

ケイ酸塩系表面含浸材を用いた水分浸透抑制ゲルの生成条件に関する検証

名古屋工業大学大学院 学生会員 ○加藤 諄
 名古屋工業大学大学院 正会員 吉田 亮
 名古屋工業大学大学院 近藤 政晴
 名古屋工業大学大学院 藤 正督

1. はじめに

高度経済成長期に建設された大量のコンクリート構造物は寿命を迎え、効率的な維持管理補修が喫緊の課題として取り上げられており¹⁾、その対応策の1つとして表面含浸工法があげられる。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は、カルシウムと反応することで空隙内部に生成物を形成し、表層を緻密化させる。ただし、生成物により空隙を完全に閉塞することはできないため、塗布面に撥水層を形成するシラン系表面含浸材より吸水抵抗性の向上は期待されていない。

一方で、著者らのこれまでの検討では、水酸化カルシウムを塗布した後の乾燥過程を省略して、ケイ酸塩系であるコロイダルシリカを塗布したところ、シラン系よりも吸水抵抗性が向上することを確認できた²⁾ (図-1)。乾燥過程を設けないことで、最初に塗布した水酸化カルシウムが空隙内に液体として残存しており、そこにコロイダルシリカが塗布されると、両者が液相中で混合され、分子量の大きな凝集ゲルが生成される。そしてこの凝集ゲルが吸水により膨潤することで、空隙を閉塞したと仮説を立てた²⁾。

本研究では、試験管内においてコロイダルシリカと水酸化カルシウム水溶液の混合によるゲルの生成を観察し、生成したゲルのゼータ電位と粒子径を評価することで、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・試料

セメント硬化体の空隙内におけるゲルの生成を再現

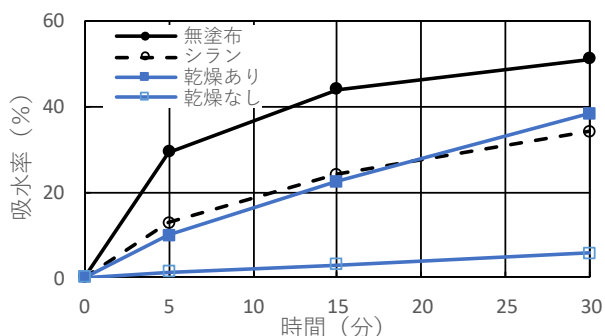


図-1 アルキメデス法による吸水率試験

するために、コロイダルシリカ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、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）を試験管内において混合させた。なお、CSの粒子径は10~20 nmである。

また、CSと $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の混合によるゲル化の条件を検討するために、CSの濃度を10%刻みに希釈した水溶液を使用した。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と各濃度100~10%のCSを混合したことにより生成したゲルをそれぞれCHCS100~10とする。なお、混合方法は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を試験管に5 mL量り取った後、CS 5 mLを試験管壁面に伝わせて混合した。

2.2 ゲル化の仮定

CSは塩基性条件下において、シリカ粒子表面にあるシラノール基の脱プロトンが進行するため、シリカ粒子は負に帯電している。そして電氣的に中性を保つために1価の陽イオンである H^+ が負に帯電したシリカ粒子を覆うことで、シリカ粒子は電気二重層を形成する³⁾。電気二重層をもつシリカ粒子同士がイオンの反発することで、CSは分散した状態として存在している。

CSと $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が液相混合すると、2価の陽イオンである Ca^{2+} により、負に帯電しているシリカ粒子同士が H^+ の場合よりも強く引きつけられるため、電気二重層が圧縮され、凝集ゲルを生成すると考えられる。

2.3 ゼータ電位

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ている。一般に、ゼータ電位の絶対値が0に近づくとき粒子は凝集し、絶対値が30 mVより大きいとき分散安定性は良好であると評価される。

2.4 粒子径分布

動的光散乱法によりCSと、CSと $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の混合により生成したゲルの粒子径をMalvern社製ゼータサイザーで評価した。なお、粒子径分布は体積基準とした。

3. 実験結果および考察

3.1 凝集ゲルの生成条件

図-2に10%刻みに希釈したCSと $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の混合直後の試験管内の様子をそれぞれ示す。各濃度において生成されたゲルは、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。このゲルの違いをゼータ電位、粒

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

連絡先：〒466-8555 名古屋市昭和区御器所町 名古屋工業大学大学院 TEL 052-735-5125

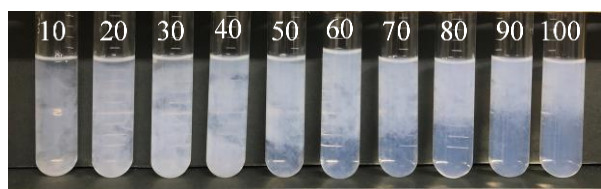


図-2 ゲル化の様子

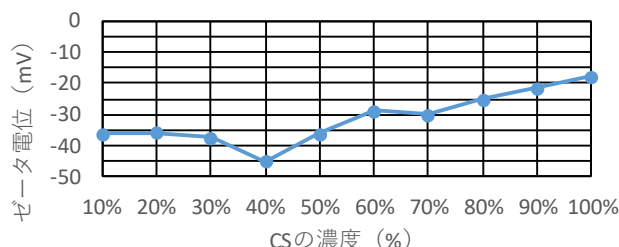


図-3 各濃度におけるCSのゼータ電位の平均値

子径を測定することで検討を行った。

3. 2 各濃度におけるCSのゼータ電位

各濃度におけるCSのゼータ電位の平均値(測定回数3回, ばらつき ± 4 mV)を図-3に示す。ゼータ電位の分散安定性に関するしきい値が ± 30 mVであることを基準とすると, CSの濃度が100~60%のとき, ゼータ電位の絶対値が30 mV以下であり, 分散性は不安定, つまり, 凝集しやすい状態となり, CSの濃度が50~10%のとき, ゼータ電位の絶対値が30 mVより大きく, 分散安定性は良好, つまり, 分散しやすい状態である。

3. 2 粒子径分布

図-4にCHCS100~60, 図-5にCHCS50~40, 図-6にCHCS30~10の粒子径分布をそれぞれ示す。

図-4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。この粒子径の増加は, CS中のシリカ粒子が凝集しやすい状態のため, 溶媒を含みにくい緻密なゲルを生成したからであると考えられる。

図-5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み始めるしきい値があると考えられる。

図-6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

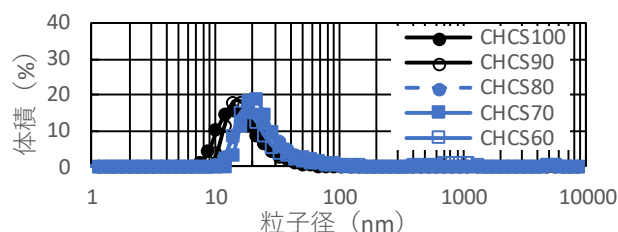


図-4 ゲルの粒子径分布 (CS濃度 100~60%)

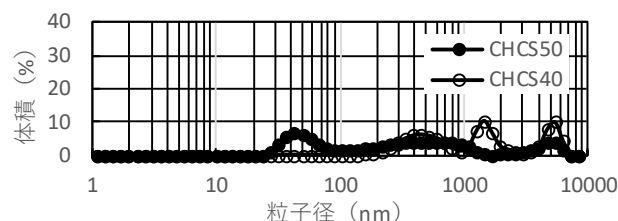


図-5 ゲルの粒子径分布 (CS濃度 50~40%)

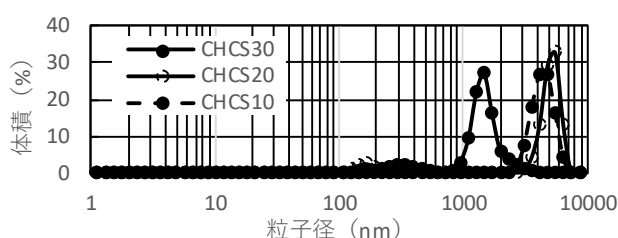


図-6 ゲルの粒子径分布 (CS濃度 30~10%)

できたのはCHCS30のみであると考えられる。

4. まとめ

本研究では, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ とCSの混合によるゲルの生成の観察と, その生成メカニズムの仮説を検討した。CSの濃度が大きいとき, シリカ粒子のゼータ電位が小さいため, イオンの反発が弱く, シリカ粒子は互いに近接し, Ca^{2+} が供給されることで, 網目の小さい緻密なゲルを生成すると考えられる。一方で, CSの濃度が小さいとき, シリカ粒子のゼータ電位が大きいため, イオンの反発が強く, シリカ粒子は互いに離れており, Ca^{2+} が供給されることで, 網目の大きい膨潤しやすいゲルを生成すると考えられる。生成されたゲルは10 nm~10 μm であることから, いずれもセメント硬化体の毛細管空隙(数 nm~10 μm)を閉塞するには十分な大きさであり, このようなゲルが空隙内に生成されることで吸水抵抗性の向上につながったと考えられる。

参考文献:

- 1) 上田隆雄ほか: コンクリート構造物の劣化と問題点, 材料と環境 Vol.59, No.4, pp.111-116 (2010)
- 2) 加藤諄ほか: 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, No.1, pp.302-309 (2020)
- 3) 棚橋満ほか: 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構造の事前制御, 粉体工学学会誌, Vol.51, No.3, pp.142-152, (2014)