

# トライアルユース実施報告書

## 各種ポリマーセメント防水材料における白華生成物構造解析 および白華防止剤効果の確認

実験課題番号: 2004A0795-RI-np-TU

実験責任者: (株)大関化学研究所 宮下景子

共同実験者: (株)大関化学研究所 足立伸幸, 松田幾代,

(財)高輝度光科学研究センター 小寺賢, 北野彰子

実施ビームライン: BL19B2 第2ハッチ

割り当てシフト数: 6シフト

実験実行時期: 平成16年5月20日 ~ 22日

報告書作成者: (株)大関化学研究所 足立伸幸

### 【はじめに】

セメントを含有した材料は、塗膜等の保護層が無い剥き出しの状態であると雨水などの水分が材料表面に接触・滞留し、滞留部分のみに白華物といわれる白い粉体が析出・付着する。近年コンクリート構造物においては、その意匠性からコンクリート打ち放しの設計が多数見

受けられるが、白華物生成（以下白華現象と表記）によって構造物表面が縞模様に見えるため美観上大きな問題となっている。

図1に白華物の生成メカニズムを模式的に示した。セメントとして一般的に用いられているポルトランドセメントの水和・硬化反応では、水酸化カルシウムが副次的に生成する。これが

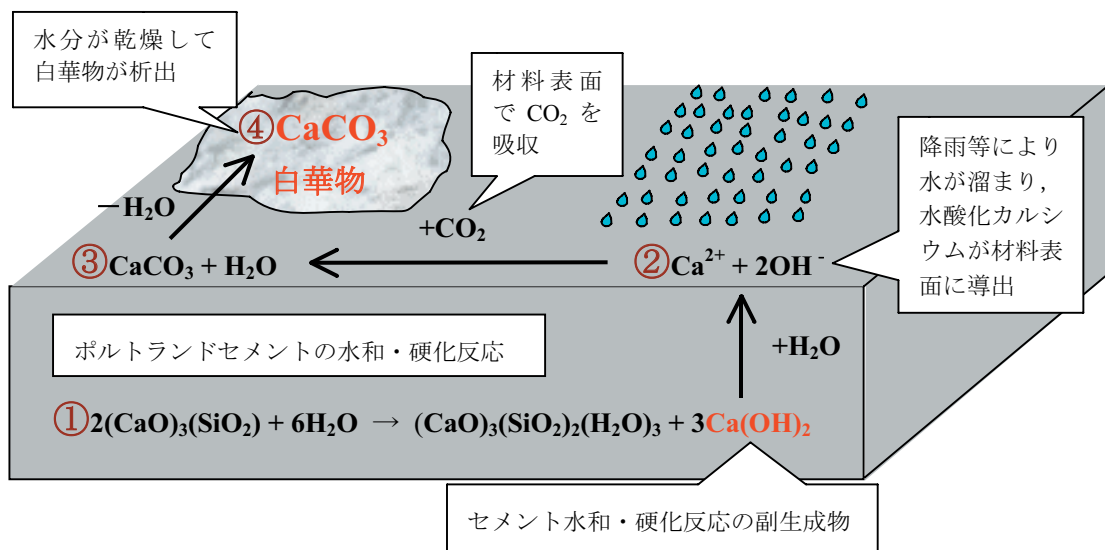


図1 白華物の生成メカニズム

滯留水中に溶出し、空気中の二酸化炭素と反応することで、白華物である炭酸カルシウムを生成すると考えられている。[1]

ところで、われわれはセメント材料に粘性のあるポリマーエマルジョンを混合させたポリマーセメント系材料を、主に土木・建築分野での塗膜防水材料として扱ってきた。セメントについては、早期強度・耐熱性・耐酸性に優れ、アルミナを主成分とするアルミナセメントを使用してポリマーセメントの材料設計を行なっている。昨年度のトライアルユース課題では、ポリマーエマルジョン共存下においてもエマルジョン中の水分によりセメントの水和・硬化反応を引き起こすことを明らかにし、生成したセメント結晶の転移過程を追跡した[2,3]。

そして、次のステップとして、施工工期短縮およびコスト削減の点から保護層(ペイント層等)の不要なポリマーセメント系防水材料の開発が求められているが、これについては、前述の白華現象が大きな問題となる。

われわれの扱うポリマーセメント系防水材料には、前述の通り、早期強度・耐熱性・耐酸性に優れているためアルミナセメントを用いているが、図2に示すようにアルミナセメントは水和・硬化反応において、水酸化カルシウムが生成しないにも関わらず、実際にはポルトランドセメントと同様に白華物が生成する。この場

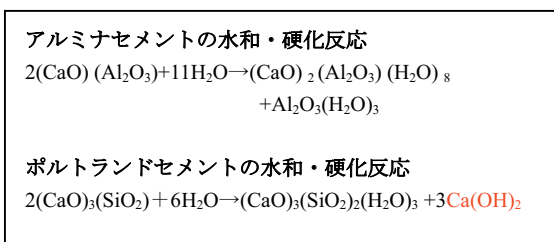
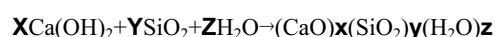


図2 各種セメントの水和・硬化反応式

合、図1に示した白華物の生成メカニズムでは説明できず、水酸化カルシウムを経由した白華現象ではないと考えられる。

また、このような白華物の生成を抑制するため、現在ではシリカを主成分としたさまざまな白華防止剤が開発されている。これは、下記のようなポゾラン反応



を引き起こし、白華の原因となる水酸化カルシウムと反応して炭酸カルシウムの生成を抑制する。さらに、反応により生成した緻密で水に不溶性の物質(非晶質で、以下**C-S-H**と表記)はセメント硬化体の間隙を埋めることで、内部への水の浸入を防ぐ。これにより、外部からの水浸入に対して、セメント硬化体内部の水酸化カルシウムを表面に導出することを防止し、さらなる白華物生成も抑制されると言われている。

そこで、今回は白華現象を引き起こさないポリマーセメント系防水材料の開発を最終目標とし、以下の項目に分けて検討を行った。

(i)白華物の同定およびその生成メカニズム解明

(ii)白華防止剤の効果確認

まず、(i)に関しては図1に示す通り、ポルトランドセメントにおいては、明らかになっている。しかしながら、ポルトランドセメントと異なる水和・硬化反応副生成物を生じるアルミナセメントにおける白華物及びその生成メカニズムは未知のものである。また、ポリマーセメント系防水材料は、ポリマーエマルジョンとセメントとの複合物であることから、コンクリートやモルタル等のセメントと水による硬化体

での白華現象とは異なることも考えられる。したがって、アルミナセメントを各種溶媒中(水, ポリマーエマルジョン)で用いた場合の白華物の同定, 及びポルトランドセメントによる白華物との比較により, 生成メカニズムの解明を試みる。次に, (ii)に関しては白華メカニズムが異なるとすると, ポルトランドセメントには効果があるとされる白華防止剤に関しても, アルミナセメントに対しては十分な防止効果を発現しているかは不明である。また, ポルトランドセメントに対しても, 白華原因物質と考えられる水酸化カルシウムと白華防止剤との反応性は不明である。したがって, 白華防止剤と水酸化カルシウムを混合・攪拌したものについて各原料の減少と原料以外の物質を確認することにより白華防止剤の効果を確認する。

本実験では, X線回折法を用いることにより上記二項目に関して検討を行った。

## 【実験方法】

表 1 白華生成物構造解析用試料

試料	セメント：溶媒（質量比）
①P/W	1：0.4
②P/E	1：1
③A/W	1：0.4
④A/E	1：1

P：ポルトランドセメント, A：アルミナセメント,  
W：水, E：エチレン酢酸ビニルエマルジョン

白華物構造解析の試料は, セメントとしてポルトランドセメントとアルミナセメントを, ペースト化溶媒として水とエチレン酢酸ビニルエマルジョンを用い, 表1の組み合わせで合計4種とした。そして, 表1の組み合わせを各々

混合・攪拌することによりペースト状にし, 40×40×160mmの型枠に流し込んだ。いずれの試料も3日間室温(25±3°C)で静置後, 硬化を確認(ただし, ③A/W試料のみが完全硬化せず指圧によりへこんだ)している。その後, 型枠から脱型し, 白華物を生成させる目的で水中浸漬させた。この時, 白華物は浸漬後, 1日で生成し始めるが, 十分な試料量を採取するために3日間水中浸漬させた。その後, 白華物である水中の浮遊物を採取し, 自然乾燥後, ガラスキャピラリー(φ=1.0mm)に封入し, 測定試料として供した。

次に, 白華防止剤の効果確認に用いた試料は, 白華防止剤として上述したポゾラン反応を引き起こすと期待される(1)フライアッシュ(SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が主成分の微細粒子), (2)シリカヒューム(無定形SiO<sub>2</sub>), (3)市販品(シリコン混合物)とした。これを白華原因物質と考えられる水酸化カルシウムと水で等量の割合(質量比)に混合・攪拌してペースト状にしたものをガラス板で挟み, 試料として用いた。

測定はコリメーター(0.3mm(V)×3mm(H))で成形されたX線(λ=1.0Å)を試料に照射し, イメージングプレートを備え付けたBL19B2第2ハッチ大型デバイシェラーカメラ(カメラ距離286.5mm)により, 試料からの回折X線を検出した。なお, 試料へのX線照射時間は5分とした。

## 【結果・および考察】

(i)白華物の同定およびその生成メカニズム解明

図3には, セメント種及び溶媒種を異にする

白華物のX線回折プロファイルを示した。図より、いずれの試料とも白華生成物は炭酸カルシウムであり、結晶多型（カルサイト、アラゴナイト、バテライト）が混在していることが確認された。しかしながら、その混在比は試料に依存していた。

表2 各セメント及び溶媒種による白華物のX線回折による結晶多型別ピーク面積比

セメント/溶媒	生成物	結晶多型		
		カルサイト	アラゴナイト	バテライト
① P/W	CaCO <sub>3</sub>	1	: 0.2	: 0
② P/E	CaCO <sub>3</sub>	1	: 0.1	: 0
③ A/W	CaCO <sub>3</sub>	1	: 0.4	: 0.03
④ A/E	CaCO <sub>3</sub>	1	: 4.3	: 3.1

表2には、各試料①～④について  $2\theta = 18.9^\circ$  のカルサイト(104)におけるピーク面積を用いて、 $2\theta = 16.9^\circ$  のアラゴナイト(111)、 $2\theta = 17.5^\circ$  のバテライトを規格化した際のピーク面積比を示した。セメント種でピーク面積比を比較すると、ポルトランドセメント(①, ②)ではカルサイトのピークが大半を占めてお

り、バテライトのピークが確認されなかったが、アルミナセメント(③, ④)では確認された。次に、溶媒種でピーク面積比を比較すると、ポルトランドセメント(①, ②)では溶媒種によりピーク面積比に差異は見られないが、アルミナセメント(③, ④)では、水(③)よりもエマルジョン(④)の時にアラゴナイトとバテライトのピーク面積が大きく確認された。

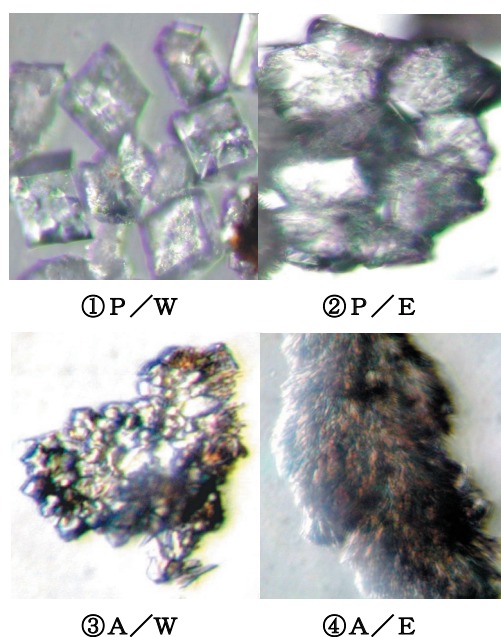


図4 試料①～④の光学顕微鏡による画像

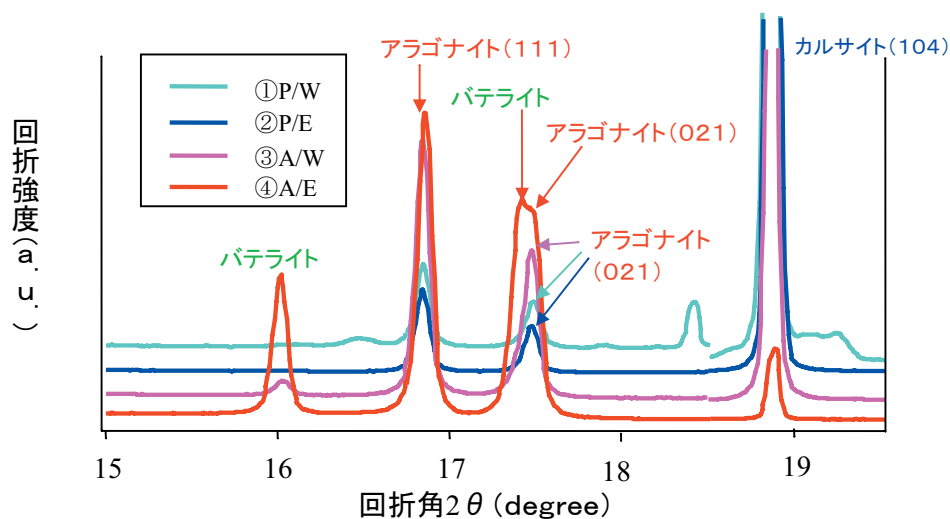


図3 各セメント及び溶媒種による白華物のX線回折プロファイル

また、図4に示す試料①～④の光学顕微鏡による画像でも表2のピーク面積比の傾向と同じく①P/W, ②P/Eではカルサイトの結晶が大部分で確認でき、③A/W, ④A/Eではカルサイト以外の結晶が大部分で確認された。

ところで、炭酸カルシウムの結晶は図5に示すように、様々な条件で結晶多型が生じる事が知られている。通常(常温・常圧下)の炭酸カルシウム生成においては、準安定なバテライト・アラゴナイトの生成を経て、最も安定なカルサイトが得られる。しかし、特定条件下(80℃雰囲気下、もしくは有機カルボン酸存在下等)では、バテライト・アラゴナイトも安定な状態として得られる事が知られている。[4,5]

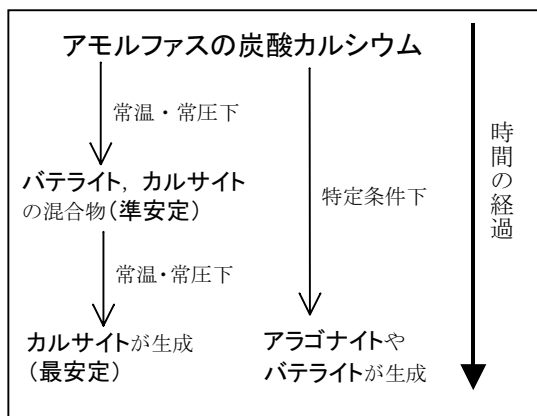


図5 炭酸カルシウムの結晶多型成長メカニズム

ここで、白華原因物質について考えると、ポルトランドセメントは水和・硬化反応の副生成物である水酸化カルシウムが空気中の二酸化炭素と反応して炭酸カルシウムを生成すると考えられるが、図2に示すようにアルミナセメントは水酸化カルシウムを生成しない。しかしながら、セメント種に依存せず白華物は炭酸カルシウムであったことから、アルミナセメントにおいても白華物が生成する際はカルシウムが必要となるはずである。表3に示す通り、ア

ルミナセメントはポルトランドセメントに比して割合は少ないが、カルシウム分は存在する。また、表4には、試料①～④それぞれの白華物生成量を示す。表3のカルシウム分の成分割合と同様に、同一溶媒種ではアルミナセメントの白華物生成量はポルトランドセメントの白華物生成量より少ない。つまり、カルシウム分が水和・硬化反応過程で生成しないアルミナセメントでは、水和・硬化反応過程及び反応後に生じる余剰なカルシウムイオン等が空気中の二酸化炭素と反応して炭酸カルシウムが生成するため、白華物の生成量がポルトランドセメントと比して少ないと考えられる。

表3 セメント種別化学成分割合

		ポルトランドセメント	アルミナセメント
化学成分 (wt%)	CaO	63~67	34~38
	SiO <sub>2</sub>	20~23	3~6
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4~6	40~45
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +FeO	2~4	<20
	MgO	1~2	0~1
	SO <sub>3</sub>	1~3	—
	TiO <sub>2</sub>	1~3	—

表4 試料①～④の白華物生成量

	①P/W	②P/E	③A/W	④A/E
水中浸漬期間	3日間			
試料寸法 (mm)	40×40×160			
白華物生成量 (g)	0.39	0.22	0.26	0.10

よって、ポルトランドセメントでは水和・硬化反応で大量に生成する水酸化カルシウムが、一方アルミナセメントでは水和・硬化反応過程

及び反応後に生じるカルシウムイオン等が炭酸カルシウム生成の主な原因物質であると考えられる。しかしながら、水酸化カルシウムも二酸化炭素と反応して炭酸カルシウムを生成する際、カルシウムイオンの状態で反応することも考えられるため、セメント種による白華原因物質の違いは明確ではない。

しかし、アルミナセメントにおいて溶媒種により結晶多型に差異が生じたのは、ポルトランドセメントでは水酸化カルシウムがイオン化の有無にかかわらず二酸化炭素と反応し、炭酸カルシウムを生成するが、アルミナセメントでは、カルシウムがイオン化した時点で炭酸カルシウムの生成を開始するため、有機カルボン酸(本試験ではエチレン酢酸ビニルエマルジョン)の影響を受けやすくアラゴナイト、バテライトの生成が支配的になったものと考えられる。

また、別の原因として、図6に示す水和・硬化反応過程で生じるアルミナセメント独自の急激な温度上昇の影響が考えられる。つまり、

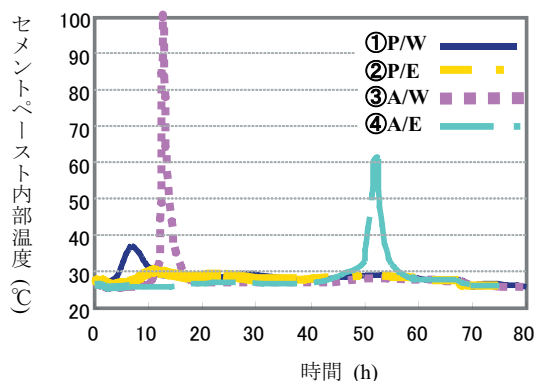


図6 各セメント及び溶媒種によるセメントペーストの水和・硬化反応熱による温度変化

アルミナセメント成分中のカルシウムが急激な温度上昇の影響を受け変性し、そのカルシウムが二酸化炭素と反応することによりアラゴナイト、バテライトを生成したものと考えられる。そして、以上のような原因が単独又は複合的に組み合わさることにより、アルミナセメントにおいてアラゴナイト、バテライトの生成が支配的になったものと考えられる。[6,7]

(ii) 白華防止剤の効果確認

図7には、白華原因物質と考えられている水酸化カルシウム単体、白華防止剤 [(1)フライアッシュ, (2)シリカヒューム, (3)市販品] と

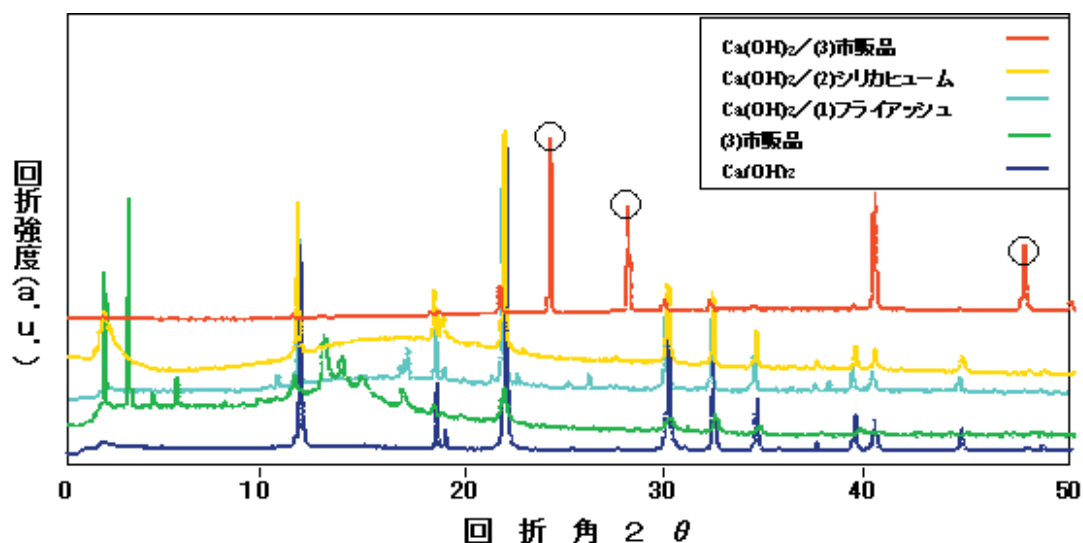


図7 水酸化カルシウムと白華防止剤によるX線回折プロファイル



水酸化カルシウムの混合物、白華防止剤単体 [(3)市販品] のX線回折プロファイルを示した。(1)フライアッシュ+水酸化カルシウム、(2)シリカヒューム+水酸化カルシウムの組み合わせのピークをそれぞれ確認すると、水酸化カルシウムのピークが大部分を占めており、そのピークも減少していないため、(1)フライアッシュ、(2)シリカヒューム共に水酸化カルシウムと反応しているとは考えにくい。しかし、(3)市販品+水酸化カルシウムの組み合わせでは、それぞれの原料のピークが減少し、原料以外の新たなピークが回折角  $2\theta = 24.3^\circ$  ,  $28.1^\circ$  ,  $47.6^\circ$  付近で確認された (図7の○印)。

このピークは水酸化カルシウムと(3)市販品とのポズラン反応生成物のピークであると推定される。しかし、はじめに述べた C-S-H であるならば、非晶質であるためにピークの確認は困難である。しかし、(3)市販品はアルキル基を有するシリコン化合物であることから、C-S-H 化合物の結晶性が上がり、確認に至ったと考えられる。

表5 白華防止剤添加セメントペーストの水中浸漬乾燥後の表面状態

試験体	目視による白華発生の有無
ポルトランドセメント +(1)フライアッシュ	白華あり
ポルトランドセメント +(2)シリカヒューム	白華あり
ポルトランドセメント +(3)市販品	白華発生せず
アルミナセメント +(1)フライアッシュ	白華発生せず
アルミナセメント +(2)シリカヒューム	白華発生せず
アルミナセメント +(3)市販品	白華発生せず

ここで、表5に各白華防止剤(1)~(3)を添加したセメントペーストピース (40×40×160mm) を水中浸漬後乾燥させた表面状態の結果を示す。表及び前述の X 線回折プロファイルより(3)市販品のみが水酸化カルシウムに対する反応性及び白華防止効果が見られたことから(3)市販品はセメント種に関わらず白華物生成を抑制する効果があると考えられる。

### 【結論】

X線回折法を用いることによりセメント種と溶媒種による白華生成物の構造解析及び白華防止剤 [(1) フライアッシュ、(2) シリカヒューム、(3)市販品] の効果を確認した。本試験の試料に用いた白華物や反応生成物は微量しか生成しないため、短時間測定でS/N比の良いデータはラボ装置では得られず、放射光ならではの測定であった。白華生成物構造確認では、セメント種及び溶媒種に関わらず白華物は炭酸カルシウムであったが、セメント種及び溶媒種により生成する炭酸カルシウムの結晶多型 (カルサイト、アラゴナイト、バテライト) の混在比に差異が見られた。特に、アルミナセメントとエチレン酢酸ビニルエマルジョンの組み合わせでは炭酸カルシウムの結晶多型の混在比に対する影響が認められた。つまり、セメント種や溶媒種により白華物生成過程が異なるため、セメントと溶媒の組み合わせごとに白華防止剤や白華防止方法を検討する必要があると考えられる。

白華防止剤の効果については、水酸化カルシウムと(3)市販品の混合物において反応生成物であろうピークを検出し、(3)市販品の白華防

止効果が確認された。そして、この結果から、セメント内部において(3)市販品がどのような挙動をとるかを解析することが白華物生成抑止方法の解明につながるものと考ええる。

### 【参考文献】

- [1] 繁谷純, 塩野忠利, 塗料の研究, No.132, 80-81(1999)
- [2] 宮下景子, トライアルユース実施報告書, 2003
- [3] 小寺 賢, 松田幾代, 宮下景子, 足立伸幸, 田村久幸, 材料, 投稿中
- [4] 甲斐綾子, 藤川勉宏, 三木俊克, 地球惑星科学関連学会合同大会予稿集, 512(1997)
- [5] 新潟大学 理学部 分析化学研究室,  
<http://ana00.sc.niigata-u.ac.jp/thema/carbonate/carbonate.htm>
- [6] 木村龍一, 辛川弘行, 吉永耕二, 田中康之, 高分子学会予稿集, Vol.53, No.1, 1131(2004)
- [7] 福原直樹, 橋本明子, 辛川弘行, 吉永耕二, 田中康之, 中井明美, 高分子学会予稿集, Vol.53, No.1, 1207(2004)