

論文 コンクリートにおける撥水現象の理解と活用に向けた基礎的検討

前田 麗*1・酒井 雄也*2・勝木 太*3

要旨：コンクリートは多孔質かつ親水性材料であり、空隙を経路として内部に水が浸入することによりコンクリート構造物には様々な劣化が生じうる。本論文では接触角を指標としてコンクリートとセメントペースを対象に、供試体の作製条件と撥水性との関係と、そのメカニズムの理解を目的として検討を実施した。測定の結果、一部のコンクリートにおいて接触角が 90 度を上回り、撥水性を有することを確認した。養生条件や測定面によって接触角は異なる一方で、水セメント比の影響は少なかった。試料分析の結果、水酸化カルシウムや炭酸カルシウムの存在およびその形状が撥水性に寄与していることが示唆された。

キーワード：コンクリート、セメントペースト、撥水、接触角、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム

1. はじめに

コンクリートは多孔質かつ親水性材料であり、水に接触すると空隙を介して内部に水が浸入する。水の浸透は、アルカリシリカ反応や鉄筋腐食などのコンクリート構造物の劣化現象を進行させる要因となる。水セメント比の低減や養生による空隙構造の緻密化は、水の浸入に対するコンクリートの抵抗性を高める効果がある。しかし、速度は遅くなるものの、この場合も基本的には、時間の経過に伴い水は徐々に内部へ浸入する。一方で、接触角が 90 度を超える（以下、撥水する）コンクリート表面が達成できれば、理論的には液状水の浸入を防ぐことができる。ここで撥水とは、固体表面と水のなす接触角が 90 度を超える状態と定義される。接触角とは、固体、液体の接する部位から、液体の曲面に接線を引いた際、接線と固体表面のなす角度を指す¹⁾。接触角は、図-1 の赤で示された角度を指す。表面に凹凸がある場合、接触角は、90 度未満であればより減少する方向に、90 度を超える場合はより増加する方向に変化する²⁾。

コンクリートに撥水性を付与して水の浸入を抑制する手法としては一般に、表面含浸工法が用いられているが、追加のコストが必要となり、その効果は永続的なものではない³⁾。ここで、コンクリートの作製条件の調整によって高い接触角が付与できれば、低コストで耐久性を向上させることが期待できる。そこで本研究ではコンクリートの作製条件が接触角に与える影響を把握すると

ともに、特殊な処理を行わずに撥水性を有するコンクリートの製造について可能性を検討することを目的とした。

本論文ではまず、様々な条件で作製された材齢 12 年のコンクリートの接触角を測定した。その後、コンクリート表面から試料を採取し、粉末 X 線回析 (XRD)、蛍光 X 線装置(XRF)、熱分析(TG-DTA)を実施することで、コンクリートの作製条件や生成物等と接触角との関係を検討した。さらに、撥水性を有するコンクリートに対してプラズマ処理を施し、接触角を測定するとともに、フーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)で分析した。プラズマ処理をコンクリート表面に施すことで、接触角が減少することが報告されている⁴⁾が、プラズマ処理前後におけるコンクリートの表面水和物に関する分析は行われていない。また、若材齢のセメントペーストにおいても接触角を測定するとともに、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて表面状態を観察し、接触角との関係を検討した。

2. コンクリートの接触角測定および分析

2.1 実験方法

(1) 供試体

検討に用いたコンクリート供試体のセメント種類、水セメント比、養生方法を表-1 に示す。供試体名において、最初のアファベットはセメント種類を、次の数字は水セメント比を、最後の文字は養生種類を表している。打込みの 24 時間後に脱型した後に表中の養生を 20℃に調整された室内で材齢 28 日まで与え、その後は室内で保管したコンクリートである。打込みではプラスチック製の型枠を用い、離型剤は使用していない。材齢は 12 年であり、水に接しない環境に置かれていたことから、乾燥が進んだ供試体である。原料についての詳細な情報は文献⁵⁾を参照されたい。一部の検討については材齢 10 年

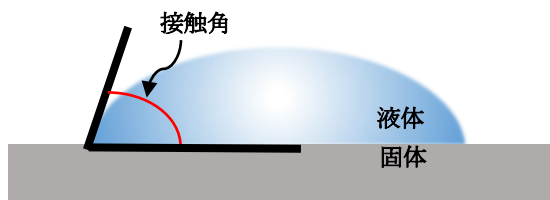


図-1 接触角の概念図

*1 芝浦工業大学 工学部土木工学科 (学生会員)

*2 東京大学 生産技術研究所准教授 工博 (正会員)

*3 芝浦工業大学 工学部土木工学科教授 工博 (正会員)

のPC 桁（水セメント比 35%）から採取し、室内で 18 年間保管したコアサンプルを対象としている。

(2) 接触角測定

接触角はポータブル接触角計 PCA-11 を用いて測定した。水（2μL）を滴下後 1 秒経過時の様子を内蔵 CCD カメラで撮影し、 $\theta/2$ 法⁹⁾により接触角を算出した。コンクリート供試体の打込み面、側面、打込み底面を各 10 回ずつ測定した。測定箇所はランダムに選定し、表面処理は行っていない。ただし、白膜が析出した供試体については、白膜上のランダムな地点で接触角を測定した。

(3) 分析

供試体の成分を把握するため、XRD、XRF および TG-DTA を実施した。XRD の測定条件は、管電圧 40kV、管電流 40mA、スキャン速度 0.5deg/min、ステップ幅 0.02°、測定範囲 $2\theta = 5 \sim 80^\circ$ とした。TG-DTA は窒素ガス雰囲気下で、10°C/min の速度で室温から 1000°C まで昇温することを実施した。

(4) プラズマ処理

予備試験の結果、2.2. (1) で述べたコアサンプルの暴露面においては接触角が 114 度となり、撥水性が確認された。この面に対して、ペン型大気圧プラズマ装置 P500-SMnt を用い、プラズマ処理を行った。窒素ガスを流量 10L/min で供給し、照射距離 2mm の条件で暴露面に対してプラズマを噴射した。また、プラズマ処理中は 10 秒ごとに接触角の変化を測定することで、プラズマ処理時間による接触角の変化を評価した。プラズマ処理は合計 60 秒実施した。またその後、フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) を用いて、処理部分を分析した。測定は ATR 法を用い、積算回数は 50 回とした。

(5) 走査型電子顕微鏡(SEM)

上記のプラズマ処理後の表面を SEM により観察した。供試体から小片を取り出して 40°C で 3 日間乾燥させた後、観察を行った。走査型電子顕微鏡 TM400Plus を用いて、表面を観察した。測定条件は、加速電圧 10kV、画像の倍率は 600 倍とした。

表ー1 コンクリート供試体の情報

供試体名称	セメント種類	水セメント比(%)	養生方法
N70 水	普通ポルトランドセメント	70	水中養生
N70 封	普通ポルトランドセメント	70	封緘養生
N70 気	普通ポルトランドセメント	70	気中養生
L55 水	低熱ポルトランドセメント	55	水中養生
L55 封	低熱ポルトランドセメント	55	封緘養生
L55 気	低熱ポルトランドセメント	55	気中養生

2.2 結果と考察

(1) 接触角測定結果

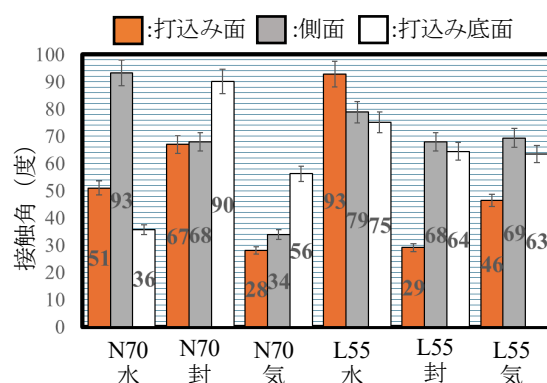
接触角の測定結果を図ー2 に示す。図中の数値は接触角の平均値を表している。気中養生した供試体では、水セメント比とセメント種類に関わらず、全ての面において接触角は 90 度を下回り、撥水性を示さなかった。水中養生した供試体においては、写真ー1 に示すような白膜が供試体打込み面と側面に析出しており、その箇所では接触角が 90 度を超えており、図中のデータは白膜上での測定結果である。一方、N70 封の供試体では白膜は確認されなかったが、打込み底面において撥水が生じた。以上より、表面含侵など特別な処理を施すことなく、作製条件や面によってはコンクリート表面が撥水性を有しうることが確認された。

(2) 分析結果(XRD・XRF・TG-DTA)

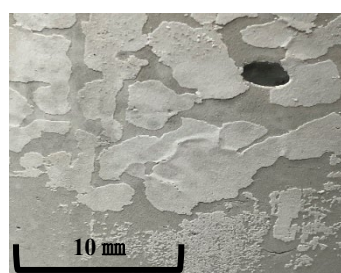
水中養生した供試体では白い膜(写真ー1)が表面に確認され、その箇所での接触角は 90 度を上回った。そこで、L55 水から白膜を分析試料として採取した。また、同供試体において白膜が生じていない箇所からも、粗さ 80 番の紙やすりを用いて表面を採取し、分析を行った。

まず初めに、XRD の測定結果を図ー3 に示す。図中の Ca はカルサイト、Si は SiO₂、CSH はカルシウムシリケート化合物、Mg は Magnesite のピークを表している。図より、白膜の主成分はカルサイトであり、カルサイトが撥水に寄与していることが示唆された。

次に、XRF により測定した化学組成を表ー2 に示す。白膜はその他の箇所と比較して、特に CaO の含有率が高



図ー2 コンクリート供試体の接触角



写真ー1 白膜

く、SiO₂の含有率が低いことが確認された。図-4にTG-DTA 曲線を示す。図より、600℃付近においてわずかではあるが、水酸化カルシウムに由来する吸熱ピークが確認できる。また、白膜のサンプルでは温度帯 700℃～850℃、その他のエリアでは、700℃～800℃において、炭酸カルシウムに由来する吸熱ピークおよび急激な質量減少が確認された⁷⁾。表-3にはこれらの定量結果を示す。水酸化カルシウム量については、TG 曲線の 600℃～700℃の質量損失から計算した。この質量損失は、水酸化カルシウムの分解により放出される水の質量と対応する。水の質量から、モル数を計算し水酸化カルシウムの質量を求めた。その後、試料全体における水酸化カルシウム質量の割合を求めた。炭酸カルシウム量については、700℃～850℃の質量損失から計算した。この質量損失は、炭酸カルシウムの熱分解により放出される二酸化炭素の

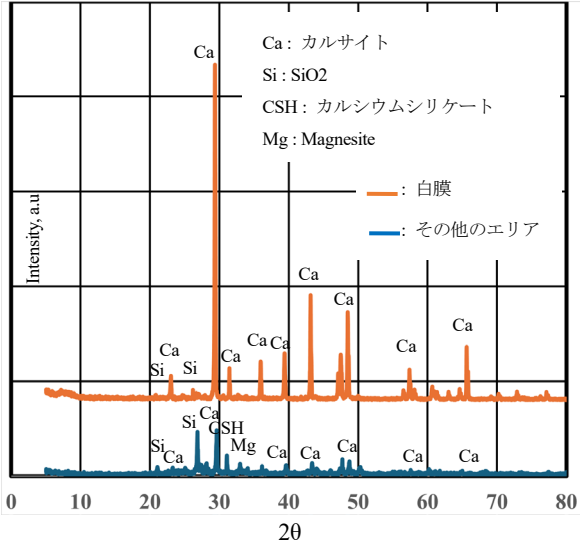


図-3 XRDによる分析結果

表-2 XRFによる化学組成 (%)

	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O
白膜	83	10	3	2	1	0	0
その他	47	30	5	9	8	1	1

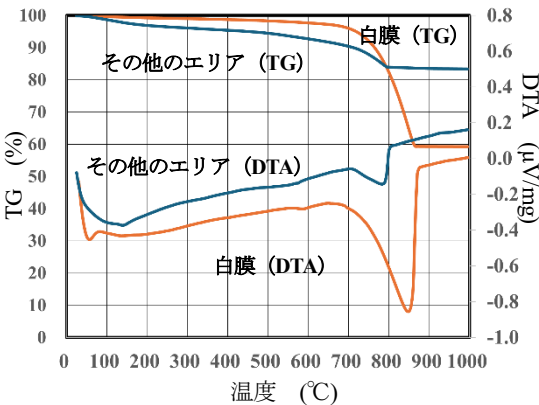


図-4 TG-DTA 曲線

質量と対応する。二酸化炭素の質量から、モル数を計算し炭酸カルシウムの質量を求めた。その後、試料全体に対する炭酸カルシウム質量の割合を求めた。表より、白膜はその他のエリアと比較して、炭酸カルシウムの割合が顕著に高いことが確認できる。一方で、水酸化カルシウムの含有量については、わずかではあるが、その他のエリアの方が高い結果となった。

以上の分析結果において、白膜はカルサイトの含有率が高いこと（表-3）と、マグネシウム炭酸塩が検出されていること（図-3）、またその発生状況から、不溶性エフロレッセンスと推察される⁸⁾。よって以上の結果は、エフロレッセンスが接触角、すなわちコンクリートへの液状水の浸入に影響しうることを示唆するものである。

(3) プラズマ処理（接触角・FT-IR）

接触角が 114 度であり、撥水性が確認されたコアサンプルの暴露面に対して、プラズマ処理を行った。接触角の経時変化を図-5に示す。プラズマ処理開始から 10 秒後には、接触角が 43 度まで低下した。その後、若干の変動は生じたものの、撥水の目安となる 90 度を超える接触角に戻ることはなかった。この結果から、撥水性を有するコンクリート表面に対しても、プラズマ処理を施すことで接触角が低下し親水性が向上することと、プラズマ処理により影響を受ける因子がコンクリート表面での撥水に寄与していることが確認された。

プラズマ処理により接触角が低下した要因として、コンクリート表面の水和物が変化した可能性が考えられる。これを確認するため、FT-IR による分析を実施した。測定結果を図-6に示す。波数 875cm⁻¹、1420cm⁻¹付近には炭酸カルシウム由来ピークが現れる⁹⁾が、プラズマ処理後

表-3 TG-DTAに基づく定量結果

	炭酸カルシウム(%)	水酸化カルシウム(%)
白膜	83.4	6.9
その他	15.3	9.6

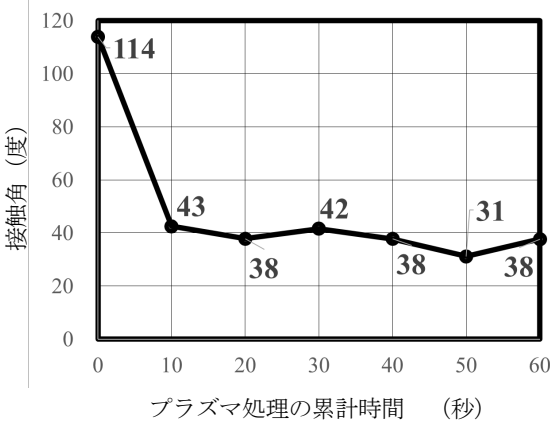


図-5 プラズマ処理時間による接触角の変化

にこれらのピークが小さくなったことから、炭酸カルシウムが分解されるなどの変化が生じたものと推察される。加えて、親水基が生成された影響の可能性が考えられる。波数 $3200\sim 3600\text{cm}^{-1}$ のエリアでは、OH 基における伸縮運動が確認される¹⁰⁾が、プラズマ処理後にこれらの位置のピークが減少した。一方で、波数 3500cm^{-1} 付近で NH 基のピーク¹¹⁾が新たに検出された。OH と NH 基のいずれも親水性であることから、プラズマ処理により OH 基が減少したものの、NH 基がそれ以上に増えたことにより親水性が向上したものと解釈できる。写真-2 には、プラズマ処理部の SEM 観察結果を示すが、形状からは水和物の判定が困難であった。今後、組成についての詳細な分析が必要である。

3. セメントペーストを対象とした検討

2.において材齢 12 年のコンクリートでの撥水現象が確認されたことから、次に、若材齢のセメントペーストを対象に接触角を評価した。

3.1 実験方法

(1) 供試体作製

普通ポルトランドセメントを用いて、水セメント比が 30%, 55%, 70%のセメントペーストを作製した。水とセメントをモルタルミキサーを用いて 3 分間練り混ぜた後

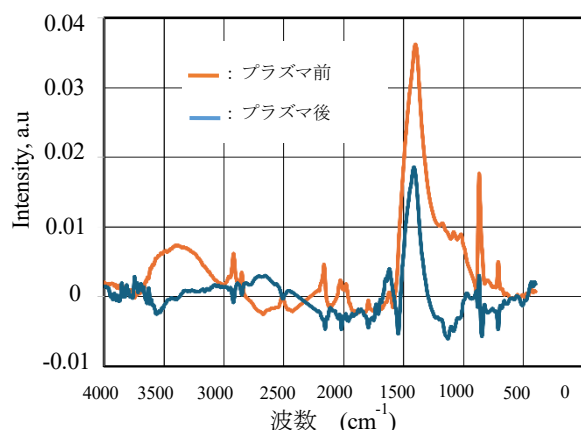


図-6 プラズマ処理前後の FT-IR 測定結果

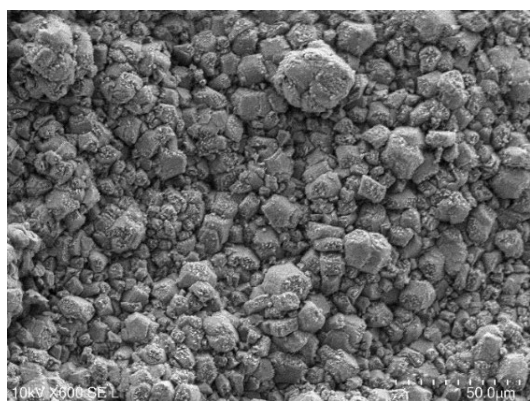


写真-2 プラズマ処理後の暴露面

に、 $100\text{mm}\times 100\text{mm}\times 30\text{mm}$ のシリコン製のモールドに打込み、板状の供試体を作製した。離型剤は使用していない。養生方法は水中養生および封緘養生を 3 日間とした。いずれの作業も 20°C に制御された室内で実施した。

(2) 接触角測定

3 日間の養生期間を終えた後、 20°C に調整された室内で 24 時間気中乾燥し、2.2(2)と同様にポータブル接触角計を用いて接触角を測定した。測定面は供試体の打込み面および底面とし、測定は 10 回実施した。ただし打込み面については、水を滴下したところ瞬時に吸水されたため、接触角は測定不可能であった。

(3) 走査型電子顕微鏡(SEM)

水セメント比 55%の封緘養生した供試体に対して、打込み面と打込み底面の表面の様子を観察した。また、水セメント比 55%の水中養生した供試体の表面も同様に観察した。試料準備の手順は 2.1(5)と同様であり、供試体から小片を取り出して 40°C で 3 日間乾燥させた後、観察を行った。走査型電子顕微鏡 TM400Plus を用いて、表面を観察した。測定条件は、加速電圧 10kV、画像の倍率は 500 倍とした。

3.2 結果と考察

(1) 接触角測定結果

セメントペースト供試体の打込み底面における接触角の測定結果を図-7 に示す。横軸は試料名であり、最初の数字は水セメント比を、続く文字は養生種類を示している。封緘養生した供試体においては、水セメント比に関わらず接触角が 100 度を超え、撥水性を有することが確認された。一方、水中養生した供試体では、2.2 で述べたような白膜の形成は確認されず、接触角は 90 度を下回った。

(2) 走査型電子顕微鏡(SEM)の結果

水セメント比 55%の封緘養生した供試体に対して、打込み面と打込み底面の表面の様子を観察した。写真-3 に打込み面の、写真-4 に打込み底面の SEM による観察結果を示す。両者を比較すると、水酸化カルシウムの結晶形状に違いが見られる。通常、水酸化カルシウムは写

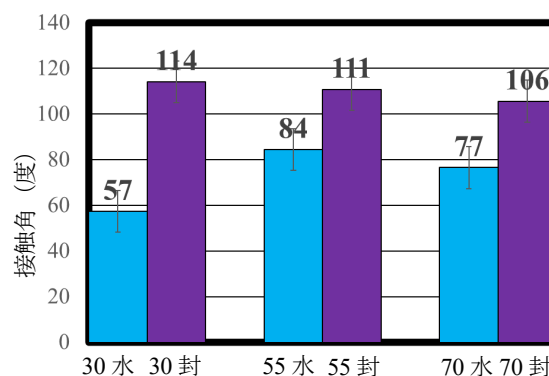
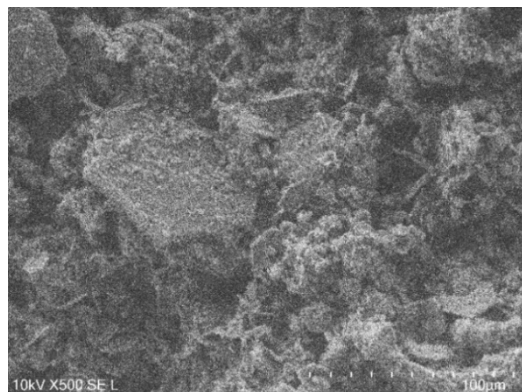


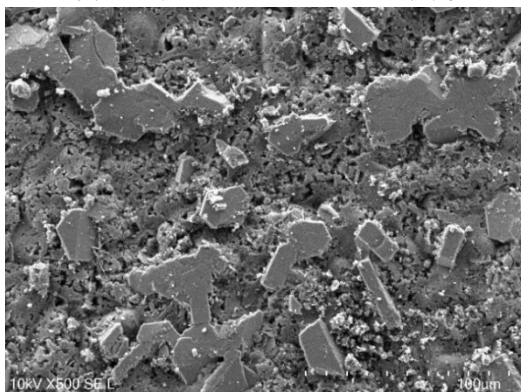
図-7 セメントペーストの接触角測定結果

真一3 (瞬時に吸水が生じた面) に見られるような六角形の平板構造を取る¹²⁾。しかし、撥水が確認された面 (写真一4) では、水酸化カルシウムの結晶がつぶれたような形をしていることが確認された。これは、打込み底面であったために結晶成長が型枠面に妨げられ、このような形状になったものと推察される。

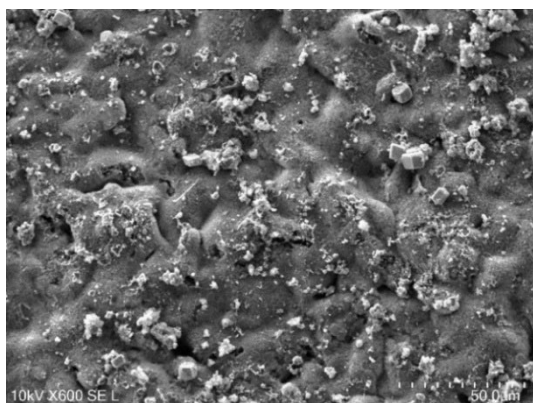
次に、水セメント比 55% の水中養生した供試体表面を SEM 観察した。結果を写真一5 に示すが、同じ打込み底面であっても、封緘養生供試体において見られた (写真一3) ようなつぶれた水酸化カルシウムは確認されず、立方体状の炭酸カルシウムと見られる結晶¹¹⁾が確認された。つぶれた水酸化カルシウムが確認された封緘養生供試体の接触角は 111 度であったのに対し、立方体状の炭酸カルシウムと見られる結晶が確認された水中養生供試体の



写真一3 打込み面 W/C=0.55 封緘養生



写真一4 打込み底 W/C=0.55 封緘養生



写真一5 打込み底面 W/C=0.55 水中養生

接触角が 84 度であったことから、2. で確認された炭酸カルシウムに加えて、水酸化カルシウムの存在や、その結晶の形状が撥水性に影響している可能性が考えられる。

4. 炭酸カルシウムと水酸化カルシウム単体の検討

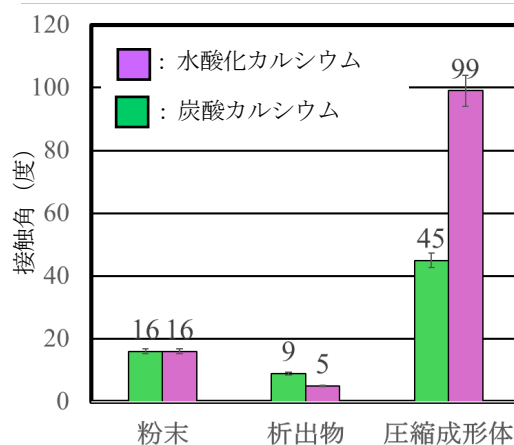
2.2 においては炭酸カルシウムが、3.2 においては、水酸化カルシウムが撥水性に影響を及ぼしている可能性が示唆された。そこで、炭酸カルシウムと水酸化カルシウムの試薬を対象に、粉末、析出物、圧縮成形体をそれぞれ用意し、接触角を測定した。

4.1 実験方法

炭酸カルシウムと水酸化カルシウムのいずれも、粉末の特級試薬を原料として用いた。粉末試料は、それぞれ 10g を採取し、プレパラート上に試料を配置して、接触角を測定した。析出物に関しては、飽和水溶液を作製し、1 週間 20℃ 恒温環境下で乾燥させ、生じたフレーク状の析出物を回収して接触角を測定した。圧縮成形体に関しては、粉末を鋼製の型枠に詰め、一軸方向に 200MPa の圧力を加えることで、直径 20mm、高さ 25mm の円柱成形体を作製した。各試料の外観を写真一6 に示す。炭酸



写真一6 析出物と圧縮成形体の外観



図一8 試薬の接触角測定結果

カルシウムの圧縮成形体は脆く、成形後に破損したため高さが 10mm 程度になっている。水酸化カルシウムの成形体は、炭酸カルシウムと比較して表面が滑らかで、いずれの面も平滑性が高い状態であった。接触角の測定方法は 2.1 (2) と同様である。

4.2 結果と考察

測定結果を図-8 に示す。図において、まず粉末試料に着目すると、接触角はいずれも 16 度となった。炭酸カルシウムの析出物の接触角は試薬粉体の場合よりも減少した。一方、圧縮成形体においてはいずれも接触角が増加し、特に水酸化カルシウムの圧縮成形体では接触角が 99 度となった。水酸化カルシウムに高い圧力をかけた場合には結晶がつぶれるように変形が生じることが報告されている¹³⁾。今回の水酸化カルシウムの成形体においても、高い圧力により表面に、写真-4 で見られたようなつぶれた組織が形成され、成形体の接触角が大きくなった可能性がある。圧縮成形体において接触角が増大した理由として、結晶の配向性の向上が考えられる。配向性の向上により、特定の結晶面の割合が増加する。原子数密度の大きい面が固体表面に並ぶと、固体の表面エネルギーが低下することから¹⁴⁾、これにより接触角が増大した可能性がある。本仮説の妥当性については、今後、成形体表面の結晶面の分析などにより検証する必要がある。

5. まとめ

本論文では作製条件によるコンクリート表面の接触角の理解と、撥水性の原因を理解することを目的として、コンクリートおよびセメントペーストを対象に検討を実施した。以下に得られた知見をまとめる。

- (1) 材齢 12 年のコンクリート供試体の接触角を測定した。水中養生したコンクリート供試体においては表面に白膜が生じており、その箇所での接触角は 90 度を超え、撥水性を有することを確認した。白膜を分析した結果、炭酸カルシウムを主成分とする不溶性エフロレッセンスであることを示唆する結果を得た。
- (2) 若材齢のセメントペーストにおいても撥水性が確認され、その位置では水酸化カルシウムが六角平板状の結晶構造ではなく、つぶれたような不規則な形をとっていることが確認された。
- (3) 撥水に寄与していると考えられる水酸化カルシウムと炭酸カルシウムについて、試薬の粉末及び圧縮成形体の接触角を測定した。その結果、平滑な表面を有する水酸化カルシウムの圧縮成形体において、接触角が 90 度を超えた。以上より、適切な形状の水酸化カルシウムや炭酸カルシウムを表面に生成させることで、コンクリートに撥水性を付与

できる可能性があると考えられる。

参考文献

- 1) Abraham Marmur et al. : Contact angles and wettability: towards common and accurate terminology, Surface Innovations, Vol.5, No.1, pp.3-8, 2017
- 2) ドウジェンヌ, プロシヤール・ヴィアール, ケレ : 表面張力の物理学, 吉岡書店, pp. 217-221, 2012
- 3) 林大介ほか : シラン・シロキサン系表面含浸材の開発および長期耐久性の実証 : テクニカルレポート, Vol.57, No.10, pp.777-784, 2019
- 4) 羽田清貴ほか : 大気圧プラズマジェット照射によるコンクリートの表面改質, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 20p-PA7-7, 2018
- 5) 酒井雄也, 岸利治 : 臨界浸透確率に基づく閾値孔径の抽出とコンクリート中の液状水移動の定量評価, 土木学会論文集 E2, Vol. 72, No.2, pp.83-96, 2016
- 6) 増田健二ほか : 簡易型動的接触角計の装置開発と学生実験への導入, 2020 年度精密工学会春季大会学術講演会講演論文集, pp.754-755, 2020
- 7) Yining Gao et al. : Accelerated carbonation of recycled concrete aggregate in semi-wet environments : A promising technique for CO2 utilization, Cement Concrete Research, Vol.180, 2024
- 8) 長尾敏之ほか : 即脱成型平板のエフロレッセンスの定量化に関する基礎的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.27, No.1, pp.235-240, 2005
- 9) 西岡由紀子ほか : 湿式・乾式手法によるセメント硬化体微粉と再生微粉の炭酸化処理と CO2 固定量の評価手法に関する検討, セメント・コンクリート論文集, Vol.76, pp503-511, 2022
- 10) 亀岡孝治ほか : FT-IR/ATR 法を用いた糖水溶液の赤外分光分析, 日本食品科学工学会誌, Vol.45, No.3, pp.192-198, 1998
- 11) Yuan Li et al. : Effect of glow discharge plasma on surface modification of chitosan film, Vol.138, pp.340-348, 2019
- 12) 安江任ほか : 六角板状水酸化カルシウムの加熱炭酸化と炭酸化合物の性質, Gypsum & Lime, No.196, pp.3-12, 1985
- 13) 酒井雄也, Biruktawit Taye TAREKEGNE, 岸利治 : 圧力作用によるセメント硬化体の再生と体積変化の制御, 土木学会論文集 E2, Vol. 72, No. 1, pp.32-40, 2016
- 14) 中西亮太, 國次真輔, 末岡浩治 : NaCl 型窒化物の表面エネルギーに関する第一物理原理計算, 研究論文, Vol.61, No.7, 2010