

技術報告

融雪塩用防食剤の開発

党 弘之・鍵和田 賢一

要旨

道路用融雪塩として用いられる塩化ナトリウムに添加する動植物への影響が少なく、低温でも固結しない防食剤の開発を目的に試験を実施し、以下の結果を得た。

- 1) 防食効果は、第二および第三リン酸塩とカルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属塩を併用することによって発現した。
- 2) 低温固結は、防食効果を示す組成に更に過剰のカルシウムあるいはマグネシウム塩を添加することによって防止できる。
- 3) 粉碎塩の製造ラインにおいて試験製造を行い、粉体供給によって均一な防食剤添加粉碎塩を製造できることを確認した。
- 4) 防食剤の添加により塩化ナトリウムの腐食速度は約16%に低下し、水や尿素の腐食速度よりも小さくなつた。

1. 緒言

近年、日本でも塩化ナトリウムは冬期の道路用凍結防止剤、融雪剤として大量に消費されるようになった。しかし、塩化ナトリウムは構造物や金属材料を腐食するおそれがある。腐食防止には防食効果を示す薬剤の添加が一般的であるが、凍結防止剤、融雪剤という用途から添加物には動植物等への影響が少ないことが要求される。また、保管および使用の環境は低温下であり、商品が低温固結しないことも要求される。そこで、これらの要求を満たす防食剤の開発を目的に試験を実施した。

2. 方 法

2.1 防食効果の評価

防食効果の評価は次の方法で行った。添加薬剤のスクリーニングは、25°Cの環境において鋼板（SS41：防食処理無し）を3%試験溶液に6日間浸漬後、腐食減量を測定し腐食速度を算出した（浸漬法）。

防食剤の評価は、23°C、70%RHの環境において鋼板（SS41：防食処理無し）を3%または10%試験溶液に浸漬1日、大気暴露1日の繰り返しを4回、合計8日間行って腐食減量を測定し、腐食速度を算出した（反復法）。これら腐食速度を基に防食効果を(1)式により算出した。

$$Z = \frac{G_0 - G_1}{G_0} \times 100 \quad (1)$$

Z：防食効果(%)

G_0 ：防食剤を添加しないときの腐食速度
($\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$)

G_1 ：防食剤を添加したときの腐食速度
($\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$)

2.2 添加薬剤

動植物への影響が少ないという条件から添加薬剤は食品添加物もしくは類似の化合物の中から選定した。

2.3 低温固結強度の測定

内径40mm、高さ50mmの円筒容器に水分を3%に調整した試料65gを $20\text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$ の荷重をかけて詰め、-15°Cの環境に48時間保持した後テストピースの被破壊荷重を測定した。

3. 結果

3.1 添加薬剤のスクリーニング

食品添加物もしくは類似の化合物から選定した物質の防食効果をFig. 1に示す。これらを単独で用いた場合、防食効果を示す物質はなかった。また、これまで効果があるとされていたポリリン酸ナトリウム¹⁾と塩化アルミニウム²⁾は腐食を加速した。

そこで、これらの薬剤2種の併用について検討した結果、Fig. 2に示すようにリン酸塩とマグネシウムおよびカルシウムを併用した場合に防食効果を示した。その効果はリン酸濃度が高いほど大きかった。また、リン酸の効果はマグネシウムおよびカルシウム濃度が高いほど低濃度で発現し、特に調製溶液中に白色沈殿が生成した場合に大きかった。腐食生成物は、防食効果が小さい場合には褐色を呈し、X線回折により FeO(OH) , Fe_3O_4

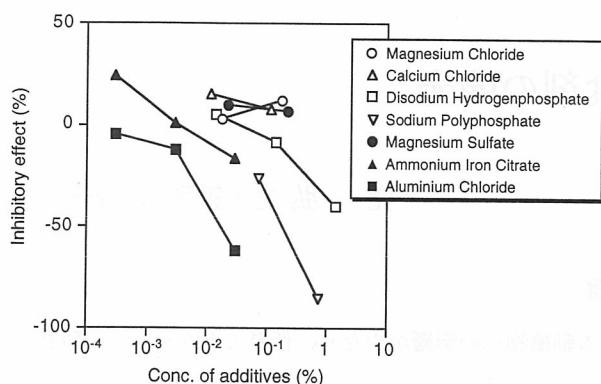


Fig. 1 Inhibitory effect of additives.

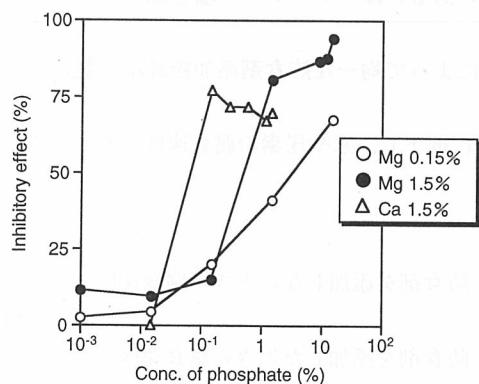


Fig. 2 Inhibitory effect of combination of phosphate with magnesium or calcium.

および $\text{Fe}(\text{OH})_3$ が検出されたのに対し、効果が大きい時には白色を呈し、X線回折ではピークが発現せず物質の同定はできなかった。また、カルシウムおよびマグネシウムと同じアルカリ土類金属に属すストロンチウムおよびバリウムとリン酸塩の併用についても試験した結果、同様の効果を示した。これらのことから、防食効果は、アルカリ土類金属とリン酸塩の併用によって溶液中のアルカリ土類金属のリン酸塩が過飽和となり、鋼板の表面に被膜を形成することによって発現するものと考えられる。

また、防食効果は、融雪用塩の使用環境である低温下での発現が要求されるため $0\text{ }^\circ\text{C}$ において試験した結果、 $25\text{ }^\circ\text{C}$ と同等の効果を示すことを確認した。

3.2 低温固結防止効果

大きな防食効果を示す組成の融雪塩の低温固結防止効果について試験した結果、十分な効果は得られなかっ。これはカルシウムおよびマグネシウムが併用したリン酸と結合して析出し、低温固結に効果を示すカルシウムおよびマグネシウムイオンが減少することによるものと考えられた。

そこで、防食効果を示す条件にカルシウムあるいはマ

Table 1 Influence of additives on caking strength and inhibitory effect

No.	Additive	Caking strength ($\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Inhibitory effect (%)
1	$\text{CaCl}_2 4.2\%$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 4.6\%$	9.6	—*
2	$\text{CaCl}_2 0.91\%$, $\text{CaHPO}_4 0.33\%$	0	87.7
3	$\text{MgCl}_2 11.8\%$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 30.9\%$	7.8	—
4	$\text{CaCl}_2 0.42\%$, $\text{MgCl}_2 5.9\%$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 4.6\%$	0.13	93.2

* —: We did not measure.

Table 2 Effect of corrosion inhibitor

	Corrosion rate ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$)		Caking strength (kg/cm^2)
	Soaking method	Repeating method	
NaCl	1.24	6.62	5.06
NaCl + corrosion inhibitor	0.152	1.34	1.00
Inhibitory effect (%)	87.7	79.7	80.2

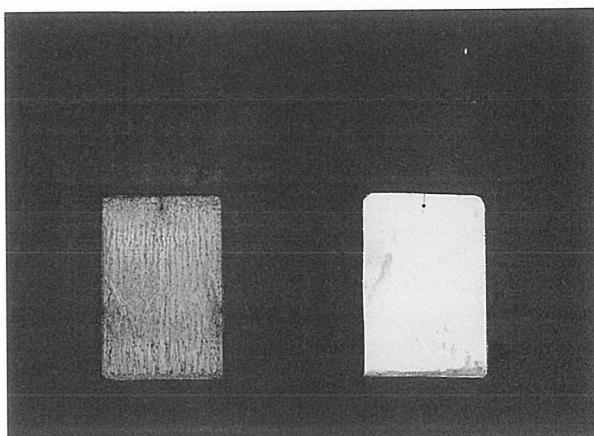
グネシウム塩を更に添加することによって低温固結防止効果も発現するのではないかと考え試験を実施した。その結果の一例を Table 1 に示す。No. 2 (塩化カルシウム 0.91%, リン酸水素カルシウム 0.33%) および No. 4 (塩化カルシウム 0.42%, 塩化マグネシウム 5.9%, リン酸水素二ナトリウム 4.6%) において、防食効果と低温固結防止効果の両方を示した。両者を比較すると、添加量、添加物の数および製造時の操作性等から前者 (No. 2) のほうが優れていると判断した³⁾。

3.3 防食剤の試験製造および評価

3.2項 No. 2 組成の防食剤を食品添加物の試薬を用いて調製し、これを日塩(株)横浜支店国際埠頭営業所の粉碎塩製造ラインにおいて粉碎前の原塩に対し粉体定量供給器 (株)クマエンジニアリング アキュレートフィーダー 902) を用いて添加、粉碎することによって防食剤添加粉碎塩を製造した。添加物の分析値から添加量を算出し、その変動係数によって混合精度を評価した結果、製造ラインの通常速度で製造しても 5% 以下の変動係数に収まり、粉体供給によって製造可能であることを確認した。

次に、防食剤添加粉碎塩の防食効果を反復法によって評価した。Table 2 および Photo 1 に示すように、3% および 10% の両方の濃度において粉碎塩に対し約 80% の防食効果を示し、鋼板の腐食を抑えることができた。

最後に、融冰雪に用いられることが多い物質の腐食性を反復法によって比較した。Table 3 に示すように、塩



3% NaCl 3% (NaCl + Corrosion inhibitor)

Photo 1 Effect of corrosion inhibitor.**Table 3** Corrosion rate of various salts

	Corrosion rate (g·m ⁻² ·day ⁻¹)	Ratio (%)
NaCl	4.39	100
NaCl+Corrosion inhibitor	0.713	16
City water	0.802	18
Distilled water	1.02	23
NaCl 60+CaCl ₂ 40	11.2	260
CaCl ₂	15.2	350
NaCl 60+MgCl ₂ 40	13.3	300
MgCl ₂	22.4	510
Urea	0.816	19
NaCl 60+ CMA 40	5.38	120
CMA	0.0314	0.72
Potassium Acetate	0.0442	1.0

化ナトリウムの腐食速度は水、尿素の約5倍、塩化カルシウムの約2/7、塩化マグネシウムの約1/5であった。しかし、本防食剤を添加することにより塩化ナトリウムの腐食速度は約16%に低下し、水や尿素よりも小さくなった。一方、酢酸系のCMAおよび酢酸カリウムは鋼板をほとんど腐食せず、速度は塩化ナトリウムの1%以下であった。しかし、塩化ナトリウムとCMAを6:4の割合で混合したCMA40は塩化ナトリウムの腐食速度よりも大きくなり、混合の効果がないことが明らかとなった。

4. 要 約

道路用融雪塩として用いられる塩化ナトリウムに添加する動植物への影響が少なく、低温でも固結しない防食剤の開発を目的に試験を実施し、以下の結果を得た。

- 1) 防食効果は、第二および第三リン酸塩とカルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属塩を併用することによって発現した。
- 2) 低温固結は、防食効果を示す組成に更に過剰のカルシウムあるいはマグネシウム塩を添加することによって防止できる。
- 3) 粉碎塩の製造ラインにおいて試験製造を行い、粉体供給によって均一な防食剤添加粉碎塩を製造できることを確認した。
- 4) 防食剤の添加により塩化ナトリウムの腐食速度は約16%に低下し、水や尿素の腐食速度よりも小さくなかった。

文 献

- 1) 特開昭 63-225686
- 2) 特開平 4-202491
- 3) 特願平 09-229640

Abstract

Development of Corrosion Inhibitor for Road Salt

Hiroyuki TO and Kenichi KAGIWADA

We have experimentally developed a corrosion inhibitor added to sodium chloride which has little influence on animals and plants, and does not cake at freezing temperatures.

- 1) The addition of hydrogenphosphate salts or phosphate salts with alkaline earth metal salts showed an inhibitory effect.
- 2) The addition of excess calcium salts or magnesium salt to the above composition which showed an inhibitory effect prevented caking at freezing temperatures.
- 3) It is possible to produce uniform ground salt with an added corrosion inhibitor in a ground salt production line.
- 4) The corrosion rate of sodium chloride decreased to about 16% by the addition of the corrosion inhibitor, and it was lower than that of water or urea.