



TIEHALLINTO

Elina Vestola, Pekka Pohjanne, Leena Carpén, Tuija Kaunisto, Tiina Ahlroos

Kalsiumkloridin sivuvaikutukset

Tiehallinnon selvityksiä 38/2006



Elina Vestola, Pekka Pohjanne, Leena Carpén, Tuija Kaunisto, Tiina Ahlroos

Kalsiumkloridin sivuvaikutukset

Tiehallinnon selvityksiä 38/2006

*Kannen kuva: Kalsiumkloridilla käsitelty tienpinta.
Heikki Lappalainen/Tiehallinto*

ISSN 1457-9871
ISBN 951-803-768-X
TIEH 3201014

Verkkójulkaisu pdf (www.tiehallinto.fi/julkaisut)
ISSN 1459-1553
ISBN 951-803-769-8
TIEH 3201014-v

Edita Prima Oy
Helsinki 2006

Julkaisua myy/saatavana:
asiakaspalvelu.prima@edita.fi
Faksi 020 450 2470
Puhelin 020 450 011



Tiehallinto
Asiantuntijapalvelut
Opastinsilta 12 A
PL 33
00521 HELSINKI
Puhelinvaihte 0204 22 11

Elina Vestola, Pekka Pohjanne, Leena Carpén, Tuija Kaunisto, Tiina Ahlroos: Kalsiumkloridin sivuvaikutukset. Helsinki 2006. Tiehallinto, Asiantuntijapalvelut. Tiehallinnon selvityksiä 38/2006. 72 s. + liitt. 7 s. ISSN 1457-9871, ISBN 951-803-768-X, 3201014.

Asiasanat: Liukkaudentorjunta, kalsiumkloridi, natriumkloridi, sivuvaikutukset, korroosio
Aiheluokka: 71

TIIVISTELMÄ

Kalsiumkloridia (CaCl_2) käytetään pääasiassa sorateiden pölynsidontaan ja kulutuskerroksen kestävyuden parantamiseen. Kalsiumkloridin käyttö talvi-suolauksessa on Suomessa kuitenkin lisääntynyt ja on tällä hetkellä noin 13 % liukkaudentorjunta-aineiden kokonaiskäytöstä. Joillakin alueilla käyttö on jopa 40 %, joten sen merkitys saattaa olla alueellisesti suuri.

Tehdyn selvityksen tarkoituksena oli kartoittaa mahdollisimman kattavasti liukkaudentorjunnassa käytetyn kalsiumkloridin sivuvaikutuksia. Selvitys toteutettiin kirjallisuustutkimuksena ja aineistoa täydennettiin vielä eri alojen asiantuntijoiden teorianäytöksellä. Riittävän vertailupohjan saamiseksi sivuvaikutuksia verrattiin natriumkloridin (NaCl) tiedettyihin sivuvaikutuksiin. Vertailun perusteella pyrittiin tekemään johtopäätöksiä kalsiumkloridin sivuvaikutusten suuruudesta ja merkittävydestä. Tässä selvityksessä tarkastellut sivuvaikutukset olivat ajoneuvokorroosio, siltakorroosio, varusteiden ja laitteiden korroosio, vaikutukset asfalttipäällysteisiin, bentoniittisiin pohjavesisuojuuksiin, ajoneuvojen renkaisiin ja jarruihin, kasvillisuuteen ja eliöstöön, maaperään ja pohja- ja pintavesiin, kalvon muodostumiseen ajoneuvojen ulkopinnoille sekä vaikutukset eläinten tassuihin ja nahkajalkineisiin.

Selvitysten tulosten perusteella voidaan todeta yleisesti, että kalsiumkloridi lisää natriumkloridia enemmän ajoneuvojen ja siltojen korroosiota. Lisäksi se heikentää natriumkloridia enemmän bentoniittisten pohjavesisuojausten kestävyttä, vähentää tietyissä olosuhteissa tienpinnan ja renkaan sekä jarrulevyn ja -palojen välistä kitkaa ja muodostaa haittaavan kalvon ajoneuvojen tuulilaseihin ja pelleille. Vaikutukset luonnonympäristöön eivät ole niin yksiselitteisiä. Kalsiumkloridin sisältämä kalsium parantaa maaperän laatua ja vahvistaa kasvien solurakenteita, mutta vapauttaa teoriassa natriumkloridia enemmän kloridi-ioneja moolia kohden, jotka puolestaan aiheuttavat haittaa sekä kasvillisuudelle että pohjavesille. Vapautuvien kloridi-ionien määrä painoyksikössä riippuu kuitenkin tiesuolan annostuksesta. Kaikki em. mainitut tekijät sekä niiden suuruusluokka riippuvat oleellisesti ympäristön olosuhteista, kuten ilman lämpötilasta, kosteuspitoisuudesta ja suolapitoisuudesta, joten kokonaisvaikutusten arvioinnissa on otettava lukuisia eri tekijöitä huomioon.

Suomessa liukkaudentorjuntakemikaaleja käytetään käytännössä yleensä vain yli -7 asteen lämpötiloissa. Näissä lämpötiloissa kalsium- ja natriumkloridin liukkaudentorjuntatehoissa ei ole juurikaan eroa. Tämän selvityksen perusteella näyttäisi kuitenkin siltä, että kalsiumkloridi vaikuttaa natriumkloridia haitallisemmin rakennettuun ympäristöön, kun taas vaikutukset luonnonympäristöön ovat samansuuruiset tai hieman pienemmät kuin natriumkloridilla.

SAMMANFATTNING

Kalciumklorid används närmast under sommarn för dammbindning, men dess andel i vinterväghållningen har ökat de senaste åren och utgör numera 13 % av totalt använda halkbekämpningsmedlen. Dess betydelse stigit regionalt och lokalt är dess andel t.o.m. 40 %..

Avsikten med denna rapport var att omfattande värdera kalciumkloridets (CaCl_2) sidoeffekter. Undersökningen har gjorts som litteraturstudie och kompletterats med teorisk kunskap av olika experter. Med utgångspunkten att kalciumkloridens sidoeffekter kan jämföras med natriumkloridens (NaCl) uppskattas omfånget och betydelsen av kalciumkloridens sidoeffekter. I denna utredning har följande sidoeffekter granskats: korrosion på fordon, broar, utrustning och apparatur, inverkan på asfaltbeläggning och bentonitbyggda grundvattenskydd, fordonsdäck och -bromsar, inverkan på växtlighet och djurlivet, inverkan på mark samt grund- och ytvatten, uppkomsten av hinna och inverkan på djurens trampdynor och läderskodon.

Undersökningen visar att kalciumklorid i högre grad än natriumklorid ökar korrosionsrisken på fordon och broar. Dessutom minskar kalciumklorid mer än natriumklorid hållbarheten hos bentonitbyggda grundvattenskydd, minskar under vissa förhållanden friktionen mellan väggytan och däcken samt bromsskivor och -klossar och bildar ett skikt på fordonens vindrutor och kaross. Inverkan på naturen är inte entydig. Kalciumet i kalciumkloriden förbättrar markens kvalitet och stärker växternas celluppbyggnad, men kalciumklorid tillför i teorin fler kloridioner per mol än natriumklorid. Mängden frigjorda kloridioner beror dock på användningsmängden av vägsalt. Kloridjonerna orsakar igen skada på växligheten och grundvattnen. Alla dessa faktorer och dess storlek beror ända i hög grad på miljöförhållandena, såsom temperatur, fukthalt och salthalt. I en helhetsbedömning bör således flera faktorer beaktas.

I Finland används halkbekämpningsmedel huvudsakligen endast då temperaturen är över $-7\text{ }^\circ\text{C}$. Inom detta temperaturområde är det inte någon märkbar skillnad i halkbekämpningseffekten mellan kalcium- och natriumklorid. Denna undersökning visar dock att kalciumklorid är skadligare än natriumklorid på konstruktioner medan inverkan av kalciumklorid är lika stor eller även en aning mindre som av natriumklorid.

SUMMARY

Calcium chloride (CaCl_2) is mainly used as a summer dust suppressant, but its share in winter maintenance has increased in recent years and is nowadays about 13 % of the total use of de-icing chemicals. In some areas its share may be even 40 %. Therefore its significance has grown regionally.

The purpose of this report was to study comprehensively possible side-effects of calcium chloride in winter maintenance. Survey was conducted based on the literature study and it was completed with the know-how of experts. Side-effects of calcium chloride were compared to the ones of sodium chloride (NaCl). Based on the comparison conclusions of extent and severity of calcium chloride side-effects was made. This report covered the following side-effects: vehicle corrosion, bridge corrosion, and corrosion of equipments, effects on asphalt pavements, tyres and brakes as well as effects on natural resources such as vegetation, terrestrial and aquatic biota and animals, soil structure, surface and groundwater. In addition effects on animal paws and footwear were investigated in brief.

Results of this study showed that generally calcium chloride increases the corrosion of vehicles and bridges more than sodium chloride. Additionally it weakens the performance of bentonite sealing layers, reduces the friction coefficient between road surface and tyres and between brake disc and brake pads in specific condition and forms a thin layer in the metal panels and windscreen of vehicles. However, the effects on natural resources are more diverse. Calcium ions ameliorate the quality of soil and strengthen the cell walls of plants, but calcium chloride releases more chloride ions per mol than sodium chloride and affects therefore more harmfully on vegetation and groundwater. However the final quantity of released chloride ions per mass depends on the dosage of the road salt. All the above mentioned side-effects are very much dependent on environmental factors such as temperature, relative humidity and salt concentration. Therefore many factors must be taken into account in the evaluation of overall effects of calcium chloride.

In Finland de-icing chemicals are mainly used in temperatures above -7 degrees ($^{\circ}\text{C}$). In temperatures like these, there is no big difference in the de-icing effectiveness and performance of calcium and sodium chlorides. However based on this report, calcium chloride seems to be more harmful than sodium chloride for built-up environment, but the effects on nature are equal or slightly smaller.

ESIPUHE

Tehtävän selvityksen taustalla on lisääntynyt kalsiumkloridin käyttö liukkaudentorjunnassa talvisin. Tiehallinnolla on ollut tarve selvittää kalsiumkloridin käytöstä aiheutuvia vaikutuksia, sillä julkisuudessa nousee esiin kysymyksiä kalsiumkloridin vaikutuksista mm. tierakenteisiin, ympäristöön ja ajoneuvoihin. Tieto on tarpeellista myös viranomaisten kanssa asioitaessa.

Projekti on toteutettu yhteistyössä VTT:n eri alojen asiantuntijoiden kanssa, jotta kalsiumkloridin vaikutuksista saadaan mahdollisimman kattava kuva. Selvitystyötä on valvonut ja ohjannut Tiehallinnon asiantuntijoista koostuva ohjausryhmä, johon kuuluivat Olli Penttinen, Anne Leppänen ja Heikki Lappalainen.

Projektin tutkimusryhmä koostui VTT:n tutkijoista. Raportin toteuttamisesta vastasi Elina Vestola (projektivetäjä), raportin kirjoittamiseen osallistuivat myös Pekka Pohjanne, Leena Carpén ja Tuija Kaunisto (metallien korrosio) sekä Tiina Ahlroos (vaikutukset ajoneuvojen jarruihin). Muut työhön osallistuneet asiantuntijat olivat Liisa Salparanta (siltakorrosio), Reima Lahtinen (kalvon muodostuminen), Kyösti Laukkanen (asfalttipäällysteet), Timo Unhola (autojen renkaat ja asfalttipäällysteet), Rainer Laaksonen (bentoniittiset pohjavesisuojauskset) ja Aino Helle (vaikutukset ajoneuvojen jarruihin).

Projektiryhmä

Espoossa lokakuussa 2006

Tiehallinto
Asiantuntijapalvelut

Sisältö

1	JOHDANTO	13
2	KALSIUMKLORIDI LIUKKAUDENTORJUNNASSA	14
3	MUUT LIUKKAUDENTORJUNTA-AINEET	17
3.1	Natriumkloridi	17
3.2	Magnesiumkloridi	17
3.3	Formiaatit	18
3.4	Asetaatit	18
4	KALSIUMKLORIDIN KEMIAALLISET JA FYSIKAALISET OMINAISUUDET	19
4.1	Natrium- ja kalsiumkloridin erot	23
5	KALSIUMKLORIDIN SIVUVAIKUTUKSET	28
5.1	Ajoneuvokorroosio	28
5.1.1	Ilmastolliseen korroosioon vaikuttavia tekijöitä	29
5.1.2	Teräkset	30
5.1.3	Kuumasinkitty teräs	33
5.1.4	Alumiini	34
5.1.5	Ruostumattomat teräkset	36
5.1.6	Ajoneuvojen korroosioriskien vähentäminen	38
5.1.7	Yhteenveto ajoneuvojen korroosiosta	38
5.2	Siltakorroosio	39
5.2.1	Teräsbetonisiltojen korroosio	40
5.2.2	Teräsiltojen korroosio	42
5.2.3	Siltojen korroosioriskien vähentäminen	44
5.2.4	Yhteenveto siltojen korroosiosta	45
5.3	Varusteiden ja laitteiden korroosio	45
5.4	Vaikutukset asfalttipäällysteisiin	46
5.5	Vaikutukset bentoniittisiin pohjavesisuojuksiin	47
5.6	Vaikutukset renkaiden ja tien väliseen kitkaan	49
5.7	Vaikutukset ajoneuvojen jarruihin	52
5.8	Kalvon muodostuminen	54
5.9	Vaikutukset kasvillisuuteen ja eliöstöön	55
5.10	Vaikutukset maaperään ja pohja- ja pintavesiin	57
5.11	Muut vaikutukset	59
6	YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET	61
7	KIRJALLISUUS	64
8	LIITTEET	72

SYMBOLILUETTELO

CMA	Calcium magnesium acetate = Kalsiummagnesiumasetatti
Eksoterminen reaktio	Yhdisteen muodostuessa vapautuu lämpöenergiaa ($\Delta H^\circ < 0$)
Endoterminen reaktio	Yhdisteen muodostuessa sitoutuu lämpöenergiaa ($\Delta H^\circ > 0$)
Entalpia	Yhdisteen lämpösisältö, joka riippuu systeemin sisäenergiasta (U), paineesta (p) ja tilavuudesta (V)
Eutektinen piste	Alin jäätyislämpötila, joka voidaan saavuttaa tietyn suolan vesiliuokselle
Faasidiagrammi	Osoittaa aineen olomuodon lämpötilan ja paineen funktiona
Hygroσκοoppinen yhdiste	Kosteutta sitova yhdiste
Ilman suhteellinen kosteus	Ilmassa olevan vesihöyryn osuus (%) siitä vesihöyryn määrästä, jonka ilma kykenee tietyssä lämpötilassa sisältämään.
Ionitulo	Liuksessa olevien ionien konsentraatioiden tulo. Ilmoittaa vain liuoksen hetkelliset ionikonsentraatiot.
LC₅₀	Lethal Concentration 50 %. Pitoisuus, joka tappaa puolet koe-eläimistä tietyn ajanjakson kuluessa.
LD₅₀	Lethal Dose 50 %. Annos, joka tappaa puolet koe-eläimistä tietyn ajanjakson kuluessa.
Liukoisuustulo	Kiinteän aineen ja sen kylläisen liuoksen välisen tasapainon tasapainovakio, K_{sp}



1 JOHDANTO

Tämän selvityksen tarkoituksena oli selvittää mahdollisimman kattavasti liukkaudentorjunnassa käytetyn kalsiumkloridin käyttöön liittyviä sivuvaikutuksia. Kalsiumkloridia käytetään tyypillisesti sorateiden pölynsidontaan, mutta sen käyttöosuus liukkaudentorjunnassa on kasvanut viime vuosina. Käytön lisääntymisen myötä myös huoli kalsiumkloridin mahdollisista sivuvaikutuksista on lisääntynyt.

Selvityksessä koottiin yhteen olemassa oleva tutkimustieto kalsiumkloridin ominaisuuksista ja sivuvaikutuksista. Tutkimustietoa täydennettiin vielä eri alojen asiantuntijoiden teorianäytöksellä. Riittävän vertailupohjan saamiseksi sivuvaikutuksia verrattiin natriumkloridin tiedettyihin sivuvaikutuksiin ja niiden merkittävyyteen. Vaikutusten vertailu on tehty yleisellä tasolla, eikä kantaa ole otettu liukkaudentorjunta-aineen käyttötapaan (kiinteä tai liuos), sillä saatavilla ollut aineisto oli osittain puutteellista. Luonnollisesti kuitenkin myös yhdisteen olomuoto ja määrä vaikuttavat sekä liukkaudentorjuntatehoon ja sivuvaikutuksiin (Liitteet 2 ja 4).

Käsitellyt sivuvaikutukset valikoitiin selvitykseen mukaan niiden haitallisuuden ja merkittävyyden perusteella. Tarkastellut sivuvaikutukset ovat:

- ajoneuvokorroosio
- siltakorroosio
- varusteiden ja laitteiden korroosio
- vaikutukset asfalttipäällysteisiin
- vaikutukset bentoniittisiin pohjavesisuojuksiin
- vaikutukset ajoneuvojen renkaisiin ja jarruihin
- vaikutukset kasvillisuuteen ja eliöstöön
- vaikutukset maaperään ja pohja- ja pintavesiin
- kalvon muodostuminen

Lisäksi tarkasteltiin päällisin puolin kalsiumkloridin vaikutusta eläinten tasuihin ja nahkajalkineisiin.

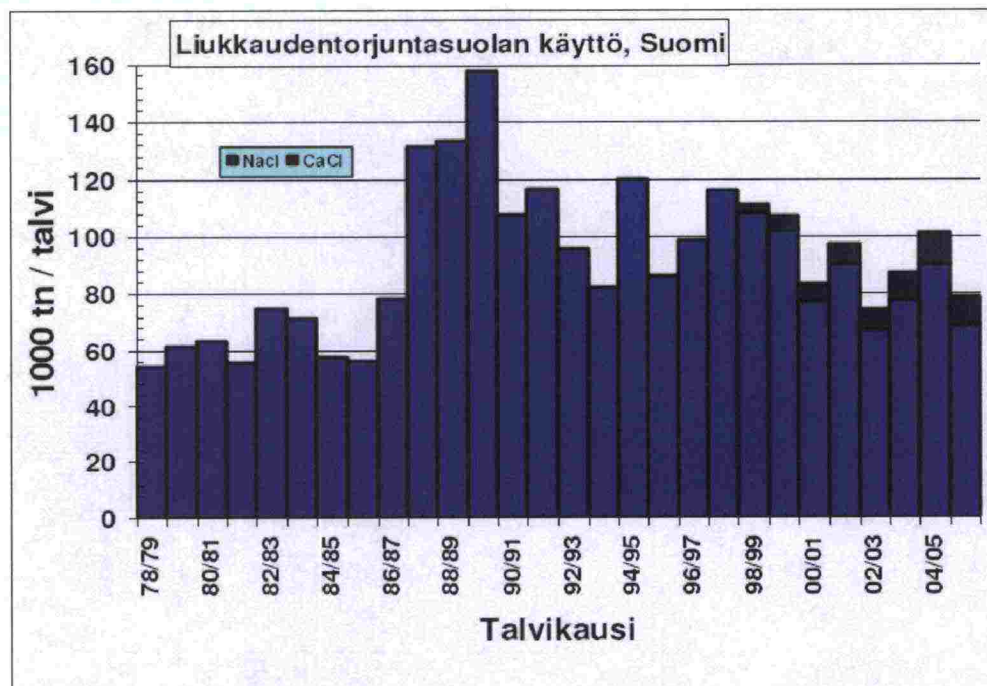
2 KALSIUMKLORIDI LIUKKAUDENTORJUNNASSA

Liukkaudentorjunnalla tarkoitetaan toimenpiteitä, joilla vähennetään tai poistetaan tienpinnan liukkautta joko kemiallisesti tai mekaanisesti. Tavoitteena on turvata riittävä kitkataso tien ja renkaan välissä. Kemiallisessa liukkaudentorjunnassa estetään jään muodostuminen ennakkoon tai sulatetaan jo muodostunutta jäätä. Tämä ilmiö perustuu liukkaudenestossa liuenneen suolan aiheuttamaan veden sulamispisteen alenemaan (Kalliorinne 2000). Kun jää sulaa, liuos laimenee, mutta jos liuoksen ionivahvuus on riittävän suuri, liuos ei jäädy uudestaan kyseisessä lämpötilassa. Sulamislämpötilan alenema on lähes suoraan verrannollinen liuenneen suolan määrään.

Kalsiumkloridia käytetään pääasiassa sorateiden pölynsidontaan ja niiden pinnan kestävyuden parantamiseen. Kalsiumkloridin käyttö talvisuolauksessa on Suomessa kuitenkin lisääntynyt ja on tällä hetkellä noin 13 % liukkaudentorjunta-aineiden kokonaiskäytöstä. Joillakin alueilla käyttö on jopa 40 %, joten sen merkitys saattaa olla alueellisesti suuri (Tiehallinto 2006a). Erityisen tehokkaaksi kalsiumkloridi on osoittautunut mustan jään torjunnassa. Kalsiumkloridia saa käyttää Suomessa ainoastaan liuosmuodossa pienellä annostuksella ja sitä voidaan käyttää myös rakeisen vuorisuolan eli natriumkloridin kustuttamiseen. Tällöin natriumkloridi kustutetaan kalsiumkloridiliuoksella ennen tielle sirottelua (Tiehallinto 2001).

Kalsiumkloridi on hygroskooppinen aine eli se imee itseensä vettä ja muuttuu kiinteästä olomuodosta hyvin nopeasti liuosmuotoon. Myös kalsiumkloridiliuos on tietyissä väkevyyksissä hygroskooppinen. Hygroskooppisen ominaisuutensa vuoksi kalsiumkloridi pystyy sulattamaan jäätä nopeammin kuin natriumkloridi. Kalsiumkloridi myös sitoo sulamisessa vapautunutta vettä alhaisemmassa lämpötilassa ja ilmankosteudessa kuin natriumkloridi. Kalsiumkloridilla kostutettua natriumkloridia käytettäessä, suola pysyy paremmin tien pinnassa eikä kulkeudu tuulen ja liikenteen vaikutuksesta tien pinnalta pois. Suomessa kalsiumkloridia käytetään liukkaudentorjunnassa aina noin 32-prosenttisena liuoksena (Tiehallinto 2001). Sen käyttölämpötila-alue on laaja, sillä se säilyttää tehonsa jopa -15 ja -20 asteen välillä (OECD 1989), kun liuoksen konsentraatio on riittävän suuri. Käytännössä kuitenkin vain yli -7 asteen lämpötilat ovat liukkaudentorjunnassa merkittäviä, sillä alhaisemmillä lämpötiloilla liukkaudentorjuntakemikaaleja ei yleensä käytetä (Tiehallinto 2001).

Suomessa talvihoidon piiriin kuuluvat tiet on jaettu viiteen eri talvihoitoluokkaan niiden vilkkauten ja palvelu- ja laatuvaatimustason perusteella. Vilkkaimmin liikennöidyillä teillä (hoitoluokat Is ja I) suolaa käytetään liukkaudentorjuntaan ilman lämpötilan ollessa 0- -6 °C:n välillä. Näiden teiden yhteenlaskettu pituus on n. 6300 km. Tämän lisäksi on ns. vähemmän suolattavia teitä n. 10 000 km (hoitoluokka Ib), joiden suolaus rajoittuu lähinnä syksyn ja yleensä nollakelin liukkauksiin (Tiehallinto 2004a). Liukkaudentorjunnassa käytettävien suolojen (NaCl ja CaCl₂) kokonaismäärät Suomessa talvikausittain on esitetty kuvassa 1.



Kuva 1 Liukkaudentorjuntasuolojen käyttö Suomessa vuosina 1978–2006 (Tiehallinto 2006b).

Taulukossa 1 on esitetty eräiden muiden maiden tilanne käytettävän suolan määrän sekä kalsiumkloridin osuuden osalta.

Taulukko 1 Tiesuolan käyttö eräissä muissa maissa. Tilastointikäytännöt vaihtelevat maittain, joten taulukossa esitetyt tiedot ovat vain suunta-antavia.

Maa	Yleisten teiden kokonaispituus (km) ¹	Tiesuola yhteensä (t)	CaCl ₂ :n osuus tiesuolan käytöstä (%)	Huom	Viite
Itävalta	106 500	408 400	0,4		PIARC 2006
Belgia	14 400	128 500	< 1	Alueelliset tiet Keskiarvo vuosilta 99–04	PIARC 2006
Tanska	71 900	370 000	---	Talvikaudella 05–06	PIARC 2006 Tiehallinto 2006b
Viro	16 500	43 600	?	Tiesuolan määrä sisältää myös suola-hiekkasekoituksen	PIARC 2006
Ranska	398 000	400 000–1 400 000	*		PIARC 2006 COST344 2002
Saksa	231 000	690 000	*	Suolan käyttö-määrä moottori- ja valtateillä talvella 03–04	PIARC 2006 COST344 2002
Islanti	4 300	5 300	*	Suolattavien teiden pituus n. 350 km, suolan käyttö n. 15,1 t/km	PIARC 2006 COST344 2002
Norja	92 500	160 000	---	Suolattavien teiden pituus n. 8000 km. Talvikaudella 05–06	PIARC 2006 Tiehallinto 2006b
Ruotsi	98 000	290 000	---	Talvikaudella 04–05	PIARC 2006 Tiehallinto 2006b COST344 2002
Sveitsi	72 000	37 400	*	Ainoastaan murto-osa tiestöstä suolataan, suolan käyttö n. 22 t/km vuonna 2003.	PIARC 2006
Kanada	1 408 900	4 860 000	2,2	Vuosina 97–98	CEPA 2001

¹ Yleisten teiden määritelmä vaihtelee maittain

--- Kalsiumkloridia ei käytetä

* Kalsiumkloridia käytetään, mutta käyttömäärästä ei ole tietoa

? Ei tietoa saatavilla

3 MUUT LIUKKAUDENTORJUNTA-AINEET

Perinteisesti liukkaudentorjunnassa on käytetty vuorisuolaa eli natriumkloridia. Sen käyttö alkoi Suomessa jo 1950-luvun lopussa, mutta käyttömäärät pysyivät vähäisinä aina 1970-luvun lopulle asti. Tämän jälkeen suolan käyttömäärät hiljalleen lisääntyivät, kun teiden kunnossapitoa tehostettiin ja tieverkon kokonaispituus kasvoi. Pohjavesille aiheutuvan riskin tiedostamisen jälkeen, on vuodesta 1990 lähtien suolan käyttömääriä kuitenkin pyritty vähentämään koko maassa. Kloridi-ioneja sisältävät liukkaudentorjunta-aineet, natriumkloridi, kalsiumkloridi ja magnesiumkloridi kuormittavat ympäristöä ja erityisesti pohjavettä, joten niille on pyritty etsimään vaihtoehtoja (Hellstén & Nystén 2001). Näitä ovat mm. kalsiummagnesiumasetaatti (CMA) sekä kalium-, natrium- ja kalsiumformiaatti. Liukkaudentorjunnassa käytettävä aine on aina hyväksytettävä tilaajalla. Kemiallisista torjunta-aineista on esitettävä analyysi, josta ilmenee suolapitoisuus, muun ainesosan riittävän tarkka erittely ja erityisesti raskasmetallit (Tiehallinto 2001).

3.1 Natriumkloridi

Vuorisuola eli tiesuola eli natriumkloridi on maailmanlaajuisesti yleisesti käytössä oleva edullinen ja tehokas liukkaudentorjunta-aine (Hellstén & Nystén 2001). Natriumkloridi on vesiliukoinen kemikaali, joka alentaa veden jäämispistettä. Sen eutektinen piste eli alin jäätyislämpötila, joka voidaan saavuttaa tietyn suolan vesiliuokselle, on $-21,2\text{ °C}$ liuosväkevyydessä 23,3 % (Raukola 1994). Tähän samaan liuosväkevyyteen pyritään myös liukkaudentorjunnassa, jotta natriumkloridin sulatustehokkuus olisi mahdollisimman hyvä. Kuivana levitettäessä natriumkloridi on tehokkaimmillaan lämpötilan -4 °C yläpuolella. Lämpötilojen -4 ja -7 °C välillä se tehoaa vasta 30–45 minuutin jälkeen. Tämä johtuu siitä, että natriumkloridi vaatii tietyn ajan muodostaakseen tarpeeksi suolavettä, jotta jään ja lumen sulamisprosessi pääsee alkuun. Sulatustehokkuutensa natriumkloridi menettää lämpötilassa $-9,4\text{ °C}$ (Moran et al. 1991).

Natriumkloridia käytetään Suomessa liukkaudentorjuntaan suolaliuoksella kasteltuna, rakeisena tai pelkkänä liuoksena. Käytettävän natriumkloridin suolapitoisuus on oltava vähintään 97 paino-% analysoituna kuivasta suolasta. Paakkuuntumisen estoainetta (kalium- tai natriumferrosyanidia) saa olla enintään 150 ppm (0,015 %) (Tiehallinto 2001).

3.2 Magnesiumkloridi

Magnesiumkloridi koostuu magnesiumionista ja kahdesta kloridi-ionista. Magnesiumkloridia voidaan erottaa merivedestä tai valmistaa nk. Dow:n prosessilla, jossa magnesiumhydroksidia ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) käsitellään suolahapolla (HCl). Magnesiumkloridia käytetään liukkaudentorjunnassa runsaasti erityisesti Yhdysvalloissa ja sen käyttö on lisääntynyt viime vuosina (Wikipedia 2006a). Vaikka magnesiumkloridia on saatavilla kiinteinä hiutaleina, liukkaudentorjunnassa sitä käytetään tyypillisesti liuosmuodossa. Sen eutektinen lämpötila on noin -33 °C liuosväkevyydessä 21,6 % ja sulatustehonsa se säilyttää -15 asteeseen saakka. Magnesiumkloridi on kalsiumkloridin tapaan hygroσκοoppinen yhdiste eli se sitoo ilmasta kosteutta. Lisäksi se luovuttaa veteen liuetessaan lämpöä (eksoterminen). Sulatusteholtaan se on noin 40 % kalsiumkloridia parempi (FHWA 1996).

3.3 Formiaatit

Formiaatteja käytetään liukkaudentorjuntaan pääasiassa lentoasemilla, koska niiden betonia ja metalleja korrodoiva vaikutus on pienempi kuin klorideja sisältävien liukkaudentorjunta-aineiden. Kaliumformiaatti (KCOOK) on muuraishaapon (HCOOH) kaliumsuola ja sen valmistukseen käytetään muuraishaappoa ja kaliumhydroksidia (KOH). Kaliumformiaatti on kiteisenä vesiliukoinen, väritön ja hajuton orgaaninen suola (Kivelä et al. 2003). Formiaatin jäätymispiste on alle $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 50-prosenttisena liuksena ja se liukenee veteen täydellisesti. Muita markkinoilla olevia formiaattipohjaisia liukkaudentorjunta-aineita ovat mm. natrium- ja kalsiumformiaatti. Natriumformiaatti (HCOONa) on vesiliukoinen muuraishaapon suola, jonka Sen eutektinen piste eli alin jäätymislämpötila, joka voidaan saavuttaa tietyn suolan vesiliukselle, on $-14\text{ }^{\circ}\text{C}$ liuosväkevyydessä 20 %. Kalsiumformiaatin eutektinen lämpötila on puolestaan $-11\text{ }^{\circ}\text{C}$ 13 % liuosväkevyydessä (Hellstén & Nystén 2001).

Formiaatit ovat moninkertaisesti perinteistä natriumkloridia kalliimpia, mutta niiden syövyttävä vaikutus vesijohtoverkkoihin, autoihin ja siltoihin on huomattavasti pienempi. Ympäristössä formiaatit hajoavat biokemiallisesti kuluttaen samalla happea. Formiaattien kationit pidättyvät puolestaan tyypillisesti maaperään (Kivelä et al. 2003). Suomessa kaliumformiaattia testataan liukkaudentorjunnassa Kauriansalmen pohjavesialueella Suomenniemen kunnassa. Sitä on käytetty myös Raippaluodon sillalla ja usealla lentoasemalla (Kerko 2005).

3.4 Asetaatit

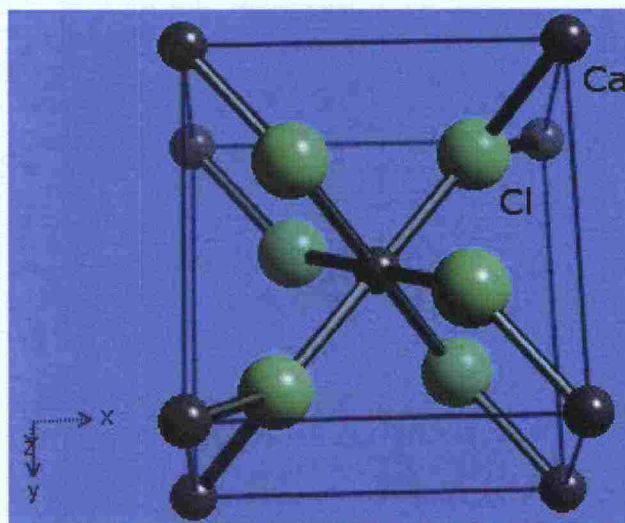
Kalsiummagnesiumasetatti eli CMA kehitettiin Yhdysvalloissa noin 20 vuotta sitten ja se vaikutti hyvältä vaihtoehdolta tyypillisesti käytetylle natriumkloridille. CMA on maailmalla suhteellisen laajasti käytössä oleva liukkaudentorjunta-aine (Hellstén & Nystén 2001). Suomessa CMA:ta on kokeiltu poronhoitoalueilla hiekan sekaan lisättynä, koska natriumkloridin käyttö liukkaudentorjunnassa houkuttelee poroja tielle ja lisää liikenneonnettomuuksien riskiä (Tielaitos 1992). CMA:n koostumus vaihtelee eri kemikaalivalmistajien tuotteiden välillä. Optimaaliseksi Ca/Mg-suhteeksi on osoittautunut 3:7. Tällaisen tuotteen eutektinen lämpötila on $-28\text{ }^{\circ}\text{C}$ liuosväkevyydessä 32,5 % (Hellstén & Nystén 2001).

CMA vaikuttaa eri tavalla kuin natriumkloridi. Se tunkeutuu ensin lumi- ja jääkerroksen läpi ja liukenee vasta sitten. Tästä ominaisuudesta johtuen sen sulattava vaikutus kestää myös pidempään ja se sopiikin parhaiten ennakkoivaan liukkaudentorjuntaan (Moran et al. 1991). Kalsiummagnesiumasetatti on väriältään valkea ja hajultaan etikkamainen vesiliukoinen orgaaninen etikkahapon (CH_3COOH) suola. Se voidaan valmistaa kalsium- ja magnesiumasetateista, asetaattihaposta ja dolomiitista tai maissin käymisprosessilla. Vedessä CMA dissosioituu kalsium-, magnesium- ja asetaatti-ioneiksi. Asetaatti-ionit hajoavat edelleen vedessä hapen läsnä ollessa biokemiallisesti bikarbonaatiksi, hiilidioksidiksi ja vedeksi. Hajotessaan CMA kuluttaa happea pinta- ja pohjavesistä (Tielaitos 1992). CMA:n syövyttävyys on huomattavasti natriumkloridia alhaisempi. Laboratoriotesteissä CMA-liuos syövyttää rautaa n. 90 % vähemmän kuin NaCl-liuos (McCrum 1989).

Muita markkinoilla olevia asetaattipohjaisia liukkaudentorjunta-aineita ovat mm. natrium- ja kaliumasetatti.

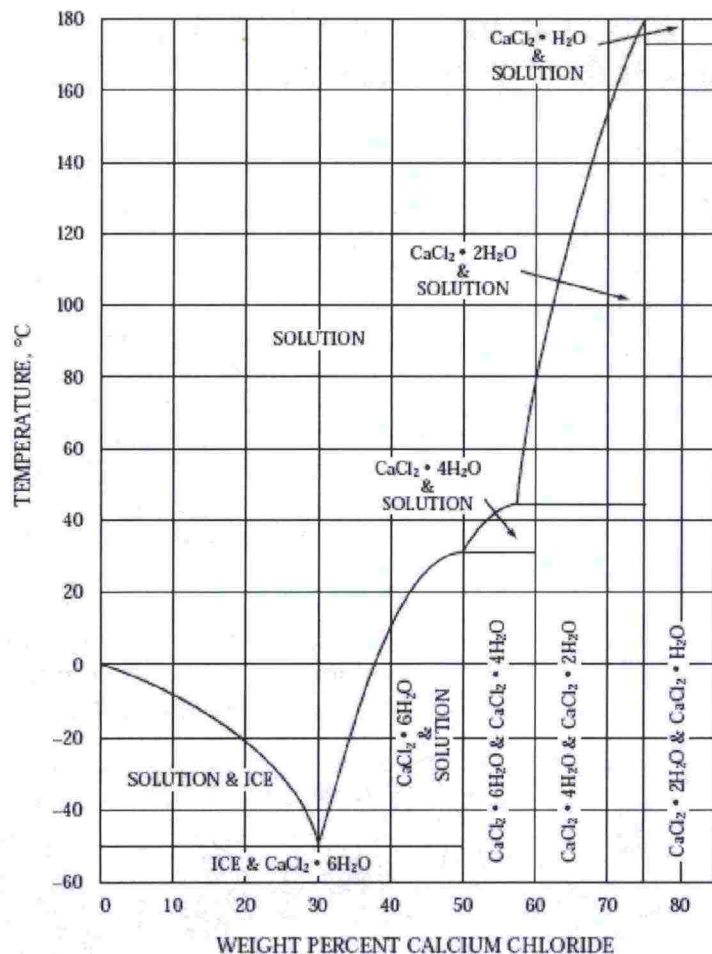
4 KALSIUMKLORIDIN KEMIAALLISET JA FYSIKAALISET OMINAISUUDET

Kalsiumkloridi (CaCl_2) koostuu kalsiumionista ja kahdesta kloridi-ionista, jotka ovat ionisidoksin kiinni toisissaan (Kuva 2). Se on helppoliukoinen veteen (liukoisuus 83 g/ 100 ml, 25 °C, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Fabricius et al. 1994), mutta vettyy helposti myös ilmasta sitomansa kosteuden seurauksena. Hygroσκοoppisen luonteensa vuoksi, kiinteä ja kuiva kalsiumkloridi on säilytettävä tiukasti suljetussa astiassa kosteudelta suojattuna (Tetra Chemicals Inc. 2004). Kalsiumkloridi esiintyy myös kidevedellisenä yhdisteenä. Kirjallisuudessa mainitut kidevedelliset yhdisteet ovat: $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ja $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Kidevedellisiä yhdisteitä esiintyy vain jos kalsiumkloridin pitoisuus on korkea (Kuva 3). Poikkeuksena on heksahydraatti ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), joka esiintyy runsaan jään mukana alhaisissa lämpötiloissa. Kidevedellisten yhdisteiden ominaisuudet eroavat puhtaan, kidevedettömän kalsiumkloridin ominaisuuksista. Eniten kidevettä ($6\text{H}_2\text{O}$) sisältävä kalsiumkloridi eli heksahydraatti vaatii liuetakseen lämpöä (25 °C, endoterminen reaktio) (Liite 1). Kuvassa 3 on esitetty kalsiumkloridin faasidiagrammi, josta nähdään, että vaikka kalsiumkloridi liukenee helposti veteen, alkaa tietyissä lämpötiloissa ja koostumuksissa kalsiumkloridiliuoksesta erottua kiinteää kidevedellistä kalsiumkloridia (DOW Chemical Company 2003).



Kuva 2

Kalsiumkloridin kemiallinen rakenne (WebElements 2006).

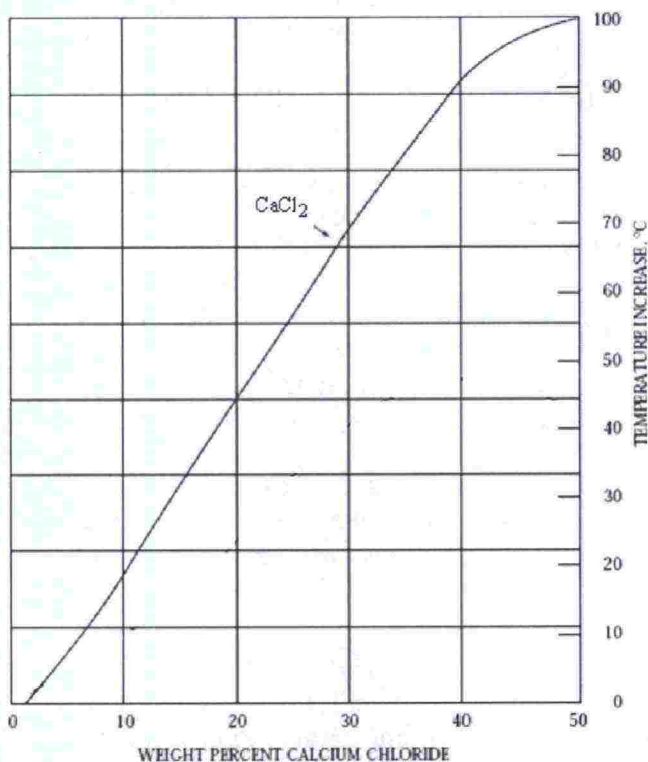


Kuva 3 Kalsiumkloridin ja vesiliuosten faasidiagrammi. Faasidiagrammissa viivat esittävät faasien välisiä tasapainokäyriä (DOW Chemical Company 2003).

Kuvaa voidaan tulkita esimerkinomaisesti seuraavasti: Mikäli 20-prosenttinen CaCl₂-liuos jäädytetään alle -20 asteen, alkaa liuoksessa muodostua jääkiteitä ja jäljelle jäävän liuoksen CaCl₂-konsentraatio kasvaa. Lämpötilan edelleen laskiessa, jäätä erottuu entistä enemmän kunnes jäljelle jäävä liuos kiinteytyy kokonaan heksahydraatiksi (CaCl₂·6H₂O). Tämä tapahtuu -51 °C lämpötilassa, kun liuoksen suolapitoisuus on 29,6 m-%. Tätä pistettä kutsutaan myös *eutektiseksi pisteeksi* eli alimmaksi jäätymislämpötilaksi, joka voidaan saavuttaa tietyn suolan vesiliuokselle. Kun jäädytetään liuoksia, joiden CaCl₂-konsentraatio on suurempi kuin 29,6 %, kiteytyy heksahydraatti ensin ja puhdas jää vasta eutektisessä pisteessä. Tällöin myös jäljelle jäävän liuoksen CaCl₂-konsentraatio alenee (DOW Chemical Company 2003). Tässä on kuitenkin oletettu, että liuoksen kiteytyminen (jäähdytys) on hidasta. Nopeasti jäädytetyssä liuoksessa faasierkautuminen ei ehdi tapahtua ja nopeasti kasvavien jääkiteiden sisään jää suoloja vangiksi. Muodostunut ”jää” on haurasta ja sulaa nopeasti.

Konsentroituneilla kalsiumkloridiliuoksilla on myös taipumus *alijäähtyä* eli liuoksen lämpötila voi pudota useita asteita faasidiagrammissa kuvatun viivan alapuolelle ilman, että liuoksessa tapahtuu kiteytymistä. Kun kiteytyminen lopulta alkaa alijäähtyneessä liuoksessa, liuoksen lämpötila kohoaa nopeasti takaisin faasidiagrammissa olevan viivan määrittämälle tasolle (DOW Chemical Company 2003). Alijäähtymistä ei tapahdu likaisissa liuoksissa, kuten tien pinnalle syntyneissä liuoksissa, sillä lika toimii jääkiteiden muodostumiskeskusina.

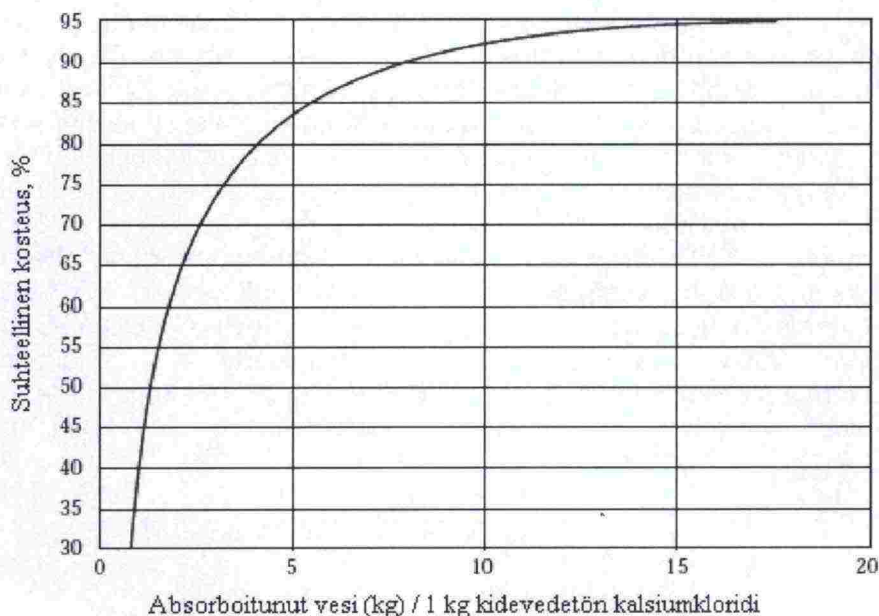
Kalsiumkloridin liukeneminen veteen on hyvin *eksoterminen reaktio* eli veteen liuetessaan se luovuttaa runsaasti lämpöä. Tätä ominaisuutta voidaan kuvata reaktiolämmöllä eli reaktiossa esiintyvien yhdisteiden lämpösisällössä tapahtuvan muutoksen avulla ($\Delta_r H$). Vakiopaineessa systeemin entalpiamuutos on yhtä suuri siirtyneen lämpömäärän kanssa. Entalpiamuutos voidaan laskea yhdisteiden perusmuodostumislämpöjen ($\Delta_f H^\circ$) avulla. Eri yhdisteiden muodostumislämpöjä on taulukoitu mm. useisiin taulukkokirjoihin (Laitinen & Toivonen 1982). Liitteessä 1 on esitetty esimerkinomaisesti kalsium- ja natriumkloridin liukenemislämpöjen laskeminen 25 asteessa. Laskujen tulokset on esitetty myös taulukoissa 3 ja 4. Kidevedetön kalsiumkloridi voisi liuetessaan nostaa vesiliuoksen (32-prosenttinen liuos) lämpötilaa jopa 70 astetta (Wikipedia 2006b). Teoreettinen lämpötilan nousu riippuu valmistettavan vesiliuoksen CaCl_2 -konsentraatiosta. Mitä väkevämpää liuosta valmistetaan, sitä enemmän vesiliuoksen lämpötila nousee (Kuva 4) (DOW Chemical Company 2003). Liuosmuodossa oleva kalsiumkloridi kuluttaa laimentessaan lämpöä eli laimennusreaktio on endotermisen. Lämpömäärä on kuitenkin mitätön verrattuna laimentamiseen käytettävän jään sulamislämpöön.



Kuva 4

Teoreettinen lämpötilan nousu kalsiumkloridin vesiliuosta valmistettaessa (Muokaten DOW Chemical Company 2003).

Kiinteä kalsiumkloridi sitoo ilmasta kosteutta (*hygroσκοoppinen aine*) ja liukenee lopulta tähän absorboituun kosteuteen. Liuosmuodossa kosteuden sitominen jatkuu edelleen niin kauan, kunnes tasapainotila saavutetaan kun liuoksen höyrypaine on sama kuin ilmassa olevan veden osapaine. Ilman-kosteuden kasvaessa, veden tiivistyminen lisääntyy ja vastaavasti ilman-kosteuden laskiessa liuoksesta höyrystyy vettä. Tasapainotilan saavuttamisnopeus riippuu seuraavista tekijöistä: (1) liuoksen ja ilman välinen aktiivinen pinta-ala, (2) tuulen nopeus ja (3) ilmassa olevan veden osapaineen ja kalsiumkloridiliuoksen höyrynpaineen välinen suhde (DOW Chemical Company 2003). Kuvassa 5 on esitetty kidevedettömän kalsiumkloridin sitoman veden määrä ilman suhteellisesta kosteudesta (%) riippuen lämpötilassa 25 °C.



Kuva 5 Kidevedettömään kalsiumkloridiin absorboituneen veden määrän ja ilman suhteellisen kosteuden välinen tasapainokäyrä (25 °C) (Muokaten DOW Chemical Company 2003).

Kuvasta 5 nähdään, että ilman suhteellisen kosteuden ollessa 40 %, yksi kilo kidevedetöntä kalsiumkloridia sitoo itseensä n. 1,4 kg vettä. Kun kosteuspiitoisuus kasvaa, kasvaa myös kalsiumkloridin sitoman veden määrä. Kosteuspitoisuuden ollessa 95 %, sitoo yksi kilo kalsiumkloridia n. 17,3 kg vettä.

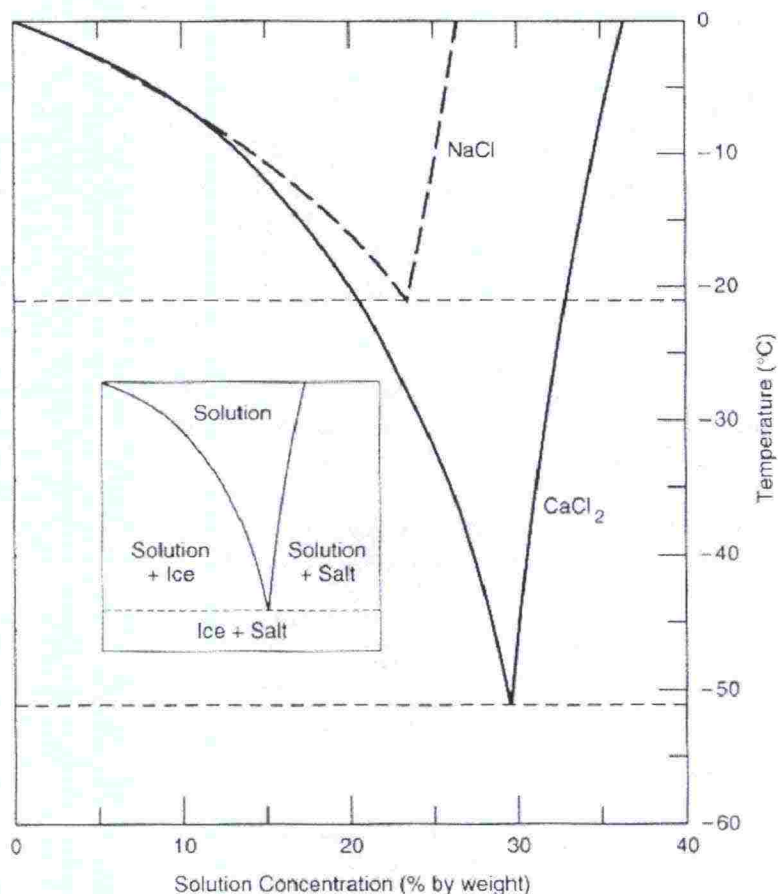
Kalsiumkloridia voidaan valmistaa kalkkikivestä, mutta suuria määriä kalsiumkloridia syntyy myös natriumkarbonaatin valmistuksessa käytettävän Solvayn prosessin sivutuotteena. Lisäksi kalsiumkloridia voidaan valmistaa sekoittamalla suolahappoa (HCl) ja kalsiumkarbonaattia (CaCO₃):



Kalsiumkloridin monipuolisten ominaisuuksien johdosta sitä käytetään lukuisissa teollisuuden sovellutuksissa. Liukkaudentorjunnan lisäksi kalsiumkloridia voidaan hyödyntää mm. rakennus- ja muoviteollisuudessa sekä elintarvikkeiden lisäaineena (Wikipedia 2006b).

4.1 Natrium- ja kalsiumkloridin erot

Natrium- ja kalsiumkloridin merkittävimmät erot ovat niiden käyttölämpötila-alue ja liukenemisessa vapautuva/tarvittava lämpö. Natriumkloridi on käytännössä tehokas vain n. -9 asteeseen asti, ollen tehokkain lähellä nollaa. Kalsiumkloridi säilyttää tehonsa suhteellisen alhaisissakin lämpötiloissa (32-prosenttinen liuos, jopa -29 °C) ja sulattaa kiinteänä jäätä ja lunta natriumkloridia tehokkaammin, koska se luovuttaa lämpöä liuetessaan, kun taas natriumkloridin liukeneminen vaatii lämpöä (Moran et al. 1991). Kuvassa 6 on vertailtu kalsium- ja natriumkloridin faasidiagrammeja. Kuvasta nähdään, että 23-prosenttisen natriumkloridiliuoksen jäätyislämpötila ja samalla myös eutektinen lämpötila on n. -21 °C, kun taas kalsiumkloridiliuoksen eutektinen lämpötila on -51 °C (29,4-prosenttinen liuos). Käytännössä kalsiumkloridia käytetään kuitenkin 32-prosenttisena liuoksena, jonka jäätyislämpötila on hieman korkeampi eli n. -29 °C. Kuvasta nähdään myös, että kalsiumkloridi pysyy liuosmuodossa huomattavasti natriumkloridia laajemmalla koostumusalueella. Liukkaudentorjuntakemikaaleja käytetään yleensä vain yli -7 asteen lämpötiloissa (Tiehallinto 2001), jossa kalsium- ja natriumkloridin faasidiagrammien tasapainokäyrät ovat yhteneviä. Liuokset laimenevat käytössä hyvin nopeasti ellei tie ole kuiva.



Kuva 6 Natrium- ja kalsiumkloridiliuosten faasidiagrammit (FHWA 1996).

Liukkaudentorjuntakemikaalien käytöllä pyritään edistämään jään sulamista, estämään tai hidastamaan jäätymistä ja lisäämään tienpinnan ja renkaan välistä kitkaa. Liuosmuotoisten kemikaalien tehokkuuteen vaikuttavat merkittävästi liuenneiden ionien *aktiivisuus* ja yhdisteen *hygroσκοoppisuus* eli kyky sitoa vettä. Mitä korkeampi liuenneiden ionien kokonaisaktiivisuus on, sitä pienemmällä määrällä saadaan aikaan haluttu sulamispisteen alenema.

Kaksivalenssiset suolat, kuten kalsiumkloridi vapauttavat liuetessaan kolme ionia (1 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ -ioni, 2 Cl^- -ionia), kun taas yksivalenssiset suolat kuten natriumkloridi kaksi ionia (1 Na^+ -ioni ja 1 Cl^- -ioni) moolia kohden (Moran et al. 1991). Toisaalta natriumkloridin moolimassa on vähän yli puolet kalsiumkloridin moolimassasta. **Jos tehokkuus on määritelty painoon perustuen, niin se yhdiste, jonka vapautuneiden ionien lukumäärä painoyksikköä kohti on suurempi, on tehokkaampi jäänestoaine.** 100 grammaa 32-prosenttista CaCl_2 -liuosta sisältää 0,865 mol ioneja ja 100 grammaa 23-prosenttista NaCl -liuosta 0,787 mol ioneja. Näin ollen CaCl_2 -liuos on n. 10 % tehokkaampi kuin NaCl -liuos ($0,865/0,787=1,099$). Kiintoaineille tilanne on vastakkainen; kiinteä NaCl on n. 26 % tehokkaampaa kuin kiinteä CaCl_2 (suolapitoisuus 100 %) (Kuva 7 ja Liite 2). Tässä on kuitenkin huomioitava, että tehokkuutta on tarkasteltu vain moolimäärien, mutta ei liukenemislämpöjen kautta. Kalsiumkloridi vapauttaa liuetessaan merkittävästi lämpöä, joka parantaa sen liukkaudentorjuntatehoa.

Kalsiumkloridiliuos on tietyissä väkevyyksissä hygroσκοoppinen. Se pystyy siis sitomaan itseensä jäätä peräisin olevaa ja lyhytkestoisen sulamisen seurauksena syntynyttä vettä estäen sitä jäätymästä uudestaan. Natriumkloridi toimii huomattavasti hitaammin, sillä veden täytyy pysyä kauemmin sulana, jotta liuokset ehtivät sekoittua. Vaikka tien pinta on sula, kalsiumkloridi sitoo edelleen ilmasta kosteutta ja saattaa jättää tien pinnan kosteaksi ja pahimmassa tapauksessa myös liukkaaksi, mikäli kalsiumkloridin määrä pintalayersikköä kohden on liian suuri. Kalsiumkloridi sitoo siis ilmasta enemmän kosteutta kuin mitä tienpinnasta pääsee haihtumaan. Natriumkloridi pitää tien pinnan puolestaan kuivana (Williams 1977). Kalsiumkloridi imee kosteutta itseensä jo 30 %:n kosteudessa, kun vastaava kosteuspitoisuus natriumkloridille on 76 % (Taulukko 2) (Baboiian 1978, FHWA 1996).

Taulukko 2 Lämpötilan ja kosteuspitoisuuden tasot, joilla liukkaudentorjuntaineet alkavat adsorboida vettä (NiDi 2005).

Lämpötila °C	Kriittinen kosteuspitoisuus %RH	
	Kalsiumkloridi	Natriumkloridi
0	45	---
10	41	76
25	30	76

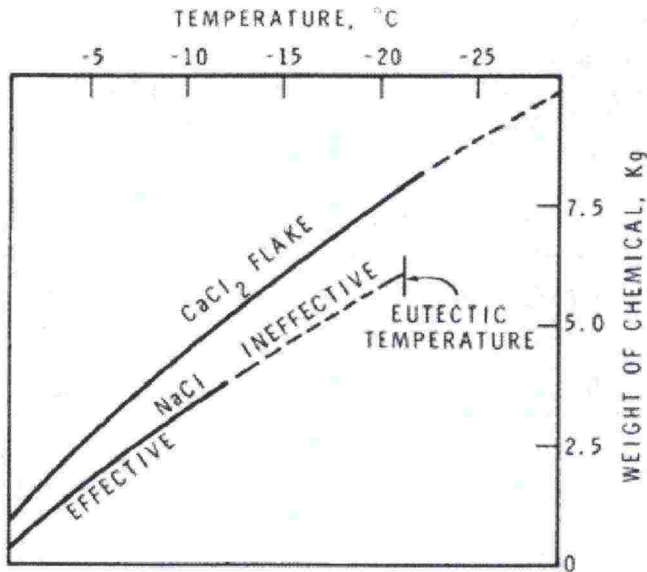
Kiinteässä olomuodossa olevien liukkaudentorjuntakemikaalien sulatustehokkuuteen vaikuttaa merkittävästi liukenemisessä mahdollisesti vapautuva lämpö sekä yhdisteen liukoisuus. Natriumkloridin (NaCl) liukoisuus veteen on 36 g/100 ml ja kalsiumkloridin ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 83 g/100 ml 25 asteessa (Fabricius et al. 1994). Kalsiumkloridin suurempi liukoisuus mahdollistaa käytön alhaisemmissa lämpötiloissa sekä suuremmissa pitoisuuksissa.

Kalsiumkloridin liukeneminen on eksoterminen reaktio, eli veteen liuetessaan se luovuttaa runsaasti lämpöä. Natriumkloridin liukeneminen ei ole eksoterminen reaktio. Taulukossa 3 on esitetty kalsium- ja natriumkloridin liukenemislämmöt vertailuolosuhteissa, joiden avulla kuvataan yhdisteen lämpösisällössä tapahtuvaa muutosta (kts. myös Liite 1). Kun $\Delta H^\circ < 0$, luovuttaa yhdiste liuetessaan lämpöä ja kun $\Delta H^\circ > 0$, sitoo se liuetessaan lämpöä (Laitinen & Toivonen 1982). **Liuosmuodossa olevat liukkaudentorjuntakemikaalit ovat jo valmiiksi vesiliuoksessa eivätkä enää tuota laimettaessaan lämpöä, joka auttaisi jään sulattamisessa.** Aloittaakseen jäänsulattamisen, kiinteän kemikaalin on kuitenkin ensin sidottava kosteutta ympäristöstään ja liuettava tähän sitomaansa kosteuteen. Käytettäessä valmiiksi liuosmaista liukkaudentorjunta-ainetta, alkaa jäänmuodostusta ehkäisevä vaikutus välittömästi.

Taulukko 3 Kalsium- ja natriumkloridin liukenemislämmöt vertailuolosuhteissa.

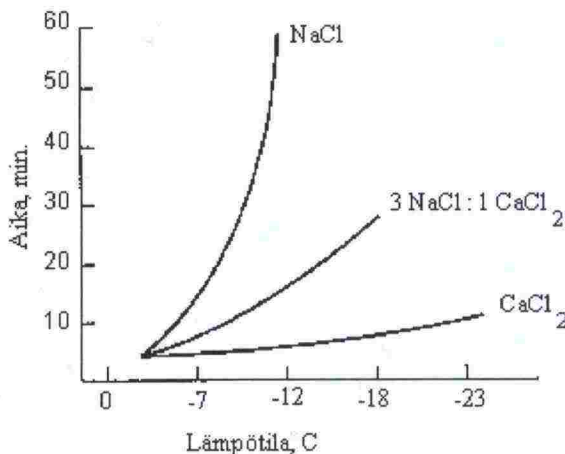
Yhdiste	Liukenemislämpö, ΔH° (25 °C, 1 atm), kJ/mol
Kalsiumkloridi	-81
Natriumkloridi	+4

Kuvassa 7 on esitetty kiinteän natrium- ja kalsiumkloridin teoreettinen määrä (massayksikössä), joka tarvitaan sulattamaan noin yhden neliömetrin kokoinen ja 2 cm:ä paksu jääkerros. Nollapisteen eli jäätymispisteen lähellä molemmat kemikaalit sulattavat jäätä moninkertaisesti omaan massaansa nähden. Kuvasta nähdään, että lähellä nollapistettä kiinteää kalsiumkloridia tarvitaan määrällisesti enemmän kuin natriumkloridia (Liite 2), mutta sen sulatusteho säilyy myös alhaisempiin lämpötiloihin (Williams 1977). Suomessa käytettävien liuosmuotoisten liukkaudentorjunta-aineiden annostus riippuu halutusta sulamispisteen alenemasta. 32-prosenttinen kalsiumkloridiliuos sisältää määrältään enemmän ioneja massayksikköä kohden kuin 23-prosenttinen natriumkloridiliuos, joten sama sulamispisteen alenema saavutetaan kalsiumkloridiliuokselle n. 10 % pienemmällä massamäärällä. Tällä annostuksella kalsiumkloridi vapauttaa myös n. 33 % enemmän kloridioneja. (Liite 2).



Kuva 7 Jääkerroksen ($1\text{m}^2 \times 2\text{cm}$) sulattamiseen tarvittavan kemikaalin määrä eri lämpötiloissa Celcius-asteikoilla (Muokaten Williams 1977).

Käytettäessä kalsiumkloridia liukkaudentorjunnassa, pysyy se tehokkaana sellaisissakin olosuhteissa (mm. ilman suhteellinen kosteus, lämpötila), joissa natriumkloridi menettää tehonsa. Lisäksi kalsiumkloridilla jään ja lumen sulaminen on tehokkaampaa ja alkaa nopeammin. Kalsiumkloridilla on siten kiinteänä natriumkloridia laajempi käyttöalue (Rantalaiho 1991). Kuvassa 8 on havainnollistettu sitä aikaa, joka kuluu 3 mm paksuisen jääkerroksen sulattamiseen. Kuvasta nähdään, että sekä kiinteä natrium- ja kalsiumkloridi pystyvät sulattamaan jäätä kohtuullisessa ajassa -7 asteeseen asti. Tätä alhaisimmilla lämpötiloilla natriumkloridin teho heikkenee oleellisesti, mutta kalsiumkloridin tehokkuus säilyy matalimmillakin lämpötiloilla (Wisconsin Transportation Center 1996). Suomessa alle -7 asteen lämpötilat eivät ole kuitenkaan liukkaudentorjunnassa merkittäviä, joten kalsium- ja natriumkloridin liukkaudentorjuntateho on käytännössä suunnilleen sama.



Kuva 8 Liukkaudentorjunta-aineiden (kiinteä) kyky sulattaa 3 mm:n paksuisen jääkerros eri lämpötiloissa (Muokaten Wisconsin Transportation Center 1996).

On myös esitetty, että kiinteä kalsiumkloridi alkaa sulattaa jäätä 5–10 minuutin aikana lämpötilan ollessa -4 ja -7 °C:n välillä. Vastaava aika natriumkloridille on 30–45 minuuttia (Rantalaiho 1991).

Taulukkoon 4 on kerätty tiivistetysti kalsium- ja natriumkloridin ominaisuuksia, jotka ovat merkittäviä liukkaudentorjunnassa.

Taulukko 4 Kalsium- ja natriumkloridin ominaisuuksia

Ominaisuus	Kalsiumkloridi (CaCl ₂)	Natriumkloridi (NaCl)	Viite
Eutektinen lämpötila (°C)	-51 (29,6 % -liuos)	-21,2 (23,3 % -liuos)	Kemira Chemicals Raukola 1994
Liuoksen jäätyislämpötila (°C)	-28,6 (32 % -liuos)[Kuva 6
Käyttölämpötila-alue (°C)	-15- -20 asti	-9,4 asti	OECD 1989 Moran et al. 1991
Sulamisen alkamiseen kuluva aika -4 ja -7 °C:n välillä (min) ²	5-10	30–45	Rantalaiho 1991

Liukoisuus, 25 °C (g/100 g H ₂ O)	83	36	Fabricius et al. 1994
Spesifinen tiheys (g/cm ³)	2,15 (CaCl ₂) 2,17 (CaCl ₂ ·6H ₂ O)	2,18	Gartiser et al. 2002
Suolapitoisuus (%) ³	77 (kiinteä)	97 (kiinteä)	Tetra Chemicals Inc. 2004 Kemira Chemicals
Kloridipitoisuus (%)	49 (kiinteä)	59 (kiinteä)	Kemira Chemicals
Kloridipitoisuus (%)	20 (32 % -liuos)	14 (23 % -liuos)	Liite 3
Kylläisen liuoksen tasapainokosteus, 25 °C (%RH)	30	76	NiDi 2005
Hygroskooppisuus	kyllä	ei	Williams 1977, OECD 1989
Liukenemislämpö, ΔH^p , 25 °C, 1 atm (kJ/mol)	-81 (CaCl ₂) +20 (Ca ₂ Cl·6H ₂ O)	+4	Laitinen & Toivonen 1982, Fabricius et al. 1994
Eksotermisyys (kiinteästä liuokseksi)	kyllä (CaCl ₂) ($\Delta H^p < 0$) ei (Ca ₂ Cl·6H ₂ O) ($\Delta H^p > 0$)	ei ($\Delta H^p > 0$)	Laitinen & Toivonen 1982, Fabricius et al. 1994

¹Käytännössä vain yli -7 asteen lämpötiloilla on merkitystä liukkaudentorjunnassa Suomessa

²Huom! Kiinteässä muodossa oleva kemikaali

³Suomessa tarjolla 77 - 80 p- % kalsiumkloridihiuksia

5 KALSIUMKLORIDIN SIVUVAIKUTUKSET

Kalsiumkloridi ehkäisee ja vähentää tehokkaasti teiden liukkautta. Kalsiumkloridilla on kuitenkin myös negatiivisia sivuvaikutuksia, jotka kohdistuvat mm. sekä ympäristöön että erilaisiin infrarakenteisiin ja ajoneuvoihin. Kalsiumkloridi kulkeutuu tieltä ympäristöön pääasiassa aurauksen ja ajoneuvojen synnyttämien roiskeiden kautta (Blomqvist & Johansson 1999). Tiealueen ulkopuolella sen kulkeutumiseen vaikuttaa eniten tienvarren kasvillisuus ja topografia. Tiesuolat leviävät noin 10 metrin säteelle tiestä eikä haittavaikutusten ole havaittu yltävän yli 20 metrin päähän. Havupuissa vaurioita on puolestaan havaittu jopa 2,5 metrin korkeudella, jonne suola kulkeutuu hienojakoisena sumuna ja kiteinä (Hautala & Kärenlampi 1994).

Teiden pinnan rakenteisiin kuten tien päällysteeseen, sillankansiin ja erilaisiin saumarakenteisiin kalsiumkloridi vaikuttaa suoraan suolauksen seurauksena. Kaiteet, pylväät ja liikennemerkkit sekä muut opasteet altistuvat tiesuolan haitallisille vaikutuksille pääasiassa roiskeiden, mutta myös sumuttumisen seurauksena. Pohjavesiin kalsiumkloridi kulkeutuu maaperän kautta. Maaperässä tapahtuvat merkittävät kationinvaihtoreaktiot rajoittuvat tyypillisesti noin kuuden metrin säteelle tiestä (Norrström & Bergsted 2001). Tiesuolauksen pohjavesivaikutuksia on kuitenkin havaittu huomattavasti laajemmalla alueella.

Kalsiumkloridia pidetään yleisesti ympäristöystävällisempänä kuin natriumkloridia, mutta vaikutukset rakennettuun ympäristöön (esim. korroosio) ovat suuremmat. Seuraavissa kappaleissa on kerätty tiivistetysti yhteen tärkeimmät kalsiumkloridin käytöstä aiheutuvat haitalliset sivuvaikutukset. Näiden haittavaikutusten suuruutta ja merkittävyyttä on pyritty vertaamaan natriumkloridin vaikutuksiin.

5.1 Ajoneuvokorroosio

Tiesuolaus vaikuttaa ajoneuvojen korroosionkestävyyteen. Korroosioauriota esiintyy ajoneuvojen eri osissa kuten kori- ja alustarakenteissa, pakoputkistoissa, sähkölaitteissa sekä jäähdytysjärjestelmissä. Korroosio lisää ajoneuvojen huoltotarvetta ja aiheuttaa siten merkittäviä kustannuksia. Myös ajoneuvojen kolariturvallisuus voi heikentyä, jos korroosio heikentää rakenteiden lujuutta tai turva- ja sähköjärjestelmien toimintavarmuutta.

Auton korin korroosion lisäksi, tiesuolaus aiheutti vuonna 1994 tehdyn kyselyn perusteella ajoneuvoille mm. seuraavia ongelmia (Rönholm et al. 1994):

- Pyörien ripustusten ja tukivarsien sekä tukivarsien laakerointien korroosioauriot
- Pakoputkiston korroosioriskit
- Jäähdytysjärjestelmän kennojen syöpyminen

Tiesuolaus lisää ilmastollista räsitusta myös teiden varsilla ja alueilla, joille sitä voi kulkeutua. Esimerkiksi lyhtypylväät, liikennemerkkit ja tienvarsien aidat sekä rakennusten julkisivut ovat alttiita maantiesuolan vaikutuksille.

Seuraavassa on käsitelty lyhyesti metallien ilmastolliseen korroosioon vaikuttavia tekijöitä sekä verrattu kirjallisuudesta saatujen tietojen perusteella

teiden suolaukseen käytettyjen kalsiumkloridin (CaCl_2) ja natriumkloridin (NaCl) vaikutuksia yleisimpien ajoneuvojen rakennemateriaalien korroosionkestävyyteen. Käsitellyt materiaalit ovat hiili- ja niukkaseosteiset teräkset, alumiini sekä ruostumaton teräs.

5.1.1 Ilmastolliseen korroosioon vaikuttavia tekijöitä

Metallien ilmastollisen korroosion edellytyksenä on, että metallipinnalle muodostuu elektrolyytti, useimmiten vesiliuos, joka mahdollistaa sähkökemiallisen korroosion. Käytännössä metallipinnat kastuvat sateen ja sumun tai ilmassa olevan vesihöyryn tiivistyessä metallipinnalle. Ilmastollisen korroosion nopeuteen vaikuttavat lähinnä ilman suhteellinen kosteus, ilman epäpuhtaudet ja lämpötila.

Ilmastolliseen korroosioon tarvittava vesikalvo on niin ohut, että pintojen katsotaan olevan märkinä ilman näkyvää kosteutta ilman kosteuden ollessa luokkaa 80 – 90 %. Korroosion kannalta kriittisenä suhteellisenä kosteutena pidetään yleensä arvoa 60 %, jonka alapuolella korroosioreaktioon vaadittava elektrolyytti ei synny (Kaunisto 1994 & 2004). Vapaan metallipinnan kriittiset suhteellisen kosteuden arvot ovat korkeampia kuin metallirakenteen, jossa on rakoja tai välyksiä, jotka edesauttavat kosteuden tiivistymistä. Myös inertit partikkelit voivat kiihdyttää korroosioita mikäli ne ovat hygroskooppisia tai muuten kykenevät absorboimaan vettä. (Kaunisto 1994)

Vaikka metallipinnat käytön aikana kastuvatkin niin ilmastollinen korroosio ei ole kovin voimakasta ellei metallipinnoilla ole esim. ilmasta tai maaperästä tai tienpinnasta peräisin olevia epäpuhtauksia. Useimmille metalleille on löydettävissä nk. kriittisen suhteellisen kosteuden arvo, jonka yläpuolella korroosio oleellisesti kiihtyy. Tämä arvo on riippuvainen mm. metallin pinnalle muodostuvien korroosiotuotekerrosten ominaisuuksista ja metallipinnalla olevista epäpuhtauksista, kuten klorideista.

Eri klorideilla on erilainen vaikutus kriittisen suhteellisen kosteuden arvoon. Natriumkloridi alkaa sitoa itseensä kosteutta vasta kun ilman suhteellinen kosteus ylittää 76 % (Baboian 1978). Kalsiumkloridi poikkeaa natriumkloridista siinä, että se on hygroskooppinen ja pyrkii sitomaan vettä itseensä. Kalsiumkloridin kriittinen ilman suhteellisen kosteuden arvo lämpötilassa 25 °C on 30 %, jonka yläpuolella se alkaa sitoa itseensä vettä. Tämä arvo kasvaa lämpötilan laskiessa kriittisen suhteellisen ilman kosteuden ollessa 41 % lämpötilassa 10 °C ja 45 % lämpötilassa 0 °C (Williams 1977, Baboian 1978).

Sillä, miten kemikaalit reagoivat kosteuteen, on suora yhteys niiden korroosio-ominaisuuksiin. Ilman suhteellisen kosteuden ollessa alle 76 %, pysyy metallin pinnalla oleva natriumkloridi kuivana suolana eikä se siten aiheuta korroosioita. Kun ilmakeuhaste kasvaa, korroosio alkaa, kun kuiva suola kostuessaan muodostaa syövyttävän liuoksen. Ilmakeuhasteen taas laskiessa kriittisen kosteuden alapuolella syöpyminen pysähtyy. Hygroskooppiset suolakorroosiot, kuten kalsium- ja magnesiumkloridikerrosumat tai merivedestä haihtumalla syntyneet suolakorroosiot kuivuvat erittäin huonosti eli ne pysyvät kosteina hyvinkin alhaisiin ilmakeuhaste-arvoihin saakka ja syöpyminen jatkuu pitempään.

Ilman kosteus voi vaikuttaa paitsi suolaliuoksen kosteana pysymisen aikaan, myös muodostuvan suolakerroksen kloridipitoisuuteen. Esimerkiksi kalsiumkloridista muodostuvan kloridiliuoksen kloridipitoisuus on alhaisessa ilman kosteudessa (30 - 35 %) kaksi kertaa suurempi kuin suuremmissa ilman kosteudessa (80 - 85 %) (Baboian 1978). Tämä tarkoittaa sitä, että alhaisemmassa ilmankosteudessa syntynyt kalsiumkloridiliuos on erityisesti ruostumattomille teräksille ja alumiinille syövyttävämpi kuin kosteammassa ilmassa syntynyt liuos.

5.1.2 Teräkset

Seostamattomia hiiliteräksiä ei voida käyttää suojaamattomina ulkoilmassa, niiden heikon yleisen korroosionkestävyyden takia. Kosteassa ilmassa paljaan teräksen pinnalla muodostuu punaruskeaa ruostetta, joka ei estä korroosion etenemistä. Korroosion estämiseksi rakenteet yleensä maalataan tai kuumasinkitään. (Kaunisto 1995).

Kloridit heikentävät hiili- ja niukkaseosteisten terästen ilmastollisen korroosion kestävyttä estämällä korroosiota hidastavien korroosiotuotekerrosten muodostumista tai heikentämällä niiden suojauskykyä. Meri-ilmastossa kloridit kiihdyttävät terästen ilmastollista korroosiota. Myös tiesuolat heikentävät hiili- ja niukkaseosteisten terästen korroosionkestävyyttä. (Kaunisto 1995).

Taulukossa 5 on esitetty kirjallisuudesta saatuja tuloksia liukkaudentorjunnassa käytettyjen kalsium- ja natriumkloridien vaikutuksista hiili- ja niukkaseosteisten terästen korroosionkestävyyteen. Tulosten mukaan natriumkloridi on syövyttävämpää teräksille kuin kalsiumkloridi, joskin eri lähteiden välillä on eroavaisuuksia. Samansuuntaisia tuloksia on saatu sekä ilmastollisen korroosion kokeista että kalsium- ja natriumkloridiliuoksissa tehdyistä upotuskokeista (Taulukko 5 ja kuvat 9 ja 10). Useimpien lähteiden mukaan (Taulukko 5) terästen korroosionkestävyys on laimeissa suolaliuoksissa huomattavasti heikempi kuin väkevissä tai konsentroituneissa suolaliuoksissa. Laimeissa suolaliuoksissa tapahtuu pistemäistä syöpymistä (Tödt 1961). Kalsiumkloridi on syövyttävintä väkevyyden ollessa luokkaa 2 - 6 %. Konsentroidut liuokset, $\text{CaCl}_2 > 30 \%$, ovat selvästi vähemmän syövyttäviä. Lämpötila vaikuttaa korroosionkestävyyteen; korkeissa lämpötiloissa korroosio on voimakkaampaa kuin matalissa lämpötiloissa.

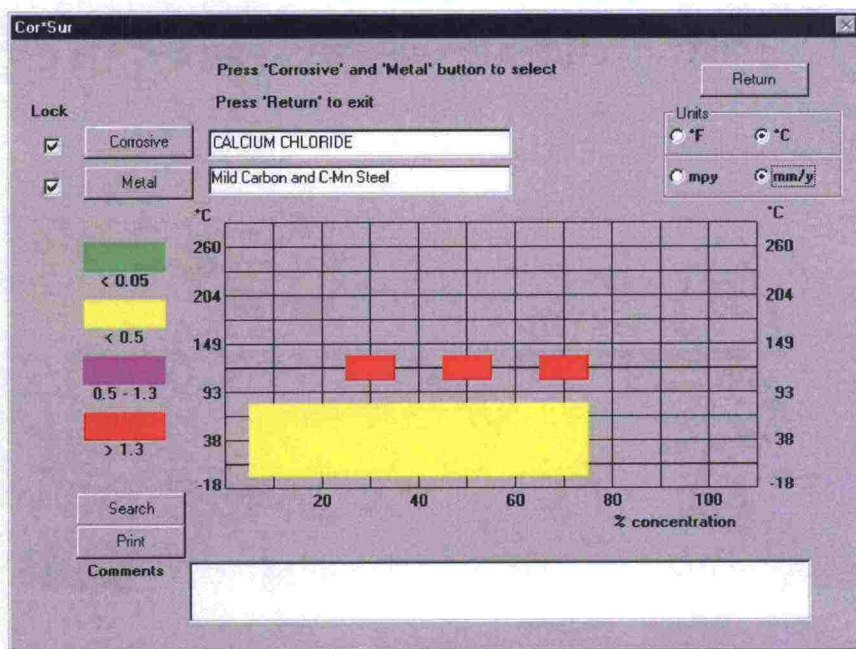
On esitetty, että hygroskooppinen kalsiumkloridi olisi teräksille syövyttävämpää kuin natriumkloridi, koska hygroskooppiset suolakerrostumat kuivuvat erittäin huonosti eli ne pysyvät kosteina hyvinkin alhaisiin ilmankosteusarvoihin saakka ja syöpyminen jatkuu pitempään. Se, että koetulokset eivät tätä teoriaa tue selittynee osaltaan sillä, että osassa ilmastollisen korroosion kokeista on käytetty suhteellisen korkeita ilmankosteuksia tai lyhyitä kuivumisaikoja. Toisaalta on myös esitetty, että kalsiumkloridi hidastaisi hiili- ja niukkaseosteisten terästen korroosiota muodostamalla terästen pinnalle korroosiolta suojaavan kalsiumkarbonaattikerroksen (kts. kpl 5.7). Tällöin korroosionkestävyyden kannalta kriittiseksi tekijöiksi muodostuu suojaavien kalsiumkarbonaattikerrosten muodostumisnopeus ja niiden pysyvyys (Locke & Kennelley 1986). Liukkaudentorjunnassa käytettävien suolaseosten syövyttävyyttä voidaan vähentää lisäämällä niihin inhibiittejä.

Taulukko 5 Kalsium ja natriumkloridien vaikutus hiili- ja niukkaseosteisten terästen korroosionkestävyyteen ilmastorasituksessa sekä vesiliuoksissa (upotuskokeet).

Ympäristö	Korroosionopeus, $\mu\text{m/a}$	Huom.
Ilmastollisen korroosion kestävyys Suomessa		
Maaseutuilmasto	5 – 10	<i>Kaunisto 2004</i>
Meri- ja kaupunki-ilmasto	20 – 35	<i>Kaunisto 2004</i>
Kerrostumien vaikutus ilmastollisen korroosion kestävyteen		
Kostea ilma	58	<i>Persson & Ihs 1998</i>
Synteettinen lika, natriumkloridi ja korkea ilmankosteus	206	<i>Persson & Ihs 1998</i>
Synteettinen lika, kalsiumkloridi ja korkea ilmankosteus	216	<i>Persson & Ihs 1998</i>
Suolasumukoe 0,3 % NaCl	175	<i>Persson & Ihs 1998</i>
Suolasumukoe 0,6 % NaCl	269	<i>Locke et al. 1987</i>
Suolasumukoe 1,20 % NaCl	643	<i>Locke et al. 1987</i>
Suolasumukoe 0,29 % CaCl ₂	168	<i>Locke et al. 1987</i>
Suolasumukoe 0,57 % CaCl ₂	211	<i>Locke et al. 1987</i>
Suolasumukoe 1,14 % CaCl ₂	272	<i>Locke et al. 1987</i>

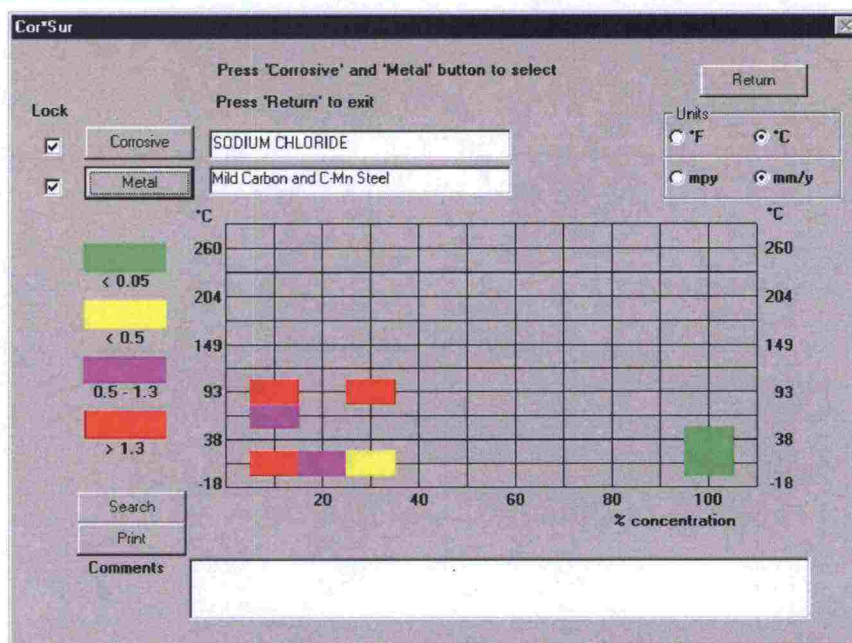
Korroosionkestävyys kalsiumkloridiliuoksissa			
Väkevyyys, %	T [°C]	Korr.nop. [µm/a]	
0,29	---	51	Locke et al. 1987
0,57	---	56	Locke et al. 1987
1,14	---	43	Locke et al. 1987
15	---	498	Meltsnow2006
3	Huoneenlämpötila	62	Kukkonen 2003
10	Huoneenlämpötila	48	Kukkonen 2003
23	Huoneenlämpötila	15	Kukkonen 2003
32	Huoneenlämpötila	7	Kukkonen 2003
10 – 70	10 – 66	< 508	Bogaerts 1996

Korroosionkestävyys natriumkloridiliuoksissa			
Väkevyyys, %	T [°C]	Korr.nop. [µm/a]	
0,3	---	257	Locke et al. 1987
0,6	---	259	Locke et al. 1987
1,2	---	193	Locke et al. 1987
15	---	582	Meltsnow2006
3	Huoneenlämpötila	61	Kukkonen 2003
10	Huoneenlämpötila	39	Kukkonen 2003
23	Huoneenlämpötila	12	Kukkonen 2003
10	10	> 1270	Bogaerts 1996
	66	508 – 1270	Bogaerts 1996
20	10	508 – 1270	Bogaerts 1996
30	10	< 508	Bogaerts 1996



Kuva 9

Kalsiumkloridipitoisuuden ja lämpötilan vaikutus hiili- ja niukkaseosteisten terästen korroosionkestävyyteen (Bogaerts 1996).



Kuva 10 Natriumkloridipitoisuuden ja lämpötilan vaikutus hiili- ja niukkaseosteisten terästen korroosionkestävyyteen (Bogaerts 1996).

5.1.3 Kuumasinkitty teräs

Sinkkipinnoitteita käytetään yleisesti teräksen korroosionestopinnoitteina esimerkiksi ulkoilmarakenteissa, koska sinkin syöpyminen on näissä olosuhteissa huomattavasti hitaampaa kuin teräksen. Sinkki myös suojaa terästä katodisesti liukenemalla mahdollisiin pinnoitteen pieniin vauriokohtiin sitä ympäröivältä alueelta.

Sinkki syöpyy ulkoilmassa kosteuden ja happamien epäpuhtauksien sekä kloridien vaikutuksesta. Sinkin syöpyminennopeus ulkoilmassa on keskimäärin noin 1 $\mu\text{m}/\text{a}$. Suomessa 1987 – 1995 tehdyissä tutkimuksissa (Kaunisto 1995) sinkki syöpyi 8 vuodessa maaseudulla noin 3 μm (0,4 $\mu\text{m}/\text{a}$). Kaupunkiympäristössä korrosio on huomattavasti voimakkaampaa. Espoossa sinkin ohenemat olivat vastaavassa ajassa 4 – 6 μm (0,5 – 0,8 $\mu\text{m}/\text{a}$) ja Helsingissä 7 – 14 μm (0,9 – 1,8 $\mu\text{m}/\text{a}$). Pienemmät syöpyminennopeuksien arvot vastaavat levymäisiä näytteitä ja suuremmat lankamaisia näytteitä.

Pinnoitteen kestoikä riippuu sen paksuudesta. Ulkoilmaan tai kosteisiin varastotiloihin tarkoitettujen rakenteiden sinkkikerroksen paksuudeksi suositellaan useita kymmeniä mikrometrejä. Kromatointia ("keltapassivointi") käytetään sinkittyjen tuotteiden varastoinnin aikana mahdollisesti syntyvän korroosiotuotteen, nk. valkoruosteen torjuntaan, mutta se ei oleellisesti paranna kestävyttä (Korroosiokäsikirja 1988).

Kloridien vaikutusta sinkkipinnoitteen kestävyteen on tutkittu lähinnä natriumkloridiliuoksissa. Kalsiumkloridin vaikutuksista löytyy hyvin vähän tietoa. Decheman (1955) korroosiotaulukkojen mukaan sinkillä on melko heikko kestävyys maa-alkalimetallien happamissa kloridiliuoksissa. Neutraalilla pH-alueella kestävyys on parempi, sinkin pintaan syntyy suojaava filmi. Tiesuo-

lana käytettävän kalsiumkloridin yksinään käytettynä on todettu (Harlfinger et al. 1981) aiheuttavan sinkityn ja keltapassivoidun teräksen huomattavasti nopeampaa ja merkittävämpää syöpymistä kuin natriumkloridia tai natriumkloridin ja kalsiumkloridin seosta käytettäessä. Saman tutkimuksen mukaan maalatun teräksen syöpyminen oli vähäisempää ja alkoi myöhemmin kalsiumkloridiympäristössä verrattuna natriumkloridiympäristöön.

5.1.4 Alumiini

Seostamattomalla alumiinilla on hyvä ilmastollisen korroosionkestävyys. Tavallisin korroosionmuoto on pistekorrosio, jolloin keskimääräiset korroosionopeudet jäävät hyvin pieneksi. Pistekorrosiota esiintyy usein alkuvaiheessa mutta pistesyöpymien kasvu hidastuu ajan kuluessa. Meri-ilmastossa kloridit kiihdyttävät korroosiota ja aiheuttavat pistekorrosiota. Alumiiniseosten korroosionkestävyys on riippuvainen seostuksesta. Kuparilla seostetut alumiinit syöpyvät teollisuus- ja meri-ilmastossa nopeasti, kun taas alumiini-magnesium ja alumiini-pii-magnesium seokset kestävät hyvin myös merivesi-ilmastossa ja – sovelluksissa.

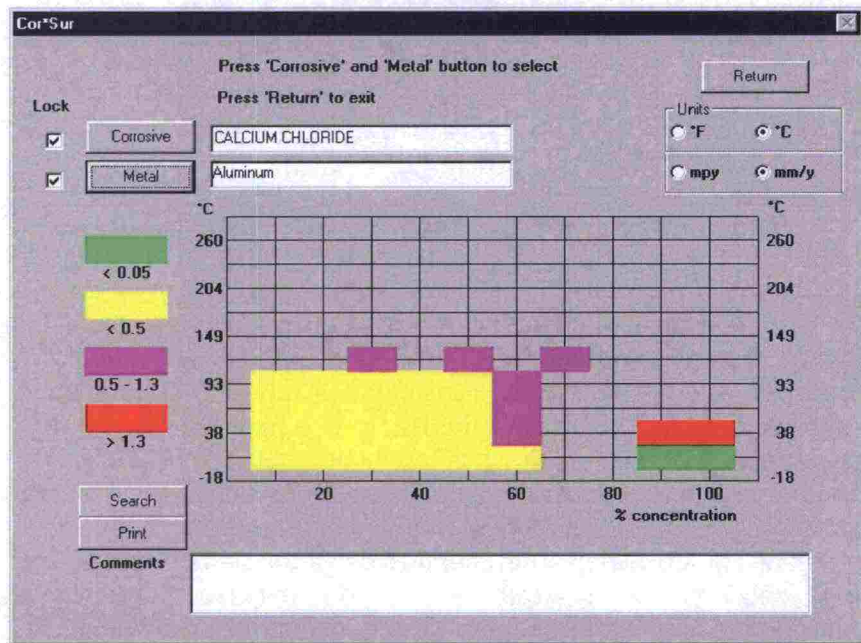
Taulukossa 6 on esitetty kirjallisuudesta saatuja tuloksia kalsium- ja natriumkloridien vaikutuksista alumiinin korroosionkestävyyteen. Alumiinin ja alumiiniseosten korroosionkestävyyttä kalsium- ja natriumkloridiliuoksissa on tutkittu paljon, mutta tuloksia, jotka ovat sovellettavissa liukkauden torjuntaan, on suhteellisen vähän. Tulosten mukaan kalsiumkloridi on syövyttävämpää alumiinille kuin natriumkloridi, joskaan havaitut erot eivät ole olleet kovin suuria (Taulukko 6, kuvat 11 ja 12). Laimeissa liuoksissa syöpyminen on voimakkaampaa. Kun kalsiumkloridin konsentraatio on n. 10 %, tapahtuu yleensä pistesyöpymistä (Das chemische Verhalten von Aluminium 1955). Lämpötila vaikuttaa korroosionkestävyyteen; korkeissa lämpötiloissa korrosio on voimakkaampaa kuin matalissa lämpötiloissa. Lämpötilan nosto lisää myös alumiiniseosten pistekorrosioriskiä.

Taulukko 6 Natrium- ja kalsiumkloridien vaikutus alumiinin korroosionkestävyyteen ilmastorasituksessa sekä vesiliuoksissa.

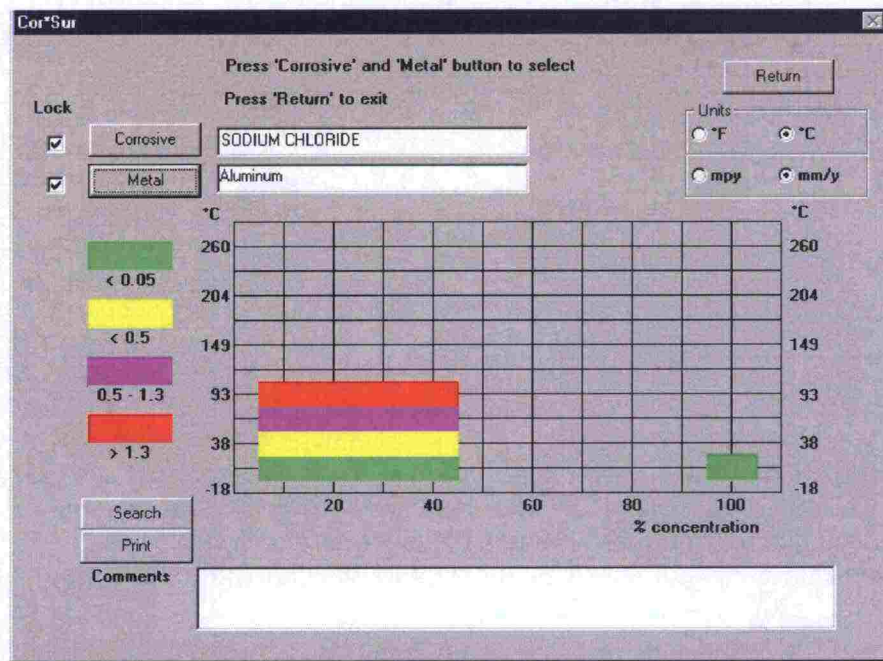
Ympäristö		Korroosionopeus, µm/a	Huom.
Ilmastollisen korroosion kestävyys Suomessa			
Maaseutuilmasto		< 0,1	Kaunisto 2004
Meri-ilmasto		0,4 – 0,6	Kaunisto 2004
Korroosionkestävyys kalsiumkloridiliuoksissa			
Väkevyyt, %	T [°C]	Korr.nop. [µm/a]	
3	---	76	Meltsnow 2006
3	Huoneenlämpötila	40	Kukkonen 2003
10	Huoneenlämpötila	43	Kukkonen 2003
23	Huoneenlämpötila	15	Kukkonen 2003
32	Huoneenlämpötila	5	Kukkonen 2003
10 – 60	10	< 508	Bogaerts 1996
10 – 50	38 – 93	< 508	Bogaerts 1996

Korroosionkestävyys natriumkloridiliuoksissa			
Väkevyyys, %	T [°C]	Korr.nop. [µm/a]	
3	---	38	Meltsnow 2006
3	Huoneenlämpötila	49	Kukkonen 2003
10	Huoneenlämpötila	32	Kukkonen 2003
23	Huoneenlämpötila	9	Kukkonen 2003
10 – 40	10	< 51	Bogaerts 1996
	38	< 508	Bogaerts 1996
30	10	< 508	Bogaerts 1996

Saksassa tehdyn tiesuolan vaikutuksia selvittävän tutkimuksen mukaan kalsiumkloridi oli jonkin verran natriumkloridia syövyttävämpää anodisoidulle alumiinille. Kalsiumkloridi aiheutti merkittävää syöpymistä lyhyemmän ajan kuluessa kuin käytettäessä natriumkloridin ja kalsiumkloridin seosta. Pelkkää natriumkloridia käytettäessä todettiin vasta viiden viikon altistuksen jälkeen merkkejä alkavasta korroosiosta (Harlfinger 1981).



Kuva 11 Kalsiumkloridipitoisuuden ja lämpötilan vaikutus alumiinin korroosionkestävyyteen (Bogaerts 1996).



Kuva 12 Natriumkloridipitoisuuden ja lämpötilan vaikutus hiili- ja niukkaseosteisten terästen korroosionkestävyyteen (Bogaerts 1996).

5.1.5 Ruostumattomat teräkset

Ruostumattomilla teräksillä ei esiinny yleistä korroosiota ilmastorasituksessa. Mutta kloridipitoiset maantiesuolat, kuten muutkin kloridia sisältävät liuokset, voivat aiheuttaa ruostumattomien terästen paikallista korroosiota; rako- ja pistekorroosiota sekä jännityskorroosiota. Paikallisen korroosion todennäköisyys kasvaa, kun kloridipitoisuus lisääntyy, lämpötila kasvaa ja pinnoilla esiintyy saostumia. Yleinen käsitys on ollut, että austeniittisilla ja duplex ruostumattomilla teräksillä esiintyy jännityskorroosiota vain kuumissa kloridiliuoksissa, $T > 50$ °C. Viimeaikaiset kokemukset ovat kuitenkin osoittaneet, että vetojännityksen alaisissa austeniittisissa ruostumattomissa teräsrakenteissa voi esiintyä jännityskorroosiota myös matalissa lämpötiloissa, esimerkkinä uimahallien kattorakenteet, meri-ilmaston roiskevyöhykkeet ja kuljetusvälineet alueilla, joilla tiettyjä maantie- ja pölynsitojasuoloja on käytetty. Ruostumattomien terästen paikallisen korroosion kestävyttä ja jännityskorroosion kestävyttä voidaan parantaa kromi-, molybdeeni- ja typpiseostuksella (Taulukko 7).

Taulukko 7 Liukkaudentorjunnassa käytettyjen natrium- ja kalsiumkloridien vaikutus erityyppisten ruostumattomien terästen korroosiokäyttäytymiseen.

Teräslaji	Korroosionkestävyys
1.4301 (304)	+ Soveltuu käytettäväksi – pk ja rk, jos $T > 0^{\circ}\text{C}$ – Jännityskorroosioriski, jos vetojännityksiä ja CaCl_2 läsnä
1.4318 (301LN)	+ Soveltuu käytettäväksi – pk ja rk – Jännityskorroosioriski, jos vetojännityksiä ja CaCl_2 läsnä
1.4404 (316L) 1.4401 (316)	++ Soveltuu käytettäväksi – pk ja rk – Jännityskorroosioriski, jos vetojännityksiä ja CaCl_2 läsnä
1.4162 (LDX 2101)	[++] Soveltunee käytettäväksi, ei käyttökokemuksia – rk
1.4462 (Duplex 2205)	[++] Soveltunee käytettäväksi, ei käyttökokemuksia

+ tai ++ = soveltuu käytettäväksi

pk ja rk = piste- ja rakorroosiovaara otettava huomioon erityisesti tiiviyttä vaativissa rakenteissa tai jos on vaara, että syöpyminen keskittyy rakenteen kantavuuden kannalta epäedullisesti

Kalsiumkloridi on matalilla ilmankosteuksilla ruostumattomille teräksille syövyttävämpi kuin natriumkloridi. Tutkimuksissa (Shoji & Ohnaka 1989, Ohligschläger ym. 2005) on todettu, että kalsiumkloridi- ja kalsiumkloridi – natriumkloridikerrostumat voivat aiheuttaa matalilla suhteellisen ilmankosteuden arvoilla piste- ja jännityskorroosiota austeniittisissa ruostumattomissa EN 1.4318 (AISI 301LN), EN 1.4301 (AISI 304) ja EN 1.4404 (AISI 316L) teräksissä. Jännityskorroosiota tapahtui huoneenlämpötilassa, kun ilman suhteellinen kosteus oli n. 33 %. Kun ilman suhteellinen kosteus oli korkeampi (n. 75 %), ei jännityskorroosiota tapahtunut. Ei myöskään silloin, kun pelkästään natriumkloridia oli läsnä. Kokeissa todettiin lisäksi, että rakenteessa olevat raot voivat merkittävästi lisätä jännityskorroosioriskiä huoneenlämpötilassa, kun ilman suhteellinen kosteus on kriittisellä tasolla ja raot ovat täyttyneet kloridisaostumilla. Se, että kalsiumkloridi aiheuttaa jännityskorroosiota matalilla suhteellisen ilmankosteuden arvoilla on seurausta siitä, että kalsiumkloridista muodostuvan kloridiliuoksen kloridipitoisuus on alhaisilla ilmankosteuksilla korkeampi kuin suurilla ilmankosteuksilla (Williams 1977, Baboian 1978).

Käytännössä luonnon olosuhteet, esim. ilman kosteus ja lämpötila vaihtelevat huomattavasti ja nopeastikin. Tämän syklisyyden vaikutuksista ei ole tällä hetkellä tarkkaa tietoa esim. jännityskorroosion etenemisen suhteen. Ei tiedetä, miten pitkä aika tarvitaan jännityskorroosion alkamiseen. Talviolosuhteita ajatellen lämpötilan pysytellessä alle 5°C , ei maantiesuoloista pitäisi olla suurta riskiä ruostumattomille teräksille ainakaan jännityskorroosion kannalta, vaikka käytettäisiin kalsiumkloridiakin. Kesäolosuhteissa kalsiumkloridia käytetään pölyn sitomiseen. Tällöin lämpötila on alueella, jolla jännityskorroosio on mahdollinen. Riski on kuitenkin melko pieni, koska käsitellyt pölyiset tiet ovat tavallisesti vain kosteita, ei märkiä ja tällöin kalsiumkloridin kulkeutuminen ja konsentroituminen metalliosiin on hyvin satunnaista. Rakorroosioriski on kuitenkin tässäkin tapauksessa huomioita rakenteen suunnittelussa.

Oman riskinsä muodostaa vuodenaikojen vaihdos. Kun siirrytään talvisuolauksesta pois, on mahdollista, että talviaikoina kertyneet suolakasaumat jäävät pinnoille. Ilmastollisten olosuhteiden muuttuessa syöpymisen kannalta edullisemmaksi, syöpyminen voi alkaa riippumatta siitä, milloin suolausta on käytetty.

5.1.6 Ajoneuvojen korroosioriskien vähentäminen

Seostamattomia hiiliteräksiä ei käytetä suojaamattomina ulkoilmassa. Korroosion estämiseksi teräsrakenteet yleensä maalataan ja/tai sinkitään, poikkeuksena nk. säänkestävät teräkset jotka sisältävät pieniä määriä kromia, kuparia ja nikkeliä. Sinkkipinnoitteen suojauskyky I. kestoikä on suoraan verrannollinen sinkkikerroksen paksuuteen. Paras kestävyys saavutetaan maalaamalla sinkityt pinnat. Autoteollisuudella on hyvät kokemukset sinkittyjen terästen korroosionkestävyydestä; yli kymmenen vuoden puhkiruostumattomuustakuut eivät ole nykyään mitenkään epätavallisia.

Suolauksen määrä vaikuttaa korroosiokustannuksiin; mitä enemmän suolaa käytetään sitä helpommin autot ruostuvat. Korroosionkestävyyden ja käytettävyyden kannalta olennaista on kuitenkin se, kuinka hyvin autoja, laitteita tai rakenteita huolletaan ja kunnossapidetään. Korroosiovaurioiden syntymistä voidaan ennaltaehkäistä parhaiten oikein tehdyllä ja toteutetulla suunnittelulla. Materiaalista riippumatta rakenteet on pyrittävä suunnittelemaan siten, että niissä on mahdollisimman vähän rakoja tai kohtia, joihin kloridit ja muut epäpuhtaudet voivat konsentroitua tai ainakin varmistuttava siitä, että kriittiset kohdat on mahdollista pestä ja puhdistaa. Säännöllisen pesun ja puhdistuksen on todettu parantavan autojen korroosionkestävyyttä. Sama pätee myös muihin rakenteisiin. Säännöllinen puhdistus voi myös mahdollistaa halvempien materiaalien käytön ja siten laskea käyttökustannuksia.

Ahoneuvon pinnoilla olevien suolajäänteiden syövyttävyyks kasvaa lämpimissä autotalleissa, joissa ei ole kunnollista ilmanvaihtoa. Näissä olosuhteissa auto pysyy kosteana, jolloin suolan syövyttävyyks on suurempi. Lämpimän autotallin tulisikin olla tehokkaasti tuulettuva, jotta auto ehtisi kuivua kunnolla. Korroosiokestävyyden kannalta kylmä autotalli on siten parempi kuin huonosti tuulettuva lämmin autotalli.

Liukkaudentorjunnassa käytettävien suolaseosten syövyttävyyttä voidaan myös vähentää lisäämällä niihin inhibiittejä.

5.1.7 Yhteenveto ajoneuvojen korroosiosta

Kalsiumkloridi on todennäköisesti teräksille yhtä syövyttävä kuin natriumkloridi, sillä hygroskooppiset suolakerrostumat pysyvät kosteina hyvinkin alhaisiin ilmankosteusarvoihin saakka, jolloin syöpyminen jatkuu pitempään. Lisäksi on mahdollista, että terästen pinnalle ei kaikissa olosuhteissa muodostu korroosiolta suojaavaa kalsiumkarbonaattikerrosta. Sinkitylle teräkselle kalsiumkloridi on syövyttävämpää kuin natriumkloridi.

Kalsiumkloridi on syövyttävämpää alumiinille kuin natriumkloridi, joskaan havaitut erot eivät ole kovin merkittäviä. Lämpötila vaikuttaa korroosionkestävyyteen; korkeissa lämpötiloissa korrosio on voimakkaampaa kuin matalissa lämpötiloissa. Lämpötilan nosto lisää myös alumiiniseosten pistekorrosioriskiä.

Kalsiumkloridi on matalilla ilmankosteuksilla ruostumattomille teräksille syövyttävämpi kuin natriumkloridi. Talviolosuhteita ajatellen lämpötilan pysytellessä alle 5 °C, ei maantiesuoloista pitäisi olla suurta riskiä ruostumattomille teräksille ainakaan jännityskorroosion kannalta. Kesällä, jolloin kalsiumkloridia käytetään pölyn sitomiseen, on lämpötila alueella, jolla jännityskorroosio on ainakin teoriassa mahdollista, joskin riski on kuitenkin melko pieni.

Korroosion kannalta kalsiumkloridi näyttää olevan syövyttävämpi kuin kalsiumkloridin ja natriumkloridin seos tai pelkkä natriumkloridi. Kalsiumkloridin syövyttävyyttä vähennetään yleensä inhibiittisäyksin.

5.2 Siltakorrosio

Teiden suolaus lisää *teräsbetonisiltojen* rakenneosien rapautumista erilaisen mekanismien kautta. Näitä ovat Rönholm et al. 1994 mukaan:

- 1) Ajoradalta valuva suolainen vesi tunkeutuu reunapalkkeihin ja lisää sulamis-jäätymiskertojen lukumäärää ja aiheuttaa betonissa osmoottisen paineen. Lisäksi kloridit pääsevät tunkeutumaan halkeamien kautta rakenteen sisään, jolloin raudoituksen korrosio käynnistyy
- 2) Ajoneuvojen nostattama suolasumu ja suolaroiskeet ja avonaisten liikuntasaumojen läpi valuva vesi lisäävät alusrakenteiden eli maa- ja välitukien kloridipitoisuutta, joka käynnistää raudoituksen korroosion
- 3) Ajoneuvojen nostattama suolasumu pahentaa muista syistä päällysrakenteen alapintaan syntyneitä pakkasvaurioita (verkkohalkeilu).

Terässilloilla ajoneuvojen nostattama suolasumu ja suolaroiskeet lisäävät rakenteiden korrosiovaurioita noin kolmen metrin korkeudelle ajoradan pinnasta (Rönholm et al. 1994).

Siltojen kansirakenteiden lisäksi tiesuola saattaa vaikuttaa haitallisesti myös muihin siltojen rakenteisiin kuten betonitukiin, teräskehikoihin, tukilaakereihin ja liikuntasauमारakenteisiin. Nämä rakenteet saattavat altistua suolan vaikutuksille liikenteen synnyttämän sumun ja roiskeiden kautta ja mikäli siltojen kansirakenteet vuotavat tai siltojen kuivausrakenteet eivät toimi asianmukaisesti (TRB 1991).

Seuraavassa on tarkasteltu tiesuolan vaikutuksia teräsbetoni- ja terässiltojen korroosioon. Ne on valittu tarkasteluun siksi, että Suomen siltakannasta n. 67 % on teräsbetonisiltoja, joista n. 7 % on rakennettu jännitettynä, ja n. 6 % on terässiltoja (Tiehallinto 2006c). Teräsbetonisillat voivat olla teräsbetonirakenteisia tai teräspalkkien ja betonikansien muodostamia yhdistelmä rakenteita. Ulkonäöltään samanlaiset yhdistelmä rakenteiset sillat luokitellaan kuitenkin terässilloiksi silloin, kun osien välille ei ole suunniteltu liittorakenteita (Leino et al. 1998). Käytännössä yhdistelmä rakenteisten siltojen korrosio on samankaltainen, vaikka se käsitelläänkin tässä terässiltojen korroosion yhteydessä. Korrosiovaikutukset eroavat kuitenkin terässilloissa, joissa kor-

roosio rajoittuu pääasiassa sillan kannen yläpuolisiin teräsrakenteisiin. Siltoja, joissa on kaiteiden lisäksi myös muita kannen yläpuolisia rakenteita, ovat mm. ristikko-, riippu-, vinoköysi-, kaari- ja Langerpalkkisillat (Rönholm et al. 1994).

5.2.1 Teräsbetonisillojen korroosio

Yleensä betoni suojaa raudoitusta tehokkaasti korroosiolta sekä fysikaalisesti että kemiallisesti. Fysikaalinen suoja perustuu siihen, että betoni hidastaa korroosiota aiheuttavien aineiden pääsyä raudoitteiden pinnalle. Kemiallinen suoja muodostuu puolestaan teräksen polarisoituessa anodisesti emäksisessä ympäristössä, jolloin teräksen pinnalle muodostuu suojaava passiivikalvo. Passiivikalvo on pysyvä, kun betonin huokosissa oleva liuos on tarpeeksi emäksistä ($\text{pH} > 9$). Korkean pH:n lisäksi kalvon pysyvyys riippuu korroosiota aiheuttavista aineista, kuten Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} -ioneista (Salparanta 1985). Kalsiumkloridin tapauksessa teräksen korroosiota aiheuttavat pääasiassa kloridi-ionit.

Tiesuolasta kertyy teräsbetonirakenteeseen klorideja aiheuttaen passiivikalvon rikkoutumisen jo pienillä kloridipitoisuuksilla. Tällöin teräksessä oleva suojaava oksidikerros muuttuu helppoliukoiseksi rautakloridiksi, joka ei tarjoa minkäänlaista korroosiosuojaa (Salparanta 1985). Kloridipitoisuuden kynnyksarvona korroosion kannalta pidetään noin 0,06 paino-% kloridipitoisuutta betonin painosta (happoliukoinen). Haitallinen kloridipitoisuus riippuu kuitenkin eri tekijöistä, mm. sementtikiven alkalisuudesta, tiiveydestä ja kosteuspitoisuudesta, joten kynnyksarvo ei ole täysin yksiselitteinen (Suomen betoniyhdistys 2002). Syntyvä korroosio on aggressiivista ja syövyttää raudoitteita pistemäisesti. Kloridikorroosio on salakavalaa, koska korroosiotuote ei alkuun vaadi lisää tilaa eikä murra betonipeitettä. Betoniraudoitteissa kloridikorroosion seurauksena syntyvien korroosiotuotteiden tilavuus kasvaa kuitenkin lopulta niin suureksi, että tilavuuden aiheuttama paine rikkoo betonin ja lohkaisee suojabetonikerroksen irti. Kun kloridipitoisuus kasvaa riittävän suureksi, nk. kriittinen pitoisuus, korroosio lakkaa kokonaan. Tämä johtuu siitä, että suurina pitoisuuksina kloridi-ionit vähentävät hapen liukenevuutta sekä saavat aikaan negatiivisten suolaradikaalien muodostumisen. Kriittinen pitoisuus on kuitenkin niin suuri, että tiesuolauksen yhteydessä esiintyvät pitoisuudet lisäävät korroosiota (Salparanta 1985).

Teräksen passiivisuus voi heikentyä myös betonin karbonatisoitumisen seurauksena. Lisäksi betonin halkeilu ja sulfaattirasitus voivat lisätä korroosioalttiutta. Kun ilmassa oleva hiilidioksidi absorboituu betoniin, reagoi se betonissa olevan kalsiumhydroksidin kanssa muodostaen kalsiumkarbonaattia. Tätä ilmiöstä käytetään nimitystä karbonatisoituminen. Reaktioiden seurauksena pH-arvo laskee, jolloin betonin emäksisyyteen perustuva suojavaikutus pienenee. Karbonatisoituminen heikentää betonin teräksille tarjoamaa kemiallista korroosiosuojaa, mutta ei vaikuta suoraan betonin säilyvyys- tai lujuusominaisuuksiin. Välillisesti karbonatisoituminen heikentää kuitenkin säilyvyyttä, sillä kloridi-ionit tunkeutuvat helpommin karbonatisoituneeseen betoniin. Kalsiumkloridi pienentää myös sementin kykyä vastustaa sulfaattisyöpymistä. Sulfaatit reagoivat sementissä olevan kalsiumhydroksidin kanssa muodostaen kipsiä. Sulfaatti-ionit ja kipsi reagoivat edelleen kalsiumalumiinaattiyhdyntien kanssa muodostaen ettringiittiä, jonka tilavuus on moninkertainen lähtöaineisiin verrattuna. Tämän seurauksena betoniin syntyy paisumisvaurioita (Salparanta 1984).

Veden hydraulinen ja osmoottinen paine vaikuttavat voimakkaasti betonin pakkasrapautumiseen. Vesi laajenee jäätyessään, jolloin betonissa olevan jäätyttömän veden täytyy siirtyä jään tieltä betonin huokosiin tai sen pinnalle. Kun näin syntyvä veden hydraulinen paine kasvaa riittävän suureksi, vahingoittaa se betonia. Tiesuolauksen seurauksena betonin huokosissa olevaan veteen kertyy suoloja, jotka alentavat veden sulamispistettä. Kun lämpötila laskee tarpeeksi alhaiseksi, alkaa huokosissa olevasta suolaliuoksesta erottua jäätä ja liuos väkevöityy. Tämä aiheuttaa hydraulista painetta betonin huokosissa, kun liuoksesta erottuu jäätä. Samalla väkevyysero betonin huokosten ja sen ympärillä olevan veden välillä pyrkii tasoittumaan. Tasapainon saavuttamiseksi vesimolekyylit pyrkivät diffusoitumaan väkevöityneitä huokosia kohden ja suolaionit pyrkivät huokosista pois. Jäätymisen alettua, huokosiin kykenee kuitenkin siirtymään enemmän vettä kuin sieltä poistuu suolaioneja. Tästä aiheutuu huokosiin diffuusiota vastustava osmoottinen paine, joka lisää hydraulista painetta sementtikivessä (Salparanta 1984).

Hydraulisen ja osmoottisen paineen yhteisvaikutus on suurimmillaan n. 2-4-prosenttisilla suolaliuoksilla. Pelkästä osmoosiin liittyvästä ioni-diffuusiosta (esim. kloridi-ionien diffuusio) aiheutuva paine on merkityksettömän pieni muihin painetta aiheuttaviin mekanismeihin verrattuna, sillä ioni-diffuusio etenee betonissa erittäin hitaasti. Tiesuola vaikuttaa siis kahdella vastakkaisella tavalla. Ensinnäkin se laskee veden sulamispistettä ja vähentää siten tiettyssä lämpötilassa muodostuvan jään määrää. Natriumkloridi laskee vapaan liuoksen jäätympistettä enimmillään n. 23-prosenttisena liuoksena, jolloin jäätympisteen lasku on n. 21 astetta. 32-prosenttinen kalsiumkloridiliuos jäätyy n. -29 °C:ssa ja enimmillään se laskee jäätympistettä 32-prosenttisena liuoksena, jonka jäätympiste on -50 °C. Toisaalta suola kasvattaa osmoottista ja hydraulista painetta, kun lämpötila laskee riittävän alhaiseksi (Salparanta 1984).

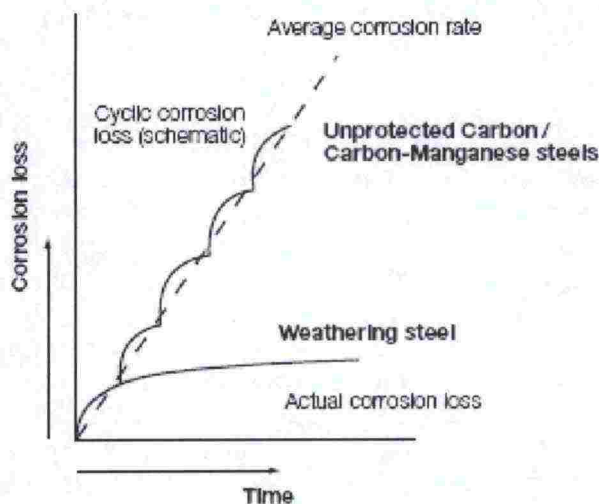
Vaikka betonissa tapahtuvat vauriot johtuvat pääasiassa fysikaalisista ilmiöistä, kuten veden jääytymisestä ja diffuusiosta syntyvästä osmoottisesta paineesta, rapautuu betoni myös kemiallisesti kloridia sisältävien suolojen vaikutuksesta. On todettu, etteivät kloridi-, kalsium- tai natriumionit kuitenkaan yksinään vaurioita betonia, vaan kloridiliuos on kokonaisuudessaan vastuussa betonin rapautumisesta. Kalsiumkloridi liuottaa betonista kalsiumhydroksidia ja muodostaa betonissa reagoidessaan tilavuudeltaan lähtöaineita suurempia yhdisteitä (mm. Friedelin suola, oksikloridit). Natriumkloridin vaikutuksesta betonissa muodostuu Friedelin suolaa, mutta huomattavasti vähemmässä määrin kuin kalsiumkloridin tapauksessa. Näiden yhdisteiden muodostuminen aiheuttaa betoniin rikkovaa painetta (Salparanta 1984).

Väkevät kalsium- ja natriumkloridiliuokset paitsi reagoivat kalsiumhydroksidin kanssa, myös tuhoavat vähitellen kalsiumsilikaattihydraattia. Natriumkloridi liuottaa lisäksi kalkkisirikaattia, aluminaatteja, sulfoaluminaatteja ja kalsiumsilikaattiferrihydraattia. Väkevillä liuoksilla kalsiumkloridi rapauttaa betonia voimakkaammin kuin natriumkloridi. Alhaisilla kloridipitoisuuksilla vaikutus saattaa olla päinvastainen. Kalsiumkloridiliuoksessa olevia kloridi-ioneja tunkeutuu enemmän, nopeammin ja syvemmälle betoniin kuin kloridipitoisuudeltaan yhtä väkevää natriumkloridiliuoksesta (Salparanta 2006).

5.2.2 Teräsiltojen korroosio

Terässilloissa käytetään pääasiassa hiiliterästä tai säänkestävää terästä, joka sisältää pieniä määriä kromia, kuparia ja nikkeliä ja jonka ilmastollisen korroosion kestävyys on tavallista hiiliterästä parempi. Seostamatonta hiiliterästä ei voida käyttää siltarakenteissa sellaisenaan vaan korroosiokestävyyden parantamiseksi teräs aina maalataan tai sinkitään. Ruostumattoman teräksen käyttö on nykyisellään silloissa varsin vähäistä, mutta sitä käytetään kuitenkin siltojen ei-kantavissa rakenneosissa, kuten kaiteissa, johteissa ja valaisimissa.

Teräsiltojen ilmastollinen korroosio alkaa, kun teräksen pinnalle muodostuu elektrolyytti, yleensä vesiliuos, joka mahdollistaa sähkökemiallisen korroosion. Korroosioon vaikuttavat mm. ilman kosteuspitoisuus sekä hapen kulkeutumisen voimakkuus. Pelkkä teräspintojen kastuminen ei yleensä aiheuta kovin voimakasta ilmastollista korroosiota ellei teräspinnoilla ole esim. ilmastata tai maaperästä tai tienpinnasta peräisin olevia epäpuhtauksia, kuten liukaudentorjunnassa käytettäviä kloridiyhdisteitä. Suojaamattomilla teräspinnoilla korroosio etenee sykleittäin ja muodostaa teräksen pintaan ruostekerroksen, joka hidastaa teräksen syöymistä. Kloridit huonontavat hiili- ja niukkaseosteisten terästen ilmastollisen korroosion kestävyttä estämällä korroosiota hidastavien korroosiotuotekerrosten muodostumista tai heikentämällä niiden suojauskykyä. Säänkestävät teräkset muodostavat suojaamatonta terästä pysyvemmän korroosiotuotekerroksen, joka selvästi vähentää teräksen syöymistä (Kuva 13) (Corus 2005).

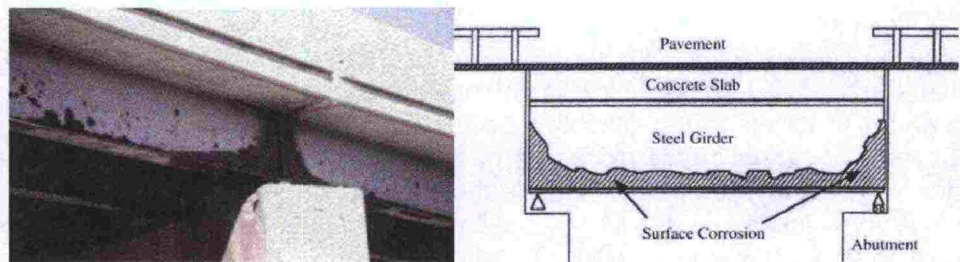


Kuva 13 Korroosion eteneminen suojaamattomassa ja säänkestävässä teräksessä (Corus 2005).

Teräspalkkien ja betonikansien muodostamissa yhdistelmäsilloissa korroosio ohentaa teräspalkkien uuman ja laippojen paksuutta. Kuvassa 14 on esitetty tämän korroosion tyypillinen sijainti. Sillan jännevälän keskivaiheilla, korroosiota esiintyy todennäköisemmin alalaipan pinnalla sekä noin neljäsosassa uuman alapinnasta. Sillan jännevälän loppu- ja alkupäässä korroosiovaikutukset ovat nähtävillä alalaipan pinnan lisäksi koko uuman alueella (Lee et al. 2006). Kuvasta nähdään, että korroosio on merkittäväntä paikoissa, joista kloridiyhdisteitä sisältävä sulamis- tai sadevesi pääsee valumaan sillan kan-

nelta alusrakenteisiin. Näille paikoille kertyneet suolayhdisteet eivät myöskään yleensä pääse huuhtoutumaan sateen mukana pois, jolloin kloridi-ionien pitoisuus teräspalkin pinnalla kasvaa.

Japanilaisten tutkimusten (Hara et al. 2005) mukaan kloridipitoisuuden teräksen pinnalla noustessa yli 0,2 painoprosentin, on ruostuminen voimakasta erityisesti kesällä johtuen kloridijäämistä ja korkeammista lämpötiloista. Kloridi-ionit heikentävät korroosionkestävyyttä, koska muodostuva korroosiotuotekerros on suurikiteinen ja huokoinen eikä siten korroosiolta suojaava.



Kuva 14 Teräspalkki- ja betonikansirakenteisen terässillan tyypillinen korroosio (Lee et al. 2006).

Siltojen ylläpito- ja huoltotoimenpiteiden yhteydessä tarkastetaan teräspalkkien paksuudet, sillä korroosio voi pitkän ajan kuluessa heikentää huoltamattoman sillan uuma- ja laipparakenteita aiheuttaen merkittävän turvallisuusriskin erityisesti rannikkoalueilla (Lee et al. 2006). Yleensä ilmastolliselle korroosiolle altistuvat teräsrakenteet on kuitenkin suojattu tehokkaasti korroosiota vastaan, jolloin palkin murtumisen riski ei ole kovin suuri (Salt Institute 2004).

Teräsrakenteisissa silloissa, kuten riippu- ja ristikkosilloissa kalsium- ja natriumkloridin sisältämät kloridi-ionit saattavat aiheuttaa korroosiovaikutuksia jopa 3 metriä sillan kannen yläpuolella. Vaikutukset kohdistuvat lähinnä siltojen kaiteisiin sekä erilaisiin ankkurijänteisiin ja ristikkorakenteisiin. Näihin rakenteisiin kloridi-ionit kulkeutuvat roiskeiden ja liikenteen nostattaman sumun mukana (Rönholm et al. 1994).

Kappaleessa 5.1.2 on esitetty teräksen korroosioon vaikuttavia tekijöitä. Esi-teltyjen tutkimustulosten perusteella voidaan todeta yleisesti, että kalsiumkloridi ja natriumkloridi ovat yhtä syövyttäviä terässiltojen teräsrakenteille. Sinkitylle teräkselle kalsiumkloridi on kuitenkin syövyttävämpää kuin natriumkloridi. Teräksen korroosionkestävyys riippuu kuitenkin voimakkaasti suolaliuoksen pitoisuudesta ja on laimeissa suolaliuoksissa huonompi kuin väkevissä tai konsentroituneissa suolaliuoksissa. Kalsiumkloridi on syövyttävintä väkevyyden ollessa luokkaa 2 – 6 %. Natriumkloridi on syövyttävintä korkeammilla pitoisuuksilla, n. 10–20 %. Konsentroidut liuokset, CaCl_2 ja $\text{NaCl} > 30 \%$, ovat selvästi vähemmän syövyttäviä. Myös lämpötila vaikuttaa korroosionkestävyyteen; korkeissa lämpötiloissa korroosio on voimakkaampaa kuin matalissa lämpötiloissa.

Kalsiumkloridi on hygroskooppinen yhdiste, joten teräksen pinta pysyy kosteana alhaisiin ilmankosteusarvoihin asti ja syöpyminen jatkuu pidempään. Näin ollen se on syövyttävämpää kuin natriumkloridi alhaisilla ilmankosteuden arvoilla. Kriittinen kosteuspitoisuus eli kosteus, jossa yhdiste kykenee sitomaan itseensä kosteutta, on kalsiumkloridille 30 % ja natriumkloridille 76 % lämpötilassa 25 °C (Taulukko 2). Kalsiumkloridi muodostaa kuitenkin joissakin olosuhteissa terästen pinnalle korroosiolta suojaavan kalsiumkarbonaattikerroksen (kts. kpl 5.7 Kalvon muodostuminen). Tällöin korroosionkestävyyden kannalta kriittiseksi tekijöiksi muodostuu suojaavien kalsiumkarbonaattikerrosten muodostumisnopeus ja niiden pysyvyys (Locke & Kennelley 1986).

Terässiltojen korroosiokestävyyteen ja korroosion alkamiseen vaikuttavat erityisesti seostamattoman hiiliteräksen suojaus sekä käytettävä terästyyppe. Niin kauan kuin teräksen sinkkipinnoite tai maalipinta pysyy vahingoittumattomana, ei teräksen korroosiotakaan esiinny. Sinkkipinnoitteen kestoikä on suoraan verrannollinen sinkkikerroksen paksuuteen ja paras suoja saavutetaan, kun sinkityt teräsosat maalataan. Maalattujen ja/tai sinkittyjen teräsrakenteiden elinikä riippuu erityisesti ilmasto-oloista. Meri-ilmastossa ja voimakkaasti suolattavilla alueilla, elinikä on lyhyempi kuin alueilla, joilla kloridikuormitus on vähäisempi. Pinnoitetuilla hiiliteräsrakenteilla on hyvä pitkäaikaiskestävyys (syöpymisnopeus n. 0,5 mm 100 vuodessa) edellyttäen, että rakenteiden kunnossapito on toteutettu asianmukaisesti (mm. suojamaalauksen uusinta riittävän usein). Vastaava pitkäaikaiskestävyys voidaan saavuttaa myös säänkestävällä teräksellä, mikäli sen pintaan muodostuneen suojaavan ruostekerroksen paksuus on alle 0,4 mm (Kihira et al. 2005).

5.2.3 Siltojen korroosioriskien vähentäminen

Tiesuolauksen aiheuttamaa siltakorroosiota ja erityisesti kloridi-ionien aikaansaamaa teräksen pistekorroosiota voidaan ehkäistä suojaamalla teräsbetonirakenteissa oleva teräs katodisesti. Myös teräksen pinnoitus uhrautuvalla orgaanisella tai metallisella pinnoitteella ehkäisee korroosion syntymistä. On muistettava, että kalsiumkloridi heikentää sinkkipinnoitteen kestävyyttä. Siltarakenteissa käytettävien ankkurijänteiden suojauksella voidaan myös vaikuttaa teräksen korroosioon. Käytännössä tämä tapahtuu lisäämällä tartunnattomien ankkurijänteiden suojaputkeen inhibiittoria tai rasvaamalla ankkurijänteet. Kloridien tunkeutumisenopeutta betoniin hidastaa erityisesti betonin huokosrakenteen tiiviys, joka taas saadaan aikaan alhaista vesisementtisuhdetta ja hyvää jälkihoitoa käyttäen. Betonimassan joukkoon voidaan lisätä myös korroosioinhibiittoria, joka estää raudoitteiden sähkökemiallista korroosiota. Betoni voidaan puolestaan suojata korroosiolta mm. pinnoittamalla, kyllästämällä betonin pinta vettä hylkiväksi tai käsittelemällä se erityisellä tiivistysaineella (Salparanta 2006).

5.2.4 Yhteenveto siltojen korroosiosta

Kalsiumkloridi liuottaa betonista kalsiumhydroksidia ja muodostaa betonissa reagoidessaan tilavuudeltaan lähtöaineita suurempia yhdisteitä enemmän kuin natriumkloridi. Näiden yhdisteiden muodostuminen aiheuttaa betoniin rikkovaa painetta. Väkevät kalsium- ja natriumkloridiliuokset paitsi reagoivat kalsiumhydroksidin kanssa, myös tuhoavat vähitellen kalsiumsilikaattihydraattia. Väkevillä liuoksilla kalsiumkloridi rapauttaa betonia voimakkaammin kuin natriumkloridi. Alhaisilla kloridipitoisuuksilla vaikutus saattaa olla päinvastainen. Kalsiumkloridiliuoksessa olevia kloridi-ioneja tunkeutuu enemmän, nopeammin ja syvemmälle betoniin kuin kloridipitoisuudeltaan yhtä väkevästä natriumkloridiliuoksesta.

Teräsiltojen korrosio koostuu monen tekijän yhteisvaikutuksesta eikä yksiselitteistä johtopäätöstä kalsium- ja natriumkloridin korrosiovaikutuksista voida tehdä. Todennäköisesti kalsiumkloridi on teräksille kuitenkin yhtä syövyttävä kuin natriumkloridi. Yleisesti voidaan todeta, että marras-joulukuussa ilman suhteellisen kosteuden ollessa korkeimmillaan (n. 90 %) (Ilmatieteenlaitos 2006), tiesuolan hygroskooppisuudella ei ole merkitystä. Tiesuola saattaa kuitenkin kertyä teräsrakenteen pintaan, jolloin olosuhteiden muuttuessa, myös hygroskooppisuuden merkitys kasvaa. Ilmankosteuden laskiessa tasolle, jossa kalsiumkloridiliuos pysyy kosteana, mutta natriumkloridiliuos kuivuu, voidaan kalsiumkloridin olettaa olevan voimakkaammin korrodoiva. Sinkitylle teräkselle kalsiumkloridi on syövyttävämpää kuin natriumkloridi. Korroosion suuruus riippuu kuitenkin pinnoilla olevan suolaliuoksen pitoisuudesta, ilman lämpötilasta sekä teräksen pintaan mahdollisesti muodostuvasta suojakalvosta.

5.3 Varusteiden ja laitteiden korrosio

Tiesuolaus lisää ilmastollista rasitusta myös teiden varsilla olevissa metallisissa laitteissa ja rakenteissa. Näitä ovat mm. liikennemerkit, valaisinpylväät, kaiteet ja putkistot, kuten vedenjakelun runko- ja tonttilinjat, paineentasausputket, tippuputket ja pintavesiputket (Rönholm et al. 1994, Salparanta 2006). Lisäksi betoniset rumpuojat ja muut rakenteen, kuten rakennusten julkisivut saattavat altistua tiesuolan vaikutuksille (TRB 1991). Betonirakenteiden korroosiota on tarkasteltu tarkemmin kappaleessa 5.2.1 Teräsbetonisiltojen korrosio.

Liikennemerkit koostuvat opastin- ja varoitustaulusta ja pylvästä. Pylväät ovat yleensä kuumasinkittyä terästä ja taulut maalattua tai muovitettua metallia tai vaneria. Liikennemerkit vaihdetaan keskimäärin 10 vuoden välein, jonka aikana korrosiovaikutus ei ehdi kehittyä kovin merkittäväksi. Valaisinpylväät ovat puolestaan käytössä pidemmän aikaa, niiden käyttöikävaatimus on vähintään 20 vuotta. Käytettävien kuumasinkitystä teräksestä valmistettujen valaisinpylväiden materiaalivahvuudet ovat kuitenkin niin suuret, ettei vanhimmisakaan valopylväissä ole havaittu suurempia korrosiovaurioita (Rönholm et al. 1994). Nykyisin on siirrytty käyttämään pylvästyyppejä, joiden materiaalivahvuudet ovat aikaisempaa pienemmät. Näin ollen myös korrosioriski saattaa kasvaa. Kaiteet, jotka ovat yleensä kuumasinkittyä terästä ja joiden pinta on suojattu lisäksi maalaamalla, altistuvat myös tiesuolan vaikutuksille. Näitä vaikutuksia on tarkasteltu tarkemmin kohdassa 5.2.2 Teräsiltojen korrosio.

Yhteenvetona voidaan todeta, että tiesuola aiheuttaa korroosiota tienvarren metallisissa varusteissa ja laitteissa. Korroosion merkitys on kuitenkin vähäinen verrattuna vaurioihin, jotka aiheutuvat varusteiden ja laitteiden normaalist kulumisesta, onnettomuuksista ja ilkeistä sekä liikenteen synnyttämästä tärinästä (TRB 1991). Liikennemerkkien ja pylväiden tiheään vaihtovälin ansiosta, korroosiovaikutus ei myöskään ehdi kehittyä kovin merkittäväksi.

5.4 Vaikutukset asfalttipäällysteisiin

Liukkauden torjuntaan käytetyn tiesuolan ei ole havaittu vaikuttavan kemiallisesti merkittävässä määrin asfalttipäällysteisiin (Williams 1977). Tiesuolan fysikaaliset vaikutukset ovat kemiallisia vaikutuksia merkittävämpiä. Suolat alentavat veden jäätymispistettä ja siksi niitä käytetään sulattamaan tiepinnalle kertyvää lunta ja jäätä. Jos liukkaudentorjuntasuolaus tehdään oikein (oikea suolamäärä, suolauksen ajoitus ja sohjonpoisto), saadaan tien pinta yleensä paljaaksi suolan avulla ja se kuivuu usein nopeammin liukkaudentorjunnan jälkeen kuin ilman suolaustoimenpiteitä. Väärin tehty suolaus voi kuitenkin aiheuttaa sen, että tien pinta on pitempiä aikoja märkä tai sohjoinen.

Tiesuolojen kiteytyminen päällysteen ja kiviainesten huokosissa ja halkeamissa aiheuttaa myös kiteytymispainetta. Tiesuolojen käyttö lisää jäätymis- ja sulamiskertojen määrää, mikä saattaa vaurioittaa päällystettä (Public Sector Consultants 1993). Suolalajilla (kalsium- tai natriumkloridi) ei kuitenkaan ole merkittävää eroa tien pinnan jäätymis-sulamiskertojen määrän kannalta.

Tienpinnan pitäminen paljaana lisää talvella käytettävien nastarenkaiden kuluttavaa vaikutusta. Kun asfaltin pinta on märkä, on nastarenkaiden kuluttava vaikutus moninkertainen verrattuna kuivan asfalttipinnan kulumiseen. Asfalttipinnan märkänäoloaika riippuu suolaus- ja auraustavasta ja sääolosuhteista. Jos suolaus tehdään oikein, suolaa levitetään vain talvihoito-ohjeiden mukaan. Suolaliuos laimenee heti, kun se sulattaa lunta tai jäätä. Laimentunut suolaliuos sisältävä lumisohjo tulisi aurata jään ja lumen sulamisen jälkeen pois tiepinnalta. Tällöin asfalttipinnalle ei pitäisi jäädä merkittävää suolakerrosta ja vähäinen jäännöskosteus poistuu olosuhteista riippuvalla nopeudella (yleensä suhteellisen pian verrattuna sen jälkeiseen kuivanaoloaikaan). Suolatyyppien vaikutus tienpinnan märkänäoloaikaan on tässä yhteydessä hyvin vähäinen, eikä suolatyyppistä (kalsium- ja natriumkloridi) johtuvia asfaltin kulumiseroja ole todettu.

Nastojen iskut rikkovat asfaltin pintaa mekaanisesti ja irrottavat siitä pieniä asfalttihiukkasia, jotka sisältävät bitumia ja kiviainesta. Asfalttihiukkaset sitovat itseensä ilman epäpuhtauksia ja suolaa. Tiesuola voi toimia asfalttihiukkasten pölynsidonta-aineena. Suola ja asfalttihiukkasessa oleva bitumi yhdessä liimaavat näitä asfalttihiukkasia mm. ajoneuvojen (liikennemerkkien ja tiemerkintöjen) pintoihin. Asfalttihiukkaset likaavat auton maalattuja pintoja, mutta eivät kuitenkaan ruostuta ehjän maalikerroksen suojaamaa metallipintaa. Jos auton metalliosan maalipinta tai ruostesuojaus on vaurioitunut jo aiemmin, suolapitoiset asfalttihiukkaset lisäävät metallin korroosiota (Laukkanen 2006).

5.5 Vaikutukset bentoniittisiin pohjavesisuojauksiin

Teiden pohjavesisuojausten tarkoituksena on estää tieliikenteen ja tien kunnonapidon seurauksena maaperään päässeiden haitallisten aineiden kulkeutuminen pohjavesiin suurina pitoisuuksina (Tiehallinto 2004b). Vanhimmat suojaukset rakennettiin 80-luvulla maatiivisteestä ja muovikalvoista (Soveri 1992), vuodesta 1993 alettiin rakentaa myös niin kutsuttuja bentoniittisuojausjauksia (Hellstén & Nystén 2001). Nykyään suojauksessa käytetään yhdistelmärakenteita, jotka koostuvat bentoniittimaan, bentoniittimaton, maatiivisteen tai asfaltin sekä muovin yhdistelmästä. Käytettävä rakenne valitaan suojaustarpeen mukaan. Kun tietä suolataan paljon, on valinta yleensä bentoniittimaan tai bentoniittimaton ja muovin yhdistelmä (Tiehallinto 2004a).

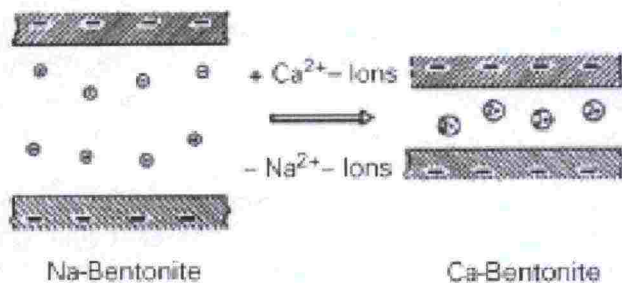
Suojausrakenteissa bentoniittimatto ja bentoniittimaa saadaan vesitiiviiksi rakentamalla ne kaksikerroksisena yhdistelmärakenteena, joiden sisäluis-kassa ja ojan pohjalla on limisaumattu ohutmuovi. Näiden lisäksi tiivisteen päälle tarvitaan usein myös suoja- ja salaojakerrokset, jotka vähentävät tiivistettä kuormittavaa vedenpainetta, suojaavat kuormilta ja liialliselta kuivumiselta, vähentävät eroosiota sekä toimivat nurmettumisen alustana (Tiehallinto 2004a). Tiivisteen kuivuminen ei aiheuta merkittävää halkeilua bentoniittirakenteissa, mutta kuivana jäätyminen voi synnyttää tilapäisiä halkeamia (Tiehallinto 2004b). Tiivisteen päälle asennettava ohutmuovi parantaa suojauksen luotettavuutta, kun tiivistekerros on kuiva tai jäänyt. Muovissa saa olla pieniä reikiä ja saumoja, sillä tiivistekerros ehkäisee merkittävää veden virtausta pohjamaahan. Muovia ei kuitenkaan tästä syystä suositella yksinään suojaukseksi, sillä vesi pääsee mahdollisesta reiästä vapaasti läpi kulkeutuen edelleen pohjaveteen (Tiehallinto 2004a).

Bentoniittimatossa on kahden yhteen sidotun suodatinkankaan välissä n. 5-7 mm:n kerros bentoniittisavea (Tiehallinto 2004b). Bentoniittisavi voi olla natrium- tai kalsiumbentoniittia, tai natriumaktivoitua kalsiumbentoniittia (Hämäläinen et al. 2005). Bentoniittimaa koostuu puolestaan vähäsavisesta runkoaineesta, bentoniittisavesta, jonka osuus on n. 3-10 paino-%, ja vedestä, jotka sekoitetaan tasalaatuiseksi massaksi (Tiehallinto 2004b). Suomessa yleisimmin käytetty bentoniittisavi on natriumaktivoitu kalsiumbentoniitti (Hämäläinen et al. 2005). Bentoniitin eristyskyky perustuu sen sisältämän montmorilloniitin suureen paisumiskykyyn, korkeaan ioninvaihtokapasiteettiin ja alhaiseen vedenjohtokykyyn (Eggloffstein 2001). Montmorillonaatissa paisuminen tapahtuu kationeista koostuvan välikerroksen laajenemisena negatiivisesti varautuneiden silikaattikerrosten jäädessä käytännössä muuttumattomiksi. Välikerroksen paksuus riippuu positiivisesti varautuneiden kationien (esim. Na^+ ja Ca^{2+}) laadusta ja bentoniitin joukkoon kulkeutuvan veden määrästä (Jo et al. 2004).

Natriumbentoniitilla on pienempi keskimääräinen kidekoko, kehittyneempi mikrorakenne ja siten pienempi huokostila kuin kalsiumbentoniitilla. Näin ollen vesi virtaa hitaammin bentoniitin savipartikkeleiden ympärillä. Natriumbentoniitilla on myös kalsiumbentoniittia suurempi vedensitomiskyky, sillä natriumia sisältävän bentoniitin savipartikkeleiden ympärille muodostuu paksumpi hydratoitunut kerros. Yhdessä nämä tekijät vaikuttavat siihen, että natriumbentoniitin vedenläpäisevyys on kertaluokkaa kalsiumbentoniittia pienempi (Jo et al. 2004). Aktivoimalla kalsiumbentoniitti natriumkarbonaattilla pyritään bentoniitin eristävyttä parantamaan. Tähän tarvitaan ylimäärin

natriumioneja, jotta kaikki bentoniitin pinnassa olevat kalsiumionit saadaan korvattua natriumilla (Eggloffstein 2001).

Tiesuolaus kuormittaa kemiallisesti suojausrakenteita aiheuttaen bentoniitin paisumis- ja tiiveysominaisuuksien heikkenemistä. Kalsiumkloridi vaikuttaa erityisesti natriumbentoniittiin ja natriumaktivoituu kalsiumbentoniittiin, sillä bentoniitissa oleva yhdenarvoinen natriumioni korvautuu hyvin helposti kahdenarvoisella kalsiumionilla. Natriumionien korvautuessa kalsiumioneilla, bentoniitin silikaattikerrosten välissä olevan positiivisesti varatun välikerroksen tilavuus pienenee montmorillonaattihiutaleiden lähentyessä toisiaan ja välikerroksessa olevan veden määrän vähentyessä (Kuva 15). Tämä vähentää veden adsorpoitumista ja bentoniitin paisumista sekä lisää rakenteen hydraulista vedenjohtavuutta noin yhdellä dekadilla (Eggloffstein 2001, Hämäläinen et al. 2005). Kokonaisuudessaan veden määrän on arvioitu vähenevän välikerroksessa n. 6-12 % (Eggloffstein 2000). Mikäli ioninvaihtoon yhdistyy kuivuminen, ei bentoniitti välttämättä pysty enää korjaamaan syntyneitä halkeamia tehokkaasti ja rakenne voi menettää eristävyytensä (Hämäläinen et al. 2005). Ioninvaihtoa tapahtuu niin kauan kunnes maan ja bentoniitin ionikonsentraatiot ovat tasapainossa (Eggloffstein 2001). Näistä tekijöistä johtuen natriumbentoniitilla suojatuilla pohjavesialueilla ei saa käyttää kalsiumkloridia liukkaudentorjunnassa (Hämäläinen et al. 2005).



Kuva 15 Ioninvaihto bentoniitissa (Eggloffstein 2001).

Kalsiumkloridin vaikutukset kalsiumbentoniittiin ovat vähäisemmät kuin natriumbentoniittiin. Tästä huolimatta aktivoimattoman kalsiumbentoniitin käyttö ei ole kuitenkaan suositeltavaa, sillä sen vedenläpäisevyys on selkeästi natriumbentoniittia suurempi. Mikäli halutaan saavuttaa sama eristyskyky kuin natriumbentoniitilla, tarvitaan kalsiumbentoniittia määrällisesti yli kaksi kertaa enemmän. Tämä voi hidastaa pohjavesisuojausten asennusta ja lisätä suojausten kustannuksia. Lisäksi kalsiumbentoniitin kyky toipua olosuhteissa tapahtuneista muutoksista (mm. suolapitoisuuden muutos, rakentamisen aikaiset vauriot) on huomattavasti natriumbentoniittia heikompi (Eggloffstein 2001).

Kaikki huokosveten liuenneet suolat vaikuttavat negatiivisesti erilaisten bentoniittien paisumiskykyyn. Vaikutuksen voimakkuus riippuu sekä konsentraatiosta, käytettävän bentoniitin laadusta että kationin (Na^+ , Ca^{2+}) valenssista. Vaikka kalsiumkloridin haitalliset vaikutukset ovat natriumkloridin vaikutuksia merkittävämpiä, vähentää myös natriumkloridi natriumbentoniitin paisumista ja sitä kautta suojausten eristävyttä. Kun veden suolakonsentraatio (CaCl_2 tai NaCl) on 0,01M, vähentää kalsiumkloridi natriumbentoniitin paisumista 25 % enemmän kuin vastaavalla natriumkloridipitoisuudella. Toi-

saalta kun suolakonsentraatio kasvaa yli 1M, ei vaikutuksissa ole havaittavissa enää suuria eroja. Näiden välisellä pitoisuusalueella kalsiumkloridi heikentää paisumista merkittävästi natriumkloridia enemmän (Hämäläinen et al. 2005). Natriumkloridin negatiiviset vaikutukset kalsiumbentoniittiin ovat kuitenkin huomattavasti pienemmät kuin kalsiumkloridin vaikutukset natriumbentoniittiin. Tämä johtuu pääasiassa siitä, että bentoniitissa olevien kalsiumionien korvautuminen natriumilla vaatisi hyvin korkean natriumkloridipitoisuuden, jota ei yleensä luonnon oloissa saavuteta (Eggloffstein 2001).

Bentoniittirakenteiden ensisijaisena tehtävänä on estää suolapitoisen veden kulkeutuminen pohjavesiin. Tässä ominaisuudessaan se saattaa jossain vaiheessa menettää toimivuutensa, jos suoja on rakennettu siten, että suolapitoinen vesi seisoo sen päällä ja rakenne pääsee kyllästymään suolalla. Se, kuinka kauan suojausrakenne säilyttää toimivuutensa, riippuu useasta eri tekijästä. Bentoniitti sitoo itseensä vettä, joten kloridi-ionit pääsevät siirtymään bentoniittirakenteeseen diffuusion kautta. Mikäli kloridikuormitus on pysyvää, kyllästyy bentoniitti lopulta kloridi-ioneilla. Huokosveden ioniväkevyyden kasvu lisää rakenteen vedenjohtavuutta savipartikkelien flokkautumisen kautta. Tämä tilanne voi jäädä pysyväksi, vaikka kloridi-ionien määrä huokosvedessä laskisikin. Kloridi-ionit eivät läpäise tiivistyskalvona käytettävää muovikalvoa (HPDE) diffuusiivisesti, joten kulkeutuminen edellyttää kalvossa olevaa reikää, jonka kautta kulkeutuminen tapahtuu. Korkea kloridikonsentraatio muovikalvon päällä saattaa kuitenkin johtaa nopeasti tiivistysrakenteen kyllästymiseen kloridi-ioneilla (Hämäläinen et al. 2005). Käytännössä tällaista tilannetta ei kuitenkaan yleensä synny, sillä suojaukset on rakennettu sellaisiksi, ettei suolainen vesi pääse seisomaan pitkiä aikoja kalvon päällä.

Kalsiumkloridi heikentää natriumbentoniitin ja natriumaktivoitun kalsiumbentoniitin tiiveys- ja paisumisominaisuuksia natriumkloridia enemmän suolapitoisuuksilla alle 1M. Tätä korkeammilla suolapitoisuuksilla, vaikutuksissa ei ole enää havaittavissa suuria eroja. Kalsiumbentoniittiin tiesuolaus vaikuttaa huomattavasti vähemmän kuin natriumbentoniittiin. Kalsiumbentoniitin käyttö on kuitenkin vähäistä, sillä sen tiiveysominaisuudet ovat selkeästi natriumbentoniittia heikommat.

5.6 Vaikutukset renkaiden ja tien väliseen kitkaan

Tiesuolauksen avulla pyritään vaikuttamaan tien pinnan ja renkaan väliseen kitkakertoimeen erityisesti lähellä nollaa olevilla keleillä. Yleensä teiden suolaus parantaa kitkaa ja ajoradan kitkavaatimus täytetään, mutta tietyissä olosuhteissa erityisesti kalsiumkloridin on havaittu heikentävän tien ja renkaan välistä kitkaa.

Onnettomuustutkintojen yhteydessä on havaittu, että tienpinnan liukkaus voi johtua useasta eri syystä, mm. tien pinnalla olevista kemikaaleista, kuten öljystä ja rasvasta ja puiden tiputtamista lehdistä, tien pinnalle muodostuneesta jääkerroksesta sekä liukkaudentorjunta-aineiden aiheuttamasta liukkaudesta. Kalsiumkloridin aiheuttama kemiallinen liukkaus on kuitenkin hyvin harvinaista, ja yleensä liukkauden taustalta löytyykin paljon tavanomaisempi syy (Leggett 1999). Kalsiumkloridin aiheuttamaa liukkautta on tutkittu hyvin vähän, mutta näissä tutkimuksissa on kuitenkin havaittu, että tietyissä ilman- ja lämpötilaolosuhteissa tien pinnalla oleva kalsiumkloridi vähentää

tien pinnan ja renkaan välistä kitkaa lisäten tienpinnan liukkautta verrattuna esimerkiksi märkään ja puhtaaseen tien pintaan.

Kamplade & Sievert 1989 tutkivat teiden talvihoidossa käytettävän kalsiumkloridin vaikutusta tien pinnan ja renkaan väliseen kitkaan. Kitkaa tutkittiin usealla eri alustalla ja tulokset osoittivat, että kemiallista liukkautta esiintyy, kun kalsiumkloridin olomuoto muuttuu liuksesta kiinteäksi ja takaisin liukseksi. Tässä nk. siirtymävaiheessa kalsiumkloridiliuos kiteytyy kidevedelliseksi kalsiumkloridiksi ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), kun ilmankosteus on alhainen. Ilmankosteuden lisääntyessä, kiteytynyt kalsiumkloridi liukenee muuttuen jälleen liuosmuotoon. Olosuhteet, joissa liukkautta esiintyy, ovat kuitenkin talvella hyvin harvinaisia. Liukkauten syntyminen vaatisi nollassa asteessa 43 %:n ilmankosteuden (Kamplade & Sievert 1989).

Tutkimuksessa havaittiin myös, että käytettävän kalsiumkloridin määrällä on vaikutusta syntyvään liukkauteen. Liuosmuodossa kalsiumkloridi sitoo ilmaa kosteutta niin kauan, kunnes liuksen ja ilmassa olevan veden höyrynpaineen välille muodostuu tasapainotila. Ilmankosteuden kasvaessa, kosteuden sitominen lisääntyy ja vastaavasti ilmankosteuden laskiessa liuksesta haihtuu kosteutta. Mikäli ilmankosteus pienenee pidemmän aikaa (2-5 tuntia), osa liuosmuodossa olevasta kalsiumkloridista kiteytyy kidevedelliseksi kalsiumkloridiksi, johtaen jään muodostumiseen liuksessa (kts. Kuva 3). Jotta tällainen vähentäisi tien pinnan ja renkaan välistä kitkaa, on kalsiumkloridia oltava tien pinnalla vähintään 40 g/m^2 . Jos kalsiumkloridin määrä on $5\text{--}20 \text{ g/m}^2$, jään muodostumista ei tapahdu. Käytettävän kalsiumkloridin määrään on siksi kiinnitettävä erityistä huomiota (Kamplade & Sievert 1989).

Tutkimuksen tulosten perusteella päädyttiin päätelmään, että kalsiumkloridin aiheuttamaa liukkautta voidaan havaita, kun kalsiumkloridin määrä on yli 5 g/m^2 ja ilmankosteus laskee tason 40–45 % alapuolelle. Ilmankosteuden ollessa yli 50 %, liukkautta ei yleensä havaita suuremmillakaan kalsiumkloridimäärillä (Kamplade & Sievert 1989).

Toisessa Kanadassa toteutetussa tutkimuksessa tutkittiin erilaisten liukkauttorjunta-aineiden aiheuttamaa kemiallista liukkautta. Tutkimukset toteutettiin mittaamalla inertin lasipinnan ja renkaan välistä kitkaa. Näin tutkimuksesta pystyttiin rajaamaan pois mahdolliset muut liukkauteen vaikuttavat tekijät. Tuloksia voidaan kuitenkin tästä syystä pitää vain korkeintaan suunta-antavina eikä niitä voida soveltaa suoraan asfaltti- tai betonipinnoille, sillä mm. tien pinnan karkeuden vaikutusta ei huomioitu. Tutkimuksessa havaittiin aikaisemman tutkimuksen tapaan, että kemiallista liukkautta esiintyy nimenomaan siirtymävaiheessa, jossa liuksen olomuoto muuttuu. On esitetty, että liukseen muodostuvat kiteet nostaisivat renkaan fysikaalisesti irti tien pinnasta, jolloin tehokas kitkapinta-ala pienenee oleellisesti. Tämän liuksen ja kiinteän aineen faasisysteemin muodostuminen noudattelee kaikkien kemikaalien osalta niiden faasidiagrammia (Kuva 3). Faasisysteemin muodostuminen ei kuitenkaan yksinään määrää, onko tienpinta liukas vai ei. Tähän vaikuttavat mm. tienpinnan karkeus, kemikaalin käyttömäärä ja –tiheys sekä ilman kosteus. Teoriassa kalsiumkloridi aiheuttaa kemiallista liukkautta nollassa asteessa ilman kosteuden ollessa alle 43 %. Talvikelillä, jolloin lämpötila on $0\text{--}8 \text{ }^\circ\text{C}$ ja ilmankosteus 36–42 %, kalsiumkloridi saattaa kuivua muodostaen tienpintaan valkoisen hydratoituneen kerroksen. Tämä kerros muuttuu uudestaan liuosmuotoon, ilmankosteuden noustessa takaisin vaaditulle tasolle. Kun liuksen höyrynpaine ja ilman kosteus ovat tasapainossa, kal-

siumkloridin tai muun liukkaudentorjuntakemikaalin olomuoto pysyy muuttumattomana (Leggett 1999).

Tutkimuksen tulosten perusteella kalsiumkloridi vähentää tietyissä olosuhteissa kitkanmittauslaitteistolla mitattua kitkaa natriumkloridia enemmän. Kokeet toteutettiin suljetussa kammiossa, jonka ilmankosteustasoa ja lämpötilaa muunneltiin eri testiolosuhteita kuvaaviksi. Kalsiumkloridia edusti tutkimuksessa Dow Chemicals'in LiquiDow, 28–40 % kalsiumkloridiliuos ja natriumkloridia testattiin 22-prosenttisena liuksena. Taulukossa 8 on esitetty näiden mittausten tulokset (Leggett 1999).

Taulukko 8 Kitkanmittauslaitteistolla mitattuja kitkakertoimia lasilevyllä eri olosuhteissa (Leggett 1999).

Kemikaali	Liuos	Siirtymävaihe (faasisysteemi)	Kiinteä	Lämpötila (°C)
CaCl ₂	0,35	0,21	0,21	10
NaCl	0,39	0,30	0,40	15

Ensimmäinen sarake kuvaa kitkakerrointa, kun lasilevyllä on kemikaaliliuosta. Kalsiumkloridiliuoksen kitkakerroin määritettiin 10 asteen lämpötilassa ja natriumkloridin 15 asteessa ja 40 %:n ilman kosteudessa. Tuloksista nähdään, että kitkakertoimessa ei ole suurta eroa. Tämän jälkeen kalsium- ja natriumkloridin annettiin kuivua, ts. kammion ilmankosteutta pienennettiin. Kalsiumkloridi muodosti faasisysteemin ilmankosteudessa 29 %, kun natriumkloridilla vastaava tapahtui ilmankosteudessa 30 %. Nk. siirtymävaiheessa kalsiumkloridin kitkakerroin on selkeästi natriumkloridin kerrointa huonompi. Viimeisessä vaiheessa kammion ilmankosteutta pienennettiin entisestään, jolloin kalsiumkloridi muodosti kiteistä valkoista sakkaa levyn pintaan. Tämä sakka vastasi muodoltaan jääkiteitä ja pinnan kitka pysyi suunnilleen siirtymävaiheen tasolla. Natriumkloridin kuivuessa kitkakerroin palautui lähtötasoa suuremmaksi, eikä muodostunut valkoinen sakka palautunut takaisin liuosmuotoon edes ilmankosteutta nostamalla (53 %). Kaikista testatuista kemikaaleista (8 kpl, mm. CMA ja MgCl₂) kalsiumkloridi heikensi eniten kitkanmittauslaitteistolla mitattua kitkaa lisäten näin pinnan liukkautta sekä faasisysteeminä että kiinteänä sakkana (Leggett 1999).

Suomessa VTT on tutkinut kalsiumkloridiliuoksen vaikutusta katupäällysteen kitkaan. Taustalla oli tarve tutkia pölynsidonnassa käytettävän suolan mahdollisesti aiheuttamaa liukkautta, jonka arveltiin syntyvän erityisesti suolan ja pölyn seoksessa. Kyse ei siis ollut talvisuolauksessa käytettävän suolan aiheuttamasta liukkaudesta. Kokeet toteutettiin laboratorioissa ja koealueella Huopalahdenkadulla Helsingissä, jonka asfalttipäällyste on tyyppiä SMA18. Koealue jaettiin yhdeksään osaan, jotka edustivat erilaisia koeolosuhteita (Liite 2). Mittaukset toteutettiin VTT:n kitkanmittausautolla menetelmän PANK 5201 (TIE475) mukaisesti. Kohteista mitattiin sekä sivukitka että jarrutuskitka ja mittaukset tehtiin heti kohteen valmistumisen jälkeen sekä yhden, kahden ja neljän tunnin kuivumisajan jälkeen. Ilman lämpötila oli kokeen aikana + 15 °C (Unhola 2001). Mittausten tulokset on esitetty taulukossa 9.

Taulukko 9 Heti kohteen valmistumisen jälkeen tehdyt sivukitka- ja jarrutuskitka-mittaukset (Unhola 2001).

Koealue	Sivukitka μ_s	Jarrutuskitka μ_j	Huom
al1	0,96	0,71	Referenssi (kuiva)
al2	0,56	0,41	Vesi
al3	0,44	0,52	CaCl ₂ 5 %
al4	0,47	0,27	CaCl ₂ 15 %
al5	0,39	0,26	CaCl ₂ 32 %
al6	0,56	0,36	Sirote + vesi
al7	0,60	0,42	Sirote + CaCl ₂ 5 %
al8	0,49	0,37	Sirote + CaCl ₂ 15 %
al9	0,45	0,32	Sirote + CaCl ₂ 32 %

Tuloksista nähdään, että pienimmät kitkat mitattiin 32-prosenttisella liuoksella käsitellystä puhtaasta tienpinnasta (al5). Pelkästään vedellä käsiteltäyn pintaan (al2) verrattuna sivukitka heikkeni 30 % ja jarrutuskitka 36 %. Lakaisutuotteella (sirote) käsitellyn pinnan kitka ei heikentynyt yhtä paljon. Siroteella ja 32-prosenttisellä kalsiumkloridiliuoksella käsitellyn tienpinnan sivukitka heikkeni vedellä käsiteltäyn pintaan nähden 20 % ja jarrutuskitka 11 %. Kokonaisuudessaan voidaan todeta, että sivukitka ja jarrutuskitka vähenevät 10–30 % suolaliuoksen väkevydestä riippuen. Kalsiumkloridi on hygroskooppinen eli vettä sitova yhdiste, joten tienpinta pysyy 1-3 tuntia kauemmin liukkaana kuin käsittelemätön pinta. Miedommilla kalsiumkloridiliuoksilla (5 ja 15 %) käsitelty tienpinta pysyy vedellä pestyä pintaa liukkaampana korkeintaan 2 tuntia. 32-prosenttisellä liuoksella liukkaus kestää pidempään, noin 4 tuntia (Unhola 2001).

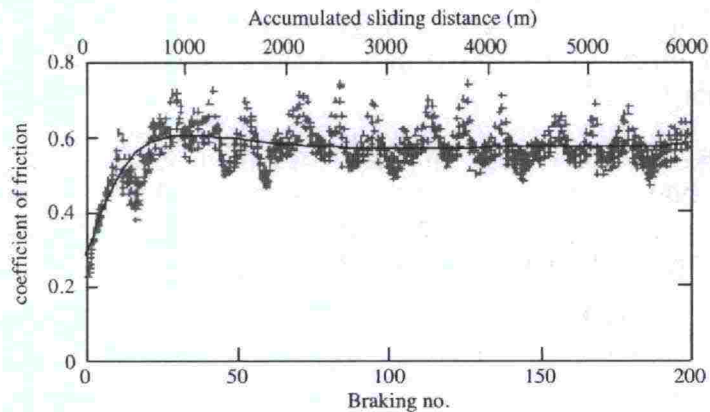
Kaikkien toteutettujen tutkimusten perusteella voidaan todeta, että liukkaudentorjuntakemikaalien aiheuttamaan kemialliseen liukkauteen vaikuttaa eniten ilman kosteus lämpötilan ollessa vain toissijainen tekijä. Kalsiumkloridi saattaa lisätä tien pinnan liukkautta, kun ilman kosteuspitoisuus on alle 45 %. Kalsiumkloridi myös lisää pinnan liukkautta sitä enemmän, mitä suurempia määriä tai mitä vahvempaa liuosta käytetään. Natriumkloridi ei heikennä tienpinnan ja renkaan välistä kitkaa läheskään yhtä paljon kuin kalsiumkloridi.

5.7 Vaikutukset ajoneuvojen jarruihin

Kitkajarrujen tarkoitus on hidastaa ajoneuvon nopeutta muuttamalla ajoneuvon kineettinen energia lämmöksi kitkan avulla ja haihduttamalla lämpö ympäristöön. Kitkajarruja on kahta yleistä tyyppiä: rumpu- ja levyjarruja. Henkilö- ja kuorma-autoissa jarrulevyt ja rummut ovat yleensä harmaata valurautaa, jossa on perliittinen matriisi. Jarrujen toimintaan vaikuttaa materiaalin ja ajoneuvon suunnittelun lisäksi merkittävästi myös kuljettajan käyttäytyminen, ajoneuvon käyttö, jarrujen säätö ja ympäristö, jossa ajoneuvolla ajetaan. (Blau 2001)

Kitkakäyttäytymiselle on suuret ja moninaiset vaatimukset. Kitkakertoimen tulee olla suhteellisen suuri, mutta erittäin tärkeää on että se on stabiili riippumatta lämpötilasta, kosteudesta, iästä, kulumisasteesta ja korroosiosta, likaisenakin ja veden roiskuessa tieltä jne. Jarruissa, joissa on valurautaista jarrulevyä vastaan komposiittijarrupala, kontakti on ominainen juuri näille

materiaaleille mutta erilainen kuin yleensä koneenosien tribologisissa kontakteissa, koska jarrupalamateriaalin rakenneosilla on hyvin erilaiset mekaaniset ominaisuudet (Eriksson et al. 2002). Tämän vuoksi myös kitkakerroin vaihtelee eikä ole stabiili kuten kuvasta 16 ilmenee.



Kuva 16 Uuden jarrulevyn kitkakerroin sisäänajon aikana (Eriksson et al. 2002).

Liukkaudentorjunnassa käytettävä suolat voivat aiheuttaa muutoksia jarrujen toimintaan. Ajon aikana suolaliuosta voi roiskua tai sumuttua auton jarrulevyihin ja – paloihin kuivuen sinne kiinni. Kun kuivuneeseen suolakerrokseen pääsee kosteutta esimerkiksi ilman suuren kosteuspitoisuuden vuoksi, suola muodostaa jarrulevyjen pintaan öljymäisen liukkaan kalvon, joka alentaa huomattavasti jarrulevyjen ja – palojen välistä kitkakerrointa.

Jarruihin liittyvä tutkimus raportoi lähinnä jarrujen peruskäyttötymistä ja materiaaleja, mutta eri suolojen vaikutusta on selvitetty hyvin vähän. Tietohauulla löytyy referenssejä, mutta ne ovat yleensä eri organisaatioiden sisäisiä raportteja (esimerkiksi NASAn), joihin ei pääse käsiksi. Ajoneuvovalmistajista Volkswagen on tehnyt selvityksen tiesuolan vaikutuksista autojen jarrujen tehoon. 90-luvun lopun automalleissa havaittiin jarrujen ”häipymistä” kostealla ja suolatulla tiellä ajettaessa. Tämän perusteella VW päätti toteuttaa tutkimuksen, jossa havaittiin, että jarrulevyn ja – palan välisessä kitkakertomessa tapahtui muutoksia, kun niiden väliin pääsi suolaliuosta. Tutkimusolosuhteista tai mittausjärjestelyistä ei ollut tarkempaa tietoa saatavilla, mutta tutkimuksen tuloksista saadaan kuitenkin viitteitä siitä, minkä suuruinen ja suuntainen kitkassa tapahtuva muutos on (Volkswagen AG 2000, Mustalahden 2001 mukaan). Taulukkoon 10 on kerätty tehtyjen kitkamittausten tuloksia (vrt. myös Kuva 16).

Taulukko 10 Jarrulevyn ja –palan välinen kitkakerroin eri tilanteissa (Volkswagen AG 2000, Mustalahden 2001 mukaan).

Jarrulevyn ja jarrupalan välinen tila	Kitkakerroin
Kuiva	0,45
Märkä	0,3
NaCl-liuos	0,25
CaCl ₂ -liuos	0,15
MgCl ₂ -liuos	0,15

Yleistäen voidaan todeta, että natriumkloridin muodostamassa pinnassa kitkakerroin on n. 1-3 kertaa suurempi kuin kalsium- tai magnesiumkloridipinnassa. Tiehallinnon (Mustalahti 2001) teettämässä tutkimuksessa havaittiin VW:n tutkimusta vastaavasti, että liukkaudentorjunnassa käytettävät suolat heikentävät jarrujen tehoa. Jarrulevyjen ja –palojen välistä kitkaa tutkittiin kuivissa ja kosteissa olosuhteissa käyttäen natrium- ja kalsiumkloridia. Tulosten perusteella kuivan kalsiumkloridin muodostamassa pinnassa kitkakerroin oli natriumkloridin muodostamaa pintaa suurempi, mutta tilanne oli päinvastainen jarrulevyn ollessa kostea.

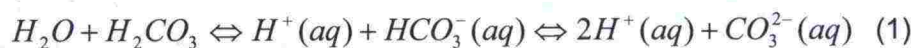
Valurautaisen jarrulevyn korroosio alkaa välittömästi levyn kastuttua ja sen pintaan muodostuu silmin havaittava ruostekerros. Kalsiumkloridi kiihdyttää tätä korroosiota natriumkloridia enemmän. Autojen jarruissa korroosio-ongelmat ilmenevät tyypillisesti levyjen kulumisena ja liikkuvien osien jumiumisena. Esimerkiksi pitkään seisseen auton jarrulevyjen pintaan muodostuu ruostekerros, joka kuluu kuitenkin jarrutusten myötä pois, mutta saattaa kuluttaa samalla jarrulevyn pinnasta materiaalia pois (Mustalahti 2001).

Kalsiumkloridi saattaa joissakin tilanteissa vähentää jarrulevyn ja –palan välistä kitkaa. Vaikutus on suurempi kuin natriumkloridilla. Eniten kitkakerroin vähenee jarrulevyn ollessa kostea. Kalsiumkloridi kiihdyttää myös jarrulevyn korroosiota enemmän kuin natriumkloridi.

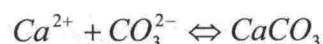
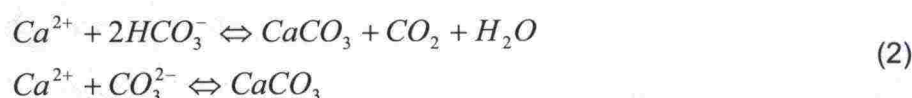
5.8 Kalvon muodostuminen

Kalsiumkloridin sisältämä kalsium saattaa tietyissä olosuhteissa synnyttää auton tuulilasiin ja peltipinnoille kalvon, joka pienentää ajonäkyvyyttä ja saattaa lisätä lian kiinnittymistä. Muodostuva kalvo on tyypillisesti kalsiumkarbonaattia (CaCO_3), joka kuivuessaan jättää jäljelle tiukasti lasissa tai pellissä kiinni olevan valkoisen saostuman (Locke & Kennelley 1986). Kalsiumkarbonaattia muodostuu, kun kalsiumkloridin liueteessa vapautuva kalsiumioni reagoi ilmakehästä peräisin olevan hiilidioksidin kanssa.

Hiilidioksidin liukoisuus veteen on suuri. Hiilidioksidi reagoi veden kanssa muodostaen hiilihappoa (H_2CO_3), joka hydrolysoituu vedessä seuraavien reaktioiden mukaisesti (Laitinen & Toivonen 1982):



Näiden reaktioiden tasapaino määrää veden happamuuden. Bikarbonaatti-ioni (HCO_3^-) on heikko happo ja sitä vastaava karbonaatti-ioni (CO_3^{2-}) puolestaan vahva emäs (Laitinen & Toivonen 1982). Liuoksen pH on neutraalin tienoilla, kun bikarbonaatti-ioneja on enemmän, mutta muuttuu emäksisemmäksi karbonaatti-ionien konsentraation kasvaessa (Wikipedia 2006c). Bikarbonaatti- ja karbonaatti-ionit reagoivat edelleen kalsiumionien kanssa seuraavien yhtälöiden mukaisesti. Sadeveden pH on yleensä lievästi hapan eli n. 5.5, joten tuulilasissa ja pelleillä tapahtuvat reaktiot ovat pääasiassa bikarbonaatin reaktioita (ensimmäinen reaktio).



Kalsiumbikarbonaatti alkaa saostua, kun kalsium- ja bikarbonaatti-ionien konsentraatiot liuoksessa kasvavat riittävän suuriksi, ts. ionitulo on suurempi kuin liukoisuustulo (esim. $[Ca^{2+}][HCO_3^-]^2 > K_{sp}=10^{-8,1}$). Saostuminen jatkuu, kunnes niukkaliukaisen suolan ($CaCO_3$) ionien konsentraatio on pienentynyt riittävästi ja ionitulo on sama kuin liukoisuustulo ($[Ca^{2+}][HCO_3^-]^2 = K_{sp}$) (Laitinen & Toivonen 1982). Tällöin vallitsee tasapainotila, jossa ei tapahdu karbonaatin liukenemistä tai saostumista. Liuoksen tasapaino riippuu Ca^{2+} -konsentraatioista, alkaliniteetista, lämpötilasta, pH:sta ja muista liuokseen liuenneista ioneista.

Saostunut kalsiumkarbonaatti muodostaa auton tuulilasiin ja peltipinnoille suojaavan kalvon (Locke & Kennelley 1986). Kuivuessaan tämä kalvo jättää jälkeensä valkoisen saostuman, joka ei lähde vedellä pesemällä pois. Liuoksen pH:n laskiessa, esimerkiksi veden hiilidioksidipitoisuuden (ts. hiilihappo) kasvun johdosta, kalsiumkarbonaatti alkaa liueta veteen kalsiumbikarbonaattiksi ($Ca(HCO_3)_2$) (Wikipedia 2006c). Tähän perustuen esimerkiksi autojen tuulilasissa oleva kalvo saadaan poistettua mietoa happoa, kuten sitruunahappoa käyttämällä.

Kalsiumkarbonaatin muodostaman kalvon joukkoon saattaa kiinnittyä myös muita likaavia aineita, kuten ilman epäpuhtauksia, hiekkaa, ruostetta ja asfaltista peräisin olevia hiukkasia. Tuulilasilla ne heikentävät näkyvyyttä ja saavat ajoneuvojen pellit näyttämään likaisilta (Lahtinen 2006).

Kalsiumkarbonaatista poiketen, natriumkarbonaatti (Na_2CO_3) ja natriumbikarbonaatti ($NaHCO_3$) ovat hyvin runsasliukoisia suoloja, jotka liukenevat helposti veteen. Natriumkarbonaatin liukoisuus on 30 g/100 ml (20 °C) (Wikipedia 2006d) ja natriumbikarbonaatin 7,8 g/100 ml (18 °C) (Wikipedia 2006e), kun taas kalsiumkarbonaatti ja kalsiumbikarbonaatti ovat veteen liukenemattomia (Antila et al. 1986). Näin ollen natriumkloridin sisältämä natrium ei muodosta ajoneuvon lasiin tai pelteihin vastaavanlaista happoliukoista kalvoa kuin kalsium, vaan natriumyhdisteet huuhtoutuvat esimerkiksi sadeveden mukana pois.

5.9 Vaikutukset kasvillisuuteen ja eliöstöön

Tienvarren kasvillisuus altistuu tiesuolan haitallisille vaikutuksille ajoneuvojen, aurauksen ja sääolosuhteiden synnyttämien roiskeiden ja sumuttumisen seurauksena sekä kasvien juurien kautta. Haitallisten vaikutusten suuruuteen vaikuttavat mm. tiealueen ulkopuolelle kulkeutuvan liukkaudentorjunta-aineen määrä, tienvarsikasvillisuuden etäisyys tiealueesta, topografia ja maaston ojitukset, maaperän tyyppi ja koostumus, kasvillisuuden ikä sekä alueella esiintyvät kasvilajistot (Public Sector Consultants 1993). Tiesuolat kertyvät tienvarsikasvustoon ja aiheuttavat mm. lehtien ja neulasten ruskistumista ja kärventymistä sekä niiden ennenaikaisen putoamisen (Herrick 1988). Tiesuolaroiskeiden ja juurien kautta tapahtuvan altistuksen vaikutusten erottaminen on vaikeaa, sillä lehdille ja neulasille roiskuva tiesuola saattaa tippua maahan ja kulkeutua kasvin juurien kautta kasviin (Public Sector Consultants 1993). Todennäköisesti ilman kautta tuleva suola-altistus on kuitenkin merkittävämpi, sillä tienvarsikasvustossa vaurioita on havaittu noin 2,5 metrin korkeuteen asti (Hautala & Kärenlampi 1994).

Kasvien kyky absorboida ioneja ja sopeutua suolapitoisuuksissa tapahtuviin muutoksiin vaihtelee runsaasti eri kasvilajien välillä. Maaperän kasvava ionikonsentraatio aiheuttaa joidenkin kasvien rakenteissa osmoottista painetta. Kasvit säätelevät osmoosin avulla liuenneiden ionien ja veden välistä tasapainoa kasvin juurissa, varressa ja lehdissä. Kun kasvin solujen ulkopuolinen ionikonsentraatio kasvaa liian suureksi, pyrkii kasvisolu tasoittamaan solun sisäisen ja ulkoisen tilan välisen konsentraatioeron poistamalla vettä solun sisältä. Tämä hidastaa kasvin kasvua ja voi äärimmäisessä tilanteessa johtaa myös solun tuhoutumiseen ja kasvin kuolemaan (TRB 1991). Maaperäaltistuksen lisäksi myös ilman kautta tuleva altistus vaikuttaa vastaavalla tavalla. Tiesuolan roiskuessa kasvin lehdille tai neulasille, lehden solut pyrkivät tasoittamaan pitoisuuseroa, jolloin tiesuolan komponentit kertyvät kasvisoluihin ja voivat aiheuttaa solun tuhoutumisen, paikallisen vaurion kasvissa tai jopa kasvin kuoleman. Nämä vaikutukset havaitaan tyypillisesti lehtien tai neulasten ruskistumisena ja ennenaikaisena putoamisena (Hautala & Kärenlampi 1994, TRB 1991). Tiesuolan vaikutukset tienvarsikasvustoon ovat suurimmat silloin, kun tienvarressa kasvaa suolalle herkkiä lajeja. Ruoho ja erilaiset ruohokasvit ovat kestävämpiä kuin puuvartiset kasvit ja puut (Public Sector Consultants 1993). Mänty ja muut havupuut kestävätkin tiesuolan vaikutuksia huonommin kuin lehtipuut (Gartiser et al. 2002). Lehtipuista pähkinäpuu, vaahtera, leppä ja lehtikuusi ovat suolaherkkiä lajeja, kun taas koi-vu, haapa ja tammi ovat tolerantimpia (Salt Institute 2004, TAC 2003). Kuvissa ja lämpimissä olosuhteissa vähemmänkin herkissä lajeissa on havaittu vaikutuksia (Public Sector Consultants 1993).

Maaperän kalsium- ja natriumkloridipitoisuuksien välillä on selvä yhteys tienvarsikasvustossa havaittuihin vaurioihin. Tiesuolauksen vaikutuksista tienvarsikasvillisuuteen on tehty useita tutkimuksia. Niiden perusteella on havaittu, että kalsiumkloridin haitalliset vaikutukset johtuvat nimenomaan sen sisältämistä Cl⁻-ioneista. Kalsiumkloridi vapauttaa natriumkloridia enemmän kloridi-ioneja moolia kohden (Liite 2). Koska merkittävimmät tienvarsikasvuston vauriot johtuvat nimenomaan kloridi-ioneista, on kalsiumkloridi teoriassa natriumkloridia haitallisempaa (Moran et al. 1991). Toisaalta kalsiumkloridin on osoitettu myös estävän kloridi-ionien kulkeutumista kasveihin, sillä kalsium vahvistaa kasvien soluseinämiä ja soluja estäen siten haitallisten yhdisteiden pääsyn kasviin. Tämän perusteella kalsiumkloridin on kasveille vähemmän haitallista kuin natriumkloridi (OECD 2002).

Natriumkloridin sisältämä natrium pidättyy voimakkaasti maaperään ja nostaa sen pH-arvoa. Tämän seurauksena maaperä köyhtyy kasveille elintärkeästä kalsiumista ja magnesiumista, muuttuu alkaliseksi ja sen vedenläpäisevyys huononee (Sanda 1976). Kaikki nämä tekijät vaikuttavat välillisesti kasvien kykyyn selviytyä. Suolaherkissä lajeissa voidaan havaita vaikutuksia, kun maaperän kloridipitoisuus ylittää 215 mg/kg ja natriumpitoisuus 68 mg/kg (Canadian Environmental Protection Act 2001). Kalsium on puolestaan kasveille elintärkeä ravinne (Vejdirektoratet 1988) ja sillä on havaittu olevan positiivisia vaikutuksia kasvillisuuteen mm. maaperän lisääntyneen vedenläpäisevyyden johdosta (Gales & Van der Meulen 1992). Kloridi-ionien ja positiivisten kationeiden (Ca²⁺ ja Na⁺) yhteisvaikutus sekä pitoisuuksissa tapahtuvat muutokset määräävät kalsium- ja natriumkloridin haitallisten vaikutuksen suuruuden ja suhteen (Vejdirektoratet 1988). Edellä esitettyjen tekijöiden perusteella kalsiumkloridin haitallinen kokonaisvaikutus kasvillisuudelle on hieman natriumkloridia pienempi.

Liukkaudentorjunnassa käytettävät suolat hokuttelevat eläimiä, kuten hirviä, poroja ja peuroja tiealueille syömään suolajäämiä sekä tien pinnasta että sen laidoilta. Yleisesti ottaen tämän suun kautta tapahtuvan annostuksen riski on kuitenkin häviävän pieni liikenneonnettomuuden riskiin verrattuna. Tiesuolauksen ja liikenneonnettomuuksien välistä yhteyttä ei ole kuitenkaan tutkittu tarkemmin (Public Sector Consultants 1993). Kalsiumkloridin toksisuus alemman tason maaeliöille on suhteellisen alhainen. Jotkut lintulajit saattavat kuitenkin kärsiä myrkytysoireista erityisesti ankarina talvina, mikäli vettä on vain vähän saatavilla (Canadian Environmental Protection Act 2001). Välillisesti liukkaudentorjuntakemikaalit vaikuttavat eläimistöön kasvillisuuden määrän vähenemisen ja lajiston köyhtymisen seurauksena. Mm. tietyistä suolaherkistä kasveista riippuvaiset eläimet siirtyvät alueille, joilla kasveilla on paremmat kasvuedellytykset (CEPA 2001). Kalsiumkloridin akuutti toksisuus rotille on $LD_{50} = 1\,000$ mg/kg (suun kautta tapahtuva altistus) ja $LD_{50} = 2\,630$ mg/kg (ihon kautta tapahtuva altistus) (Tetra Chemicals Inc. 2004). Natriumkloridille vastaavat arvot ovat $LD_{50} = 3\,000$ mg/kg (suun kautta tapahtuva altistus) $LD_{50} = 10\,000$ mg/kg (ihon kautta tapahtuva annostus) (ScienceLab.com 2005).

Kalsium- ja natriumkloridin sisältämät kloridi-ionit vaurioittavat tienvarsien kasveja. Kalsiumkloridi vapauttaa enemmän kloridi-ioneja moolia kohden, joten sen haitallinen vaikutus on teoriassa kloridien osalta suurempi. Kalsium on kuitenkin kasveille elintärkeä ravinne ja lisäksi se estää kloridi-ionien tunkeutumista kasveihin, kun taas natrium heikentää maaperän laatua ja sitä kautta myös kasvien elinmahdollisuuksia. Näin ollen kalsiumkloridin haitallinen kokonaisvaikutus kasvillisuudelle on hieman natriumkloridia pienempi. Kalsiumkloridi on natriumkloridia toksisempaa maaeliöille.

5.10 Vaikutukset maaperään ja pohja- ja pintavesiin

Suurin osa liukkaudentorjuntakemikaaleista kulkeutuu tienvarsille pintavaluntana ja lumen aurauksen seurauksena. Tienvarsilla kemikaaleja sisältävät vedet kulkeutuvat edelleen tienvarsien ojissa kunnes ne suotautuvat maaperään tai laskevat suurempiin vesiuomiin, kuten puroihin, jokiin tai järviin. Kaupunkialueilla nämä suolapitoiset vedet saattavat päätyä sadevesien mukana myös jätevedenpuhdistamoille (Public Sector Consultants 1993). Maan pinnalla kulkeutumiseen vaikuttavat eniten tienvarren paikalliset olosuhteet, kuten tienvarren kallistus, laskuojien virtaussuunta, tien kuivatusjärjestelmä, maaperän laatu, kasvillisuus, lumen ja jään määrä sekä haihtuminen (TRB 1991, Collwill et al. 1982). Paikkoihin, joissa maaperä on hyvin vettä läpäisevää, kuten rakentamattomissa ojissa, muodostuu kohtia, joissa vedet kerääntyvät ja suuriakin suolapitoisuuksia saattaa kulkeutua vajovesien mukana maaperään. Suolojen kulkeutuminen maaperään on yleensä hidas tapahtuma, joka on voimakkaasti riippuvainen mm. maaperän laadusta, -kationinvaihtokapasiteetista, -läpäisevyydestä ja suotautumiskapasiteetista (Public Sector Consultants 1993, TRB 1991).

Karkearakeisessa maa-aineksessa, kuten hiekka- ja soramaassa suotautuminen on nopeampaa kuin hienorakeisessa, yleensä siltistä ja/tai savesta koostuvassa maassa. Kloridiyhdisteiden ($CaCl_2$ ja $NaCl$) sisältämät positiiviset kationit (Ca^{2+} ja Na^+) absorboituvat helposti negatiivisesti varattuihin maaperän partikkeleihin ja orgaaniseen aineeseen korvaten samalla muita kationeita. *Kationinvaihtoreaktioiden* seurauksena maaperän ominaisuudet

muuttuvat ja voivat siten vaikuttaa osaltaan mm. vajovesien kulkeutumiseen. Kun kalsiumkloridia kulkeutuu maaperään, korvaa se tyypillisesti natrium- ja magnesiumioneja. Natriumkloridi taas irrottaa maaperästä kalsiumia, magnesiumia, kaliumia ja bariumia (Hellstén et al. 2002). Kationien adsorptiokapasiteetti pienenee seuraavassa järjestyksessä: $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+$ (Public Sector Consultants 1993, Schoellerin 1962 mukaan), eli kalsium sitoutuu maaperään voimakkaimmin ja natrium heikoimmin. Kalsium vaikuttaa positiivisesti maaperän ominaisuuksiin lisäten saviperäisen maan vedenläpäisevyyttä ja hapen kulkeutumista (Gales & Van der Meulen 1992, Public Sector Consultants 1993). Natriumin vaikutukset ovat puolestaan negatiivisia, sillä natriumionit hajottavat maaperän suspendoituneita partikkeleita, joka johtaa heikentyneeseen vedenläpäisevyyteen, hapen kulkeutumisen vähentämiseen ja edelleen lisääntyneeseen pintavaluntaan ja sitä kautta eroosioon (Devikarani & Thiruvengkatachar 2005, Defourny 2000). Natrium lisää myös maaperän alkaliniteettiä, jonka seurauksena kalsiumin, magnesiumin ja muiden tärkeiden ravinteiden määrä maaperässä pienenee (TRB 1991).

Kalsium- ja natriumkloridin sisältämät negatiivisesti varatut kloridi-ionit eivät osallistu kationinvaihtoreaktioihin eivätkä siten pidäty maaperään vaan kulkeutuvat tyypillisesti pinta- tai pohjavesiin (Public Sector Consultants 1993). Kloridi-ionien vaikutusta maaperän laatuun ja ominaisuuksiin on tästä johtuen pidetty lähes merkityksettömänä. Tutkimukset ovat kuitenkin osoittaneet, että joissakin tapauksissa kloridi saattaa liuottaa maaperässä olevia raskasmetalleja, kuten kadmiumia, sinkkiä ja lyijyä (Amreheim & Strong 1990). Suomen ympäristökeskuksen tekemissä tutkimuksissa havaittiin, että likaantuneesta maaperästä saattaa liueta raskasmetalleja (eniten kadmiumia) kloridien pitkäaikaisen käytön seurauksena. Kloridien havaittiin kokeissa lisäävän myös nitraatin liukenemistä (Hellstén et al. 2002). Kalsiumkloridista vapautuu natriumkloridia enemmän kloridi-ioneja moolia kohden (Moran et al. 1991), joten teoriassa se on pohjavesille natriumkloridia haitallisempaa. Kalsiumkloridin pohjavesivaikutuksista on hyvin vähän tutkimustietoa saatavilla (Levelton Engineering Ltd. 1998). Käytännössä kalsium- ja natriumkloridin pohjavesivaikutukset ovat kuitenkin hyvin samankaltaiset.

Koska kloridi-ionit eivät juuri pidäty maaperään, kulkeutuvat ne joko pintavaluntana suurempiin vesistöihin tai maaperän läpi vajovesien mukana pohjavesiin. Pohjavesissä ne aiheuttavat merkittävän suolaantumisriskin. Veden kohonnut kloridipitoisuus lisää putkistojen korroosioriskiä ja kasvattaa liuenneiden metallien pitoisuuksia. Hyvin korkeat kloridipitoisuudet, yli 200–300 mg/l, aiheuttavat veteen suolaisen maun, joka rajoittaa veden käyttömahdollisuuksia talousvetenä (Hellstén et al. 2002). Tapauksissa, joissa kalsium- ja natriumkationit eivät osallistu kationinvaihtoreaktioihin ja pidäty maaperään, saattavat ne suotautua myös pohjavesiin. Kationien vaikutusta pohjavesiin ei ole juurikaan tutkittu, sillä pitoisuudet ja haitalliset vaikutukset pohjavesissä ovat huomattavasti kloridi-ioneja vähäisempiä. Kloridi-ionien pitoisuutta onkin pidetty parempana indikaattorina pohjavesien laadulle (Public Sector Consultants 1993).

Kloridia sisältävät tiesuolat eivät vaikuta kovin merkittävästi pintavesien laatuun. Yleensä tiesuolojen pitoisuudet pintavesissä laimenevat niin nopeasti, ettei merkittäviä haittavaikutuksia ehdi syntyä. Paikoissa, joihin teiltä tulevat vedet kerääntyvät ja joissa vesi vaihtuu hitaasti, voidaan kuitenkin havaita vaikutuksia (Canadian Environmental Protection Act 2001). Suolapitoinen

vesi saattaa myös sotkea pienten ja suhteellisten syvien järvien tai lampien vesien sekoittumista (vuodenaikaiskierto) (Field et al. 1973). Kloridi-ionit saattavat myös muodostaa komplekseja raskasmetallien kanssa ja sedimentoitua vesistöjen pohjalle vapauttaen samalla metalleja pintavesiin (Feick et al. 1972).

Tiesuolan vaikutukset vesieliöstöön ovat vähäiset eikä aihetta ole kovin laajalti tutkittu. Kloridikonsentraatiota voidaan pitää tässä yhteydessä parhaana toksisuuden mittarina, sillä se kulkeutuu kationeja nopeammin ja helpommin vesistöihin ja saavuttaa siten myös toksisen pitoisuustason nopeammin. Kloridin keskimääräinen akuutti toksinen pitoisuus vedessä (LC_{50}) vaihtelee eliölajeittain, ollen kaloille 8 000–12 000 mg/l ja alemman tason vesieliöille 600–15 000 mg/l (Jones et al. 1986). Kroonisen toksisuuden raja on alhaisempi. Vaikutuksia on havaittu rasvapäämutulla (pikkukala) pitoisuudessa 870 mg/l ja kirjolohen poikasilla pitoisuudessa 990 mg/l (Canadian Environmental Protection Act 2001). Suomessa pintavesien kloridipitoisuudet ovat yleensä muutamia milligrammoja litrassa (1-3 mg/l) (Lahermo et al. 1996), mutta paikallisesti pitoisuudet voivat nousta huomattavasti korkeammiksi erityisesti lumen ja jään sulamisaikoina. Pintavesien pitoisuuksista ei ollut kuitenkaan tietoa saatavilla.

Kalsiumkloridin keskimääräinen akuutti toksinen konsentraatio (LC_{50}) vedessä on rasvapäämutulle 4 630 mg/l (96h) ja vesikirpulle (*Daphnia*) 2 770 mg/l (48 h) (Tetra Chemicals Inc. 2004). Natriumkloridille vastaavia toksisuusarvoja ei löytynyt. Koska toksiset pitoisuudet ovat näin korkeita, ei pitoisuuksia saavuteta pintavesissä kuin poikkeustilanteissa (Public Sector Consultants 1993).

Kalsiumkloridin sisältämät kalsiumionit vaikuttavat positiivisesti maaperän laatuun. Natrium puolestaan huonontaa maaperän laatua. Pohjaveden laadun kannalta kloridi-ioneilla on kationeja suurempi merkitys. Kalsiumkloridi vapauttaa natriumkloridia enemmän kloridi-ioneja moolia kohden, joten teoriassa se on pohjavesille natriumkloridia haitallisempaa. Käytännössä kalsium- ja natriumkloridin pohjavesivaikutukset ovat kuitenkin hyvin samankaltaiset.

5.11 Muut vaikutukset

Talviaikaan jalkineiden pintaan saattaa muodostua valkoinen suolakerros, joka syntyy, kun liuosmuodossa olevat suolayhdisteet kertyvät jalkineen pinnalle. Kuivuessaan suolaliuksen suolat saostuvat valkoiseksi hienojakoiseksi sakaksi tai karstaksi jalkineen pintaan. Nahan käsittelyprosessissa käytetään suolayhdisteitä, joten nahkajalkineisiin syntyvä valkoinen kerros saattaa olla jossain määrin peräisin myös nahan sisältämistä suolayhdisteistä. Tästä johtuen suolayhdisteiden alkuperää ja tyyppiä voi olla hankala jäljittää. Suolasakan saa yleensä pyyhittyä tuoreena pois suhteellisen helposti joko kuivaa tai kosteaa liinaa käyttämällä. Tämän perusteella syntynyt sakka on kloridisuolaa, joka on helppoliukoinen veteen. Kalsiumkloridi saattaa aiheuttaa myös nahan kutistumista, joka on tahraantumista suurempi haitta (BJ Services Company 2004). Hygroskoopisena yhdisteenä kalsiumkloridi sitoo nahasta kosteutta, joka johtaa nahan kutistumiseen ja lopulta halkeiluun (Hill Brothers Chemical Co. 2006). Natriumkloridi ei sido samassa määrin kosteutta, joten sen aiheuttamat haitat näkyvät pääasiassa vain jalkineiden pinnalle muodostuvina valkoisina tahroina.

Jalkakäytävien ja kulkuväylien suolaus saattaa ärsyttää eläinten tassuja. Oireina voivat olla mm. kuivuneet ja halkeilleet tassut, joihin liittyy myös kipua (Elliot Bay Animal Hospital 2006). Kalsiumkloridi imee kosteutta itseensä, joten tassut pysyvät kosteina kauemmin kuin natriumkloridia käytettäessä. Vaikutukset kohdistuvat kuitenkin merkittävässä määrin vain ihon pintakerrokseen, sillä ihon kautta tapahtuva altistus vaatisi hyvin korkean suolapitoisuuden aiheuttaakseen myrkytysoireita. Rotille ihon kautta tapahtuvan altistuksen keskimääräinen akuutti toksinen pitoisuus on kalsiumkloridille $LD_{50}=2\,630$ mg/kg (Tetra Chemicals Inc. 2004) ja natriumkloridille $LD_{50}=10\,000$ mg/kg (ScienceLab.com 2005). Suurempikokoisille eläimille akuutin toksisuuden raja on vielä korkeampi. Tiesuolan suolainen maku saattaa houkuttaa eläimiä myös nuolemaan tassujaan, jolloin seurauksena voi olla ruoansulatuselimistön häiriöitä. Tiesuolauksen haittavaikutuksia voi ehkäistä parhaiten pyyhkimällä tassut ulkoilun jälkeen kostealla liinalla tai pesemällä ne lämpimällä vedellä.

6 YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET

Kalsiumkloridin käyttö talvisuolauksessa valmiina liuksena on lisääntynyt viime vuosina. Kalsiumkloridi on hygroskooppinen aine eli se imee itseensä vettä ja muuttuu kiinteästä olomuodosta hyvin nopeasti liuosmuotoon. Myös kalsiumkloridiliuos on tietyissä väkevyyksissä hygroskooppinen. Hygroskooppisen ominaisuutensa vuoksi kalsiumkloridi pystyy sulattamaan jäätä nopeammin kuin natriumkloridi. Kalsiumkloridi myös sitoo sulamisessa vapautunutta vettä alhaisemmassa lämpötilassa ja ilmankosteudessa kuin natriumkloridi.

Hyvän liukkaudentorjuntatehon lisäksi kalsiumkloridilla on kuitenkin myös negatiivisia sivuvaikutuksia, jotka kohdistuvat mm. ympäristöön sekä infraraken-teisiin ja ajoneuvoihin. Näitä vaikutuksia, ja niiden suuruusluokkaa tarkasteltiin tämän selvityksen puitteissa. Tärkeänä vertailupohjana käytettiin natriumkloridin tunnettuja sivuvaikutuksia. Taulukkoon 11 on kerätty kootusti tärkeimmät kalsiumkloridin sivuvaikutuksiin liittyvät tekijät. Lisäksi taulukossa on pyritty arvioimaan vaikutuksen suuruutta natriumkloridiin verrattuna. Arvio on vain suuntaa-antava, sillä kaikki haitallisuuteen vaikuttavat seikat eivät olleet kaikissa tapauksissa tiedossa (mm. suolan annostus, suolapitoisuus, kloridipitoisuus, yhdisteen olomuoto ja ympäristötekijät).

Taulukko 11 Kalsiumkloridin merkittävimmät sivuvaikutukset ja suuruusluokka ver-rattuna natriumkloridiin.

Sivuvaikutus	Kuvaus	CaCl ₂ vs. NaCl
Ajoneuvokorroosio		
Seostamaton hiilliteräs	- CaCl ₂ syövyttävintä 2–6 % -liuksilla, NaCl 10–20 % -liuksilla. - CaCl ₂ pitää teräksen pinnan kosteana pidempään kuin NaCl - CaCl ₂ saattaa muodostaa suojaavan kalvon	CaCl ₂ ~ NaCl
Sinkitty teräs	- CaCl ₂ syövyttävämpää kuin NaCl	CaCl ₂ > NaCl
Alumiini	- CaCl ₂ jonkin verran syövyttävämpää kuin NaCl	CaCl ₂ ~> NaCl
Ruostumaton teräs	- CaCl ₂ syövyttävämpää kuin NaCl matalilla ilmankosteuksilla	CaCl ₂ > NaCl

Siltakorrosio		
<i>Teräsbetonisillat</i>	- Väkevillä liuoksilla CaCl ₂ rapauttaa betonia enemmän kuin NaCl, alhaisemmilla pitoisuuksilla vaikutus saattaa olla päinvastainen	CaCl ₂ >> NaCl (väkevät liuokset) CaCl ₂ < NaCl (laimeat liuokset)
<i>Terässillat</i>	- CaCl ₂ syövyttävintä 2–6 % -liuoksilla, NaCl 10–20 % -liuoksilla. - CaCl ₂ pitää teräksen pinnan kosteana pidempään kuin NaCl - CaCl ₂ saattaa muodostaa suojaavan karbonaattikalvon	CaCl ₂ ~ NaCl
Varusteiden ja laitteiden korrosio	- Korroosion merkitys vähäinen	CaCl ₂ ~ NaCl
Asfalttipäällysteet	- Vaikutukset fysikaalisia	CaCl ₂ ~ NaCl
Bentoniittiset pohjavesisuojuukset	- CaCl ₂ heikentää Na-bentoniitin ja Na-aktivoitun Ca-bentoniitin tiiveyttä	CaCl ₂ > NaCl (alle 1M-liuos) CaCl ₂ ~ NaCl (yli 1M-liuos)
Renkaiden ja tien välinen kitka	- CaCl ₂ saattaa lisätä tienpinnan liukkautta tietyissä olosuhteissa	CaCl ₂ >> NaCl
Vaikutukset jarruihin	- CaCl ₂ saattaa heikentää erityisesti kosteassa jarrulevyn ja –palan välistä kitkaa	CaCl ₂ > NaCl
Kalvon muodostuminen	- CaCl ₂ muodostaa kalvon, joka on kalsiumkarbonaattia	CaCl ₂ >> NaCl
Kasvillisuus	- Cl-ioniit vaurioittavat kasvillisuutta - Ca-ionit parantavat maaperän laatua, Na-ionit heikentävät sitä - CaCl ₂ estää Cl-ionien tunkeutumista kasviin	CaCl ₂ ~< NaCl
Eliöstö	- CaCl ₂ toksisempaa kuin NaCl	CaCl ₂ > NaCl
Maaperä	- Ca-ionit parantavat maaperän laatua, Na-ionit heikentävät sitä	CaCl ₂ < NaCl
Pohja- ja pintavedet	- Cl-ioniit heikentävät pohjaveden laatua, CaCl ₂ vapauttaa enemmän Cl-ioneja moolia kohden.	CaCl ₂ ~> NaCl

Taulukkoon kerättyjen tietojen pohjalta voidaan todeta yleisesti, että kalsiumkloridi lisää natriumkloridia enemmän ajoneuvojen ja teräsbetonisiltojen korrosiota. Lisäksi se heikentää natriumkloridia enemmän bentoniittisten pohjavesisuojausten kestävyttä, vähentää tietyissä olosuhteissa tienpinnan ja renkaan sekä jarrulevyn ja –palan välistä kitkaa ja muodostaa kalvon ajoneuvojen tuulilaseihin ja pelleille. Vaikutukset luonnonympäristöön eivät ole niin yksiselitteisiä. Kalsiumkloridin sisältämä kalsium parantaa maaperän laatua ja vahvistaa kasvien solurakenteita, mutta se vapauttaa natriumkloridia enemmän kloridi-ioneja moolia kohden, jotka puolestaan aiheuttavat haittaa sekä kasvillisuudelle että pohjavesille. *Vapautuvien kloridi-ionien määrä painoyksikössä riippuu kuitenkin tiesuolan annostuksesta (Liite 2).* Kaikki em. mainitut tekijät sekä niiden suuruusluokka riippuvat oleellisesti ympäristön olosuhteista, kuten ilman lämpötilasta, kosteuspitoisuudesta ja suolapitoisuudesta, joten kokonaisvaikutusten arvioinnissa on otettava lukuisia eri tekijöitä huomioon.

Saatavilla olevan tutkimustiedon ja asiantuntijoiden teorian tiedon perusteella, kalsium- ja natriumkloridin kemialliset ominaisuudet ja niiden sivuvaikutukset ovat pääosin hyvin tunnettuja. Vaikutusten suuruusluokasta ja kalsium- ja natriumkloridin haitallisuudesta on kuitenkin eriäviä mielipiteitä. Yhtenä selityksenä voidaan pitää sitä, että laboratorio- ja kenttätutkimukset on toteutettu erilaisissa olosuhteissa, jotka saattavat merkittävästi vaikuttaa lopputulokseen. Kalsium- ja natriumkloridin sivuvaikutusten vertailun tekee erityisen hankalaksi se, että saatavilla olevan aineiston yhteydessä ei ole yleensä kerrottu, missä olomuodossa tarkasteltu liukkaudentorjuntakemikaali on. Lisäksi kemikaalin suolapitoisuutta ei ole yleensä ilmoitettu. Tiesuolan annostus, sen suolapitoisuus ja sitä kautta yhdisteen kloridipitoisuus vaikuttavat merkittävästi sivuvaikutusten haitallisuuteen ja suuruusluokkaan. Tästä johtuen haitallisten sivuvaikutusten absoluuttinen vertailu on mahdotonta ja niiden suuruusluokasta ja kalsium- ja natriumkloridin sivuvaikutusten haitallisuudesta voidaan tehdä vain arvioita.

Suomen tilannetta ajatellen, merkittävimmät puutteet saatavilla olevassa tiedossa liittyvät liuosmuodossa olevan kalsiumkloridin ominaisuuksiin ja sivuvaikutuksiin. Suomessa kalsiumkloridia saa käyttää vain liuosmuodossa, mutta maailmalla kiinteän kalsiumkloridin käyttö on tavallista ja kirjallisuus käsittelee yleensä kiinteän kalsiumkloridin ominaisuuksia. Liuosmuotoisen ja kiinteän kalsiumkloridin erot voivat kuitenkin olla hyvinkin merkittäviä sekä kemiallisten ominaisuuksien että sivuvaikutusten osalta. Kiinteä kalsiumkloridi mm. kulkeutuu liuosmuotoista kalsiumkloridia helpommin tienvarren ympäristöön, jolloin haitalliset sivuvaikutukset saattavat olla suuremmat. Myös kideveden määrällä on suuri vaikutus kalsiumkloridin ominaisuuksiin. Mitä enemmän kalsiumkloridiin on kiinnittyneenä kidevettä, sitä huonompi liukkaudentorjuntateho ja samalla myös vähäisemmät sivuvaikutukset.

Suomessa liukkaudentorjuntakemikaaleja käytetään käytännössä yleensä vain yli -7 asteen lämpötiloissa (Tiehallinto 2001). Näissä lämpötiloissa kalsium- ja natriumkloridin liukkaudentorjuntatehoissa ei ole juurikaan eroa. Tämän selvityksen perusteella näyttäisi kuitenkin siltä, että kalsiumkloridi vaikuttaa natriumkloridia haitallisemmin rakennettuun ympäristöön, kun taas vaikutukset luonnonympäristöön ovat samansuuruiset tai hieman pienemmät kuin natriumkloridilla.

7 KIRJALLISUUS

Amreheim, C & Strong, J.E. 1990. The effect of deicing chemicals on major ion and trace metal chemistry in roadside soils. Teoksessa Goldman C.R & Malyj G.J. (eds.). 1990. The environmental impact of highway deicing. Publication 33. Institute of Ecology, University of California at Davis, pp. 120-139.

Antila A-M., Koskentalo T., Toivonen J. & Yliruokanen I. 1986. Analyttisen kemian harjoitustyöt. Ionien reaktioita. Otatieto 849.

Baboian, R. 1978. Chemistry of the automotive environment. Proc. Soc. Automotive Engineers Conference "Designing for Automotive Corrosion Prevention", 1978. p. 14 - 23.

BJ Services Company. 2004. MSDS Calcium chloride 94-97 %, product information. Created 27.1.2004.

Blau, P.J. 2001. Compositions, functions, and testing of friction brake materials and their additives. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee. Sponsor U.S. Department of Energy, Office of Transportation Technologies. report ORNL/TM-2001/64. 29 p.

Blomqvist, G. & Johansson, E-L. 1999. Airborne spreading and deposition of de-icing salt – a case study. In Blomqvist G. (pub.). 2001. De-icing salt and the roadside environment: Airborne exposure, damage to Norway spruce and system monitoring. Royal Institute of Technology, Stockholm.

Bogaerts, W.F. 1996. Active Library on Corrosion 2.0. Elsevier Science B.V., The Netherlands. ISBN 0-444-82942-3

Canadian Environmental Protection Act. 2001. Order adding toxic substances to schedule 1 to the Canadian Environmental Protection Act, 1999. Annex. Summary of the report of the assessment of the substance road salts specified on the priority substances list. Gazette du Canada Partie I. 1.12.2001.

CEPA (Canadian Environmental Protection Act). 2001. Assessment Report – Road Salts. Existing Substance Evaluation 1.12.2001.
<http://www.ec.gc.ca/substances/ese/eng/psap/final/roadsalts.cfm>

Collwill, D.M, Thompson, J.R & Rutter, A.J. 1982. An assessment of the condition of shrubs alongside motorways. Report 1061. U.K. Transport and Road Research Laboratory, Crowthorne, Berkshire, England.

CORUS. 2005. Weathering steel bridges. Corus Construction & Industrial.

COST344. 2002. Improvements to Snow and Ice Control on European Roads and Bridges. Country Reports and Final Report. Technische Universität Darmstadt. Straßenwesen mit Versuchsanstalt.

Das chemische Verhalten von Aluminium. 1955. Aluminiumverlag GmbH, Dusseldorf, p.94, 110

DECHEMA. 1955. Dechema-Werkstoff-Tabelle "Calciumchlorid", DECHEMA, Frankfurt.

Defourny, C. 2000. Environmental risk assessment of deicing salts. World salt symposium, 8th The Hague, Netherlands 2, pp.767-770.

Devikarani, M.R & Thiruvengkatachari, V. 2005. Environmental impacts of chemical deicers – a review. Water, Air, and Soil Pollution. Vol. 166, pp. 49-63.

DOW Chemical Company. 2003. Calcium Chloride Handbook. A Guide to Properties, Forms, Storage and Handling. Published August 2003.

Eggloffstein, T.A. 2000. Der Einfluß des Ionenaustausches auf die Dichtwirkung von Bentonitmatten in Oberflächenabdichtungen von Depo-nien. Dissertation. ICP Eigenverlag für Bauen und Umwelt, Band 3, Karlsruhe.

Eggloffstein, T. A. 2001. Natural bentonites – influence of the ion exchange and partial desiccation on permeability and self-healing capacity of bentonites used in GCLs. Geotextiles and Geomembranes 19: 427-444.

Elliot Animal Bay Hospital. 2006. Articles - Holiday & Winter Hazards. <http://www.elliottbayah.com/articles/winter.html>

Eriksson, M., Bergman, F., Jacobson, S. 2002. On the nature of tribological contact in automotive brakes. Wear, Vol. 252, p. 26-36.

Fabricius, G., Liukkonen & Sundholm. 1994. Fysikaalisen kemian taulukoita. Otatieto 548.

Feick, G., Horne, R. A. & Yeaple, D. 1972. Release of Mercury from Contaminated Freshwater Sediments by the Runoff of Road De-icing Salt. Science, Vol. 175(3), pp. 1142-1143.

FHWA (U.S. Department of Transportation Federal Highway Administration). 1996. Manual of Practice for an Effective Anti-Icing Program: A Guide for Highway Winter Maintenance Personnel. Publication No. FHWA-RD-95-202. June 1996.

Field R., Masters, H. E., Tafuri A.N. & Struzeski Jr. E.J. 1973. Water pollution and associated effects of street salting. USEPA Report No. EPA-R2-73-257.

Gales, J.E. & Van der Meulen, J. 1992. Deicing chemical use on the Michigan state highway system. In D'Itri F.M (pub.). 1992. Chemical deicers and the environment. Lewis Publishers, Michigan, USA.

Gartiser, S., Reuther, R. & Gensch, C-O. 2002. Machbarkeitsstudie zur Formulierung von Anforderungen für ein neues Umweltzeichen für Enteisungsmittel für Straßen und Wege, in Anlehnung an DIN EN ISO 14024. Umweltforschungsplan des Bundesministers für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit. 121 s.

- Hara, S., Miura, M., Uchiumi, Y., Fujiwara, T. & Yamamoto, M. 2005. Suppression of deicing salt corrosion of weathering steel bridges by washing. *Corrosion Science*, Vol 47, Issue 10, pp. 2419-2430.
- Harlfinger, R., Rogler, E. Völkel, E. Einfluss unterschiedlicher Auftaussalze auf die Korrosionsbeständigkeit von Kraftfahrzeugaussenteilen. *Metalloberfläche* 35 (1981) 2, s. 47
- Hautala, E-L. & Kärenlampi, L. 1994. Tiesuolauksen käytön vähentämisen vaikutukset tienvarren mäntyyn (*Pinus sylvestris*): Neulasten suolapitoisuudet ja ulkoiset vauriot vuosina 1992–94. Tielaitoksen selvityksiä 49/1994. 28 s. + liit.
- Hellstén, P. & Nysten, T. 2001. Vaihtoehtoisten liukkauden-torjunta-aineiden kemialliset reaktiot pohjaveteen kulkeutumisessa. *Suomen Ympäristö* 515.
- Herrick, G.T. 1988. Relationships between soil salinity, sap-sugar concentration and health of declining roadside sugar maples (*Acer saccharum*). *Ohio Journal of Science* 5. pp. 192–194.
- Hill Brothers Chemical co. 2006. MSDS liquid calcium chloride. Created 1.12.1985, revised 12.9.
- Hämäläinen, J., Gustafsson, J., Hellstén, P. & Nysten, N. 2005. Natriumkloridin vaikutus mineraalisten luiskasuojauksen vedenläpäisevyyteen.
- Ilmatieteenlaitos. 2006. Keskimääräinen ilman suhteellinen kosteus vertailukaudella 1971-2000.
http://www.ilmatieteenlaitos.fi/saa/tilastot_7.html#5
- Jo, H.Y., Benson, G.H. & Tuncer, B.E. 2004. Hydraulic conductivity and cation exchange in non-prehydrated and prehydrated bentonite permeated with weak inorganic salt solutions. *Clays and Clay Minerals*. Vol. 52, No. 6, pp. 661-679.
- Jones, P.H., Jeffrey, B.A., Watler, P.K., & Hutchon, H. 1986. Environmental Impact of Road Salting: State of the Art. Ontario Ministry of Transportation and Communications, Downsview, Ontario, Canada, 53 pp.
- Kalliorinne, K., Kankaanperä, A., Kivinen, A. & Liukkonen, S. Fysikaalinen kemia 2, Termodynamiikka. Tammi, Helsinki.
- Kamplade, J & Sievert, H. 1989. Fahrbahngriffigkeit bei der Verwendung von Calciumchlorid-Lösung in Taumittelsprühanlagen. Bundesanstalt für Straßenwesen.
- Kaunisto, T. 1994. Metallien ilmastollinen korrosio. VTT Tiedotteita 1582. Valtion teknillinen tutkimuskeskus, Espoo 1994. 108 s.
- Kaunisto T. 1995. Metallien korrosio ulkoilmassa. Kunnossapito 7/1995, s. 14 – 17

Kaunisto, T. 2004. Ilmakehä. Teoksessa: Kunnossapitoyhdistys ry (toim.). Korroosiokäsikirja, Kunnossapidon julkaisusarja, n:o 12. KP-Media Oy, Rajamäki, Suomi. s. 224 – 228.

Kemira Chemicals. Kalsiumkloridi. Kalsiumkloridin ominaisuudet – kansio. Kemira Chemicals, Kokkolan tehtaat.

Kerko, E. 2005. Kaliumformiaatin maaperävaikutukset Kauriansalmen pohjavesialueella. Pro gradu-tutkielma. Geologian laitos. 50 s.

Kihira, H., Senuma, T., Tanaka, M., Nishioka, K., Fujii, Y. & Sakata, Y. 2005. A corrosion prediction method for weathering steels. Corrosion Science, Vol. 47, Issue 10, pp. 2377-2390.

Kivelä, H., Nenonen, A., Nysten, T., Hellstén, P. & Tuorila, H. 2003. Vaihtoehtoiset tiesuolat maistuvat vasta korkeina pitoisuuksina. Vesitalous 1/2003. s. 18-21.

Korroosiokäsikirja. Toim. P.J. Tunturi. Suomen Korroosioyhdistyksen julkaisuja n:o 6. 1988. S. 594 – 605

Kukkonen, J. 2003. Liukkaudentorjuntakemikaalien vaikutus korroosionkestävyyteen. [www-dokumentti. Kemira Oyj.](http://www.kemira.com/kalsiumkloridi/)
<http://www.kemira.com/kalsiumkloridi/>

Lahermo, P., Väänänen, P., Tarvainen, T. & Salminen, R. 1996. Suomen geokemian atlas, osa 3: Ympäristögeokemia – purovedet ja sedimentit.

Lahtinen, R. 2006. Kirjallinen tiedonanto 10.10.2006, Tutkija Reima Lahtinen, VTT.

Laitinen, R. & Toivonen, J. 1982. Yleinen ja epäorgaaninen kemia. Otakustantamo 477.

Laukkanen, K. 2006. Kirjallinen tiedonanto 25.10.2006, Erikoistutkija Kyösti Laukkanen, VTT.

Lee, K-M., Cho H-N. & Cha C-J. 2006. Life-cycle cost-effective optimum design of steel bridges considering environmental stressors. Engineering Structures, Vol. 28, pp. 1252–1265.

Leggett, T.S. 1999. Temperature and humidity effects on the co-efficient of friction value after application of liquid anti-icing chemicals. Final Report 30.9.2001.

Leino, T., Häkkä-Rönholm, E., Nieminen, J., Koukkari, H., Hieta, J., Vesikari, E. & Törnqvist, J. 1998. Teräsrakenteiden käyttöikäsuunnittelu. Valtion teknillinen tutkimuskeskus, VTT Tiedotteita 1937. Espoo. 119 s. + liitt. 11s.

Levelton Engineering Ltd. 1998. Liquid road deicing environment impact. October 7, 1998 File: 498-0670.

Locke, C.E., Kennelley, K.J., Boren, M.D. & Luster, V.A. 1987. Study of corrosion properties of a new ceicer, calcium magnesium acetate. Transportation Research Record, Issue number 1113, Transportation Research Board. ISBN 0361-1981.

Locke, C.E. & Kennelley, K.J. 1986. Corrosion of highway and bridge structural metals by CMA. Federal Highway Administration, Report No. FHWA/RD-86/064.

McCrum, R.L. 1989. Corrosion performance of CMA and rock salt. Symposium on calcium magnesium acetate (CMA). Sponsored by the material and technology division, Michigan Department of Transportation. Lansing, MI.

Meltsnow. 2006. MAG high performance ice melter. www-dokumentti. <http://www.meltsnow.com/pdf/mag-snow-brochure.pdf>

Moran, V.M., Abron, L.A. & Weinberger, L.W. 1991. A Comparison of conventional and alternative deicers. An environmental impact perspective. In D'Itri F.M (pub.). 1992. Chemical deicers and the environment. Lewis Publishers, Michigan, USA.

Mustalahti, P. Tiesuolan vaikutukset auton jarruihin. Tiehallinnon selvityksiä 72/2001.

NiDi. 2005. Stainless steels in architecture, building and construction. www.nidi.org.

Norrström, A-C. & Bergstedt, E. 2001. The impact of road de-icing salts (NaCl) On colloid dispersion and base cation pools in roadside soils. Water, Air and Soil Pollution 127. pp. 281-299.

OECD (Organisation for economic co-operation and development). 1989. Curtailing usage of de-icing agents in winter maintenance. Road Transport Research.

OECD (Organisation for economic co-operation and development). 2002. Calcium Chloride OECD SIDS Initial Assessment Profile.

Ohligschläger, T., Pohjanne, P., Taulavuori, T. & Karppi, R. 2005. Low temperature stress corrosion cracking under salt deposits of austenitic stainless steels in annealed and hard cold-rolled conditions. 5th European Stainless Steel Science and Market Congress. Sevilla, Spain, 27-30 September 2005.

Persson, K. & Ihs, A. 1998. Kalsiumklorid i vinterväghållningen. Litteraturstudie. VTI Meddelande 829. 49 s.

PIARC. 2006. Technical Committee 3.4 Winter Maintenance. Snow & Ice Databook, Edition 2006.

Public Sector Consultants, Inc. 1993. The Selected Deicing Materials on Michigan Roads: Environmental and Economic Impacts. Prepared for Michigan Department of Transportation. 84 s.

Rantalaiho, T. 1991. Oikea valinta, kun on kyse lumen ja jään kemiallisista sulatusaineista. Käännös ranskan kielestä 9.5.1991. Carlier A. & Vanham L. 1979. S.A. Solva % Cie. Excavator, tammikuu 1979.

Raukola, T. 1994. Natriumkloridin vaihtoehtoja kemiallisessa liukkaudentorjunnassa.; Kirjallisuusreferaatti Yhdysvalloissa tehdyistä tutkimuksista. Tielaitoksen sisäisiä julkaisuja 35/1994.

Rönholm, M, Huura, J. & Häkkä-Rönholm, E. 1994. Teiden talvisuolauksen vaikutus korroosiokustannuksiin. Tielaitoksen selvityksiä 51/1994. 24 s.

Salparanta, L. 1984. Kloridisuolojen vaikutus betonin pakkasenkestävyyteen. Diplomityö. TKK. 117 s. + 18 s.

Salparanta, L. 1985. Betoniterästen korroosioinhibiittorit. VTT Tiedotteita 472. 295 s.

Salparanta, L. 2006. Siltakorrosio. Kirjallinen tiedonanto 9.8.2006, Tutkija Liisa Salparanta, VTT.

Salt Institute. 2004. Highway Salt and Our Environment.

Sanda, J.E. 1976. Virkninger av NaCl og CaCl₂ på jord og vegetasjon langs veier. Norges landsbrukshøgskole. Melding nr. 62.

Schoeller. 1962. Teoksessa Resource Conceptst Inc. 1992. Survey of alternative road deicers. Nevada Department of Transportation and California Department of Transportation.

ScienceLab.com. 2005. Sodium chloride. Material Safety Data Sheet. MSDS Creation date: 10.11.2005

Shoji, S. & Ohnaka, N. 1989. Effects of relative humidity and chloride type on stainless steel room temperature atmospheric corrosion cracking. Corrosion Engineering, 1989, vol. 38, p. 111-119.

Soveri, J. 1992. Teiden suolaus pilaa pohjavesiä. Saimaan luonto 1992. s. 10-12.

Tetra Chemicals Inc. 2004. Calcium chloride solution. Material safety data sheet. MSDS Creation date: 24.11.1994, last revised 10.12.2004.

Tiehallinto. 2001. Teiden talvihoito. Menetelmätieto - Toteuttamisvaiheen ohjaus. Tiehallinto, Helsinki. 51 s. + liit.

Tiehallinto. 2004a. Pohjaveden suojaus tien kohdalta. Helsinki, Tiehallinto. TIEH 2100028-v-04. 32 s. ISBN 951-803-384-6.

Tiehallinto. 2004b. Pohjaveden suojausrakenteet. Tienrakennustöiden yleiset laatuvaatimukset ja työselitykset 4840. Helsinki, Tiehallinto. TIEH 2200029-v-04. 36 s. ISBN 951-803-387-0.

Tiehallinto. 2005. Teiden talvihoito. Laatuvaatimukset, moniste 14.1.2005

Tiehallinto. 2006a. Kirjallinen tiedonanto 16.5.2006. Koskien suolojen käyttömääriä Suomessa.

Tiehallinto. 2006b. Kirjallinen tiedonanto 22.8.2006.06. Koskien suolojen käyttömääriä Pohjoismaissa.

Tiehallinto. 2006c. Sillat 1.1.2006. Tiehallinnon sillaston rakenne, palvelutaso ja kunto. Sisäisiä julkaisuja 23/2006

Tielaitos. 1992. CMA:n ympäristövaikutuksia ja käyttökokemuksia, kirjallisuustutkimus. Tielaitoksen selvityksiä 38/1992. 38 s.

TAC (Transport Association of Canada). 2003. Syntheses of best practices road salt management. September 2003.

TRB (Transportation Research Board). 1991. Highway Deicing - Comparing Salt and Calcium Magnesium Acetate. Special Report 235. Committee on the Comparative Costs of Rock Salt and Calcium Magnesium Acetate (CMA) for Highway Deicing. Washington, D.C, USA.

Tödt. 1961. Korrosion und Korrosionsschutz 2nd ed., p.197, Walter de Gruyter & Co, Berlin 1961

Unhola. T. 2001. Suolaliuoksen vaikutus katupäällysteen kitkaan. Tutkimusraportti NRO RTE3871/01 25.10.2001. VTT Rakennus- ja yhdyskuntatekniikka.

Vejdirektoratet. 1988.

WebElements. 2006. Periodic Table, Calcium chloride. Updated 10.10.2006. <http://www.webelements.com/webelements/compounds/text/Ca/Ca1Cl2-10043524.html>

Wikipedia. 2006a. The Free Encyclopedia of Wikimedia Foundation. Magnesium chloride. Last modified 2.10.2006. http://en.wikipedia.org/wiki/Magnesium_chloride

Wikipedia. 2006b. The Free Encyclopedia of Wikimedia Foundation. Calcium chloride. Last modified 22.9.2006. http://en.wikipedia.org/wiki/Calcium_chloride

Wikipedia. 2006c. The Free Encyclopedia of Wikimedia Foundation. Calcium carbonate. Last modified 8.10.2006. http://en.wikipedia.org/wiki/Calcium_carbonate

Wikipedia. 2006d. The Free Encyclopedia of Wikimedia Foundation. Sodium carbonate. Last modified 6.10.2006. http://en.wikipedia.org/wiki/Sodium_carbonate

Wikipedia. 2006e. The Free Encyclopedia of Wikimedia Foundation. Sodium bicarbonate. Last modified 9.10.2006. http://en.wikipedia.org/wiki/Sodium_bicarbonate

Williams, G.P. 1977. Chemicals for Snow and Ice Control Around Buildings, Canadian Building Digest, CBD-191, October 1977. <http://irc.nrc-cnrc.gc.ca/cbd/cbd191e.html>

Wisconsin Transportation Center. 1996. Using Salt and Sand for Winter Road Maintenance. Wisconsin Transportation Bulletin, No. 6: Using Salt and Sand for Winter Road Maintenance

8 LIITTEET

- LIITE 1 Kalsium- ja natriumkloridin liukenemislämpöjen laskeminen
- LIITE 2 Liukkaudentorjuntatehon laskeminen liuenneiden ionien aktiivisuuden kautta
- LIITE 3 Kalsiumkloridin vaikutus katupäällysteen kitkaan - koealueet
- LIITE 4 Yhdisteiden kemiallisia ominaisuuksia

LIITE 1 KALSIUM- JA NATRIUMKLORIDIN LIUKENEMISLÄMPÖJEN LASKEMINEN

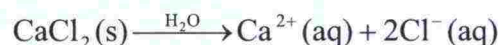
Suolayhdisteiden liukenemislämpö voidaan laskea vertailuolosuhteissa (lämpötila 298 K = 25 C, paine 1 atm = 101,325 kPa) seuraavasti:

$$\Delta H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ$$

, jossa ν_i on stoikiometrinen kerroin yhdisteelle i ,
 $\Delta_f H_i^\circ$ on yhdisteen i standardimuodostumisentalpia.

Stoikiometriset kertoimet ovat positiivisia reaktion tuotteille ja negatiivisia lähtöaineille. Yläindeksi $^\circ$ kuvaa reaktion tapahtumista vertailuolosuhteissa.

Kalsiumkloridin liukenemistä äärettömän laimeaksi liuokseksi voidaan kuvata seuraavan reaktion avulla:



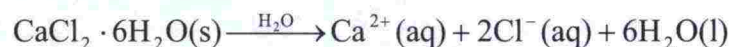
Standardimuodostumisentalpiat ovat (Fabricius et al. 1994):

$$\begin{aligned}\Delta_f H^\circ[\text{CaCl}_2(\text{s})] &= -796 \text{ kJ/mol} \\ \Delta_f H^\circ[\text{Ca}^{2+}(\text{aq})] &= -543 \text{ kJ/mol} \\ \Delta_f H^\circ[\text{Cl}^{-}(\text{aq})] &= -167 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Liukenemislämpö 25 asteessa lasketaan seuraavasti:

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= \Delta_f H^\circ[\text{Ca}^{2+}(\text{aq})] + 2\Delta_f H^\circ[\text{Cl}^{-}(\text{aq})] - \Delta_f H^\circ[\text{CaCl}_2(\text{s})] \\ &= \left(-543 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 2 \left(-167 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) \right) - \left(-796 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) = -81 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\end{aligned}$$

Kidevedellisen kalsiumkloridin sisältämä vesi vaikuttaa oleellisesti yhdisteen liukenemislämpöön:



Standardimuodostumisentalpiat ovat (Fabricius et al. 1994):

$$\begin{aligned}\Delta_f H^\circ[\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{s})] &= -2607 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta_f H^\circ[\text{Ca}^{2+}(\text{aq})] &= -543 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta_f H^\circ[\text{Cl}^{-}(\text{aq})] &= -167 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta_f H^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] &= -285 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Liukenemislämpö lasketaan seuraavasti:

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= \Delta_f H^\circ [\text{Ca}^{2+}(\text{aq})] + 2\Delta_f H^\circ [\text{Cl}^-(\text{aq})] + 6\Delta_f H^\circ [\text{H}_2\text{O}(\text{l})] - \Delta_f H^\circ [\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{s})] \\ &= \left(-543 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 2 \left(-167 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) + 6 \left(-285 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) \right) - \left(-2607 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) = +20 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\end{aligned}$$

Natriumkloridin liukenemislämpö lasketaan vastaavasti:



Perusmuodostumislämmöt ovat (Fabricius et al. 1994):

$$\Delta_f H^\circ [\text{NaCl}(\text{s})] = -411 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_f H^\circ [\text{Na}^+(\text{aq})] = -240 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_f H^\circ [\text{Cl}^-(\text{aq})] = -167 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= \Delta_f H^\circ [\text{Na}^+(\text{aq})] + 2\Delta_f H^\circ [\text{Cl}^-(\text{aq})] - \Delta_f H^\circ [\text{NaCl}(\text{s})] \\ &= \left(-240 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + (-167 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) \right) - \left(-411 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) = +4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\end{aligned}$$

LIITE 2 LIUKKAUDENTORJUNTATEHON LASKEMINEN LIUENNEIDEN IONIEN AKTIIVISUUDEN KAUTTA

Liuosmuotoisten kemikaalien liukkaudentorjuntatehoon vaikuttavaa merkittävästi liuenneiden ionien aktiivisuus ja yhdisteen hygroskooppisuus eli kyky sitoa vettä. Mitä korkeampi liuenneiden ionien kokonaisaktiivisuus on, sitä pienemmällä määrällä saadaan aikaan haluttu sulamispisteen alenema (Yhtälö 1).

$$T = T_0 - K_f m \approx T_0 - K_f a \quad (\text{Yhtälö 1})$$

,missä T = lämpötila jossa liuos jäähtyy [K]
 T_0 = lämpötila jossa puhdas vesi jäähtyy [K]
 K_f = veden sulamislämpötilan aleneman vakio 1,8597 K kg/mol tai 1,858 K dm³/mol
 m = liuenneiden ionien kokonaismolaalisuus [mol/kg]
 a = liuenneiden ionien kokonaisaktiivisuus [mol/dm³]

$$a_k = \gamma_k c_k$$

,missä γ_k = aktiivisuuskerroin k:lle
 c = konsentraatio.

Laimeissa liuksissa aktiivisuuskertoimet voidaan kuvata laajennetulla Debye-Hückel -yhtälöllä (Yhtälö 2), jossa ionivahvuus on määritelty (Yhtälö 3).

$$\ln \gamma_k = \frac{-\alpha z_k^2 \sqrt{I}}{1 + B\sqrt{I}} \quad I \leq 0,35M \quad (\text{Yhtälö 2})$$

,missä I = liuoksen ionivahvuus
 γ_k = ionin k aktiivisuuskerroin
 α = lämpötilariippuvainen Debye-Hückel kerroin
 z_k = ionin k varausluku
 B = laajennusvakio

$$I = \frac{1}{2} \sum_k z_k^2 c_k \quad (\text{Yhtälö 3})$$

,missä c_k = ionin k konsentraatio

Laimeissa liuksissa liuenneiden ionien kokonaisaktiivisuus, a (Yhtälö 1) voidaan approksimoida samaksi kuin ionien kokonauskonsentraatio eli:
 Natriumkloridi: 2C (vapauttaa yhden kloridi-ionin ja yhden natriumionin)
 Kalsiumkloridi: 3C (vapauttaa kaksi kloridiionia ja yhden kalsiumionin)

Vertailussa, approksimoinnin käyttöä voidaan perustella faasidiagrammin (kuva 6) avulla. Laimeilla liuksilla kalsium- ja natriumkloridin faasidiagrammien tasapainokäyrät ovat yhteneviä.

Kiinteiden yhdisteiden (suolapitoisuus 100 %) vapauttama ionien lukumäärä voidaan siten laskea seuraavasti:

Yhdiste	g suolaa	mol suolaa (1)	mol ioneja (2)	mol kloridi-ioneja (3)
CaCl ₂	100	0,901	2,703	1,802
NaCl	100	1,711	3,423	1,711

- (1) Suolan moolimäärä saadaan jakamalla suolan massa sen moolimassalla (*M*).
- (2) Ionien moolimäärä saadaan kertomalla (1) yhdisteen ionien lukumäärällä (natriumkloridille kerroin 2 ja kalsiumkloridille kerroin 3)
- (3) Kloridi-ionien moolimäärä saadaan kertomalla (1) yhdisteen kloridi-ionien lukumäärällä (natriumkloridille kerroin 1 ja kalsiumkloridille kerroin 2)

Kiintoaineiden vertailu: $3,423/2,703 = 1,266 \rightarrow 26\%$ eli natriumkloridi on tällä tarkastelulla 26 % tehokkaampaa. Huomattavaa on kuitenkin, että kalsiumkloridi vapauttaa liuotessaan merkittävästi lämpöä, joka parantaa sen liukkaudentorjuntatehoa.

Liuoksesta vapautettujen ionien lukumäärä saadaan vastaavasti. Liuoksen massa on 100 g:

Yhdiste	g suolaa	mol suolaa (1)	mol ioneja (2)	mol kloridi-ioneja (3)
CaCl ₂ (32 m-%)	32	0,288	0,865	0,577
NaCl (23 m-%)	23	0,394	0,787	0,394

- (1) Suolan moolimäärä saadaan jakamalla suolan massa sen moolimassalla (*M*).
- (2) Ionien moolimäärä saadaan kertomalla (1) ionien lukumäärällä (natriumkloridille kerroin 2 ja kalsiumkloridille kerroin 3)
- (3) Kloridi-ionien moolimäärä saadaan kertomalla (1) kloridi-ionien lukumäärällä (natriumkloridille kerroin 1 ja kalsiumkloridille kerroin 2)

Liuosten vertailu: $0,865/0,787 = 1,099 \rightarrow 10\%$ eli 32-prosenttinen kalsiumkloridiliuos on n. 10 % 23-prosenttista natriumkloridiliuosta tehokkaampaa.

Koska kalsiumkloridi vapauttaa kolme ionia ja natriumkloridi kaksi ionia, tarvitaan saman sulamispisteen aleneman saavuttamiseksi *kalsiumkloridia 2/3 natriumkloridin moolimäärästä*.

Jos ioneja on 1 mol, lasketaan edellä esitetty lasku toiseen suuntaan:

Yhdiste	mol ioneja	mol suolaa (1)	g suolaa (2)	g liuosta (3)	mol kloridi-ioneja (4)
CaCl ₂	1	0,333	37,0	115,6	0,667
NaCl	1	0,5	29,2	127,0	0,5

- (1) Liuoksen sisältämän suolan moolimäärä saadaan jakamalla ionien moolimäärä ionien lukumäärällä (natriumkloridi: 2 ja kalsiumkloridi: 3)
- (2) Liuoksen sisältämän suolan massa saadaan kertomalla (1) moolimassalla (*M*)

- (3) Liuoksen massa saadaan jakamalla (2) liuoksen pitoisuudella (natriumkloridil: 23 m-% ja kalsiumkloridi: 32 m-%)

Kun verrataan saman sulamispisteen aleneman saavuttamiseksi tarvittavien liuosten massamääriä, nähdään, että kalsiumkloridia tarvitaan n. 10 % ($127,0/115,6=1,099$) vähemmän (vrt. edellinen lasku).

Laskusta nähdään myös, että saman sulamislämpötilan aleneman saavuttamiseksi, **32-prosenttinen kalsiumkloridiliuos vapauttaa n. 33 % enemmän kloridi-ioneita kuin 23-prosenttinen natriumkloridiliuos** ($0,677/0,5=1,33$).

Laskuissa on käytetty seuraavia moolimassoja:

$$M_{\text{CaCl}_2}=110,99 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{NaCl}}=58,43 \text{ g/mol}$$

**LIITE 3 KALSIUMKLORIDIN VAIKUTUS
KATUPÄÄLLYSTEEN KITKAAN - KOEALUEET****Koealueet:**

- al1 Kuiva käsittelemätön päällyste (referenssi)
- al2 Vedellä kasteltu päällyste
- al3 5 % kalsiumkloridiliuoksella kasteltu päällyste
- al4 15 % kalsiumkloridiliuoksella kasteltu päällyste
- al5 32 % kalsiumkloridiliuoksella kasteltu päällyste
- al6 Lakaisutuotteella hiekoitettu ja lakaistu päällyste, kostutuksena käytetty vettä
- al7 Lakaisutuotteella hiekoitettu ja lakaistu päällyste, kostutuksena käytetty 5 % kalsiumkloridiliuosta
- al8 Lakaisutuotteella hiekoitettu ja lakaistu päällyste, kostutuksena käytetty 15 % kalsiumkloridiliuosta
- al9 Lakaisutuotteella hiekoitettu ja lakaistu päällyste, kostutuksena käytetty 32 % kalsiumkloridiliuosta

LIITE 4 YHDISTEIDEN KEMIAALLISIA OMINAISUUKSIA

Taulukko 1 Kalsiumkloridin, kidevedellisen kalsiumkloridin ja natriumkloridin kemialliset ominaisuudet:

Ominaisuus	CaCl ₂	CaCl ₂ ·6H ₂ O	NaCl
Atomipaino (g/mol)	111	219	58
Koostumus (% CaCl ₂)	100	51	100
Kloridipitoisuus (% Cl)	64	32	61
Liukenemislämpö (kJ/mol)	-81	+20	+4

Suolan kloridipitoisuus (p_{Cl}) on laskettu atomipainojen suhteen perusteella. Esimerkiksi kidevedettömän kalsiumkloridin kloridipitoisuus (%) lasketaan seuraavasti:

$$p_{Cl} = \frac{M_{Cl^-}}{M_{CaCl_2}} \cdot 100\% = \frac{2 \cdot 35,5}{111} \cdot 100\% \approx 64\%$$

Liukenemislämmöt on saatu liitteestä 1.

Seuraavassa taulukossa (Taulukko 2) on esitetty liukkaudentorjunnassa käytettävien yhdisteiden kemiallisia ominaisuuksia. Suomessa kalsiumkloridia käytetään liukkaudentorjunnassa vain liuksena, mutta kiinteä kalsiumkloridi on otettu vertailun vuoksi mukaan.

Taulukko 2 Liukkaudentorjunnassa käytettävien yhdisteiden kemiallisia ominaisuuksia.

Ominaisuus	Kiinteä CaCl ₂	32-p% CaCl ₂ -liuos	Kiinteä NaCl	23-% NaCl-liuos
Koostumus (% CaCl ₂ tai NaCl)	77	32	97	23
Vesipitoisuus (% H ₂ O)	23	68	3	77
Kloridipitoisuus (% Cl)	49	20	59	14

Yhdisteiden kloridipitoisuudet on laskettu taulukossa 1 ilmoitettujen tietojen avulla kertomalla puhtaan kidevedettömän suolan kloridipitoisuus yhdisteen suolapitoisuudella. Esimerkiksi kiinteän kalsiumkloridin kloridipitoisuus lasketaan seuraavasti:

$$p_{Cl} = 64\% \cdot 77\% \approx 49\%$$

ISSN 1457-9871
ISBN 951-803-768-X
TIEH 3201014