自動車工業における環境汚染対策 (2)

融雪剤による錆劣化とその対策

坂内 恒雄*

Influence of the Deicing Salts on the Automotive Corrosion Control

Tsunao SAKAUCHI*

Key Words : Automotive Corrosion, Deicing Salts

日本における融雪剤散布の現状と自動車の錆劣化に及ぼす影響について、融雪剤散布の先進国である欧米の例を紹介しながら解説する。

1. はじめに

北米、欧州のような寒冷地域では冬季の安全かつ円滑な交通を確保するために、道路に岩塩など塩化物が融雪剤として多量に散布されることは良く知られている。冬季の交通を確保する手段はロードヒーティングシステムなど他にもあるが、総合的に判断すると融雪剤散布が最も安価で容易な手段であるため、散布量は年々増加し続け、近年の米国の例では約一千万トン/年で推移している。そのため、北米や北欧では、10年以上前から、融雪剤散布の二次的影響として、植物、河川、舗装道路、コンクリート建築物などへの影響とともに、自動車の錆劣化への影響がクローズアップされ続けてきた。一方、融雪剤散布は地域性が強く、これまでは北米、北欧が主であったが、近年、日本国内でも粉塵公害防止の観点からスパイクタイヤ規制が強化されるに伴い、融雪剤散布量も増加の傾向にある。

そこで、最近の日本における融雪剤の散布状況とそれにより生じる自動車の錆劣化への影響につき解説する。

2. 欧米における融雪剤散布と自動車の錆劣化^{1), 2)}

2.1 欧米における錆問題の歴史

自動車における錆の問題は1950年代から表面化したと言われている。E. N. Soopenbergによれば、シャシーとボディを別々に設計、製造していた1950年以前には

錆の問題は存在しなかったが、抵抗溶接（スポット溶接）技術が導入され、モノコックボディのようにシャシーとボディとをひとつのコンセプトでまとめて設計するようになってから錆の問題が表面化するようになったと言う。つまり、スポット溶接技術の導入により、大量生産、軽量化、デザインの自由度拡大というメリットを得た代わりに、鋼板の合わせや隙間のように後処理が不完全になり易く、泥がたまりやすい構造が極端に増えるという錆にとっては大きなデメリットを抱えたわけである。

さらに錆問題を大きくした原因としては、自動車工業の世界的な規模の拡大による腐食環境の厳しい地域への自動車の集中や軽量化要求に伴う防錆性能向上の必要性アップなどが挙げられているが、特に大きな原因は融雪剤の散布量増加である。特に米国のスノーベルト地帯における散布量は1950年から急激に増加し、当時100万トン/冬だったものが1965年には400万トン/冬に増加し、1979年には1200万トン/冬と10倍以上に増えており、現在もそのレベルを保っている。

一方、欧州においても1973年のデータだが、当時の西ドイツで100万トン/冬、イギリスで87万トン/冬、フランスで33万トン/冬とその散布量は大変多い。その結果、自動車に与えた錆の損失は非常に大きく、当時まだ電着塗装技術が普及していない時期であったものの、1974年の米国における錆損失額は50億ドルにも上ったと言われている。

これらの錆劣化の問題に対して消費者保護の立場から、1976年にカナディアンコード（1.5年外観錆なきこと、5年孔あき錆なきこと、6年構造錆なきこと）、1983年にはノルディックコード（3年外観錆なきこと、6年孔あき錆なきこと、6年構造錆なきこと）が相次いで設定

* 日産自動車(株) 車両技術開発本部 (〒243-01 神奈川県厚木市岡津古久560-2)
Nissan Motor Co., Ltd. (560-2, Okatsukoku, Atsugi-shi, Kanagawa 243-01)

された。自動車メーカ各社はそれらの基準を達成するため、各錆劣化要因に応じて様々な防錆技術を適用し、防錆性能向上を図ってきた。

2. 2 融雪剤散布の背景

北米で散布される融雪剤のほとんどは岩塩であり、塩化ナトリウムを主成分とする。塩化カルシウムは全体の約5%のみである。散布量が急激に増加した背景には、広大な道路網を持つ地域における冬期の車両交通を確保するための特殊な事情がある。カナダの例をとると、東海岸では冬期に-30℃以下に下がる地域も多く、年間を通じての1日の平均気温が-5℃を示す地域もあり、降雪量も多い。一方、幹線道路の制限速度は90~100km/hであり、実際はそれ以上の速度で走行するが多い。さらに、大半の地域ではスタッドタイヤまたはスノーチェーンの使用が法律で禁止されている。そして高級車の少数のユーザーは例外として、大多数のドライバーは1年同じタイヤを使用している。こうした環境のなかで、車両交通を円滑に流すために、除雪機による除去と併用する形で、砂や融雪剤の散布による除雪、凍結防止対策が行われている。最も安価で、交通の妨げにもならず、しかも広範囲を確実に除雪または凍結防止できる融雪剤散布および砂、砂利散布はむしろ主役の形で定着しており、効果的な散布を行うために各地で独自の散布基準を設けて実施している。表1にカナダの散布基準の一部を示す。

2. 3 自動車の錆とその対策

こうした大量の塩と砂、砂利の散布は車の錆劣化を大きく促進させる。図1に示すように、融雪剤散布後の道路状況は、雪解けで塩分を含んだシャーベット状か、それに泥が入り混じりぬかるんだ状態になっており、そこを自動車が走ると、塩泥を自車の車輪ではね上げ、車両の各部位に付着させる。また交通量の多いところでは、跳ね上げられたシャーベットや泥水がミスト状になり、

霧のように立ちこめている。その中を自動車が走行すると、車両全体に塩分が付着し、腐食を促進させる。これらの塩分は一度乾燥、結晶化すると容易に除去できず、長期にわたって錆劣化を促進し続ける。また、散布した岩塩が十分に溶解し切れない状態のとき走行すると、砂や砂利とともにそれらを自車あるいは前走車のタイヤではね上げ、車体の塗装を損傷させて錆を発生させることにもなる。図2に錆劣化が問題になり始めた頃の代表的な自動車の錆形態と発錆しやすい部位を示す。錆の形態は、外観錆、孔あき錆、構造錆の3つに大きく分類される。これらの錆に対して、各自動車メーカは図3に示すような様々な防錆技術を開発し、自動車に適用してきた。

3. 日本における融雪剤散布の現状と自動車の錆劣化への影響^{3)~5)}

3. 1 融雪剤の散布実態と基準

日本においても最近では、図4に示すように全国の広範囲で融雪剤散布が行われている。散布目的としては、

図1 オンタリオ北部の冬季道路状況
(路面から雪と氷は除去される。白く見えるのは塩とその他の堆積物)

表1 カナダにおける薬剤の標準散布量
(Manual on Snow Removal and Ice Control in Urban Areas)

大気の種類	防 止	融 解	除 去
	除雪および氷雨の事前散布	降雪中も除雪なしで露出路面を維持する	除雪後の薄い雪層の除去
-4℃以上	NaCl (19g/m ²)	NaCl (25g/m ² /cm) 軟らかい雪	NaCl (19g/m ²)
-7~-4℃	NaCl (25g/m ²)	NaCl (50g/m ² /cm) 軟らかい雪	NaCl (32g/m ²)
-12~-7℃	NaCl または混合物 (CaCl ₂ : NaCl=1 : 3) (32g/m ²)	混合物 (CaCl ₂ : NaCl=1 : 3) または NaCl 単独 (62g/m ² /cm) 軟らかい雪	混合物 (CaCl ₂ : NaCl=1 : 3) (50g/m ²)
-18~-12℃	薬剤を散布してはならない	融雪は奨められない 例外的に混合物 (1 : 2~1 : 1) (74g/m ² /cm) 軟らかい雪	混合物 (1 : 2~1 : 1) (50~63g/m ²)
-18℃以下	薬剤を散布してはならない	薬剤を散布してはならない	CaCl ₂ か寒さに適した他の薬剤 またはすべり止め材と一緒に混 合した CaCl ₂
散布形式	道路幅4.5m均一に撒く	道路上に均一か道路中心線寄り90cm幅	道路中央に90cmの幅

1) 路上水分が凍結する恐れがあるときに事前散布する場合、2) 圧雪を舗装面に接着させないことを目的にした場合、3) 薄く積もった新雪や薄い氷膜を融解する場合、4) ブラウ除雪後に残る押し詰められた薄い雪の融解を促進する場合とがある。融雪剤の散布量や種類は、これらの目的以外に、その場所の気象条件や道路構造、更には走行するドライバーの経験度などが考慮されて決められる。

融雪剤の量については、一般的に気象条件に比例して増加するものと考えがちであるが、図4のように、北海

道や青森県などの積雪寒冷の度合の大きい地方よりも、本州中部などのむしろ温暖な地方での使用量が多い。この理由は、道路管理水準の違いによるものである。即ち、比較的温暖な地域では、冬期間に夏タイヤを使用するドライバーが混在している状況にあり、わずかな路面凍結が大きなトラブルに直結するため、路面管理水準が非常に高く完全な凍結防止を行う必要があるわけで、必然的に融雪剤の使用量が多くなっている。全国の総散布量は1987年度で約10万トン／年で、米国の約1/100、1973年当時の西ドイツの約1/10の規模である。単位道

図2 自動車の発錆し易い部位

図3 自動車の防錆手法の概要

路延長当たりの使用量でも、図5に示すように、欧州各国との間で大きな差が見られる。しかし、1990年以降のスパイクタイヤ製造中止に伴い、散布量の増加も考

えられる。

散布される融雪剤の種類については、国内でも融雪メカニズムや各種融雪剤の物理的、化学的性質に基づいて効果的散布方法が研究されており、それに準拠した形で最適融雪剤が選定されるようになっている。その散布基準についても、各自治体でカナダの基準も参考にしながら決めている。

3. 2 融雪剤の種類と融雪作用

現在、国内では融雪剤として様々なものが市販されているが、その主なものは表2に示すように、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、尿素有の4種類である。更に、最近では欧米でCMA（酢酸カルシウムと酢酸マグネシウムを3：7で混合したものを主成分に直径約3mmのペレット状にしたもの）とKAC（酢酸カリウム溶液を主成分とするもの）が二次的影響の無い凍結防止剤として用いられ始めている。

一方、融雪剤による融雪作用は大きく3段階に分類され、各段階において融雪に影響を与える要因はそれぞれ異なると言われている。散布直後の第一段階では表2に示すように融雪剤の三つの特性が大きく影響を及ぼす。つまり、最低融点（共融点）温度がより低く、水溶熱がより多く、さらに水に溶け易いほどその効果が高い。次にある程度時間が経過した第二段階では散布された場所の状態、つまり道路の比熱、熱伝導率および空気熱伝導率が重要な要因であり、融雪剤の種類はあまり影響しない。最後に、十分な時間が経過した第三段階では、そのときの気温が溶液の凍結温度になるまで融雪剤溶液の濃度が薄くなりつりある。つまり、この段階では融雪剤が単位重量あたりどれだけの粒子（mol）からできているかが重要な要因であるというものである。

図6に各種融雪剤の融雪性能試験結果を示す。塩化ナトリウムは塩化カルシウムやKACと比較して効果の出現が遅いが、最終的（180分後）な融雪効果と凍結防止

図4 都道府県別単位距離当たりの散布量
(国、県の管理分)

図5 日本と欧州各国の単位距離当たりの薬剤使用量

表2 融雪剤の種類

平成4年8月現在

融 雪 剤	最低融点 温度 ℃	水溶熱 cal/g	水への溶け やすさ*	イオンモル数 mol	価 格 塩化ナトリウムを 100として
塩化ナトリウム	－21	－20.7	△	3.42	100
塩化カルシウム	－55	68.0	◎	2.04	171
塩化マグネシウム	－33	14.5	◎	1.47	151
尿 素	－12	－55.9	○	1.67	347
CMA	－25	44.3	×	2.05	857
KAC	－60以下	34.1	◎	2.04	1886

* ◎…空気中の水分によって潮解する
○…非常に溶けやすい
△…溶けやすい
×…多量に溶かすためにはかく拌などが必要

図6 融雪剤の融氷試験の結果（-5℃）

効果は逆に1.7倍の効果がある。一方、塩化カルシウムとKACは塩化ナトリウムに比較して最低融点温度が低く、水溶発熱性であるため融雪効果の出現が早く速効性が期待できる。塩化マグネシウムはその中間的なものである。尿素は融雪効果の出現が遅く、また凍結防止効果も塩化カルシウムに比較して約0.8倍と効果が少ない。CMAは最低融点温度がほぼ塩化ナトリウムに等しく、しかも水溶発熱性であるが、水に溶けるまで時間がかかるため速効性はあまり望めない。従って、塩化カルシウムやKACは、速効性があり、スポット的な融雪用散布（事後散布）に適している。一方、塩化ナトリウムやCMAは、速効性がないため、凍結防止用散布（事前散布）が有効である。そこで、実際の例として、急勾配、日陰、カーブ、その他の危険箇所に事後散布する場合は、北海道の国道管理者のようにスポット的に塩化カルシウムを使用することが多く、反対に、事前散布や前線散布などの長い距離にわたる散布の場合、高速道路の道路管理者や北海道以外の国道管理者の例のように、塩化ナトリウムを使用することが多い。

3.3 自動車の錆劣化への影響と対策

自動車における錆の発生、促進原因としては、塩分、温度、湿度、子砂利、砂、ほこり、酸性雨など多く存在し、それら複数の原因が相乗して作用しているが、その中で最も重大な影響を及ぼすのが融雪剤や海塩粒子として供給される塩分中のハロゲンイオン（Cl⁻）である。ハロゲンイオン（Cl⁻）は錆促進過程において触媒の役目を果たし、進行速度を加速度的に速める作用をする。表3に室内試験により得られた融雪塩の種類と金属（鉄）腐食速度との関係を示す。塩化物系融雪剤は蒸留水の10倍以上の腐食速度を示している。一方、塩化物系での種類の違いとしては、日本でより多く使用されている塩化カルシウムの方が塩化ナトリウムに比べて腐食性が強い結果となっているが、オーダーを考えれば実質的には同程度と考えても良い。従って日本でも塩化物系の融雪剤が同程度に散布されれば、自動車の錆に対する影響

表3 室内金属（鉄）腐食試験結果

（平成4年度調査）

濃度	1%濃度	3%濃度	5%濃度	10%濃度
種類				
塩化ナトリウム	31.7mdd*	47.3mdd	49.3mdd	37.5mdd
塩化カルシウム	40.9	70.2	72.4	36.0
CMA	0.1	0.3	0.1	0.1
KAC	0.1	0.2	0.1	0.0**

* mdd : mg/dm²/day（1日100cm²当たりの金属腐食量）

** 腐食量が多量にも少ないため、測定不可能

*** 参考：蒸留水 5.4mdd 水道水 10.0mdd

として、基本的には欧米での問題と同じ問題が生じると考えられる。但し、日本では欧米に比べて散布量がまだ1/10~1/100と非常に少なく、当然その影響もまだ小さいものと考えられる。

今後、仮に融雪剤の散布量が増加した場合の対策としては次の二つが考えられる。一つは欧米で経験した防錆対策の流用という自動車側の対策であるが、国内自動車メーカーは既に欧米で多くの経験を積んでおり、新たな課題はあまりないと考えられる。もう一つは表3に示したような腐食を防止する効果のある非塩化物系融雪剤の使用である。特に二つ目の非塩化物系融雪剤の使用については、錆の源流対策という意味で大変効果的と考える。しかしながら、表2に示したようにCMAやKACは、塩化物系と同程度の融雪、凍結防止効果を持ちながら、金属腐食性がきわめて小さいメリットを持つ反面、日本では生産が行われていないこともあって、かなりコスト高になっているため一般に普及しづらい面もある。そこで最近では、各種金属腐食防止剤との組み合わせの研究も進んでおり、中でも塩化ナトリウムや塩化カルシウムにカルボン酸を10%程度混合することにより融雪、凍結防止効果を損なうことなく金属腐食抑制効果が得られると同時に比較的安いコストで済むという提案もされている。

4. まとめ

冬期の路面管理手法として、融雪剤散布は非常に効果的な手法であり、国内でもスパイクタイヤ規制にともない、今後さらに活用されて行くと思われる。融雪剤散布における先進国である欧米では、これまで塩化物系の融雪剤を使用していたため、自動車に対して錆劣化と言う二次的悪影響を及ぼしてきた。日本国内においては、現状の使用量が欧米に比較してかなり少ないため、欧米ほどの問題は顕在化していないが、将来、極端に散布量が増加した場合、何らかの対応が必要となる可能性がある。その対応策としては、塩害に対する自動車側の予防対策はもちろんであるが、最も効果的なのは、自動車をはじめ、植物、河川、建造物に悪影響を及ぼさない無公害タ

イブの非塩化物系融雪剤の開発と実際の適用を積極的に推進してゆくことであるとする。

(1995-5-10 受理)

文 献

- 1) E. N. Soepenberg ; History of Materials Technology for the Automotive Industry, CORROSION 93, Paper 546 (NACE, 1993)
- 2) R. Baoian ; Environmental Aspects of Automotive

Corrosion Control, CORROSION 93 Paper 547 (NACE, 1993)

- 3) 北海道開発局開発土木研究所 交通研究所著 ; 凍結防止剤使用に関する技術資料, 都市内の雪対策研究会資料 (1994年 5月)
- 4) 宮本修司, 高木秀貴, 大沼修司 ; 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, 開発土木研究所月報, No.487 (1993年12月)
- 5) 北海道開発局開発土木研究所 交通研究所著 ; 凍結防止剤の種類と現状について, 平成4年度現地講習会資料 (1993年4月)

図解 めっき用語辞典

丸 山 清 / 毛 利 秀 明 共著

¥ 6,200 (本体 6,019 円)

本書は、めっきに関する権威である、丸山、毛利の両氏が5年の歳月をかけて執筆された労作である。A-6版のポータブルなサイズの中に3400語にのぼる多数の専門用語が解説されている。執筆範囲はめっきに関するすべての用語の他に、これに関連する周辺の学術および技術用語、例えば化学一般、電気化学、金属学、化学および機器分析、試験装置、排水処理、被めっき素材の加工技術などの用語が平易に解説されているので、大変便利であり、めっきの研究や実務に従事する人にとっての必携の書といえる。

本書には、また次のような特徴がある。

- (1) 例えば、空 (から) 電解 preplating treatment ; electrolytic purification ; dummy plating → 解説文 → = むだめっき ⇨ 弱電解 (p.185)。とあるように、専門用語のほかに現場用語も記されており、その上同義語が ⇨ の次に示され、かっこ内に頁があるので検索し

やすい。このほかに、「てんぷらめっき」や「どぶづけ」、「渡し棒」、「ひっかけ」、「がらめっき」、「がまはだ」などの項目が多数あり、現場の人達にも親しみ易い。

- (2) 上述のように、日本語の次に英文があり、巻末には英語索引 (英 → 和) があるので、めっき関係文献の英文和訳と和文英訳にも大変役立つ。

(3) 付録として、参考文献、原子量表、単位換算表、電気化学当量、めっき量と厚さの諸係数表、純物質と合金の物理的性質、めっき用金属・薬品の性質が与えられているので、建浴時の組成やめっき条件などを決めるときの計算に便利である。

(東京理科大学 加藤正義)

* 日刊工業新聞社 (〒102 東京都千代田区九段北1-8-10,

☎ 03-3222-7131)