

塩化カルシウムによる車両腐食についての研究*

岩間 大輔¹⁾ 中野 敏男²⁾ 金子 友海³⁾

Study on Vehicle Corrosion by Calcium Chloride

Daisuke Iwama Toshio Nakano Tomomi Kaneko

The dispersion of the melting snow agent is carried out to prevent the road from freezing in snowy area because road surface freezing may cause traffic accidents. Calcium chloride, which is one of the snow melting agents, thaws snow and prevents road surface freezing. However, calcium chloride aqueous solution causes vehicle corrosion. The objective of this study is to clarify the influence of vehicle corrosion with calcium chloride aqueous solution and to perform preventive maintenance against vehicle corrosion. This report is the first step for the above objective and shows the observation result of rust generation with calcium chloride aqueous solution.

KEY WORDS: Corrosion, Snow melting agent, Preventive maintenance (D3)

1. はじめに

北海道では、冬期の交通事故の多くが圧雪や凍結路面でのスリップに起因することから、路面の凍結防止を目的に融雪剤の散布が行われている⁽¹⁾。融雪剤は、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、酢酸カリウム、尿素等の種類があるが、日本道路公団等の道路管理者に主に使用されてきたものは塩化物であり⁽²⁾、氷雪が融解することで発生した塩化物水溶液が道路を走行した際に車両に付着し、フロントフェンダやドア等の孔あき錆、エンジンルーム内や足回り部品およびフロア・メンバ類の機能・構造錆の原因となることが報告されている⁽³⁾。また、沿道環境への影響を懸念する声もあるが、土壌や地下水、沿道植物への影響について研究が行われ、沿道環境に与える影響は少ないとの報告がある⁽⁴⁾。

一方で、筆者の経験において、自動車の足回りや下回りの整備を行う際に、錆びて固着したボルトやナットを取り外す機会が少なからずあり、整備士として経験の浅い頃には、ボルトの頭をなくしてしまうことや、ナットが噛み込み、スタッドボルト等を折ってしまい、作業効率を大きく損なってしまった苦い思い出がある。新規に自動車整備士として就労する者も、同じ経験をすることが推測される。

そこで、本研究で、融雪剤による車両腐食について明らかにすることで、自動車ユーザに対し適切な保守整備を促すことが可能となり、自動車の予防整備が行われる一助となると思われる。また学生の実体験への教材に応用することで、学生が自動車整備士として社会に出た際に役に立つと考えられ

*2015年8月6日受理。

*第47回全国自動車短期大学協会研究発表会において発表

1)・2)・3) 北海道科学大学短期大学部(006-8585 北海道札幌市手稲区前田7条15丁目4-1)

る。本報においては、塩化カルシウムに注目し、その実験結果について報告する。

2. 融雪剤の効果と影響

2.1. 融雪剤の効果⁽⁴⁾

融雪剤は、路面の水分や氷雪の凝固点を低下させることで、水分の凍結を遅らせる機能や凍結した氷雪を融解させる機能を利用している。その要件としては、「凍結温度が低く、溶解性、即効性に優れ、効果の持続性が良いこと」や「価格が安く、供給量が豊富で容易に入手でき、必要な時に必要な量を使用できるよう、貯蔵しやすく運搬および散布しやすいこと」および「散布による副次的なマイナス影響が少ないこと」が挙げられ、総合的に優れている塩化ナトリウムの使用が多くなっているが、一部の地域では、塩化カルシウムが用いられることもある。このことから、塩化ナトリウムおよび塩化カルシウムの化学的性質を比較し、表1に示す。それぞれ、水溶液にした場合の凝固点は、塩化ナトリウムでは濃度23.3%で約マイナス21℃に対し、塩化カルシウムでは濃度32%で約マイナス51℃となる。このことから、塩化カルシウムは、厳寒地でも使用可能であり、また、水溶液にした際に

Table1 塩化ナトリウムと塩化カルシウムの化学的性質の比較

項目	塩化ナトリウム	塩化カルシウム
共融点	約-21℃	約-51℃
溶解度	低い	高い
吸湿性	無い	有る
溶解熱	吸熱反応	発熱反応

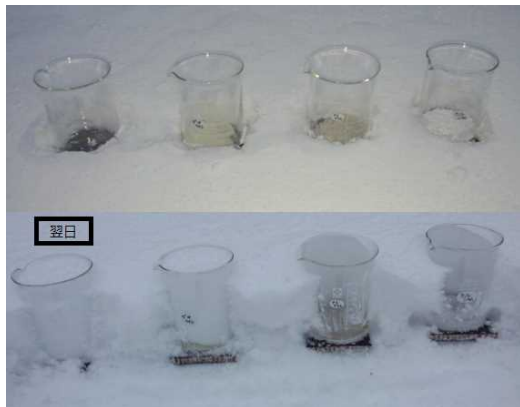


Fig.1 融雪効果の確認（下段が翌日）



Fig.2 塩化ナトリウムの融雪効果



Fig.3 塩化カルシウムの融雪効果



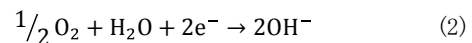
Fig.4 ゼオライトの融雪効果

発熱することから即効性があるため、北海道においては急こう配の坂道や急カーブ、日陰、覆道の出入り口などの危険箇所にスポット的に散布されている⁽⁵⁾。

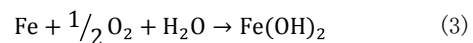
また、融雪の効果を確認するため、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、水分と結合することで発熱するゼオライトをそれぞれ別のビーカに同質量入れ、降雪していた日に一晚野外で放置する実験を行った。図1に示すように翌日、雪は500mlビーカの開口部の高さまで積もっており、各ビーカの状態を目視で確認したところ、塩化ナトリウムは図2に示すように溶け、塩化カルシウムは図3に示すように溶け、ゼオライトは図4に示すように溶けずに雪が積もっていたという結果が得られた⁽⁴⁾。

2.2. 融雪剤の影響

前章で述べたように、塩化物を含む融雪剤は、自動車部材に錆を発生させる原因となると言われており、金属の腐食において、錆は、腐食によって溶けだした金属イオンと水溶液の化学成分との反応生成物である⁽⁶⁾。水溶液が水道水の場合、化学成分とは酸素であり、鉄の溶出による電子の放出と溶存酸素を酸化剤とした電子の消費反応を式(1)および式(2)に示す。



式(1)の反応から式(2)の反応への電子の受け渡しは、鉄と水溶液の界面で行われ、同時に進行するため、全体では、式(3)のように表わされる⁽⁶⁾。



一般に式(1)の溶解の速度は、式(2)の反応速度に支配されることから、水溶液中の鉄の腐食では、伝導率が低い溶液中では、高い場合に比較し腐食速度が低下すること、また、水溶液中の酸素分子の存在密度に比例して腐食は増加し、金属表面の水分を完全に取り除くと腐食は停止することから、湿潤状態を長期間維持できるかによって腐食の速度が大きく変化することが報告されている⁽⁶⁾。

一方で、ステンレス鋼においては、母材表面の酸化皮膜によって高い耐食性を実現しているが、皮膜の厚さが非常に薄いため、その一部が物理的あるいは化学的に破壊されると、母材が溶解されてしまうという特徴がある⁽⁶⁾。塩化物イオンは、酸化皮膜を化学的に破壊する作用が極めて強いため、濃度の高い塩化物水溶液中では孔食や応力腐食割れ等の局部腐食が容易に発生することも報告されている⁽⁶⁾。

3. 実験

3.1. 実験方法

北海道においてスポット的に使用されている塩化カルシウムに注目し、前章において、ステンレスについては濃度の高い塩化物水溶液中では孔食や応力腐食割れ等の局部腐食が容易に発生することから、塩化カルシウム水溶液にステン



Fig.5 供試ボルトの外観



Fig.6 供試スプリングワッシャの外観



Fig.7 供試ナットの外観



Fig.8 供試重量計の外観

レス製品を浸漬することとした。使用したステンレス製品は、図5に示す頭径13mmのボルト、図6に示すスプリングワッシャ、図7に示す頭径13mmのナットであるが、これらを締めつけた場合に、ねじ部等の当たり面に物理的な破壊が生じることも考えられることから、ボルトとスプリングワッシャおよびナット（以降「ボルト等」とする。）を一定トルク $12.5\text{N}\cdot\text{m}$ で締め付けたものを使用した。これをそれぞれ1ヵ月、2ヵ月、3ヵ月の期間浸漬し、取り出した際に錆の影響により、緩めるトルクが変化するであろうとの推測のもと実験を行った。

実験では、図8に示す重量計（分解能1g）を用い、500mlビーカーに、水道水70gと塩化カルシウム30gを入れ、塩化カルシウム水溶液を作成し、その水溶液中に図9に示すデジタルラチェットレンチ（分解能 $0.1\text{N}\cdot\text{m}$ ）を用いて、 $12.5\text{N}\cdot\text{m}$ で締め付けたボルト等を浸漬した。また、比較対照として水100gのものも用意した。作成した水溶液の安全性を考慮し、酸性またはアルカリ性の別を判定するためにリトマス試験紙を使用したところ、水のみの方は、青色リトマス紙、赤色リトマス紙共に色の変化は見られなかったが、塩化カルシウム水溶液は、アルカリ性を示したため、以後は直接手で触れることはせず、割りばしを用いてボルト等の取り扱いを行った。ビーカーには図10に示すように水分の蒸発により濃度が変化することを防ぐために、ラップをかけて保存を行った。腐食の影響の測定は、締め付けたボルト等を水溶液から取り出した直後に、図11に示すように万力に固定し、乾燥を待たずしてデジタルラチェットレンチにて緩め、その際のトルクを計測することおよび、外見の変化について目視で判定を行った。

3.2. 実験結果

実験結果を表2に示す。値は10個の平均値であるが、1ヵ月、2ヵ月、3ヵ月ともに比較対照の水道水のみのもので値と差が無く、締め付けたトルク（ $12.5\text{N}\cdot\text{m}$ ）より、低い値で緩めることが出来た。この結果から、3ヵ月の期間、ステンレス製のボルト等を一定のトルクで締め付け、塩化カルシウム水溶液中に浸漬した場合、錆の影響によって緩める際のトルクが増大することはないことがわかった。また、締め付けたトルクより低い値で緩められた原因としては、水溶液がボルトとナットの間浸透し、潤滑剤として働いたことが考えられる。

なお、この実験後、数時間大気中に放置し乾燥した、塩化カルシウム水溶液に浸漬していたボルト等のねじ部付近には、浸漬期間のいかにかわらず、錆の発生が目視により確認できた。このことから、締め付けによってボルトとナットの当たり面等には傷がついていたであろうことが推測され、また、水溶液中の溶存酸素が錆を発生させるに至る量に達していなかったとも推測される。



Fig.9 供試デジタルラチェットレンチの外観



Fig.10 水溶液に浸漬している様子



Fig.11 緩めるトルクの計測

Table 2 実験結果

		種 類			
		水道水		塩化カルシウム	
		トルク ※	目視	トルク ※	目視
期 間	1カ月	8.1N・m	なし	8.0N・m	なし
	2カ月	7.9N・m	なし	7.9N・m	なし
	3カ月	7.7N・m	なし	7.7N・m	なし

※初期締め付けトルク 12.5N・m

4. まとめ

実験の結果から、塩化カルシウム水溶液にステンレス製のボルトナットを浸漬したものを、取り出した直後に乾燥を待たずして緩めた場合には、腐食の影響を確認することが困難であるとわかった。また、乾燥後には錆が発生することがわかった。以上のことから、融雪剤が散布されたことにより雪が融解してできた塩化カルシウム水溶液が、道路を走行した際に車両に付着した場合、常に濡れた状態のままであれば、腐食は発生せず、走行後、乾燥した場合には、腐食が発生する可能性があることがわかった。

今後は、水溶液の濃度を変えることや、使用するボルト等に、足回り部品を想定し錆止め塗装を施す、排気管を想定して熱を加える等、様々な状況を再現した実験を行い、また表面を顕微鏡等で観察することにより、融雪剤による車両腐食について明らかにしたい。

謝辞

財団法人東京自動車技術普及協会の助成を頂きましたことを記し、謝意を表します。また、学生研究の高瀬君（現ワークム北海道）にも協力を頂きましたことを記し、謝意を表します。

参 考 文 献

- (1) 高瀬潤：融雪剤による錆の影響，北海道科学大学短期大学部学生研究紀要，第45号，p.41-44，平成27年3月
- (2) 初瀬敏明，鈴木喬，杉田静雄，小林均：道路融雪剤に関する研究，公益社団法人ソルト・サイエンス研究財団助成研究報告書9612，1996
- (3) 坂内恒雄：融雪剤による錆劣化とその対策，表面技術 Vol.46，No.6，1995
- (4) 木村恵子，曾根真理，並河良治，桑原正明，角湯克典：凍結防止剤散布と沿道環境，国土技術政策総合研究所資料 No.412，2007
- (5) 宮本修司，高木秀貴，大沼秀次：北海道における凍結防止剤による冬期路面管理について，北海道開発土木研究所月報，No.487，1993
- (6) 井上博之：海水・塩水・さび ―塩分があると金属はどうしてさびやすいのか？―，Web-そるえんす，No.4，2013