

防氷剤の特性について

原口 征人*1 山下 修一*2 堀川 弘善*3 佐藤 巖*4

1. はじめに

冬期に積雪が多く寒冷な地域では、気象現象により交通機能に障害を与え、あらゆる生活や生産活動に影響を与えるので、昭和31年4月に「積雪寒冷特別地域における道路交通の確保に関する特別措置法」（雪寒法）が制定され、積雪寒冷特別地域として指定されているのは図-1のとおりで、国土面積の約62%である。これらの地域は、気象変動が激しく、局部的気象変化であることが多く、気象を的確に予測し、道路の路面状態を周知させることは困難である。

特に冬季における降雪や気温の低下は、短時間、広範囲に路面が凍結し、路面の滑り抵抗が著しく低下し、道路の定時性が失われ交通機能がマヒすることがある。

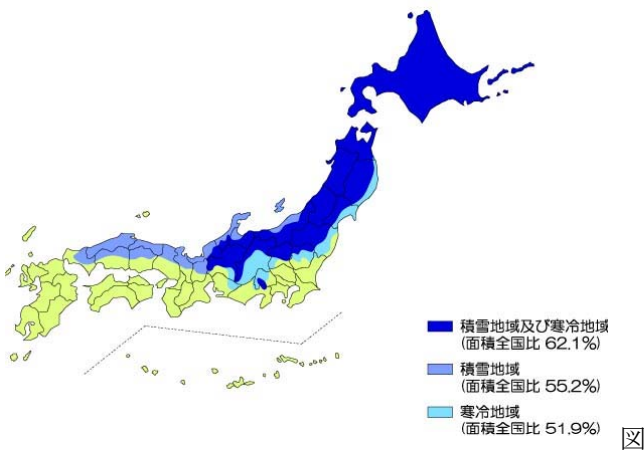


図-1 雪寒地域図

道路管理者は、基準以上の路面積雪になると交通機能を維持するために、除雪車により路面積雪を路側に寄せられている。しかし、除雪車作業後の薄い氷盤、降雨後の気温低下、放射冷却による路面凍結の処理には機械対応では困難であることから種々の凍結路面対策が行われている。現在行われている対策の主なものは、滑止材散布、防氷剤散布、ロードヒーティングであり、温暖な地域では散水消雪が行われている。中でも滑止材や防氷剤の散布は経済的理由から一般的な凍結路面対策として採用されている。

滑止材には安価なことから天然の砂や砕砂が使用さ

れ、防氷剤には塩（えん）と言われる化学材料が使用されている。

防氷剤は、凍結防止剤、融雪剤、融氷剤、薬剤、防氷剤などと区々に呼ばれているが、本文では、材料に求められている性能が液体の水分子（一般的に水）を氷にしないこと（凍結防止）と氷を水にする（融氷）ことであることから防氷剤(De-icer)と呼ぶことにしている。

防氷剤は高価なことから材料の特性を理解し、効果的に使用することが大切である。本文は、散布作業関係者が防氷剤の特性や性能を理解するために必要な基礎的知識をまとめたものである。

2. 防氷剤の現状

防氷剤は、酸とアルカリの化合物で水に融解すると電解液になる「塩」と呼ばれる材料である（「塩」の代表的な材料は、混同されているが同じ漢字「塩」で「しお」と呼ばれる塩化ナトリウムである）。防氷剤として一般に使用されている塩は、①無機塩、②有機塩、③塩混合物等がある。

表-1 現行の各種防氷剤

区分	防氷剤	モル数	比率	①	②
無機塩	無水塩化ナトリウム	34.2	1.00	36	-21
	2水塩化ナトリウム	21.2	0.62		
	塩化カルシウム	20.4	0.60	130	-52
有機塩	ギ酸ナトリウム	29.4	0.85	70	-18
	酢酸カリウム	20.4	0.60	217	-60
塩混合	無機塩+無機塩	初期性能向上 融氷は比率			
	無機塩+有機塩	耐腐食性向上			
	防氷剤+滑止材	作業性経済性			

表中のモル数は、防氷剤重量1,000Gr当たりの数値

①溶解度 凝固点の溶解度

②凝固点（凍結温度） 飽和濃度の理論値

2. 1 無機塩

無機塩は、塩素化合物の塩化物塩で一般的に塩化ナトリウムと塩化カルシウムが使用されている。

*1 一般社団法人 北海道開発技術センター

*3 地方独立行政法人 北海道立総合研究機構工業試験場

*2 一般財団法人 北海道環境科学技術センター

*4 ソリトン・コム株式会社

塩化ナトリウム（塩しお）は製造方法により岩塩、天日塩、せんごう塩がある。岩塩は地中や塩湖から掘り出した無水塩で防氷性能が一番優れている。天日塩は塩田で海水や地下水を蒸発させて作った塩で無水塩と2水塩があり、外観は明確に分からないが2水塩の防氷性能は無水塩の62%程度で塩化カルシウム並みである。せんごう塩は海水を釜で炊いて作った塩で高価なので防氷剤としては使用されない。

国内の無機塩防氷剤は、価格の面から輸入の天日塩が使用され、海外では岩塩が多く使用されている。

2. 2 有機塩

有機塩は、水に融解するカルボン酸塩で、ギ酸または酢酸とナトリウム、カリウムの化合物がある。

有機塩は環境に優しく、再結晶率が高いので持続性が長いので作業費は安価であるが材料費は化学工場で生産するために高価である。

2. 3 塩混合物

塩混合物は、性能価格を向上させるために無機塩と無機塩、有機塩と無機塩、防氷剤と滑止材の混合物である。

無機塩と無機塩の混合物は塩化ナトリウムの初期効果を発揮させるために一般的には加湿散布をするが、加湿設備のない散布車では、6水塩である塩化マグネシウムを混合して塩化ナトリウムを早く溶かすために使用する。混合した塩化ナトリウム防氷剤の融氷性能は低下する。

有機塩と無機塩の混合物は、無機塩に有機塩を25%以上混合すると金属腐食が75%程度削減されるために使用される。過去に有機塩防氷剤の酢酸マグネシウムカルシウムに塩化ナトリウムを60%混合したCMA40が使用されたが、当時は専売法により塩化ナトリウム60%以上は一般には販売されたためであった。

滑止材に防氷剤を混合すると塩の混合した滑止材で塩の初期効果を上げたり、滑止材の固化を防ぐために使用されている。

防氷剤には、多種多様なものが有り、防氷剤の選択に必要な、性能や特性に関する多くの規格の試験方法がある。一般的な材料規格や性能規格としては、JIS（日本工業規格）、ASTM（米国試験材料協会規格）、AMS（航空宇宙材料規格）が公表されている。ヨーロッパでは、目的に適合した更に厳しい性能規格が適用されている。

防氷剤は路面に散布され、河川に流失することから水質汚濁防止法に規定された「排水基準」を遵守しなければならない。これらの性能や規格は、発注者が購入仕様書を定めているが、この仕様書は材料仕様書である事が多

い。

3. 防氷剤に求められる性能

水は、1個の酸素原子と2個の水素原子が強力な共有結合した化合物である。水分子は、水素結合により他の物質とは異なる極性のある不思議な物質である。我々の生活領域の中で、固体や液体や気体に変化する。

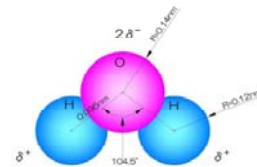


図-2 水分子

温度が100℃になると水分子の活動が活発になり水分子はバラバラの気体になり、温度が0～100℃の間では水分子同士が2次的に水素結合されると液体の水になる。0℃以下になると水分子が組織的に3次的に水素結合し、結晶と言われ固体の氷になる。

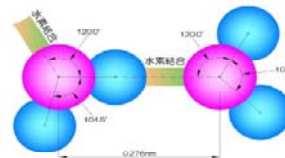


図-3 液体の水

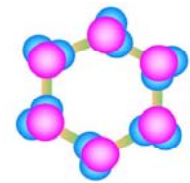


図-4 固体の水（氷）

防氷剤が溶けた電解液は水の組織的な水素結合を切り離し0℃以下でも氷は電解液のイオンの働きに寄り液体になる。

凍結路面の表面は図-5のように、氷が舗装面に付着し、-15℃以上の氷の表面には水分子が上手く結合できないために疑似液体層と言われる薄い水の膜ある。-7℃以上になると水膜は厚くなり、滑りやすい路面になる。更に氷は、摩擦や圧力などにより氷が溶けているのでタイヤが滑り易い状態になる。氷盤が舗装に強力に付着すると更に滑りやすくなる。

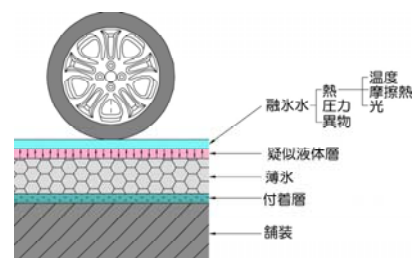


図-5 凍結路面の構造

凍結防止剤は、液体の水が氷にならないように凍結温

度を下げる（モル降下）働きをする材料である。凍結防止剤が1Kgの水に1モルの凍結防止剤が混入されると凝固点は -1.68°C 降下する。凍結防止剤は種類に関係がなく異物が水分子の中に入ると、温度が 0°C 以下になっても水分子は異物に邪魔されて水素結合できない。異物が多いほど水素結合ができないので水の凝固点（凍結温度）は低下する。

凍結防止剤にはエチレングリコールやグリセリンなどが用いられる。凍結防止剤は電解液にならないので水を溶かすことはできない。

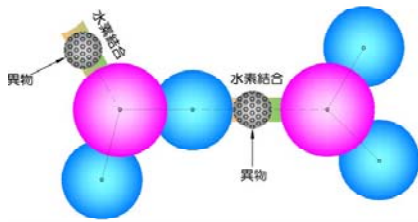


図-6 凍結防止剤の働き

防凍剤は、液体の水に溶けるイオン結合の塩であから、防凍剤は水にでようとイオン結合が解かれ、化合物はイオン粒子の状態になる。防凍剤は散布時に加湿すると早く電解液になるので、加湿散布は重要な作業である。イオンは水分子より大きく強力な静電作用があるので近くの水分子を回転させるので、氷表面の水素結合が切断され氷はイオン液体（電解液）になり、氷の融解を加速する。

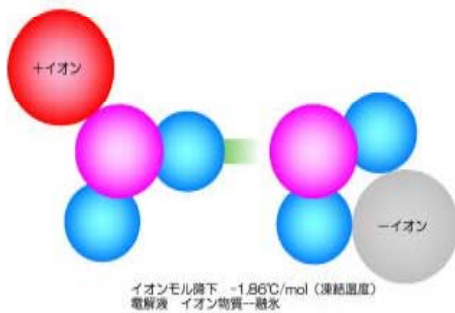


図-7 防凍剤の働き

防凍剤は、イオンの状態で水を溶かすので、電離作用の大きい塩素イオンなどは、鋼材の腐食や土壌の固化など環境に種々の影響を与える。また、化学物質なので排水基準に定める有害物質が含むことがあり、持続効果を発揮する路上での再結晶もある。

防凍剤は、融解すると陽イオン(カチオンcation)になるナトリウム、マグネシウム、カリウム、カルシウムと陰イオン(アニオンanion)になる塩素や、カルボン酸の

化合物で、塩素と化合したものが無機塩で、カルボン酸と化合したものが有機塩である。

無機塩は、横方向に溶解するので氷は表面から融け、ウェットシャベットの状態になる。有機塩は、電解液になるときに防凍剤の濃度と導電率の関係が図-10のように無機塩は濃度にあまり関係なく割合一定で融氷効果が大きく図-8のように拡散するが、有機塩は濃度が高い(防凍剤の粒子に接する部分)と電解率が低くなり、防凍剤は氷盤を舗装面まで貫入し、舗装面で、横方向に拡散して氷を舗装から剥離するので、ドライシャベットの状態になる。ドライシャベットは滑り抵抗が大きくなる。

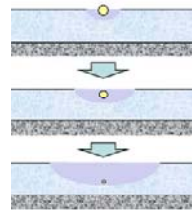


図-8 無機塩の融氷状態

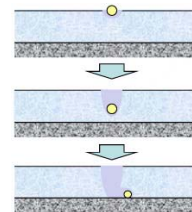


図-9 有機塩の融氷状態

防凍剤の伝導率

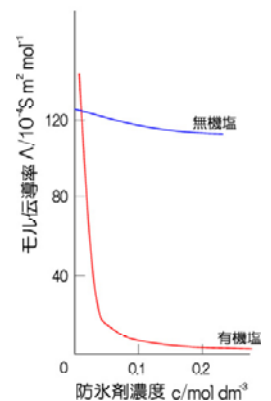


図-10 防凍剤の導電率

塩化ナトリウム以外の防凍剤は、化学物質であることから材料の特性を記入した材料安全データシート(SDS)が添付される。SDSで概略のことは分かるが、成分組成と化学反応過程を理解しないと効果的な使用は困難である。

4. 防凍剤の特性試験方法

防凍剤を効果的に使用するためには、特性を把握する必要があり、特性試験には、環境試験、性能試験がある。環境試験には、水質汚濁防止法に基づく排水基準、道路構造物に大切な腐食試験、自然に対する安全性試験がある。性能試験には、成分試験(組成成分、含有元素比率)、作業性試験(粒度試験 持続性試験)、貯蔵性試験(水分試験 固結性試験)、滑り抵抗試験等がある。

防凍剤は化学物質なので、同じような材料でも成分組成で性能が大きく変わる。

例えば、塩化ナトリウムには、表-1に示すように無水塩化ナトリウムと2水塩化ナトリウムがあり、外観はあまり変わらないが、融氷性能は、2水塩化ナトリウムは無水塩化ナトリウムの60%程度ある。無関心だと今年の防凍剤は効きが悪い程度で済まされることもある。

過去の例だが、カルボン酸塩防氷剤は製造方法によって組成成分が変化する。特に、成分に塩素や硫黄を僅か含んだだけで、金属腐食が大きく表れ、カルボン酸塩防氷剤は、防氷剤として使用できないと評価している。何れの場合でも蛍光X線などで組成成分を試験することにより簡単に分かる。

カルボン酸塩防氷剤の腐蝕性能を表-2および3に示す。汎用カルボン酸塩の場合には、②カルボン酸塩防氷剤が蒸留水の2倍の腐蝕を示している。腐蝕の原因は試験した防氷剤に僅かに、硫黄や塩素などのイオンになることが活発な分子が含んでいるためである。表-3の高純度カルボン酸塩防氷剤は蒸留水の0.1倍で大きく異なっている。蛍光X線分析ではカルボン酸構成物質以外は殆ど含まず特にイオン化の激しい物質は含んでいない。これらのことは外観での識別は困難である。

表-2 汎用カルボン酸塩

測定年度	測定材料			
	①	②	③	④
2012	8.0	16.2	21.3	25.7
比率	1.00	2.03	2.66	3.21

表中の丸数字は試験材料である。

- ①蒸留水
- ②カルボン酸塩
- ③塩化ナトリウム
- ④塩化カルシウム

化合物と混合物を誤解している例もある。酢酸ナトリウムが酢酸に臭いが有ると思っているが、これは未反応の物質が残っているため、この防氷剤は、酢酸ナトリウムと僅かな酢酸と水酸化ナトリウムの混合物である。

表-3 高純度カルボン酸塩

測定年度	測定材料			
	①	②	③	④
2012	5.4	0.8	26.0	34.2
2013	7.9	0.7	23.8	29.4
2014	4.6	0.5	18.7	24.3
2015	6.8	0.4	22.0	26.4
2016	6.7	0.7	27.9	35.6
平均	6.3	0.6	23.7	30.0
比率	1.00	0.10	3.77	4.77

- ①蒸留水
- ②カルボン酸塩
- ③塩化ナトリウム
- ④塩化カルシウム

5. まとめ

積雪寒冷地において連続的な交通機能を維持するためには、防氷剤の使用は効果的である。

防氷剤は、化学的知識を理解することにより防氷剤を使用した場合の凍結温度や融氷性能が分かる。従って、公表された性能試験方法と仕様書により、凍結路面の管理は経済的な運用ができるものとする。北海道は、地域が広く、多様な道路管理者と使用量が多いので、試験、規格、仕様書等の制定効果は大きいものとする。