1.2.1 で示したような局部腐食が生じている箇所も存在している状態から、試験を開始している。試験体数は 1 溶液に対して各 3 体とした。

試験方法は 2.2 で検討した浸漬・曝露繰り返し試験とした。試験手順の概要を図 3-1 に示す。試験環境は、腐食を促進するために、湿度を塩化ナトリウムの吸湿臨界湿度である 74%以上¹⁾を保つため、加湿器にて湿度が 80%以上となるようにコントロールした。また、曝露中の温度の影響を検討するために、試験の時期によって曝露環境を変更した。358 日経過以前では、室内に設置した棚の中に加湿器を設置した環境下にて試験を行った。358 日経過以降は、さらに腐食を促進するため、恒温槽内へ棚および加湿器を移設し、約 40°C の高温環境下にて試験を行った。各曝露環境の写真を写真 3-2 に示

す。なお、試験期間中には浸漬を実施できなかった期間を断続的に計 49 日含んでいる。

腐食量の把握において、既往の研究では腐食減少量²⁾や、さび厚³⁾を用いている場合が多く見られる。しかし、腐食減少量はさびの除去が必要となるため経時的な変化が把握できない事、さび厚はばらつきが大きく評価が困難である事が課題となった。そこで、さびを含む試験体の質量増加量を用いて腐食進行の経時的な変化を把握した。質量計測は、1 日の曝露後、溶液への浸漬を行う前に行った。また、溶液への浸漬時にさびの一部が溶液中に落下するため、溶液内に残ったさびの質量計測も行った。



写真 3-1 試験開始時の試験体

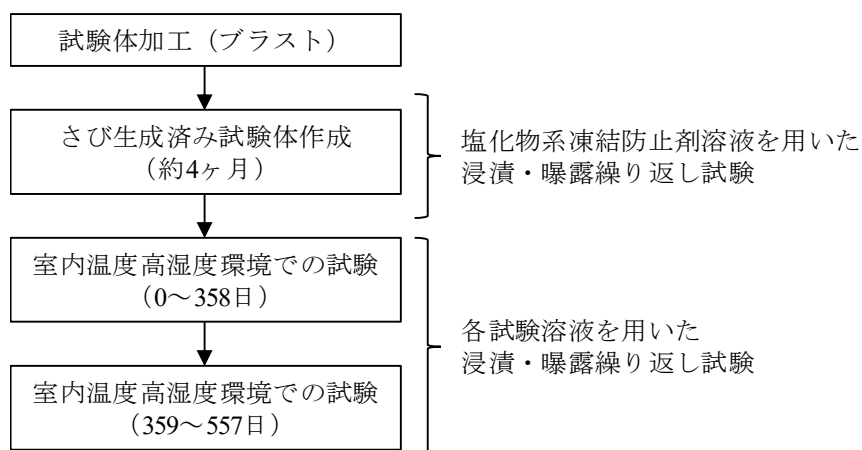


図 3-1 試験手順



写真 3-2 試験環境（左：室内温度高湿環境，右：高温高湿環境）

3.3 質量増加量

3.3.1 試験前半（室内温度高湿環境）

図 3-2 に試験前半の質量増加量を示し、図 3-3 に非塩化物系凍結防止剤試験体の質量増加量を塩化物系凍結防止剤の質量増加量で除した質量増加量の比を示す。なお、非塩化物系凍結防止剤試験体のうち 2 体は、試験開始が 2 日遅かったため、質量増加量が他の試験体とほぼ同程度（プラスマイナス 10%以内）となる 30 日経過までは図中に示していない。また、非塩化物系凍結防止剤試験体のうち 2 体は、後述する分析のために、それぞれ試験開始 159 日目、231 日目に試験を終了している。

試験体の質量は、塩化物系凍結防止剤試験体、非塩化物系凍結防止剤試験体ともに増加傾向にあるが、非塩化物系凍結防止剤試験体の質量増加量は塩化物系凍結防止剤試験体と比べて小さく、腐食速度が低減されている事が分かる。非塩化物系凍結防止剤試験体の腐食速度は、試験開始直後は塩化物系凍結防止剤試験体と同程度だったものの、徐々に速度が低減され、試験日数 100 日程度以降は塩化物系凍結防止剤試験体の 5 割程度でほぼ一定となった。

307 日経過時点から 32 日間は、試験を一時中断している。この間、試験体は室内温度の棚内を加湿しない状態の環境に、試験中と同様鉛直方向に吊り下げた状態で曝露した。試験再開時に、中断期間中に気中で乾燥した質量と、試験再開後に通常のサイクルに戻した際に計測した質量（表乾状態）を計測し、その差を水分量とした。表 3-2 に示すとおり、塩化物系凍結防止剤試験体では質量増加量の 3~6%程度が水分であるが、非塩化物系凍結防止剤試験体では 33%が水分となっている。これより、非塩化物系凍結防止剤溶液への浸漬によって、塩化ナトリウムで生成されたさびの組成が変化し、空隙が多く、水を含みやすい状態になっていると考えられる。

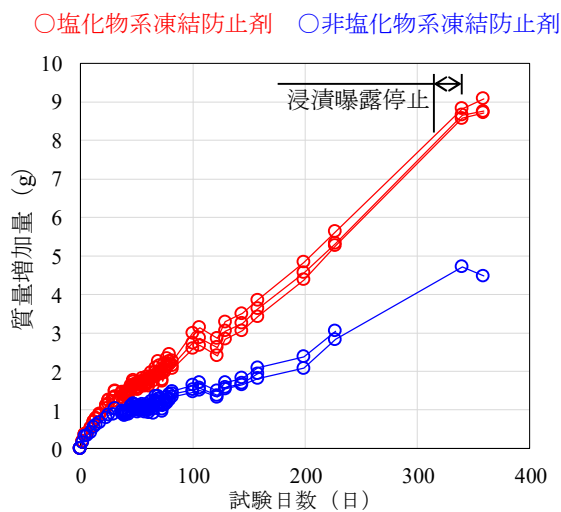


図 3-2 試験体の質量増加量 (試験前半)

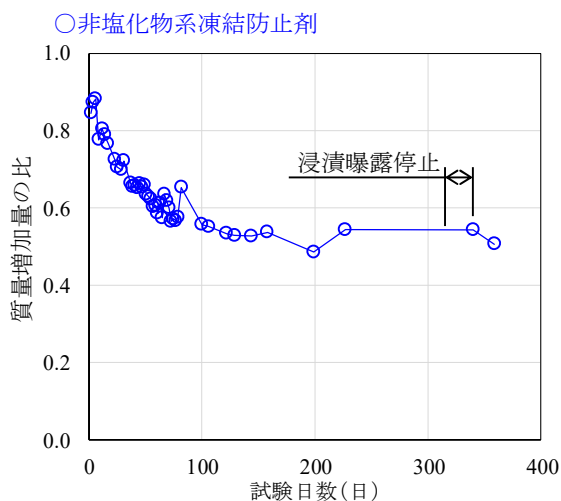


図 3-3 質量増加量の比 (試験前半)

表 3-2 乾燥時・表乾時の質量および水分量(g)

	乾燥	表乾	水分量
塩化物系凍結防止剤 1	8.544	8.824	0.280(3%)
塩化物系凍結防止剤 2	8.100	8.652	0.552(6%)
塩化物系凍結防止剤 3	8.077	8.573	0.496(6%)
非塩化物系凍結防止剤	3.171	4.710	1.539(33%)

3.3.2 試験後半（高温高湿環境）

腐食速度が一定で特に大きな変化が見られなくなったため、359日目以降は、高温高湿下での曝露を開始した。図3-4に試験全体の質量増加量を示し、図3-5に非塩化物系凍結防止剤試験体の質量増加量を塩化物系凍結防止剤の質量増加量で除した質量増加量の比を示す。高温下になったことにより、塩化物系凍結防止剤試験体の腐食速度は4.3～4.5倍程度と大きく促進されている。一方で非塩化物系凍結防止剤試験体では質量が増加していない。また、433日目に非塩化物系凍結防止剤試験体の質量を計測した際に、片側のさびが全面的にはく離した。さらに実験を継続したところ、557日目にもう片側のさびも全面的に剥離したため、試験を終了した。

試験体を溶液に浸漬した際に、さびの一部が溶液内に落下している。非塩化物系凍結防止剤試験体の質量増加量が塩化物系凍結防止剤試験体よりも少ないのが、さびの落下の影響であるか確認するために、この質量を計測した。表3-3に、試験に使用した溶液をろ過後に乾燥させて計測した質量を示す。なお、この質量には433日目および557日目に全面的にはく離したさびの重量は入っていない。溶液内に落下しているさびの質量は、塩化物系凍結防止剤試験溶液と非塩化物系凍結防止剤試験溶液とで同程度であった。したがって、非塩化物系凍結防止剤試験体の質量増加量が塩化物系凍結防止剤試験体の質量増加量よりも小さいのは、腐食生成物が試験溶液中に落下していることが理由ではなく、実際の腐食量が小さいためである。

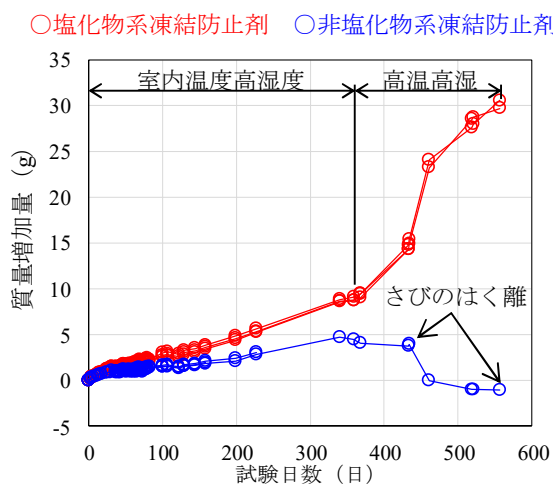


図3-4 試験体の質量増加量（試験全体）

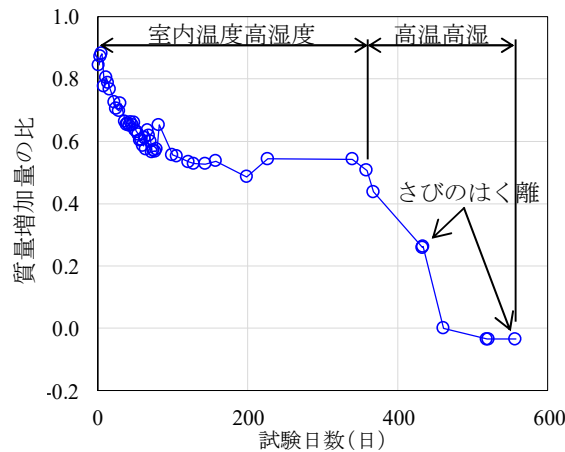


図 3-5 質量増加量の比 (試験全体)

表 3-3 溶液に残ったさびの質量(g/試験体)

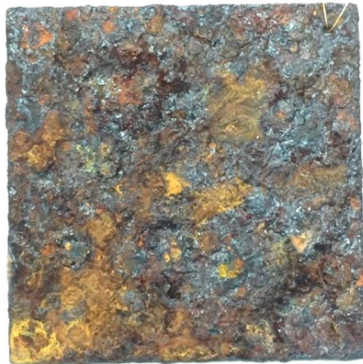
塩化物系凍結防止剤	2.243
非塩化物系凍結防止剤試験体	2.105

3.4 試験体外観

試験体の外観の経時変化を写真 3-3 および写真 3-4 に示す。塩化物系凍結防止剤試験体では、試験開始直後は局部的に腐食が進行している部分と褐色のさびが混在していたが、試験の進行とともに更に局所化が進んでいる。一方で、461 日経過時点では、局部腐食が見られなくなっている。これは、後述するとおり、腐食の進行により母材が失われたため、局部腐食が生じなくなったと考えられる。非塩化物系凍結防止剤試験体では、局部腐食と思われる箇所が変更することは無く、試験開始時と同じ位置を保っている。これは、外観に大きな変化が生じるほど腐食が進行していないためと考えられる。



(a) 0 日



(b) 9 日



(c) 13 日



(d) 27 日



(e) 34 日



(f) 44 日



(g) 80 日



(h) 158 日



(i) 461 日

写真 3-3 塩化物系凍結防止剤試験体外観の経時変化



(a) 0 日



(b) 9 日



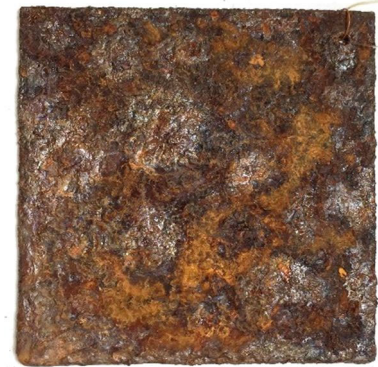
(c) 13 日



(d) 27 日



(e) 34 日



(f) 44 日



(g) 80 日



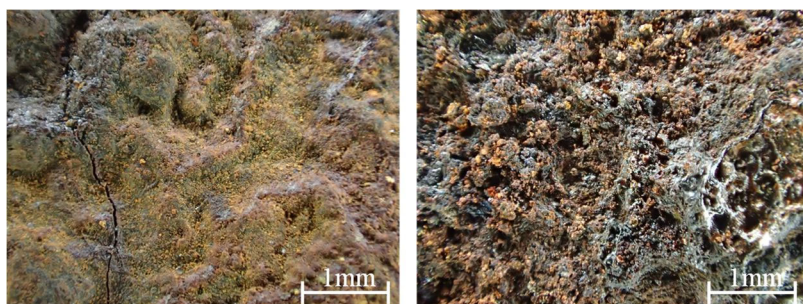
(h) 158 日



(i) 433 日 (はく離面)

写真 3-4 非塩化物系凍結防止剤試験体外観の経時変化

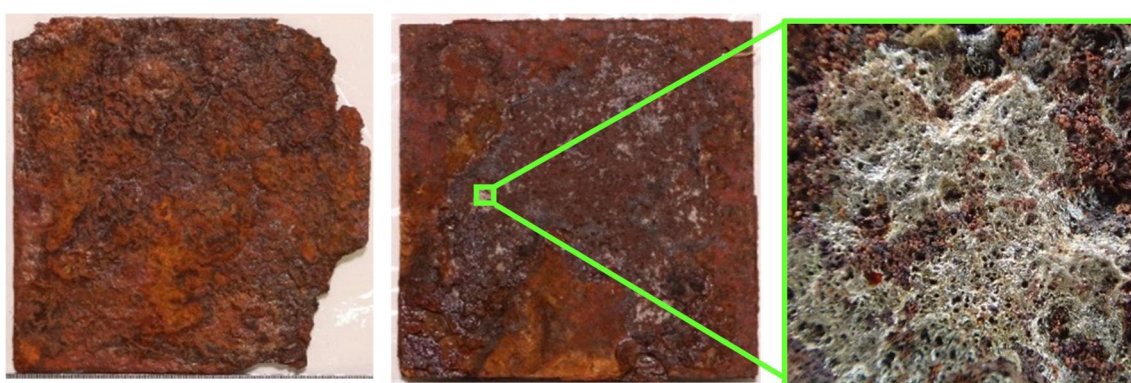
さびに触れた際の堅さに着目すると、非塩化物系凍結防止剤試験体では、試験開始時は堅いさびが生成されていたが、非塩化物系凍結防止剤溶液への浸漬・曝露を繰り返すことで、さびは次第に脆くなっていく傾向にあった。写真 3-5 に試験体表面の拡大写真を示す。塩化物系凍結防止剤試験体よりも、非塩化物系凍結防止剤試験体の方が表面の細かい凹凸が多い事がわかる。したがって、非塩化物系凍結防止剤溶液への浸漬により、脆く、空隙の多いさびに変化していると推察される。これにより保水しやすくなっていると考えられ、これが 3.3.1 において、非塩化物系凍結防止剤試験体では塩化物系凍結防止剤試験体よりもさび中の水分量が多かった理由であると考えられる。



(a) 塩化物系凍結防止剤試験体 (b) 非塩化物系凍結防止剤試験体

写真 3-5 試験体の拡大写真

433 日目に非塩化物系凍結防止剤試験体からはく離したさびおよび試験体面を写真 3-6 に示す。鋼材のはく離面には、地鉄が露出しているらしき部分も存在していることから、非塩化物系凍結防止剤が鋼材界面まで到達し、さびを脆く変化させ、鋼材とさびとの付着を消失させる役割を果たしていると考えられる。これによって、さびが全面的にはく離したと考えられる。



(a) はく離したさび

(b) はく離箇所の試験体面

(c) 地鉄露出箇所の拡大

写真 3-6 はく離したさびの外観

片側のさびがはく離した以降の、非塩化物系凍結防止剤試験体のはく離面の写真を写真 3-7 に示す。はく離面の地鉄露出箇所は増加傾向にあり、はく離面におけるさびの再生成は見られない。これより、非塩化物系凍結防止剤溶液への浸漬・曝露では、さびが再生成しないことが分かる。

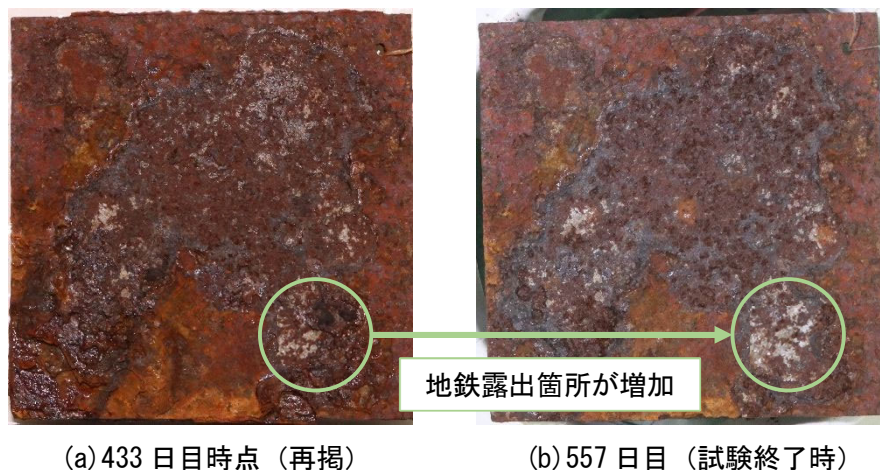


写真 3-7 さびがはく離した面の経時変化

3.5 腐食減少量

腐食による母材の減少量を比較するために、各溶液につき 1 試験体を、2.4 で検討した手法を用いてさびを除去し、腐食減少量を算出した。塩化物系凍結防止剤試験体でのさび除去を試みたところ、写真 3-8 に示すように既に母材が消失している状態であったため、サンドブラスト直後の試験体質量を腐食減少量とした。非塩化物系凍結防止剤試験体では、さびを除去し、腐食減少量を算出した。



写真 3-8 試験終了後の塩化物系凍結防止剤試験体

腐食減少量の測定結果を表 3-4 に示す。基準試験体の質量減少量は、試験体の質量減少量の 0.4%程度と小さく、十分な精度であると考えられる。腐食減少量は塩化物系凍結防止剤で $77.322\text{g}/\text{dm}^2$ 、非塩化物系凍結防止剤試験体で $19.288\text{mg}/\text{dm}^2$ であり、非塩化物系凍結防止剤試験体の腐食減少量は塩化物

系凍結防止剤試験体の 25%程度であった。なお、**図 3-6** にイメージ図を示すように、腐食減少量の測定では、さび生成前のプラスト時の試験体質量と、試験終了後にさびを全て除去した試験体質量との差を計測しているため、測定された腐食減少量には試験前のさび生成段階の腐食の影響も含まれる。そのため、試験期間中の腐食抑制効果は、測定された腐食減少量の違い以上の効果があると見込まれる。したがって、凍結防止剤を塩化物系凍結防止剤から非塩化物系凍結防止剤に変更することによる腐食速度の低減効果は 75%以上あると考えられる。

表 3-4 腐食減少量 (g/dm²)

	塩化物系凍結防止剤	非塩化物系凍結防止剤
試験体の質量減少量	77.322	19.369
基準試験体の質量減少量	-	0.081
腐食減少量	77.322	19.288

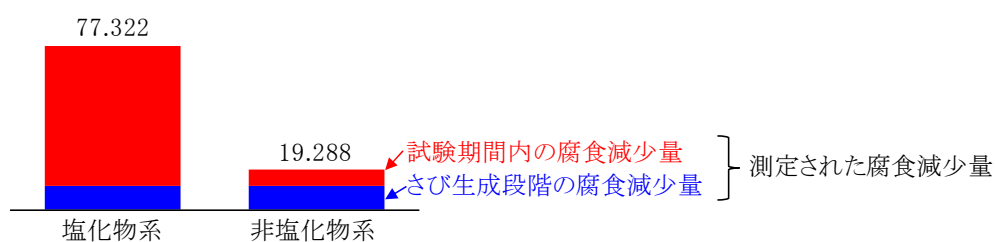


図 3-6 腐食減少量の内訳のイメージ図

3.6 さび組成の分析

3.6.1 分析手法

腐食の抑制メカニズムの解明，および腐食抑制効果の評価法の構築を目的に，さび組成の分析を実施した．大気腐食環境において生成される鋼材のさび層は，1.2.1 で整理した α -FeOOH， β -FeOOH， γ -FeOOH， Fe_3O_4 ，非晶質さび等の組成のさびにより構成されている．本研究では，塩化物の存在下での活性さび¹⁾である β -FeOOH，活性さび¹⁾である γ -FeOOH， Fe_3O_4 ，熟成さび¹⁾である α -FeOOH を計測対象とした．

1.2.1 で述べたとおり，さびの組成分析には，FT-IR および XRD がよく用いられる．本章では，試験体に生成した微量のさびを分析する必要があったため，微量のサンプルで分析が可能な FT-IR を用いた．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 $400\sim 4000\text{cm}^{-1}$ ，分解能を 4cm^{-1} ，積算回数を 40 回とした．分析システムを写真 3-9 に示す．また，分析対象としたさびの特性吸収帯^{4),5)}を表 3-5 に示す．



写真 3-9 FT-IR 分析システム

表 3-5 対象としたさび組成の特性吸収帯^{4),5)}

さびの組成	吸収帯 (cm^{-1})
α -FeOOH	797, 890
β -FeOOH	690, 835
γ -FeOOH	753, 1026
Fe_3O_4	580

FT-IR 分析には錠剤法を用いた．錠剤法は，採取したさびを粉末にし，KBr 粉末によって希釈し，錠剤形状に成形し，その錠剤を透過法によって測定する方法である．分析のイメージ図を図 3-7 に示す．錠剤法では，採取するさびの位置をコントロールすることにより，任意の場所のさび組成を分析する

ことが可能である。分析手順を以下に示す。

- 1) 試験体に生成されているさびを、任意の位置でルーターを用いて採取する。
- 2) KBr 粉末を、めのう乳鉢に取り出し、光沢が無くなるまで粉砕する。
- 3) 質量比が、KBr 粉末：さび資料=50：1 程度となるよう混合し、均等になるまで粉砕する。
- 4) ダイビン付きアンビル、シリコンラバー、カラーの順に重ね、カラー内に試料を少し溢れる程度入れる。カラーは、錠剤の直径が 3mm のものを使用した。
- 5) 併用アンビルを重ね、錠剤成型器でプレスする。
- 6) 作成した錠剤を分析システムにセットし、FT-IR 分析を実施する。

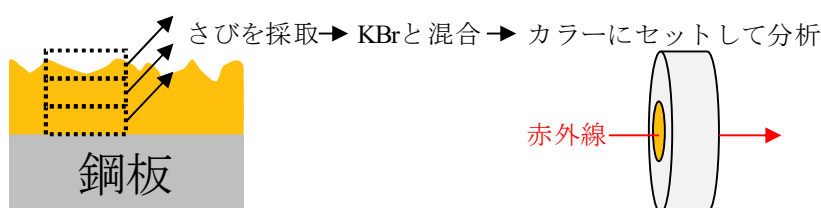


図 3-7 錠剤法のイメージ図

分析結果からのさび組成の判断基準を示すため、分析結果のサンプル図 3-8 に示す。図には各さびの特性吸収帯を凡例にて示した。α-FeOOH および γ-FeOOH では、ピークが比較的幅の狭い形状であり、他のピークとの干渉も少ないため、各さびの特性吸収帯にて山形状の波形となっている場合に、その組成のさびが存在していると判断した。Fe₃O₄ および β-FeOOH では、ピークが幅の広い形状となる傾向にあり、Fe₃O₄ および β-FeOOH の両方が含まれる場合には、互いの波形が干渉し合うことから、それぞれの特性吸収帯付近にて波形が肩形状となっている場合に β-FeOOH が存在していると判断した。なお、吸光度の絶対値は意味をなさず、各グラフ中の波形によって評価を行っている。図 3-8 より、サンプルの結果では、α-FeOOH、β-FeOOH、Fe₃O₄ が含まれていると判断した。

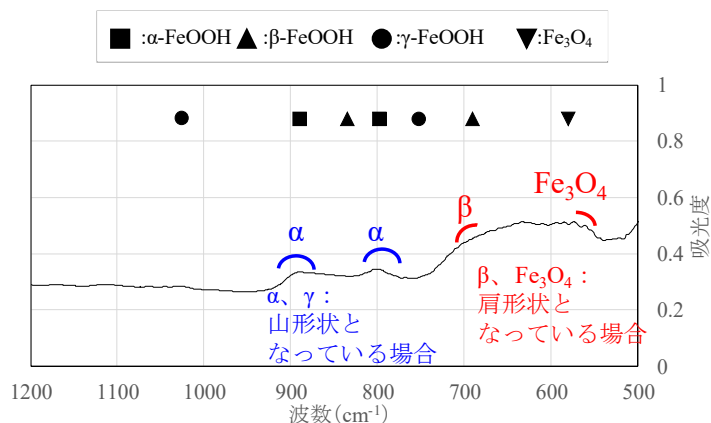


図 3-8 FT-IR 分析結果の判断基準

3.6.2 試験途中の塩化物系凍結防止剤試験体の分析

試験開始後 109 日目の塩化物系凍結防止剤試験体のさび組成の分析を行った。分析箇所は局部腐食が生じている箇所とした。計測点を写真 3-10 に示す。さびの厚さ方向でのさび組成の違いを確認するため、写真 3-11 に示すように、ダイヤルゲージを用いて厚さ方向の位置を計測しながらさびを採取した。さびの採取には、写真 3-12 に示す電動ルーターを使用した。1 層は地鉄から 1300~1500 μm 、2 層は 300~1300 μm 、3 層は 0~300 μm 程度となった。2 層はさびが塊となって存在していたため、1000 μm 分を採取した。

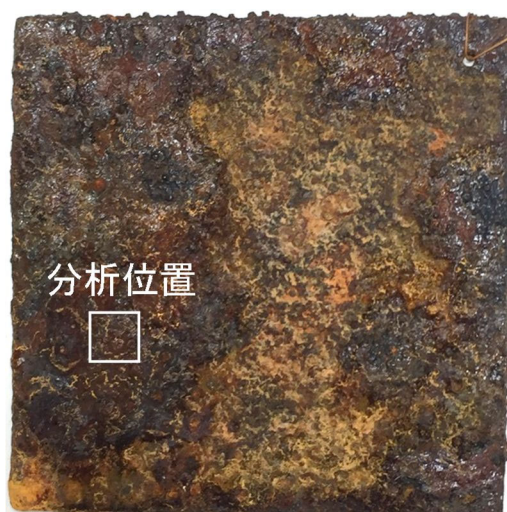


写真 3-10 分析位置

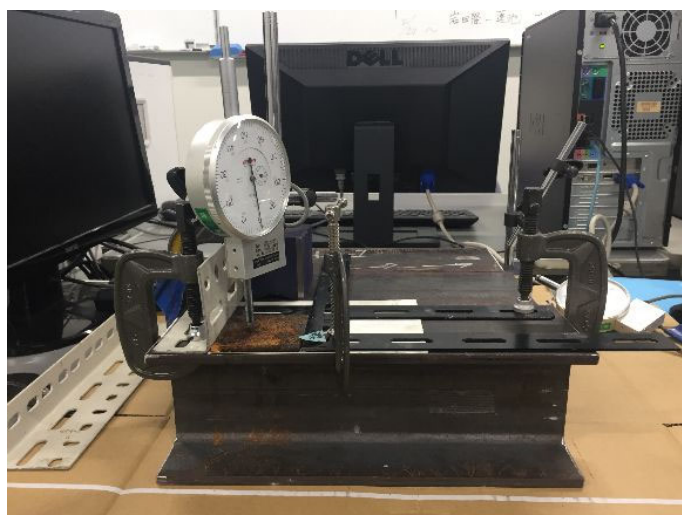


写真 3-11 さびの採取状況



写真 3-12 さびの採取に用いた電動ルーター

分析結果を図 3-9 に示す。塩化物系凍結防止剤試験体の局部腐食箇所においては、表層および中層では α -FeOOH、 γ -FeOOH および Fe_3O_4 が生成されており、地鉄付近では、 α -FeOOH、 γ -FeOOH、 Fe_3O_4 に加え、 β -FeOOH が生成されている。 β -FeOOH は塩化物環境下で生成され、腐食を加速するさびである⁶⁾ため、塩化物によって腐食が促進されていることが分かる。

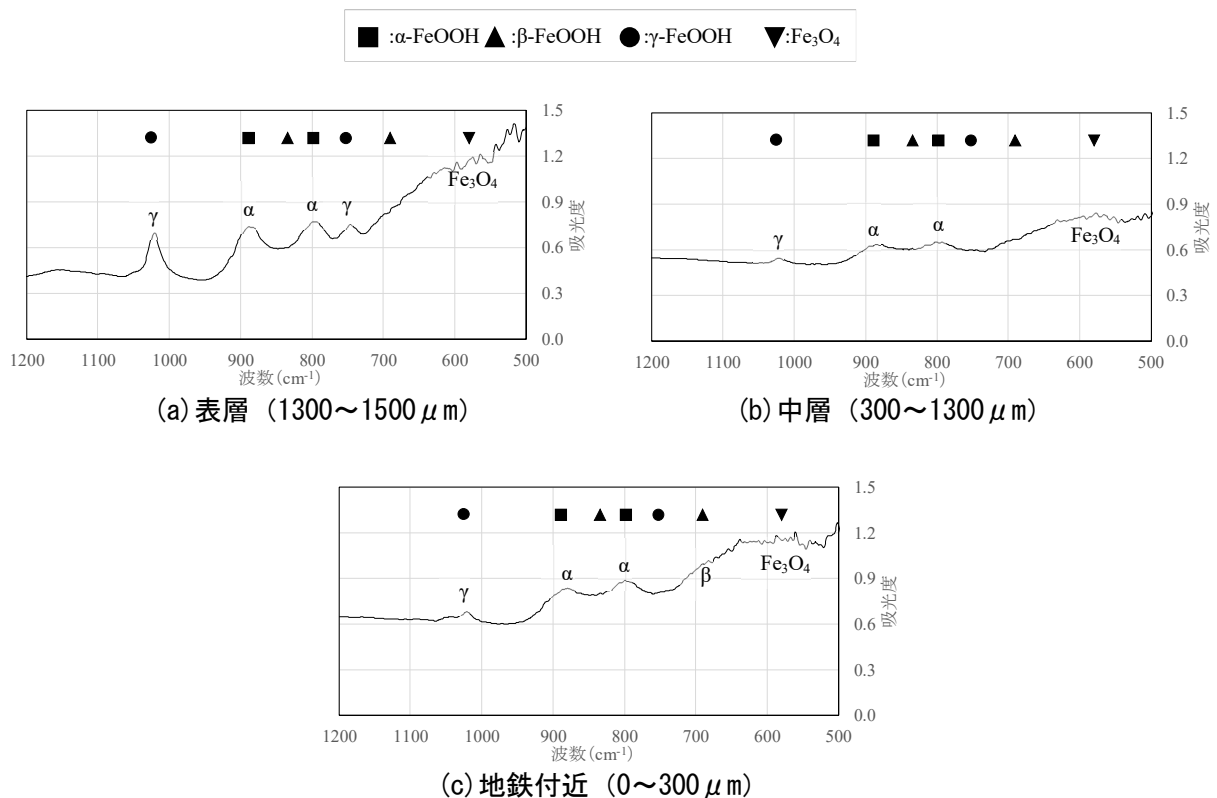


図 3-9 塩化物系凍結防止剤試験体局部腐食発生箇所の FT-IR 分析結果

3.6.3 試験終了後の非塩化物系凍結防止剤試験体の分析

試験終了後に試験体のさび組成分析を実施した。前述のとおり、塩化物系凍結防止剤試験体では母材が失われていたため、非塩化物系凍結防止剤試験体のさびの組成のみを分析した。3.6.2 で示したように、塩化物系凍結防止剤試験体において β -FeOOH が存在していたのは地鉄付近であったため、地鉄付近のさびを採取しさびの組成を分析した。3.3.2 で示したとおり、非塩化物系凍結防止剤試験体では、試験時にさびが全面的にはく離していたため、組成の分析は地鉄付近ごく表層のさびを対象とした。試験体半面の地鉄付近におけるさび組成の分布図を図 3-10 に示す。これより、非塩化物系凍結防止剤試験体のさびの組成は α -FeOOH, Fe_3O_4 であり、塩化物環境下で生成する β -FeOOH は、いずれの分析箇所でも存在しなかった。特に、図中の B2, D3 では、試験開始前のさび生成の段階で、塩化ナトリウムへの浸漬・曝露繰り返しによって局部腐食が生じていた箇所である。既往の研究⁷⁾および第 4 章で示すとおり、このように局部腐食が生じている箇所の地鉄付近では β -FeOOH が生成されていることが多い。しかし、その後非塩化物系凍結防止剤溶液への浸漬・曝露繰り返しを与えた結果、 β -FeOOH は存在しなかった。 β -FeOOH は腐食を加速するさびである⁹⁾ため、 β -FeOOH が存在しないことは、鋼材地鉄付近が塩化物環境下に無いこと、すなわち腐食速度が低減していることを示している。本研究で腐食減少量が大幅に抑制されていたことから、凍結防止剤の変更による腐食抑制効果の評価として、 β -FeOOH の有無を用いることが妥当であると考えられる。

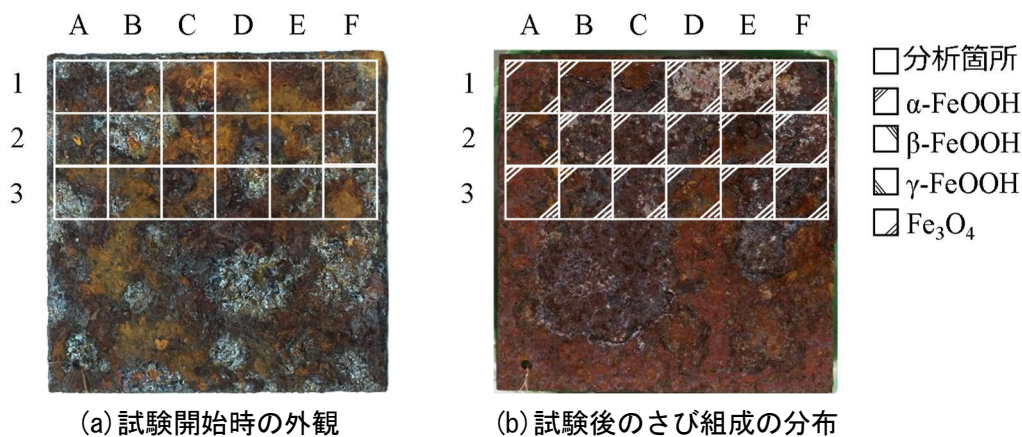


図 3-10 試験開始時の外観と試験後のさび組成の分布

3.7 元素分析

3.7.1 分析手法

腐食の進行を促進する β -FeOOH は塩化物環境下で生成される。さびの組成分析において非塩化物系凍結防止剤試験体の地鉄付近に β -FeOOH が存在しなかった理由が、地鉄付近に塩素が存在しなかったためであることを検証するため、非塩化物系凍結防止剤試験体の地鉄付近の元素分析を実施し、マッピングを行った。元素マッピングは FIB-EDX を用いて行った。FIB-EDX は集束イオンビーム (FIB)

およびその付帯装置であるエネルギー分散型 X 線 (EDX) 分析装置を用い、特定 X 線を検出することで元素分析を可能とする⁸⁾。本分析では日本電子 (株) 製 JIB-4600F を用い、加速電圧 15kV で、分析対象は鉄、酸素、塩素、ナトリウムとした。非塩化物系凍結防止剤試験体ではさびが脆くなっていたため、分析時に地鉄からさびがはく離しないように、写真 3-13 に示すようにポリエステル樹脂で試験体を包埋し、分析箇所のみを切り出した上で分析した。試験体は試験 231 日目に試験を終了させて分析に供しているため、前述の質量増加量および腐食減少量の算出に供した試験体の半分程度の期間の試験を行った試験体である。したがって、全面的なさびのはく離が生じていない試験体を分析している。

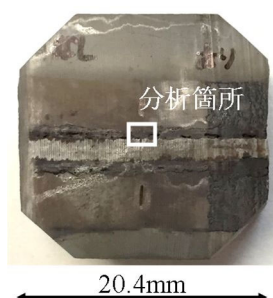


写真 3-13 分析した試験体

3.7.2 分析結果

元素分析結果を図 3-11 に示す。図の左にカラースケールを示しており、黒が濃度が低く、白が濃度が高いことを示す。図より、塩素は地鉄付近にはほとんど存在していないことが分かる。通常、塩化物物によって腐食が生じた場合には、塩素が地鉄付近で濃化することが知られている⁹⁾が、非塩化物系凍結防止剤溶液への浸漬曝露繰り返しにより、塩素が除去されていることが示された。これがさび組成分析で β -FeOOH が存在しなかった理由につながると考えられる。したがって、非塩化物系凍結防止剤によって地鉄界面の塩素を除去できており、それにともない β -FeOOH が生成されず、腐食が抑制されていると考えられる。また、地鉄とさびとの間に空隙ができており、この空隙が全体に及んだために、最終的にさびが全面的にはく離したと考えられる。

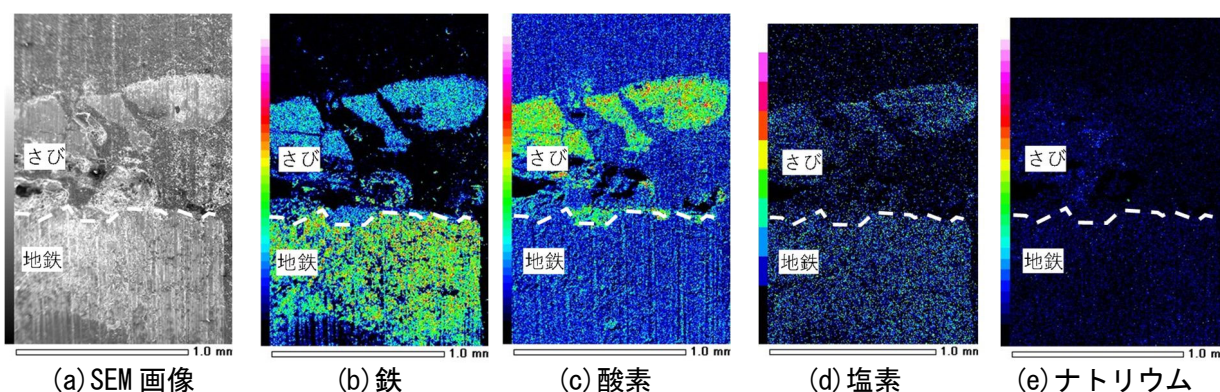


図 3-11 非塩化物系凍結防止剤試験体の元素分析結果

3.8 3章の結論

本章では、塩化物系凍結防止剤によって腐食が進行した鋼材に対して、非塩化物系凍結防止剤を用いた際の腐食抑制効果を明らかにした上で、その効果を評価するための手法を構築することを目的に、室内腐食試験およびさびの組成分析を実施した。その結果、以下の結論が得られた。

- 1) 塩化物系凍結防止剤によって腐食が生じた鋼材であっても、非塩化物系凍結防止剤への浸漬・曝露繰り返しにより、腐食減少量は75%程度以上低減可能である。
- 2) 非塩化物系凍結防止剤試験体のさびの組成分析の結果、試験前のさび生成の段階で β -FeOOHが生成されていたと思われる箇所でも、 β -FeOOHは確認されなかった。
- 3) 非塩化物系凍結防止剤試験体地鉄付近の元素分析の結果、地鉄付近に塩素が存在しないことが明らかとなった。

以上より、凍結防止剤を塩化物系凍結防止剤から非塩化物系凍結防止剤に変更することで、既に腐食が生じている鋼材に対しても腐食が抑制可能であることが明らかとなった。また、非塩化物系凍結防止剤試験体の地鉄付近において β -FeOOHが確認されなかったことから、地鉄付近の β -FeOOHの有無によって、腐食抑制効果を評価できることが明らかとなった。

3章の参考文献

- 1) 三木千壽, 市川篤司: 現代の橋梁工学, 数理工学社, pp.44-54, 2004.12.
- 2) 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.
- 3) 岩崎英治, 永藤壽宮, 湯浅昭, 西剛広: 凍結防止剤の飛散と鋼橋の腐食, 構造工学論文集, Vol.58A, pp.655-667, 2012.
- 4) 佐藤公隆, 小池俊夫, 青木実: 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, JAPAN ANALYS, vol.20, pp.677-682, 1972.
- 5) 三沢俊平, 久野忠一, 末高洽, 下平三郎: ヒドロキソ第一鉄錯体の空気酸化, 日本金属学会誌, 第10号, pp.1149-1155, 1969.
- 6) 上村隆之, 山下正人, 内田仁, 幸英昭: 耐候性鋼上に生成した結晶性さびの組成と腐食速度との相関, 日本金属学会誌, pp.922-928, 2001.
- 7) 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.
- 8) 高井章治, 高田昇治, 永田陽子, 日影達夫, 鳥居実恵, 山本悠太, 新井重勇: SEMのEDX装置による定性・定量分析の技術向上と分析精度の検証, 名古屋大学工学研究科・工学部「技報」, Vol.14, 20-27, 2012.
- 9) 三沢 俊平: 鉄鋼の湿食形態と腐食生成物, 日本金属学会会報, 24巻3号, 1985.

第4章 混合凍結防止剤の腐食抑制効果に関する検討

4.1 目的

第3章において、凍結防止剤を非塩化物系凍結防止剤に変更することで、腐食が抑制可能であることが明らかとなった。一方で、実際の道路への適用を考えると、材料価格の制約から塩化ナトリウムと非塩化物系凍結防止剤とを混合して散布することが考えられる。また、凍結防止剤による腐食を抑制するための材料として、塩化物系凍結防止剤に添加して用いられる防錆剤が開発されている。このように、実際の道路への適用時には、塩化物系凍結防止剤に非塩化物系凍結防止剤や防錆剤を混合した凍結防止剤を用いることが考えられる。そのため、実際に実橋梁で用いられることが予測される混合凍結防止剤による腐食抑制効果を明らかにすることを目的に、浸漬・曝露繰り返し試験を実施した。

4.2 試験方法

試験には、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た試験体を用いた。試験体数は、各水溶液に対して3体とした。試験方法は浸漬・曝露繰り返し試験とした。対象とした凍結防止剤および配合を表4-1に示す。塩化物系凍結防止剤としては、現在最も多く散布されている塩化ナトリウムを用い、非塩化物系凍結防止剤としては、近年開発が進んでいるプロピオン酸ナトリウムを用いた。一部の道路管理者では、防錆剤の調達にあたり、温度23度、湿度50%の環境下で行われる7日間の腐食試験¹⁾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物系凍結防止剤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基準としているため、材料及び添加量はこれと同様とし、添加量は塩化ナトリウムの1%とした。なお、本研究で用いた防錆剤は、特許製品のため詳細な成分は公開されていないが、オキシカルボン酸塩およびポリリン酸塩を含む材料である。

試験に使用する溶液の濃度は、塩化物系凍結防止剤試験体、非塩化物系凍結防止剤試験体はそれぞれ質量3%濃度、塩化・非塩化混合凍結防止剤試験体は、混合物の濃度を質量3%濃度、防錆剤添加試験体では、塩化ナトリウムの濃度を質量3%濃度とした。これは、実際に凍結防止剤として散布された場合を想定しているためである。1.2.1で示したとおり、プロピオン酸ナトリウムは塩化ナトリウムと同程度の凍結防止剤としての効果（融氷効果および路面の滑り改善効果）が期待されるため、プロピオン酸ナトリウムと塩化ナトリウムの合計の濃度を3%で統一した。防錆剤では、防錆剤に凍結防止剤としての効果を期待していないため、塩化ナトリウムの濃度を3%とした。そのため、各溶液中に含まれる塩化ナトリウムの量は異なっている。

表 4-1 使用した凍結防止剤の配合割合

試験体名	塩化ナトリウム	プロピオン酸 ナトリウム	防錆剤
塩化物系凍結防止剤	100%	—	—
塩化・非塩化混合 凍結防止剤	9 : 1	90%	10%
	8 : 2	80%	20%
	7 : 3	70%	30%
	6 : 4	60%	40%
	5 : 5	50%	50%
非塩化物系凍結防止剤	—	100%	—
防錆剤添加	99%	—	1%

試験環境は、腐食環境が厳しい状況での腐食抑制効果を確認するため、湿度を塩化ナトリウムの吸湿臨界湿度である 74%²⁾以上を保てるようにコントロールした。気温は、夏期の最高気温以上を模擬した 40 度、および冬期を模擬した 5 度の 2 環境とした。40 度環境では、3 章の後半と同様に恒温室の中に設置した棚を加湿器で加湿し、気温 40 度、湿度 80%以上となるようコントロールした。5 度環境では、写真 4-1 に示すような壁面冷却方式の冷蔵庫を用い、温度 5 度程度、湿度 90%以上とした。



写真 4-1 5 度環境の試験状況

4.3 質量増加量

4.3.1 40度環境下

第3章と同様に、さびを含む試験体の質量増加量を用いて腐食進行を把握した。図4-1および表4-2に質量増加量を示し、図4-2に各試験体の質量増加量を塩化物系凍結防止剤の質量増加量で除した質量増加量の比を示す。なお、試験前半42日までの質量増加量が他の期間と比較して少ないのは、加湿機の不調により湿度が70%を下回る状態であったためである。試験を終了した325日経過時点において、質量増加量は防錆剤添加試験体が最も多く、塩化物系凍結防止剤試験体、6:4試験体、9:1試験体、8:2試験体、5:5試験体、7:3試験体、非塩化物系凍結防止剤試験体の順となり、塩化・非塩化混合凍結防止剤試験体では、6:4を除くと非塩化物系凍結防止剤の混合割合が高いほど質量増加量が少ない傾向にあった。防錆剤添加試験体では、塩化物系凍結防止剤試験体よりも質量増加量が8%多い結果となった。

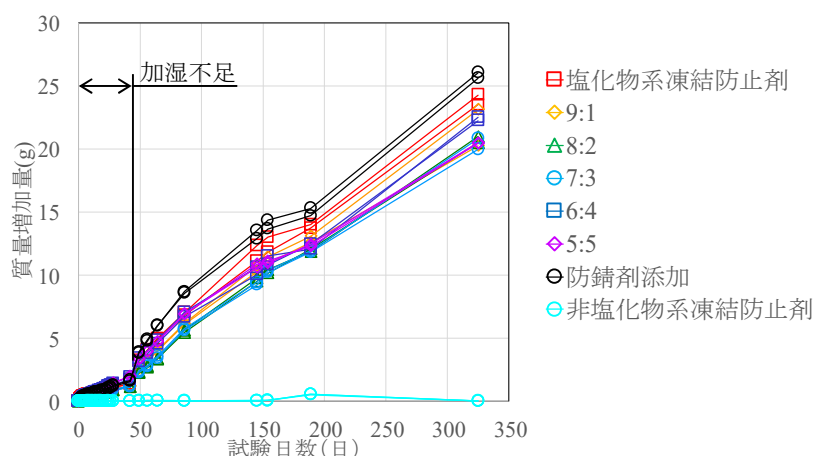


図 4-1 40度環境下の質量増加量

表 4-2 40度環境下の質量増加量 (325日経過時点)

	質量増加量(g)	塩化物系に対する比
塩化物系凍結防止剤	23.895	100%
9:1	21.686	91%
8:2	20.746	87%
7:3	20.390	85%
6:4	22.374	94%
5:5	20.469	86%
防錆剤添加	25.828	108%
非塩化物系凍結防止剤	0.008	0%

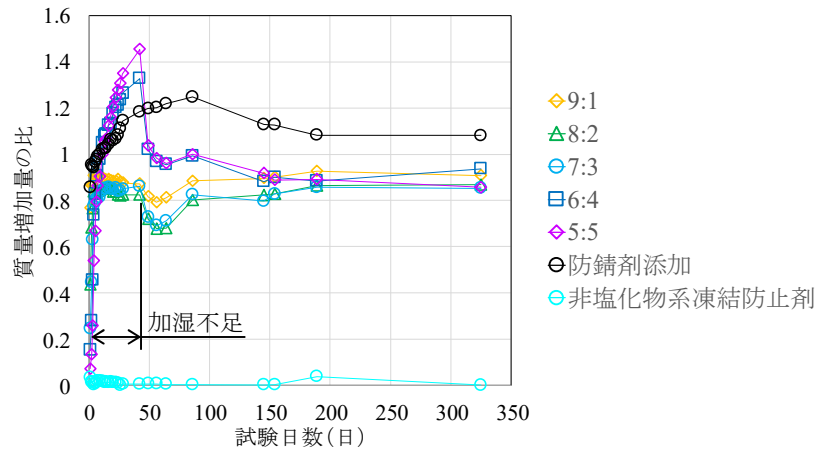


図 4-2 質量増加量の比 (40 度環境下)

4.3.2 5度環境下

図4-3および表4-3に質量増加量を示し、図4-4に各試験体の質量増加量を塩化物系凍結防止剤の質量増加量で除した質量増加量の比を示す。試験を終了した275日経過時点での質量増加量は塩化物系凍結防止剤試験体で最も大きく、防錆剤添加，9：1試験体，8：2試験体，7：3試験体，6：4試験体，5：5試験体，非塩化物系凍結防止剤試験体の順となった。塩化・非塩化混合凍結防止剤試験体では，非塩化物系凍結防止剤の混合割合が大きいほど質量増加量が小さい傾向にあった。防錆剤添加試験体では，塩化物系凍結防止剤試験体よりも5%質量増加量が少ない結果となった。試験初期には質量増加量に対して，試験体のばらつきの影響が大きいですが，徐々に安定しており，40日経過以降は，ほぼ同様の傾向を示している。非塩化物系凍結防止剤で重量の増加が見られるが，これは，試験を行った冷蔵庫内は湿度が高く，庫内壁面に結露が生じており，その結露水が試験体に付着した事によると考えられる。

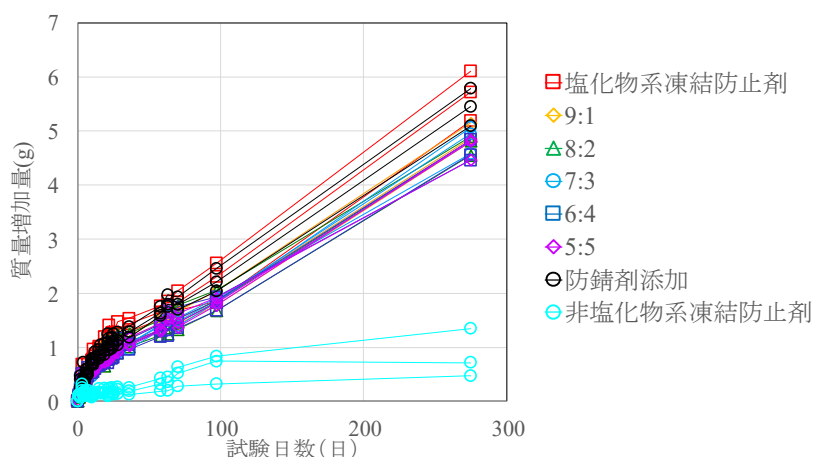


図4-3 5度環境下の質量増加量

表4-3 5度環境下の質量増加量 (325日経過時点)

	質量増加量(g)	塩化物系に対する比
塩化物系凍結防止剤	5.912	100%
9:1	5.005	85%
8:2	4.859	82%
7:3	4.765	81%
6:4	4.650	79%
5:5	4.638	78%
防錆剤添加	5.620	95%
非塩化物系凍結防止剤	1.029	17%

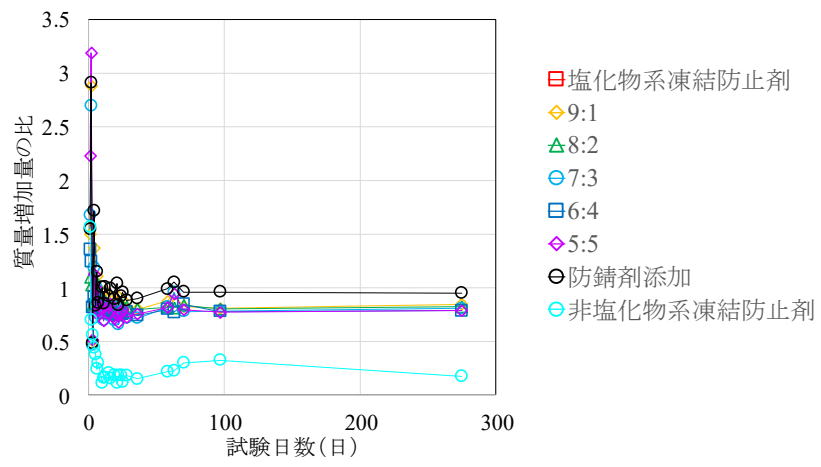


図 4-4 質量増加量の比 (5 度環境下)

4.3.3 試験環境による違い

図4-5に質量増加量の比較を示し、表4-4に質量増加量を試験日数で除した質量増加速度の比較を示す。非塩化物系凍結防止剤試験体以外の試験体では、40度環境の方が5度環境よりも3.4~4.1倍質量増加が早い。これは、気温が高いことにより、化学反応の進行が早まっているためと考えられる。なお、非塩化物系凍結防止剤試験体のみで5度環境の方が40度環境よりも質量増加量が多いのは、前述した結露水の付着による影響であると考えられる。

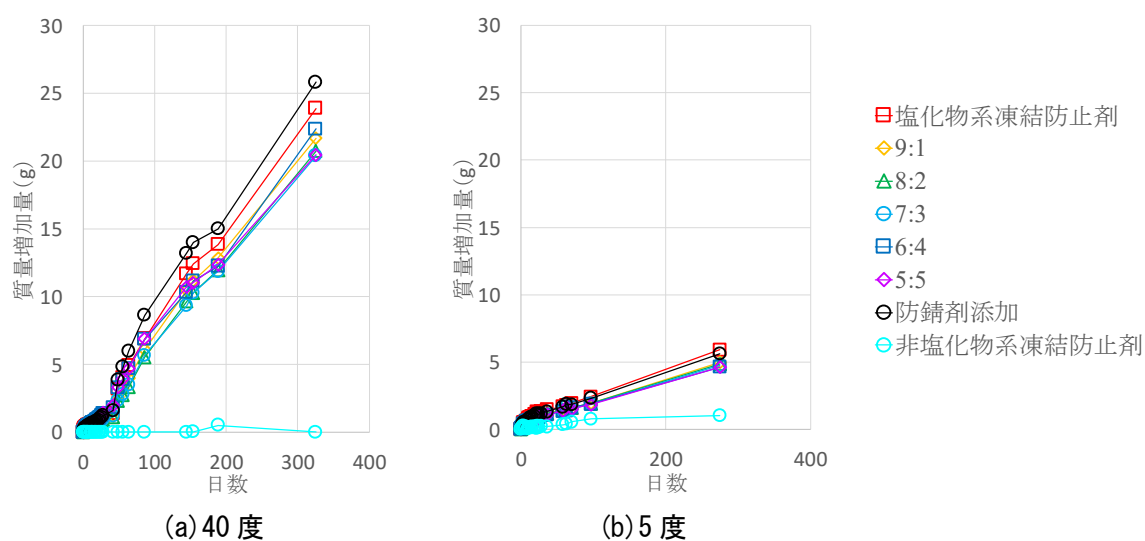


図4-5 質量増加量の比較

表4-4 質量増加量の比較

	質量増加量(g)		質量増加速度(mg/day)		
	40度	5度	40度	5度	40度/5度
塩化物系凍結防止剤	23.9	5.9	73.5	21.5	3.4
9:1	21.7	5.0	66.7	18.2	3.7
8:2	20.7	4.9	63.8	17.7	3.6
7:3	20.4	4.8	62.7	17.3	3.6
6:4	22.4	4.6	68.8	16.9	4.1
5:5	20.5	4.6	63.0	16.9	3.7
防錆剤添加	25.8	5.6	79.5	20.4	3.9
非塩化物系凍結防止剤	0.0	1.0	0.0	3.7	0.0

4.4 外観

4.4.1 40度環境下

試験終了時の試験体外観を写真 4-2~4-3 に示す。塩化物系凍結防止剤試験体では堅いさびが生成されていたが、非塩化物系凍結防止剤の混合割合が多くなるほど脆いさびとなっており、7:3以上の割合では、手で触るだけでさびが落ちるほど脆い状態となっている。また、さびの色も混合割合によって異なっており、塩化物系凍結防止剤試験体では、黄色のさびが多く部分的に局部腐食による黒いさびが生じているが、非塩化物系凍結防止剤の割合が多くなるにつれて、全体的に黒色のさびに変化している。防錆剤添加試験体と塩化物系凍結防止剤試験体では、外観に顕著な違いは見られず、いずれも硬いさびが生成されていた。



(a) 非塩化物系凍結防止剤試験体



(b) 9:1 試験体



(c) 8:2 試験体



(d) 7:3 試験体

写真 4-2 試験終了時の外観(1/2)



(e) 6:4 試験体



(f) 5:5 試験体



(g) 非塩化物系凍結防止剤試験体



(h) 防錆剤添加試験体

写真 4-3 試験終了時の外観 (2/2)

1.2.1 に示したような局部腐食を生じている試験体が存在したため、その発生面数を調査した結果を表 4-5 に示す。調査の対象は、各溶液 3 体の両面で計 6 面のうち、後述するさび組成の経時変化用に FT-IR 分析を実施している面を除く 5 面とした。塩化物系凍結防止剤試験体では 5 面全てで局部腐食が生じており、塩化・非塩化混合凍結防止剤では、非塩化物系凍結防止剤の混合量が多いほど局部腐食の発生面数が少なくなる傾向にあった。防錆剤添加試験体では 3 面となっており、塩化物系凍結防止剤試験体よりも少ない傾向にあった。局部腐食の原因は、塩化物の集中による物であると考えられるため、非塩化物系凍結防止剤や防錆剤の混合によって塩化物の集中が抑制され、局部腐食が生じにくくなっていると考えられる。

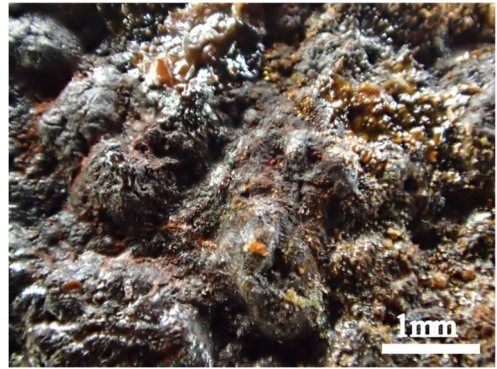
表 4-5 局部腐食の発生面数 (5 面中)

試験体名	局部腐食の発生面数
塩化物系凍結防止剤	5
9 : 1	5
8 : 2	5
7 : 3	2
6 : 4	3
5 : 5	0
非塩化物系凍結防止剤	0
防錆剤添加	3

より詳細に表面状態を確認するため、写真 4-4~4-5 に示すように拡大写真を撮影した。塩化物系凍結防止剤試験体の局部腐食以外の箇所（以下、一般部）では、表面全体が堅いさびに覆われており、小さなこぶ状のさびが生成されていた。局部腐食箇所では、黒く光沢のあるさびが生成されていた。9:1 試験体の一般部では非塩化物系凍結防止剤試験体と同様、小さなこぶ状のさびが生成されていた。局部腐食箇所も非塩化物系凍結防止剤試験体と同様の外観を呈していた。以降、局部腐食箇所は全ての試験体でほぼ同様の様相を呈していたため省略する。8:2 試験体一般部では、直径 1mm 程度で、内部に空隙が存在するドーム状のさびが生じており、一部のドームが破裂している状態であった。7:3 試験体一般部では、8:2 試験体に比べドーム状のさびの量が増えていた。6:4 試験体では、7:3 よりもドームが大きくなり、破裂している物が多くなった。5:5 試験体では、さらにドームが大きくなった。以上より、非塩化物系凍結防止剤の混合割合が増えるほど、さびは脆く、疎な状態に変化していることが分かる。非塩化物系凍結防止剤試験体では、さび発生部では黒いさびが薄く生成されており、さびが生じていない箇所ではブラスト時の凹凸がそのまま残存していた。防錆剤添加試験体では、塩化物系凍結防止剤試験体と同様の外観を呈していた。



(a) 塩化物系凍結防止剤試験体一般部



(b) 塩化物系凍結防止剤試験体局部腐食箇所



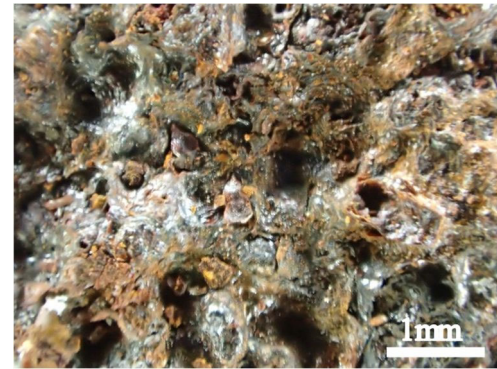
(c) 9:1 試験体一般部



(d) 9:1 試験体局部腐食箇所

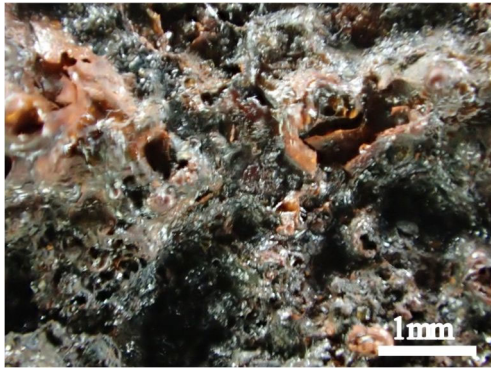


(e) 8:2 試験体一般部

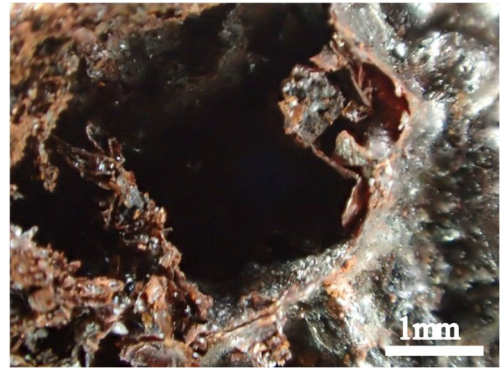


(d) 7:3 試験体一般部

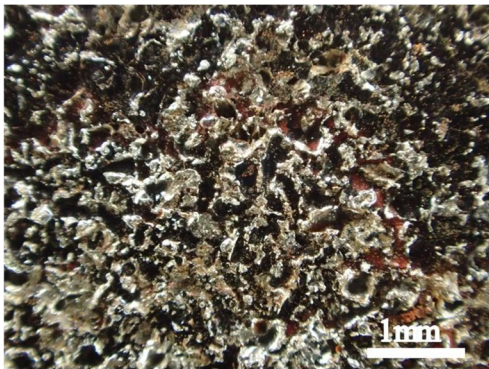
写真 4-4 試験終了時の外観拡大 (1/2)



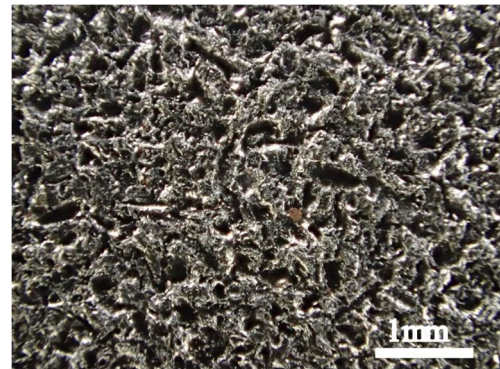
(e) 6:4 試験体一般部



(f) 5:5 試験体一般部



(g) 非塩化物系凍結防止剤試験体さび発生部



(h) 非塩化物系凍結防止剤試験体地鉄露出部



(i) 防錆剤添加試験体一般部

写真 4-5 試験終了時の外観拡大 (2/2)

4.4.2 5度環境下

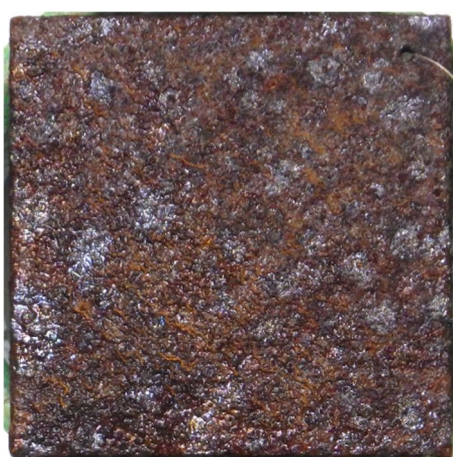
写真 4-6~4-7 に試験終了時の試験体の外観を示す。外観に顕著な差は見られなかった。また、局部腐食を生じている試験体は確認されなかった。



(a) 塩化物系凍結防止剤試験体



(b) 9:1 試験体



(c) 8:2 試験体



(d) 7:3 試験体

写真 4-6 試験終了時の外観 (5°C) (1/2)



(e) 6:4 試験体



(f) 5:5 試験体



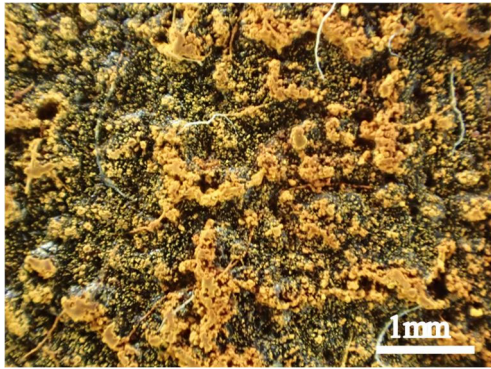
(g) 非塩化物系凍結防止剤試験体



(h) 防錆剤添加試験体

写真 4-7 試験終了時の外観 (5°C) (2/2)

いずれの試験体においても、黄色いさびと黒いさびが見られたため、その拡大写真を**写真 4-8**に示す。溶液による大きな違いは無かったため、代表して塩化物系凍結防止剤試験体の写真を示す。いずれの箇所でも黒いさびの上に黄色いさびが生成されている状況にあった。



(a) 黄色箇所



(b) 黒色箇所

写真 4-8 塩化物系凍結防止剤試験体の試験終了時の外観拡大

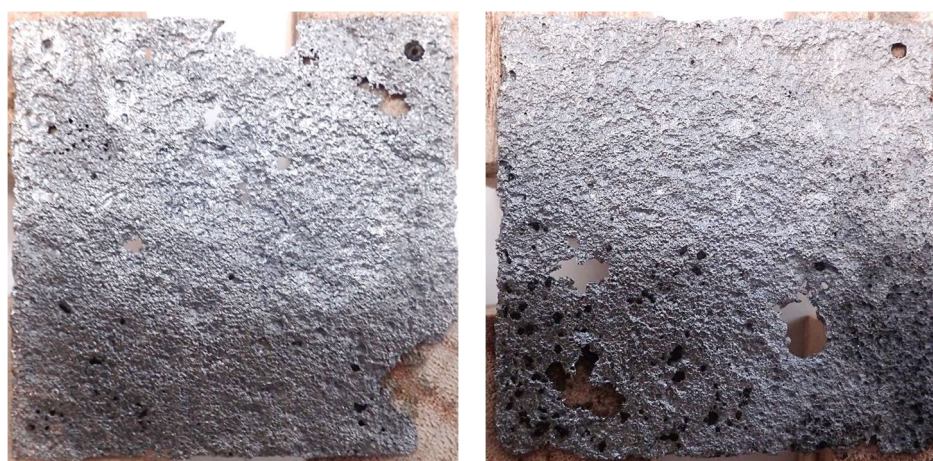
4.5 腐食減少量

4.5.1 40度環境下

2.4で検討した手法を用いて各溶液1試験体の腐食減少量を測定した。測定結果を表4-6に示す。塩化・非塩化混合凍結防止剤試験体については、塩化物系凍結防止剤試験体の79~91%程度の腐食減少量であった。非塩化物系凍結防止剤試験体の混合による違いを見ると、9:1試験体では塩化物系凍結防止剤試験体の91%、5:5試験体では塩化物系凍結防止剤試験体の79%の腐食減少量であり、非塩化物系凍結防止剤の混合割合が高いほど、腐食減少量が小さくなる傾向にあった。防錆剤添加試験体では、腐食減少量は塩化物系凍結防止剤試験体よりも19%多い。さび除去後の試験体外観を写真4-9~4-10に示す。腐食減少量の大きい塩化ナトリウム、9:1、防錆剤添加試験体において、腐食によって母材が失われている箇所が存在した。

表 4-6 腐食減少量 (40度環境下)

試験体	腐食減少量(g/dm ²)	塩化物系凍結防止剤に対する比
塩化物系凍結防止剤	50.591	100%
9:1	46.219	91%
8:2	41.789	83%
7:3	41.167	81%
6:4	42.623	84%
5:5	40.014	79%
防錆剤添加	60.060	119%
非塩化物系凍結防止剤	0.159	0%



(a) 塩化物系凍結防止剤試験体

(b) 9:1 試験体

写真 4-9 除錆後の試験体の外観 (40度) (1/2)



(c) 8:2 試験体



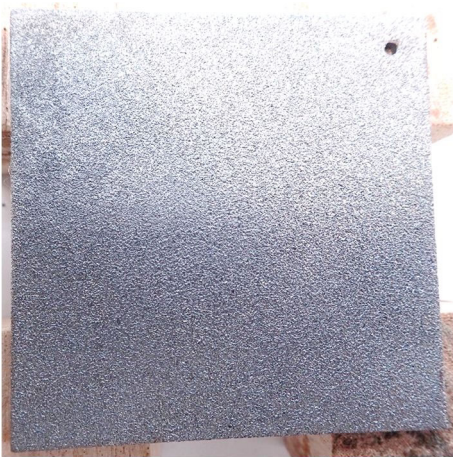
(d) 7:3 試験体



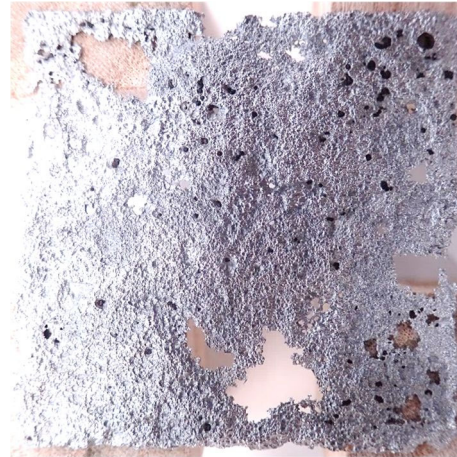
(e) 6:4 試験体



(f) 5:5 試験体



(g) 非塩化物系凍結防止剤試験体



(h) 防錆剤添加試験体

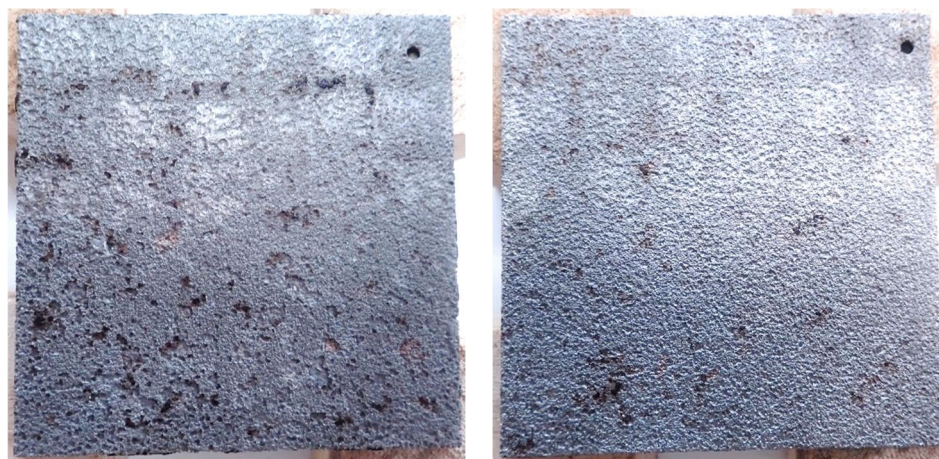
写真 4-10 除錆後の試験体の外観 (40 度) (2/2)

4.5.2 5度環境下

腐食減少量の測定結果を表 4-7 に示す。腐食減少量は塩化物系凍結防止剤試験体で最も大きく、防錆剤添加試験体、9:1 試験体、8:2 試験体、7:3 試験体、6:4 試験体、5:5 試験体、非塩化物系凍結防止剤試験体の順となった。非塩化物系凍結防止剤の混合割合による違いを見ると、腐食減少量は、9:1 試験体では塩化物系凍結防止剤試験体の 93%、5:5 試験体では塩化物系凍結防止剤試験体の 83% の腐食減少量であり、非塩化物系凍結防止剤の混合割合が高いほど、腐食減少量が小さくなる傾向にあった。さび除去後のさび外観を写真 4-11~4-12 に示す。母材が失われている試験体は存在しなかった。

表 4-7 腐食減少量 (5度環境下)

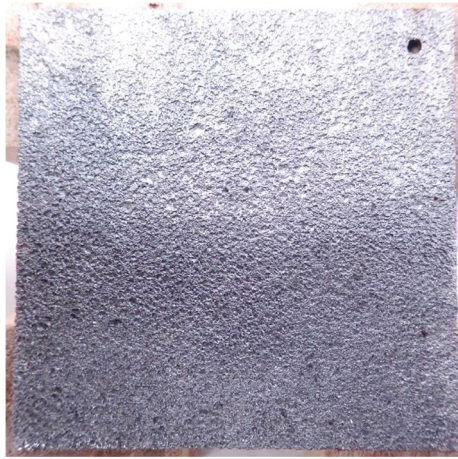
試験体	腐食減少量(g/dm ²)	塩化物系凍結防止剤に対する比
塩化物系凍結防止剤	8.462	100%
9:1	7.839	93%
8:2	7.413	88%
7:3	7.753	92%
6:4	7.274	86%
5:5	7.018	83%
防錆剤添加	8.032	95%
非塩化物系凍結防止剤	0.745	9%



(a) 塩化物系凍結防止剤試験体

(b) 9:1 試験体

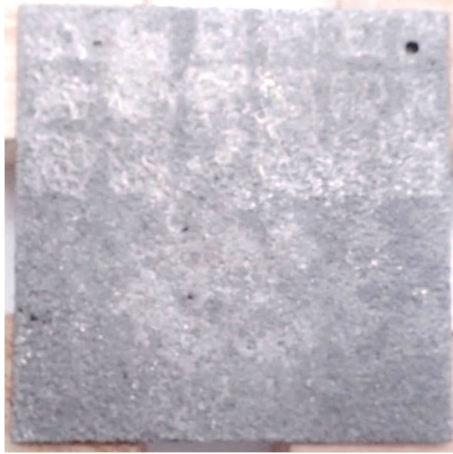
写真 4-11 除錆後の試験体の外観 (5度) (1/2)



(c) 8:2 試験体



(d) 7:3 試験体



(e) 6:4 試験体



(f) 5:5 試験体



(g) 非塩化物系凍結防止剤試験体



(h) 防錆剤添加試験体

写真 4-12 除錆後の試験体の外観 (5 度) (2/2)

4.5.3 試験温度による違い

試験期間が異なるため、腐食減少量を試験日数および試験開始時の表面積で除した値(mg/dm²/day)で比較する。表 4-8 に比較を示す。ほとんど腐食が進行していない非塩化物系凍結防止剤試験体を除くと、腐食減少量は 40 度の方が 5 度よりも 4.5~6.3 倍大きい。

非塩化物系凍結防止剤の混合による腐食減少量の低減効果の違いに着目すると、曝露環境による顕著な違いは見られず、いずれの環境においても、非塩化物系凍結防止剤を 1 割混合することで腐食減少量が 1 割程度低減され、非塩化物系凍結防止剤を 5 割混合することで、腐食減少量が 2 割程度低減されている。

防錆剤の添加による腐食減少量の低減効果に着目すると、40 度環境では塩化物系凍結防止剤試験体よりも腐食減少量が多いのに対し、5 度環境では、塩化物系凍結防止剤試験体よりも 5%程度小さい結果となった。

表 4-8 試験環境による腐食減少量の違い

	腐食減少量(mg/dm ² /day)			塩化物系凍結防止剤に対する比	
	40度	5度	比	40度	5度
塩化物系凍結防止剤	155.7	30.8	5.1	100%	100%
9:1	142.2	28.5	5.0	91%	93%
8:2	128.6	27.0	4.8	83%	88%
7:3	126.7	28.2	4.5	81%	92%
6:4	131.1	26.5	5.0	84%	86%
5:5	123.1	25.5	4.8	79%	83%
防錆剤添加	184.8	29.2	6.3	119%	95%
非塩化物系凍結防止剤	0.5	2.7	0.2	0%	9%

4.5.4 既往の研究との比較

非塩化物系凍結防止剤についてはプロピオン酸ナトリウムに関する佐藤らの研究³⁾との比較を行い、防錆剤については試験値を示した論文等が公開されていないため、一部の道路管理者の調達基準である「腐食減少量が塩化ナトリウムの 50%以下」と比較した。いずれの研究でも、1.2.1 に示した地方独立行政法人北海道立総合研究機構が定める、温度 23 度、湿度 50%での 7 日間の腐食試験¹⁾が行われている。本研究では 40 度環境下で 375 日間、5 度環境下では 275 日間の試験を行っており、既往の研究の 7 日間とは大きく異なっている。そのため、既往の研究では 7 日間試験では腐食初期の発錆段階の影響が強く出ており、本研究の結果では、発錆後のさびの成長段階の影響が強く出ていると考えられる。

各試験における、単位面積あたり試験日数あたりの腐食減少量(mg/dm²/day)を表 4-9 に示す。塩化ナトリウムの腐食減少量を比較すると、佐藤らの研究では 22.5mg/dm²/day であり、本研究の 5 度環境と同程度であった。既往の研究では、温度は 23 度と高いものの、湿度が 50%と低いため、その両方の影響により、本試験の 5 度と同程度の腐食減少量になっていると考えられる。また、試験期間の違い

による影響も生じていると考えられる。

非塩化物系凍結防止剤の混合による腐食減少量の低減効果を見ると、本研究では非塩化物系凍結防止剤試験体 1 割の混合による腐食減少量の低減量は 7~9%であるのに対し、佐藤らの既往の研究では同じ 1 割の混合で腐食減少量の低減量は 44%であり、4 倍程度の違いが生じている。また、2 割混合では、本研究の腐食減少量の低減量は 12~17%であるのに対し、既往の研究では 80%であり、ここでも 4 倍程度の違いが生じている。このような違いが生じた理由としては、湿度の違いが考えられる。蓮池らの既往研究⁴⁾において浸漬・曝露繰り返し試験が行われており、試験環境を、加湿していない環境から 74%以上の高湿度環境下に変更した際に、質量増加量の増加速度が 6 倍以上加速され、非塩化物系凍結防止剤の混合割合を増やすことによる腐食減少量の低減効果が大幅に小さくなったことが示されている。これは、湿度が塩化ナトリウムの吸湿臨界湿度である 74%以上²⁾になることにより、試験体表面が結露していることが大きく影響していると考えられる。試験体全面が常に結露していることで全面腐食の進行が早くなったことから、腐食減少量に占める塩化物に起因する腐食の割合が小さくなり、塩化物による腐食を抑制しても、全体の腐食減少量から比べると小さい値になっていると考えられる。

防錆剤の添加による腐食減少量の低減効果を見ると、本研究では 40 度環境においては腐食減少量が塩化ナトリウムよりも 19%増加しており、5 度環境では 5%低減されている。一方で、調達基準では塩化ナトリウムの 50%以上の低減とされており、大きな違いが存在する。40 度環境にて腐食減少量が低減されなかった理由は、温度の影響である可能性が考えられる。1.2.1 に示したとおり、防錆剤は、極性基にて金属面に吸着⁵⁾しているが、温度が高い場合には分子の熱振動が大きくなることにより、吸着が困難になっている可能性が考えられる。防錆剤と同様に極性基が鋼材界面に吸着して腐食を抑制する防錆油では、上記のメカニズムによって防錆効果が減少する臨界温度がある⁶⁾ことが示されている。臨界温度は物質によって異なり、本研究で用いた防錆剤の臨界温度は不明であるが、臨界温度が 40 度以下であったため、防錆効果が減少している可能性がある。5 度環境下における腐食減少量の低減効果の違いは、非塩化物系凍結防止剤と同様に湿度の影響であると考えられる。

以上より、本研究で行った高湿度環境下での試験では、既往の条件と比べて腐食減少量の低減効果が低くなることが分かった。特に、40 度環境下では防錆剤の添加による腐食減少量の低減効果が見られていない。このメカニズムについては、今後更なる検討、特に試験方法や試験期間等に関する検討が必要である。

表 4-9 既往の研究との腐食減少量の比較

	本研究(湿度74%以上)				既往の研究(温度23度, 湿度50%, 7日間)			
	40度(325日間)		5度(275日間)		佐藤ら		調達基準	
	腐食減少量	塩化物比	腐食減少量	塩化物比	腐食減少量	塩化物比	腐食減少量	塩化物比
塩化物系凍結防止剤	155.7	100%	30.8	100%	22.5	100%	-	100%
9:1	142.2	91%	28.5	93%	12.5	56%	-	-
8:2	128.6	83%	27.0	88%	4.4	20%	-	-
7:3	126.7	81%	28.2	92%	-	-	-	-
6:4	131.1	84%	26.5	86%	-	-	-	-
5:5	123.1	79%	25.5	83%	-	-	-	-
防錆剤添加	184.8	119%	29.2	95%	-	-	-	50%以下
非塩化物系凍結防止剤	0.5	0%	2.7	9%	-	-	-	-

4.6 さびの組成分析

4.6.1 40度環境下

(1) 試験終了後のさび組成のマッピング

FT-IR を用いて試験終了後のさびの組成分析を行った。5:5 試験体以外では、局部腐食を生じた試験体が存在したため、局部腐食を生じた箇所を含む試験体半面を分析対象とした。それぞれの分析箇所における局部腐食の発生位置は、塩化物系凍結防止剤試験体では C1, C2, C3, D1, D2, D3, E1, E2, E3 および F3, 9:1 試験体では C1, 8:2 試験体では C2 および D2, 7:3 試験体では E2 および F2, 6:4 試験体では D1, 防錆剤添加試験体では A1, A2, E3 および F3 である。3.6 と同様にダイヤルゲージを用いてさびの厚さ方向の位置をコントロールして採取を行い、地鉄付近約 300 μ m 以下のさびを分析した。さび組成のマッピング結果を図 4-6~4-7 に示す。

塩化物系凍結防止剤試験体では、塩化物環境下で生成する活性さびである β -FeOOH が、局部腐食を生じている箇所である C1, C3, D2, D3, E1, E2 および E3, 局部腐食に隣接する F3 で β -FeOOH が存在した。また、局部腐食が生じていない A1, B2 および B3 において、 γ -FeOOH が存在した。これより、塩化物系凍結防止剤試験体では、塩化物によって腐食が促進されており、局部腐食を生じていない箇所でも初期さびである γ -FeOOH が生成されていることから、腐食の進行が早いことが推測される。

塩化・非塩化混合凍結防止剤試験体について、9:1 試験体では、局部腐食が生じている C1 において β -FeOOH が存在した。また、局部腐食が生じていない A2 において γ -FeOOH が存在した。8:2 試験体では、局部腐食に隣接する B2 において、 β -FeOOH が存在した。7:3 試験体では、局部腐食が生じていない D1, D2, D3 において、 β -FeOOH が存在した。6:4 試験体では、局部腐食が生じていない B2 において β -FeOOH が存在した。5:5 試験体では、局部腐食が生じていない A3, B1, F1 および F2 において β -FeOOH が存在した。

防錆剤添加試験体では、局部腐食を生じている A1, 並びに局部腐食に隣接する D3 の 2 箇所において β -FeOOH が存在した。また、局部腐食に隣接する D3, 並びに局部腐食が生じていない F2 において γ -FeOOH が存在した。

以上より、 β -FeOOH の発生箇所数は非塩化物系凍結防止剤試験体および防錆剤の混合により抑制されている。また、 β -FeOOH の発生箇所は、塩化ナトリウム、9 : 1, 8 : 2, 防錆剤添加試験体では、局部腐食箇所に集中しているが、非塩化物系凍結防止剤の混合量の多い 7 : 3, 6 : 4, 5 : 5 試験体では、局部腐食箇所以外に分散された。これより、非塩化物系凍結防止剤および防錆剤の混合によって β -FeOOH の生成を抑制・分散させることができていると、塩化物に起因する腐食が抑制されているといえる。

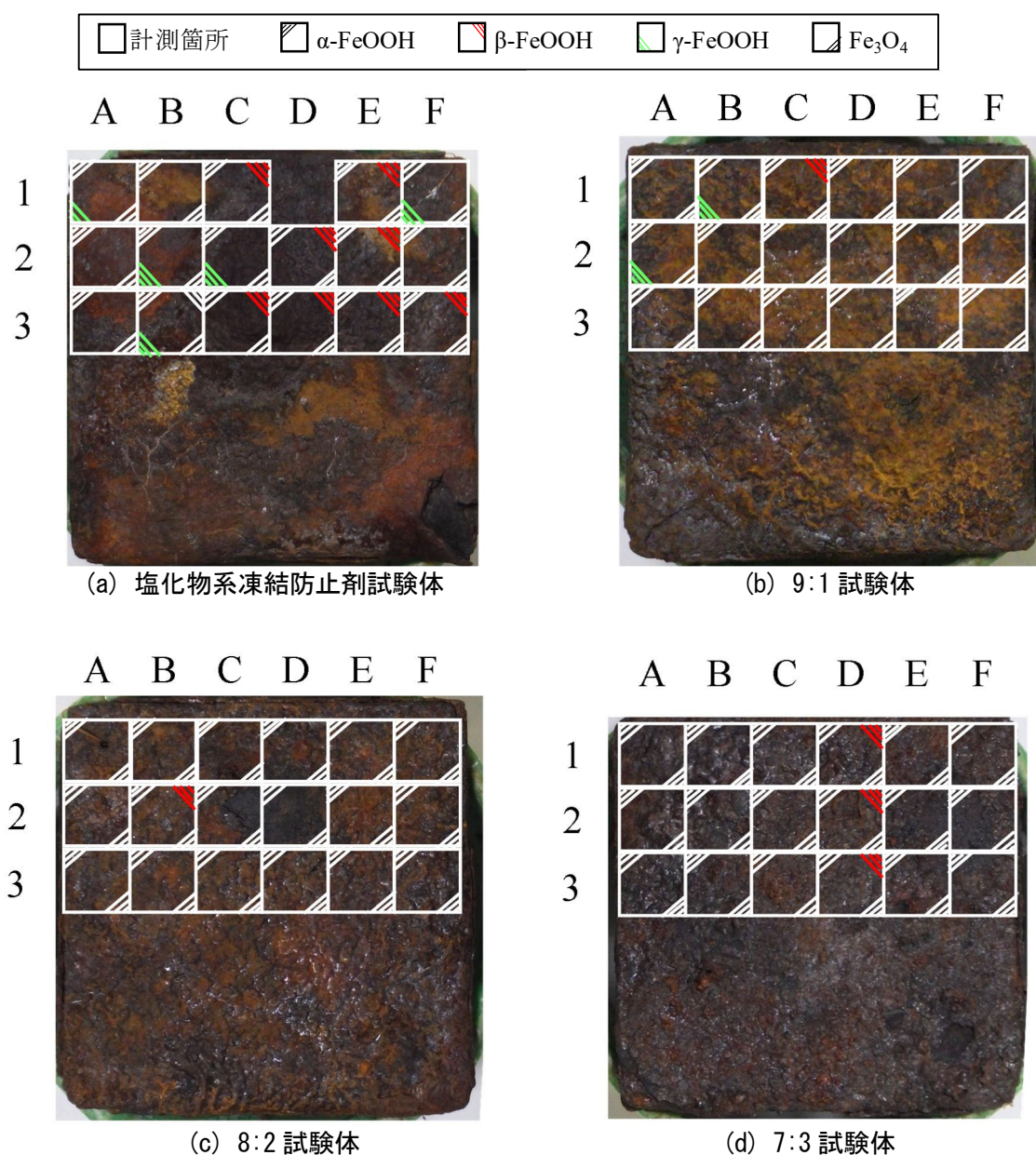


図 4-6 さび採取箇所及びさびの組成の分布 (1/2)

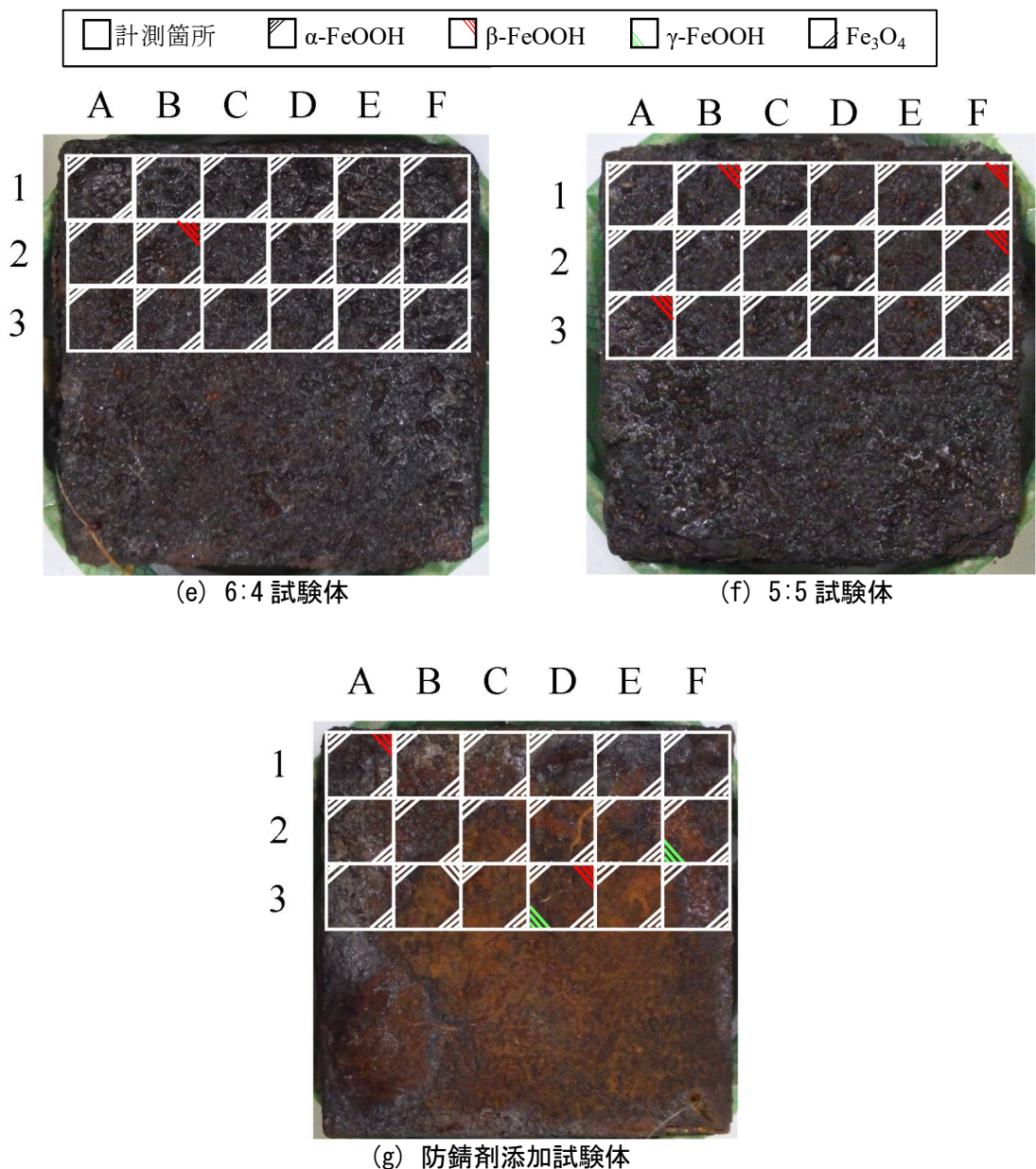


図 4-7 さび採取箇所及びさびの組成の分布 (2/2)

(2) さび組成の経時変化

生成したさび組成の経時的な変化を把握するために、経時的にさびの組成分析を実施した。分析箇所は局部腐食を生じていない箇所の地鉄付近約 300 μ m 以下とし、各試験体 2 箇所を分析した。さびの採取が腐食に影響を及ぼさないよう、分析の度に採取位置は変更した。また、(1)での分析試験体とは別の試験体を用いて分析した。分析結果を表 4-10~4-11 に示す。表中の記号は、○が 2 箇所ともで存在した場合、△が 1 箇所のみで存在した場合、空欄が存在しなかった場合をそれぞれ示す。

1~4 週経過時点では、全試験体において、 α -FeOOH、 β -FeOOH、 γ -FeOOH が生成されていた。8 週

経過時点では、塩化物系凍結防止剤試験体および防錆剤添加試験体以外の試験体において γ -FeOOH が存在しなくなり、8:2, 7:3 試験体以外では Fe_3O_4 が存在した。22-24 週経過時点では、塩化物系凍結防止剤試験体、防錆剤添加試験体、6:4 試験体で β -FeOOH が存在しなくなり、全試験体で γ -FeOOH が存在しなくなり、全試験体で Fe_3O_4 が存在した。 γ -FeOOH および Fe_3O_4 に着目すると、4 週目までは初期さびである γ -FeOOH が生成され、8 週目以降は腐食の進行とともに地鉄付近は Fe_3O_4 に還元されたと考えられる。これはエバンスサイクルによるさびの成長過程⁷⁾に沿っており、妥当な結果であると考えられる。 β -FeOOH に着目すると、分析を行っているのが局部腐食を生じていない箇所であることを考慮すると、試験開始後 8 週間程度までは全試験体の局部腐食箇所以外で β -FeOOH が発生しているが、腐食が進行すると共に β -FeOOH の局所化が進行していると考えられる。

表 4-10 FT-IR 分析結果 (α -FeOOH・ β -FeOOH)

経過週数	α -FeOOH						β -FeOOH					
	1	2	3	4	8	22-24	1	2	3	4	8	22-24
塩化物系凍結防止剤	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
9:1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
8:2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
7:3	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
6:4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
5:5	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
防錆剤添加	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	

表 4-11 FT-IR 分析結果 (γ -FeOOH, Fe_3O_4)

経過週数	γ -FeOOH						Fe_3O_4					
	1	2	3	4	8	22-24	1	2	3	4	8	22-24
塩化物系凍結防止剤	○	○	○	○	○						○	○
9:1	○	○	○	○							○	○
8:2	○	○	○	○								○
7:3	○	○	○	○								○
6:4	○	○	○	○							○	○
5:5	○	○	○	○							○	○
防錆剤添加	○	○	○	○	○						○	○

4.6.2 5度環境下

地鉄付近のさび組成分布を図4-8~4-10に示す。全ての試験体の全箇所でもβ-FeOOHが確認された。

4.6.1(2)において40度環境の腐食初期にはβ-FeOOHが多く確認されたが、腐食の進行に伴いβ-FeOOHの局所化が進んだことを考えると、5度環境下では腐食の進行速度が遅いため、試験終了時点ではβ-FeOOHが局所化するほど腐食が進行していなかったと考えられる。なお、5度環境下での試験終了時点の質量増加量は、40度環境下での80日程度に相当しており、β-FeOOHは全試験体に存在していると考えられる時期である。

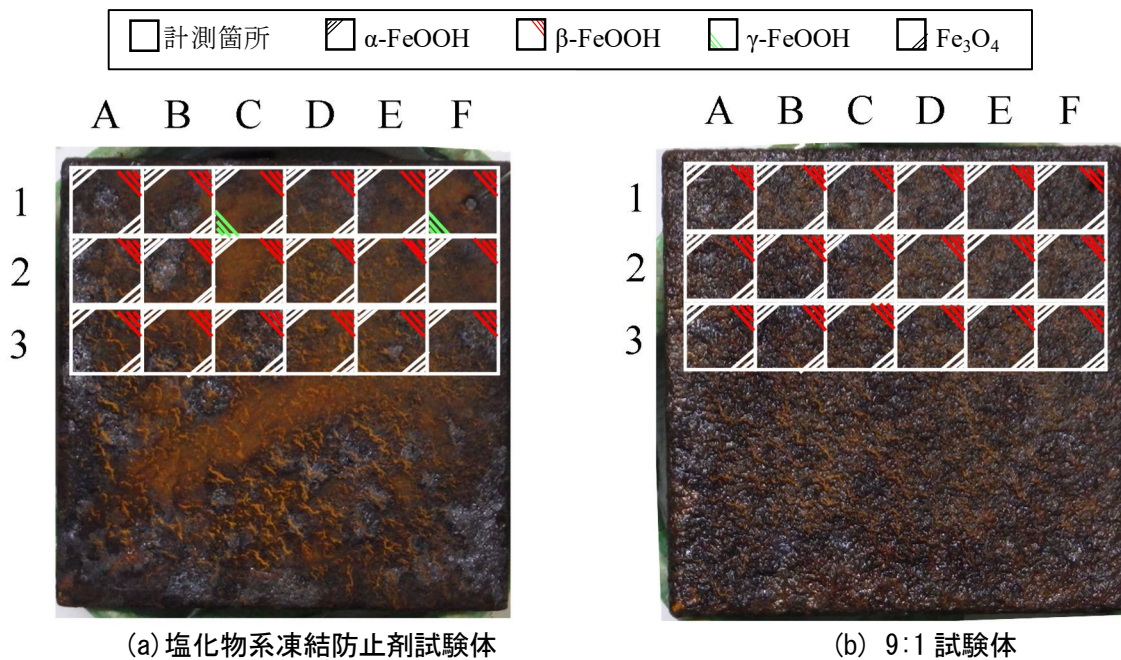
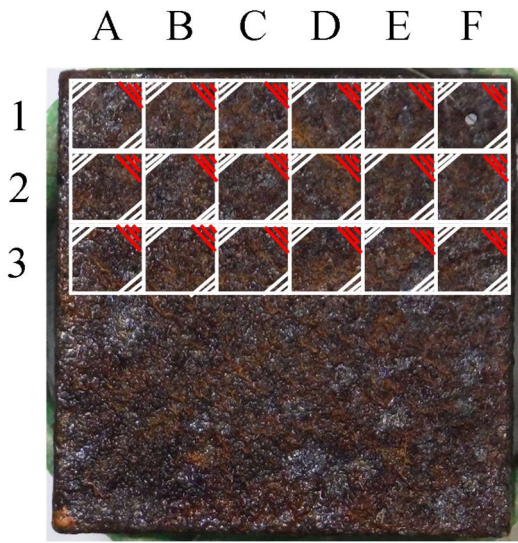
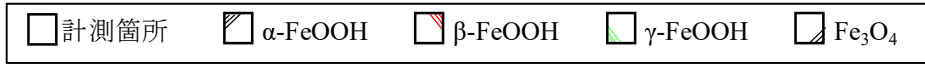
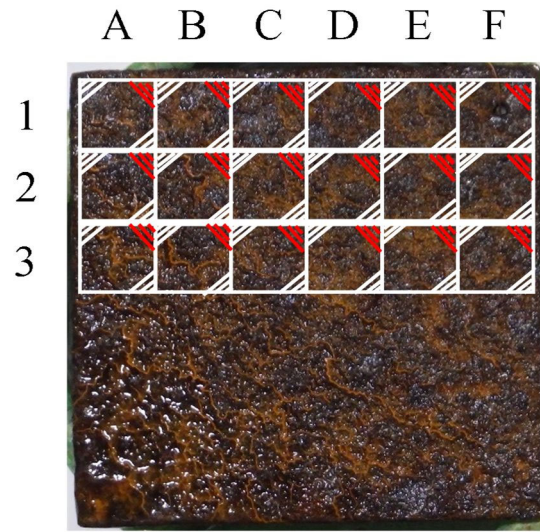


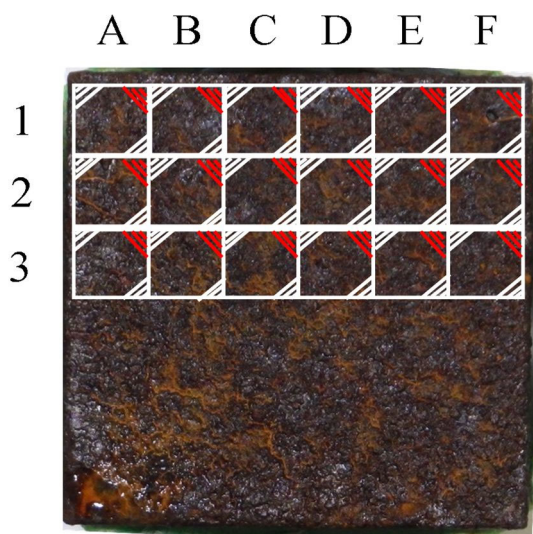
図4-8 さび採取箇所及びさびの組成の分布 (1/3)



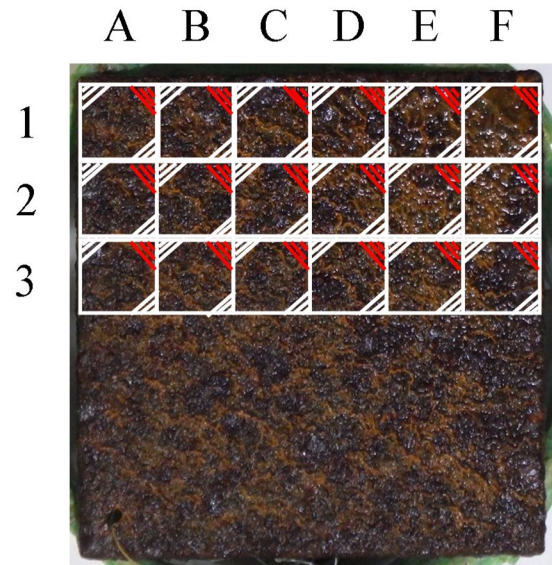
(c) 8:2 試験体



(d) 7:3 試験体

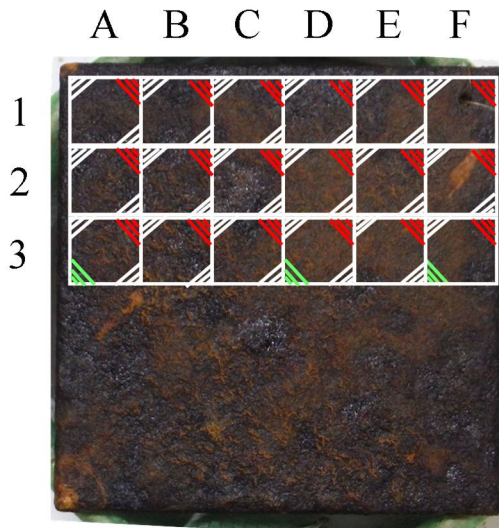
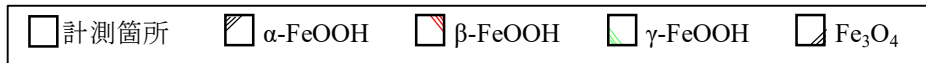


(e) 6:4 試験体



(f) 5:5 試験体

図 4-9 さび採取箇所及びさびの組成の分布 (2/3)



(g) 防錆剤添加試験体

図 4-10 さび採取箇所及びさびの組成の分布 (3/3)

4.6.3 試験温度による違い

さびの組成分析結果の一覧を表 4-12 に示す。β-FeOOH については箇所別の内訳も整理した。α-FeOOH および Fe₃O₄ はほぼ全ての箇所において確認された。β-FeOOH は、40 度環境では塩化物系凍結防止剤試験体，9：1 試験体，8：2 試験体，防錆剤添加試験体においては局部腐食が生じている箇所を中心に確認され，7：3 試験体，6：4 試験体，5：5 試験体においては局部腐食が生じていない箇所を確認され，5 度環境では全ての箇所を確認された。γ-FeOOH は，塩化物系凍結防止剤試験体，9：1 試験体，防錆剤試験体のみで確認された。

以上より，腐食速度の速い 40 度環境下では，非塩化物系凍結防止剤や防錆剤により，塩化物環境下で生成される β-FeOOH の発生が抑制・分散される。腐食速度の遅い 5 度環境下では，本試験の期間では腐食の局所化が進んでいないため，β-FeOOH の発生抑制は見られなかった。

表 4-12 さびの組成分析結果

	塩化物系		9：1		8：2		7：3		6：4		5：5		防錆剤添加		
	40度	5度	40度	5度	40度	5度	40度	5度	40度	5度	40度	5度	40度	5度	
α-FeOOH	17	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	
内訳	β-FeOOH	8	18	1	18	1	18	3	18	1	18	4	18	2	18
	局部腐食	7		1										1	
	局部腐食隣接	1				1								1	
	局部腐食以外		18		18		18	3	18	1	18	4	18		18
γ-FeOOH	5	2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	3	
Fe ₃ O ₄	17	15	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	16	

※塩化物系凍結防止剤 40 度のみ，1 箇所母材が存在しなかったため 17 箇所中の値を示す

4.7 4章の結論

本章では、実際に実橋梁で用いられることが予測される、塩化物系凍結防止剤に非塩化物系凍結防止剤や防錆剤を混合した混合凍結防止剤による腐食抑制効果を明らかにすることを目的に、裸鋼材に対する浸漬・曝露繰り返し試験を実施した。その結果、以下の結論が得られた。

- 1) 非塩化物系凍結防止剤の混合によって腐食減少量を1～2割程度低減可能である。
- 2) 防錆剤添加では、40度環境では腐食減少量は低減されず、5度環境下では5%低減された。
- 3) 非塩化物系凍結防止剤や防錆剤の混合により、局部腐食の発生が抑制された。
- 4) さびの組成分析の結果、腐食速度の速い40度環境下では、非塩化物系凍結防止剤や防錆剤の混合により、塩化物環境下で生成される β -FeOOHの発生が抑制・分散された。腐食速度の遅い5度環境下では、 β -FeOOHの発生抑制は見られなかった。これは本試験の期間では腐食の局所化が進んでいないためであると考えられる。

以上より、非塩化物系凍結防止剤の混合による腐食減少量の低減および塩化物に起因する腐食抑制効果が確認された。また、防錆剤添加による腐食減少量の低減は見られなかったが、塩化物に起因する腐食の抑制には一定の効果が見られた。

4 章の参考文献

- 1) 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.
- 2) 三木千壽, 市川篤司：現代の橋梁工学, 数理工学社, pp.44-54, 2004.
- 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.119-120, 公益社団法人日本雪氷学会, 2015.
- 4) 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.
- 5) 荒牧 国次：分子構造から見た有機系インヒビターの作用機構, 金属表面技術, 25 巻, 11 号, pp.578-587. 1974.
- 6) 村山健司：防錆油について, 防食技術, 5 巻 (1956) , pp.57-64.1956.
- 7) 杉本克久：金属腐食工学, 内田老鶴圃, 東京, 2009.

第5章 凍結防止剤の変更による腐食抑制効果の実橋梁における検証

5.1 目的

第4章までの要素試験による検討の結果、凍結防止剤の変更によって腐食抑制が可能であることが示された。そこで本章では、実橋梁における凍結防止剤の変更による腐食抑制効果を明らかにすることを目的に、塩化物系凍結防止剤に防錆剤を添加して散布した実橋梁を対象として、第3章で提案した腐食抑制効果の評価法を用いた調査を行った。

5.2 実橋梁調査手法の検討

5.2.1 組成分析の分析手法

第3章において、さび組成の分析を行い、地鉄付近の β -FeOOHの有無によって、凍結防止剤の変更による腐食抑制効果の評価できることが示された。そのため、この手法を用いて実橋梁の調査を行う事とした。本研究では、これまでに微量のさびの組成分析が可能なFT-IRを用いてさびの組成分析を行ってきた。1.2.1で示したとおり、FT-IRの他にXRD分析もさびの組成分析によく用いられる手法であるため、この2つの手法の検出精度の違いを比較した。FT-IR分析では、これまでと同様に日本分光(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、KBr錠剤法で測定範囲を $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 、分解能を 4 cm^{-1} 、積算回数40回とした。XRD分析では、(株)リガク製smartlabを用い、45kV-200mAでCuターゲットからの特性X線を利用した。比較に用いたさびのサンプルは、第4章と類似の試験を行った蓮池らの研究¹⁾において、塩化ナトリウム単体、および塩化ナトリウムと非塩化物系凍結防止剤の混合物による腐食促進試験を行った試験体に生じたさびを採取したものとした。

FT-IR分析結果を図5-1に示す。FT-IR分析では α -FeOOHおよび Fe_3O_4 が検出された。XRD分析結果を図5-2に示す。図の縦軸は回折強度を示しているが、空気散乱等の影響を除去するためのバックグラウンド補正を行ったため、数値は示していない。図5-2より、XRD分析では α -FeOOHおよび Fe_3O_4 が検出され、FT-IR分析と同様の結果となった。同様の比較を他の8サンプルについても行った結果を表5-1に示す。FT-IRとXRDの分析結果を比較すると、 Fe_3O_4 の検出以外は同じ結果であり、腐食抑制効果の評価に用いる β -FeOOHは同様の結果であった。これより、実橋調査では、これまでの研究と同様のFT-IR分析を主な分析手法とし、一部の箇所ではXRD分析も実施してFT-IR分析の結果と比較することとした。

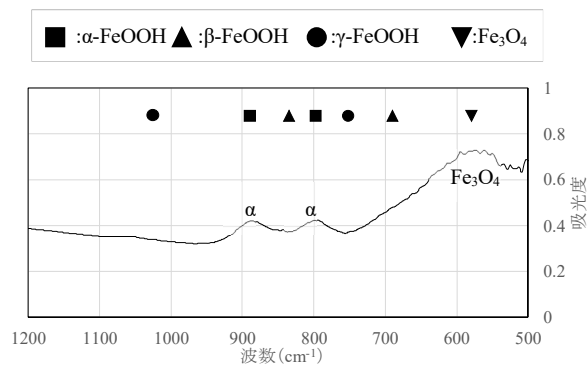


図 5-1 FT-IR 分析結果の一例

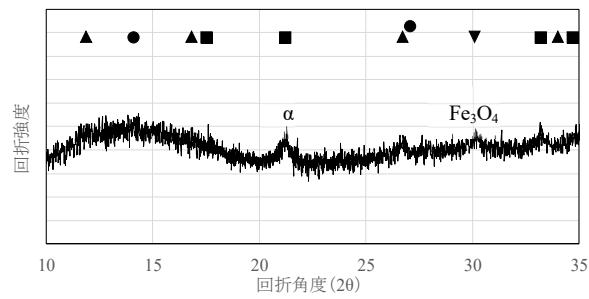


図 5-2 XRD 分析結果の一例

表 5-1 さび組成の分析結果

sample	FT-IR				XRD			
	α	β	γ	Fe ₃ O ₄	α	β	γ	Fe ₃ O ₄
1	○			○	○			○
2	○	○		○	○	○		○
3	○	○		○	○	○		○
4	○			○	○			○
5	○	○		○	○	○		○
6	○			○	○			○
7	○			○	○			
8	○			○	○			
9	○			○	○			

5.2.2 さびの厚さ方向でのさび組成の変化

FT-IR 分析機器は、試験体のさびを部分的に削り取ったサンプルを研究室で分析する卓上型の分析機器と、現地で非破壊分析が可能な持ち運び型の分析機器とが存在するため、分析手法を検討した。それぞれの長を以下に整理した。

卓上型：

- ・写真 5-1 に示すような卓上型の測定器を用いる。
- ・錠剤法²⁾を用いることで、任意の箇所で採取したさびの分析が可能である。
- ・現地でさびを削って採取し、研究室にて錠剤を作成し、測定する。
- ・現地でさびの採取位置を計測することで、さびの厚さ方向の組成変化を計測可能である。



写真 5-1 卓上型の測定器の例

持ち運び型：

- ・写真 5-2 に示すような持ち運び型の分析機器を用いることで、現地測定が可能である。
- ・正反射法²⁾および ATR 法²⁾での分析が可能である。
- ・対象物表面のみの測定となる。
- ・さびの厚さ方向の組成変化を確認するためには、現地でさびの切削と組成分析を繰り返す必要がある



※アジレント・テクノロジー株式会社 HP より抜粋

写真 5-2 持ち運び型測定器の例

持ち運び型の分析機器を用いることで現地での分析が可能であるが、分析で得られるのは分析箇所のごく表面のさび組成であり、内部のさび組成を得ることができない。そのため、さびの厚さ方向で組成が変化しているかどうかを確認する必要があった。そこで、室内で腐食促進試験を行った試験体^りを用いて、厚さ方向の組成の変化を確認した。分析に用いた試験体は、試験環境は室内で加湿していない環境下で0～74日、その後室内の加湿した環境下で75～384日、40度の恒温室内で384～546日間、塩化ナトリウムとプロピオン酸ナトリウムを9:1の割合で混合した溶液への浸漬・曝露繰り返し試験を与えた試験体^りである。分析するさびは、写真5-3に示す局部腐食箇所において、ダイヤルゲージでさびの厚さを計測しながら、電動工具を用いて約300 μm ずつに分けて採取した。分析にはFT-IRの錠剤法を用いた。

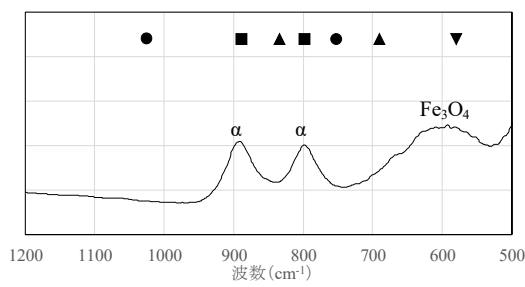
分析結果を図5-3～5-4および表5-2に示す。表層から10サンプル分(695～4515 μm)では $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 Fe_3O_4 が存在しており、地鉄付近の4サンプル(0～695 μm)では、 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 Fe_3O_4 に加え、 $\beta\text{-FeOOH}$ が存在している。このように、さびの厚さ方向の位置によって存在するさびの組成が異なっており、塩化物存在下で生成される $\beta\text{-FeOOH}$ は地鉄付近に多く存在していることが分かった。

以上のように、さび組成の分析においては、地鉄付近のさびに至るまで丁寧な採取作業が必要となる。ここで、実橋梁におけるさび組成の分析手法としては持ち運び型の分析機器を用いて、現場でさびの厚さを計測しながらさびの切削と組成分析を繰り返す「現場分析」と現場でさびの厚さを計測しながらさびを採取し、研究室で卓上型の分析機器を用いて分析を行う「室内分析」が考えられる。

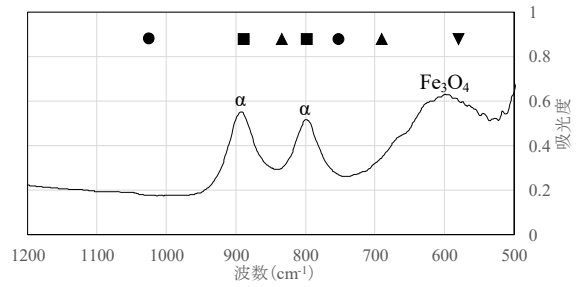
「室内分析」では現場ではさびの採取のみを行う事となるが、「現場分析」では現場でさびの採取と組成分析を繰り返す事となる。したがって、一般的に現場での作業時間は限られるため、地鉄付近まで丁寧なさびの採取作業を行うためには、現場ではさびの採取に集中し、後日「室内分析」を行うことが望ましいと考えられる。以上より、本研究で提示した腐食抑制効果の評価を行う上では、「室内分析」の実施を薦める。



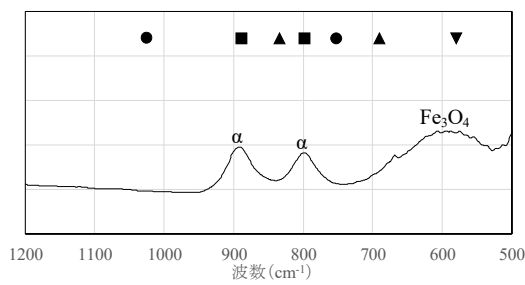
写真5-3 分析位置



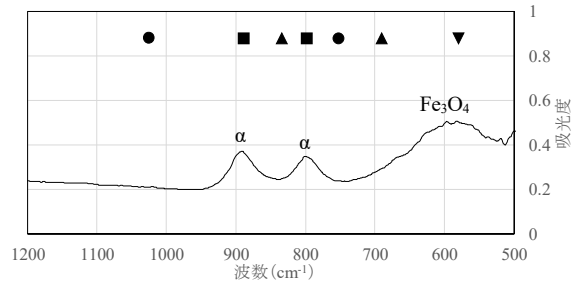
(a) 3765~4545 μm



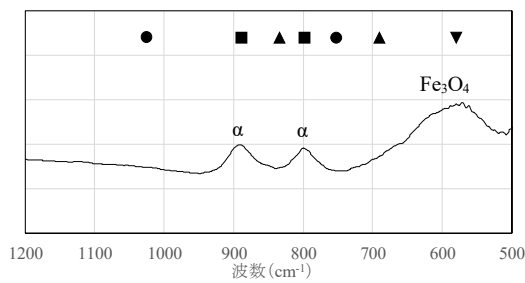
(b) 3421~3765 μm



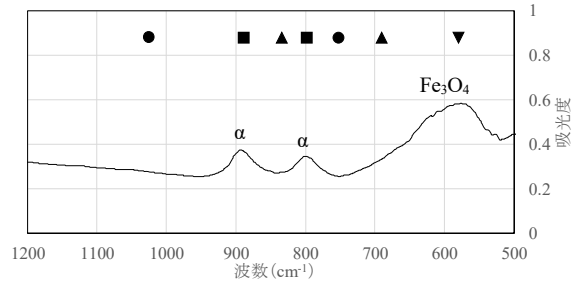
(c) 2959~3421 μm



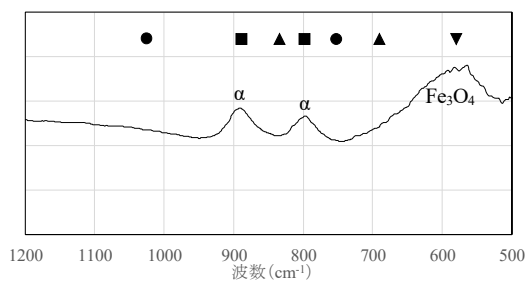
(d) 2564~2959 μm



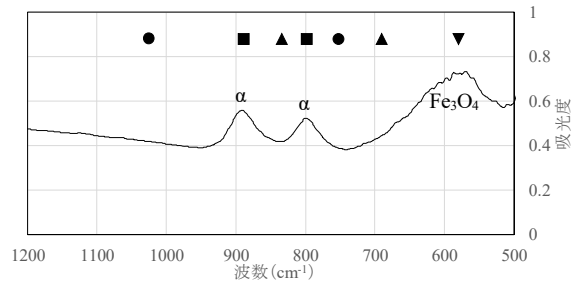
(e) 2066~2564 μm



(f) 1745~2066 μm



(g) 1490~1745 μm



(h) 1095~1490 μm

図 5-3 厚さ方向のさび組成の違い (1/2)

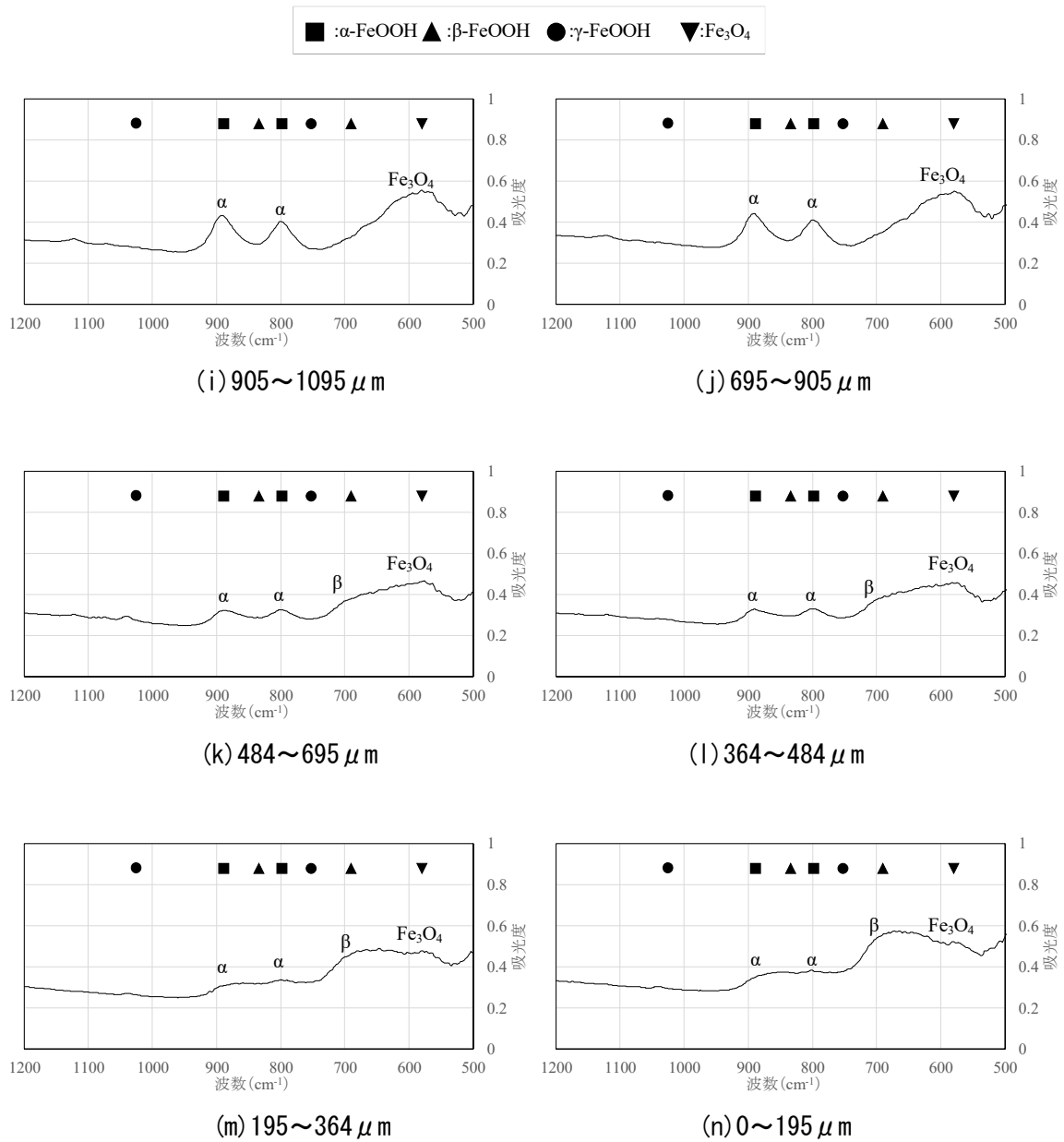


図 5-4 厚さ方向のさび組成の違い (2/2)

表 5-2 FT-IR 分析結果

さび厚(μm)	存在するさび組成			
	α-FeOOH	β-FeOOH	γ-FeOOH	Fe ₃ O ₄
3765～4515	○			○
3421～3765	○			○
2959～3421	○			○
2564～2959	○			○
2066～2564	○			○
1745～2066	○			○
1490～1745	○			○
1095～1490	○			○
905～1095	○			○
695～905	○			○
484～695	○	○		○
364～484	○	○		○
195～364	○	○		○
0～195	○	○		○

5.2.3 さびの採取から分析までの時間経過の影響

「室内分析」を行う上では、現場にてさびを採取した後、室内で分析するまでに時間を要することから、さびの採取から分析までどの程度までの時間経過が許されるのか検討した。ここでは、室内での腐食試験を行った試験体りの同一サンプルから採取したさびを採取直後（10分以内）と採取後27日経過後にそれぞれ分析した。採取後のさび粉末は、実橋梁への適用時のさびの簡易な保管方法を想定し、デシケーター等を用いるのではなく、採取したさび粉末を薬包紙に包んだ上で、食品用ラップフィルムに包み、さらに密閉袋の中に入れて保管した。分析結果を図5-5に示す。採取直後と27日経過後の分析結果はいずれもα-FeOOH、β-FeOOHおよびFe₃O₄が存在する同様のものではあった。これより、さびの採取後1ヶ月程度経過しても大きな変化は無いことから、採取後数日程度で分析を行えば、分析結果に影響はない。

5.2.5 さびの採取方法

前述のとおり，鋼材に生成するさびは厚さ方向で組成が異なっている場合があるため，写真 5-5 に示すように，ダイヤルゲージを用いてさびの厚さを計測しながら，電動工具によってさびを削り，採取することとした。



写真 5-5 さびの採取方法

5.3 実橋梁調査

5.3.1 対象橋梁および調査手法

対象橋梁は，以前は凍結防止剤として塩化ナトリウムを散布していたが，調査の3年前より塩化ナトリウムに防錆剤を添加して散布するという，凍結防止剤の変更が既になされている橋梁とした．対象橋梁は中部地方の海岸から約 3km の場所に位置していることから，飛来塩分の影響は小さいものと考えられる．調査日は 2018 年 6 月であり，冬期の凍結防止剤散布が終了して 4 ヶ月程度経過した時点で調査を行っている．対象橋梁では漏水部のみ腐食が進行していたが，全体的には健全な状態であった．

分析箇所は，漏水によって腐食が生じている箇所とし，A～E 点の 5 箇所ではダイヤルゲージと電動工具を用いて，厚さ計測と削りを繰り返しながら表層から地鉄までさびを採取しており，F～I 点の 4 箇所では浮きさびのみを採取した．採取位置を以下に示し，採取位置の写真を写真 5-6 に示す．

- A 地点：支承上の主桁フランジ上面
- B 地点：支承上の主桁フランジ上面（A 点とは別の部材）
- C 地点：主桁の桁端切り欠き部
- D 地点：ピンチプレート
- E 地点：支承
- F, G, H, I 地点：主桁の桁端切り欠き部の浮きさび

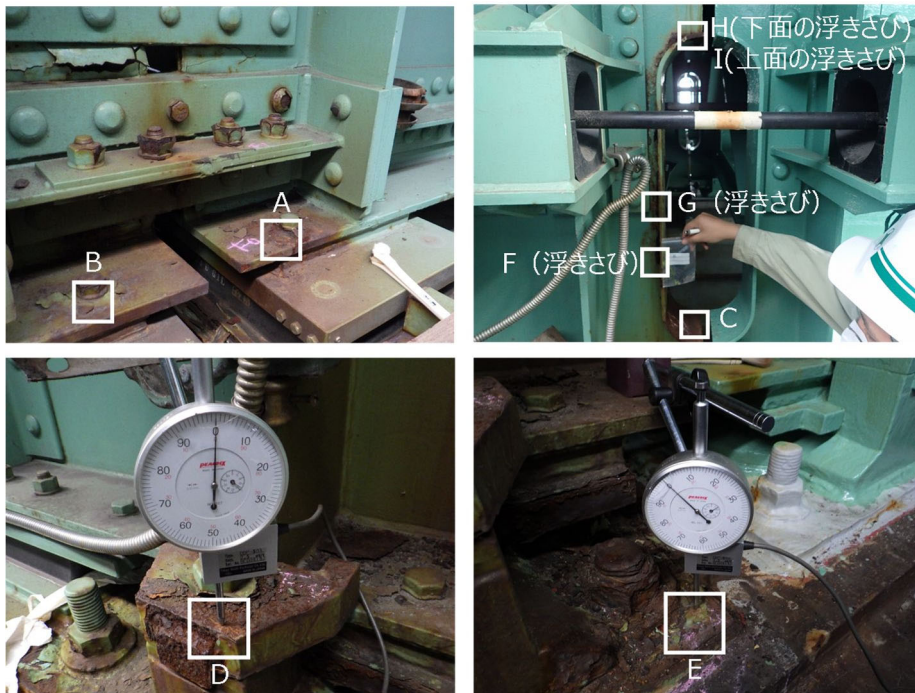


写真 5-6 さび採取位置

5.3.2 調査結果

(1) FT-IR 分析結果

分析結果のサンプルとして C 地点の分析結果を示す。サンプルの採取位置を写真 5-7 に示し、測定結果を図 5-6 に示す。表層では、 α -FeOOH、 β -FeOOH、 γ -FeOOH が存在しており、地鉄付近では α -FeOOH、 γ -FeOOH がそれぞれ存在している事が分かる。



※ダイヤルゲージ設置位置から採取

写真 5-7 さび採取位置 (C 地点拡大)

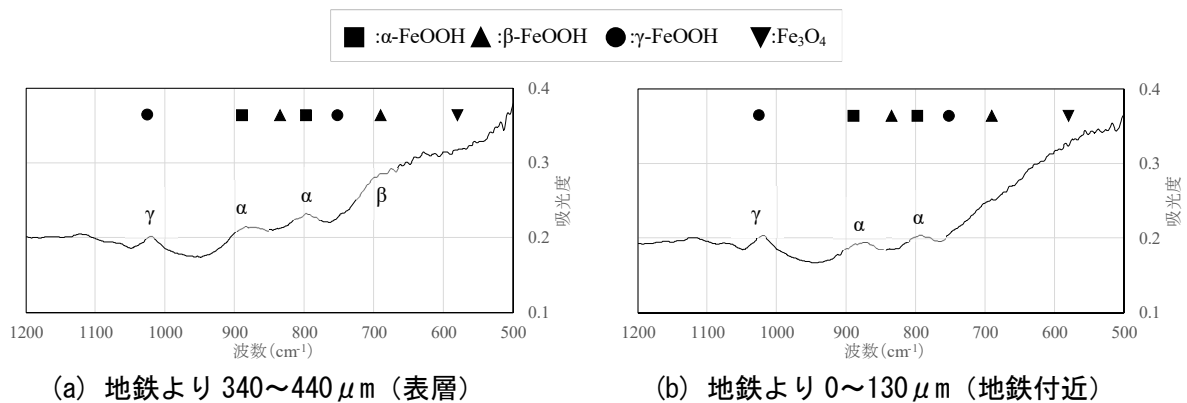


図 5-6 実橋梁の FT-IR 分析結果 (C 地地点)

同様の分析を他のサンプルでも実施した分析結果を表 5-3 に示す。サンプル名の数値は、1 が表層で数字が大きくなるほど地鉄に近づいていることを示している。いずれの分析箇所においても、 α -FeOOH が存在しており、 β -FeOOH、 γ -FeOOH、 Fe_3O_4 は箇所によって有無が異なる。塩化物に起因する β -FeOOH に着目すると、さびを表層から地鉄まで採取した A~E のいずれの地点においても地鉄付近では β -FeOOH は存在しなかった。 β -FeOOH が存在したのは、表層付近の 9 箇所のみであった。特に A 地点、C 地点、E 地点では、表層付近では β -FeOOH が存在していることから、過去には β -FeOOH が生じるような環境であったと考えられる。一方で、地鉄付近には β -FeOOH が存在しないことから、防錆剤の添加によって β -FeOOH が生成されなくなったと考えられる。第 3 章で構築した評価法より、 β -FeOOH が存在しないことは、腐食が抑制されていることを示しているため、防錆剤の添加により、腐食が抑制されていると評価された。

対象橋梁で表層のみ β -FeOOH が生成されていたメカニズムとして、第 3 章での要素試験、および本調査の結果から、図 5-7 に実橋梁における時間経過と防錆剤の添加にともなうさび組成の変化過程を想定した図を示す。腐食初期では、塩化物系凍結防止剤を含む漏水により、 β -FeOOH を含むさびが生成されたと考えられる (図 5-7(b))。その後もさびが生成され、徐々にさび層は厚く成長する (図 5-7(c))。ここで、実橋梁では、湿度は本研究の試験環境ほど高くなく、風による乾燥も受けるため、さび表層は乾燥時間が長いと考えられる。一方中層以下では、さびが保水するため、水を含んだ状態が長いと考えられる。したがって、中層以下では β -FeOOH が生成されても Fe_3O_4 に還元されるが、表層では還元されず、 β -FeOOH のまま残存したと考えられる (図 5-7(d))。その後も腐食が進行し、中層の Fe_3O_4 を含む層が成長する (図 5-7(e))。したがって、凍結防止剤に防錆剤を添加する前の時点では、表層に加え、地鉄付近でも β -FeOOH が存在していたと予測される。その後、凍結防止剤に防錆剤を添加したことにより、 β -FeOOH が生成されなくなったため、調査時点では地鉄付近に β -FeOOH が存在しなかったと考えられる (図 5-7(f))。このようなメカニズムによって、本研究で対象とした実橋梁では、表層付近にのみ β -FeOOH が生成されていたと考えられる。A 地点、C 地点、E 地点において、 β -FeOOH が存在する箇所でも Fe_3O_4 が存在しなかったことは、この仮説を裏付ける。また、表層お

よび中層で β -FeOOH が生成されていた C 地点では、いずれの層でも Fe_3O_4 が存在しないこと、および A 地点、E 地点よりもさび厚が薄いことから、防錆剤の添加前に図 5-7 (b) ~ (c) の段階にあり、中層でもそれほど保水しにくい環境にあったと考えられる。

なお、5.2.2 で述べた室内試験におけるさびの組成分析では、表層付近では β -FeOOH が存在しておらず、実橋梁とは異なる結果であった。これは、試験の大半が 74% 以上の高湿度で実施されていること、および 1 日に 1 分間の溶液への浸漬を行っていることから、表層付近でも保水しやすく、地鉄付近で生成された β -FeOOH が、表層付近でも還元されて Fe_3O_4 になっていたと考えられる。

表 5-3 FT-IR 分析結果

サンプル名	採取位置厚さ(μm)	α -FeOOH	β -FeOOH	γ -FeOOH	Fe_3O_4
A-1	表面の浮きさび	○	○	○	
A-2	805~1104	○		○	○
A-3	欠測	○		○	○
A-4	欠測	○		○	○
A-5	欠測	○			○
A-6	欠測	○			○
B-1	表面の浮きさび	○		○	○
B-2	58~248	○		○	○
B-3	0~58	○		○	
C-1	340~440	○	○	○	
C-2	130~340	○	○	○	
C-3	0~130	○		○	
D-1	表面の浮きさび	○		○	
D-2	80~180	○		○	
D-3	0~80	○		○	
E-1	表面の浮きさび	○	○	○	
E-2	2570~3030	○	○	○	
E-3	2090~2570	○	○	○	
E-4	1880~2090	○		○	○
E-5	1730~1880	○		○	○
E-6	1590~1730	○		○	○
E-7	1370~1590	○		○	○
E-8	1120~1370	○		○	○
E-9	810~1120	○		○	○
E-10	390~810	○			○
E-11	60~390	○			○
E-12	0~60	○			○
F	表面の浮きさび	○	○	○	
G	表面の浮きさび	○	○	○	
H	表面の浮きさび	○		○	
I	表面の浮きさび	○	○	○	

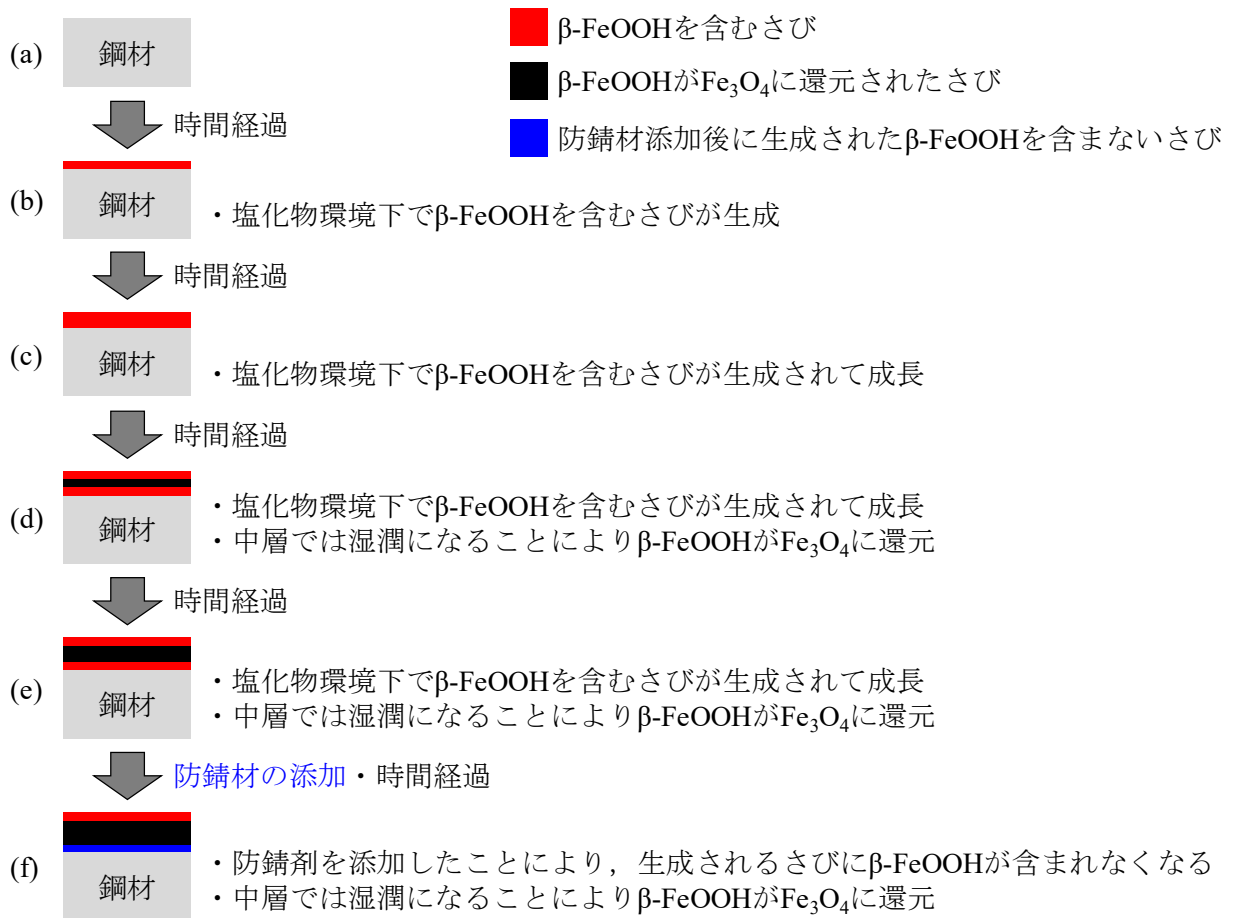


図 5-7 実橋梁における時間経過と防錆剤の添加にともなうさび組成の変化過程の想定図

(2) XRD 分析との比較

C 地点について、XRD でも同様の分析を行った結果を図 5-8 に示す。表層では α -FeOOH、 β -FeOOH、 γ -FeOOH が、地鉄付近では α -FeOOH、 Fe_3O_4 が検出された。なお、地鉄付近の 27 付近でピークが存在しているが、 β -FeOOH と γ -FeOOH のいずれによるピークかが判断できないため、ここでは未検出扱いとした。試験体での分析結果と同様に、FT-IR 分析と XRD 分析とでは、 β -FeOOH の分析結果は同じであった。

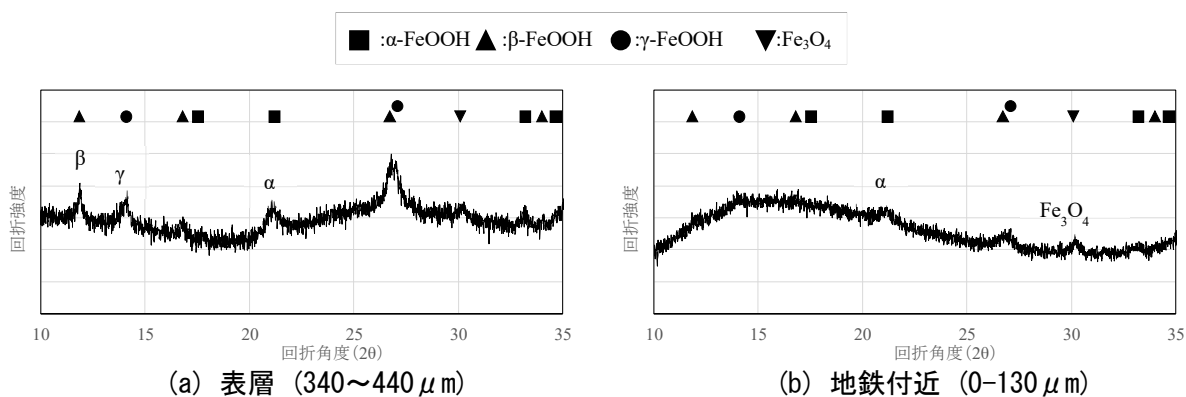


図 5-8 実橋梁の XRD 分析結果 (C 地点)

(3) さび中の元素分析

SEM-EDX を用い、X 線の照射により励起された特性 X 線のカウント数から、各元素の濃度を算出した。なお、濃度は元素の質量数に依存する質量濃度ではなく、原子の個数の濃度である原子数濃度で示している。分析結果のサンプルを図 5-9 および表 5-4 に示す。

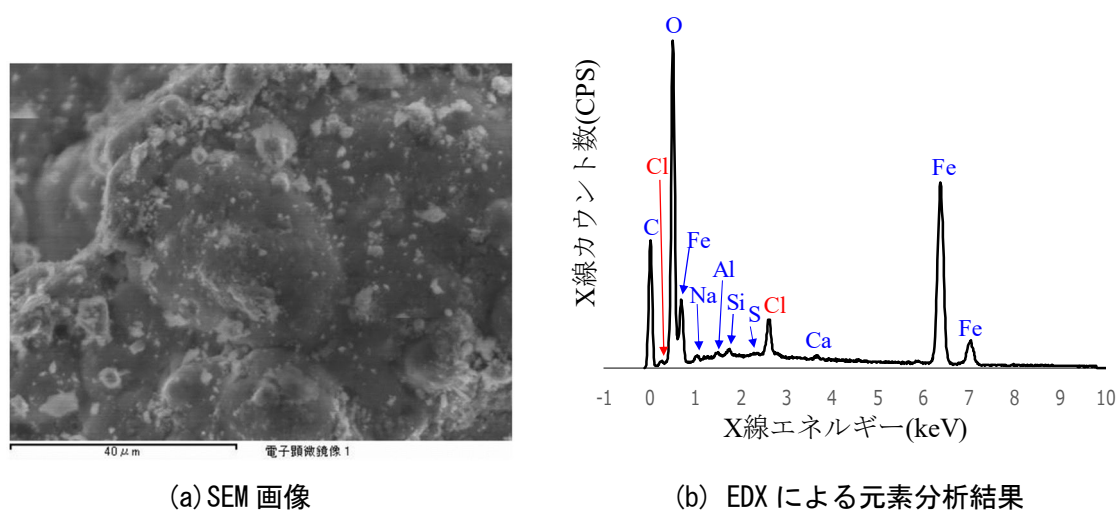


図 5-9 実橋梁地鉄付近の SEM/EDX 結果のサンプル

表 5-4 実橋梁地鉄付近の SEM/EDX 結果のサンプル

元素	原子数濃度
C	8.23%
O	63.59%
Na	0.21%
Mg	0.00%
Al	0.00%
Si	0.13%
P	0.16%
S	0.13%
Cl	0.44%
Ca	0.22%
Mn	0.10%
Fe	26.77%

表層では β -FeOOH が生成され、中層及び地鉄付近では β -FeOOH が生成されていない C 地点の元素分析結果を表 5-5 に示す。各層で 7~8 点の分析を行った結果、塩素含有量は最大で 3.15%、最小で 0.00%であった。測定結果のばらつきが大きいので、各層での塩素含有量の最大と最小を除いて平均を取ると、表層では 0.23%、中層では 0.14%、地鉄付近では 0.09%であり、地鉄に近づくほど塩素の量が少ない傾向にあった。ここで、対象橋梁で散布している凍結防止剤は塩化ナトリウムに 1%防錆剤を添加したものであるため、散布材料のほとんどが塩化ナトリウムであり、塩素とナトリウムはほぼ同量が散布されている。そのためナトリウムに着目すると、表層では 0.39%、中層では 0.76%、地鉄付近では 0.74%であり、表層では含有量が比較的少なく、中層及び地鉄付近では多い結果であった。これは、さびのイオン選択透過性⁴⁾に基づく現象であると考えられる。イオン選択透過性とは、 Na^+ 等のカチオンもしくは Cl^- 等のアニオンの、いずれを透過しやすいのかを表す指標である。大気中で一般に生成されるさびのうち、 Fe_3O_4 はイオンの選択透過性を示さないが、 α -FeOOH、 β -FeOOH、 γ -FeOOH はアニオン選択透過性を示し、その選択透過性は α -FeOOH < γ -FeOOH < β -FeOOH の順に強くなる傾向にある。したがって β -FeOOH はアニオン選択透過性が強いため、 Cl^- 等を透過しやすく、 Na^+ 等を透過しにくい性質を持っている。また、 α -FeOOH のイオン選択透過性は、さびに吸着するイオンの影響を受けることが報告されており、 PO_4^{3-} や MoO_4^{2-} 等が吸着している場合には、カチオン選択透過性を示すため、 Cl^- を透過しにくい性質を持つ。対象地点の調査結果において、さび中の塩素の量がナトリウムよりも少なく、その傾向が地鉄に近づくほど強くなるのは、防錆剤の添加によりアニオン選択透過性の強い β -FeOOH が生成されなくなった事に加え、防錆剤に含まれるイオンの影響等によって、 α -FeOOH のカチオン選択透過性が強くなり、 Cl^- が透過されにくくなることにより、 Cl^- が地鉄まで到達する量が減少しているためと考えられる。また、通常塩化物存在下では、1.2.1 に示したように、腐食反応により地鉄付近に Cl^- が濃縮⁵⁾することが知られているが、防錆剤の添加によってこの反応が抑制されていると考えられる。

表 5-5 塩素含有量調査結果 (C 地点)

分析箇所	分析結果		最大最小を除いた平均	
	塩素	ナトリウム	塩素	ナトリウム
表層 440μm ～ 340μm	0.44%	0.21%	0.23%	0.39%
	0.24%	0.58%		
	0.00%	0.43%		
	0.11%	0.33%		
	0.16%	0.22%		
	0.27%	0.49%		
	0.18%	0.39%		
中層 340μm ～ 130μm	1.95%	0.48%	0.14%	0.76%
	0.13%	0.71%		
	0.03%	0.65%		
	0.31%	1.19%		
	0.12%	0.78%		
	0.09%	0.74%		
地鉄付近 130μm ～ 0μm	0.04%	0.91%	0.09%	0.74%
	3.15%	0.29%		
	0.07%	0.58%		
	0.53%	0.53%		
	0.07%	0.61%		
	0.03%	0.75%		
	0.10%	0.82%		
	0.10%	0.99%		
	0.11%	0.93%		

C 地点と同様に、A 地点および B 地点についても元素分析を行い、各層の最大と最小を除外した平均値を、さびの組成分析結果とあわせて表 5-6 に示す。

表層には β -FeOOH が存在し、それ以外の箇所では存在しなかった A 地点の塩素含有量は、表層では 0.71% と高く、地鉄に近づくほど低くなる傾向にあった。また、C 地点と比較すると、全体的に塩素含有量が高い傾向にある。これは、A1 から A4 までは、比較的アニオン選択透過性の高い γ -FeOOH が存在しており、Cl⁻の移動が比較的容易であるためと考えられる。また、A 地点全体のさび厚は 1104μm であり、C 地点の倍以上の厚さとなっているが、地鉄付近の塩素含有量は C 地点と同程度であり、地鉄付近の塩素含有量はさび厚の影響を強く受けないことが分かる。

いずれの場所でも β -FeOOH が存在しなかった B 地点の塩素含有量は、B1 で 0.06%、B2 で 0.06%、B3 で 0.21% であり、地鉄付近で最も高い結果となり、他の 2 点とは異なる傾向であった。これは、上述した腐食反応による塩素の濃縮によるものと考えられる。

以上より、防錆剤の添加によるさび組成の変化により、地鉄付近に塩素が到達しにくくなっていることが明らかとなった。また、地鉄付近の塩素含有量に着目すると、A 地点で 0.14%、B 地点で 0.21%、C 地点で 0.09% と、それぞれのナトリウム含有量と比べてもの半分以下であり、ほとんど存在してい

ない。いずれの地鉄付近でも β -FeOOH が存在しないことから、さび中の塩素含有量が 0.2%程度であれば、防錆剤が添加されている環境下では β -FeOOH が生成されない事が明らかとなった。

表 5-6 元素分析結果とさび組成

サンプル名	採取位置厚さ	元素含有量		存在するさび組成			
		塩素	ナトリウム	α -FeOOH	β -FeOOH	γ -FeOOH	Fe ₃ O ₄
A-1	表面の浮きさび	0.71%	0.64%	○	○	○	
A-2	805~1104	0.37%	0.69%	○		○	○
A-3	欠測	0.40%	0.72%	○		○	○
A-4	欠測	0.24%	0.98%	○		○	○
A-5	欠測	0.10%	0.59%	○			○
A-6	欠測	0.14%	0.75%	○			○
B-1	表面の浮きさび	0.06%	0.47%	○		○	○
B-2	58~248	0.06%	1.16%	○		○	○
B-3	0~58	0.21%	0.42%	○		○	
C-1	340~440	0.23%	0.39%	○	○	○	
C-2	130~340	0.14%	0.76%	○	○	○	
C-3	0~130	0.09%	0.74%	○		○	

5.4 5章の結論

本章では、実橋梁における凍結防止剤の変更による腐食抑制効果を明らかにすることを目的に、実橋梁での調査手法を検討した上で、塩化物系凍結防止剤に防錆剤を添加して散布した実橋梁の調査を行った。その結果、以下の結論が得られた。

- 1) 塩化物に防錆剤を添加した凍結防止剤を散布している実橋梁の調査を行った結果、表層付近では β -FeOOHが存在していたが、地鉄付近では β -FeOOHが生じていない箇所が複数存在していた。これより、過去には β -FeOOHが生じるような環境であったが、防錆剤の添加によって β -FeOOHが生成されなくなったと考えられる。したがって、防錆剤によって塩化物の影響が低減されている事をさび組成の観点から明らかとした。
- 2) 防錆剤の添加によるさび組成の変化により、地鉄付近に塩素が到達しにくくなっていることが明らかとなった。

以上より、対象橋梁では防錆剤の添加により塩化物に起因する腐食が抑制されている事を明らかにした。

5章の参考文献

- 1) 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, 2018.11
- 2) 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.
- 3) 高井章治, 高田昇治, 永田陽子, 日影達夫, 鳥居実恵, 山本悠太, 新井重勇: SEMのEDX装置による定性・定量分析の技術向上と分析精度の検証, 名古屋大学工学研究科・工学部「技報」, Vol.14, 20-27, 2012.3
- 4) 幸英昭, 山下正人, 藤原幹男, 三澤俊平: 各種さび膜の選択的イオン透過性と耐候性鋼安定さび層の防食作用, Zairyo-to-Kankyo, 47巻, 3号, pp.186-192, 1998.
- 5) 三沢 俊平: 鉄鋼の湿食形態と腐食生成物, 日本金属学会会報, 24巻3号, 1985.

第6章 結論

6.1 本研究により得られた結論

本研究は、現在主に用いられている塩化物系凍結防止剤を、塩化物系凍結防止剤に非塩化物系凍結防止剤や防錆剤を混合した凍結防止剤に変更することによる腐食抑制効果を明らかにした上で、これら进行评估する手法を提案することを目的とした。

以下に、各章で得られた結論を総括する。

第1章「序論」では、本研究の背景として、凍結防止剤による腐食について述べた。そのうえで、研究対象とした非塩化物系凍結防止剤や防錆剤についてその概要と既往の知見をレビューした。また、凍結防止剤を変更した際にはコンクリート部材へも影響を及ぼすため、コンクリートへの影響についての既往の知見をレビューした。その上で本研究の目的について述べた。

第2章「非塩化物系凍結防止剤に関する基礎的検討」では、非塩化物系凍結防止剤の腐食に関する基礎的な検討として、非塩化物系凍結防止剤の種類による腐食抑制効果の違いを明らかにすることを目的に腐食試験を実施した。その結果、非塩化物系凍結防止剤は、塩化物系凍結防止剤よりも腐食を抑制しており、ほとんど腐食が進行しない事が明らかとなった。また、非塩化物系凍結防止剤の種類による腐食抑制効果の違いは無いことを明らかにした。これらは、あらかじめ塩化物系凍結防止剤によって腐食が進行している試験体に対しても同様であった。

凍結防止剤の変更はコンクリートのスケーリング劣化にも影響を及ぼす可能性があるため、非塩化物系凍結防止剤がスケーリング劣化に与える影響に関する基礎的検討を実施した。その結果、非塩化物系凍結防止剤の種類によってスケーリング劣化に与える影響に違いがあり、塩化物系凍結防止剤よりもスケーリング劣化を抑制できる可能性やスケーリング劣化を促進する危険性があることが明らかとなった。また、非塩化物系凍結防止剤の濃度がスケーリング劣化に与える影響は、塩化物系凍結防止剤とは異なる可能性があることが明らかとなった。そのため、非塩化物系凍結防止剤の選定にあたっては、スケーリング劣化への影響を考慮する必要がある。

第3章「凍結防止剤の変更による腐食抑制効果の評価法に関する検討」では、塩化物系凍結防止剤によって腐食が進行した鋼材に対して、非塩化物系凍結防止剤を用いた際の腐食抑制効果を明らかにすることを目的に腐食試験を実施した。その結果、既に腐食を生じた試験体であっても、非塩化物系凍結防止剤試験体への浸漬・曝露繰り返しにより、質量増加量の増加速度は、塩化物系凍結防止剤に比べて徐々に低下する傾向にあり、100日程度以降は50%程度で一定となった。また、腐食減少量は75%以上低減可能であることが明らかとなった。

さらに、腐食抑制メカニズムを明らかにすること、および腐食抑制効果の評価法を構築することを目的に、さびの組成分析を行った。その結果、試験体半面のいずれの箇所においても塩化物環境下で

生成される β -FeOOH が確認されなかった。すなわち、試験前のさび生成の段階で β -FeOOH が生成されていたと思われる箇所でも、非塩化物系凍結防止剤への浸漬・曝露繰り返しを与えた結果、 β -FeOOH は確認されなかった。また、地鉄付近の元素分析の結果、地鉄付近に塩素が存在しないことが明らかとなった。非塩化物系凍結防止剤への浸漬・曝露繰り返しにより、鋼材界面で塩素を除去できたと考えられる。これがさび組成分析で β -FeOOH が存在しなかった理由につながると考えられる。

以上より、凍結防止剤を塩化物系凍結防止剤から非塩化物系凍結防止剤に変更することで、既に腐食が生じている鋼材に対しても腐食が抑制可能であることが明らかとなった。また、非塩化物系凍結防止剤試験体の地鉄付近において β -FeOOH が確認されなかったことから、地鉄付近の β -FeOOH の有無によって、腐食抑制効果を評価できることが明らかとなった。

第4章「混合凍結防止剤の腐食抑制効果に関する検討」では、実際に実橋梁で用いられることが予測される、混合凍結防止剤による腐食抑制効果を明らかにすることを目的に、裸鋼材に対する浸漬・曝露繰り返し試験を実施した。試験環境は、気温 40 度・湿度 80%以上、および気温 5 度・湿度 90%以上の2環境とした。その結果、本試験で対象とした厳しい腐食環境下でも、非塩化物系凍結防止剤の混合によって腐食減少量を 1~2 割程度低減可能であった。防錆剤の添加では、40 度環境では腐食減少量は低減されず、5 度環境下では 5%低減された。また、非塩化物系凍結防止剤や防錆剤の混合により、局部腐食の発生が抑制された。さらに、さびの組成分析の結果、腐食速度の早い 40 度環境下では、非塩化物系凍結防止剤や防錆剤の混合により、塩化物環境下で生成される β -FeOOH の発生が抑制・分散された。腐食速度の遅い 5 度環境下では、本試験の期間では腐食の局所化が進んでいないため、 β -FeOOH の発生抑制は見られなかった。

以上より、非塩化物系凍結防止剤の混合による腐食減少量の低減および塩化物に起因する腐食抑制効果が確認された。また、防錆剤添加による腐食減少量の低減は見られなかったが、塩化物に起因する腐食の抑制には一定の効果が見られた。

第5章「凍結防止剤の変更による腐食抑制効果の実橋梁における検証」では、実橋梁における凍結防止剤の変更による腐食抑制効果を明らかにすることを目的に、実橋梁での調査手法を検討した上で、塩化物系凍結防止剤に防錆剤を添加して散布した実橋梁の調査を行った。その結果、表層付近では β -FeOOH が存在していたが、地鉄付近では β -FeOOH が存在しない箇所が複数存在していた。これより、過去には β -FeOOH が生じるような環境であったが、防錆剤の添加によって β -FeOOH が生成されなくなったと考えられる。したがって、防錆剤によって腐食が抑制されている事をさび組成の観点から明らかとした。さらに、防錆剤の添加によるさび組成の変化により、地鉄付近に塩素が到達しにくくなっていることが明らかとなった。

以上より、対象橋梁では防錆剤の添加により塩化物に起因する腐食が抑制されている事を明らかにした。

6.2 凍結防止剤の変更による腐食抑制効果およびその評価法

6.2.1 凍結防止剤の材料選定および混合割合

凍結防止剤の材料選定および混合について、本研究で得られた知見を総括すると、以下のとおりである。

- ・第2章より、非塩化物系凍結防止剤の種類による腐食抑制効果の違いは無い。
- ・第1章および第2章より、非塩化物系凍結防止剤が ASR およびスケーリング劣化に与える影響は種類によって異なり、種類によっては塩化物よりも劣化を抑制できる可能性や劣化を促進する危険性がある。
- ・第3章より、既に腐食が生じた鋼材であっても、非塩化物系凍結防止剤を用いることで腐食減少量が75%以上抑制可能である。
- ・第4章より、本研究で対象とした湿度74%以上の環境下における40度環境での325日間の試験および5度環境での275日間の試験では、非塩化物系凍結防止剤の混合による腐食減少量の低減効果は、40度環境下および5度環境下のいずれにおいても1~2割程度、防錆剤の添加による効果は40度環境下では得られず、5度環境下では5%程度となる。
- ・第4章で比較した既往の研究より、気温23度、湿度50%程度の環境下における7日間の試験では、腐食減少量の低減効果は、塩化物系凍結防止剤に非塩化物系凍結防止剤を1割混合することにより4割程度、塩化物系凍結防止剤に防錆剤を添加することにより5割以上となる。

以上より、非塩化物系凍結防止剤の種類によって、腐食抑制効果に違いは無いが、ASR やスケーリング劣化には違いがあるため、材料選定の際には腐食以外の劣化にも着目する必要がある。また、凍結防止剤を変更することによる腐食抑制効果は、鋼材が曝される環境によって異なる。つまり、実橋梁においても橋梁の架設環境や構造等により腐食抑制効果に違いが生じると考えられる。そのため、本研究で実施した要素試験のみから、非塩化物系凍結防止剤や防錆剤の最適な混合割合を決定することはできず、実橋梁での調査を行い、その知見を蓄積した上で決定する必要があると考えられる。

6.2.2 実橋梁における凍結防止剤の変更による腐食抑制効果の評価法の提案

第3章および第4章での要素試験による検討、並びに第5章での実橋梁調査手法の検討および実橋梁での調査を受けて、実橋梁における凍結防止剤の変更による腐食抑制効果の評価法を図6-1に示すとおり提案する。

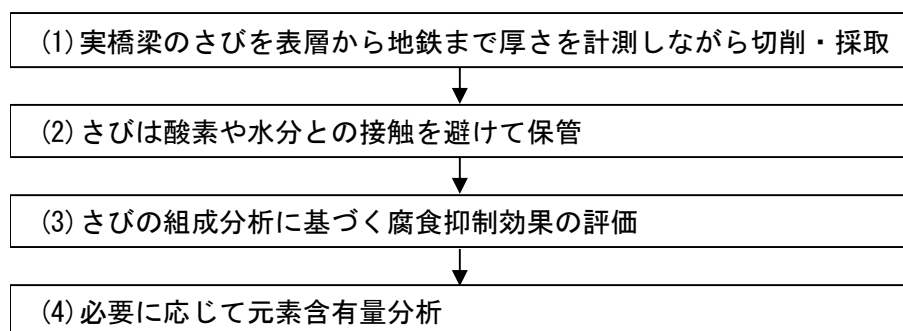


図 6-1 凍結防止剤の変更による腐食抑制効果の評価法

(1) 実橋梁のさびを表層から地鉄まで厚さを計測しながら切削・採取

橋梁に生じたさびを、さびの表層から地鉄まで厚さを計測しながら切削・採取する。厚さの計測には、ダイヤルゲージや電磁膜厚計等を用い、約 300 μ m ごとに採取する。採取には、電動工具もしくはカッターナイフ等を用いる。地鉄に達した時点で採取を終了する。

(2) さびは酸素や水分との接触を避けて保管

採取したさびの組成が、分析までの間に変化する事を避けるため、酸素や水分との接触を避けて保管する。密閉袋に入れて保管することで、1 ヶ月程度まではさびの組成を変化させずに保管が可能である。

(3) さびの組成分析に基づく腐食抑制効果の評価

採取したさびの組成分析を行い、地鉄付近に β -FeOOH が存在しない場合、塩化物に起因する腐食が抑制されていると評価する。特に、表層では β -FeOOH が存在しているが、地鉄付近では存在していない場合には、凍結防止剤の変更前には β -FeOOH が生成されるような環境であったが、凍結防止剤の変更により β -FeOOH が存在しなくなったと考えられるため、凍結防止剤の変更によって腐食が抑制されていると評価する。組成分析には、FT-IR 分析および XRD 分析を用いることが可能である。

(4) 塩素含有量分析

必要に応じて、SEM-EDX 等を用いて採取したさび中の塩素含有量を分析できる。

6.3 今後の展望

6.3.1 室内試験および実橋梁調査の蓄積

第 4 章で述べた室内試験において、試験環境によって腐食抑制効果が異なる理由について、今後更なる検討を行う事が課題である。また、裸鋼材のみならず、実橋梁で用いられている塗装鋼材および耐候性鋼材でも知見を積み重ねることが課題である。なお、これらの腐食試験を行う際の評価におい

ても、本研究で提案した手法を用いることが可能である。

また、本研究で実施した実橋梁調査は1橋のみであるため、今後実橋梁での調査を蓄積していく事が課題である。6.2.2で提案した実橋梁調査手法を用いた調査を行い、その結果を蓄積することで、橋梁の架設環境等に応じた最適な混合材料や混合割合を明らかにすることが可能となると考えられる。

6.3.2 FT-IR を用いた定量的なさびの組成分析手法の構築

本研究では主に FT-IR を用いてさびの組成分析を実施し、地鉄付近の β -FeOOH の有無を調査している。一方で、分析は定性的な判断に留まっており、各さび組成の含有量については明らかにできていない。含有量を定量的に分析することで、より詳しい腐食抑制効果が明らかになると考えられるため、FT-IR 分析を用いた定量分析手法を構築することが課題である。

謝辞

本論文は、岐阜大学大学院工学研究科 生産開発システム工学専攻 博士後期課程在籍中に行った研究の成果をまとめた物であります。

本研究を進めるにあたり、指導教員である岐阜大学工学部社会基盤工学科木下幸治准教授には、テーマの選定から実験・分析の実施，論文作成に至るまで，終始丁寧なご指導を賜りました。また，私が社会人であるという状況にご配慮いただき，ご指導いただく時間も土日祝日を厭わず，また夜間にもご指導いただきました。感謝申し上げますとともに，今後とも変わらぬご指導ご鞭撻を宜しくお願い申し上げます。岐阜大学工学部社会基盤工学科 内田祐市教授をはじめとするコンクリート研究会の皆様には，コンクリートの研究では無いにもかかわらず，研究進捗の節目にてご指導いただきましたこと，感謝申し上げます。

本研究における各種実験・分析は，所属した複合構造研究室の皆様をサポートいただいで実施することが出来ました。特に腐食班の蓮池里菜氏，矢野義知氏，馬場梨瑛氏，竹尾拓真氏には，実験・分析が滞りなく進むよう数多くのご協力を頂きました。また，博士前期課程の同期であった大森慎也氏，荒川慎平氏には，折に触れて研究への意見や励ましを頂きました。厚く御礼申し上げます。

私の社会人博士課程としての学位取得に関して，株式会社興栄コンサルタントの小野優会長，小野慶太社長には，進学を許可頂くとともに，在学中は多大なるご支援を頂きました。今後はこの経験を活かし，さらなる研鑽に励みたいと考えております。

ここで書き表せなかった数多くの関係者の皆様にも心より感謝申し上げます。

最後に，学位取得のために家を不在にすることが多くて迷惑をかけたにも関わらず，私が研究に専念できるよう協力し，最後まで温かく応援してくれた妻と2人の子供たちに感謝いたします。また，心から応援して頂いた両親にも感謝いたします。