

9 6 1 2 道路融雪剤に関する研究

助成研究者：初鹿 敏明(山梨大学 工学部)
 共同研究者：鈴木 喬(山梨大学 工学部)
 杉田 静雄(サンエス研究所)
 小林 均(シリカ研究所)

目的 冬期、寒冷地における高速道路や一般道路の自動車運行の安全性の確保のために、これらの地域では道路融雪剤とスリップ防止用砕石の同時散布されているが、これにより生成する塩泥が引き起こす車体の腐食・防錆対策が、最近問題とされるようになってきた。

これまで、寒冷地の交通機関において使用されてきた各種融雪剤について融雪能力、使用条件、管理などに関する系統的調査から、国内において使用される道路融雪剤は、スパイクタイヤの使用が禁止された昭和63年以降急激に散布量が増しているが、そのほとんどは安価な塩化ナトリウムで、その他塩化カルシウムなども塩と混合して使用する場合が多く、例外として札幌市において高価なCMA(Calcium・Magnesium Acetate)が環境問題を考慮して使用されているにすぎない。

本研究は、この問題の持つ多面性を考慮し、我が国における塩およびにがり関連製品の新しい用途としての重要性に注目した除雪、融雪剤の研究により効果的で、かつ地球環境とも共生できるような道路融雪剤を開発することを目的とする。

方法 自動車の運行確保のために散布される塩泥が二次的に引き起こす車両腐食は、タイヤの弾き飛ばす砕石による塗装の損傷・剥離した外面鋼板部分に生じる腐食と水分が凝縮しやすい車体構造上の鋼板接合部において発生する腐食に大きく分けられる。車体に付着した塩泥は、運行中あるいは車庫に保管中に塗料被膜と金属板の接合部や構造隙間部に浸透・濃縮することにより各種の腐食を発生させる。これらの腐食は局部腐食と呼ばれ、糸状腐食、膨れ腐食、孔食および隙間腐食である。そこで、今回は塩化ナトリウムを主とする道路融雪剤に起因する車体の鋼板接合部において発生する腐食の機構について電気化学的に調べることにした。さらに、亜鉛鋼板の耐食性についても検討した。

結果 車体の隙間部に発生する腐食を想定して、飽和食塩水中の鉄板の浸漬実験において、鉄板上に生成した錆の化合物はX線回折により非晶質の四三酸化鉄と水酸化鉄の混合物であった。また、同様にして分極曲線をポテンシオ・ガルバナスタットにより測定したところ、アノード支配の分極挙動を示した。さらに、CMAを添加した時の分極曲線はアノード分極に影響が見られ、CMAはpHを高めて、腐食を抑制する効果があることが判明した。これに対して、耐食性に優れた亜鉛めっき鋼板の腐食電位はかなり貴な電位に移行し、亜鉛による鉄の腐食作用を抑制する機構が確かめられた。

以上の結果から、防錆対策には鉄表面においてpHを高めるアルカリ化合物の融雪剤を選ぶか、異種金属めっき被膜で被覆した鋼板を使用することが得策であることが分かった。

9 6 1 2 道路融雪剤に関する研究

助成研究者：初鹿 敏明 (山梨大学 工学部)
共同研究者：鈴木 喬 (山梨大学 工学部)
杉田 静雄 (サンエス研究所)
小林 均 (シリカ研究所)

1. 研究目的

経済の発展によるモータリゼーションの進展ともない、四通八達した高速道路や一般道路の冬期、寒冷地における自動車運行の安全性の確保のために、道路の除雪、融雪および凍結防止は重要な問題になっている。北米および中北欧を中心とした諸外国ではすでに多くの研究や特許がなされているが、我が国においては自動車の輸出が盛んになるにつれて、これらの地域での凍結防止剤とスリップ防止用碎石の同時散布により生成する塩泥が引き起こす二次的影響である車体の腐食・防錆対策が、最近研究されるようになってきた。

しかしながら、これらの対策が環境破壊などの問題との結び付きを考慮した場合、まだ十分研究されたとは言い難い。

本研究では、この問題の持つ二次的影響などの多面性と国際性を考慮し、また我が国における塩分およびにがり関連製品の新しい用途としての重要性に注目した除雪、融雪剤の研究により省資源、省エネルギーの立場からも効果的で、かつ地球環境とも共生できるような新しい道路融雪剤を開発することを目的とする。

これまで、寒冷地の道路管理者により使用されてきた各種融雪剤について融雪能力、使用条件、管理などに関する系統的調査を行い、内容を解析、分類して、これからの実験課題を設定した。その結果、国内において使用される道路融雪剤は、スパイクタイヤの使用が禁止された昭和63年以降急激に散布量が増しているが、そのほとんどは安価な塩化ナトリウムで、その他塩化カルシウムなども塩分と混合して使用する場合が多く、例外として札幌市において高価なカルシウム・マグネシウムアセテート（CMA）が環境問題を考慮して使用されているにすぎない。自動車の運行確保のために散布される塩泥が二次的に引き起こす車両腐食は、タイヤの弾き飛ばす碎石による塗装の損傷・剥離した外面鋼板部分に生じる腐食と水分が凝縮しやすい車体構造上の鋼板接合部の閉塞隙間において発生する腐食に大きく分けられる。運行中あるいは車庫に保管中に、車体に付着した塩泥は、塗料被膜と金属板の接合部や構造隙間に浸透・濃縮することにより発生する腐食は局部腐食と呼ばれ、糸状腐食、膨れ腐食、孔食および隙間腐食に分類されている。これまでも自動車の防錆対策として鋼板材料についての各種の腐食試験法はできるだけ実際の腐食環境に整合するように工夫されているが、実車と試験結果との相関性が低く、現在もお検討

がなされている。

そこで、今回は塩化ナトリウムを主とする道路融雪剤に起因する車体の鋼板接合部における腐食機構について電気化学的に調べることにした。さらに、亜鉛めっき鋼板の耐食性についても検討した。

2. 研究方法

2. 1 道路融雪剤の種類

これまで、日本道路公団などの道路管理者によって使用されてきた融雪剤は主に塩化ナトリウム、塩化カルシウムと塩化マグネシウムなどの塩化物である。この他、塩化物に代って諸外国で開発されてきたカルシウム・マグネシウム・アセテート（CMA）の酢酸系のものと空港などにおいては尿素、エチレングリコールがあるが、これら全体からみると少量である。

1) 塩化物系融雪剤

塩化ナトリウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム

2) 酢酸系融雪剤

酢酸カリウム、カルシウム・マグネシウム・アセテート（CMA）

3) その他、有機系融雪剤

尿素、エチレングリコール

それぞれの融雪剤はその特性を十分発揮できるように道路管理者によって効率的な使用方法が研究されているが、やはり経済的で、安定している輸入天日塩が最も多く使用されているようである。各種の融雪剤の特性を表1に示す。

表-1 融雪剤の特性

| 融雪剤 | 形状 | 最低到達温度 | 濃度 | 溶解熱 |
|----------|----|--------|-----|------|
| 塩化ナトリウム | 粒状 | -21°C | 23% | 吸熱反応 |
| 塩化カルシウム | 薄片 | -51°C | 32% | 発熱反応 |
| 塩化マグネシウム | 薄片 | -32°C | 21% | 発熱反応 |
| 尿素 | 粒状 | -12°C | 32% | 吸熱反応 |

| | | | | |
|--------------------|----|--------|-----|------|
| エチレングリコール | 液状 | -54° C | | |
| カルシウム・マグネシウム・アセテート | 粒状 | -25° C | 33% | 発熱反応 |
| 酢酸カリウム | 液状 | -60° C | 50% | 発熱反応 |

これらの融雪剤のうち、塩化カルシウムや酢酸カリウムは即効性で、散布直後から融雪効果が現れるが、塩化ナトリウムやCMAはやや遅れて現れることが知られている。また、道路の温度により効果が半減したり、形状によっては飛散してしまうこともある。これらの特性にしたがって他のものと混合したり、散布時期を調整して使用することもある。

しかしながら、スパイクタイヤの使用が禁止されて以来、スタッドレスタイヤの普及に伴い道路維持管理上で表1に示すような融雪剤の使用量が増大するにつれて、二次的影響も現れて、特に塩害が社会的に大きな問題となってきた。通行する車両は言うまでもなく、道路本体と周辺の建物や植生に及ぼす影響も年々顕在化してきたことから、欧米で開発された各種の組成のCMAが、日本でも塩分に代る融雪剤として多くの期待を集めている。各種の試験研究から有効性が認められたことから、ますます塩分の代替薬剤としてその重要性が増しているCMAの特長はおよそつぎのようである。

- 1) CMAは他の融雪剤に比べて、金属に対する腐食性は低く、植生に対しても影響が少ない。
- 2) 吸湿性が高く、保管が難しい。
- 3) 塩分と同等の融雪効果を発揮するには倍量が必要である。
- 4) CMAの経費は塩分の10~20倍かさむ。
- 5) CMAの粒は球形で転がりやすく、粉末が飛散しやすい。
- 6) 塩分に比べて緩慢な効き方であるが、持続性がある。

以上のことから、新しい道路融雪剤の研究の動向としては融雪効果も重要ではあるが、二次的影響を考慮すると、塩分に代ってCMAなどの酢酸系の融雪剤が期待されていることが分った。また、CMAは期待されている融雪効果とともに、まだ解決されていないいくつかの問題を抱えていることも判明した。

そこで、本研究においては、塩泥による車体腐食を調べるために鉄、亜鉛めっき鋼板を試料として使用するとともに、CMAの金属に対する腐食性を電気化学的に調べることにした。

2.2 金属材料と実験

自動車車体の腐食は道路上での融雪・凍結防止のために散布される薬剤により、フェンダーやドアのヘム部やトランクルームのコーナー部に多くみられ、外観を損ねるだけな

く、車体の強度を低下させて安全な運行に支障をきたすために、カナダ、ノルウェーではかなり厳しい規制が制定されている。そのため、自動車業界においては規制基準を満たすために、また、軽量化を進めるためにも亜鉛めっきをベースとする防錆薄板化鋼板やカチオン電着塗装などを採用して、これに対処している。しかしながら、これらの材料の耐塩性を試験する実環境の再現と促進試験の方法がまだ確立していないため、各研究機関において統一的な方法が試みられている。ここでは、あるメーカーで車体鋼板として、現在採用されている亜鉛めっき鋼板を試料としてポテンシオ・ガルバノスタットにより分極曲線を測定し、その耐塩性を電気化学的に調べ、従来の塩水噴霧試験 (S S T, J I S Z-2371) による結果と比較検討した。さらに、車体の構造隙間部における局部腐食の発生と成長過程を鉄試料について基礎的に調べることにした。

実験はFig. 1に示すような電気化学装置を組み立てて、隙間構造の閉塞部を想定して窒素雰囲気中で行った。

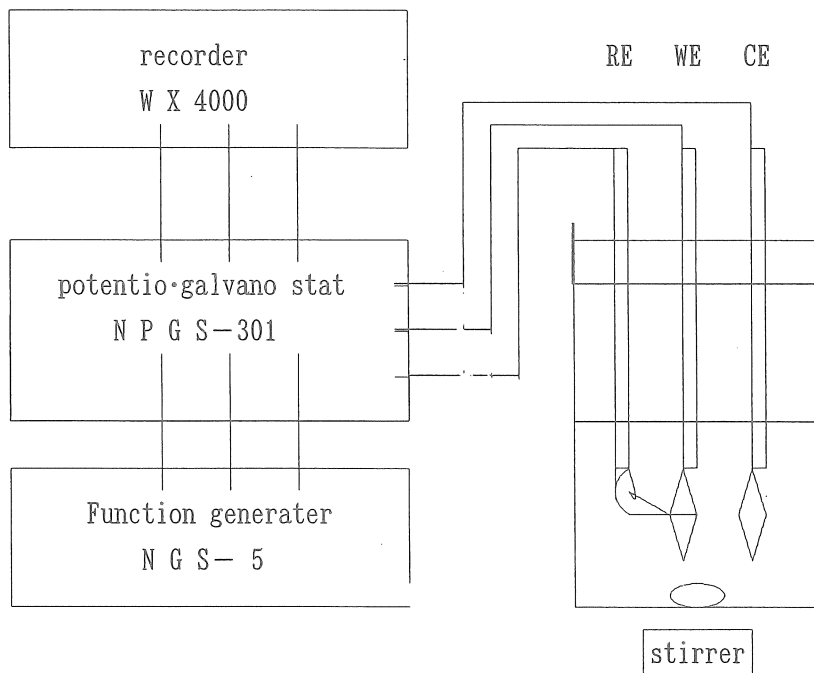


Fig. - 1 実験装置

実験方法は車体構造の隙間部に浸透・凝縮して飽和した塩分による鉄の腐食を想定し、その成長過程について調べた。まず、1 cm四方に切出した鉄片にリード線をハンダ付けした後、絶縁性のフロンテックスを塗付して乾燥させた。実験の開始直前に、研磨機によりエメリーペーパーにより 400番まで湿式研磨して、試料表面を調製した。水洗、アルコール

ル洗浄した後、予め窒素をバブリングして用意しておいた飽和の塩化ナトリウム溶液の入ったガラス製試験槽に試料をセットする。記録計に接続した試料の電極電位の経時変化から、鉄の腐食反応の平衡電位 (E_0) が銀-塩化銀参照電極から求められた。平衡電位に到達した後、白金板を対極としてポテンシオ・ガルバノスタットにより電位走査速度20mV/mで試料のアノードおよびカソード分極曲線を測定した。測定された分極曲線のアノードおよびカソード分極曲線の2つの接線の交点から求められた腐食電流密度 ($i_{corr.}$) から、腐食速度を比較・検討した。また、同様にして試験槽中に溶解したCMAによる鉄の腐食に対する添加効果を測定した分極曲線における分極挙動の変化から調べた。なお、CMAの添加量は、一般道路に散布される融雪剤の量 (40g/m^2) を基準とした。

次に、車体の外部鋼板に飛び散ったスリップ防止用の碎石による塗装被膜の破損部において発生する被膜下の腐食を想定して、予め亜鉛めっき鋼板の表面塗装被膜を剥離した試料を用いて、先の実験と同様にして分極曲線を測定した。

さらに、同じ試料を $4 \times 4 \text{ cm}$ に切出して、同様に前処理した後、飽和食塩水中に浸漬して、重量減少量を測定するとともに、表面に生成する腐食生成物についてX線回折装置、赤外吸収分光光度計などを用いた測定により同定した。

3. 結果と考察

3. 1 飽和食塩水における鉄の腐食

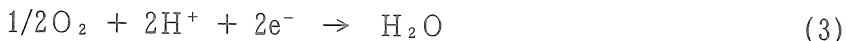
車体の構造隙間部においては浸透・濃縮した塩分は氷が一部溶けてできた水に溶けることになり、溶解熱を奪ってさらに温度は下がることになる。最低融点温度 -21.2°C に到達するまで低下するが、その温度における腐食反応はきわめて遅いであろう。実際には車庫などに保管されることから、 0°C 附近の室温に近くなり、乾燥も進み、塩分は濃縮されて -21.1°C における車体の腐食よりもはるかに早く反応が進行する。この温度では塩分の溶け込んだ水は溶液の状態にある。そこで、隙間部における鉄の腐食の成長過程は、飽和食塩水中で測定した鉄の分極曲線に相当するものと思われる。測定した分極曲線をFig. - 2に示す。飽和食塩水中の鉄はアノード支配の分極挙動を示し、これまでの研究により、鉄の溶解がつぎの反応により進むことがわかった。



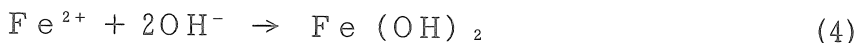
アノードにおける鉄の溶解とともに、カソードでは溶存酸素と電子が反応する。



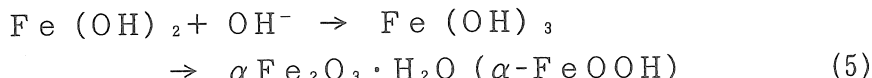
または、酸性溶液中では、



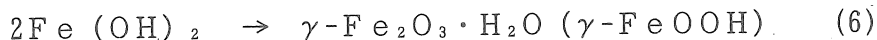
溶出した Fe^{2+} イオンはカソードからの OH^- イオンと反応して水酸化鉄を生成する。



この水酸化鉄は中間生成物で、酸素が十分存在すると、容易に $\text{Fe}(\text{OH})_3$ を経てオキシ水酸化鉄($\alpha\text{-FeOOH}$)を生成する。



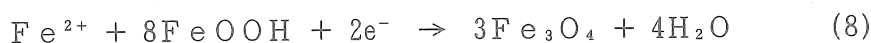
または、酸素不足の状態では緑錆($\text{green rust} \cdot \gamma\text{-FeOOH}$)を生成する。



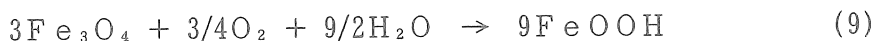
さらに、酸素の不足状態では、緑錆が生成する。



Evansらは自然環境中で生長する鉄錆について、酸化還元反応につれて進む腐食モデルを提案している。それによると、鉄のアノード溶解により生成した Fe^{2+} イオンは共在している非晶質錆(FeOOH)を還元して緑錆を生成する。このとき生成する Fe_3O_4 は非晶質で、 FeO と Fe_2O_3 の原子価混合物である。



さらに、空気中では緑錆は再酸化されて FeOOH にもどる。



車体の鉄錆の成長は、このような乾燥と湿潤のサイクルにより進行しており、飽和食塩水に浸漬後、大気中に放置しておいた鉄試料に生成した腐食生成物のX線回折パターンをFig. - 3に示す。図から、非晶質錆(FeOOH)によるブロードなピークと、かすかに Fe_3O_4 によるピークが認められ、鉄錆の主成分はこれらの混合物であることがわかった。(8)および(9)により生成する鉄の腐食生成物は溶存酸素量により異なり、大気に接している車体の外表面と酸素の少ない隙間部における腐食過程のものに相当し、両者の酸化還元程度に対応することがわかった。

3. 2 亜鉛めっき鋼板の腐食

隙間の内表面に相当する塗装被膜を剥離した亜鉛めっき鋼板の飽和食塩水中での分極曲線を鉄試料と比較してFig. - 4に示した。図から、亜鉛めっき鋼板の腐食反応の平衡電位は鉄よりも貴電位を示し、それにつれて腐食電流も減少しており、亜鉛の犠牲による防食効果が認められて耐塩性に優れていることがわかった。しかしながら、実車に使用される亜鉛めっき鋼板は構造的に閉塞隙間を構成することも多く、浸透してきた水が溜まる部位やカチオン電着塗装による塗料のつきまわりが不十分の箇所もあり、これらの部位で腐食の進行を促進している。実際を考慮すると、隙間構造をもつ、異種金属と接するモデル試料も調製して調べる必要もあったが、今回は濃縮部位における金属の腐食成長過程に限ることにした。その結果、非処理の鉄試料に比べて、耐久性は認められたが、亜鉛の溶出が急速な環境においては長期にわたる延命効果はあまり期待できないことから、亜鉛めっき鋼板のみでは長期にわたる車体の防錆効果は十分とはいえない。設計の初期段階において、

隙間部位を減らすとか、浸透を食い止めるシーリング剤を注入するとか、防錆と延命技術を取入れた配慮と検討が必要である。

3. 3 CMAによる金属の腐食抑制効果

これまで広く使用されてきた道路融雪剤の腐食性は、塩化カルシウムと塩化ナトリウムの金属腐食速度がもっとも大きく、尿素は蒸留水並みで、CMA、酢酸カリウムはほとんど腐食を発生しなかった。逆に、CMAや酢酸カリウムは鉄の腐食を抑制する効果が認められたことから、その作用機構について検討した。Fig. - 5はCMAを含む飽和食塩水中で、測定した鉄の分極曲線を示した。CMAを含まない場合に比べて、鉄の腐食反応の平衡電位とカソード分極は変わらないが、アノード分極が抑制されて、その結果腐食電流密度は低く抑えられており、CMAの添加による鉄の腐食抑制効果が認められた。この時、CMAの添加により溶液のpHは5.5から10.0となり、アルカリ性での腐食反応となり、無添加の場合ではほぼ中性である。測定された平衡電位 ($E_0 = -620\text{mV vs AgCl}$) から、この場合のアノード反応は(4)式に従い、生成する $\text{Fe}(\text{OH})_2$ がCMAと反応して密着性の良い保護性の被膜を形成したために、鉄の腐食を抑制したと考えられる。そこで、測定後の試料をX線回折と赤外吸収分光法により調べた結果をFig. - 6と7に示した。別にCMAを添加した飽和食塩水溶液中に鉄試料を一昼夜浸漬した後、取り出し乾燥して、剥離したレンガ赤色被膜の赤外吸収分光スペクトルを測定したところ、被膜中に酢酸塩の存在が確認された。一般に、CMAと呼ばれている道路融雪剤は、酢酸カルシウムと酢酸マグネシウムの複合塩で、その割合は各社により異なっている。

そこで、CMAの作用機構を検討するために、CMAと同量を添加した各成分酢酸塩の分極曲線を測定して、その分極挙動について調べた。Fig. - 8は酢酸カルシウムを添加した飽和食塩水中での鉄試料の分極曲線である。CMAを添加した場合に比べて、pH変化は少なく、平衡電位も変わらないが、腐食電流密度は高くなっていた。しかしながら、無添加の場合より電流密度は低く抑えられて、腐食抑制効は認められる。また、マグネシウム塩の添加効果は著しく、カルシウム塩よりもCMAの添加効果に大きく寄与していることがわかった。Fig. - 9はCMAを添加した飽和水溶液中での亜鉛めっき鋼板について分極曲線である。図から、カソード分極曲線は亜鉛めっき鋼板のみの曲線と一致しているが、アノード分極を大きく抑制して、鉄の腐食速度を小さくしていることがわかる。このように、耐食性の優れた亜鉛めっき鋼板もCMAの添加により、さらに腐食が抑制されることから、両者の同時使用がより高い防錆対策と考えられる。したがって、防錆鋼板のみの使用では、亜鉛の溶出によって失われる防錆効果を少量のCMAを併用することによって延命することもできるので、これからは道路融雪剤の散布時期や方法を工夫することによって、より効果的な省資源・省エネルギーを計るとともに環境破壊に対しても有効な対策になりうると考えられる。

4. 今後の課題

粉塵公害に端を発したスパイクタイヤの使用禁止によるスタッドレスタイヤの普及にもなって、冬期、寒冷地の交通機関の安全性の確保には融雪剤の需要はますます増大する傾向にあるので、新しい道路融雪剤の開発においては、より効果的で、より安価な製品に集中するであろう。しかしながら、利便性を求めて散布される道路融雪剤の使用量の増加は、欧米の状況をみれば、この先、数年を経ずして我が国においても二次的な影響は、社会的にも、経済的にも大きな問題となってくるであろう。今回、取り上げた問題は通行の確保のために使用する道路融雪剤がかえって、自動車の寿命を縮めていることに対する解決策を求めるもので、これまで自動車メーカーでの研究の多くが耐塩性に優れた車体材料の開発に向けられていた。これに対して、以上の結果から、今後の課題としては、腐食の発生は避けられないこととして、たまたま車両に浸透、濃縮した道路融雪剤が金属材料の腐食を抑えるような働きも備えているように考える必要があり、そのためにはマグネシウム塩を主とするにがり成分の採用を示唆することができる。また、必要最小限の使用でも、道路融雪剤の累積による道路および周辺に及ぼす影響は計り知れないものがあることを考慮すれば、それぞれの特性を十分生かすような効果的な技術の開発も必要であろう。

参考文献

- (1) 村国 誠：高速道路における路上冰雪処理技術に関する研究，(1990)
- (2) 雪センター：冬期路面管理に使用する薬剤，(1994)
- (3) U.R.Evans：Corrosion Science, 9, 813, (1969)
- (4) M.Pourbaix：Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, (1974)
- (5) 鈴木，増子，久松：防食技術，23, 141(1974)

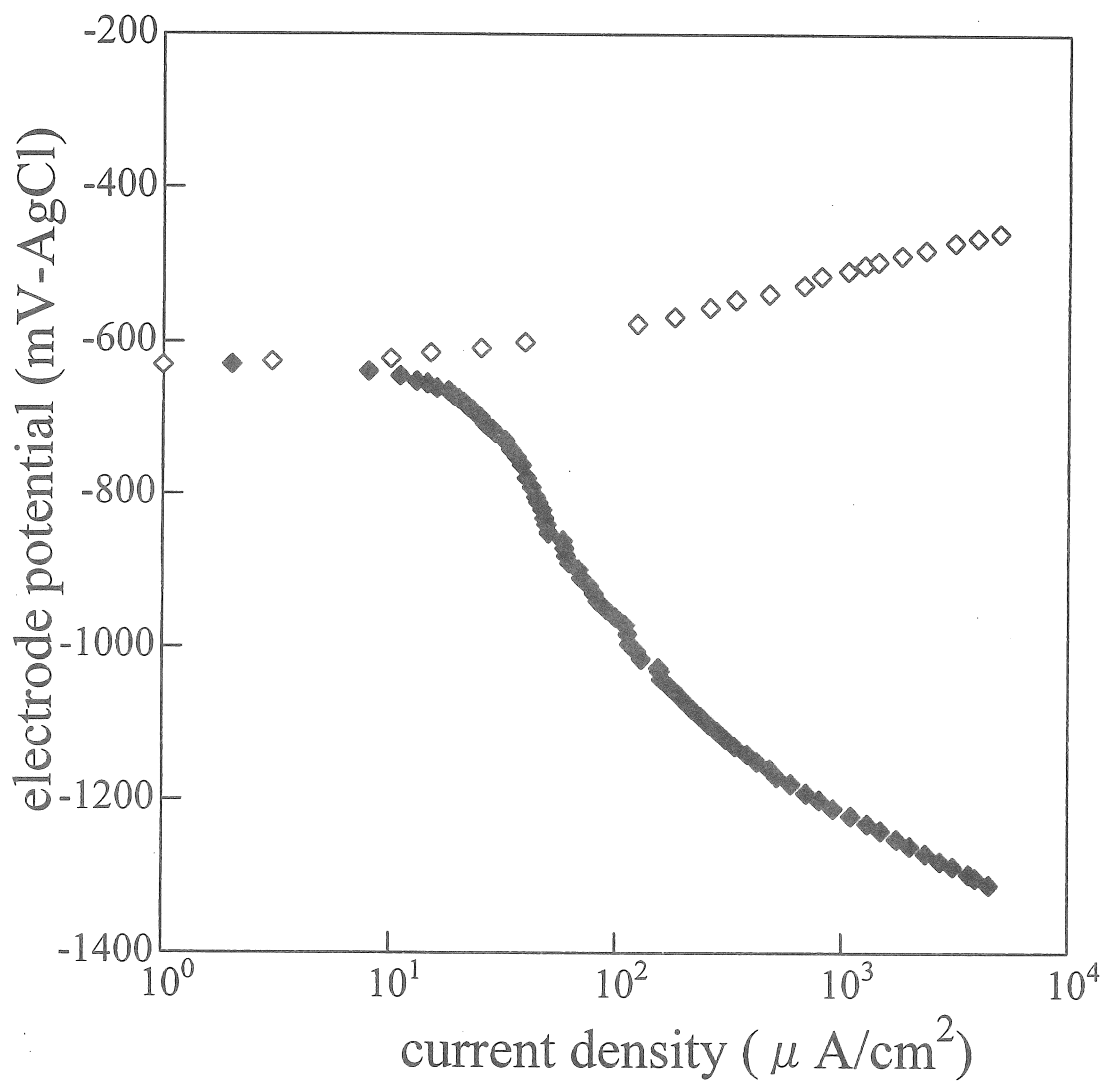


Fig. 2 polarization curve of Fe in saturated NaCl

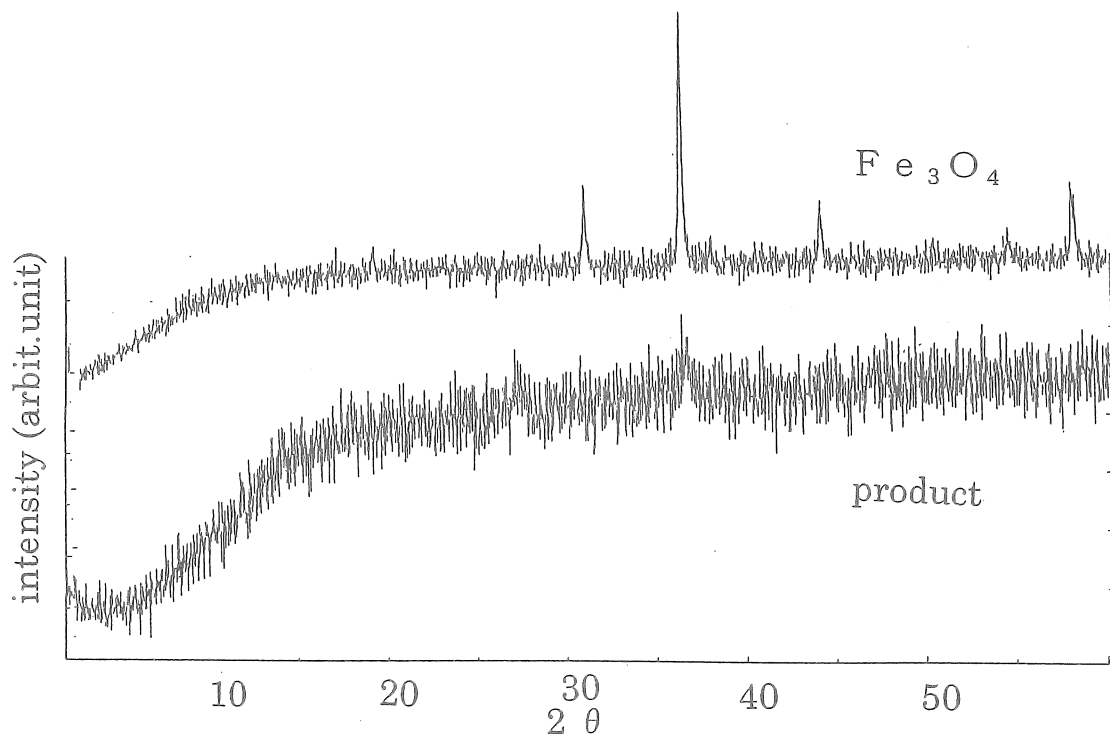


Fig. 3 XRD patterns of products of Fe in saturated NaCl soln.

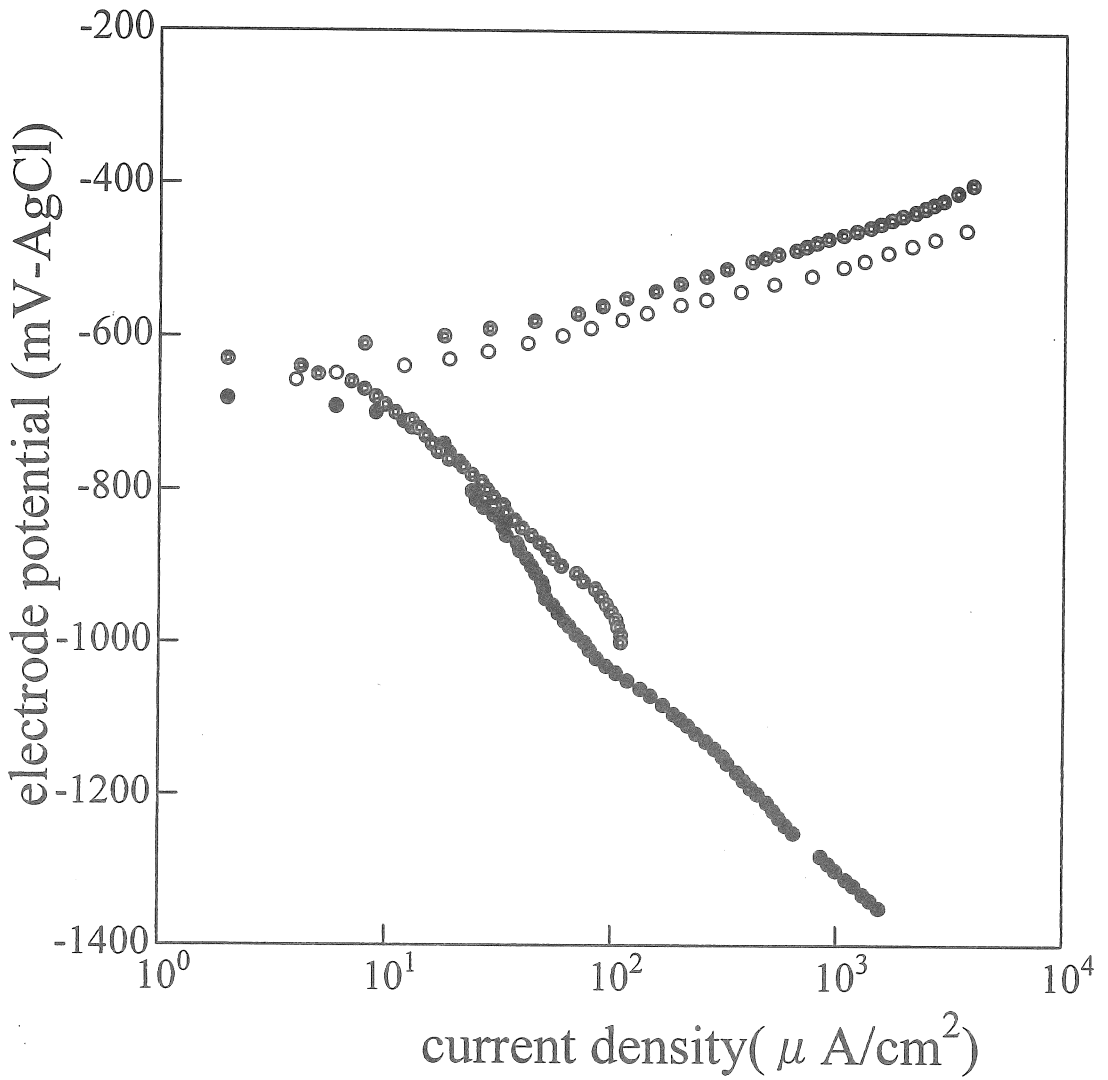


Fig .4 poiarization curves of Fe and Zn-steel in saturated NaCl

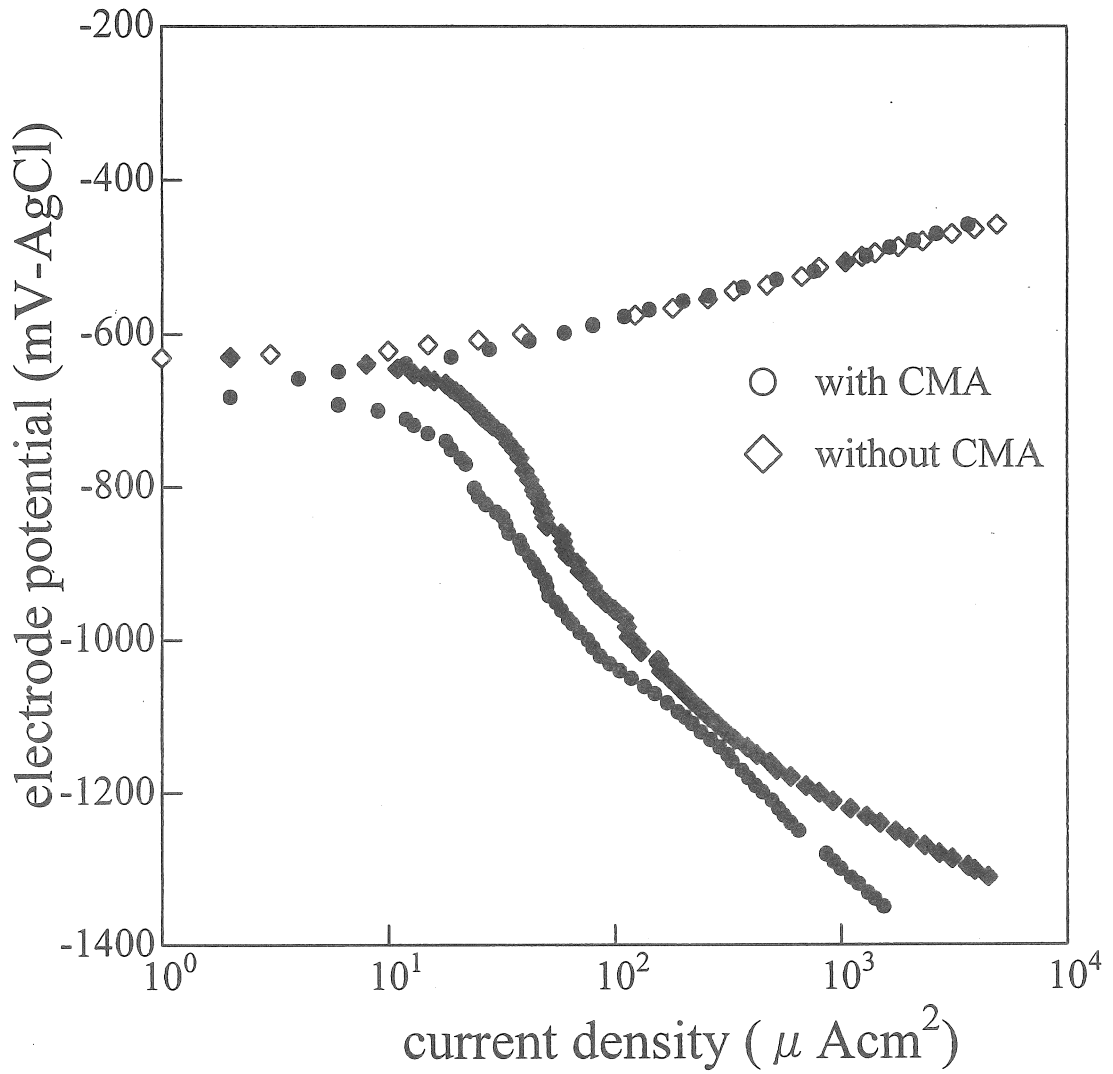


Fig. 5 polarization curves of Fe in saturated NaCl with and without CMA

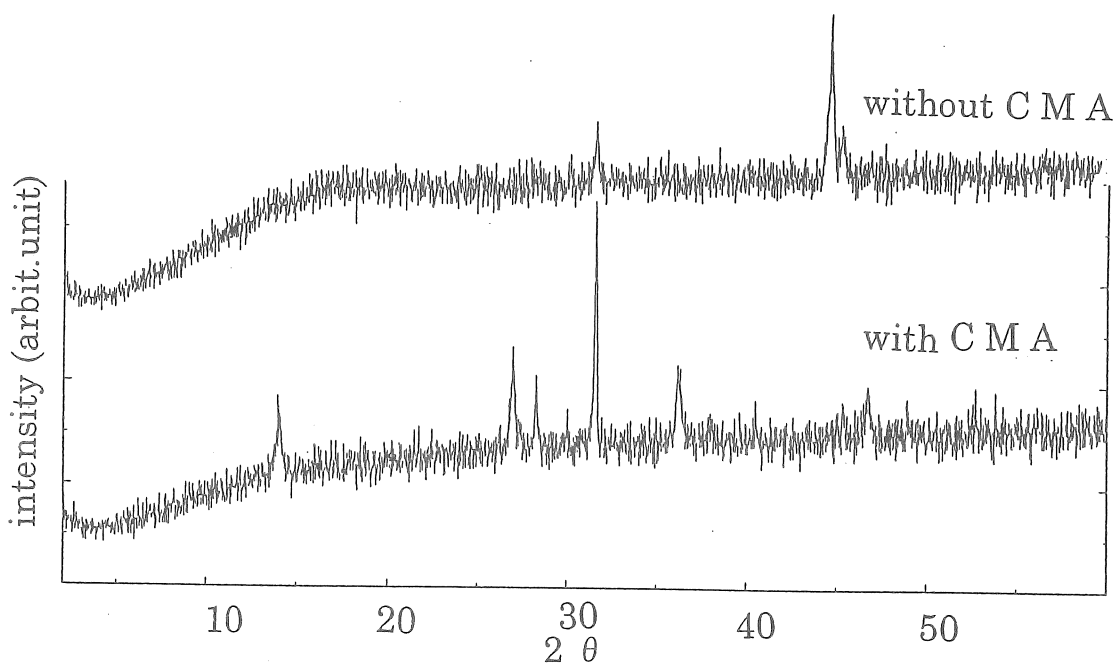


Fig. 6 XRD patterns of products of Fe in saturated NaCl soln. with and without C M A

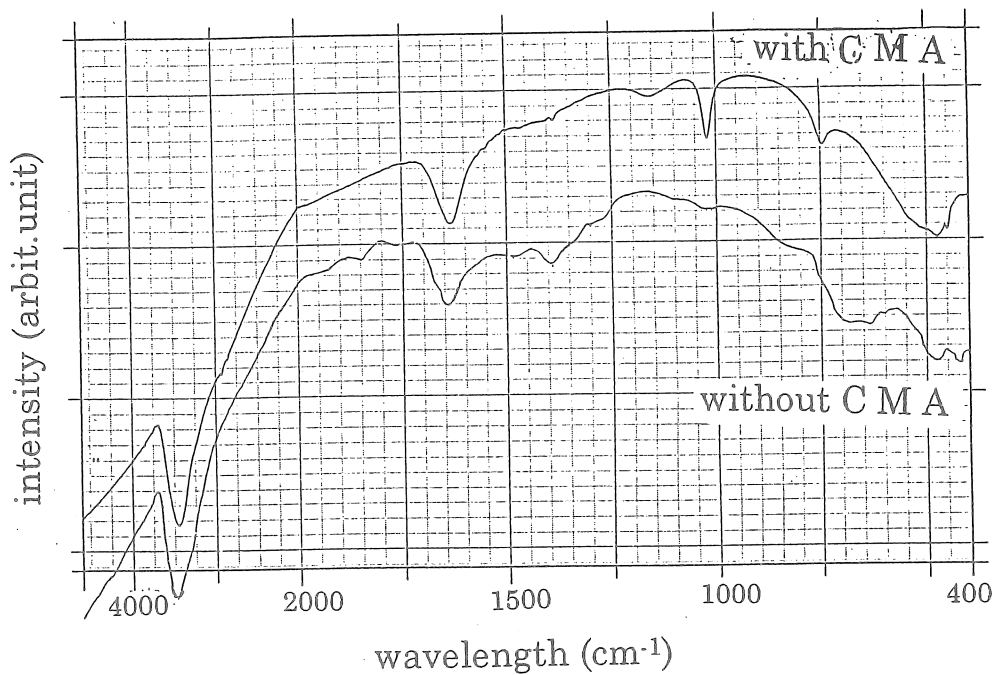


Fig. 7 FT-IR spectra of products of Fe in saturated NaCl soln. with and without CMA

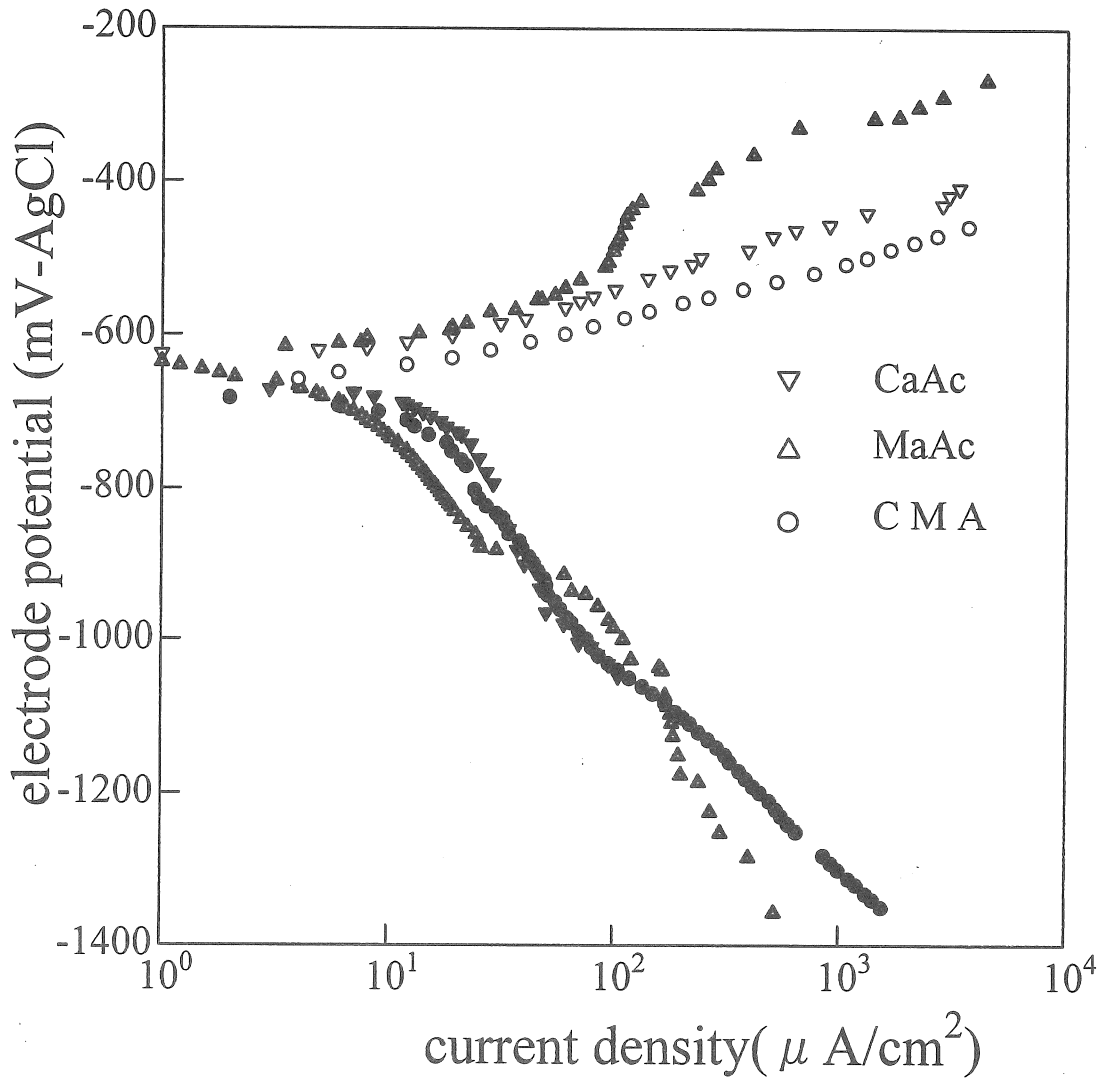


Fig. 8 polarizaton curve of Fe in saturated NaCl with CaAc, MgAc and C M A

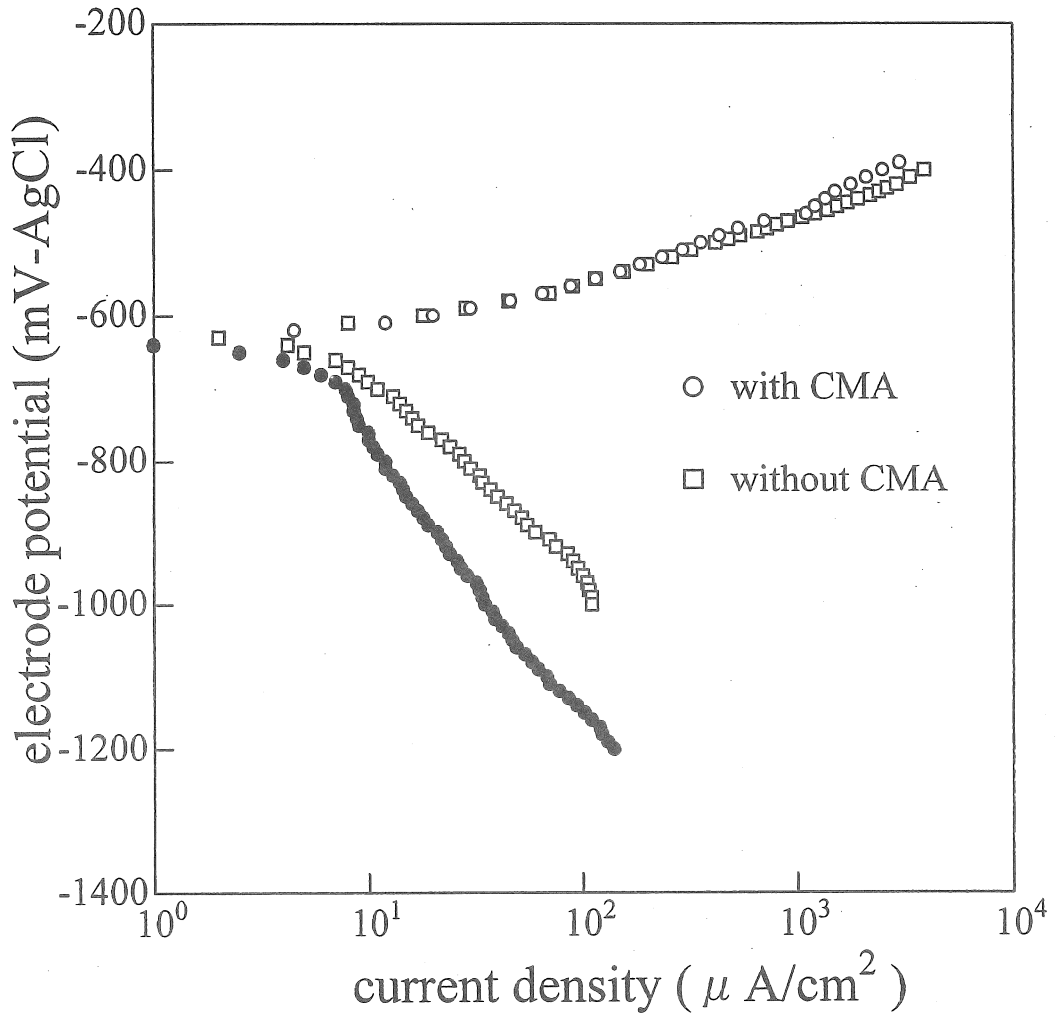


Fig. 9 polarization curve of Zn-steel in saturated NaCl with and without CMA

Studies on Deicing Salts

Toshiaki Hatsushika, Takashi Suzuki, Shizuo Sugita
and Hitoshi Kobayashi

Department of Applied Chemistry & Biotechnology,
Faculty of Engineering, Yamanashi University

Summary

The worldwide used deicing salts (sodium, calcium and Magnesium chloride) are well known for their ability to melt ice and snow on the highways and the roads in the northern districts during winter season but, are also well known for their secondary influences to the environmental degradation attributed to deicing salts contamination near the road and the pavement in recent years. From 1970s so many investigations focus on acetate/chloride mixtures such as calcium magnesium acetate (CMA), but also phosphate. In this work, testing was done on steels containing a known anti-corrosive material (zinc galvanized steel) by using an electrochemical method, steels were exposed to various components of CMA under a similar condition in the crevice of the car body. Weight loss and rest potential (E_0) of steels in various deicing salts are simply compared. The electrochemical experiments to evaluate the corrosivity of deicing salts to steels, were performed by measuring the polarization curves with a potentiogalvanostat. As acetate salts have been suggested as alternate deicing salts, they are not only effective to melt ice and snow, but also are inhibitive to corrode steel in the saturated NaCl solution from the results of the polarization curves. A zinc galvanized steel is also effective to resist corrosion owing to a sacrifice of zinc. A deicing mixture of sodium chloride with a small portion of CMA under the same concentration may be an effective, benign and economic deicing salt.