

研 究 報 告

令和 7 年 4 月 15 日

公益財団法人 前田記念工学振興財団

理 事 長 岸 利 治 殿

研究代表者

所 属 : 名古屋工業大学

氏 名 : 吉田 亮

研究課題名 : コンクリート空隙におけるケイ酸ゲル生成メカニズムの解明と補修材開発
への展開

助成金額 : 1 0 0 万円

研究実施期間 : 自 令和 6 年 4 月 1 日 ~ 至 令和 7 年 3 月 31 日

コンクリート空隙におけるケイ酸ゲル生成メカニズムの解明と補修材開発への展開

Elucidation of the mechanism of silica gel formation in concrete voids and its application to the development of repair material

名古屋工業大学 准教授 吉田 亮

（研究計画ないし研究手法の概略）

コンクリート標準示方書の耐久性照査は、点検負担の大きい中性化を改め、水分浸透に基づいた鉄筋腐食へと転換しつつある。この転換には、設計段階における水分浸透予測式の整備に加え、既設構造物の水分浸透を抑制する補修材の開発が必要不可欠である。ケイ酸塩系表面含浸材（補修材）に関する申請者の研究では、従来の工程を省略したところ、本来期待できない高い水分浸透抵抗性が確認された（特願 2020-190615）。この結果からは、コンクリート空隙中においてケイ酸の凝集体（ゲル）が生成し、ケイ酸ゲルの吸水膨潤により空隙が閉塞したことで、水分浸透抑制につながったというの本課題における仮説を得た。

本申請課題では、空隙におけるケイ酸ゲルの生成メカニズムを検証することで、鉄筋腐食をもたらす雨水や海水の浸透を、コンクリートの空隙に生成させたケイ酸ゲルの膨潤作用によって止めるという、これまでに無い補修コンセプトを創出する。そして、ケイ酸のゲル化メカニズムを利用し、劣化因子である CO_2 、塩化物イオン、酸の侵入により空隙を閉塞する補修材開発への展開を目指す。

（実験調査によって得られた新しい知見）

1. 劣化因子との接触によるケイ酸ゲル生成メカニズム

コロイダルシリカ（CS）は、液体溶媒中に $1\sim 100\text{ nm}$ のシリカ粒子が安定して分散している。シリカ粒子は SiO_4 の四面体を基本単位として構成されるため、表面には酸素原子が出ている。そのため粒子の表面電位は負に偏り、周囲の粒子と静電的な反発をすることで分散した状態を保つ。

一方で、このコロイド溶液中の安定状態も、 pH の変化で電荷のバランスが崩れること、電解質の影響により電気二重層が薄くなり斥力が増加することを要因とし、シリカ粒子が凝集し、ゲル化に転じる。図1に示すように、本研究で使用した CS 溶液では、シリカ粒子間に、van der Waals 力による引力と電気二重層による静電的な斥力の2つの力が働いている。この引力と斥

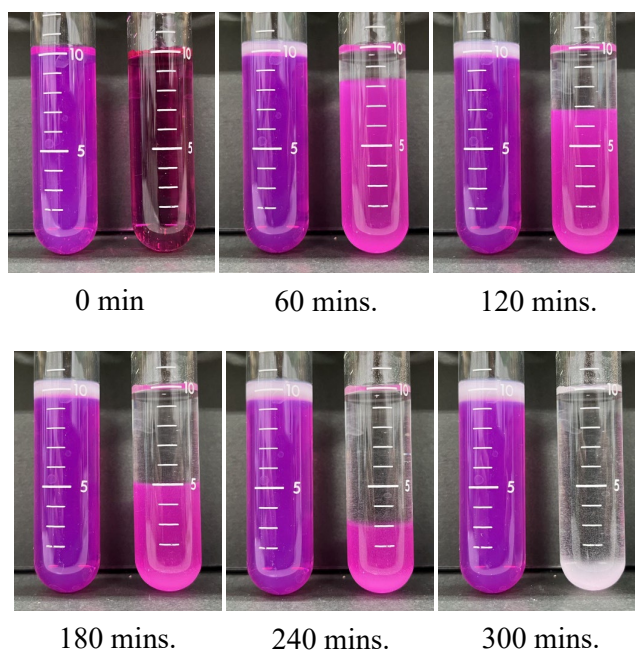


図1 CO_2 侵入により生成されたケイ酸ゲルによる中性化抑制の様子
（左：CS、右： $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）

力の大小関係により、シリカ粒子の分散安定性を評価（DLVO 理論）することができる。

上記の研究では、CS に塩酸を混合し pH が 6.8 まで低下すると CS が凝集することを示しており、このメカニズムに基づけば、鉄筋コンクリートの劣化因子である CO_2 、酸性雨によっても CS のゲル化が起きると考えられる。

CO_2 の溶解、酸性雨の混合も、CS 溶液中の H^+ を増やすため pH が低下する。そして pH 低下により CS 粒子回りのゼータ電位が低下することで、粒子間に働く斥力が小さくなり、CS のゲル化が引き起こされる。

また、鉄筋腐食の因子である NaCl 水溶液と CS の混合では、溶液中の電解質 (Na^+) が増えることで、CS 粒子回りの電気二重層が薄くなる。そのため CS 粒子間の距離が縮み、van der Waals 力による影響が大きくなることで、CS のゲル化が起きる。

2. 劣化因子のとの接触によるケイ酸ゲルの生成検証

2.1 CO_2 によるケイ酸ゲルの生成

図 1 に CS と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和溶液の CO_2 による中性化の様子を示す。各時間の写真における左の試験管が CS、右の試験管が $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液である。フェノールフタレイン溶液で赤紫に呈色した CS と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液は、封入した CO_2 により液面から中性化が進行し、白濁または無色透明となった。

図 2 に CS と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液の中性化深さの時間変化を示す。 CO_2 を封入して 300 分間後では、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液の中性化深さは 48 mm であったが、CS の中性化深さは 4.5 mm であり、CS の中性化の進行は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液の 1/10 未満の深さとなった。

この理由には、pH 低下により形成されたケイ酸ゲルが、その後の CO_2 の侵入・溶解を抑制したことが考えられる。ケイ酸ゲルは 3 次元の網目構造を持ち、そのネットワークの間に水分を抱え込んでいる。このような状態の水のなかに CO_2 が溶け込み、拡散していくのは時間がかかることが想像できる。

2.2 NaCl 水溶液によるケイ酸ゲルの生成

図 3 に CS と NaCl 水溶液の混合直後（図の上段）と 48 時間静置後（図の下段）のガラス瓶内の様子をそれぞれ示す。混合直後の白濁の様子からは、塩分濃度 3.25～3.5 wt% の範囲において CS が凝集し始める臨界濃度が存在するように見える。しかし、混合 48 時間後のときには、すべての塩分濃度において CS が凝集することが観察され、塩分濃度が大きいほどシリカ粒子の凝集が開始するまでの時間が短いことが予想された。

上記の考えを検証するため、図 4 に、CS に各塩分濃度の NaCl 水溶液を混合したときの粒

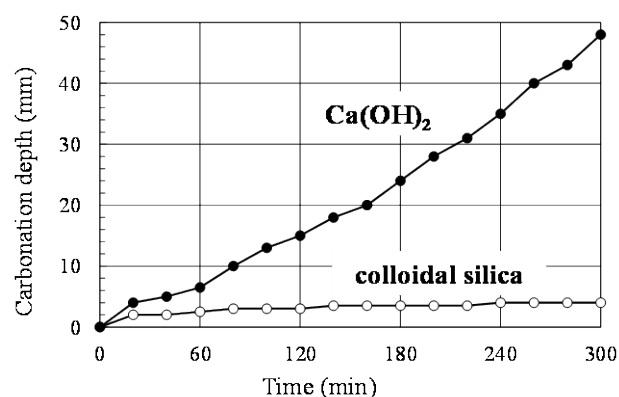


図 2 CO_2 侵入により生成されたケイ酸ゲルによる中性化抑制

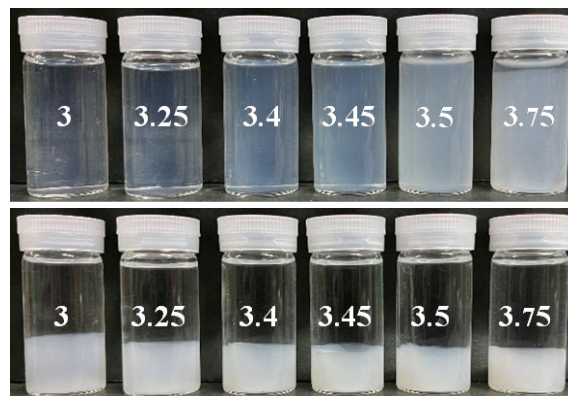


図 3 NaCl 溶液を混合した CS のゲル化の様子（数字は NaCl 濃度、上段は混合直後、下段は混合より 48 時間後）

子径の経時変化を示す。塩分濃度が 3.45 wt% では、混合して 55 分間後に粒子径が大きくなりはじめ、CS が凝集していることがわかる。一方で、塩分濃度 3.25 wt% では、混合して 90 分間後に粒子径が大きくなり CS が凝集している。塩分濃度によって凝集時間に違いが生じることは、溶液中の電解質濃度を原因とする。NaCl 水溶液の濃度が高いほど、電解質濃度も高く、CS 粒子の電気二重層が圧縮されることで、粒子間距離が小さくなり、van der Waals 力による影響が大きくなるため、CS が凝集しやすい状態になる。

2.3 模擬酸性雨によるケイ酸ゲルの生成

図 5 に、CS と模擬酸性雨を混合した溶液の粒子径とゼータ電位の測定結果を示す。粒子径は、pH=9~6.5 において約 20~30 nm で、pH=6.2 以下では約 180~250 nm となった。ゼータ電位は、pH の低下とともに 0 に近づき、粒子径が増大する pH=6.2~6.5 では、ゼータ電位も、凝集の目安とされる -30 mV より小さくなっており、ゼータ電位からも酸性雨混入による CS 凝集の根拠が得られた。

3. 空隙中に生成したケイ酸ゲルの存在検証

図 6 に低温 DSC により測定をした、セメントペースト硬化体の水分浸透状況を示す。ここでは、CS 溶液を塗布した後に CO₂ にさらした試料と、CS 塗布後に NaCl 水溶液に浸漬させた試料、ならびに何も施工していない試料の比較を行っている。

本研究では、DSC 測定の前に、試料は大気圧下で 24 時間の吸水を行った。従って、24 時間の吸水により、液状水が浸透した空隙またはゲルの所在が、DSC の結果から読み取れるということである。

本実験で観察されたピークは -30℃ から -10℃ の温度領域と、-40℃ 付近の 2 つが挙げられる。前者の高い方の温度領域では、いずれの試料においても大きな熱量が確認できる。無施工の試料を基準にすると、NaCl に浸漬させ

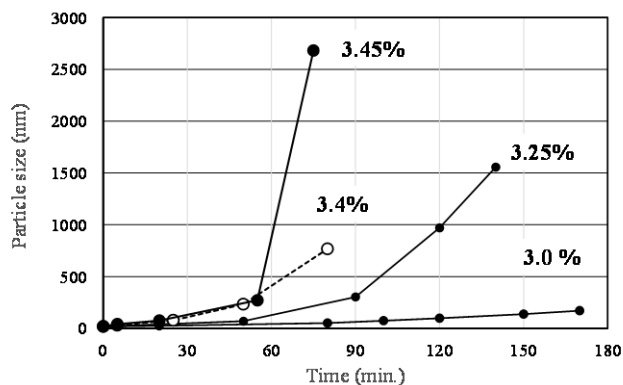


図 4 NaCl 濃度と CS ゲル化までの時間：高濃度であるほど CS ゲル化に要する時間は短くなる。

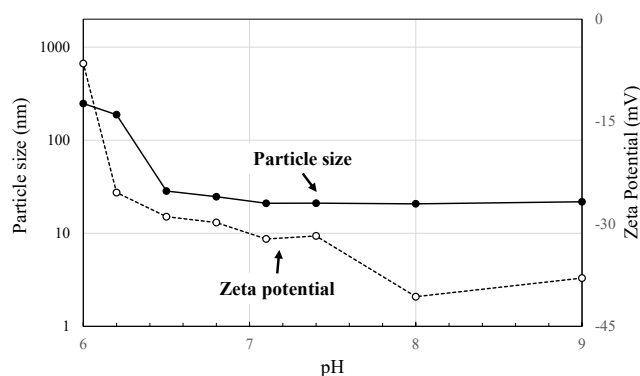


図 5 pH 変化によるケイ酸ゲルの生成（模擬酸性雨を CS へ滴下した際の粒子径とゼータ電位）

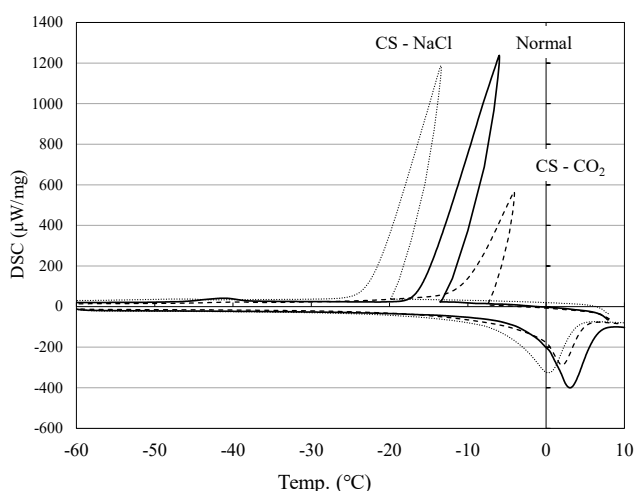


図 6 劣化因子が侵入した空隙中におけるケイ酸ゲル生成の確認（低温 DSC）

た試料では、電解質の影響もあり、凍結温度が低くなっている。一方で、CO₂にさらした試料では、凍結温度が高くなっているものの、凍結水量が少なくなっていることがわかる。水溶液でなく CO₂ でゲル化したことで、三次元網目構造に取り込んだ水が少ない、密なゲルが空隙中に存在すると考えられる。

また、図 7 に -40℃ 付近のピークを拡大して示す。同図では、無施工の試料でのみピークが観察された。このピークは、上記した空隙よりも小さな空隙への水分浸透を表しており、ゲルが生成していると考えられる NaCl または CO₂ にさらした試料では、このピークが確認されていない。

この結果からは、NaCl または CO₂ にさらした試料では、前者の大きな空隙において、ゲルが生成されることで、DSC 測定前に行った 24 時間の浸漬において、ケイ酸ゲルが吸水膨潤することで空隙を閉塞させて、後者の小さな空隙への水分浸透が抑制されたと考えられる。

4. CO₂ により生成させたケイ酸ゲルによるモルタル硬化体の水分浸透抵抗性

図 8 に、CO₂ によりゲルを生成させたモルタル硬化体の水分浸透深さの経時変化を示す。CS 塗布も促進中性化も施さなかった供試体（図中 N）では、24 時間で水分が供試体サイズの 40 mm まで浸透した。CS 塗布（図中 CS）、促進中性化を施した供試体（図中 AC）では、浸漬 24 時間で 25 mm 程度の浸透、CS 塗布の供試体は 48 時間までに 34 mm 程度の浸透が確認された。CS 塗布後に促進中性化を施し、ケイ酸ゲルが生成していると考えられる供試体（図中 CS-AC）では、浸漬 24 時間で 9 mm 程度、48 時間で 12 mm 程度の浸透深さとなった。供試体サイズの制限から、24 時間の浸透深さを比較すると、N を基準とし、CS と AC はおよそ 37% の低減、CS-AC では 77% まで低減している。

図 1 の試験管におけるケイ酸ゲル生成の実験結果では、CO₂ の侵入で生成したケイ酸ゲルが、その後の CO₂ の侵入を抑止していた。そして、本項の促進中性化試験でも CS を塗布した供試体の中性化深さが 3 mm と小さいことを併せて考慮すると、CO₂ 侵入により空隙に生成されたケイ酸ゲルは、中性化の進行、そして降雨による水分浸透を抑制する可能性がある。

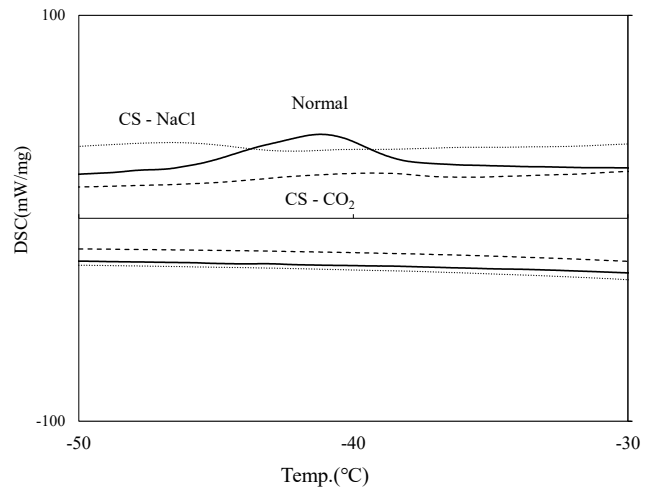


図 7 劣化因子が侵入した空隙中におけるケイ酸ゲル生成の確認（図 6 の拡大）

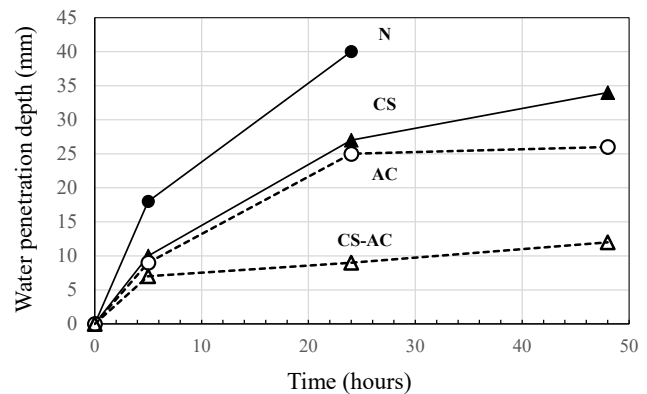


図 8 CO₂ 侵入によりケイ酸ゲルを生成させたモルタル硬化体における水分浸透深さ

吉田亮，近藤政晴，藤正督，劣化因子の侵入により空隙中にケイ酸ゲルを生成させる水分浸透抑制工法の提案，セメント・コンクリート論文集，社団法人セメント協会，Vol.78，pp. 365-371,2025.3.31