ケイ酸塩含浸材のゲル化による水分浸透抵抗性を向上させた新工法の提案

名古屋工業大学　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

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の喫緊の課題[1]として取り上げられており，その対応策の1つとして表面含浸工法があげられる[2]．表面含浸材には，空隙内部に生成物を形成することで表層を緻密化させるけい酸塩系表面含浸材がある．ただし，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より吸水抵抗性の向上は期待されていない．

しかし，水酸化カルシウムを塗布した後に，規定されている乾燥工程を省略し，けい酸塩系であるコロイダルシリカを塗布したところ，シラン系より吸水抵抗性が向上することが確認できた[2]（**図-1**）．この要因は，塗布の間に乾燥を設けないことで，最初に塗布した水酸化カルシウムが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，2液が液相混合され，分子量の大きな凝集ゲルを生成し，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．

そこで本研究では，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確認し，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．

2.　実験概要

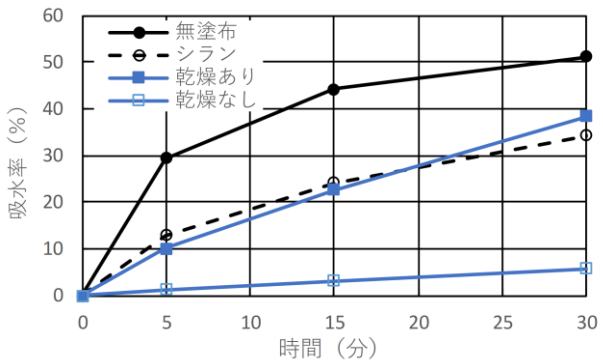

図-1　吸水率試験[2]

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するために，試験管内において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，$Ca(OH)_2$）を混合させた．なお，CSの粒子径は10～20 nmである．

$Ca(OH)_2$に対して，ゲル化の最適濃度を検討するためにCSの濃度を10%刻みに希釈して混合させた．$Ca(OH)_2$と各濃度10～100%のCSを混合させて生成したゲルをそれぞれCHCS10～100とする．なお，混合方法は$Ca(OH)_2$を試験管に5 mL量りとった後，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，シリカ粒子の表面が負に帯電し，電気二重層を形成する[3]．この電気二重層をもつシリカ粒子のイオン的反発にすることで，CSは分散した状態として存在している．CSが$Ca(OH)_2$と液相混合するとき，Ca^{2+}によりシリカ粒子の電気二重層が圧縮され，シリカ粒子間が互いに架橋されることで，凝集ゲルを生成すると考えられる．

2．3　粒子径分布

Malvern製ゼータサイザー，マスターサイザーを利用して，動的光散乱法により試料の，ゼータ電位，粒子径分布を測定した．なお，粒子径分布は粗大な粒子の検出を目的として，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$Ca(OH)_2$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

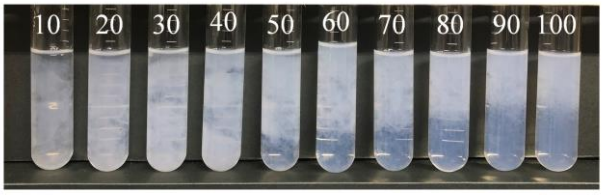

図-2　各濃度におけるゲルの生成

いてゲルの生成が確認されたが，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．CS の濃度が濃い CHCS50～100 の場合，体積の小さなゲルが生成した．一方で，CS の濃度が薄い CHCS10～40 の場合，体積の大きなゲルが生成した．このゲルの違いをゼータ電位，粒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 の濃度を図-3 に示す．CS の濃度が 10～50%の場合，ゼータ電位の絶対値は 30 mV を超えるのに対して，濃度が 60～100%の場合，ゼータ電位の絶対値は 30 mV より小さい．このことから，CS の濃度が 10～50%の場合，シリカ粒子はイオン的反発により分散しやすく，シリカ粒子が互いに離れているため，Ca^{2+}が供給されたとき，網目の大きなゲルを形成したと考えられる．濃度が 60～100%の場合，シリカ粒子はイオン的反発が小さくなり凝集しやすく，シリカ粒子は近接して存在しており，Ca^{2+}が供給されたとき，網目の小さなゲルを形成したと考えられる．

3．2　粒子径分布

図-4 に CS（粒子径 10～20 nm）と $Ca(OH)_2$ を混合した場合の粒子径分布を示す．生成したゲルの粒子径は 10 nm～10 μm であり，CS の濃度が下がるほど，ゲルの粒子径が大きくなる傾向がみられた．CHCS60 の粒子径は 15～25 nm であり，CS の粒子径よりわずかに大きくなっていることから，シリカ粒子が密に凝集し，溶媒を含みにくいゲルを生成したと考えられる．一方で，CHCS40 の粒子径は 1 μm 以上であり，CS の粒子径と比べると，100 倍以上に大きくなっていることから，溶媒を含みやすい網目の大きなゲルを生成したと考えられる．ただし，ゼータサイザーによる粒子径の測定範囲は 0.3 nm～10 μm であることから，CSCH20 の粒子径は正確に測定できていない．測定できる粒子径の範囲がより大きなマスターサイザーにより CSCH20 の粒子径を測定したところ，4～10 μm であることがわかった．

4．まとめ

本研究では，$Ca(OH)_2$ 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，イオン的反発が弱く，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，イオン的反発が強く，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．

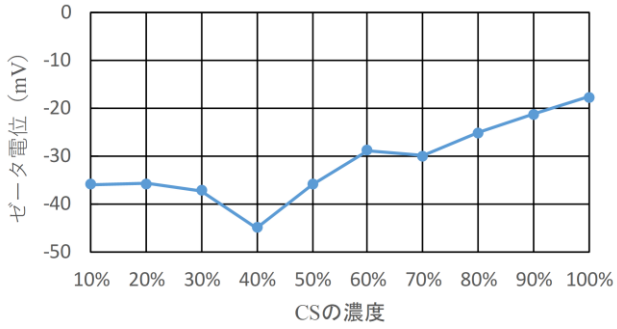

図-3　各濃度における CS のゼータ電位

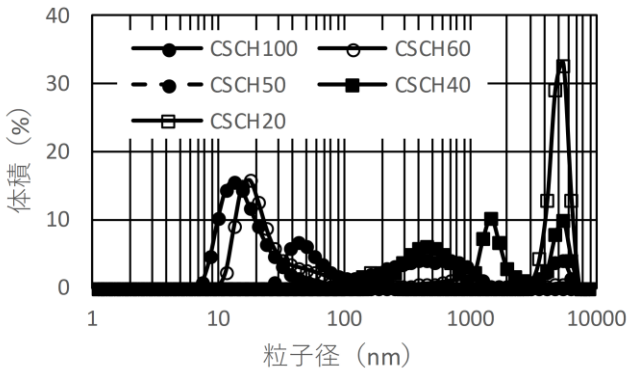

図-4　各濃度における粒子径

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 59，99.111-116（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
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，粉体工学会誌，Vol.51，No.3，pp.142-152