

論文 凍結防止剤溶液が浸透したモルタルのスケーリング劣化の一考察

高科 豊^{*1}・宮本 文穂^{*2}

要旨: 凍結防止剤溶液が滞水状態にあるモルタルの含浸性は、その溶液濃度・溶液温度やモルタル配合比によって、大きく異なる。また一度、凍結防止剤溶液が浸透したモルタルは、引続く次の期間の雨水などの水分が新たに供給されると、含浸水分量の増加を生じ、初期のスケーリング（欠陥）に結びつく可能性が考えられる。特に、塩化カルシウム溶液に浸漬する場合、塩化ナトリウム溶液に比べて、その影響を多く受け、スケーリング量は著しく大きくなる。また、浸漬による質量変化などの履歴をニューラルネットワーク上に学習させて、その感度解析による推論値から、実験値の考察の一助とすることができる。

キーワード: 凍結防止剤, 含浸性, スケーリング（欠陥）, ニューラルネットワーク

1. はじめに

寒冷少雪地域におけるコンクリート構造物への凍結防止剤（融雪・融氷剤）散布による影響が、近年問題視されている。コンクリートなどへの凍結防止剤の影響は、凍結防止剤を含んだ溶液の滞水下にコンクリートが浸漬されることによるその組織の変化や残存する溶液の成分の蓄積などが原因の一つと考えられる¹⁾。

本論文では、モルタル供試体を対象として、凍結防止剤（塩化カルシウム・塩化ナトリウムを対象）溶液の浸漬の状態による含浸水分量の変化を検討する。また、引続く次の期間の雨水などを想定した新たな水分供給としての浸漬の状態に供試体を移行することで、変化する含浸水分量の履歴を継続的な視点から関連させて、凍結融解作用によるスケーリングとの関係性を検討する。なお、実験結果はニューラルネットワーク上に要因とともに学習させて、感度解析による系統的な結果の整理を行った。

2. 実験概要とデータ整理

2.1 実験計画

供試体は4×4×16cmのA Eモルタル供試体で、

配合比W/C = 0.55, 0.65, 0.75 の3種である。なお、S/Cは順に、2.4, 3.2, 4.0 である。また、フロー値は 180±5, 空気量は 8±2% である。使用材料は、早強ボルトランドセメント、室木島除塩海砂、アニオン系界面活性剤を使用した。表-1に実験の計画とその内容（各溶液浸漬の工程・溶液種別・気中乾燥の種別・凍結融解作用の有無・観測数）を示す。実験は表中の温度・湿度条件のもと、供試体を材齢1日で脱型、7日まで気中養生を施した。その後、表中の計画内容に基づき、浸漬実験を展開した。なお、劣化の作用は水中凍結・水中融解方式（最低凍結温度-25℃, 最高融解温度20℃ [温度管理は冷媒温度, 凍結2時間, 融解2時間: 1サイクル]）で、25サイクル実施した。なお、各経過履歴での質量変化状況は0.1g感度で、気中乾燥時を除き、7日間隔において観測した。

2.2 質量変化履歴に関するニューラルネットワークでの学習

気中養生状態・凍結防止剤溶液の浸漬状態・通常水の浸漬状態・凍結融解作用状態における一連の変化する質量は脱型時質量（材齢1日）の相対値 [質量変化率: 脱型時質量に対する各

*1 神戸市立工業高等専門学校助教授 都市工学科 工修（正会員）

*2 山口大学教授 工学部知能情報システム工学科 工博（正会員）

表-1 実験計画（浸漬工程・浸漬溶液種別・気中乾燥の種別・凍結融解作用条件・観測数）

系統 番号	凍結防止剤 溶液浸漬	通常水 浸漬	浸漬溶液, 気中乾燥の種別						凍結融解 作用	観測数	
			I	II	III	IV	V	VI			VII
1	7 → 28	28 → 56			○	○			○	有	[10(2)] × 3
2		7 → 56	○	○						有	[10(2)] × 3
3	7 → 28	28 → 49			○					有	[10(3)] × 3
4		7 → 49	○							有	[10(3)] × 3
5	7 → 45	45 → 49							○	有	[11(3)] × 3
6	7 → 28				○					有	[7(3)] × 3
7		7 → 28	○							有	[7(3)] × 3
8	7 → 21	21 → 28			○					有	[9(5)] × 3
9	7 → 21						○	○		無	[4(2)] × 3

溶液浸漬の数字は材齢(日) ○: 該当
を示す

()内は気中乾燥
時の観測数

浸漬溶液, 設置温度, 気中乾燥時の種別 (A: 湿度95%以上, B 湿度85%以上)

- I 通常水浸漬 (+20±3℃, A)
- II 通常水浸漬 (+20±3℃, B)
- III 塩化カルシウム20%溶液浸漬 (+20±3℃, A)
- IV 塩化カルシウム20%溶液浸漬 (+20±3℃, B)
- V 塩化ナトリウム20%溶液浸漬 (+20±3℃, B)
- VI 塩化カルシウム30%溶液浸漬 (+20±3℃, A)
- VII 塩化カルシウム30%溶液浸漬 (+20±3℃, B)
- VIII 塩化カルシウム30%溶液浸漬 (-25℃, A)
- IX 塩化カルシウム30%溶液浸漬 (-25℃, B)

時点の質量変化率百分率]として捉え, すべて同一のニューラルネットワーク上で学習した。

この学習の目的は実験要因による質量の変化をユニット感度として統一して扱い, 実験工程全体の履歴の概観を感度分析から系統的にみるためである。なお, 使用ネットワークの構成は, 入力ユニットとして, W/C, 気中乾燥の種別, 材齢, 気中状態日数, 通常水浸漬日数, 20%塩化カルシウム溶液(常温)浸漬日数, 20%塩化ナトリウム溶液(常温)浸漬日数, 30%塩化カルシウム溶液(低温)浸漬日数, 30%塩化カルシウム溶液(常温)浸漬日数, 凍結・融解作用の10ユニットである。出力ユニットは各時点の質量変化率である。中間層は1層・10ユニットで, 計算のアルゴリズムは誤差逆伝播法である。

3. 実験結果及びその考察

3.1 質量変化履歴の学習結果の検討

図-1に実験の工程全体で得られた質量変化率の実験値とその推論値の関係性を示す。今,

実験全データ数378の累積二乗誤差の大きさがほぼ一定値に収束した段階で, 質量変化率における実験値と推論値に相対的關係がみられたので, 実測の実験結果とともに, ネットワークによる推論値を参考に, 考察を進める。なお, 図-1中には, 気中乾燥時の種別A, Bの区分を示す場合であるが, 誤差がある特定の要因に

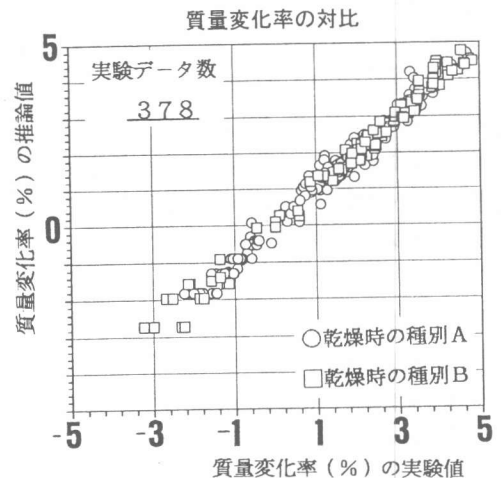


図-1 質量変化率(%)の学習結果

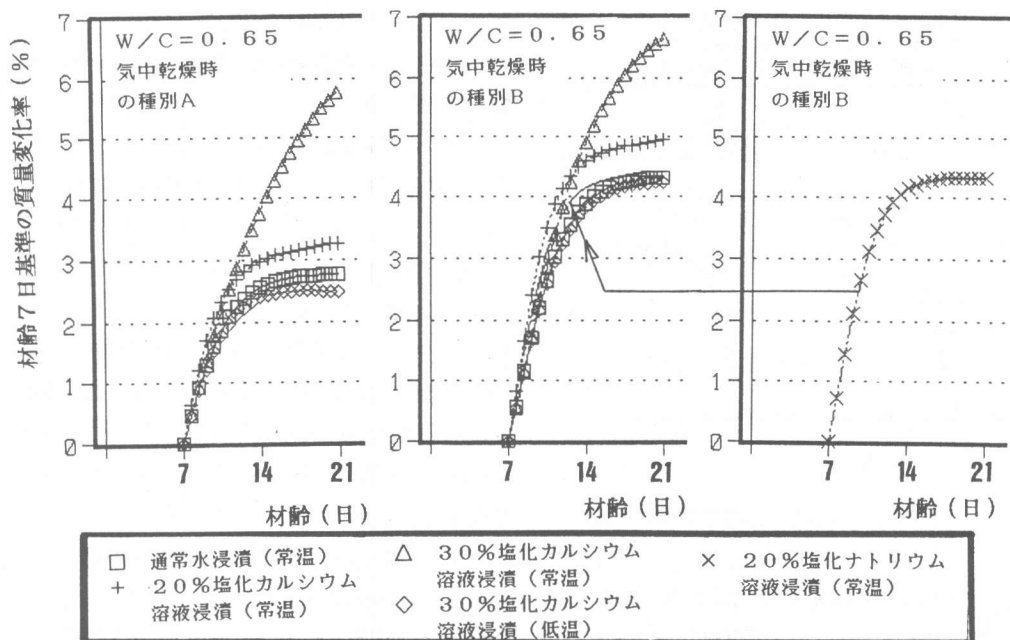


図-2 浸漬溶液の種類と質量変化率(材齢7日基準に換算したもの)の推移(推論値)

のみ偏る傾向は見られなかった。

3.2 凍結防止剤溶液浸漬の種類からみた検討
 気中乾燥後の供試体を材齢7日から、各条件の凍結防止剤溶液および通常水に浸漬した場合の質量変化の推移(材齢7日基準)を図-2に示す。これより、塩化カルシウムの溶液濃度(常温)が20%から30%に変化するとともに、質量の増加傾向が著しく大きいものとなった。特に30%の場合、材齢14日以降に、供試体エッジ部に多くのひび割れが観察できた。また、浸漬溶液やモルタルの表層部には、多くの白い析出物を確認することができた。また、 -25°C のフリーザー内で、30%塩化カルシウムの溶液に浸漬した場合においては、質量の増加が著しく鈍化した傾向を示し、ひび割れが生じることもなかった。低温設置の場合、モルタルに内存する水分が一部凍結し、温度収縮とともに、空隙の容積を減少させるためと考える。また、溶液の粘性度も温度低下とともに、高くなると思われる。20%の塩化ナトリウム溶液(常温)の場合は、同濃度・同温度の塩化カルシウム溶液に比べて、若干質量増加量が小さく、浸漬

初期の段階での含浸が顕著にみられた。また、気中時の乾燥種別においては、設置湿度の低いBの場合の方がAの場合に比べ、各凍結防止剤溶液および通常水浸漬の含浸量がすべて大きくなる結果となったが、相対的な浸漬溶液の含浸量の種別による序列は、A・Bともに、同様なものとなった。

以上のことから、塩化カルシウム溶液に浸漬した場合、塩化ナトリウム溶液の場合と比較し、含浸量が多くなる傾向にあり、特に20%から30%の高濃度においては、モルタルの化学的劣化による変質を伴い、笹谷、川村らが過去に報告するように、表層からの水酸化カルシウムの溶出や複塩となる生成物の成長が考えられる²⁾。但し、今回、温度については、 -25°C の低温時において、溶液のモルタルへの浸漬含浸量は常温時設置($20 \pm 3^{\circ}\text{C}$)のものに比べて特に少なく、ひび割れや析出物などの劣化の兆候も極めて少ないものとなった。

図-3に水セメントによる質量変化率(%)からみた凍結防止剤溶液のモルタルへの含浸量の比較の結果の一部を示す。今、水セメント比

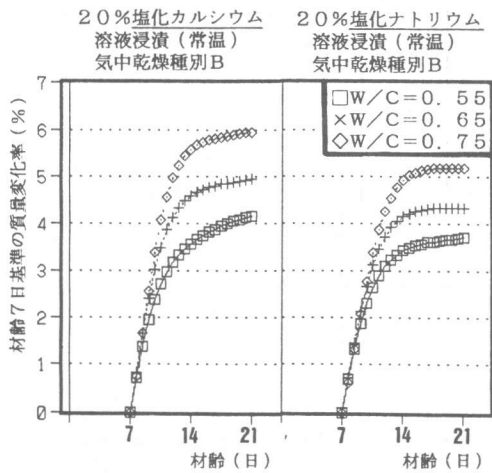


図-3 水セメント比による溶液浸漬の比較

が大きくなるほど、質量の増加は大きく、多くの含浸量が考えられる。この関係は、図-3中に示す20%の塩化カルシウム溶液(常温)・20%の塩化ナトリウム溶液(常温)のみだけに限らず、今回検討した30%塩化カルシウム(低温・常温)においても、すべて同様な傾向を示し、水セメント比が凍結防止剤溶液の浸漬含浸量に大きく影響することがわかる¹⁾。

なお、図-2および図-3は各時点における推論値に基づくものであり、それらが実験値を代表する立場でもあることから、各実験値独自

の結果においても同様な考察となる。

3.3 凍結防止剤溶液の浸漬の状態から通常水浸漬の状態への供試体の移行からみた検討

各供試体の凍結防止剤の溶液浸漬の状態からその継続の段階として、通常水浸漬の状態への移行を考える。今、図-4は、凍結防止剤溶液の滞水状態下において、その成分の蓄積などの影響を受けたものが、雨水などの新たな水分により、どのように質量増加するかを検討する。

図-4内に示す通り、凍結防止剤の溶液浸漬後、通常水浸漬の状態に各供試体を移行すると、明らかにその影響下による含浸水分の増加量を観測することができる。この原因の一つには、モルタル内の溶液濃度を外部からの水分供給によって、その濃度を薄めようとする働きがあるため、その結果として含有水分量の増加が観測されるものと考えられる。図-4内には、各実験の実験値結果とともに、ニューラルネットワークによる推論値を基にした推論線を示すことで、両者間を照合している。すなわち、ニューラルネットワークの各ユニット感度を解析利用することで、実験値の傾向を連続して表現し、他の条件を変化させた比較検討を容易に行うことができることがわかる。また、図-4は20%(常温)の塩化カルシウム溶液と塩化ナトリウム

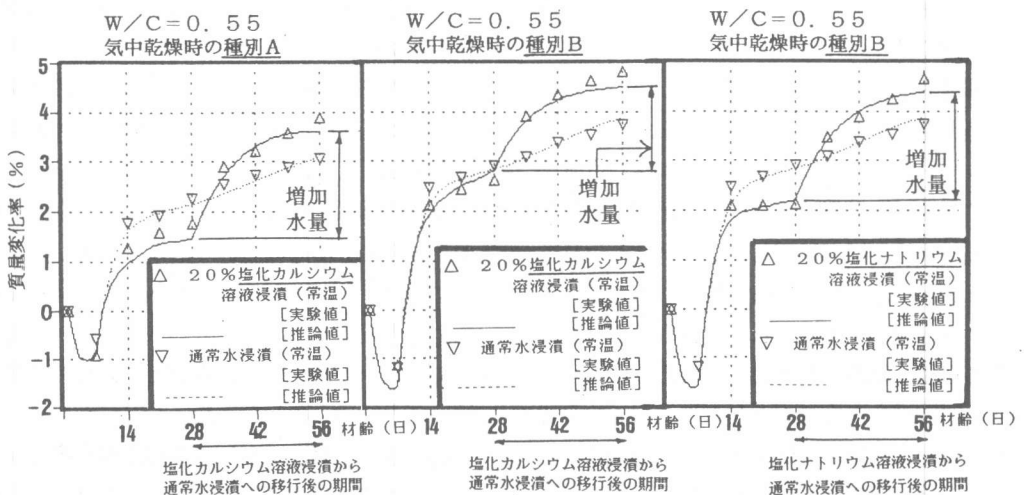


図-4 凍結防止剤の溶液の浸漬の状態から通常水浸漬の状態への移行と含浸水分の増加

溶液浸漬後の通常水への含浸の履歴を比較したものであるが、凍結防止剤の種別に関係なく、含浸水分量の増加現象を観測することができる。

3.4 浸漬状態の移行と含浸水分量の増加

図-5に供試体を凍結防止剤の溶液に浸漬の状態から、通常水浸漬の状態へ移行にともない含浸する水分増加率をまとめたものを示す。今、水分増加率とは、脱型時における供試体質量に対する増加水分質量の百分率を表す。図-5に示すように、水分増加率は、溶液種別、濃度、低温設置・常温設置の各温度の相違に限らず、通常水浸漬状態への移行において、含浸水分量の増加を観測することができる。また、各実験条件をほぼ共通して、水セメント比が小さい方が水分増加率の大きい結果となった。これらは水セメント比が小さくなるとともに、ペーストマトリックス容積の占める割合が増加するために水分増加への影響が大きく現れると考える。また、単なるモルタル空隙特性だけが影響する含浸性ではなく、内蔵する溶液濃度を希釈する

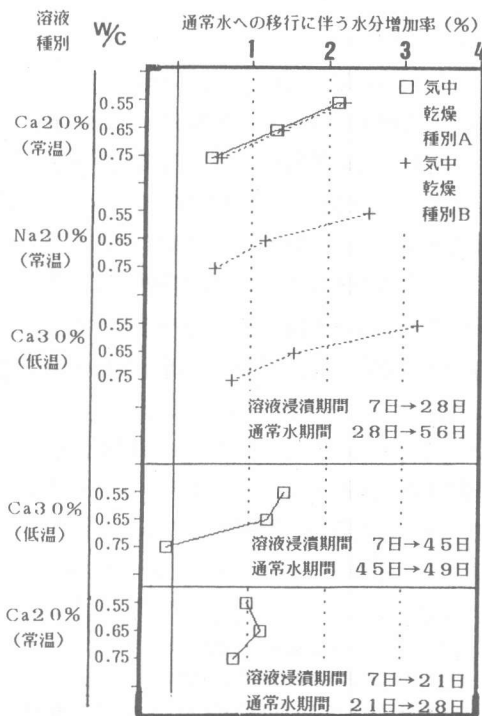


図-5 溶液種別と希釈による水分増加率

働きを伴う浸透特性になるので、その影響も受けるものと考え。また、溶液への浸漬日数や通常水の浸漬日数が長いものほど、水分増加率は大きくなるものと推察される。

3.5 含浸水分量の増加と初期スケーリング率の関係

図-6に、塩化カルシウム溶液2.0%浸漬(常温)の場合の初期スケーリング率と水分増加率の関係を示す。ここで、初期スケーリング率(%)とは、 $[(\text{凍結融解作用前質量} - \text{凍結融解作用後の質量}) / \text{凍結融解作用前質量} * 100]$ を表す。今、図-6に示す通り、水分増加率

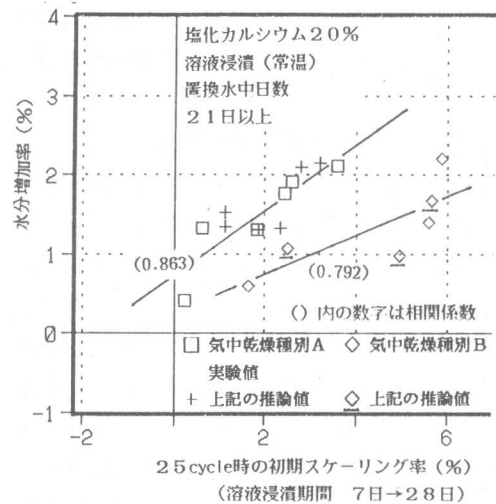


図-6 初期スケーリング率と水分増加の関係

の大きさに比例して、初期段階のスケーリング率(25cycle時)は大きくなるのがわかる。特に、湿度条件から空隙組織の疎な状態が予想される気中乾燥の種別Bの方が、種別Aの場合に比べて、スケーリング率の増加がみられる。すなわち、凍害で問題となる空隙組織の疎・密のあり様とともに、凍結防止剤の溶液浸漬後の通常水浸漬の状態における水分増加分が、表層からの希釈水のため、凍結膨張量に直接関与し、モルタルの組織の破壊につながる重要な働きを持つ可能性があることが示唆できる。なお、図-6内には同条件下のニューラルネットワーク

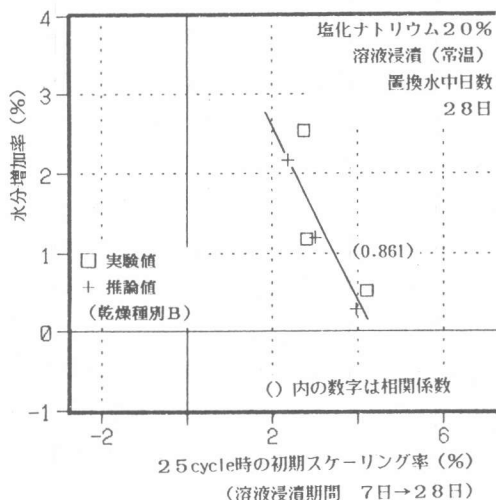


図-7 初期スケール率と水分増加の関係 (塩化ナトリウム20%溶液浸漬の場合)

の推論値を含めた相関係数を付記した。

図-7に、塩化ナトリウム20%溶液浸漬(常温)の場合の初期スケール率と水分増加率の関係を示す。今、同濃度の塩化カルシウム溶液(常温)の場合に比べて、スケール率は大きく減少する。また、塩化ナトリウム溶液の場合、塩化カルシウム溶液とは異なり、水分増加率が小さいほど、すなわち、水セメント比の大きい、モルタル空隙組織の疎な状態ほど、スケール率が大きくなり、水分増加量自体の影響はあまり受けていないように思われる。

塩化カルシウム溶液と塩化ナトリウム溶液の浸漬の影響の本質的な違いは、前者の30%(常温時)のエッジ部のひび割れ発生にみられるように、セメント水和物と溶液間の反応による影響が塩化カルシウムの場合に顕著に考えられ、新たな生成物の関与が空隙組織構造にも影響し、希釈水増加とともにスケールを増大させるものとする。

図-8に、塩化カルシウム30%溶液浸漬(低温)の場合の初期スケール率と水分増加率の関係を示す。今、塩化カルシウム20%(常温)の場合と比べると、同30%(低温)の場合、濃度が高いにも関わらず、スケール

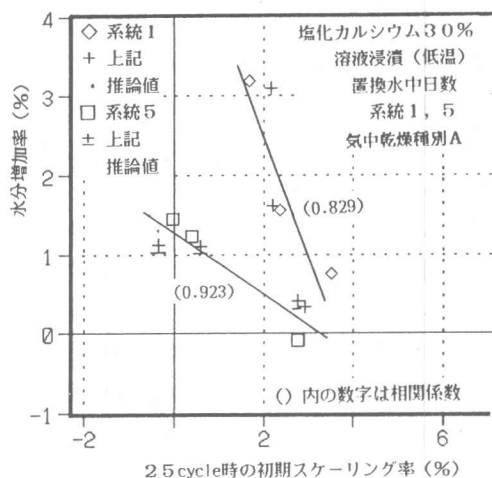


図-8 初期スケール率と水分増加の関係 (塩化カルシウム30%低温浸漬の場合)

率は極めて小さい。これは低温時においては、セメント水和物と反応する生成物量も少なく、モルタル空隙の疎な状態ほど、スケール率が大きくなると考える。

4. まとめ

- (1) 高濃度の塩化カルシウムや塩化ナトリウム溶液の滞水下に存在するモルタルは、雨水などの新たな水分の供給により、内部の溶液濃度を希釈する含浸水分量の増加が存在し、初期段階のスケールに結びつく可能性がある。
- (2) 高濃度の塩化ナトリウム溶液(常温時)に浸漬するモルタルは、同濃度の塩化カルシウム溶液(常温時)とは異なり、新たな水分供給によるスケール率は半減する。
- (3) 浸漬状態におけるモルタル質量変化などの時間経過の履歴をニューラルネットワーク上に学習させ、推論値を連続的にみることによって実験値の考察の一助とすることができる。

参考文献

- 1) 日本コンクリート工学協会：融雪剤によるコンクリート構造物の劣化研究委員会報告書・論文集，1999.11
- 2) 笹谷輝彦・鳥居和之・川村満紀：塩化カルシウム溶液によるコンクリートの化学的腐食，第49回セメント技術大会講演集，pp.856-861、1995.5