

〈一般研究課題〉 凝集挙動を制御したケイ酸ゲルによる  
実構造物コンクリートの延命化に関する研究  
助成研究者 名古屋工業大学 吉田 亮



## 凝集挙動を制御したケイ酸ゲルによる 実構造物コンクリートの延命化に関する研究

吉田 亮  
(名古屋工業大学)

Improvement of water absorption resistance and mechanism on  
the hardened cement paste by impregnation of colloidal silica

Ryo Yoshida  
(Nagoya Institute of Technology)

### Abstract :

The purpose of this study is to examine that there is a gel produced by mixing colloidal silica, which is silicate surface penetrants (CS) and calcium hydroxide ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) in the pore of hardened cement. In the case where the CS concentrations were 60-100% since the absolute value of zeta potential was small, the dispersion stability of silica particles was unstable, and the particles would tend to be easily aggregated. Supplying  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  into the CS, the gel was produced with a small three-structure network, which could not easily swell with solvent. On the other hand, in the case where CS concentrations were 10-50% since the absolute value of zeta potential was large, the dispersion stability of silica particles was good, and the particles would tend to be dispersed. Supplying  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  into the CS, the gel was produced with a large three-structure network, which could easily swell with solvent. The produced gels provided water absorption resistance because they were all large enough to close the pore of hardened cement.

### 1. はじめに

供用年数が50年を超えるコンクリート構造物の増加に伴い、効率的な維持管理が課題<sup>1)</sup>となっており、様々な技術向上が探求されている。維持管理技術のなかでも経済性・作業性に優れている表面含浸工法はその課題の対応策として有効な手段の一つである<sup>2)</sup>。表面含浸工法に使用される表面

含浸材のケイ酸塩系表面含浸材には、ケイ酸ナトリウムにより結晶質の水ガラスを生成するものと、コロイダルシリカを主成分とし水酸化カルシウムと反応することでセメント硬化体に近い物質を生成し、空隙を充填するものがある<sup>3)</sup>。ただし、ケイ酸塩系表面含浸材は空隙を緻密化するが、完全に空隙を閉塞することはできないため、吸水抵抗性の向上は一般的にシラン系表面含浸材の撥水効果に比べて期待されていない。

一方で、著者らのこれまでの検討では、ケイ酸塩系表面含浸材を塗布したときの吸水抵抗性が、シラン系表面含浸材を塗布したときよりも向上する結果となる場合があることを確認している<sup>4)</sup>。この実験では水酸化カルシウムを塗布した後にコロイダルシリカを塗布している。このとき塗布の間に30分または90分の乾燥時間が設けられており、乾燥時間30分の吸水率(CH+CS30)と乾燥時間90分の吸水率(CH+CS90)に大きな違いがみられた(図1)。塗布した材料は同じであることから、この吸水率の大きな違いは乾燥時間によると考えられる。乾燥時間が長い90分のとき、空隙内には乾燥した水酸化カルシウムが壁面に存在しており、そこにコロイダルシリカが塗布されると、既往の研究の通り<sup>3)</sup>、吸水抵抗性には寄与しないセメント硬化体に近い物質が生成したと考えられる(図2)。一方で、乾燥時間が短い30分のとき、空隙内には最初に塗布した水酸化カルシウムが液体として残っており、液相中でコロイダルシリカと混合し、分子量の大きな凝集ゲルを生成することで、吸水抵抗性の向上がもたらされたと仮説を立てた(図3)。

図4に本研究で考えるコロイダルシリカと水酸化カルシウムの混合によるゲル化のメカニズムを示す。コロイダルシリカは塩基性条件下において、シラノール基の脱プロトンが進行するため、シリカ粒子の表面は負に帯電し、電気二重層を形成する<sup>5)</sup>。この電気二重層を有したシリカ粒子同士のイオンの反発により、シリカ粒子は水溶媒中に分散したシリカゾルの状態で存在する。ここに2価のカチオンである $\text{Ca}^{2+}$ が供給されると、シリカ粒子間のイオンの反発は緩和され、電気二重層は

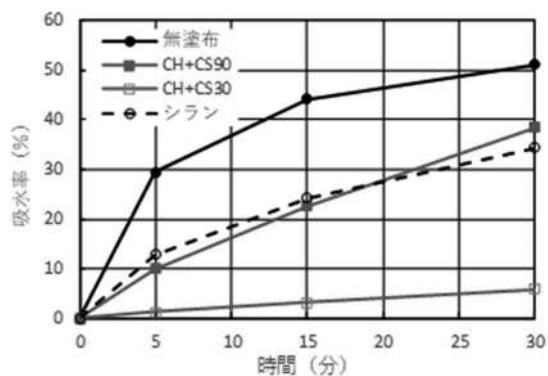


図1. ケイ酸ゲルを生成させた劣化モルタル供試体における吸水抵抗性<sup>4)</sup>

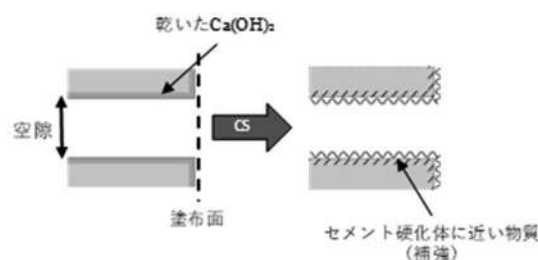


図2.  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CS}$  (90分乾燥)<sup>4)</sup>

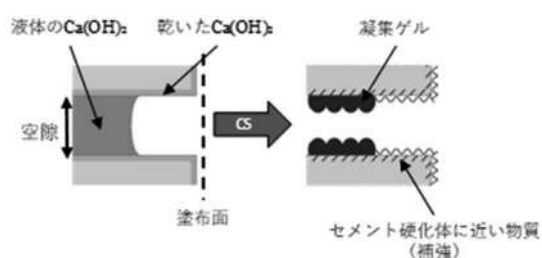


図3.  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CS}$  (30分乾燥)<sup>4)</sup>

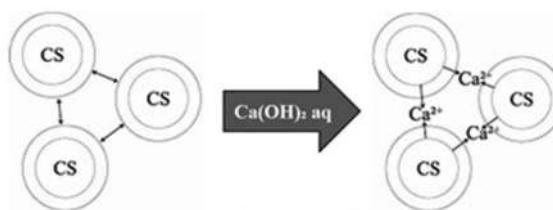


図4. ゲル化メカニズムのイメージ

圧縮される<sup>6)</sup>。その結果、Iler<sup>7)</sup>により提唱されているようにCa<sup>2+</sup>を介してシリカ粒子間の架橋が行われ、凝集することで、コロイダルシリカはゲル化する。

この液相中で生成された凝集ゲルは三次元網目構造を形成しており<sup>5)</sup>、この網目の中に溶媒を取り込むことで膨潤することができる<sup>と述べられている</sup>。このように生成されたゲルが、空隙内において水を取り込んだとき、膨潤し、空隙を閉塞することで、吸水抵抗性が向上したと推察する。

本研究では、セメント硬化体の空隙内における液体の水酸化カルシウムとコロイダルシリカの混合によってゲルが生成する仮説について、試験管内における混合実験により確認し、コロイダルシリカと生成したゲルのゼータ電位や粒子径を計測することで、ゲルの生成メカニズムを明らかにすることを目的とした。

## 2. 実験概要

### 2.1 使用材料および試料の作製

コロイダルシリカ (pH 11.5) を主成分とする水溶液 (以下、CS) と飽和水酸化カルシウム水溶液 (以下、Ca(OH)<sub>2</sub>) を使用した。Ca(OH)<sub>2</sub> は、脱イオン水 100 g の溶媒に対して、溶解度を超える程度の固体の水酸化カルシウムを溶かし、3日以上静置した後、その上澄み液を使用した。

### 2.2 Ca(OH)<sub>2</sub> と CS の混合方法

表1にCa(OH)<sub>2</sub>とCSの混合比率の組合せを示す。既往の研究<sup>4)</sup>より、セメント硬化体の空隙内にCa(OH)<sub>2</sub>が液体として存在していることを想定して、試験管内にCa(OH)<sub>2</sub>を5mLはかりとった。CSとCa(OH)<sub>2</sub>のゲル化の条件を検討するために、市販のCS (MS-90) を濃度100%として、10%刻みで濃度を下げた溶液を5mLを注いだ。なお、CSは試験管壁面を伝うように注いだ。

表1. Ca(OH)<sub>2</sub>とCSの混合比率

試料名	Ca(OH) <sub>2</sub>	CS	CSの濃度
CHCS100	5 mL	5 mL	100%
CHCS90			90%
CHCS80			80%
CHCS70			70%
CHCS60			60%
CHCS50			50%
CHCS40			40%
CHCS30			30%
CHCS20			20%
CHCS10			10%

### 2.3 Ca(OH)<sub>2</sub> と CS の混合方法

Ca(OH)<sub>2</sub>とCSの混合によるゲルの生成状況、ゲル化のメカニズムを考察するために、各種評価試験を行った。

#### (1) 電気泳動光散乱法によるゼータ電位試験

10%刻みに濃度を変えたCSの分散安定性を評価するためにそれぞれのゼータ電位を測定した。ゼータ電位は粒子の表面電荷がイオンに影響を及ぼす限界部分における電位であり、粒子の分散安定性の指標とされる。一般に、ゼータ電位の絶対値が0に近づくときシリカ粒子は凝集し、絶対値が大きいときシリカ粒子は分散安定性が良好であると評価され、分散安定性のしきい値は±30mVであるとされている<sup>8)</sup>。ゼータ電位の測定にはMalvern社製ゼータサイザーを使用した。

#### (2) 動的光散乱による粒子径試験

動的光散乱法による粒子径の評価には、Malvern社製ゼータサイザーを用いて、CSと混合したCHCSの各濃度における粒子径 (体積基準) を測定した。粒子径分布には体積または個数を基準とする場合があり、セメント硬化体の空隙の閉塞には粒子の数 (個数基準) よりも、体積が重要であると考え、体積基準により評価した。なお、粒子径測定範囲は0.3~10000nmである。

### (3) レーザー回折法による粒子径試験

ゼータサイザーの測定範囲を超える粒子径が10000nm以上のCHCSの場合、正確に粒子径を測定することができないため、レーザー回折法を用いたMalvern社製マスターサイザーを使用した。なお、粒子径測定範囲は、10nm～3500 $\mu$ mである。

## 3. 実験結果

### 3.1 試験管内での混合

#### (1) Ca(OH)<sub>2</sub>とCSの混合過程

図5にシリカ粒子の数を最も多く含む濃度100%のCSとCa(OH)<sub>2</sub>の混合過程を示す。過程(a)は、はかりとったCa(OH)<sub>2</sub> 5mLである。過程(b)のとき、CSを約1mL注ぐと、ゲルが沈殿した。過程(c)のとき、沈殿して試験管の底面に堆積したゲルが液面まで達する。過程(d)のとき、余剰のCSは試験管の底面へ向かい、生成された直後のマイクロなゲル<sup>9)</sup>は、注がれたCSの対流により、液面へと押し上げられた。過程(e)のとき、生成されたマイクロなゲルが液面に集中し、ゲル同士が近づき、互いに架橋することで、大きなゲルへと成長し<sup>9)</sup>、試験管にはりついたと考えられる。

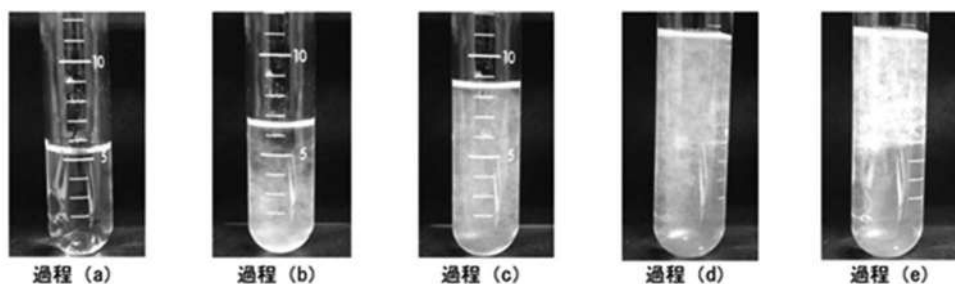


図5. Ca(OH)<sub>2</sub>とCSの混合過程

#### (2) 各濃度における混合状況

図6～9にCSとCa(OH)<sub>2</sub>を混合した直後、1日後、1週間後、1か月後の試験管内の様子をそれぞれ示す。左端が濃度10%のCSとCa(OH)<sub>2</sub>の混合したCHCS10、右端が濃度100%のCSとCa(OH)<sub>2</sub>の混合したCHCS100、その間はCSの濃度を10%刻みでCHCS90～20である。各濃度において白濁したゲルの生成が確認された。

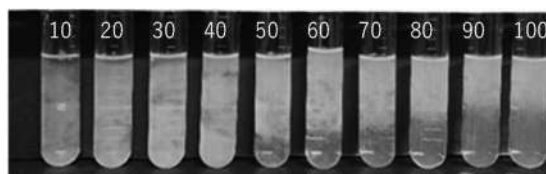


図6. ゲルの様子(混合直後)

#### (3) 各濃度における混合

上述の混合過程を踏まえると、CHCS100～50では、過程(a)～(e)まで進行しており、CHCS40～10では、過程(c)まで進行している。このことからCHCS100～50における白色透明の液体は未反応のCSであり、CHCS40～10における透明な液体はCa(OH)<sub>2</sub>であると考えられる。よって、飽和水溶液であるCa(OH)<sub>2</sub>と同量のCSを用いてゲルを生成するとき、CSの濃度50～40%の間に過不足なく凝集する濃度条件があるといえる。



図7. ゲルの様子(1日後)



#### (4) ゲルの構造の違い

試験管内に生成されたゲルは、CHCS100～10において、色と体積が異なることから、同一のゲルではないと考えられる。このような違いが生じた要因として、既往の研究より<sup>10)</sup>、CSの濃度が関係していると考えられる。

CSの濃度が濃いCHCS100～50では、ゲルの三次元網目構造同士の絡みが生じることで膨潤しにくいゲルとなり、白濁が濃くなったと考えられる。



図8. ゲルの様子(1週間後)

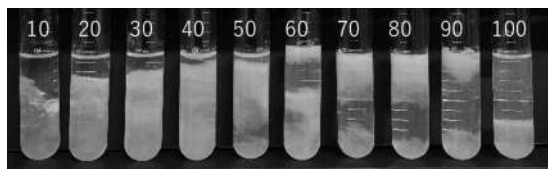


図9. ゲルの様子(1か月後)

一方で、CSの濃度が薄いCHCS40～10において、CSの濃度が薄くなっているのに対して、生成したゲルの体積が大きくなっている。これはゲルの三次元網目構造の形成が不完全であるため、網目サイズが大きくなり、より多くの溶媒を取り込むことができたからであると考えられる。ただし、ゲル化が不完全であるため、白濁の色は薄い。CHCS10の混合直後から1か月後までを比較すると、体積が収縮していることから、ゲルの自重による圧密により、取り込んだ溶媒を排出していると考えられる。

#### 3.2 コロイダルシリカのゼータ電位

図10に各濃度におけるCSのゼータ電位を示す。CSの濃度100～60%の場合は、ゼータ電位のピークが-25 mV付近に位置する。一方で、CSの濃50～10%の場合は、ゼータ電位のピークは-35 mV付近に位置する。一般にゼータ電位の絶対値が0に近づくと凝集しやすくなることから、CSの濃度が100～60%のときには、CSの濃度が50～10%のときよりも凝集しやすい傾向にあるといえる。

図11にCSの各濃度におけるゼータ電位の平均値(測定回数3回、ばらつきは±4 mV以内)を示す。図の傾向をみると、CSの濃度とゼータ電位の絶対値の関係は以下の4つに区分することができると

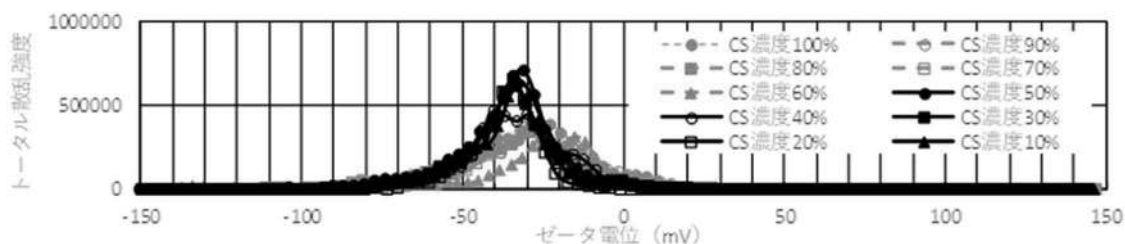


図10. 各濃度におけるCSのゼータ電位の分布

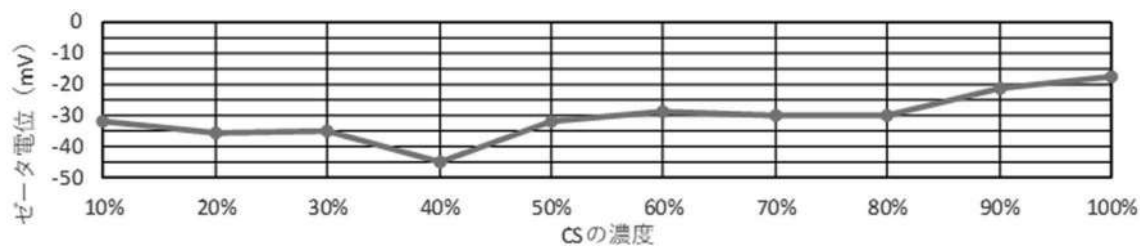


図11. 各濃度におけるCSのゼータ電位

考えられる。1つ目はCSの濃度100～90%において、CSの濃度100%のとき、ゼータ電位の絶対値は最も小さく、そこからゼータ電位の絶対値は20mVまで増加した。2つ目はCSの濃度80～60%において、ゼータ電位の大きさは濃度によらず30mV程度で一定となった。3つ目はCSの濃度が50～40%において、ゼータ電位の絶対値は45mVに達し、極大値となった。最後にCSの濃度が30～10%において、再びゼータ電位の絶対値は減少し、35mV程度になった。

上に示した濃度区分におけるシリカ粒子の分散安定性を検討する。一般に粒子の分散安定性に関するゼータ電位のしきい値は±30mVである<sup>8)</sup>ことを基準とすると、CSの濃度100～60%のとき、ゼータ電位の絶対値が30 mV以下であり、シリカ粒子の分散性は不安定、つまり、凝集しやすい状態となり、CSの濃度50～10%のとき、ゼータ電位の絶対値が30 mVより大きく、シリカ粒子の分散安定性は良好、つまり、分散しやすい状態である。

上に示した分散安定性をもとにゲルの生成条件について考える。分散安定性とゲルの生成には以下のような関係があると考えられる。例えば、CSの濃度100～60%の分散性が不安定な場合、シリカ粒子は近接するため、Ca<sup>2+</sup>が供給されると、溶媒を含みにくい網目の小さなゲルが生成すると考えられる。一方で、CSの濃度が50～10%の分散安定性が良好なシリカ粒子は離れているため、Ca<sup>2+</sup>が供給されると、網目の大きい不完全な三次元網目構造を形成し、水を多く含むゲルが生成されると考えられる。

以下に、ここで考察したゲルの生成条件について、粒子径を測定することによって検証を行う。

### 3.3 粒子径分布

#### (1) CSの粒子径分布

図12にCSの各濃度における粒子径分布を示す。CSの粒子径は濃度による違いはみられず、10～20 nmの粒子が分布していることがわかった。

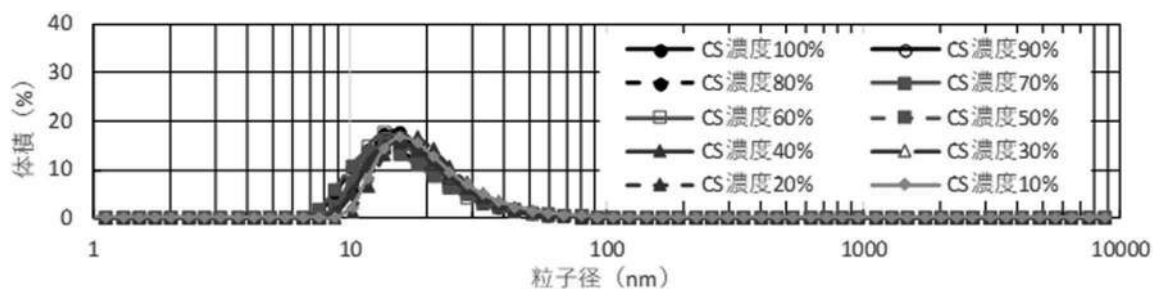


図12. 各濃度におけるCSの粒子径分布

#### (2) 生成したゲルの粒子径分布

3.2においてゼータ電位により4つに区分したCSの濃度区分ごとに生成されるゲルの粒子径について検証を行う。図13にCHCS100～60、図14にCHCS50, 40、図15にCHCS30～10の粒子径分布をそれぞれ示す。

図13において、CHCS100～90の粒子径は10～20nmであることから、CSのピークと類似している。この要因は、測定するとき未反応のCSを検出したからであると考えられる。CHCS80～60の粒子径は15～25nmであり、CHCS100～90の粒子径よりわずかに大きくなった。この粒子径の増加は、CS中のシリカ粒子が密に凝集したことで、溶媒を含みにくいゲルを生成したからであると考えられる。

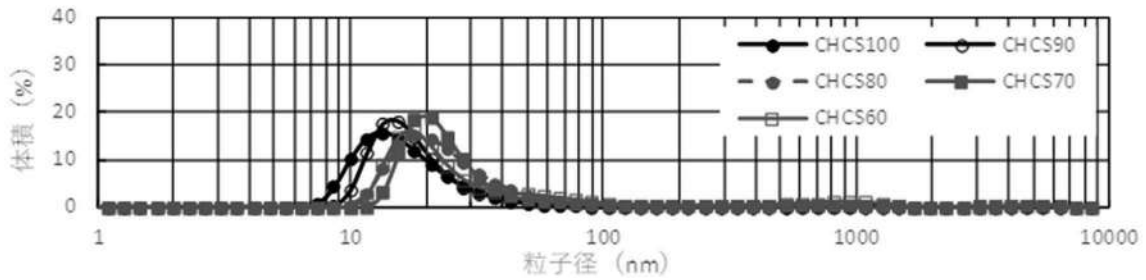


図13. ゲルの粒子径分布(CS濃度100~60%)

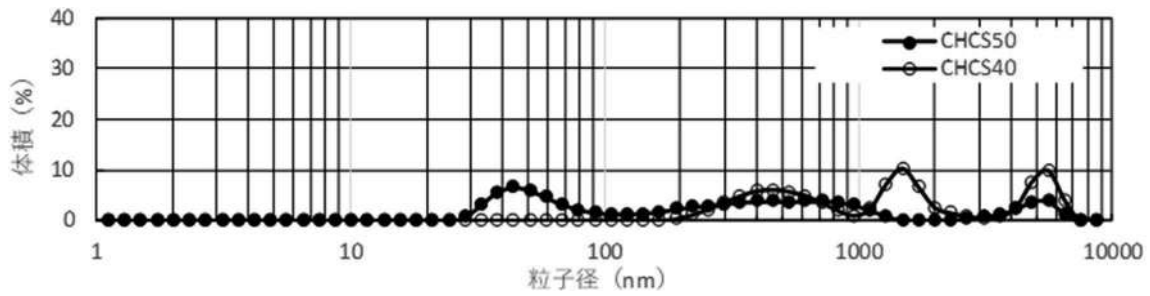


図14. ゲルの粒子径分布(CS濃度50~40%)

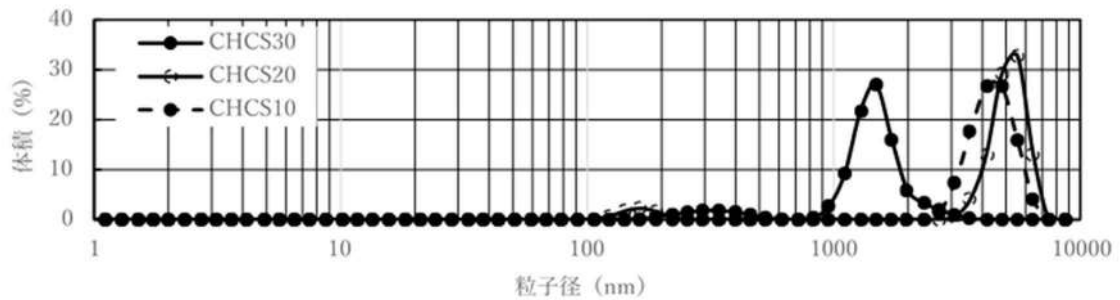


図15. ゲルの粒子径分布(CS濃度30~10%)

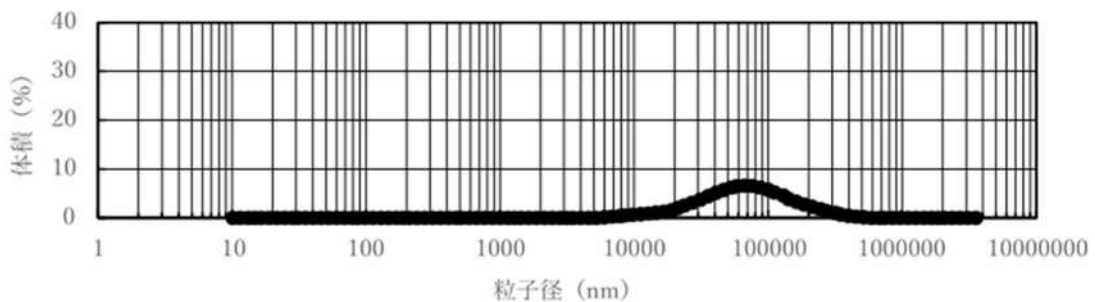


図16. レーザー回折法により計測されたCHCS20の粒子径分布

図14において、CHCS50の粒子径は30~7000nm、CHCS40の粒子径は1000~7000nm、のように検出された粒子径の範囲が大きくなり、複数のピークがみられるようになった。このことから、CSの濃度が50~40%付近に三次元網目構造に多くの溶媒が取り込まれ始めるしきい値があると考えられる。

図15において、粒子径のピークは1000nm以上のピークを示していることから、CSの粒子径と比べると100倍以上に増加していることがわかる。シリカ粒子の数が減少しているのに対して、CHCS30~10の粒子径は大きくなっている。このことから、架橋されたシリカ粒子を網目として、多くの溶媒を取り込んだゲルとなっている可能性がある。ただし、ゼータサイザーによる粒子径の

計測範囲の最大値は10000nmであるため、正確に粒子径を計測できたのはCHCS30のみであり、CHCS20、10は粒子径が1000nmを超えている可能性がある。

そのため、図16にレーザー回折法により計測したCHCS20の粒子径分布を示す。CHCS20の粒子径は4000～10000nmの1つのピークで表されることがわかった。

CSの濃度と、CHCS70とCSCH30の粒子径の関係について考察する。分散性が不安定な凝集しやすい濃度70%のCSとCa(OH)<sub>2</sub>が混合するとき、粒子径がわずかに大きくなったことから、網目構造が絡み合った溶媒を含みにくい密に凝集したゲルが生成される。この密に凝集したゲルは膨潤性が低いと考えられる。一方で、分散安定性が良好な濃度30%のCSとCa(OH)<sub>2</sub>が混合するとき、粒子径が100倍以上大きくなることから、溶媒を含みやすい網目の大きい不完全なゲルが生成される。この不完全なゲルは膨潤性が高いと考えられる。

セメント硬化体の毛細管空隙は数nm～10μmであると報告されている<sup>1)</sup>ことから、生成されたゲルはいずれも空隙を閉塞するには十分な大きさであり、このゲルが空隙内に生成されることで、吸水抵抗性が向上した<sup>4)</sup>と考えられる。

## まとめ

本研究では、セメント硬化体の空隙内において液体のCa(OH)<sub>2</sub>とCSの混合によってゲルが生成する仮説を検証するために、試験管内においてCa(OH)<sub>2</sub>とCSを混合させた。また、このとき生成したゲルの物性について、動的光散乱によりゼータ電位と粒子径を測定し、ゲルの生成メカニズムを明らかにすることを目的とした。以下に、本研究で得られた知見を示す。

- 1) Ca(OH)<sub>2</sub>とCSを液相中で混合させることで、ゲルの生成を確認することができた。混合直後に生成されるゲルはマイクロなゲルで、このマイクロなゲルが互いに架橋されていくことで、ゲルはより大きなものへと成長していくと考えられる。
- 2) CSは濃度によって異なる分散安定性を示すことがわかった。CSの濃度が100～60%の場合、ゼータ電位の絶対値が小さいことから、分散性は不安定となり、凝集しやすい状態となる。一方、CSの濃度が50～10%の場合、ゼータ電位の絶対値が大きいことから、分散安定性は良好となり、凝集しにくい状態となる。
- 3) CSの濃度による分散安定性の違いが要因となり、Ca(OH)<sub>2</sub>と混合したときに生成されるゲルには以下のような違いがみられた。CSの濃度が100～60%の場合、粒子径は10～25nmとなった。このときゲルの三次元網目構造に絡み合い、網目の小さな膨潤しにくいゲルとなったと考えられる。一方、CSの濃度が30～10%の場合、粒子径は1000nm以上となった。このときシリカ粒子同士が離れている不完全な三次元網目構造を形成し、網目が大きいため、より多くの溶媒を取り込むことができる膨潤しやすいゲルとなったと考えられる。
- 4) CSの濃度50～40%の間におけるCa(OH)<sub>2</sub>との混合において、粒子径のピークが複数みられたことから、CSの濃度50～40%の間に網目の小さなゲルを生成する濃度と、網目の大きなゲルを生成する濃度のしきい値がある。
- 5) 生成されたゲルの粒子径は10nm～100μmであり、セメント硬化体内の数nm～10μmの毛細管空隙を閉塞するのに十分な大きさであることから、既往の研究において、吸水抵抗性を向上させた裏付けとなる。



## 参考文献

- 1) 上田隆雄, 宮川豊章: コンクリート構造物の劣化と問題点, 材料と環境59, pp.111-116, 2010
- 2) 山本貴士, 宮川豊章: コンクリート構造物のアップグレード技術総論, 日本材料学会, Vol.60, No.11, pp.1049-1055, 2011
- 3) 植隆太郎, 菅沼美紀, 吉田亮, 加藤諄: 表面含浸材の塗布方法による劣化セメントペーストの改質効果とその機構に関する研究, コンクリート工学年次論文集, 日本コンクリート工学協会, Vol.41, pp.1408-1413, 2013
- 4) 加藤諄, 植隆太郎, 吉田亮: 表面含浸材の組合せによる相互作用が改質効果に与える影響に関する研究, セメントコンクリート論文集, Vol.74, 2021
- 5) 棚橋満, 富田竜也, 長坂章秀, 浅井一輝: 有機/無機ナノコンポジットのフィラー成分としてのシリカナノ粒子凝集構造の事前制御, 粉体工学会誌, Vol.51, No.3, pp.142-152, 2014
- 6) Campen, R. K. , A. K. Pymer, S. Nihonyanagi and E. Borguest : Linking Surface Potential and Deprotonation in Nanoporous Silica : Second Harmonic Generation and Acid/Base Titration, J. Phys. Chem. C, Vol.114, No.43, pp.18465-18473, 2010
- 7) Iler, R. K. : The Chemistry of Silica : Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Bio-chemistry, pp.375-381, Wiley-Interscience, 1979
- 8) 北原文雄, 古澤邦夫, 尾崎正孝, 大島広行: ゼータ電位—微粒子界面の物理化学, サイエンス社, 2012
- 9) 古川英光: ゲルの複雑構造—網目の不均一性と力学物性—, 高分子学会, Vl.54, No.7, pp.458-461, 2005
- 10) 古川英光, 岡田守: 高分子ゲルにおける網目構造の不均一性と膨潤挙動, 日本物理学会講演概要集, Vol.52, No.23, pp.837, 1997
- 11) 後藤孝治: セメントコンクリートの反応モデル解析の研究について, 日本コンクリート工学会, Vol.35, No.2, pp.3-8, 1997