

# 論文 水分浸透抵抗性を向上させるケイ酸ゲルの生成メカニズムに関する基礎研究

加藤 諄\*1・吉田 亮\*2・近藤 政晴\*3・藤 正督\*4

**要旨:** ケイ酸塩系表面含浸材として使用されるコロイダルシリカ (以下, CS) が, セメント硬化体の空隙内において水酸化カルシウムとの混合によるゲルの生成について, 試験管内における混合実験により検討をした。CS の濃度が 100~60% の場合, ゼータ電位の絶対値が小さくなるため, 水酸化カルシウムと混合すると, CS を緻密に凝集したゲルが生成された。一方で, CS の濃度を 50~10% に薄めた場合, ゼータ電位の絶対値が大きくなるので, 水酸化カルシウムと混合したとき, CS が分散しているため体積の大きなゲルを生成した。生成されたゲルはいずれもセメント硬化体内の空隙を閉塞するのに十分な大きさであり, 吸水抵抗性を高めていることが示唆された。

**キーワード:** コロイダルシリカ, ゲル, 空隙, 電気二重層, 分散, 凝集

## 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,

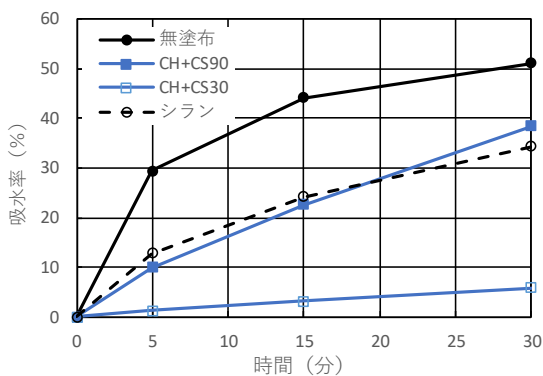


図-1 アルキメデス法による吸水率試験<sup>4)</sup>

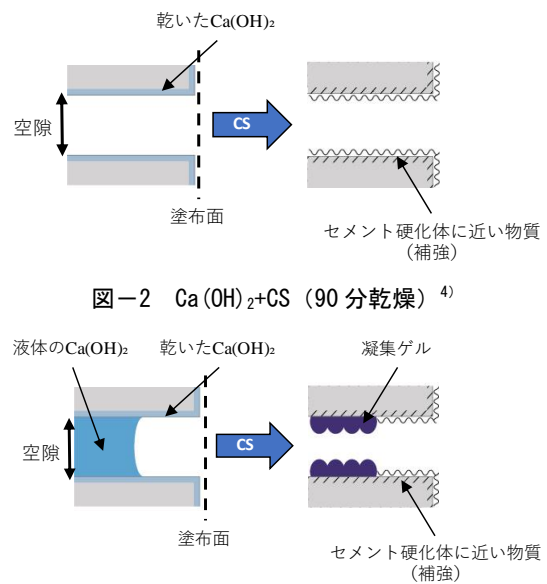


図-2  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CS}$  (90分乾燥)<sup>4)</sup>

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

\*1 名古屋工業大学 社会工学科 (学生会員)

\*2 名古屋工業大学大学院 社会工学専攻准教授 博士 (工学) (正会員)

\*3 名古屋工業大学大学院 生命・応用化学専攻助教 博士 (工学)

\*4 名古屋工業大学大学院 生命・応用化学専攻教授 博士 (工学)

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Ca<sup>2+</sup>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と述べられている。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 5 mL 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 5 mL を注いだ。なお、CS は試験管壁面を伝うように注いだ。

### 2.3 各種評価試験

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 ±30 mV 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 0.3~10000 nm 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 10000 nm 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、10 nm~3500 μm である。

## 3. 結果と考察

### 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> 5 mL である。過程 (b) のとき、CS を約

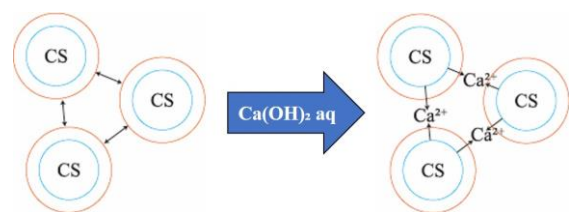


図-4 ゲル化のメカニズム

表-1 Ca(OH)<sub>2</sub> と CS の混合比率の組合せ

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%

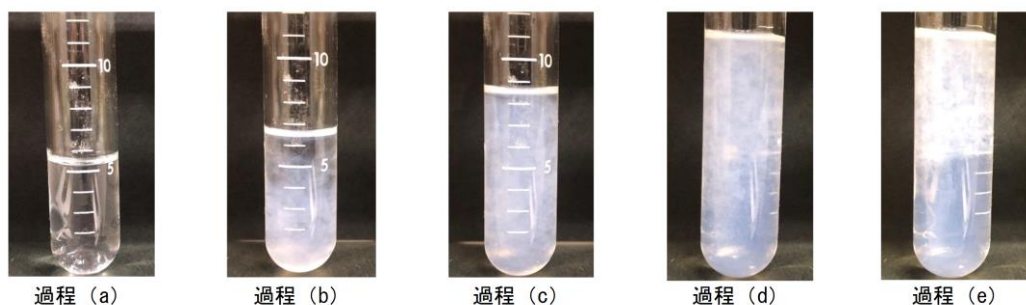


図-5 Ca(OH)<sub>2</sub>とCSの混合過程

1 mL 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。

#### (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。

#### (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。

#### (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。

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

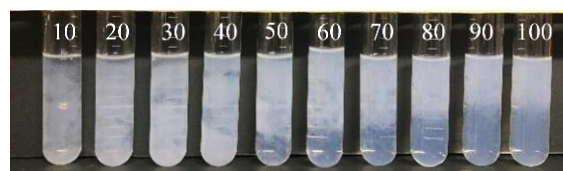


図-6 ゲル化の様子 (混合直後)

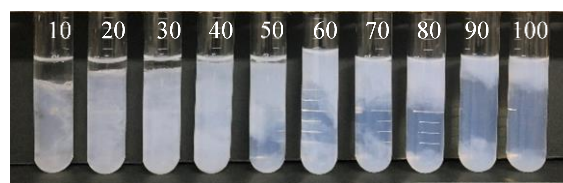


図-7 ゲル化の様子 (1日後)

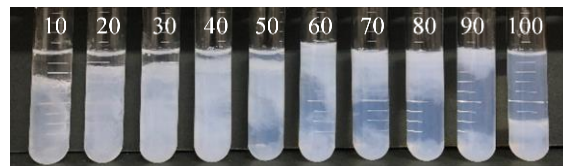


図-8 ゲル化の様子 (1週間後)

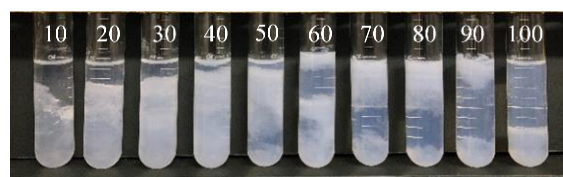


図-9 ゲル化の様子 (1か月後)

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の濃度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20 mV 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30 mV 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45 mV 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、35 mV 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±30 mV 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。

#### (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10～20 nm 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15～25 nm であり、CHCS100～90 の粒子径よりわずかに大きくなった。この

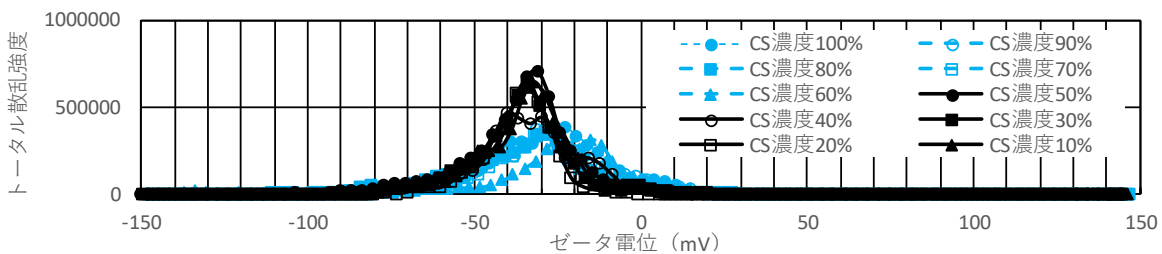


図-10 各濃度におけるCSのゼータ電位

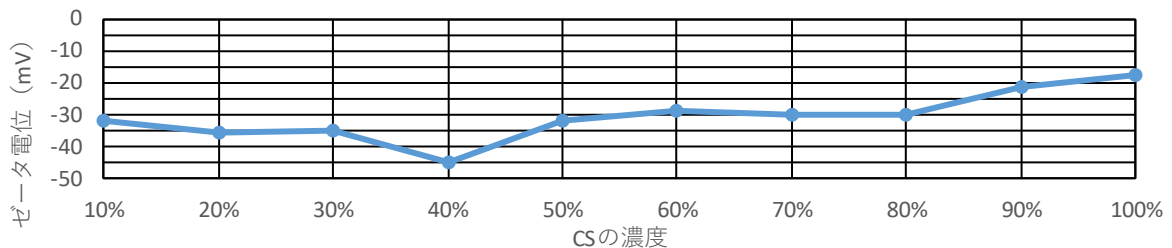


図-11 各濃度におけるCSのゼータ電位

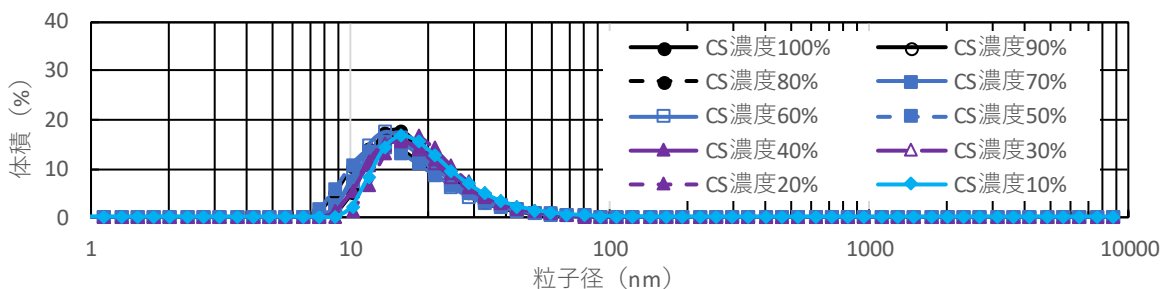


図-12 各濃度におけるCSの粒子径分布

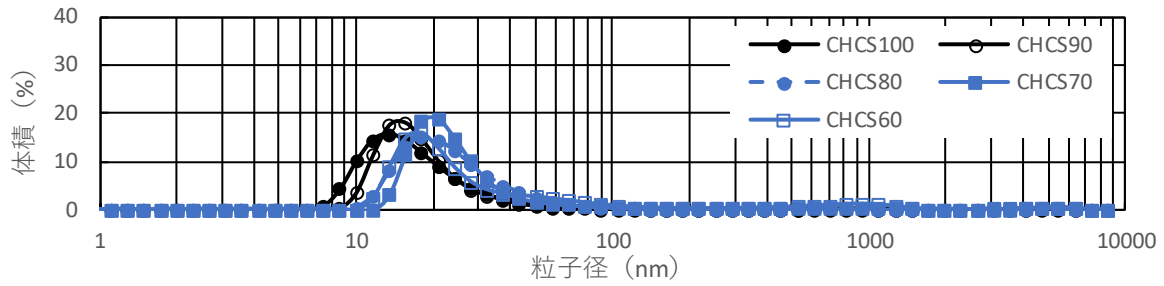


図-13 ゲルの粒子径分布 (CS 濃度 100~60%)

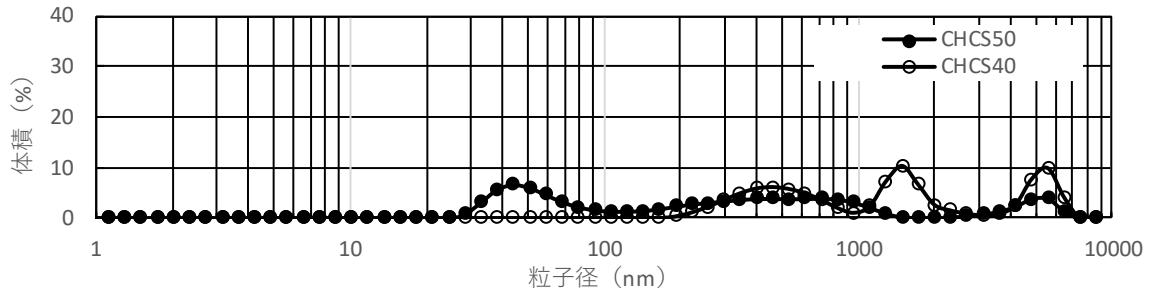


図-14 ゲルの粒子径分布 (CS 濃度 50~40%)

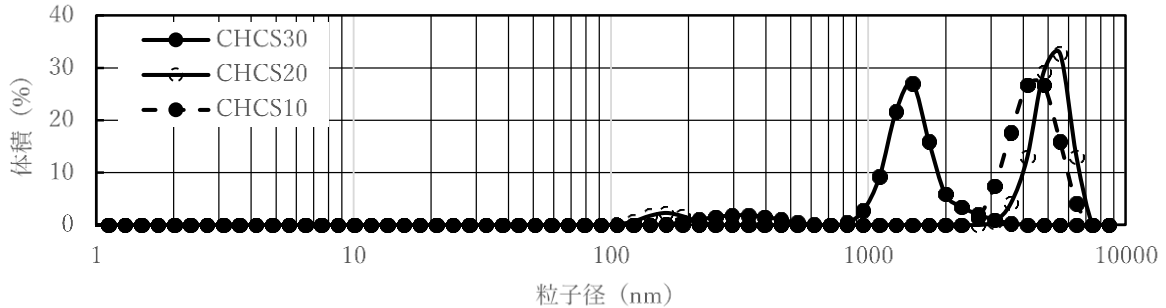


図-15 ゲルの粒子径分布 (CS 濃度 30~10%)

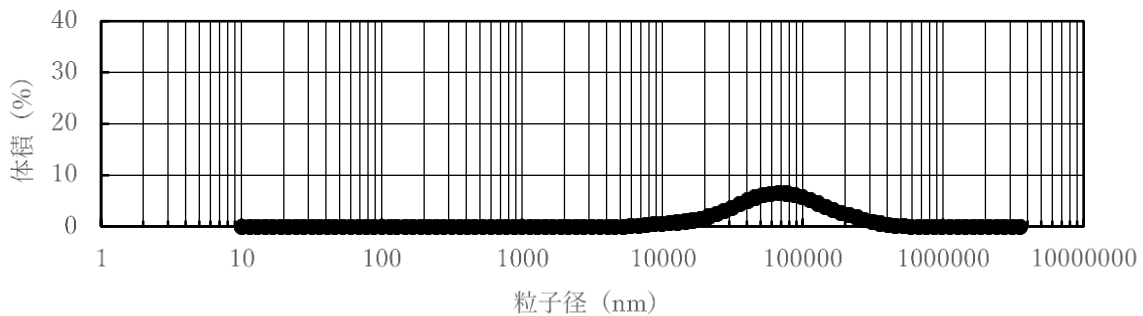


図-16 レーザー回折法により計測された CHCS20 の粒子径分布

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-14において、CHCS50 の粒子径は 30~7000 nm、CHCS40 の粒子径は 1000~7000 nm、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 1000 nm 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 10000 nm 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 1000 nm 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 4000~10000 nm 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  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  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  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  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~10  $\mu\text{m}$  であると報告されている<sup>11)</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。

#### 4. 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  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  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  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  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)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  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、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  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 10~25 nm 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 1000 nm 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、網目が大きいこと、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  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  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 10 nm~100  $\mu\text{m}$  であり、セメント硬化体内の数 nm~10  $\mu\text{m}$  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/無期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 Biochemistry, 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, VI.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