

2.2 凍結防止のメカニズム

2.2.1 凍結防止剤の特性

凍結防止剤の散布は、気温の低下に伴う路面の積雪や水分の凍結を防止することを目的に実施されている。

凍結防止剤を散布することによる凍結防止の効果は、主に路上の水分が凍結する前に水分の凝固点を低下させ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するものであり、一般に良く利用される NaCl や CaCl₂ を例として、凍結防止のメカニズムを整理する。

(1) 凍結防止剤の凝固点降下

① 凝固点降下と溶解度

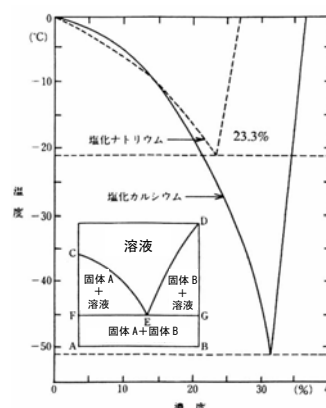
凍結防止剤を散布して路上水分をある濃度の水溶液にすると、単なる水より低い結氷点（凝固点）が得られることは良く知られている。凍結防止剤である塩化ナトリウムと塩化カルシウムの諸性質を表2-2-1に示し、その様子は図2-2-1の左側の曲線（凝固点曲線）で表される。右側の曲線は溶解度曲線といい、温度によってどこまで溶かせるかを表している。凝固点曲線から分かるように、高い濃度の水溶液ほど凝固点（結氷点）が低くなる。しかし、濃度には限界があって、塩化ナトリウムでは23.3%、塩化カルシウムでは32%で凝固点曲線は終わる。尚、一般に販売されている塩化カルシウム溶液の原液は35%といわれているが、これは常温でここまで溶かせるということである。

図2-2-1の中に示した小図（挿入図）は状態図といい、凝固点曲線と溶解度曲線で区切られた各領域の相の状態を示している。NaClを例にとれば、固体Aが水の結晶つまり氷、固体Bが塩化ナトリウムの結晶に相当する。この状態図は種々の温度—濃度条件に対する平衡状態を示していて、凍結防止剤の凍結防止効果を説明している。

CaCl₂は凝固点が低く、厳寒地でも使用が可能であるが、一般の寒冷地ではNaClの方が持続性が高く利用しやすい。

表2-2-1 塩化ナトリウムと塩化カルシウムの諸性質比較

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



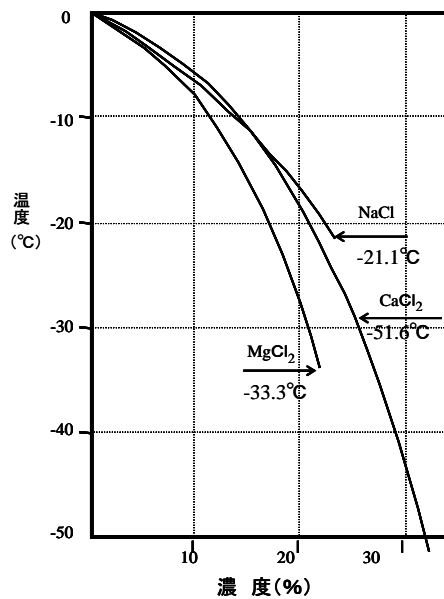
出典：2005 除雪・防雪ハンドブック

図2-2-1 塩化ナトリウムと塩化カルシウムの凝固点曲線と溶解度曲線

② 凍結温度を下げる効果

凍結温度を下げる効果は、路面上の凍結防止剤成分の濃度と大きな関係がある。図2-2-2は凍結温度と凍結防止剤成分の濃度の関係曲線である。凍結温度の低下はCaCl₂の方が大きく「低温度」まで凍らないものである。前項で示したNaClとCaCl₂の状態図でも示したように、NaClとCaCl₂の凝固点曲線はほぼ同じ位置を通過している。このことは、同濃度であれば、NaClとCaCl₂は-20℃程度まで同程度の凍結防止効果を持っていることを意味している。

また、極寒地のように気温が非常に低くなる地域では、凝固点の低いCaCl₂やMgCl₂の方が大きな効果を期待できることになる。



出典：2005 除雪・防雪ハンドブック

図2-2-2 凝固点と溶解度の関係

(2) 氷の融解作用

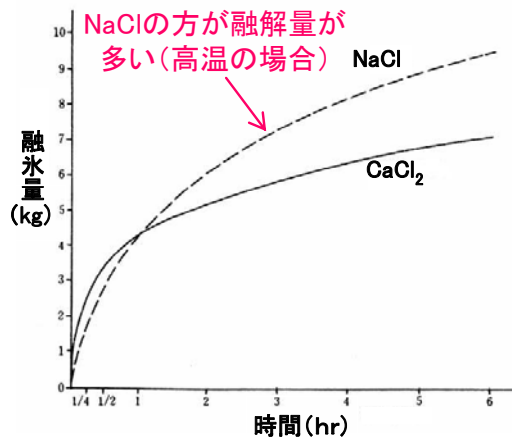
凍結防止剤の一方の効果である雪氷の融解作用でみると、NaCl、CaCl₂の比較は以下ようになる。

凍結防止剤1kgの散布量で融解できる氷の量を表2-2-2に示した。温度-12℃のときには散布後1時間たっても、散布量の2倍程度の氷しか融解できないことになる。

図2-2-3、図2-2-4では温度-3℃と-12℃の場合のNaClとCaCl₂の溶解可能な氷の量の経時変化を示した。これらから見ると、速効性はCaCl₂が高く、持続性としてはNaClの方が高い傾向がみられる。

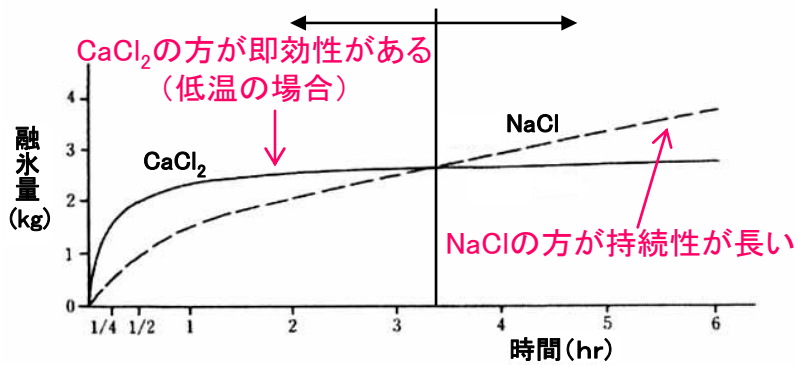
表 2-2-2 NaCl と CaCl₂ の融雪量の時間変化

		1kg の凍結防止剤散布で融解した氷の量 (kg)							
温度		-3°C		-7°C		-12°C		-15°C	
凍結防止剤		CaCl ₂	NaCl	CaCl ₂	NaCl	CaCl ₂	NaCl	CaCl ₂	NaCl
超過時間	15分	2.6	1.8	2.5	1.6	1.7	0.5	1.3	0.1
	30分	3.4	2.9	3.1	2.6	2	0.9	1.7	0.1
	1時間	4.4	4.3	3.6	4.1	2.4	1.6	2	0.3
	6時間	7.1	9.5	5.3	7.5	2.8	3.8	2.3	1.9



出典：2005 除雪・防雪ハンドブック

図 2-2-3 1kg の凍結防止剤散布で融解できる氷の量の時間変化 (温度-3°C)



出典：2005 除雪・防雪ハンドブック

図 2-2-4 1kg の凍結防止剤散布で融解できる氷の量の時間変化 (温度-12°C)

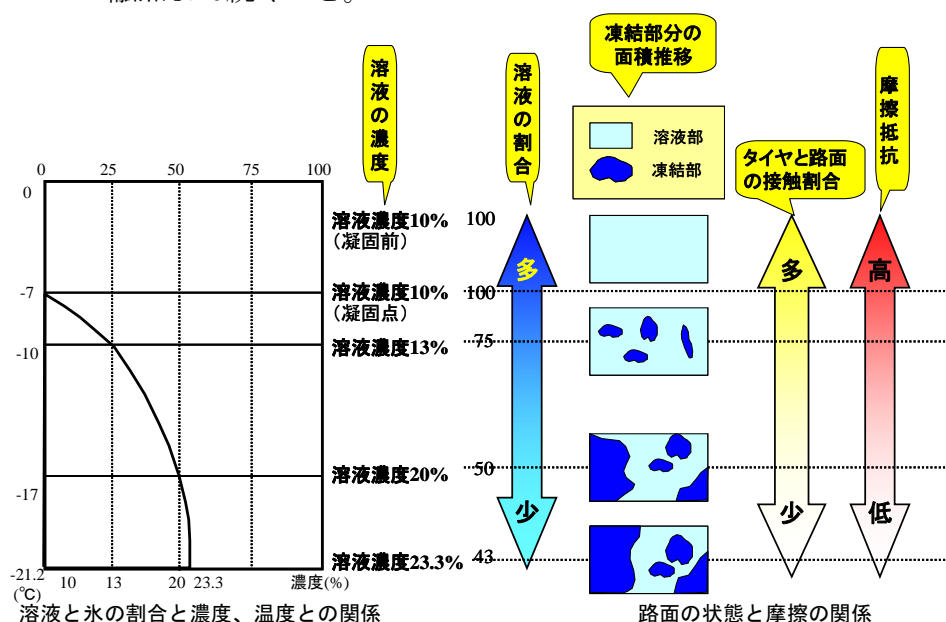
2.2.2 摩擦抵抗の確保

(1) 凝固点の低下と路面状態の関係

凍結防止効果のある濃度の水溶液が冷えていく場合の状態を例にとって整理した。

図2-2-5は10%濃度の塩化ナトリウム水溶液が冷却した場合の状態変化を示したものである。温度が低下するとともに純水分が氷結し、残存溶液の濃度は増大し、氷結温度はさらに低下することになる。すなわち、冬期道路交通にとって重要な点は次の通りである。

- ① 塩水は、その濃度に応じて氷点降下するだけでなく、水の場合のようにその氷点（0℃）で液相から固相に急変しなくなる。
- ② 塩水は、寒冷の度が増しても全部が固相にならずに、純氷が増える状態は共融点まで続くこと。



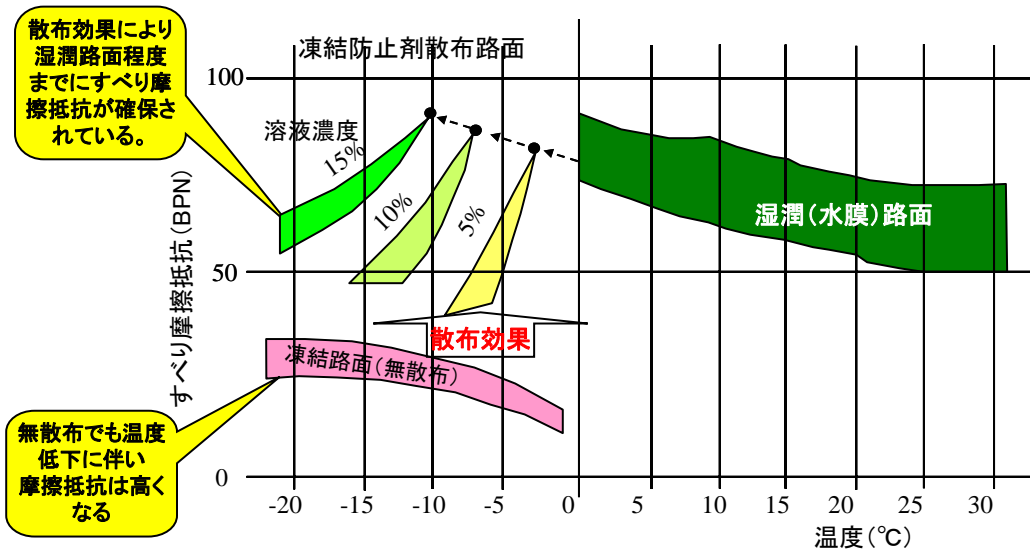
出典：凍結防止剤に関する基礎知識と現状(2003)

図2-2-5 濃度10%の塩化ナトリウム水溶液を冷却したときの状態変化図

(2) 薬剤散布量とすべりとの関係

路上に水分があるとき、凍結防止剤を散布するか否かで、その後の温度低下時の路面のすべり抵抗は異なる。路上水分を塩水にした後の氷点以下の温度域における、路面すべり抵抗の変化は図2-2-6に示したように、路上水分は凍結防止剤を散布していないと0℃でその全部が凍結してしまうが、凍結防止剤を散布しておくとも単に氷点降下するだけでなく、水だけの場合より氷点でその全部が凍結しなくなり、極端なすべり抵抗の減少がなくなる。

すなわち、凍結防止剤の散布により、凍結が防止され湿潤路面程度まで、摩擦抵抗が確保されることになる。また、無散布でも温度の低下により摩擦抵抗が高くなる。



出典1：凍結防止剤に関する基礎知識と現状(2003)

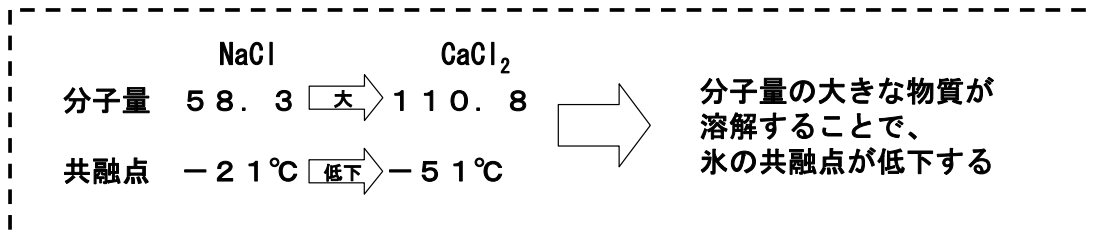
2：冬期路面管理に使用する薬剤

図2-2-6 薬剤散布による氷点降下とすべりやすさの改善効果の簡略図

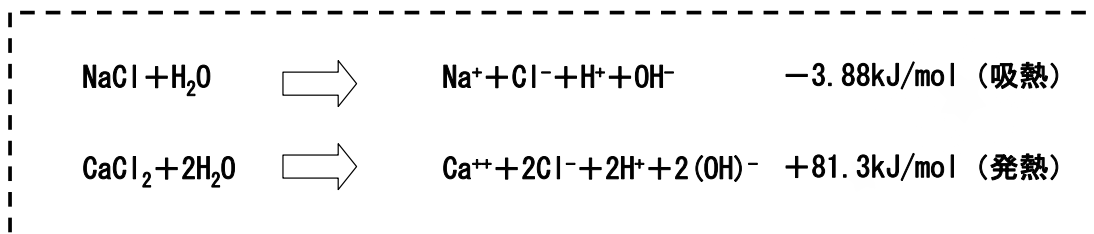
2.2.3 化学的特性

主に凍結防止剤として用いられるNaClとCaCl₂の化学的な特性は以下のように示される。

共融点の低下



溶解反応



共融点の低下は、溶質が溶媒に溶け込むことによって溶媒の凝固点が低下する「凝固点降下現象」を示したものである。溶解する物質の分子量が大きいほど水の共融点（水の凝固温度）は低下する。凍結防止剤の散布の場合では、溶媒は「水」、溶質は「凍結防止剤」にあたる。上記の共融点の温度は、凝固する最低温度を示している。

溶解反応は、単体の物質が定圧で水に溶解する場合のエンタルピー（内部エネルギー）の変化を示したものである。NaCl と CaCl₂ の比較では、NaCl の散布により散布箇所では温度低下を生じることになるが、実際には共融点（凝固点）の低下作用により凍結しにくくなる。一方、CaCl₂ の溶解反応は発熱反応を伴うこととなるが、実際の道路上での融雪は、このような発熱反応を利用したものではなく凝固点の低下と気温との間に発生する温度差を利用したものである。

また、CaCl₂・n H₂O のように結晶水を持った製品の場合、単体物質で発生するようなエネルギーは発生しない。