

論文 けい酸塩系表面含浸材におけるけい酸ナトリウムのモル比が生成する C-S-H ゲルの構造に与える影響

山崎 誠志*1・西野 英哉*2・黒岩 大地*3・大嶋 俊一*4

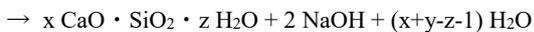
要旨: モル比の異なるけい酸ナトリウム溶液では, MR=2.1~2.7 (MR: モル比 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) までは $\text{Q}^0\sim\text{Q}^2$ の低次構造が支配的であり, MR=2.7 を超えると Q^3 や Q^4 の高次構造が支配的になることがわかった。液相中に存在した Q^2 までの Si 種は, 含浸処理により, Q^3 と Q^4 成分に変化した。けい酸ナトリウムのモル比が低いと, アモルファス成分の生成量が少なく, Q^4 成分の割合も低くなり, C-S-H ゲルの生成が主として起こり, 一方, けい酸ナトリウムのモル比が高くなり, 液相中の Q^4 成分が増加するとシリカゲルのような構造の成分が増加することが明らかになった。

キーワード: けい酸塩系表面含浸材, けい酸ナトリウム, モル比, 改質効果, C-S-H ゲル

1. はじめに

けい酸塩系表面含浸工法は, コンクリート構造物の耐久性向上を目的に, コンクリート構造物の中酸化, 塩害, 凍害あるいは漏水等の対策として用いられる工法である。水共存下でけい酸塩系表面含浸材のけい酸塩とコンクリート中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が反応し, C-S-H ゲルの生成によりコンクリート表層を緻密化することで, コンクリートの劣化因子の侵入を抑制する。

文献では, けい酸塩のモル比 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=1$ を例に, けい酸ナトリウムと水酸化カルシウムの反応式は,



であると解説している¹⁾。このとき, 主成分であるけい酸ナトリウムのモル比が異なれば, けい酸塩系表面含浸材の性能も異なるのではないかと考えられる。けい酸ナトリウムのモル比が異なる場合, けい酸ナトリウムの構造が異なることが予想できる。もし, けい酸ナトリウムの構造が異なれば, 水酸化カルシウムとの反応性の違い, C-S-H ゲルの生成メカニズムの違いなどに影響すると考えられる。これらの影響を評価する場合, 生成した C-S-H ゲルを評価するアプローチがある。代表例として, 金, 北垣らは, セメント硬化体に含まれる水酸化カルシウム量に着目し, 生成した C-S-H ゲルの構造を X 線回折測定 (XRD) および核磁気共鳴分光分析 (NMR) を用いた化学的手法で検討した結果を報告している²⁾。また, 栗村と名和は, ポルトランドセメントの C_3S および C_2S の構造について, X 線回折測定および ^{29}Si 固体 MAS NMR 法を用いた検討を報告している³⁾。これらのように, 化学的アプローチは, C-S-H ゲルの構造を明らかにする有効な手

法である。

共著者である大嶋, 西野, 黒岩は, 異なるモル比 ($\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$) のけい酸ナトリウムによる表面含浸処理したモルタル試験体において, 土木学会基準 JSCE K572 に準拠した透水量試験と塩化物イオン浸透に対する抵抗性試験を行い, けい酸ナトリウムのモル比が, 表面改質効果に影響していることを示唆している。

本論文では, 種々のモル比のけい酸ナトリウムを用いて, 同一条件で調製したけい酸ナトリウムとの反応生成物を回収し, けい酸ナトリウムのモル比と生成したゲルの構造との関係について明らかにすることを目的とする。結晶・非晶質の構造は, X 線回折測定で検討する。また, 液体および固体 NMR 測定によってけい酸ナトリウム溶液および反応生成物の局所構造を調べ, モル比と構造の関係を明らかにすることで, けい酸ナトリウムのモル比が表面改質効果に及ぼす影響について検討する。

2. 試験方法

2.1 モルタル試験体の調製

プラスチックコンテナに, 水セメント比 55% の 1:3 モルタルを流し込んだ。20°C の恒温室で, 気中養生を 1 日間行った。プラスチックコンテナに水を投入し, 14 日間水中養生を行った。水を取り除き, 42 日間の気中養生を行った。モルタル板をプラスチックコンテナから取り出し, モルタル試験体 (280×155×5 mm) とした。

2.2 けい酸塩系表面含浸材の調製

含浸処理に用いたモル比の異なるけい酸ナトリウムを表-1 に示す。モル比を調整する前のけい酸ナトリウムには, MR=3.7 のけい酸ナトリウムを用いた。 SiO_2 濃度

*1 静岡理科大学 理工学部物質生命科学科 教授 博士(工学) (正会員)

*2 富士化学(株) テクニカルセンター チーム 21 リーダー

*3 富士化学(株) テクニカルセンター チーム 21

*4 金沢工業大学 バイオ・化学部応用化学科 准教授 博士(理学) (正会員)

を15重量%に統一し、水酸化ナトリウム(特級)により、Na₂O濃度を種々の重量%となるようにしてモル比を調整した。

表-1 含浸処理に用いたモル比の異なるけい酸ナトリウムのモル比と各濃度

モル比 [SiO ₂ /Na ₂ O]	SiO ₂ 濃度 (重量%)	Na ₂ O濃度 (重量%)	固形分 (重量%)
2.1	15.0	7.4	22.4
2.3	15.0	6.8	21.8
2.5	15.0	6.2	21.2
2.7	15.0	5.7	20.7
2.9	15.0	5.4	20.4
3.2	15.0	4.8	19.8
3.5	15.0	4.4	19.4
3.7	15.0	4.2	19.2

2.3 反応生成物の調製

反応生成物の調製は、JSCE-K 572 6.1 反応性確認試験を参考にし、十分な反応生成物の量を確保するために、JSCE-K 572 6.1 反応性確認試験よりも大きなスケール並びに長期の養生期間とした。具体的には、表-1のけい酸ナトリウム2000 mLを、プラスチックコンテナに注ぎ入れた。モルタル試験体を、打設底面が上になるようにけい酸ナトリウムに浸漬した。20℃の恒温室に、3か月間静置した。3か月後にモルタル試験体表面に生成した反応生成物を回収した。得られたゲルは、遠心分離機を用いて水洗した。水洗後のゲルは、熱による構造変化の影響を無くすため、40℃の空気恒温槽中で乾燥した。

2.4 けい酸ナトリウム溶液の局所構造の検討

けい酸ナトリウムの構造は、液体NMR分光装置(JEOL製, JNM-ECX400)を用いて検討した。²⁹Siを核種として、シングルパルス系列, 繰り返し時間 5 sec, 積算回数 1024回の条件で測定した。

2.5 反応生成物の局所構造の検討

固体である反応生成物は、上記のNMR分光装置に固体プローブを取り付けて測定した。測定条件は、核種²⁹Si, シングルパルス系列, 繰り返し時間 5sec, 積算回数 8192回とした。

2.6 X線回折測定による構造評価

X線回折パターンは、リガク製のSmartLabを使用し、通常の粉末法で測定した。測定条件は、線源にCuKα(Kβフィルター除去)を用い、管電圧40 kV, 管電流20 mA, スキャンスピード5 deg min⁻¹(高速検出器使用), 測定範囲 2θ = 15~60 degとした。

3. 試験結果

3.1 けい酸ナトリウム溶液の局所構造の検討

図-1にモル比の異なるけい酸ナトリウム溶液の²⁹Si液体NMRスペクトルを示す。液体NMR測定は、ガラスの試料管を用いるため、実測のスペクトルには、-70~-130 ppmにブロードなガラス由来のピークが観測される。そこで、けい酸ナトリウム由来のピークを明確にするため、β関数でガラス由来のピークをフィッティングし、生データからガラス由来のピークを引いた差スペクトルを求めた。一例として、MR=2.1のスペクトルの補正結果を図-2に示す。実線の生データに対して、-110 ppm付近を頂点とするガラス由来のピーク形状を再現するように、β関数のパラメータを設定し、図-2の点線を得た。これを生データから差し引くことで、ガラス由来の補正をした差スペクトルを求めた。

種々のモル比のけい酸ナトリウム溶液のガラス補正した差スペクトルを図-3に示す。²⁹Siを核種としたNMRスペクトルでは、Q⁰~Q⁴の構造が、異なる化学シフトにピークを示す。上付きの数字は、中心のSiO₄四面体に結合した他のSiO₄四面体の数を表している。Q⁰は、単独の

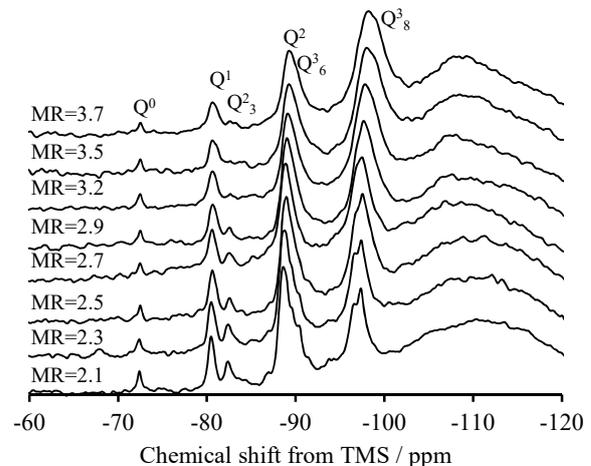


図-1 種々のモル比のけい酸ナトリウム溶液の²⁹Si液体NMRスペクトル

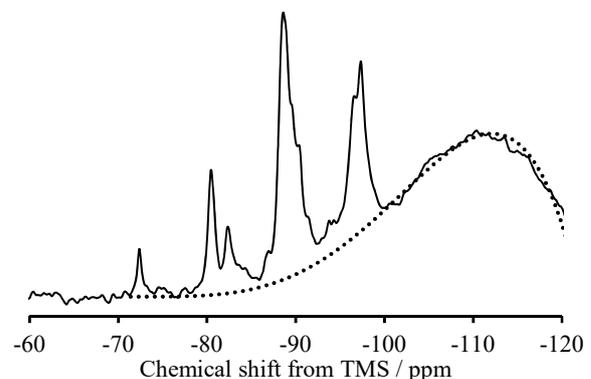


図-2 MR=2.1のスペクトルのガラス由来のピークの補正結果

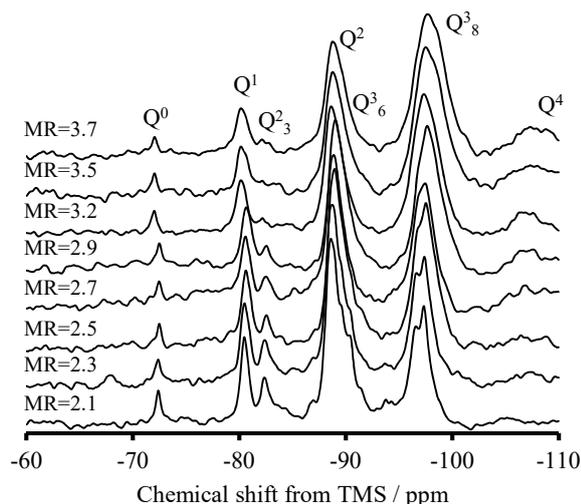


図-3 種々のモル比のけい酸ナトリウム溶液の²⁹Si 液体 NMR のガラス補正した差スペクトル

(SiO₄)⁴⁻であり、Si に結合した O に電子が引き寄せられているため、最も低磁場(化学シフトでは正の方向)で共鳴吸収が起こる。一方、Q⁴は、中心の SiO₄ 四面体に 4 つの SiO₄ 四面体が結合しており、最も遮蔽された状態になるため、高磁場側(化学シフトでは負の方向)で共鳴吸収する。モル比の最も低い MR=2.1 のスペクトルでは、Q⁰~Q² のピーク強度が他のモル比のスペクトルよりも強く、低次構造が支配的であることがわかる。これらの低次構造のピーク強度は、モル比が高くなると弱くなっている。MR=2.7 以上のモル比のスペクトルでは、-105~-110 ppm にブロードな Q⁴ のピークが現れている。これに対応して、-82 ppm と -90 ppm 付近の Q²₃ および Q³₆ のピーク強度が弱くなり、-98 ppm 付近の Q³₈ のピーク強度が増加している。これらの構造の下付きの数字は、鎖状ではなく立体構造であることを示している。これらのスペクトルから、モル比が高くなると、液相構造として Q³ および Q⁴ の高次構造の割合が増えることがわかる。すなわち、けい酸ナトリウムのモル比が異なると、液相中の構造が異なるため、けい酸ナトリウムと水酸化カルシウムとの反応性が異なる可能性が示唆される。ただし、実際の含浸材には、けい酸ナトリウムに種々の添加剤が加えられているため、必ずしも本報の結論と同じ結果になるとは限らない。

3.2 反応生成物の局所構造の検討

図-4 に種々のモル比のけい酸ナトリウムで含浸処理して生成した反応生成物の²⁹Si 固体 MAS NMR スペクトルを示す。測定したすべての反応生成物のスペクトルにおいて、-95 ppm および -109 ppm 付近に、Q³ および Q⁴ のピークが観測されている。そして、-90 ppm 以下にピークは観測されず、Q² 以下の低次構造が含浸処理により Q³ および Q⁴ に変化したと考えられる。反応生成物の

生成において、けい酸ナトリウムのモル比が高くなるにつれて、多少の逆転はあるものの Q³ に対する Q⁴ のピーク強度が増加していることがわかる。²⁹Si 固体 NMR スペクトルは、擬 Voigt 関数(ガウス関数とローレンツ関数

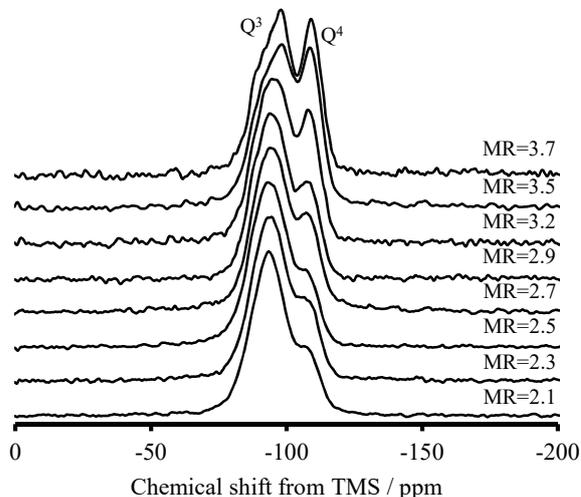


図-4 モル比の異なるけい酸ナトリウムから生成した反応生成物の²⁹Si MAS NMR スペクトル

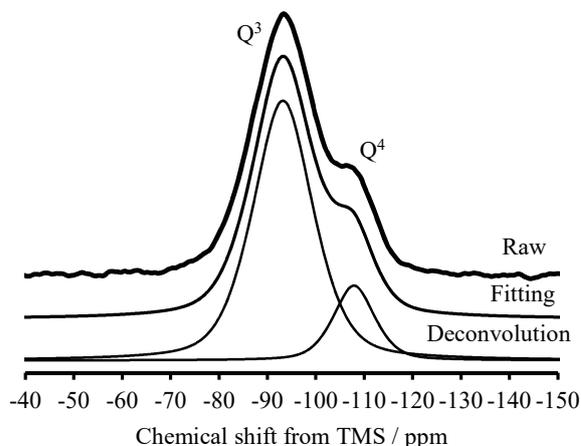


図-5 MR=2.1 の²⁹Si MAS NMR スペクトルのピーク分離結果

表-2 固体 NMR スペクトルから求めた Q³ と Q⁴ の面積、および面積比 Q³/Q⁴

モル比	Q ³ 面積	Q ⁴ 面積	面積比 Q ³ /Q ⁴
2.1	17.3	3.4	5.09
2.3	17.3	4.3	4.02
2.5	17.3	3.8	4.55
2.7	17.4	5.3	3.28
2.9	16.8	5.2	3.23
3.2	17.8	7.3	2.43
3.5	16.6	9.4	1.76
3.7	15.4	8.8	1.75

を足し合わせた関数)でピーク分離することで、各成分のピーク面積を求めることができる。例として、MR=2.1のスペクトルのピーク分離結果を図-5に示す。図では、分離結果を分かり易くするため、縦方向にずらして表示している。各成分のピークに対して、ピーク位置、半値幅、そしてピーク面積をパラメータとして、それぞれのピークを発生させる。これらを合成した fitting 曲線が、実測値と一致するようにパラメータを適宜修正する。すべてのモル比のスペクトルに対してピーク分離より求めた Q³と Q⁴の面積、および面積比 Q³/Q⁴を表-2に示す。けい酸ナトリウムのモル比が低いと、Q³/Q⁴が大きく Q³の割合が多いことを示している。Q³構造は、シリカの層状構造に見られるため、Tobermoriteのような構造に近い C-S-H ゲルが生成していることを示唆している。共著者の大嶋らは、けい酸ナトリウムのモル比が低いと、モルタルへの改質効果が高いことを示唆している。つまり、けい酸ナトリウムのモル比が低い場合には、C-S-H ゲルの生成量が多く、そのため緻密化が起こり、高い改質効果が得られたと考えられる。一方、けい酸ナトリウムのモル比が高いと、面積比 Q³/Q⁴が小さくなり、Q⁴の割合が多くなっていることがわかる。Q⁴の割合の増加は、シリカゲルのような三次元的なシリカネットワークの成長を示唆している。

3.3 X線回折測定による構造評価

図-4の固体 NMR スペクトルにおいて、けい酸ナトリウムのモル比が高くなると、反応生成物の Q⁴成分の強度が増加していることより、生成物の構造が変化していることが予想される。図-6に反応生成物の XRD パターンを示す。モル比が最も低い MR=2.1の XRD パターンから、アモルファスハローに加え、結晶性のピークが観測されている。MR=2.1と MR=2.3の XRD パターンを比較すると、モル比がわずかに高くなるだけで、26°付近のピーク強度が極端に減少している。さらにモル比が高くなると、全体的に結晶性のピーク強度が減少する傾向が見られる。特に、MR=2.7以上では、多少の強弱はあるが、ほとんどがアモルファス成分である。これは、図-3のけい酸ナトリウムの液体 NMR において、Q⁴が観測され始めた傾向と相関性が認められる。まず、結晶成分の同定を行うために、明確な結晶性のピークが現れている MR=2.1と MR=2.5の XRD パターンを、結晶構造検索ソフト JADE を用いて同定した。図-7と 8に MR=2.1と MR=2.5の XRD パターンおよび同定結果を示す。図-7において、結晶性のピークは、データベースとの照合の結果、結晶構造の異なる 2種類の炭酸カルシウム (aragonite と calcite)、および石英(quartz)と良く一致した。金らは、セメント硬化体をけい酸ナトリウムで含浸処理すると、Tobermorite が生成することを報告している²⁾。

しかし、本試験においては、Tobermorite の生成は認められなかった。また、27°と 45°のピーク(図中に u で表示)は、先の 3つの化合物では説明できないピークである。これらのピークだけでは、情報量が少ないため、不明ピークとして扱うことにする。一方、図-6の MR=2.5では、不明ピークが無くなり、2種類の炭酸カルシウムと石英のみが、結晶成分であることがわかる。さらに、け

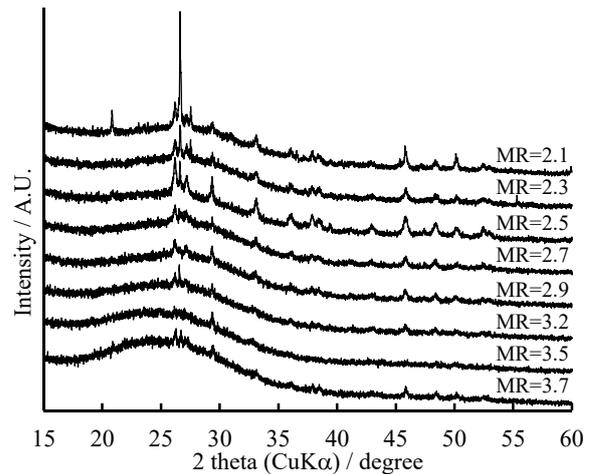


図-6 モル比の異なるけい酸ナトリウムから生成した反応生成物の XRD パターン

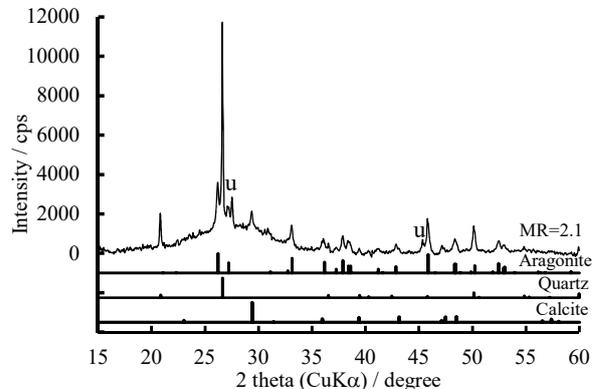


図-7 MR=2.1の XRD パターンの同定結果

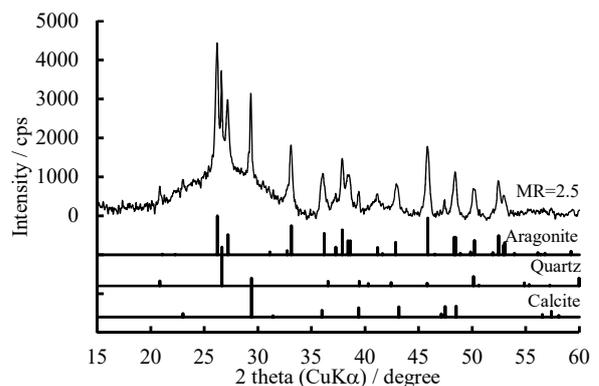


図-8 MR=2.5の XRD パターンの同定結果

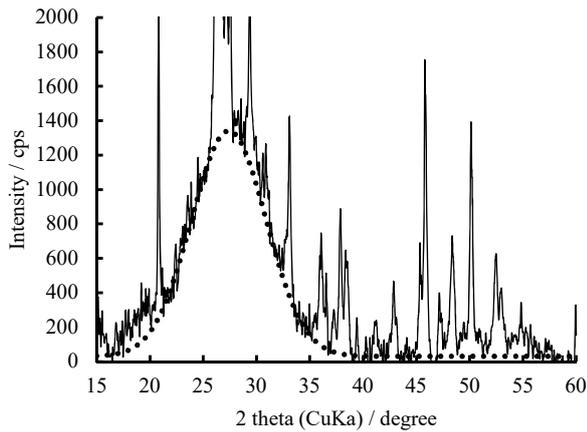


図-9 MR=2.1のXRDパターンにおけるアモルファスハローのピーク位置と積分強度

けい酸ナトリウムのモル比が、2.1から2.5と高くするだけで、石英のピーク強度が顕著に弱くなっている。けい酸ナトリウムのモル比と同定結果を対比させると、モル比が低いと、石英成分が多く、モル比の増加とともに石英の析出は抑制されている。モル比が低い場合、アルカリ濃度が高いためにモルタル由来の石英が析出したと考えられる。また、2種類の炭酸カルシウムは、モル比に関係なく生成していることがわかる。つまり、けい酸ナトリウムに含浸中に、モルタル中のカルシウムイオンの一部は、液相に含まれるCO₂と反応して炭酸カルシウムを生成していると考えられる。

図-6のすべてのXRDにおいて、17~35°の範囲にブロードなアモルファスハローが観測されている。けい酸ナトリウムのモル比が高くなると、アモルファスハローのピーク強度が大きくなっていることと、ピークトップの位置が低角側にシフトしていることがわかる。そこで、アモルファスハローを解析するため、個々のXRDパターンについてバックグラウンドを除去し、ガウス関数でアモルファスハローのフィッティングを行った。図-9に

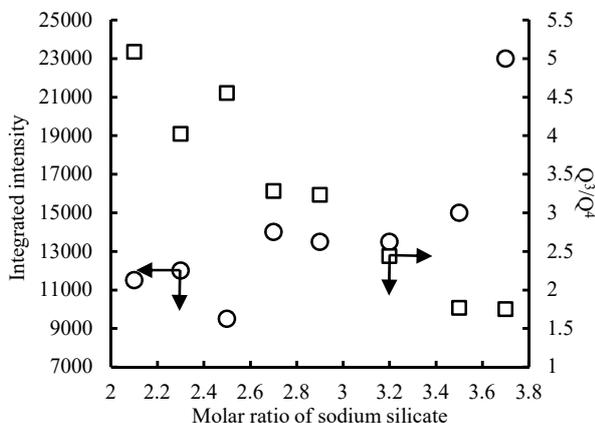


図-10 けい酸ナトリウムのモル比とアモルファスハローの積分強度および面積比 Q³/Q⁴ の関係

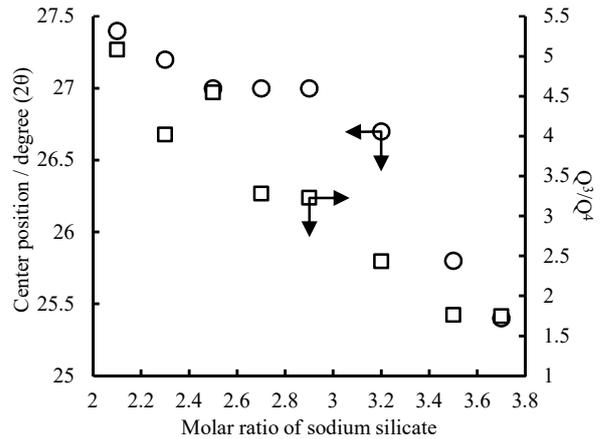


図-11 けい酸ナトリウムのモル比とアモルファスハローのピーク位置および面積比 Q³/Q⁴ の関係

MR=2.1のXRDパターンにおけるフィッティングによる積分強度とピーク位置を求めた一例を示す。ピーク位置、半値幅、そしてピーク強度をパラメータとして、図中の点線のフィッティング曲線を生成した。アモルファスハローを再現したガウス関数のパラメータから、ピーク位置と積分強度(ピーク強度)を決定した。

決定した積分強度および固体 NMR から求めた面積比 Q³/Q⁴ と、けい酸ナトリウムのモル比の関係を図-10に示す。先にも述べたように、面積比 Q³/Q⁴ は、けい酸ナトリウムのモル比が高くなると、減少傾向が見られ、Q⁴ が成長していることを示している。一方、アモルファスハローの積分強度は、直線的では無いが、けい酸ナトリウムのモル比が高くなると増加する傾向が見られる。すなわち、けい酸ナトリウムのモル比が高くなると、アモルファス成分が増加していると考えられる。アモルファスハローのピーク位置および面積比 Q³/Q⁴ とけい酸ナトリウムのモル比の関係を図-11に示す。アモルファス相とは、結晶性の構造の原子位置が、欠陥や歪みのために不規則になり生じる状態である。つまり、反応生成物を何らかの手法で結晶化すると、特定の化合物が得られることになる。XRDパターンに見られるアモルファスハローは、結晶性の個々のピークの面間隔が分布を持ち、互いに重なり合うため、全体的にブロードなピークとなる。さらに、アモルファスハローは、結晶のXRDパターンにおけるメインピークを中心とした広がりを持つ。図において、けい酸ナトリウムのモル比が高くなるに従って、高角側から低角側にシフトしていることがわかる。最もモル比の低いMR=2.1のアモルファスハローのピーク位置は、約27.5°である。けい酸ナトリウムによる反応で生成する結晶性の化合物として Tobermorite があるが、このメインピークは29°付近である。固体 NMR の結果において、Q³を含む層状構造の存在比が高いことがわかっており、Tobermorite に近い構造の C-S-H ゲルが生成して

いることを示唆している。けい酸ナトリウムの最もモル比の高いMR=3.7のピーク位置は、約25.5°であり、図-7と8で同定した石英のメインピークに近づいていることがわかる。けい酸ナトリウムのモル比が高くなると、Q⁴の増加を反映したシリカネットワークの成長と、石英相に近い構造のアモルファスの生成が認められることから、シリカゲルのような構造体が生成していることを示唆している。

けい酸ナトリウムのモル比と反応生成物の構造の関係から、モル比が低い方がより緻密なC-S-Hゲルが生成することが明らかになり、この緻密なC-S-Hゲルの生成が表面改質効果に影響を及ぼすと考えられる。けい酸塩系表面含浸材は、アルカリ種により「反応型」や「固化型」と分類されているが、同じアルカリ種の場合のモル比については、これまで着目されることがなかった。しかし、本研究により適切なモル比のけい酸塩系表面含浸材を用いることで、コンクリート表層がより緻密化し、その結果コンクリート構造物の耐久性がさらに向上することが示唆された。

おわりに

モル比の異なるけい酸ナトリウムを含浸表面処理材として、3か月間モルタルと反応させ、回収した反応生成物について、種々の分析を行うことで、以下のことが明らかになった。

- (1) 液体NMR測定から、けい酸ナトリウムのモル比が低い場合、液相中には、低次構造のSi種が多く、モル比が高くなるとQ³やQ⁴のような高次構造の割合が増えることがわかった。このことから、けい酸ナトリウムのモル比が異なると、水酸化カルシウムとの反応性に影響すると考えられる。
- (2) 固体NMR測定から、Q²までの低次構造が反応し、反応生成物には、Q³とQ⁴の構造のみが存在することがわかった。Q³とQ⁴の割合は、けい酸ナトリウムのモル比が高くなると、Q⁴成分が多くなる傾向にある

ことが明らかになった。

- (3) XRD測定において、反応生成物は、アモルファス成分と結晶性成分を含むことがわかった。結晶性成分は、結晶構造の異なる炭酸カルシウム(aragoniteとcalcite)と石英である。また、アモルファス成分は、C-S-Hゲルとシリカゲルを含む構造であることが示唆された。
- (4) けい酸ナトリウムのモル比が低くなり、液相構造中にQ⁰~Q²が支配的になると、Q³を含む層状構造の割合が高く、アモルファス相はTobermoriteに近い構造であることを示しており、けい酸ナトリウムのほとんどがC-S-Hゲルに変化したことを示唆している。
- (5) けい酸ナトリウムのモル比が高くなり、液相構造中にQ⁴が存在するようになると、アモルファス相は、シリカゲルのような構造体の生成量が増加することを示唆する結果が得られた。
- (6) けい酸塩系表面含浸材は、主成分であるけい酸ナトリウムのモル比により、反応生成物が異なり、それがけい酸塩系表面含浸材の性能と相関があることが示唆された。本研究のように反応生成物の点から、けい酸塩系表面含浸材を評価することは、今後のけい酸塩系表面含浸材の発展の一助になると考えられる。

参考文献

- 1) コンクリートライブラリー137：けい酸塩系表面含浸工法の設計施工指針(案)，土木学会，pp.10, 2012.7
- 2) 金志訓，北垣亮馬，木戸聡：ケイ酸ナトリウムを補修剤として用いたセメント硬化体の化学的変化に関する基礎的な研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.38，No.1，pp.1911-1916，2016
- 3) 栗村友貴，名和豊春：粉末X線回折法と²⁹Si NMRによる長時間粉碎した白色ポルトランドセメントのキャラクタリゼーション，Cement Science and Concrete Technology，Vol.68，No.1，pp.30-37，2014