

凍結防止剤の室内凍結試験について

一凍結防止剤の種類、濃度及び温度と氷の凍結状態との関係一

(独) 土木研究所寒地土木研究所 道央支所 ○ 宮本 修司
 同 上 寒地交通チーム 佐藤 圭洋
 同 上 寒地交通チーム 徳永ロベルト

凍結防止剤の事前散布により、路面を湿潤状態やシャーベット状態に保つことができるが、時間経過に伴う残留量の変化や温度条件などにより凍結路面に変化する場合もあり、散布量と路面状態との関係は、未だ不明な部分が多い。そこで、凍結防止剤の種類、濃度及び温度と、凍結防止剤水溶液の凍結状態との関係を把握するため、凍結防止剤水溶液を低温下で一定時間放置し、凍結状態を目視観察した。その結果、事前散布により路面状態の急激な変化を防止できること、塩化物の中では塩化ナトリウムが最も効果があること、北海道で多く使用している塩化物の混合物は、塩化ナトリウムと同等の効果があることが明らかとなった。

キーワード：冬期維持管理、凍結防止剤、凍結路面对策、路面状態、塩分濃度

1. まえがき

凍結防止剤の散布には、路面の水分凍結を防止する事前散布と、雪氷融解を目的する事後散布がある。これらと比較すると、事前散布は事後散布よりも少ない散布量で効果があると言われており、北海道開発局の散布基準でも、単位面積当たりの散布量は、事後散布と比較して少ない量に設定されている¹⁾。

凍結防止剤の事前散布の目的は、路面上の水分の凍結を防ぎ、湿潤状態やシャーベット状態に保つことにある。しかしながら、時間経過に伴う残留量の変化や温度条件などにより凍結路面に変化する場合もある。

凍結路面は、滑りやすい路面状態になりやすい²⁾ことから、道路管理者にとって特に注意を要する路面状態と言える。凍結防止剤は路面上の水分の塩分濃度を高め、凍結を防止する効果がある。そのため、塩分濃度は、路面上の雪氷の状態に影響を与える重要な要素である。村國ら³⁾は、塩化物を対象に塩分濃度と凍結状態に関する試験を行ったが、北海道で多く使用している塩化物の混合物を対象とした試験は行われていない。

そこで、塩化物の混合物を含む凍結防止剤の種類、濃度及び温度と、氷の凍結状態との関係を明らかにするため、(独)寒地土木研究所の低温試験室で行った室内試験について報告する。

2. 凍結防止剤の事前散布による効果^{3) 4)}

凍結防止剤を事前散布する効果は、路面上にある水分を、凍結防止剤の水溶液にすることにより、凝固点(凍結温度)を降下させ、気温(路温)が低下しても、路面上の水分が凍結しない様にするにある。しかし、温度の低下によって、水溶液の一部が凍結し、水と氷が混合するシャーベット状態になる。この現象について、化

学的側面から解説を加える。

2. 1 水分が凍結しない状態

水分が凍結しない状態を保つためには、溶液中の塩分濃度を高め、凍結温度(凝固点)を下げ、想定される気温や路温よりも低く保てば良い。溶液の凍結温度は、一定量の純溶媒(水)に含まれる溶質(凍結防止剤)のモル数に比例し、溶質の種類に関係しない⁵⁾。

溶媒が水の場合には、水 1kg (1000cc) に、1 モルの溶質が溶けているときの氷点降下度は 1.86℃なので、溶液の凍結温度は以下の式で表される。

$$t = 0 - 1.86 \times \text{モル数} \quad (1)$$

表-1に各凍結防止剤の1モル当たりの重量、図-1に概念図を示す。例えば、-1.86℃の条件下において、路上に1kg (1m²に1mmの厚さ)の水がある場合、塩化ナトリウムが29.2g以上あれば、路面を湿潤状態に保つことができる。

表-1 各凍結防止剤の1モル当たりの重量

	化学式	1モルの重量	電離(価)	水溶液中の1モルの重量
塩化ナトリウム	NaCl	58.4g	2	29.2g
塩化カルシウム	CaCl ₂ ·2H ₂ O	147.0g	3	49.0g
塩化マグネシウム	MgCl ₂ ·6H ₂ O	201.3g	3	67.1g

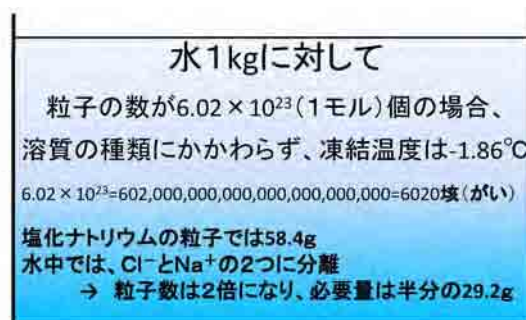


図-1 凍結温度-1.86℃の水溶液

2. 2 氷と水分が共存する状態

水は 0°C になると全て凍結して氷となる (図-2) が、水溶液は凍結すると、全てが凍結するのではなく、一部が凍結して氷の部分と液体の部分とが混在するため、液体の部分は、温度の低下とともに溶液の濃度は上昇する (図-3)。

これを路面状態に当てはめると、0°C を境界として、全てが凍結して凍結路面となる普通の水と、一部が必ず液体となる水溶液では、凍結状態が全く異なっている。この場合、現道においては、車両による攪拌が伴うため、路面はシャーベット状態となる。

2. 3 完全に凍結する状態

さらに温度が低下し、飽和水溶液の凍結温度 (共融点) よりも低くなると、水溶液も完全に凍結し、溶けている塩分が固体となって析出する (図-3)。しかし、飽和水溶液の凍結温度は、塩化ナトリウムが約 -21°C、塩化マグネシウムが約 -34°C、塩化カルシウムが約 -55°C と、非常に低い温度であるため、実際には凍結防止剤の散布を行うことは考えられない。

現道において発生する再凍結は、塩分濃度の低下や、降雪等による水分の供給、温度低下等の要因により、氷に対する水溶液の割合が少なくなり、シャーベット状態を維持できなくなるため、完全凍結に変化していくと考えられる。

即ち、再凍結を防止するためには、水分の供給や温度の変化に対応した塩分濃度を確保することが重要である。

3. 凍結防止剤の室内凍結試験

3. 1 試験目的

前章において、水溶液の凍結温度や凍結状態を解説した。しかしながら、塩化物の混合物も含めた、

- ① 水と水溶液の時間経過と凍結状態
- ② 凍結防止剤の種類と凍結状態

について試験を行った例はないため、室内凍結試験を行った結果を報告する。

3. 2 試験方法

試験は、当研究所にある多用途実験棟で行った。本施設は、常温から -20°C まで 1°C 毎に温度設定が可能である⁶⁾。

最初に、所定の凍結温度 (モル濃度) と重量濃度の凍結防止剤水溶液を作成した。次に、このようにして作成した水溶液を、比較対象の水道水とともに 25cc を φ 90mm×15mm のガラス製シャーレに入れ、最後に、所定の試験温度に保った低温室内で、一定時間が経過した後の凍結状態を目視観察した。なお、シャーレには、試験途中の水分蒸発を防止するためガラス製の蓋をした。

目視観察に当たっては、できる限り実道で発生する路面状態を意識して、以下の 5 段階で評価を行った。なお、() 内は今回の室内試験に当たり、意識した実道での路面状態である。

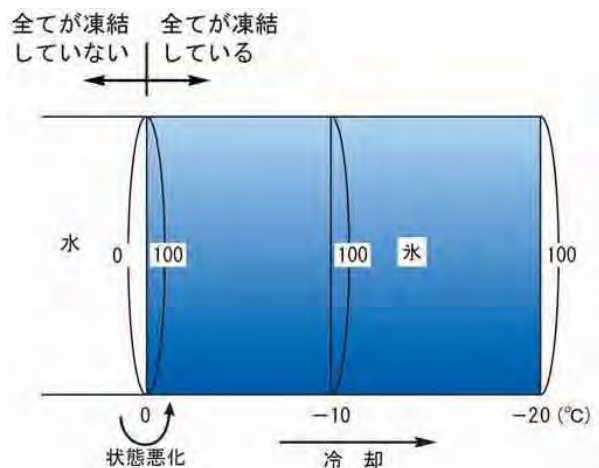


図-2 水の凍結状況 (参考文献3より)

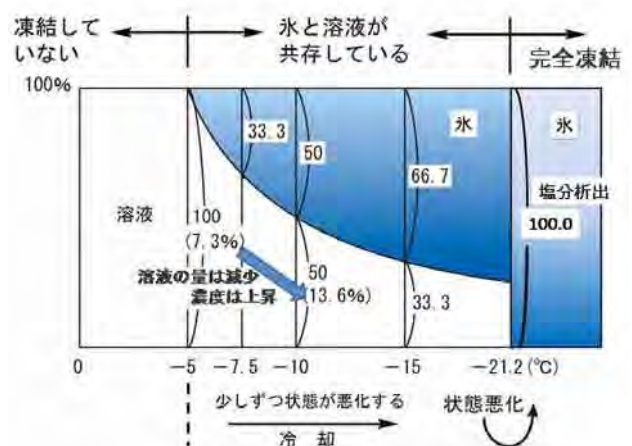


図-3 水溶液の凍結状況 (参考文献3に加筆修正)

- ①未凍結：全く凍結していない状態 (実道では、湿潤状態)
- ②一部凍結：氷と水が分離した状態で凍結した状態 (実道では、水の上に氷が張った状態)
- ③柔らかいシャーベット：全体が柔らかいシャーベットになった状態 (実道では、シャーベット状態)
- ④硬いシャーベット：全体が硬いシャーベットになった状態 (実道では、つぶ雪状態)
- ⑤完全凍結：完全に凍結 (実道では、完全に凍結した氷板)

今回の試験で使用した凍結防止剤は、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウムの 3 種類の塩化物と、塩化ナトリウムと塩化マグネシウムを 8 : 2 の割合で混合した混合物 (以下、混合物 1 と記す) 塩化ナトリウムと塩化カルシウムを 8 : 2 の割合で混合した混合物 (以下、混合物 2 と記す) の合計 5 種類とした。試験は、凍結温度 (モル濃度) を一定にした条件と、重量濃度を一定した条件の 2 種類について行った。なお塩化物の混合物については、サンプリング誤差により水溶液の凍結温

度の精度を確保することが難しいと判断し、重量濃度を一定にした条件のみ試験を行った。

なお、試験に使用した凍結防止剤は、試薬等の純度が高いものではなく、塩化ナトリウムと塩化カルシウム及び混合物1、混合物2については実際に道路に散布しているもの、塩化マグネシウムについては工業用を用いた。

表-2に、式(1)と表-1をもとに計算した、各凍結防止剤の凍結温度（モル濃度）を一定にした配合を示す。試験では、この表を基に、凍結温度を一定にした水溶液を作成した。この表から、同じ凍結温度の溶液を作成するために必要な凍結防止剤は、塩化ナトリウムが最も少なく、塩化マグネシウムが最も多く必要であることが分かる。

3. 3 試験結果

3. 3. 1 水と水溶液の時間経過と凍結状態

表-3に、水の凍結試験結果を示す。このように、水の場合には、十分な時間が経過すると全て完全凍結となった。水が完全凍結に至るまでのプロセスとして、写真-1と写真-2に、水の時間経過に伴う変化を示す。このように水の場合には、シャーレの周囲や水の上の方から次第に氷が成長し、最終的に完全凍結になることがわかった。これに対して水溶液は、全体が柔らかいシャー

ベット状態になった後、徐々に硬いシャーベット状態へと変化した（写真-3、写真-4）。

このことから、水溶液の凍結は、溶液中の水分が凍結し、残された水溶液は濃縮される⁷⁾が、深さが1cm程度の場合には、氷と濃縮された水溶液との分離は発生せ

表-2 各凍結防止剤の配合（モル濃度）

凍結防止剤 \ 凍結温度	-2.5°C	-3.75°C	-5.0°C	-10.0°C
塩化ナトリウム	39.3g 3.8%	58.9g 5.6%	78.5g 7.3%	157.1g 13.6%
塩化カルシウム	65.9g 6.2%	98.8g 9.0%	131.7g 11.6%	263.5g 20.9%
塩化マグネシウム	90.2g 8.3%	135.3g 11.9%	180.4g 15.3%	360.8g 26.5%

※上段は水1kgに対する凍結防止剤の量。下段は重量濃度。

表-3 水の凍結試験結果

	試験温度 \ 試験時間	-5°C	-10°C	-20°C
	水	30分	□	○
	60分	□	○	▲
	120分	□	△	×
	180分	□	▲	×
	24時間	×	×	×

○・・・未凍結 □・・・一部凍結 △柔らかいシャーベット
▲・・・硬いシャーベット ×・・・完全凍結



写真-1 水の一部凍結状態
(試験温度-10°C、試験時間120分)



写真-2 水の完全凍結状態
(試験温度-10°C、試験時間24時間)



写真-3 凍結防止剤水溶液の凍結状態の例
(塩化ナトリウム3%、試験温度-10°C、試験時間120分)



写真-4 凍結防止剤水溶液の凍結状態の例
(塩化ナトリウム3%、試験温度-10°C、試験時間24時間)

ず、全体がシャーベット状態になることが明らかとなった。

また、試験温度 -5°C のときには、水の30分経過時と60分経過時にシャーレの中に氷が見られ、一部凍結となったが、 -10°C のときには逆に全く凍結していなかった。この理由について、過冷却現象の発生が可能性として考えられるが、正確な原因は不明である。

3. 3. 2 凍結防止剤の種類と凍結状態

凍結防止剤水溶液の凍結試験結果を表-4～表-6 (モル濃度) と、表-7～表-9 (重量濃度) に示す。

モル濃度を一定にした試験の中で、水溶液の凍結温度が試験温度よりも低い場合には、24時間が経過した後も、全ての水溶液が未凍結であった。

凍結時の氷の割合が25%の場合には、24時間後も状態に変化が見られなかったが、凍結時の氷の割合が50%の場合には、柔らかいシャーベット状態に変化した。

また、水溶液からシャーベット状態に変化するまでの

表-5 凍結試験結果 (モル濃度、試験温度 -10°C)

上段は水溶液の凍結温度、下段の()は、凍結時の氷の割合

凍結防止剤	凍結温度 試験時間	-2.5°C	-3.75°C	-5°C	-10°C
		(75%)	(63%)	(50%)	(0%)
塩化ナトリウム	30分	○	○	○	○
	60分	○	△	○	○
	120分	△	△	△	○
	180分	△	△	△	○
	24時間	△	△	△	○
塩化カルシウム	30分	○	○	○	○
	60分	○	○	○	○
	120分	△	△	△	○
	180分	△	△	△	○
	24時間	△	△	△	○
塩化マグネシウム	30分	○	○	○	○
	60分	○	○	○	○
	120分	△	△	△	○
	180分	△	△	△	○
	24時間	△	△	△	○

○…未凍結 □…一部凍結 △柔らかいシャーベット
▲…硬いシャーベット ×…完全凍結

表-4 凍結試験結果 (モル濃度、試験温度 -5°C)

上段は水溶液の凍結温度、下段の()は、凍結時の氷の割合

凍結防止剤	凍結温度 試験時間	-2.5°C	-3.75°C	-5°C	-10°C
		(50%)	(25%)	(0%)	(0%)
塩化ナトリウム	30分	○	○	○	○
	60分	○	○	○	○
	120分	○	○	○	○
	180分	○	○	○	○
	24時間	△	○	○	○
塩化カルシウム	30分	○	○	○	○
	60分	○	○	○	○
	120分	○	○	○	○
	180分	○	○	○	○
	24時間	△	○	○	○
塩化マグネシウム	30分	○	○	○	○
	60分	○	○	○	○
	120分	○	○	○	○
	180分	○	○	○	○
	24時間	△	○	○	○

○…未凍結 □…一部凍結 △柔らかいシャーベット
▲…硬いシャーベット ×…完全凍結

表-6 凍結試験結果 (モル濃度、試験温度 -20°C)

上段は水溶液の凍結温度、下段の()は、凍結時の氷の割合

凍結防止剤	凍結温度 試験時間	-2.5°C	-3.75°C	-5°C	-10°C
		(88%)	(81%)	(75%)	(50%)
塩化ナトリウム	30分	△	△	△	○
	60分	△	△	△	△
	120分	▲	▲	△	△
	180分	×	▲	△	△
	24時間	×	▲	△	△
塩化カルシウム	30分	△	△	△	○
	60分	△	△	△	△
	120分	▲	▲	△	△
	180分	▲	▲	△	△
	24時間	▲	▲	△	△
塩化マグネシウム	30分	△	△	△	○
	60分	△	△	△	△
	120分	△	△	△	△
	180分	△	△	△	△
	24時間	▲	▲	△	△

○…未凍結 □…一部凍結 △柔らかいシャーベット
▲…硬いシャーベット ×…完全凍結

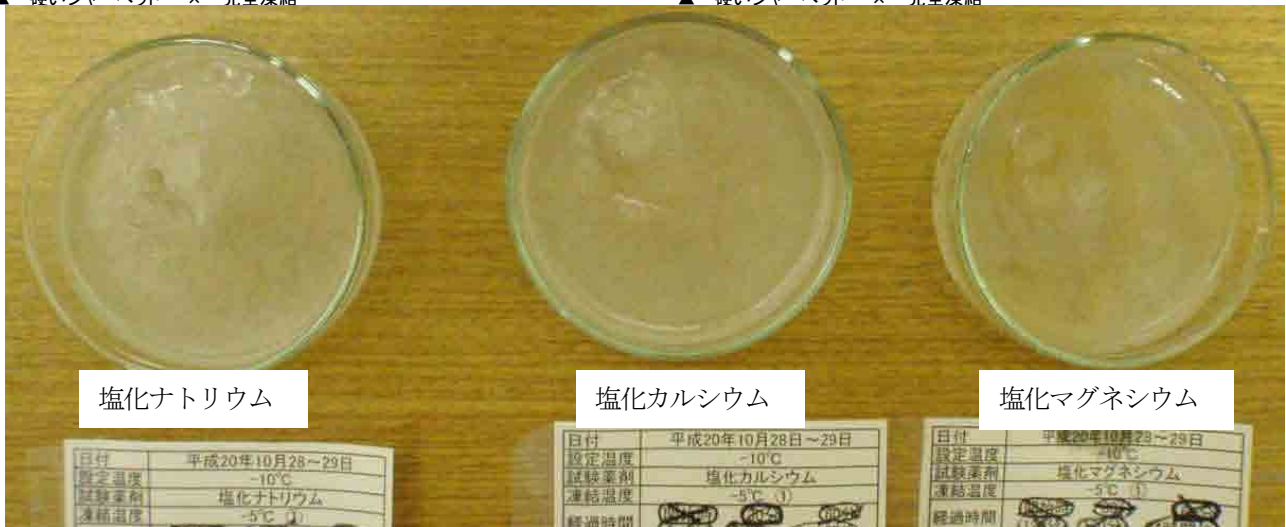


写真-6 氷の割合50%の各種凍結防止剤水溶液の凍結状態 (試験温度 -10°C 、試験時間24時間)

時間は、試験温度の低下とともに短くなった。

凍結時の氷の割合が 75% の場合には、50% の場合と同様、最終的に柔らかいシャーベット状態まで変化した。氷の割合が 81%、88% とさらに増加すると、割合の増加とともにシャーベットが徐々に硬く変化した。

凍結防止剤の種類と、水溶液の凍結状態との関係を見ると、塩化ナトリウム水溶液の試験温度 -20°C で、わずかに他の凍結防止剤よりも凍結しやすい傾向が見られた。この理由として、飽和した塩化ナトリウム水溶液の凍結温度が約 -21°C であり、試験温度の -20°C との差が小さいため、塩化ナトリウムの一部が結晶となって析出した可能性も考えられる。しかしながら、非常に小さな違いであり、凍結温度が等しい水溶液は、凍結防止剤の種類とは無関係に、同一の凍結状態になると言える。

次に混合物 1、混合物 2 の凍結防止効果を、重量濃度を一定にしたときの凍結状態 (表-7~表-9) で比較すると、双方とも塩化ナトリウムとほぼ同等の凍結防止効果があり、塩化カルシウムや塩化マグネシウムよりも凍結防止効果が大きいことが明らかとなった。

表-7 凍結試験結果 (重量濃度、試験温度 -5°C)

上段は水溶液の凍結温度、下段の () は、凍結時の氷の割合

凍結防止剤	重量濃度	3%	5%	10%	15%
	試験時間				
塩化ナトリウム	30分	○	○	○	○
	60分	△	○	○	○
	120分	△	○	○	○
	180分	△	○	○	○
	24時間	△	△	○	○
塩化カルシウム	30分	○	○	○	○
	60分	△	○	○	○
	120分	△	○	○	○
	180分	△	○	○	○
	24時間	△	△	○	○
塩化マグネシウム	30分	○	○	○	○
	60分	○	○	○	○
	120分	○	○	○	○
	180分	△	△	○	○
	24時間	△	△	○	○
混合物1 (NaCl:MgCl ₂ =8:2)	30分	○	○	○	○
	60分	○	○	○	○
	120分	○	○	○	○
	180分	○	○	○	○
	24時間	△	△	○	○
混合物2 (NaCl:CaCl ₂ =8:2)	30分	○	○	○	○
	60分	○	○	○	○
	120分	○	○	○	○
	180分	△	△	○	○
	24時間	△	△	○	○

○・・・未凍結 □・・・一部凍結 △柔らかいシャーベット
▲・・・硬いシャーベット ×・・・完全凍結

表-8 凍結試験結果 (重量濃度、試験温度 -10°C)

上段は水溶液の凍結温度、下段の () は、凍結時の氷の割合

凍結防止剤	重量濃度	3%	5%	10%	15%
	試験時間				
塩化ナトリウム	30分	○	○	○	○
	60分	△	○	○	○
	120分	△	△	△	○
	180分	△	△	△	○
	24時間	△	△	△	○
塩化カルシウム	30分	○	○	○	○
	60分	△	○	○	○
	120分	△	△	△	○
	180分	△	△	△	△
	24時間	▲	▲	▲	△
塩化マグネシウム	30分	○	○	○	○
	60分	○	○	○	○
	120分	△	△	△	△
	180分	△	△	△	△
	24時間	▲	△	△	△
混合物1 (NaCl:MgCl ₂ =8:2)	30分	○	○	○	○
	60分	○	○	○	○
	120分	△	△	△	○
	180分	△	△	△	○
	24時間	△	△	△	○
混合物2 (NaCl:CaCl ₂ =8:2)	30分	○	○	○	○
	60分	○	○	○	○
	120分	△	△	△	○
	180分	△	△	△	○
	24時間	△	△	△	○

○・・・未凍結 □・・・一部凍結 △柔らかいシャーベット
▲・・・硬いシャーベット ×・・・完全凍結

表-9 凍結試験結果 (重量濃度、試験温度 -20°C)

上段は水溶液の凍結温度、下段の () は、凍結時の氷の割合

凍結防止剤	重量濃度	3%	5%	10%	15%
	試験時間				
塩化ナトリウム	30分	△	△	△	○
	60分	△	△	△	△
	120分	▲	△	△	△
	180分	×	×	△	△
	24時間	×	×	△	△
塩化カルシウム	30分	△	△	△	△
	60分	△	△	△	△
	120分	×	▲	△	△
	180分	×	×	△	△
	24時間	×	×	△	△
塩化マグネシウム	30分	△	△	△	△
	60分	△	△	△	△
	120分	×	△	△	△
	180分	×	×	△	△
	24時間	×	×	△	△
混合物1 (NaCl:MgCl ₂ =8:2)	30分	△	△	△	○
	60分	△	△	△	△
	120分	▲	△	△	△
	180分	×	▲	△	△
	24時間	×	▲	△	△
混合物2 (NaCl:CaCl ₂ =8:2)	30分	△	△	△	○
	60分	△	△	△	△
	120分	▲	△	△	△
	180分	×	▲	△	△
	24時間	×	▲	△	△

○・・・未凍結 □・・・一部凍結 △柔らかいシャーベット
▲・・・硬いシャーベット ×・・・完全凍結



写真-7 重量濃度 3% における塩化ナトリウムと混合物の凍結状態
(試験温度 -10°C 、試験時間 24 時間)

4. まとめと考察

4. 1 水と水溶液の時間経過と凍結状態

水の凍結は周囲から徐々に氷が形成され、時間経過とともに全てが凍結し、完全凍結状態となる。これに対して、凍結防止剤の水溶液は、全体がシャーベット状態になり、徐々に硬化することが明らかになった。

これを現道の路面状態にあてはめると、凍結防止剤の事前散布により、シャーベット状態となった路面上の雪氷は徐々に硬化するため、すべり摩擦係数の急激な低下を防止することができると考えられる。

このことから、凍結防止剤の事前散布は、冬期路面の維持管理に有効な手段と考えられる。

4. 2 凍結防止剤の種類と凍結状態

水溶液の凍結状態は、溶液の凍結温度（モル濃度）によって決まることから、凍結防止効果は塩化ナトリウムが最も高いと考えられる。これに対して、塩化カルシウムや塩化マグネシウムの凍結防止効果は、塩化ナトリウムよりも小さいが、散布直後の融氷効果が大きい⁸⁾という特長があり、散布条件や散布目的による使い分けが望ましい。

塩化ナトリウムに塩化カルシウムや塩化マグネシウムを混合した混合物については、塩化ナトリウムと同等の凍結防止効果があり、塩化ナトリウムに準じた散布量、散布方法で良いと考えられる。

5. あとがき

凍結防止剤の事前散布は、冬期路面对策の効率化に有効な手法であり、諸外国においては、雪氷路面对策費用と凍結防止剤散布量の削減に有効な方法として、気象情報システムを活用した事前散布を推奨している例もある⁹⁾。国内においても、より効果的・効率的な凍結防止剤の散布を行うため、気象予測手法の確立¹⁰⁾、路面状態の定量的把握¹¹⁾、残留塩分量の把握^{12) 13)}、散布効果の定量的把握¹¹⁾に関する調査研究が各所で行われており、凍結防止剤の散布技術の向上を含めた冬期路面管理技術の向上が期待される。

低温で凍結状態が多く発生する北海道においては、塩分濃度を冬期路面管理の指標に加えることは難しいが、比較的温暖な道南地域や初冬期・終冬期にはシャーベット路面の発生頻度が高まる。凍結防止剤の作用を正しく理解することは、北海道の道路管理にとっても有意義であり、今回行ったような基礎的データの蓄積に努めて参りたい。

謝辞

今回の試験に際し、凍結防止剤を提供して下さった、札幌開発建設部札幌道路事務所と旭川開発建設部旭川道路事務所に謝意を表する。

参考文献

- 1) 北海道開発局：冬期路面管理マニュアル（案）1995
- 2) 仁平陽一郎、浅野基樹、宮本修司、及川秀一：車両走行が雪氷路面に与える影響について、北海道開発土木研究所月報 No.581 2001年10月
- 3) 村國誠：冬期路面管理に使用する薬剤（1）～（4）、（社）雪センター ゆき No.10～No.13、1993年1月～1993年10月
- 4) 交通研究室：凍結防止剤の作用（その1）～（その3）、北海道開発土木研究所月報 No.576～No.578 2001年5月～2001年7月
- 5) 日本化学学会編：化学便覧 基礎編
- 6) 交通研究室：凍結路面室内走行試験機の紹介、北海道開発土木研究所月報 No.515、1996年4月
- 7) 風間清光：高校化学 過冷却水を科学する、平成15年度第35回東レ理科教育賞受賞作、東レ科学振興協会
- 8) 熊谷卓士、佐藤圭洋、秋元清寿、宮本修司、徳永ロベルト：凍結防止剤の種類と散布温度における融氷効果に関する試験研究、雪みらい研究発表会 2009in高岡、2009年2月
- 9) Gudrun Öberg, Kent Gustafson, Lennart Axelsson：より少ない塩による効果的な路面对策、(財)道路管理技術センター
- 10) 高橋尚人、徳永ロベルト、浅野基樹、石川伸敬：冬期路面管理支援システムの構築と運用、寒地土木研究所月報 No.652 2007年9月
- 11) 徳永ロベルト、舟橋誠、高橋尚人、浅野基樹、中野雅充：連続路面すべり抵抗値による冬期路面管理の高度化に関する研究、寒地土木研究所月報 No.661 2008年6月
- 12) 東拓生、沼田実、伊藤康徳：塩分減衰性を応用した凍結予測支援システム開発 - 監視用路面センサーによるフィールド試験 -：日本雪工学会誌 Vol.24 No.4 2008年10月
- 13) 村國誠：車載式センサーによる塩分濃度と路面温度の測定 - 問題提起と改善提案 -：日本雪工学会誌 Vol.24 No.4 2008年10月